

Caractérisation du résidu d'extraction de tannin de l'écorce de pin maritime pour des applications potentielles

SENHAJI Youness, DURET Elsa, RAYDAN Nidal Del Valle, ROBLES Eduardo,
EL BOUHTOURY-CHARRIER Fatima

IPREM – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E25 UPPA, CNRS,
youness.senhaiji@univ-pau.fr

Mots clefs : écorce de pin maritime ; extraction de tanin ; résidus ; caractérisation ; valorisation

Introduction

En 2020, la superficie couverte par les forêts et les zones boisées en Europe était estimée à 180 millions d'hectares, soit 45 % de sa superficie totale. Compte tenu de l'importance de cette précieuse ressource naturelle, l'industrie du bois a un impact significatif sur l'économie européenne. En 2020, quatre cent mille entreprises travaillaient dans la transformation du bois à travers l'Europe, représentant un cinquième du secteur manufacturier total, indiquée sur le site internet (Eurostat European Commission Agriculture 2020). L'industrie européenne du bois a de nombreuses utilisations, notamment dans la construction, les matériaux de construction, l'ameublement, la pâte à papier et le papier, la production d'énergie et les produits chimiques à base de bois (Diaz-Balteiro et al 2022, Pizzi 2019). Par conséquent, l'industrie du bois génère des déchets considérables, ce qui incite à mener des études continues pour explorer les moyens d'extraire de la valeur de ces déchets. L'un des domaines d'intérêt concerne l'utilisation de polyphénols, tels que la lignine et les tanins, qui sont développés pour diverses applications telles que les additifs pour résines (Gavrilović et al 2024), les adhésifs écologiques (Kumar et al 2025), les composés bioactifs dans l'alimentation et la biomédecine (Rathod et al 2023), la dentisterie (Flemming et al 2021), les copolymères, l'impression 3D (Lu et al 2024), les films composites biosourcés (Cano et al 2021, Olonisakin et al 2023), biodiesel (Shi et al 2025, Schaumlöffel et al 2021) et bien d'autres applications.

Au cours des procédés industriels d'extraction, les tanins sont sélectivement solubilisés, tandis que les autres composés demeurent dans le résidu solide, lequel est souvent sous-valorisé ou éliminé. Étant donné le volume de résidus généré à l'échelle industrielle, il devient nécessaire d'évaluer leur composition chimique et structurale afin d'identifier des voies de valorisation alternatives au simple traitement comme déchet.

Cette étude vise à caractériser les résidus obtenus après extraction de tannins de l'écorce de pin maritime, un flux secondaire ayant reçu jusqu'ici une attention limitée. Bien que certaines recherches aient exploré des résidus similaires, tels que ceux issus de l'écorce de mélèze, aucune analyse approfondie n'a été publiée depuis 2012 (Cui et al 2012), laissant subsister une lacune dans la compréhension de la composition, de la structure et des usages potentiels de ces coproduits. En identifiant les molécules fonctionnelles restantes et leurs propriétés, ce travail présente une étude approfondie de la caractérisation du résidu d'extraction de tannins de pin maritime, comparativement à la matière première.

Matériel et méthodes

Matériaux

L'écorce de pin maritime (MPB), le résidu après la première étape d'extraction (MPTER-1E) et le résidu final après extraction des tanins (MPTER-FR) ont été fournis avec soin par une

entreprise locale (Biolandes). Cette entreprise procède à l'extraction des tanins en traitant l'écorce avec un solvant, en éliminant la fraction solide non dissoute et en concentrant l'extrait liquide. Le MPTER correspond au précipité obtenu après filtration de cette solution concentrée. L'échantillon a été reçu sous forme de solide rouge-brun et a été broyé à l'aide d'un pilon et d'un mortier afin d'obtenir une poudre fine, séchée à 50 °C jusqu'à atteindre une faible teneur en humidité, puis stockée en vue d'une analyse ultérieure.

Caractérisation

Infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR)

La spectroscopie ATR-IR a été utilisée pour analyser la composition chimique des échantillons. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Jasco FT/IR-4700 équipé d'une unité ATR Jasco (Jasco, Japon). Tous les spectres ont été enregistrés sur une plage de 4000 à 400 cm⁻¹ à l'aide de 64 balayages et d'une résolution de 2 cm⁻¹.

Teneur totale en polyphénols (TPC)

La teneur totale en composés phénoliques (TPC) des trois échantillons MPB, MPTER-1E et MPTER-FR a été déterminée à l'aide de la méthode Folin-Ciocalteu, avec quelques légères modifications. Ce test colorimétrique estime la quantité de composés phénoliques en fonction de leur capacité réductrice, les résultats étant exprimés en milligrammes d'équivalents d'acide gallique par gramme de matière sèche (mg GAE/g) (Singleton et al 1965).

