

Etude des colophanes de la résine de pin issus de gemmes différentes

Arsène Bikoro, Morandise Rubini, Bertrand Charrier

University of Pau and the Adour Region, E2S UPPA, CNRS, Institute of Analytical and Physicochemical Sciences for the Environment and Materials (IPREM-UMR 5254), 403 Rue de Saint Pierre, 40004, Mont de Marsan, France.

arsenebikoro1@yahoo.com

Mots clefs : Colophane ; Hugues ; BoreHole ; BioGemme ; TMA ; Indice de saponification, GC-FID ; *Pinus*.

Contexte et Objectifs

Le marché des résines n'est pas figé dans le temps et encore plus avec la crise sanitaire actuelle. En effet, nous observons une augmentation de la demande mondiale (avec une augmentation du prix de la tonne avoisinant les 2500US\$) et la première production mondiale qui est la Chine réduit de plus en plus ses exportations de résine vers l'Europe. Les résines utilisées dans la production des produits renouvelables des pays développés. Les résine de colophane de gemme représente environ 30% de la production mondiale de résine. En France, les résines collectées en vase close méritent d'être valorisées.

Ainsi, cette étude nous permet de faire une première évaluation sur quelques qualités des colophanes issues de techniques de gemmage différentes et provenant de la France, du Brésil, de l'Espagne et de l'Espagne. Pour cela, des analyses chimiques et de physico-chimie ont été réalisées sur des colophanes.

Matériels et méthodes

Echantillonnage

Les échantillons de colophanes analysés provenaient de gemmes Hugues, BioGemme et BoreHole. Ils étaient au total 254 échantillons dont les proportions sont représentées sur la Fig. 1 ci-dessous.

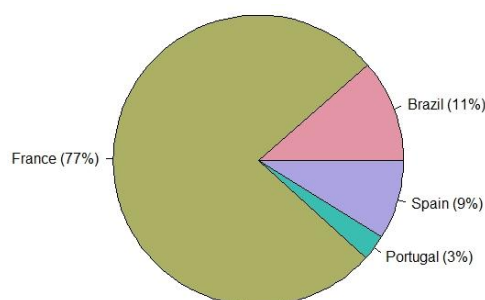


Fig. 1 : proportion quantitative des échantillons en fonction de la région de provenance.

Analyses chimiques

Une analyse par *Chromatographie en Phase Gazeuse* (GC-FID) a été réalisée. Le but étant d'identifier les différents composés présents dans la colophane analysées afin d'en ressortir des spécificités (molécules marqueurs) selon le type de gemmage utilisé. Aussi une analyse des impuretés insolubles (selon les conditions de la norme ISO 3596 :2000) et l'étude des indices acides et de saponifications ont été réalisés.

Analyse GC : l'équipement de type GC-Clarus 500 (Perkin Elmer) a été utilisé : la colophane obtenue par évaporation d'essence de térébenthine est directement analysée comme suite : 10 mg de colophane sont dissouts dans 1 ml de solution Hexane/acétate d'éthyle (50/50 : V/V). La solution est injectée dans la GC une température de 250°C. Le gradient de température se situ entre 50 et 320°C et le gaz vecteur était l'hydrogène.

Mesure des impuretés insolubles : on pèse 0.40g de colophane dans laquelle on met de l'hexane en excès. Au bout de 15 min, la solution trouble est filtrée et la colophane non solubilisée est séchée pendant 30 secondes à 100°C puis on effectue une prise de masse insolubles

Mesure de l'indice de saponification : la mesure se fait en deux étapes.

Un test à blanc (60 min) est réalisé. 25 ml de solution éthanolique/KOH (0,5 N) et ajouté dans un ballon vide de 250 ml. Ensuite l'ensemble est porté à reflux. Une fois les 60 min écoulées, une solution de 0.5 à 1 ml de phénolphtaléine (2 à 3 gouttes) est ajoutée au mélange puis s'en suit un titrage à l'acide chlorhydrique (0,5 N). Au changement de coloration, on note le volume V_0 .

