



Photo Lepitre.

*Racines aériennes de Rizophora dans la mangrove de Rio San Juan — Venezuela.*

# LES TANINS DANS LES BOIS TROPICAUX

par Jacqueline DOAT (1),

*Division Cellulose et de Chimie  
Centre Technique Forestier Tropical*

## SUMMARY

### TANNINS IN TROPICAL WOODS

*This article reports on tests carried out in the Cellulose and Chemistry Division of the C. T. F. T. on natural tannins present in tropical woods.*

*Bibliographical research on the general properties of tannins and methods of isolation and quantification was first carried out, followed by a comparative study of different procedures.*

*The technique adopted was applied to a number of tropical woods and barks, and to some samples of oak as a reference.*

*Several barks were found to be rich in tannins (in particular those of Mangroves and certain Eucalyptus). Conversely, most of the woods had polyphenol contents which were too low for their extraction to be technically and economically worth while.*

---

(1) Avec la collaboration de Marie-Arlette ENEL.

*The tannins of tropical species are generally of a catechic nature, unlike those of temperate woods, which are gallic compounds. Some successive extraction tests using solvents of different polarity showed the importance of extracts where the chemical analysis of woods and barks is concerned.*

## RESUMEN

### LOS TANINOS EN LAS MADERAS TROPICALES

*En este artículo, se da cuenta de los ensayos efectuados por parte de la División Celulosa y Química del C. T. F. T. acerca de los taninos naturales contenidos en las maderas tropicales.*

*Algunas investigaciones bibliográficas han sido llevadas a cabo con objeto de conocer las propiedades generales de los taninos y los métodos de aislamiento y de dosificación, para acto seguido, emprender un estudio comparativo relativo a los distintos métodos operatorios.*

*La técnica adoptada ha sido aplicada a cierto número de maderas y cortezas tropicales, así como a algunas muestras de roble, a título de referencia.*

*Varias cortezas han demostrado su riqueza en taninos (y básicamente, las cortezas de los mangles y de ciertos eucaliptos) Inversamente, la mayor parte de las maderas contienen porcentajes demasiado reducidos de polifenoles para que su extracción sea valedera desde un punto de vista técnico-económico.*

*Los taninos de las especies tropicales son, generalmente, de carácter catéquico, contrariamente a aquellos de las maderas de las regiones templadas, que están formados por compuestos gálicos.*

*Finalmente, algunos ensayos de extracciones sucesivas por medio de disolventes de polaridad diferente han permitido demostrar la importancia de los extractos a nivel del análisis químico de las maderas y de las cortezas.*

## I. — INTRODUCTION

Les emplois des bois tropicaux sont nombreux et variés. Les essences tropicales sont utilisées comme bois d'œuvre, pour le déroulage et le placage.

La forêt tropicale peut aussi constituer la matière première d'une industrie cellulosique et servir de source d'énergie (bois de feu, charbon de bois ou gazéification).

Elle peut enfin fournir un apport à l'alimentation locale des hommes ou des animaux soit directement (consommation de fruits, de gomme arabique, de feuilles, etc...), soit après traitements appropriés (hydrolyse, fermentations pour la transformation en sucres, alcools et la production de levures alimentaires diverses).

Le C. T. F. T. qui s'intéresse de très près à la promotion des bois tropicaux et à leurs diverses possibilités d'utilisation a déjà étudié la plupart de ces points. Plus particulièrement, l'activité de la Division Cellulose et Chimie a été consacrée à l'étude des problèmes papetiers (pour lesquels de nombreuses études ont été réalisées), des problèmes de carbonisation, de pouvoirs calorifiques des bois de feu, d'hydrolyse des bois et des gommés arabiques.

Toutefois, certains bois tropicaux procurent d'autres produits qui, bien qu'en quantités plus faibles, peuvent être intéressants. Il s'agit par exemple, des tanins végétaux, des huiles essentielles, etc... Les tanins, en particulier, ont de nom-

breux usages d'un point de vue industriel. En dehors de la tannerie des peaux, on peut les employer pour le contrôle des boues utilisées pour le forage des puits de pétrole (40 % de la consommation totale de tanins aux U. S. A.), pour l'élimination de certaines bactéries s'attaquant aux canalisations métalliques enfouies dans le sol, pour la protection des filets de pêche, pour la flottaison des minerais, pour le traitement des eaux, pour la fabrication d'encre ainsi que pour un usage médical comme astringents toniques. Enfin, les tanins condensés peuvent servir de matière première pour la synthèse de résines du type phénolformaldéhyde.

Il y a une vingtaine d'années, la Division de Chimie avait testé quelques écorces de bois tropicaux (Acacias, Eucalyptus, etc...) en vue de leur utilisation pour la tannerie. Toutefois, on a aussi remarqué que pour certaines espèces tropicales des quantités non négligeables de produits extractibles à l'eau et à différents solvants pouvaient exister aussi bien dans les bois que dans les écorces. On a donc décidé d'étudier les tanins contenus dans ces essences et dans les bois et écorces tropicales en général. Cette étude devrait permettre, d'une part, de classer les essences entre elles et, d'autre part, d'aider à mieux définir la matière première ligneuse tropicale.

## II. — GÉNÉRALITÉS SUR LES TANINS

Il n'est pas très aisé de donner une définition scientifique exacte des tanins. Sous le nom de tanins on englobe en effet un ensemble de corps ayant un

ensemble de propriétés communes mais pouvant avoir des constitutions chimiques différentes.

### CONSTITUTION CHIMIQUE

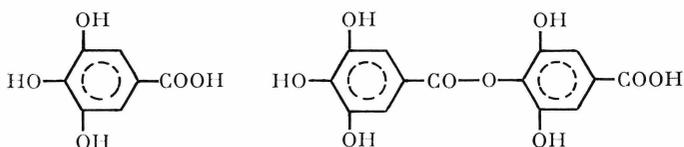
On peut indiquer d'un point de vue général que les tanins sont des composés phénoliques présents dans la nature sous forme polymérisée. Dans les végétaux, il existe en effet deux types de polymères phénoliques ayant des propriétés complexes : les tanins et les lignines.

Les tanins sont des polyphénols ayant des poids moléculaires compris entre 500 et 3.000 qui, en plus des propriétés classiques des phénols, ont une aptitude à transformer les peaux fraîches en cuir impu-tescible.

Les tanins peuvent se diviser en deux classes :

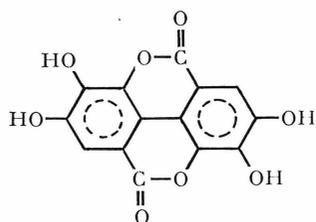
- les pyrogalliques (ou hydrolysables),
- les catéchiques (ou condensés non hydroly- sables).

a) Les **tanins pyrogalliques** donnent après hydrolyse à chaud à l'aide de solutions acides étendues, une fraction glucidique (glucose) et une frac- tion polyphénolique (acide gallique, acide digallique ou ellagique).



Acide gallique

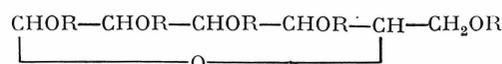
Acide digallique



Acide ellagique

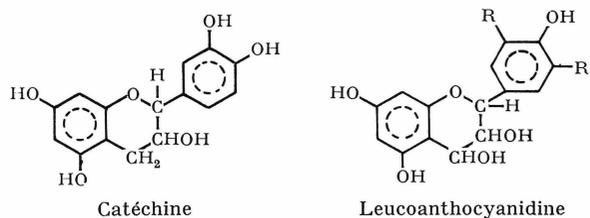
L'hydrolyse peut aussi être réalisée par une diastase sécrétée par *Aspergillus Niger* (la tanase).

La formule globale générale de ce type de tanins serait donc



R étant un acide gallique ou ellagique.

b) Les **tanins catéchiques** ont une constitu- tion moins bien connue car ces produits sont très complexes. L'action des acides dilués, au lieu de conduire à des produits plus simples, donne au contraire des composés encore plus condensés. FREUDENBERG a démontré que ces tanins seraient des polymères des flavanols 3 (catéchines) et des fla- vanediols 3,4 (leucoanthocyanidines). La formule de constitution des catéchines et des leucoanthocya- nidines est du type :



Catéchine

Leucoanthocyanidine

Notons que dans les tanins à usage commercial on retrouverait 4/5 de tanins catéchiques condensés et 1/5 seulement de tanins galliques hydroly- sables.

### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES TANINS

Les propriétés générales des tanins sont du point de vue chimique liées à leur constitution. Ainsi, ils donnent toutes les réactions des phénols : solubilité

dans l'eau, coloration par les sels de fer, oxydation par le permanganate à froid.

