

## Projet FIXPIN : Mise en place d'un procédé thermique type industriel de contrôle de l'exsudation de la résine de Pin maritime (*Pinus pinaster*)

MEHATS Jérémy<sup>1</sup>, SANCHEZ Alexandre<sup>1</sup>, CABARET Thomas<sup>2</sup>, CASTETS Laurent<sup>3</sup>, ROBLES Eduardo<sup>1</sup>, CHARRIER Bertrand<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IPREM – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E25 UPPA, CNRS, IPREM, Mont de Marsan, France

<sup>2</sup>Protosphère, 4 petite rue des landes, 40000 Mont-de-Marsan

<sup>3</sup>Gascogne Bois, Rte de Cap de Pin, 40210 Escource

[jmehats@univ-pau.fr](mailto:jmehats@univ-pau.fr)

**Mots clés :** Pin maritime, térébenthine, colophane, exsudation, chromatographie gazeuse, spectrométrie de masse.

### Introduction

La filière Bois est l'un des acteurs majeurs de la Nouvelle-Aquitaine de par ses 28 000 emplois directs et son chiffre d'affaires (CA) s'élevant à 2,5 milliards d'euros. En raison d'une concurrence accrue sur ses marchés depuis les années 90, le CA des produits issus du rabotage industriel du pin maritime (*Pinus pinaster*) décroît depuis une vingtaine d'année entraînant une perte de 50 % des volumes produits. Pour pallier à cette baisse, les marchés des bardages et des bois utilisés en extérieur sont apparus comme une solution attrayante. Cependant, le pin maritime peine à s'insérer dans ces secteurs en raison de divers facteurs, notamment les coûts de transformation élevés, le déclassement assez important des lames, etc.

A ceci, s'ajoute également l'exsudation de la résine qui est un phénomène naturel apparaissant dès lors que la température du bois mis en œuvre s'élève, comme lorsqu'il est exposé au soleil. Ce phénomène est d'autant plus répandu si les lames de bois utilisées possèdent un haut taux de duramen, naturellement riche en résine et extractibles, ou qui comportent également un nombre élevé de poches de résine ou de nœuds. Ce phénomène d'exsudation va souvent engendrer des défauts esthétiques sur le bois en raison des coulures de résine mais va également fragiliser les couches de produits finitions appliquées au matériaux, tels que les vernis ou les peintures. L'exsudation du bois de pin maritime représente donc un frein considérable à son usage en extérieur.

Le développement d'une stratégie de contrôle de cette exsudation a vu le jour au cours de la thèse de T. Cabaret entre 2015 et 2018, dans le cadre du projet Fixpin (Cabaret 2018a). L'objectif de ces travaux était de développer une méthode de contrôle de l'exsudation par le biais de séchages/traitements thermiques. Il a été montré que dans les coulures de résines sur du bois en extérieur, un fort taux de térébenthine était retrouvé. Cette dernière se présente normalement sous la forme d'un liquide limpide et est essentiellement composée de molécules volatiles : principalement des monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, etc.). Elle agit au sein de l'arbre comme le solvant du second constituant de la résine, la colophane qui, lorsqu'elle est isolée, apparaît sous la forme d'un solide friable et collant de couleur jaune pâle. Cette matière est majoritairement constituée de composés terpéniques de masse molaire plus élevée, comme les acides résiniques (acide abiétique, acide pimarique, etc.). Des échantillons de résine ont été soumis à des traitements réalisés à différentes températures : basse (60 °C) et haute (90 °C), puis laissés à température ambiante pendant quelques mois. Les échantillons chauffés à 90 °C présentent un point de ramollissement autour de 25 °C et un taux de térébenthine élevé tandis