Un test avec la colophane (60 min) est réalisé. 25 ml de solution éthanolique/KOH ($c = 0,5$ N) + $m = 2$ g de colophane (IS entre 150 et 200 mg de KOH/g de corps gras) sont introduits dans un ballon de 250 ml. L'ensemble est porté à reflux. Le temps écoulé, une solution de 0.5 à 1 ml de phénolphtaléine (2 à 3 gouttes) est ajouté et l'ensemble est titré par une solution d'acide chlorhydrique à une concentration c égale à 0,5N. Au virage à l'incolore de la phénolphtaléine, on note le volume V_1 .

L'indice de saponification est calculé selon la formule suivante :

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) * c * 56.1}{m}$$

Analyse thermomécanique : l'analyse est réalisée avec une TMA/SDTA840, METTLER TOLEDO. Les colophanes utilisées étaient de préparées de façon à avoir un échantillon d'épaisseur de 5 mm, d'une largeur inférieure à 10 mm et une longueur inférieure à 14 mm L'échantillon est placé dans un four et grâce à une sonde, on applique une force constante de 0,02N pendant 14 min. Le gradient de température est de 25°C à 55°C.

Résultats et discussion

Les premiers résultats concernant le point de ramollissement des colophanes (Fig. 3) montre une grande dispersion avec des écarts élevés des échantillons provenant des gemmes Hugues du Brésil, de la France et du Portugal. La plus grande dispersion est observée au niveau de celles de la France avec une moyenne autour de 35°C. Les gemmes BoreHole et BioGemme restent plutôt homogènes avec des valeurs comprises entre 45°C et 50°C.

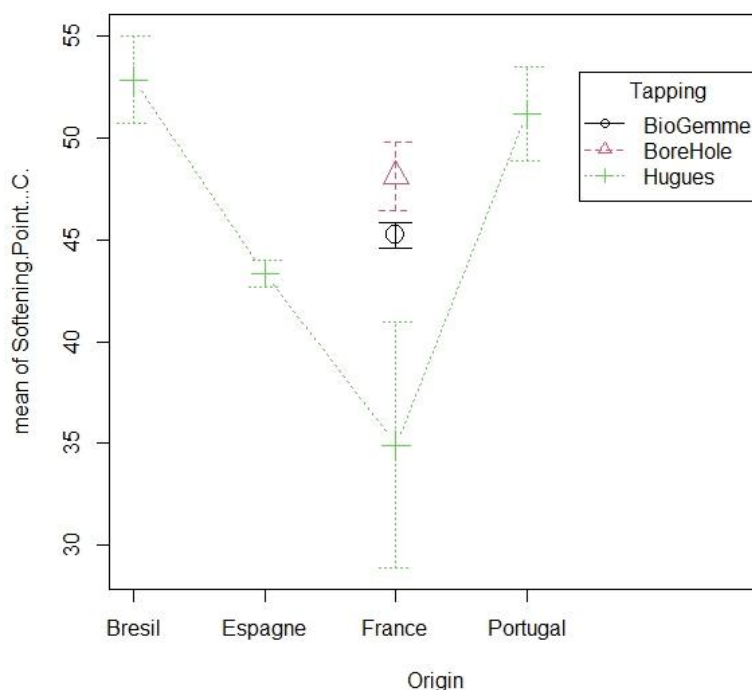


Fig. 3 : distribution du point de ramollissement des échantillons issus de gemmes Hugues, BioGemme et BoreHole en fonction de la provenance géographique.

En ce qui concerne les résultats sur les indices de saponification, les gemmes Hugues du Portugal sont celles avec un indice plus important (185-190 mg de KOH/g de corps gras). Mais celles provenant du Brésil, de la France et de l'Espagne ont aussi des indices supérieurs aux gemmes BoreHolle et BioGemme (France). Cependant, le nombre d'échantillons pas assez élevé des gemmes Hugues du Portugal ($\approx 3\%$), de l'Espagne ($\approx 9\%$), et du Brésil ($\approx 11\%$), ne permet pas d'éliminer les écarts importants au sein des même gemmes. Pour les présents résultats, les gemmes issus de la France semblent présenter le moins d'écart entre les échantillons mais ont des indices relativement inférieurs aux gemmes étrangères.

L'analyse par Chromatographie en phase gazeuse a permis d'identifier environ une quarantaine de molécules aux niveaux des différentes gemmes. Une certaine similarité moléculaire a été observée sur les molécules des gemmes BoreHole et BioGemme (Fig. 4). Certaines molécules apparaissent comme étant discriminante au type de gemmage. Pour les gemmes BioGemme par exemples, nous avons spécifiquement les molécules suivantes : caryophyllène oxide et le bifomène. Pour la méthode BoreHole, les molécules suivantes sont discriminantes : podocarp-7-en-3-one et le 13 β -methyl-13-vinyl. En fin pour la méthode Hugues, nous avons par exemple : β -Pinène, Limonène et l'humulène.