Cependant, d'autres composés plus simples, tels

l'acide chlorogénique ou les catéchines qui ne sont pas des tanins, donnent ces réactions. Il convient donc de définir, en plus, les tanins par leur réaction au cours du traitement des peaux. Cette réaction vient de leur aptitude à se combiner aux alcaloïdes, à la gélatine et aux autres protéines ainsi qu'à des polymères divers tels que la cellulose ou les pectines. Il se forme au cours du tannage, une combinaison entre le tanin et le collagène de la peau qui donne le cuir. La formation de cette combinaison est due à trois types de liaisons :

- a) liaisons hydrogènes,
- b) liaisons ioniques,
- c) liaisons de covalence, ces dernières donnant la stabilité de la combinaison.

Pour que cette stabilité soit bonne, il faut que la molécule de tanin soit suffisamment importante et qu'elle possède un nombre suffisant de groupements OH. Toutefois, un poids moléculaire trop élevé (supérieur à 3.000) n'est pas à recommander pour un tanin condensé car les propriétés tannantes d'un

échantillon, qui augmentent du dimère au décamère, diminuent pour les composés plus polymérisés.

Enfin, il faut noter que dans l'industrie du cuir un composé d'origine végétale n'est considéré intéressant pour le tannage des peaux que si sa teneur en tanins utiles est suffisamment élevée. Selon les auteurs, A. LAURENS (Thèse de Pharmacie), B. L. BROWNING (the chemistry of Wood), J. SAVARD (B. F. T.), on a donné les chiffres suivants qui sont équivalents :

$$\frac{\text{tanins}}{\text{non tanins}} > 2 \text{ à } 1,5$$

ou

$$\frac{\text{tanins}}{\text{solides totaux}} \geq 0,6 .$$

D'autre part, l'emploi d'un végétal comme source de tanins n'est envisageable d'un point de vue technique et économique que s'il contient au moins 10 % d'extrait.

### III. — MÉTHODOLOGIE. MISE AU POINT DES TECHNIQUES DE DOSAGE

Avant de doser les tanins dans les écorces et les bois tropicaux et d'établir un catalogue des possibilités des bois, il a été nécessaire d'effectuer quelques recherches bibliographiques et quelques mises au point des méthodes qualitatives et quantitatives d'identification ou de dosage des tanins. Ces essais

sont d'ailleurs intéressants, non seulement en ce qui concerne les tanins, mais aussi du point de vue de la constitution chimique des bois car ils fournissent des techniques nouvelles de travail et la possibilité de déterminer avec plus de précision la composition chimique des essences.

#### EXTRACTION DES TANINS

L'extraction des tanins est réalisée sur des sciures de bois ou d'écorces de bois. Pour obtenir des résultats reproductibles on a choisi une granulométrie constante (fraction comprise entre les tamis de 0,160 mm et 0,400 mm d'ouverture de maille) analogue à celle qui est retenue pour l'analyse chimique classique. Toutefois un mélange de sciure plus grossière contenant aussi bien les fines que les parties bûcheteuses donne des résultats du même ordre et peut être utilisé pour des contrôles de routine.

25 à 40 g de sciure de siccité connue sont épuisés à l'eau à température élevée pendant 7 h dans un appareil Alca Parsy permettant une circulation continue d'eau fraîche pendant toute l'attaque (voir

schéma ci-joint en annexe 1). On recueille selon la quantité d'échantillons et la teneur en tanins 1 à 2 l d'eau chargée d'extrait. Sur une partie aliquote de l'eau recueillie on détermine la quantité d'extrait sec. On exprime ce chiffre en % du bois initial. Il correspond à la totalité des matières extractibles à l'eau (tanins vrais + autres composés).

*REMARQUE* : il est possible qu'après refroidissement il se forme dans la solution contenant l'extrait, un précipité ou un léger trouble. Il faut alors séparer le précipité par filtration d'une partie aliquote et chiffrer ensuite par rapport à la totalité des matières extractibles, la fraction insoluble à froid.

## RÉACTIONS QUALITATIVES DES TANINS

Avant d'effectuer un dosage quantitatif, il convient de déterminer au préalable si l'extrait contient des tanins. Les tanins en solution peuvent être décelés à l'aide de réactions qualitatives simples.

a) RÉACTION AVEC LE FER : avec le chlorure ferrique ou l'alun de fer et d'ammonium, tous les tanins donnent une coloration foncée caractéristique :

— bleu-noir si l'on a des tanins galliques,

— vert-noir si l'on a des tanins catéchiques,  
— noirâtre si l'on est en présence de mélange.

b) RÉACTION AVEC LA GÉLATINE SALÉE : ce réactif donne avec tous les types de tanins un précipité blanc gélatineux.

c) RÉACTION AVEC L'ALDÉHYDE FORMIQUE : avec le réactif de STIASNY (aldéhyde formique + ClH) on obtient à froid un précipité beige fonçant à la chaleur avec les tanins catéchiques et les catéchines.

## DOSAGE DES TANINS

a) MÉTHODE DE LOWENTHAL : cette méthode est basée sur l'oxydation des polyphénols par le  $MnO_4K$  en solution acide diluée. On utilise le sulfate d'indigo comme régulateur et indicateur d'oxydation. La différence entre les résultats trouvés sur la solution contenant l'extrait brut et sur la solution comprenant l'extrait à l'eau détanisé à l'aide de gélatine donne la quantité de  $MnO_4K$  correspondant aux tanins. On compare enfin cette valeur à la quantité de  $MnO_4K$  nécessaire pour oxyder un poids donné d'acide gallique. Une table fournie dans les manuels de tannerie donne la correspondance entre tanin et acide gallique selon le matériau considéré. Le mode opératoire détaillé de cette technique est donné en fin d'article (annexe 2).

*Remarque* : cette méthode est techniquement simple. Elle est bien reproductible, toutefois les résultats peuvent être discutés car :

— d'une part, les tanins sont tous exprimés par rapport à l'acide gallique (ce qui n'est pas correct si l'on est en présence de mélanges galliques-catéchiques ou de catéchiques purs) ;

— d'autre part, les facteurs de correspondance sont variables selon la matière première testée (ils vont de 1,46 à 2,5 selon qu'il s'agit de bois ou d'écorce différents). Aussi, on se sert d'un coefficient moyen (1,66) quand on étudie une matière inconnue ou un mélange de tanins, ce qui est loin d'être satisfaisant et amène un certain risque d'erreur.

b) MÉTHODE A LA POUDRE DE PEAU : la solution contenant l'extrait à l'eau total est traitée pendant une heure sous agitation magnétique avec de la poudre de peau chromée standard qui retient les tanins. On filtre et on détermine l'extrait sec sur la solution filtrée. Comme l'on connaît la quantité totale d'extrait sec, on a la teneur en tanins retenus par la poudre de peau par différence (voir en annexe 3 le mode opératoire détaillé).

*Remarque* : cette technique est empirique et ne fait pas appel à des dosages chimiques. Elle rend compte toutefois de façon satisfaisante de ce qui se passe au cours du tannage et peut, à cause de cela, être intéressante. Il faut cependant ne pas utiliser de la poudre de peau trop vieille et donc se procurer de préférence de la poudre de peau fraîchement préparée.

c) MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE : elle est basée sur la formation d'une coloration rouge-violette stable avec les sels ferreux en présence de tartrate double de sodium et de potassium, en milieu tamponné. L'intensité de la coloration formée est lue au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 5.450 nm. La quantité de polyphénol est appréciée par rapport à une courbe de référence faite avec de l'acide gallique (ceci pour se rapprocher des résultats obtenus par la méthode de LOWENTHAL). Le mode opératoire détaillé de la technique est donné en fin de rapport à l'annexe 4.

## SÉPARATION DES DIFFÉRENTS TYPES DE TANINS

Connaissant la quantité de tanins totaux, il convient de séparer les composés catéchiques des composés galliques.

a) DOSAGE DES COMPOSÉS CATÉCHIQUES. On utilise pour ce dosage le réactif de STIASNY constitué par un mélange 2/1 de formaldéhyde à 40 % et de

ClH concentré. Ce réactif donne avec les tanins et les composés catéchiques, un précipité que l'on recueille sur filtre G<sub>4</sub> après repos de 24 h à température ambiante et pèse après séchage à poids constant. Le détail de la technique est donné en fin d'article (annexe 5).

*Remarque* : ce précipité correspond à tous les composés de type catéchique (ayant ou non la réaction propre aux tanins) plus de la formaldéhyde. Toutefois, comme le poids moléculaire de ce dernier

corps est faible en regard du poids des grosses molécules des tanins condensés, on néglige le plus souvent la présence de H—CH=O pour le calcul des teneurs en composés catéchiques. Pour ces deux raisons le chiffre trouvé peut être plus élevé que celui trouvé pour les tanins vrais totaux.

b) ESTIMATION DES TANINS GALLIQUES. S'il existe des composés galliques dans l'extrait étudié, on les retrouve dans le filtrat où l'on peut les déceler à l'aide des méthodes signalées plus haut.