Teneur en tanins condensés (CTC)

La teneur en tanins condensés est mesurée en se basant sur l'utilisation de la vanilline, cette méthode à la vanilline est basée sur la réaction entre la vanilline et les unités flavan-3-ol des tannins condensés en milieu acide. Cette réaction chimique conduit à la formation de complexes colorés rouges, dont la quantité desquels dépend l'intensité de la coloration et donc la teneur en tannins condensés. Cette intensité peut être mesurée par la spectrophotomètre ultraviolet à environ 500 nm.

Activité antioxydante (méthode DDPH)

La méthode DPPH s'appuie sur la capacité des molécules antioxydantes à piéger le radical libre stable 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH•). Ce radical a une couleur violette caractéristique qui disparaît lorsqu'il est réduit par un antioxydant. La disparition de la longueur d'onde d'absorption du DPPH (généralement à 517 nm) mesurée par spectrophotométrie, est proportionnelle à la quantité d'antioxydants présents dans l'échantillon et donc à son pouvoir antioxydant.

Analyse immédiate

Les propriétés physicochimiques De ces trois matières ont été analysées afin de déterminer la teneur en humidité, les matières volatiles, la teneur en cendres, le carbone fixe et le pouvoir calorifique théorique.

Extraction séquentielle par solvant (norme TAPPI T 264)

L'extraction séquentielle a été réalisée conformément à la norme TAPPI T 264, à l'aide de trois solvants de polarité croissante : l'éther de pétrole, le toluène/éthanol (2:1 v/v) et l'eau distillée. Pour chaque cycle d'extraction, nous avons commencé par l'éther de pétrole, puis le toluène/éthanol, et avons terminé par l'eau. Des cartouches de cellulose ont été utilisées pour réaliser l'étude d'extraction.

Résultats

Infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR)

La Fig. 1 montre les spectres ATR-FTIR de l'écorce brute de pin maritime (MPB), de l'écorce insoluble obtenue après extraction du tanin (MPTER-1E) et du résidu solide final récupéré à partir de l'extrait liquide (MPTER-FR). Tous les spectres ont été normalisés par rapport à la bande d'absorption à $2919,7\text{ cm}^{-1}$, correspondant à la vibration d'étirement C-H des groupes aliphatiques, afin de faciliter l'analyse comparative. Le spectre de l'écorce insoluble après extraction du tanin ne montre aucun changement significatif dans les bandes d'absorption principales par rapport à l'écorce brute, ce qui suggère que le traitement au solvant a principalement ciblé les composants solubles et n'a pas fortement modifié la structure fondamentale du matériau. Les pics observés entre 400 et 600 cm^{-1} sont attribués à des déformations hors plan des cycles aromatiques ou à des vibrations de flexion C-C au sein des cycles présents dans les tanins de l'écorce avant extraction (Ricci et al 2015). Il existe également des bandes notables entre 1000 et 1300 cm^{-1} , qui correspondent à l'étirement C-O, particulièrement associé aux groupes phénoliques et éther, ainsi qu'aux vibrations d'étirement C=C des cycles aromatiques dans la gamme 1500 - 1600 cm^{-1} (López et al 2025). La présence d'un groupe alcoolique -OH (hydroxyle) est établie à la formation du pic de 3348 cm^{-1} .

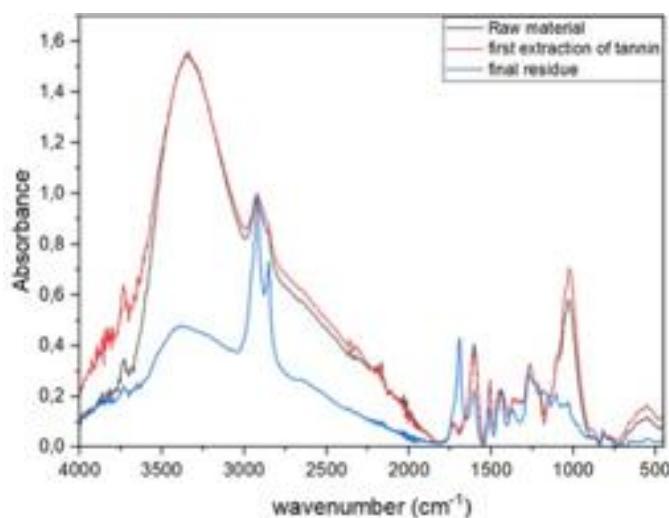


Fig. 1 : Spectres FTIR de la matière première, après première extraction du tanin et résidu final