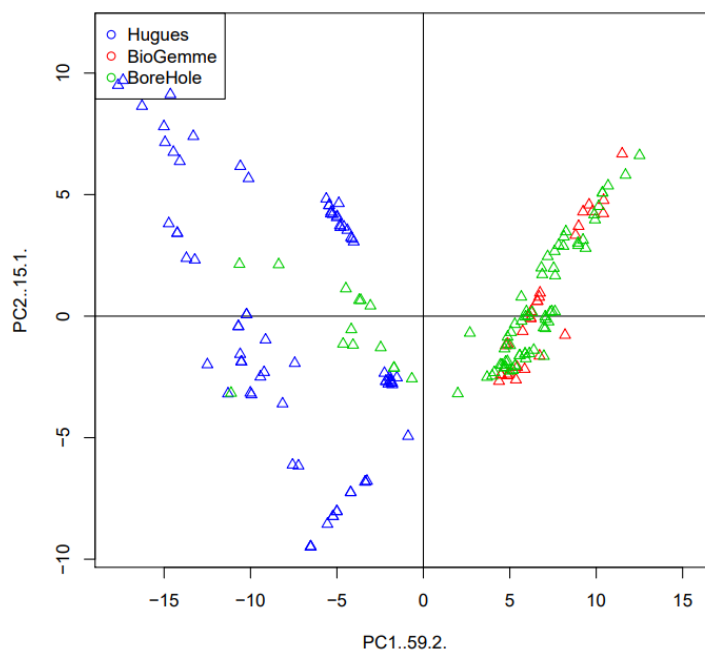


Fig. 4 : Analyse en composantes principales des molécules identifiées dans les gemmes Hugues, BioGemme et BoreHole.

Des analyses complémentaires sont en cours de réalisation afin de ressortir une spécificité moléculaire de chaque type de gemme en ce qui concerne la colophane.

Conclusion

Les analyses de mesure du comportement thermomécanique des colophanes issues de gemmes différentes ont montré qu'il n'avait pas de véritables différences significatives sur le point de ramollissement des échantillons. La mesure des points des indices de saponification semble indiquer que les colophanes Hugues subissent moins de modification chimique (oxydation, isomérisation) des acides résinique lors de l'évaporation de l'essence de térébenthine à 150°C. Une certaine spécificité moléculaire semble se dégager en fonction du type de gemmage. Les gemmes BioGemme et BoreHole ont des molécules communes. L'analyse a été faite avec un échantillonnage pas équilibré (77% de gemmes sont Française) lié à la difficulté d'avoir accès aux gemmes étrangères. Toutefois, cette étude fournit des informations importantes sur la qualité des résines.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement le soutien financier du Conseil régional Nouvelle Aquitaine, du Conseil départemental des Landes, de l'Agence de la Transition Écologique et Xyloforest (ANR-10-EQPX-16).

Références

A. Rodríguez-García, J.A. Martín, R. Lopez, A. Sanz, L. Gil. Effect of four tapping methods on anatomical traits and resin yield in Maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.), *Ind. Crop. Prod.* 86 (2016) 143–154, <https://doi.org/10.1016/>.

10^{es} journées du GDR 3544 « Sciences du bois » - Montpellier, 17-19 novembre 2021

B. Lemoine, N. Decourt. Tables de production pour le pin maritime dans le sud-ouest de la France, Rev. For. Française. (1969) 5, <https://doi.org/10.4267/2042/20235>.

C. Courau. Le gemmage en forêt de Gascogne, 2014.

M. Rubini, L. Feuillerat, T. Cabaret, L. Leroyer, L. Leneveu, B. Charrier. Comparison of the performances of handheld and benchtop near infrared spectrometers: Application on the quantification of chemical components in maritime pine (*Pinus Pinaster*) resin, Talanta 221 (2021).

J.-C. Bussy, La gemme et les produits résineux en France, Rev. For. Française. 284 (1971) 377, <https://doi.org/10.4267/2042/20503>.