## IV. — COMPARAISON DES DIFFÉRENTES MÉTHODES

### ESSAIS EFFECTUÉS

Pour faire un choix entre les techniques proposées pour le dosage des tanins, on a décidé, dans un premier stade, d'effectuer comparativement sur différents échantillons, la détermination des tanins totaux par la méthode de LOWENTHAL, la méthode de la poudre de peau et la méthode spectrophotométrique. D'autre part, on a aussi dosé les composés catéchiques.

Les échantillons suivants ont été retenus :

— un tanin à l'éther et un acide gallotannique du commerce à titre de référence,

— trois bois de Chêne correspondant l'un à un Chêne français, l'autre à un Chêne vert du Maroc et le dernier à un Chêne liège du Maroc,

— un bois tropical équatorien (le Palétuvier mangle) pour lequel on a testé séparément l'écorce et le bois.

On était donc en présence de 7 matières premières très différenciées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau A.

TABLEAU A

*Comparaison de différentes méthodes d'analyse des tanins. (Résultats donnés en % des produits secs)*

Echantillon	Extrait Alca Parsy %		Tanins %			Composés catéchiques %
	Total	Matières solubles	Méthode LOWENTHAL	Poudre de peau	Spectrophotométrie	
Tanin à l'éther .....	100	100	85	84	83	0
Acide gallotannique .....	99	99	77	79	75	0
Chêne français .....	8,4	8,2	2,3	2,4	2,9	0,3
Chêne vert marocain .....	12,1	11,4	3,8	4,8	4,9	3,2
Chêne liège marocain .....	12,8	10,8	5,5	6,2	3,9	6,3
Palétuvier rouge d'Equateur (Bois)	4,8	4,5	0,5	1,8	0,5	1,8
Palétuvier rouge d'Equateur (Ecorce) .....	37,6	34,3	13,1	21,0	10,0	31,5

### CHOIX D'UNE TECHNIQUE

On peut faire les remarques suivantes :

a) Les trois méthodes donnent des résultats analogues pour les produits de référence (tanin commer-

cial à l'éther et acide gallotannique) ainsi que pour le Chêne français.

Par contre, les valeurs trouvées sont plus discor-

dantes pour les autres échantillons en particulier en ce qui concerne l'écorce de Palétuvier.

b) Quand les résultats divergent, c'est la technique à la poudre de peau qui donne généralement les valeurs les plus élevées.

c) Enfin, quand les chiffres sont peu concordants, on est en présence de quantités plus ou moins importantes de composés catéchiques (tanins ou non tanins). Ceci semble logique si l'on tient compte du fait que dans les méthodes d'oxydation ou de spectrophotométrie, les références sont toujours faites

par rapport à l'acide gallique. Les valeurs trouvées sont normalement erronées pour les produits de type catéchique.

Or, comme d'une part, on ignore a priori la nature chimique exacte des tanins que l'on analyse pour la première fois et comme d'autre part, la matière première tropicale est susceptible de renfermer des composés catéchiques, il semble donc logique, pour une analyse de routine de la teneur en tanins, de préférer la technique empirique à la poudre de peau.

## V. — RÉSULTATS OBTENUS SUR DIFFÉRENTES ESPÈCES TROPICALES

Un certain nombre de bois, de mélanges de bois tropicaux et d'écorces, entrant à la Division Cellulose-Chimie, ont été analysés et leur teneur en extrait à l'Alca Parsy, en tanins totaux et en composés catéchiques a été déterminée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau B pour les bois et le tableau C pour les écorces. On a ajouté à ce dernier tableau, différentes valeurs de taux de tanins obtenus à la Division de Chimie, il y a plu-

sieurs années, ceci, afin de posséder un catalogue de résultats. On a aussi indiqué quelques valeurs trouvées sur des Chênes français à titre de référence. Il n'a pas été possible par ailleurs d'obtenir, au moment de l'étude, du bois de Châtaignier qui aurait fourni lui aussi un point de comparaison intéressant.

L'analyse des résultats permet de faire les remarques suivantes :

### CAS DES BOIS

Près de la moitié des échantillons de bois tropicaux testés ne contient pratiquement pas de tanins. Il s'agit de 10 bois, le Bilinga, les Limba-Fraké, l'Eucalyptus 12 ABL  $\times$  saligna, l'Araucaria, l'*Anthocephalus*, le *Gmelina*, le Parasolier, le *Pinus oocarpa* et le mélange guyanais. Inversement, sur cinq échantillons (le mélange tropical  $T_2$ , les Chênes liège et les Chênes verts) on a décelé des teneurs en tanins vrais allant de 3 à 5 % c'est-à-dire se rapprochant des valeurs trouvées sur le bois de Chêne européen.

Les 9 bois restants se situent entre ces extrêmes.

D'autre part, si l'on considère les rapports tanins/non tanins, on note que les chiffres sont nuls ou au maximum de 1 à 1,1, ce qui indique que l'extraction des bois testés pour l'obtention de composés utilisables en tannerie ne paraît pas intéressante d'un point de vue économique, comme indiqué précédemment.

Enfin, on peut avoir une idée de la nature des composés présents dans les extraits en examinant

Gabon — Rideau de petits palétuiviers,  
*Rhizophora Harrisonii* Leechman.

Photo Aubréville.

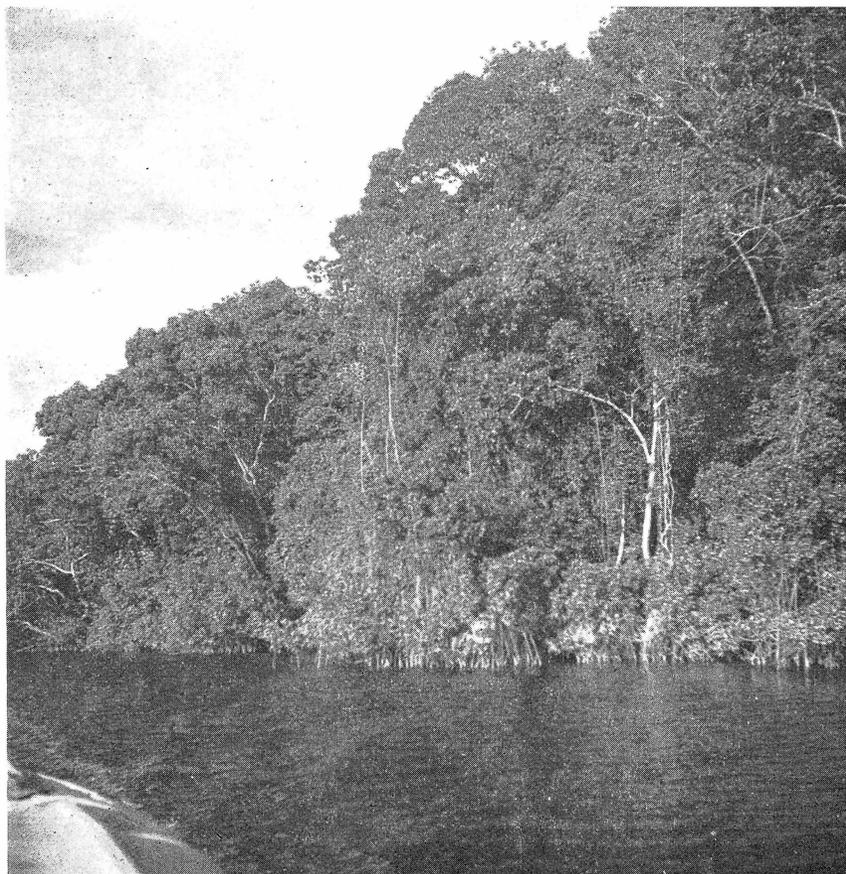


TABLEAU B

Teneur en tanins de différents bois et mélanges tropicaux. (En % des bois secs)