En revanche, le résidu final (précipité récupéré à partir de l'extrait) présente des différences notables. Les bandes inférieures dans la gamme 1035 cm^{-1} peuvent être dues à une ouverture de la structure cyclique éther des polyflavonoïdes (Soto et al 2005). Les vibrations d'étirement C=C des cycles aromatiques dans la gamme 1500 - 1600 cm^{-1} confirment la présence de polyphénols. La bande proche de 1695 cm^{-1} , généralement associée à l'étirement C=O, suggère la présence de tanins hydrolysables, essentiellement constitués d'acide gallique et de dérivés. Les petits pics à 2918 et 2851 cm^{-1} proviennent de la vibration d'étirement CH dans les groupes méthoxyle aromatiques et dans les groupes méthyle et méthylène des chaînes latérales, et peuvent être plus prononcés en raison de la moindre interférence des groupes fonctionnels polaires. La large bande à 3385 cm^{-1} , attribuée à l'étirement O-H dans les groupes hydroxyles (abondants dans les tanins et autres polyphénols), montre une diminution prononcée de son intensité, reflétant l'appauvrissement en composés phénoliques.

Les résultats des tests de la teneur totale en polyphénols, de la teneur en tanins condensés (CTC), de l'activité antioxydante et de l'analyse immédiate sont mentionnés dans le Tab. 1.

Tab. 1 : Résultats d'analyse chimique de trois matières : RPB, MPTER-1E et MPTER-FR

Technique d'analyse	Résultats
Teneur totale en polyphénols (TPC)	RPB: TPC= 4,6799 mg $\frac{GAE}{g \text{ dry matter}}$ MPTER-1E : TPC= 2,4537 mg $\frac{GAE}{g \text{ dry matter}}$ MPTER-FR : TPC= 373,8588 mg $\frac{GAE}{g \text{ dry matter}}$
Teneur en tanins condensés (CTC)	RPB : CTC= 11,4272 mg $\frac{ce}{g \text{ dry matter}}$ MPTER-1E : CTC= 6,5187 mg $\frac{ce}{g \text{ dry matter}}$ MPTER-FR : CTC= 788,176 mg $\frac{ce}{g \text{ dry matter}}$
Activité antioxydante (méthode DDPH)	MPTER-FR = 411.2 $\mu\text{g AAe/mg}$
Analyse immédiate	RPB : - Teneur en humidité : 30% - Matière volatile : 64% - Teneur en cendres : 0,145% - Teneur en carbone fixe : 5,86% MPTER-1E : - Teneur en humidité : 33,77% - Matière volatile : 63,31% - Teneur en cendres : 1,09% - Teneur en carbone fixe : 1,81% MPTER-FR : - Teneur en humidité : 7,86% - Matière volatile : 79,26% - Teneur en cendres : 0,14% - Teneur en carbone fixe : 12,73%

Extraction séquentielle par solvant (norme TAPPI T 264)

La Fig. 2 présente la teneur en extraits de trois échantillons différents, MPB, MPTER-1E et MPTER-FR, qui a été déterminée par extraction séquentielle avec des solvants (éther de pétrole, toluène/éthanol (2:1) et eau) de polarité croissante, conformément à la norme TAPPI T264.

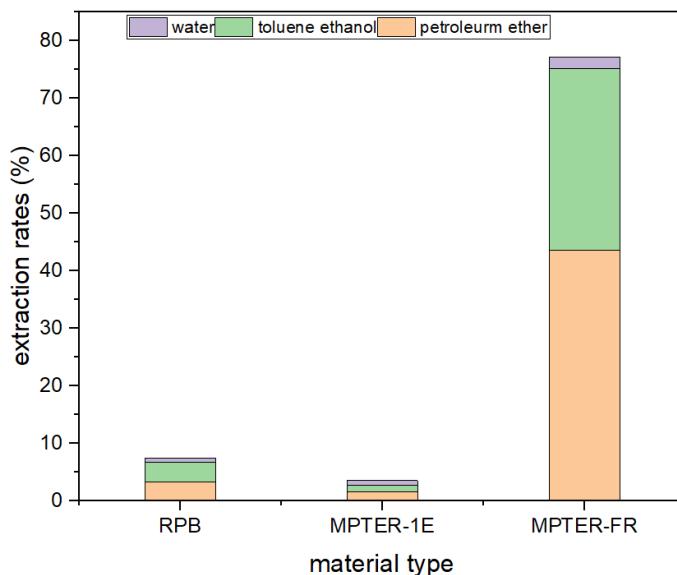


Fig. 2 : Résultats d'analyse de l'étude d'extraction via la norme TAPPI T 264

Conclusion

Cette expérience visait à évaluer méthodiquement la constitution chimique, la conformation biochimique et les caractéristiques de performance de l'écorce de pin maritime à différents niveaux d'extraction des tanins. Trois matrices ont été étudiées : l'écorce brute, l'écorce ayant subi une première extraction de tanin et le résidu d'extraction. L'objectif était de déterminer comment les extractions successives affectaient les composants prédominants de la biomasse, à savoir les tanins, la lignine, les polysaccharides (cellulose, hémicellulose) et les extraits, ainsi que d'examiner leurs propriétés antioxydantes.