Nom du bois	Prove- nance	Extrait			Tanins totaux	Non- tanins (2)	Rapport tanins/ non- tanins	Composés catéchiques	Test composés galliques (3)
		Total	Soluble (1)	pH					
Chêne 1 ( <i>Quercus petraea</i> ) . . . . .	France	12,2	11,8	3,3	5,9	5,9	1	0	+
Chêne 2 ( <i>Quercus petraea</i> ) . . . . .	France	8,2	8	—	2,4	5,6	0,4	0,6	+
Bilinga ( <i>Nauclea trillesii</i> ) . . . . .	C. I.	6,8	6,7	4,5	0	6,7	0	0,2	—
Limba ( <i>Terminalia superba</i> ) . . . . .	Congo	5,8	5,8	4,6	0	6,7	0	0	—
Fraké ( <i>Terminalia superba</i> ) . . . . .	C. I.	5,0	5,0	5,0	0	5,8	0	0,4	—
<i>Eucalyptus</i> (12 ABL × saligna) . . . . .	Congo	2,9	2,9	—	0	2,9	0	0	—
<i>Eucalyptus</i> 12 ABL (9 ans) . . . . .	C.-I.	3,3	3,2	4,7	1,6	1,6	1	1,8	—
<i>Eucalyptus</i> 12 ABL (5 ans) . . . . .	C.-I.	5,2	5,2	4,8	1,9	3,2	0,6	3,5	—
<i>Eucalyptus deglupta</i> . . . . .	C.-I.	2,5	2,5	5,5	0,5	2,0	0,3	1,5	—
Palétuvier rouge ( <i>Rhizophora manglé</i> ) . . . . .	Equateur	4,9	4,6	—	2,0	2,6	0,8	1,8	—
Palétuvier blanc ( <i>Rhizophora racemosa</i> ) . . . . .	Equateur	4,1	4,0	—	0,9	3,1	0,3	1,3	—
Chêne liège 1 ( <i>Quercus suber</i> ) . . . . .	Maroc	8,4	8,2	5,1	2,9	5,3	0,5	2,5	+
Chêne liège 2 ( <i>Quercus suber</i> ) . . . . .	Maroc	12,8	10,4	—	4,8	5,6	0,9	6,2	+
Chêne vert 1 ( <i>Quercus ilex</i> ) (partie claire) . . . . .	Maroc	7,0	6,9	5,2	3,0	3,9	0,75	2,2	+
Chêne vert 1 ( <i>Quercus ilex</i> ) (partie foncée) . . . . .	Maroc	10,4	10	4,7	5,0	5,0	1	3,3	+
Chêne vert 2 ( <i>Quercus ilex</i> ) . . . . .	Maroc	12,1	11,2	—	4,8	6,4	0,75	3,2	+
<i>Araucaria</i> sp. . . . .	Congo	2,95	2,9	4,8	0	2,9	0	0,4	—
<i>Pinus oocarpa</i> . . . . .	Congo	1,8	1,8	4,7	0	1,8	0	0	—
<i>Gmelina arborea</i> . . . . .	C.-I.	2,9	2,9	5,1	0	2,9	0	0,1	—
Ilomba ( <i>Pycnanthus angolensis</i> ) . . . . .	C.-I.	8,6	8,5	5,9	1,3	7,2	0,2	1,6	—
Parasolier ( <i>Musanga cecropioides</i> ) . . . . .	C.-I.	1,2	1,2	4,3	0	1,2	0	0	—
Mélange tropical hétérogène . . . . .	Guyane	4,2	4,1	5,5	0,1	4	0,02	2,8	—
Mélange tropical riche en lignine ( $T_1$ ) . . . . .	Diverses	2,4	2,3	5,5	1,1	1,2	0,9	1,0	—
Mélange tropical riche en extraits ( $T_2$ ) . . . . .	Diverses	9,7	9,6	4,9	5	4,6	1,1	7,5	—
Mélange tropical riche en carbo- hydrates ( $T_3$ ) . . . . .	Diverses	6,4	6,2	6,6	0,8	5,4	0,1	0,1	—

(1) Après filtration des précipités formés.  
(2) Extraits solubles moins tanins.  
(3) + présence de composés galliques — absence de composés galliques.

l'avant-dernière colonne du tableau B (composés catéchiques). On remarque alors que les bois sans tanins comme le Bilinga, les Limba-Fraké, l'Araucaria, le Gmelina arborea, le P. oocarpa, le Parasolier et le mélange tropical  $T_3$  pauvres en extraits ne contiennent pratiquement pas de composés catéchiques (même sans propriétés tannantes). Par contre, les autres espèces tropicales ou subtropicales en contiennent plus ou moins. Notons, aussi, qu'après élimination des composés catéchiques, des composés de type gallique sont présents pour le Chêne européen, le Chêne vert et le Chêne liège mais absents dans tous les extraits de bois tropicaux.

On peut donc en conclure que :

— les bois sans tanins, cités plus haut, ne contiennent pas de polyphénols autres que ceux qui constituent la lignine,

— les tanins du Chêne tempéré sont pratiquement tous constitués de polyphénols de type gallique,

— les tanins des Chênes subtropicaux sont constitués par des mélanges de polyphénols de type gallique et catéchique,

— les tanins des bois tropicaux sont dans leur ensemble de nature catéchique.

## CAS DES ÉCORCES

Les écorces contiennent des extraits à l'eau nettement plus élevés que ceux des bois. Les teneurs en extraits totaux varient de 7 à plus de 37 % et les quantités de tanins vrais sont supérieures à celles

des bois. Ainsi, cinq lots d'écorces contiennent plus de 10 % de tanins vrais. Ce sont les écorces des trois Palétuviers, de l'Ir et de l'Eucalyptus urophylla. De plus, pour ces deux dernières écorces le rapport

TABLEAU C

Teneur en tanins de différentes écorces tropicales (En % des écorces sèches)

Nom du bois	Prove- nance	Extrait			Tanins totaux	Non- tanins (2)	Rapport tanins/ non- tanins	Composés catéchi- ques	Test Composés galliques (3)
		Total	Soluble (1)	pH					
Chêne 2 ( <i>Quercus petraea</i> ) . . . .	France	10,9	10,8	2,8	3,2	7,2	0,4	1,2	+
Palétuvier rouge ( <i>Rhizophora manglie</i> ) . . . . .	Equateur	37,6	34,3	4,5	21,0	13,3	1,6	31,5	—
Palétuvier blanc ( <i>Rhizophora racerosa</i> ) . . . . .	Equateur	28,5	27,4	4,2	14,0	13,4	1,1	22,2	—
<i>Eucalyptus</i> 12 ABL (9 ans) . . . . .	C.-I.	10,3	10,0	5,6	2,5	7,5	0,3	3,8	—
<i>Eucalyptus</i> 12 ABL (5 ans) . . . . .	C.-I.	7,0	6,3	5,3	0,5	5,8	0,1	3,5	—
<i>Eucalyptus urophylla</i> . . . . .	Congo	23,3	23,2	4,1	17,8	5,4	3,3	12,8	+
Mélange tropical . . . . .	Equateur	12,2	12,2	4,8	6,7	5,5	1,2	9,7	—
Ongara ( <i>Hymenocardia acida</i> ) . . . . .	Gabon	5,3	5,3	5,4	2,1	3,2	0,7	3,6	—
Karami ( <i>Ochna siveinurthiana</i> ) . . . . .	Gabon	3,1	2,8	3,5	1,4	1,4	1,0	2,1	—
Otonanga ( <i>Polyalthia suaveolens</i> ) . . . . .	Gabon	5,4	5,3	5,5	0,5	4,4	0,2	0,2	—
Palétuvier ( <i>Rhizophora racemosa</i> ) . . . . .	Guinée	19,2	—	—	11,2	7,9	1,4		
Filao ( <i>Casuarina equisetifolia</i> ) . . . . .	Sénégal	12,6			8,7	3,9	2,2		
Palio ( <i>Hymenocardia acida</i> ) . . . . .	Cameroun	10,9			6,2	4,7	1,3		
Manguia ( <i>Mangifera indica</i> ) . . . . .	Cameroun	14,4			3,3	11,1	0,3		
Afana ( <i>Panda oleosa</i> ) . . . . .	Cameroun	—			0	—	0		
Dabéma ( <i>Piptadenia africana</i> ) . . . . .	Cameroun	13,8			7,3	6,5	1,1		
Ir ( <i>Prosopis africana</i> ) . . . . .	Tchad	24,5			18,5	6,2	2,9		
Padouk ( <i>Pterocarpus soyauxii</i> ) . . . . .	Cameroun	—			0	—	0		
Limba ( <i>Terminalia superba</i> ) . . . . .	Cameroun	7,1			3,0	4,1	0,7		

(1) Après filtration des précipités formés.  
(2) Extraits solubles — tanins.  
(3) + présence de composés galliques — absence de composés galliques.

tanins/non tanins est favorable (de l'ordre de 3). Viennent ensuite quatre écorces, celles du mélange équatorien, du Filao, du Palio et du Dabéma avec des teneurs comprises entre 10 et 5 %.

On note donc que la moitié des écorces tropicales se classent mieux que le Chêne du point de vue pourcentage de tanins. A l'inverse, quatre écorces ne contiennent pratiquement pas de tanins, il s'agit des écorces d'*Eucalyptus* 12 ABL (5 ans), d'Otonanga, d'Afana et de Padouk.

Par ailleurs, on remarque que la plupart des écorces ne contiennent pas de tanins galliques. Seules font exception l'écorce de Chêne européen, ce qui est normal et celle d'*Eucalyptus urophylla*

ce qui est surprenant (il conviendra de préciser ce point au cours d'essais ultérieurs.)

Enfin, contrairement au cas des bois, on peut conclure que l'extraction de certaines écorces tropicales pour la fourniture de tanins pourrait être valable d'un point de vue technique et économique. Sont intéressantes parmi les espèces testées, en particulier : les écorces de Palétuviers, d'Ir (*Prosopis africana*) et d'*Eucalyptus urophylla* ainsi que dans une moindre mesure celles de Filao et du Dabéma. A cette liste, il convient d'ajouter également les écorces de divers Acacias qui bien que non analysées par la Division, contiennent aussi pour la plupart des teneurs intéressantes en polyphénols.

## VI. — AUTRES ESSAIS

Parallèlement à l'étude des tanins proprement dits, on a essayé de pousser un peu plus loin l'analyse des produits extractibles en effectuant sur quelques échantillons des extractions successives avec des solvants de polarité différente de façon à obtenir une séparation de certains constituants. Les matières premières retenues pour cette étude étaient les deux Palétuviers d'Equateur (bois et écorces) déjà testés précédemment.

On a, tout d'abord, déterminé la composition chimique de ces quatre échantillons par les techniques classiques d'analyse des bois dont les modes opératoires sont rappelés à l'annexe 6 en fin de rapport. Les chiffres obtenus pour la composition chimique sont donnés au tableau D. On a, d'autre part, réuni au tableau E, les valeurs enregistrées au cours de l'analyse des tanins. Enfin, on a réalisé une série d'extractions successives avec des solvants de plus

TABLEAU D

Analyse chimique des bois et des écorces de Palétuvier  
(en % des bois ou des écorces secs)

Bois	Rhizophora mangle (rouge)		Rhizophora racemosa (blanc)	
	Ecorce	Bois	Ecorce	Bois
Ext. alcool-benzène ..	16,9	3,1	10,6	2,8
Ext. eau .....	25,8	2,8	21,2	2,9
Ext. soude net .....	21,5	21,8	22	21,9
Lignine (sur A. B.) L <sub>1</sub> ..	38,1	20,8	37,7	19,7
Lignine (sur A. B. + eau) L <sub>2</sub> .....	18,5	19,5	20,6	19,1
Pentosanes .....	11,2	23,8	15,3	23,6
Cellulose corrigée .....	15,2	42,1	17,9	42,2
Mannanes .....	0,02	0,8	0,05	0,5
Cendres .....	7,1	2,2	6,9	1,1
SiO <sub>2</sub> .....	0,10	0,02	0,25	0,001
CaO .....	2,7	0,95	2,3	0,38
Bilan (avec L <sub>1</sub> ) .....	114,3	95,6	109,35	92,8
Bilan (avec L <sub>2</sub> ) .....	94,7	94,3	92,25	92,2



Plantation d'Eucalyptus au Congo.

Photo Lepître.

en plus polaires. Ces solvants sont susceptibles d'extraire des composés différents comme le montre le tableau suivant :

SOLVANT	PRODUITS EXTRAITS
1) Ether de pétrole	graisses, cires, résines type terpènes, huiles aliphatiques.
2) Chloroforme	autres graisses, quelques acides phénols libres.
3) Ether éthylique	acides phénols de plus haut poids moléculaire, flavonols libres.
4) Acétate d'éthyle	monosides, diosides.
5) Acétone	idem.
6) Alcool à 96°	triosides.
7) Alcool à 50°	hétérosides.
8) Eau	polysaccharides, pectines.

La dissolution des tanins ayant le plus faible poids moléculaire commencerait au niveau acétone. Les tanins condensés seraient dissous par l'alcool et l'eau.

Les résultats obtenus sur les Palétuviers sont donnés au tableau F.

On a de plus calculé la somme des fractions (5 + 6 + 7) extraites successivement par l'acétone et l'alcool à 96° et 50° ainsi que la somme de tous les extraits (1 à 8). Ces chiffres ont été comparés à ceux des extraits à l'Alca-Parsy, des extraits à l'eau et des extraits à l'alcool-benzène trouvés au cours de l'analyse chimique classique.

On a pu faire les remarques suivantes :

Les quatre premières extractions à l'éther de pétrole, au chloroforme, à l'éther et à l'acétate d'éthyle éliminent une faible fraction de la totalité des extraits (de l'ordre de 10 %) et en pratique ce sont l'acétone et l'alcool qui extraient la plus grande partie des composés solubles.

Enfin, d'un point de vue général, la somme (5 + 6 + 7) donne un chiffre du même ordre que ceux de l'extrait à l'eau des bois bruts et de l'Alca Parsy. La somme des extraits totaux (1 à 8) se rapproche de la somme Extrait A. B. + Extrait à l'eau mais reste malgré tout, dans 3 cas sur 4, un peu faible car certains composés (résines ou autres latex) peuvent n'être solubles que dans le benzène.

De plus, si l'on considère la composition chimique des échantillons, on note que des différences très nettes apparaissent entre bois et écorces d'une même espèce, non seulement au niveau des extraits, mais aussi au plan des constituants principaux. Les écorces contiennent en effet, beaucoup moins de pentosanes et de cellulose que les bois et apparemment beaucoup plus de

TABLEAU E

Analyse des tanins de Palétuvier  
(En % des bois et des écorces secs)

Bois	Rhizophora mangle (rouge)		Rhizophora racemosa (blanc)	
	Ecorce	Bois	Ecorce	Bois
<i>Ext. Alca-Parsy</i>				
Total .....	37,6	4,9	28,5	4,1
Filtré .....	34,3	4,6	27,2	4,0
Prod. insolubles .....	3,3	0,3	1,3	0,1
<i>Tanins totaux</i>				
Poudre de peau .....	21	2,0	14,0	0,9
Composés catéchiques totaux (Stiasny) .....	31,5	1,8	22,2	1,3
Composés galliques .....	0	0	0	0
Non tanins .....	13,3	2,6	13,4	3,1

lignine et de cendres. Toutefois, pour les écorces, les valeurs des teneurs en lignine sont erronées si l'on réalise le dosage sur produit extrait uniquement à l'alcool-benzène. Le bilan des analyses est beaucoup trop fort puisqu'il se situe autour de 110 %. Une analyse correcte des écorces doit être faite sur produit extrait à l'alcool-benzène et à l'eau. On retrouve alors des taux de lignine et des bilans analogues à ceux des bois correspondants. Ces résultats indiquent donc que les écorces se différencient des bois principalement par leur teneur en extraits. Une grande partie de ces extraits correspond à des composés catéchiques (tanins ou non tanins) qui se polymérisent et précipitent en présence d'acides concentrés et que l'on peut prendre à tort pour de la lignine alors que l'on est en présence de composés différents à plus faible poids moléculaire, mais qui pourraient éventuellement être considérés comme des pré-curseurs de la lignine.

## VII. — RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Cet article rend compte des essais effectués à la Division Cellulose et Chimie sur les tanins des bois tropicaux. Après une étude bibliographique portant sur les propriétés générales des tanins et les analyses applicables à ces composés, une comparaison des différentes méthodes a été réalisée.

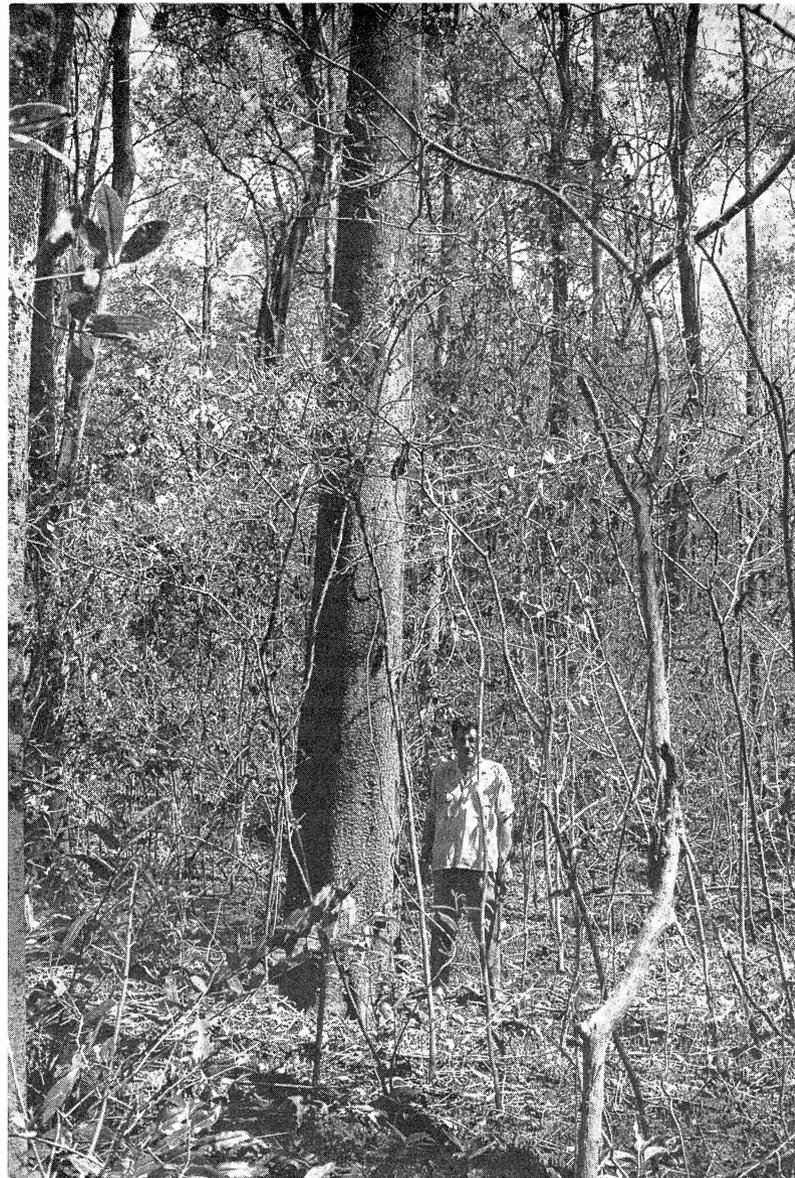
*Avicennia dans la mangrove de Rio San Juan — Venezuela*

Photo Lepitre.