Comme le montre l'analyse immédiate, on observe une réduction progressive de la teneur en humidité et en cendres, similaire à l'extraction de matières solubles dans l'eau, et une forte augmentation de la lignine dans le résidu final, comme l'indique l'extraction sélective des composants solubles. L'analyse du contenu extractible (TAPPI T 264) a révélé une augmentation spectaculaire des extraits dans le dernier résidu (>75 %) en raison du degré élevé de dégradation structurelle de la matrice de la biomasse. La sélectivité basée sur la polarité des solvants après extraction successive par solvants (éther de pétrole, toluène-éthanol, eau) a été déterminée par analyse FTIR, qui a montré que les solvants non polaires extraient les lipides et les cires, les solvants de polarité intermédiaire extraient les composés phénoliques, et l'eau extrait les sucres simples et les acides hydrophiles.

Remerciements

Les auteurs remercient le soutien financier du Conseil départemental des Landes (CD40).

Références

- Eurostat European Commission Agriculture, forestry and fishery statistics: 2020 edition; Publicatio.; Luxembourg; ISBN 978-92-76-21521-9.
- Diaz-Balteiro L, Romero C, García S (2022) An analysis of the degree of circularity of the wood products industry in Europe, *J. Ind. Ecol.*, 26.
- Pizzi, A (2019) Tannins: Prospectives and actual industrial applications, *Biomolecules*, 9.
- Gavrilović-Grmuša I, Rančić M, Tešić T, Stupar S, Milošević, M, Gržetić J (2024) Bio-Epoxy Resins Based on Lignin and Tannic Acids as Wood Adhesives—Characterization and Bonding Properties, *Polymers* (Basel), 16.
- Kumar A, Patil PB, Pinjari DV (2025) Eco-friendly adhesives for wood panels: advances in lignin, tannin, protein, and rubber-based solutions, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1-42.
- Rathod N, Elabed N, Punia S, Ozogul F, Kim SK, Rocha JM (2023) Recent Developments in Polyphenol Applications on Human Health: A Review with Current Knowledge, *Plants*, 12:1-30.
- Flemming J, Meyer-Probst CT, Speer K, Kölling-Speer I, Hannig C, Hannig M (2021) Preventive applications of polyphenols in dentistry—a review, *Int. J. Mol. Sci.*, 22.
- Lu Z, Tienaho J, Kilpeläinen P, Wang L, Zhang H, Hu L, Liu R, Brännström H, Halmemies E, Wang X (2024) Laccase-Catalyzed Copolymerization of Tannin and Technical Lignin: Polymerization Kinetics and Enhanced Properties of Polyphenols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 12:8765-8779.
- Cano A, Contreras C, Chiralt A, González-Martínez ? (2021) Using tannins as active compounds to develop antioxidant and antimicrobial chitosan and cellulose based films. *Carbohydr. Polym. Technol.*, 2.
- Olonisakin K, Wen A, He S, Lin H, Tao W, Chen S, Lin W, Li R, Zhang XX, Yang W (2023) The Development of Biodegradable PBAT-Lignin-Tannic Acid Composite Film: Properties, Biodegradability, and Potential Barrier Application in Food Packaging, *Food Bioprocess Technol.*, 16.
- Shi X, Lin H, Ouyang Q, Luo G, Lu X, Ji J, Wang K (2025) Biochemicals to enable biorefining: a case study of polyphenol extraction from bio-oil for utilization as a biodiesel antioxidant, *Green Chem.*, 27:5027-5039.

Schaumlöffel LS, Fontoura LAM, Santos SJ, Pontes LF, Gutterres M (2021) Vegetable tannins-based additive as antioxidant for biodiesel, Fuel, 292:1-8.

Cui XX, Zhang XL, Tang HW, Zhang LP (2012) Study on extracts of active substances from larch bark by FTIR spectroscopy, Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi, 32:1810-1814.

Singleton VL, Rossi JA (1965) Colorimetry of Total Phenolics With Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents, Am. J. Enol. Vitic., 16:144-158.

Ricci A, Olejar KJ, Parpinello GP, Kilmartin PA, Versari A (2015) Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins, Appl. Spectrosc. Rev., 50:407-442.

López-Gómez YM, Barbero-López A, Suvanto S, Venäläinen M, Haapala A (2025) Effects of tannin-geopolymer impregnation on wood: leachability, biodegradation resistance and mechanical properties, Eur. J. Wood Wood Prod. 83:1-11.

Soto R, Freer J, Baeza J (2005) Evidence of chemical reactions between di- and poly-glycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark, Bioresour. Technol., 96:95-101.