TABLEAU F

Extractions successives des écorces et des bois de Palétuvier  
(Résultats en % des bois et écorces secs)

Bois	Rhizophora mangle (rouge)		Rhizophora racemosa (blanc)	
	Ecorce	Bois	Ecorce	Bois
<i>Extraits successifs</i>				
1. Ether de pétrole .	1,1	0,15	0,7	0,1
2. Chloroforme . . . .	1,2	0,17	0,8	0,2
3. Ether . . . . .	0,3	0,005	0,1	0,01
4. Acétate d'éthyle .	1,2	0,26	0,7	0,06
5. Acétone . . . . .	6,3	1,3	5,8	0,9
6. Alcool à 96° . . . .	19,6	2,3	10,6	1,4
7. Alcool à 50° . . . .	13,4	1,27	10,4	1,4
8. Eau . . . . .	0,5	0,3	0,5	0,5
Extraits totaux (1 à 8)	43,4	5,5	29,6	4,6
Ext. partiels (5 + 6 + 7) .....	39,3	4,9	26,8	3,7
Ext. Alca-Parsy .....	37,6	4,9	28,5	4,1
Ext. eau (sur bois brut)	38,2	5,4	27,7	4,7
Ext. A. B. + Ext. eau (analyse chimique)	42,7	5,9	31,8	5,7



On a aussi appliqué la technique retenue à un certain nombre de bois et d'écorces tropicales ainsi qu'à des chênes à titre de référence.

Les résultats obtenus ont montré que les bois tropicaux et les mélanges de bois testés ont pour la plupart des teneurs en polyphénols trop faibles pour que leur extraction pour l'obtention de tanins soit économiquement réalisable.

Par contre, plusieurs écorces semblent plus valables que les bois. On peut citer par exemple les écorces de Palétuviers et d'*Eucalyptus urophylla*.

D'un point de vue général, cette étude a permis d'avoir une meilleure connaissance des polyphénols contenus dans les essences tropicales. Ces composés sont pour la plupart de nature catéchique, seule l'écorce d'*Eucalyptus urophylla* comportant quel-

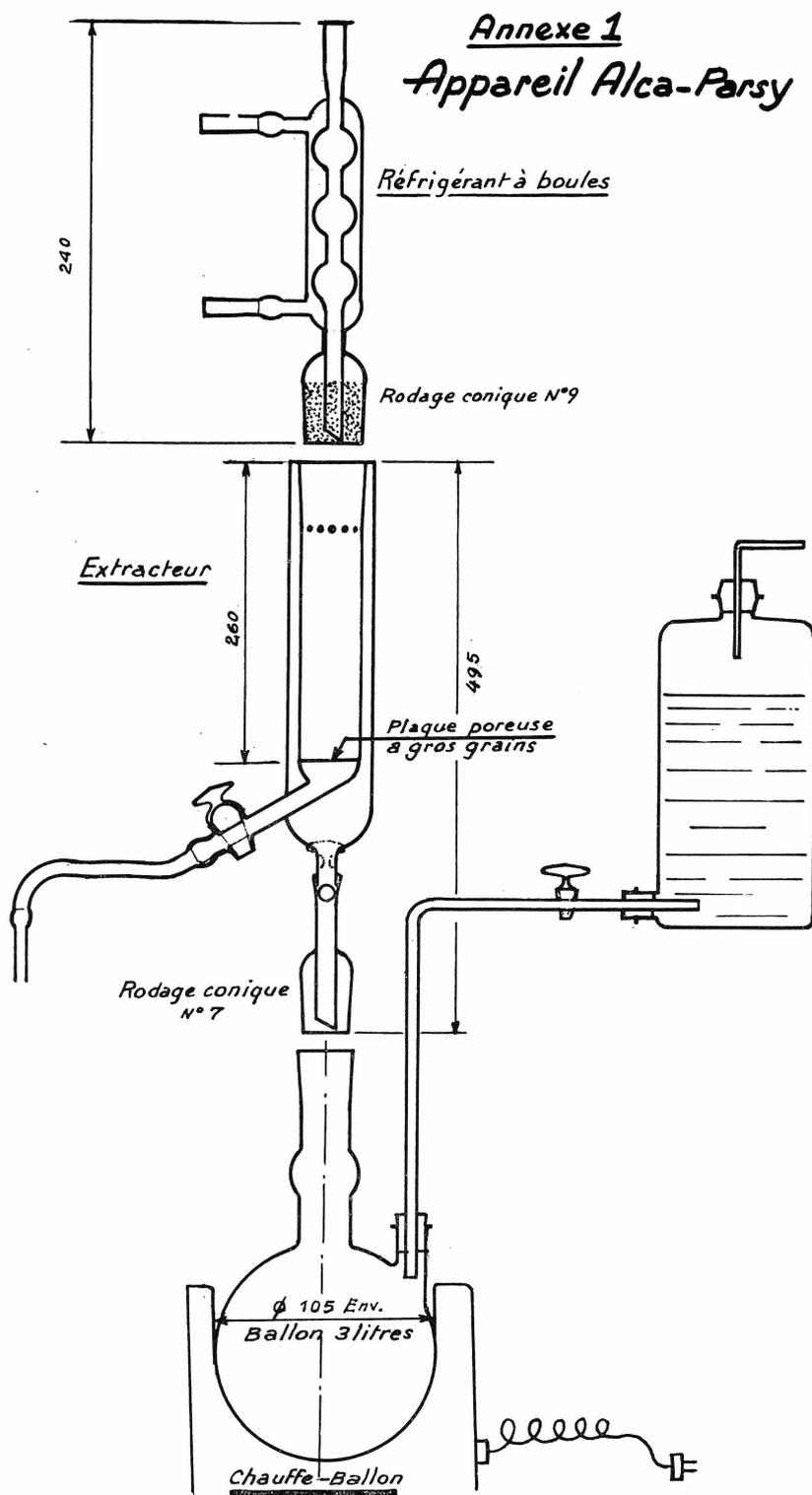
ques composés galliques. Elle a aussi montré l'importance des extraits au niveau de l'analyse chimique des bois et surtout des écorces.

D'un point de vue pratique, la détermination et le dosage des polyphénols (ayant ou non des propriétés tannantes) dans les matières premières tropicales sont intéressants car ces constituants pourraient avoir d'autres emplois : fabrication de résines condensées, utilisation dans l'industrie pétrolière et chimique. De plus leur présence peut expliquer parfois certaines difficultés rencontrées au cours du collage des bois ou au cours de l'application de peintures ou de vernis. Enfin, certaines anomalies telles que le changement de teinte des bois par exposition à l'air, à la lumière ou à l'humidité sont vraisemblablement dues aux polyphénols.

#### BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON (A. B.). — Bark Extracts as Bonding Agent for Particle Board. American Chemical Society Symposium Series n° 43, Wood Technology chemical aspects, 1977.
- BROWNING (B. L.). — The chemistry of wood, 1963, Interscience Publishers.
- GUSTAVSON (K. H.). — The chemistry of Tanning Process, 1956, Academic Press Inc. New York.
- IALOWGER (B.) et NICOLAÏ (J.). — Manuel du chimiste de Tannerie, 1932, Dunod Paris.
- JAMET (Dr. A.) et SINGER (P.). — Les Tanins. Essais des matières premières et des produits fabriqués, Ecole Française de Tannerie, 1956.
- LAURENS (A.). — Thèse sur les anacardiées africaines et malgaches, 7 octobre 1976. Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Paris V (Université René-Descartes).
- NIERENSTEIN (M.). — The natural organic tannins, 1934, J. A. Churchill Ltd. London.
- RIBEREAU GAYON (P.). — Les Composés phénoliques des végétaux, 1968, Dunod Paris.
- SAAYMAN (H. M.) et OATLEY (J. A.). — Wood adhesives from Wattle Bark Extracts. *Forest products Journal*, décembre 1976.
- SAVARD (J.) et GUINET (P.). — Les Tanins Végétaux d'Afrique. *Bois et Forêts des Tropiques*, n° 38, novembre-décembre 1954.

ANNEXE 1



## ANNEXE 2

### DOSAGE DES TANINS PAR LA MÉTHODE OXYDIMÉTRIQUE « LOWENTHAL »

Réf. : « Les Tanins » par le Dr A. JAMET  
Ecole Française de Tannerie, 1956

#### PRINCIPE.

La méthode de LOWENTHAL est une méthode volumétrique basée sur l'oxydation des matières tannantes par le permanganate de potassium en solution très diluée et acide.

On utilise le sulfate d'Indigo à la fois comme régulateur et indicateur d'oxydation.

Elle consiste à exprimer le nombre de ml de solution de  $MnO_4K$  correspondant uniquement au tanin contenu dans l'échantillon en grammes d'acide gallique, au moyen d'une table donnant les facteurs de correspondance de l'acide gallique pour chaque tanin usuel, on calcule alors la richesse tannique de la solution à analyser.

#### PRÉPARATION DES SOLUTIONS.

##### — Solution tannique du bois.

- Environ 25 à 40 g de bois exactement pesés sont extraits à l'appareil Alca Parsy (voir annexe 1).

- Filtrer ensuite sur  $G_4$ , laver et volumer le filtrat à 1.000 ml (ou 2.000 ml).

- On prend une partie aliquote de ce filtrat et l'on utilise cette solution pour le dosage (si la solution de tanin est très diluée prendre 500 ml et concentrer sous vide jusqu'à 100 ml).

- Pour que le dosage soit possible il faut que la concentration de la solution tannique soit d'environ 4 g/l.

##### — Solution de permanganate de potassium.

Une solution mère de 5 g/l est diluée au moment de l'emploi (150 ml dans 500 ml, pour obtenir une solution à 1,5 g/l).

##### — Sulfate d'Indigo.

On dissout 5 g de carmin d'Indigo pur dans l'eau, on ajoute 50 ml d'acide sulfurique concentré ( $d = 1,84$ ) et on amène après refroidissement à 1 l.

##### — Solution d'acide gallique pur.

Avant l'emploi, dissoudre 0,1 g d'acide gallique pur dans l'eau distillée et compléter à 100 ml.

#### MÉTHODE DE DÉTANISATION A L'AIDE DE LA GÉLATINE.

A 50 ml de la solution tannique utilisée pour le dosage, on ajoute 25 ml d'une solution fraîchement préparée de gélatine à 2 % et 25 ml d'une solution saturée de  $ClNa$  contenant 50 ml/l d'acide sulfurique concentré  $d = 1,84$  (ajouter le sel dans l'eau acide).

Après avoir ajouté 2 g de kaolin (pour absorber les protéines contenues dans la solution détannée) on agite le mélange et on le laisse en repos 15 mn. La filtration est ensuite effectuée sur un papier filtre (filtration lente). Le filtrat correspond alors à la solution détannée prête pour le dosage.

REMARQUE : la détannée peut être aussi réalisée à la poudre de peau.

#### MÉTHODE DE DOSAGE PROPREMENT DITE.

##### 1. — Détermination du nombre de ml de $MnO_4K$ nécessaires pour décolorer l'Indigo.

A 25 ml de la solution d'Indigo dans un erlen d'un litre, on ajoute environ 500 ml d'eau distillée.

On fait tomber le  $MnO_4K$  contenu dans la burette goutte à goutte et sous agitation magnétique jusqu'à ce que la solution d'Indigo vire au jaune franc après être passée du bleu au vert clair. Soit  $V$  ml de  $MnO_4K$ .

##### 2. — Détermination du titre de la solution de $MnO_4K$ par rapport à l'acide gallique pur.

Mélanger 25 ml de sulfate d'Indigo avec 500 ml d'eau distillée et une prise d'essais de 5 ml de solution d'acide gallique. Dosage dans les mêmes conditions que l'essai précédent. Soit  $V'$  ml de  $MnO_4K$ .

##### 3. — Détermination de la quantité de $MnO_4K$ correspondant à la solution tannique (brute et détannée).

25 ml de sulfate d'Indigo.

500 ml d'eau.

5 ml de la solution tannique à analyser.

Le dosage étant effectué toujours dans les mêmes conditions.

Soit  $V_1$  ml de  $MnO_4K$  pour la solution tannique brute.

Soit  $V_2$  ml de  $MnO_4K$  pour la solution tannique détannée.

#### CALCULS.

Indigo seul correspond à  $V$  ml de  $MnO_4K$ .

Indigo + ac. gallique correspond à  $V'$  ml de  $MnO_4K$ .

Indigo + sol. tannique correspond à  $V_1$  ml de  $MnO_4K$ .

Indigo + sol. détannée correspond à  $V_2$  ml de  $MnO_4K$ .

$V' - V$  correspond à la quantité de  $MnO_4K$  pour  $\frac{0,5}{100}$  g d'acide gallique.

$V_1 - V_2$  correspond à la quantité de  $MnO_4K$  pour le tanin.

La quantité d'acide gallique correspond à :

$$M = \frac{(V_1 - V_2) \times 5}{(V' - V) \times 1.000}.$$

Ensuite il suffit de se rapporter à la table de correspondance pour connaître la quantité de tanin correspondant à la prise d'essai de bois.

#### FACTEURS DE CORRESPONDANCE DES TANINS USUELS

Matière tannante	1 g d'acide gallique correspond à une quantité de tanin de :	1 g de tanin correspond à une quantité d'acide gallique de :
Extrait de châtaignier .....	1,65	0,604 g
Ecorce de chêne .....	1,71	0,583 g
Extrait de chêne .....	1,89	0,527 g
Myrobolam .....	1,73	0,577 g
Valouée, Sumac .....	1,55	0,604 g
Ecorce de Méleza, d'Hemlock .....	1,97	0,501 g
Extrait d'écorce d'Hemlock ventilé .....	2,28-2,53	0,437-0,395 g
Ecorce de Mangrove .....	1,46	0,682 g
Ecorce de Mimosa .....	1,88	0,529 g
Extrait de Québracho .....	1,69	0,592 g
Gambier en cubes .....	1,78	0,559 g
Acide gallotannique .....	1,34	0,742 g
Lessive de cellulose sulfite (Moyenne) .....	8,72	0,119 g
Facteur moyen utilisé dans le cas de mélanges de tanins .....	1,66	0,602 g

### ANNEXE 3

#### DOSAGE DES TANINS GALLIQUES ET CATÉCHIQUES PAR LA MÉTHODE D'ABSORPTION SUR LA POUDRE DE PEAU CHROMÉE

Réf. : « Les Tanins », Dr A. JAMET  
Ecole Française de Tannerie, 1956

#### PRINCIPE.

— Détermination des matières solubles totales. On détermine l'extrait sec correspondant à une prise d'essai de la liqueur extractive des tanins.

— On fixe les tanins sur de la poudre de peau chromée.

— On détermine ensuite l'extrait sec d'une prise d'essai de la solution détannée.

— La différence entre les deux résultats donne les tanins.

#### PRÉPARATION DE LA LIQUEUR EXTRACTIVE.

On pèse 25 à 30 g de sciure que l'on soumet à l'extraction à l'Alca Parsy comme indiqué précé-

demment. Vérifier que l'extraction est totale avec l'alun de fer et d'ammonium.

#### DOSAGE.

— 100 ml de la liqueur extractive sont évaporés dans une capsule tarée et séchée à poids constant à 105°. Cet extrait sec correspond à la quantité matières solides totales  $S_1$ .

— 100 ml de la liqueur extractive sont filtrés sur  $G_4$  et le filtrat est évaporé comme précédemment. L'extrait sec correspond au poids de matières solubles totales soit  $S_2$ .

— 100 ml de liqueur extractive filtrés sur  $G_4$  sont agités (à l'aide d'un barreau magnétique) avec 3 g de poudre de peau pendant 1 h.

— Ensuite on filtre sur un creuset fritté de porosité 3 sans utiliser le vide.

— Le filtrat doit être limpide sinon faire 2 ou 3 filtrations successives. On prélève alors 50 ml sur lesquels on fait un extrait sec soit  $N$ .

On aura Tanins =  $S_2 - 2N$ .

Exprimer les tanins totaux en % du bois initial.

On aura également Matières insolubles =  $S_1 - S_2$ .

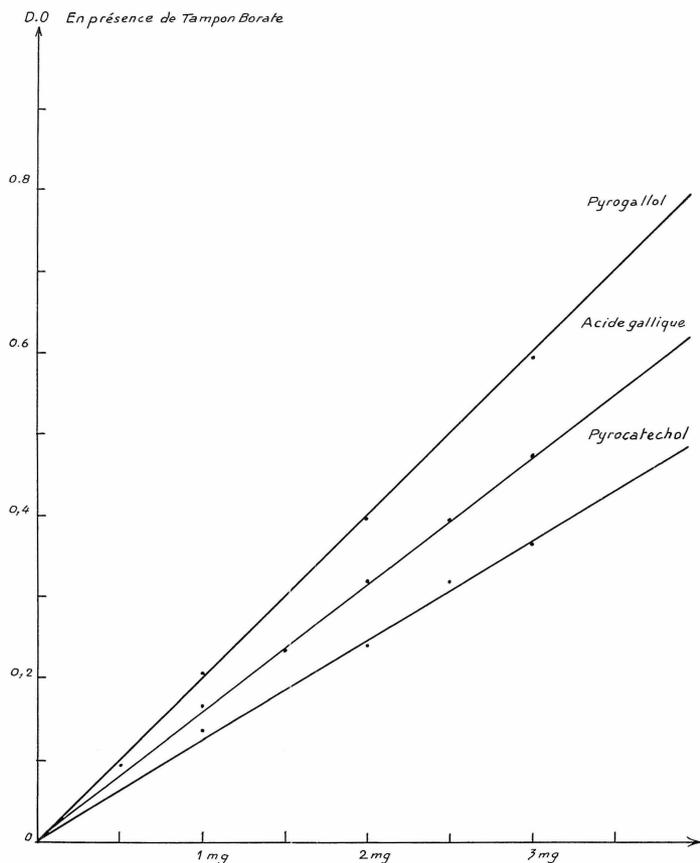
## ANNEXE 4

### DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES EN PRÉSENCE DE SELS DE FER, A L'AIDE D'UN TAMPON DE pH = 8,3

Réf. : « Les composés phénoliques des végétaux »

par RIBEREAU-GAYON, p. 53

Editions Dunod 1968



#### PRINCIPE.

La méthode est basée sur la formation d'une coloration rouge violette stable avec les sels ferreux en présence de tartrate de sodium et de potassium. La coloration dépend du pH du milieu et de sa composition chimique.

#### SOLUTIONS.

— **Tampon borate** : préparé en dissolvant 3,092 g d'acide borique et 3,728 g de chlorure de potassium dans 250 ml d'eau et en ajoutant la quantité de NaOH jusqu'à pH 8,1-8,3 (chauffer légèrement).

— **Tampon acétate** : solution aqueuse d'acétate d'ammonium à 10 % à laquelle on ajoute, au moment de l'emploi, de l'ammoniaque à 10 % jusqu'à pH = 8,1-8,3.

— **Réactif : sulfate ferreux**. Dissoudre 1 g de sulfate ferreux ( $SO_4Fe, 7 H_2O$ ) et 5 g de tartrate de sodium et potassium dans un litre d'eau. Conserver la solution au réfrigérateur.

## MODE OPÉRATOIRE.

- La prise d'essai doit correspondre à 1 à 5 mg de produit phénolique en solution.
- Ajouter 25 ml de tartrate ferreux.
- 10 ml de solution tampon.
- Compléter à 100 ml avec l'eau distillée.

— Mesure au spectrophotomètre à  $\lambda = 5450$  nm par rapport à un témoin d'eau distillée en cuve de 1 cm, après 15 mn depuis le début de l'introduction des réactifs.

— Comparer aux courbes de références ci-jointes et exprimer le résultat en % de tanins par rapport au bois sec.

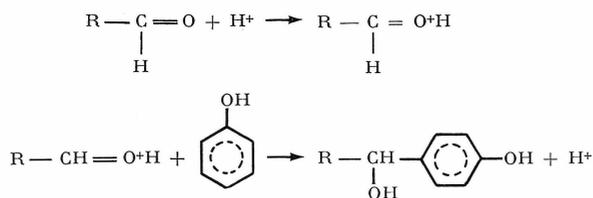
## ANNEXE 5

### ESTIMATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES DE TYPE CATÉCHIQUE PRÉSENTS DANS LES BOIS PAR PRÉCIPITATION AU FORMOL-CHLORHYDRIQUE

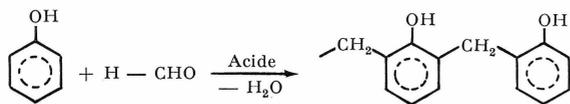
Dosage par la méthode de STIASNY  
Réf. : « Les Tanins », Dr A. JAMET  
Ecole Française de Tannerie, 1956

#### PRINCIPE.

Condensation des aldéhydes avec les phénols en milieu acide.



et avec l'aldéhyde formique en particulier on obtient un polymère



#### MÉTHODE.

On prélève 100 ml d'extrait à l'Alca Parsy filtrés sur  $G_4$  sur lesquels on ajoute 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et 10 ml de formaldéhyde à 40 %. On laisse en contact 24 h à température ambiante et on filtre le précipité obtenu sur creuset  $G_4$ . On lave à l'eau distillée et l'on sèche à  $105^\circ$  une nuit.

Seuls les composés catéchiques donnent des précipités avec la formaldéhyde, précipités totalement insolubles et diversement colorés.

Le poids de précipité ramené en % de bois initial, donne le taux de composés catéchiques contenus dans l'extrait à l'eau.

*Nota.* — Sur le filtrat, on peut rechercher la présence éventuelle de composés galliques par addition d'alun de fer et d'ammonium après neutralisation à  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Si ces composés existent, on obtient un précipité bleu-noir.

## ANNEXE 6

### MODES OPÉRATOIRES SUIVIS POUR L'ANALYSE CHIMIQUE

Les dosages sont effectués sur des sciures tamisées entre deux tamis de 0,160 mm et 0,400 mm d'ouverture de maille.

1. **Extrait à l'alcool-benzène** : extraction au soxhlet pendant 7 h avec un mélange 1/1 d'alcool et de benzène.

2. **Extrait à l'eau** : ébullition à reflux pendant 7 h sur les sciures préalablement extraites à l'alcool-benzène.

3. **Extrait à la soude** : ébullition à reflux pendant 7 h dans de la soude à 1 % sur les sciures préalablement extraites à l'alcool-benzène. De l'extrait

à la soude total on enlève la valeur trouvée pour l'extrait à l'eau pour obtenir l'extrait net.

4. **Lignine** : traitement des sciures par de l'acide sulfurique à 67 % pendant une nuit. Ebullition à reflux pendant 5 h après dilution à l'eau 30 fois. Filtration, lavage et pesée du résidu. La lignine est dosée sur sciure extraite à l'alcool-benzène (et sur sciure ext. alcool-benzène et eau si l'extrait à l'eau est élevé).

5. **Pentosanes** : distillation en présence de ClH à 13,5 % sur sciure extraite à l'alcool-benzène. Dosage du furfural formé par du bromure-bromate 0,1 N.

6. **Cellulose** : 3 attaques successives de la

sciure extraite à l'alcool-benzène par un mélange d'alcool absolu et d'acide nitrique fumant, durée de chaque attaque 1 h. Pesée du résidu. La cellulose nette est exprimée en % du bois après correction des restes de lignine et de pentosanes.

7. **Cendres** : incinération à 425° et pesée du résidu.

8. **Silice** : attaque nitroperchlorique des cendres. Pesée du résidu et élimination des impuretés par l'acide fluorhydrique.

9. **Calcium** : après élimination de la silice, puis du fer et de l'aluminium par précipitation à l'ammoniac, l'ion calcium est transformé en oxalate de calcium qui est ensuite dosé par le  $MnO_4K$ .

---

## LES CAHIERS SCIENTIFIQUES

Dans la série de compléments à la revue : « **Les Cahiers Scientifiques** », a paru, sous le numéro 4, une importante étude de MM. C. BAILLY, G. BENOIT de COIGNAC, C. MALVOS, J. M. NINGRE et J. M. SARRAILH intitulée : Étude de l'influence du couvert naturel et de ses modifications à Madagascar — Expérimentations en bassins versants élémentaires.

Les Cahiers Scientifiques déjà publiés concernent les sujets suivants :

N° 1. — « **Bioclimatologie et dynamique de l'eau dans une plantation d'Eucalyptus** », par MM. Y. BIROT et J. GALABERT.

N° 2. — « **Analyse en composantes principales des propriétés technologiques des bois malgaches** », par MM. F. CAILLIEZ et P. GUENEAU.

N° 3. — « **Contraintes de croissance** », par M. P. GUENEAU.

On peut se les procurer en en faisant la demande à :

**BOIS ET FORÊTS DES TROPIQUES**  
45 bis, avenue de la Belle-Gabrielle,  
94130 NOGENT-SUR-MARNE — France.

Le prix de chaque numéro est de **15 F**, tarif 1978.