que ceux chauffés à 60 °C possèdent un point de ramollissement supérieur à 60 °C et un taux de térébenthine plus faible. Dans les échantillons chauffés à 90 °C, la colophane agit comme un gel qui piège la térébenthine et l'empêche de s'évaporer (Cabaret et al 2018b). La différence de point de ramollissement entre les 2 échantillons chauffés est donc liée au taux de térébenthine résiduel présent dans la résine et il est donc nécessaire de l'évaporer afin de contrôler voire éradiquer le phénomène d'exsudation. Des planches de bois de pin maritime ont été soumises à des séchages à différentes températures (60, 90, 120 et 150 °C) puis à un test d'exsudation. Les deux premières températures ont été choisies car elles correspondent à celles couramment utilisées dans les séchoirs des scieries, les deux suivantes plus élevées permettent de se rapprocher de la température d'ébullition de la térébenthine (comprise entre 150 et 180 °C, INRS 2011). Les résultats ont montré que les planches ayant été séchées à 150 °C n'exsudaient pas pendant le test d'exsudation. De plus, elles présentent un taux de térébenthine de  $5,0 \pm 0,3$  % contre  $50 \pm 1,5$  % pour les planches avant traitement et  $38,9 \pm 2,0$  %,  $26,1 \pm 7,3$  %,  $19,9 \pm 4,7$  % pour les planches traitées à 60, 90 et 120 °C respectivement (Cabaret et al 2019a, Cabaret et al 2019b).

Fort de ces résultats très prometteurs à l'échelle laboratoire, le projet Fixpin est né en 2019 avec pour objectif d'aller plus loin dans le développement d'une méthode de contrôle de l'exsudation de la résine, applicable à une échelle industrielle. Dans le cadre de ce projet, un travail préliminaire et conséquent de quantification par spectroscopie proche infrarouge (SPIR ou NIRS) de résine et d'essence de térébenthine au cœur de planches de pin maritime a été réalisé par Rubini et al (2021). Ces travaux ont permis d'établir un profil de quantité de résine et d'essence de térébenthine en fonction de la zone étudiée de la planche.

Le taux de térébenthine jouant un rôle crucial dans le phénomène d'exsudation, le procédé de séchage/traitement thermique mis en jeu doit pouvoir réunir les conditions nécessaires pour aboutir à son évaporation. Cela implique de pouvoir moduler la température mais également de jouer sur la pression qui, lorsqu'elle est réduite, permet d'abaisser le point d'ébullition de la térébenthine. Quatre campagnes d'essai de séchage à grande échelle ont été réalisées entre 2021 et 2023 selon 4 procédés : Air Chaud Climatisé (ACC, correspondant à un séchage industriel en scierie), séchage sous vide (SSV), traitement thermique haute température (THT) et brûlage du bois.

Le présent poster montre les résultats des différents traitement réalisés sur la composition chimique de la résine restante dans le bois et leurs effets sur le phénomène d'exsudation.

## **Matériel et méthodes**

### *Thermotraitement (THT)*

Le bois a été fourni par la société Gascogne Bois en mars 2023 : 6 palettes de bois sur liteaux de 2400\*150\*27 mm, soient 600 planches. Les planches ont été sélectionnées selon leur fortes teneurs en duramen, en poches de résine et en nœuds. Les planches ont été préalablement séchées selon la méthode pratiquée par Gascogne Bois, puis acheminées pour le thermotraitement chez la société Aprobois SCOP située à Carhaix-Plouguer (Finistère, Bretagne). Trois températures ont été étudiées : 140, 175 et 210 °C, appliquées dans un four type WDE-Maspell, sous vide garantissant ainsi l'inertage du procédé. Après traitement, les palettes ont été réacheminées vers la société Gascogne Bois St Symphorien (Gironde), puis un dépilage a été réalisé le 14 avril 2023 (étude macroscopique des planches sur la ligne de production et sélection des planches). 50 planches ont été collectées pour le THT à 210 °C, et 45 planches pour le THT à 175 °C et le THT à 140 °C.

### *Séchage sous vide (SSV)*

160 planches en 2500\*200\*27 mm de bois vert ont été fournies le 30 mars 2023 par la société Labadie puis acheminées vers le séchoir (type WDE-Maspell) de la scierie Lesbats située à St-Perdon (Landes). Un séchage sous vide (température comprise entre 70 et 80 °C) a été réalisé, puis les planches ont été collectées le 17 mai 2023 après étude macroscopique.

#### *Brûlage du bois (BB)*

La société NDB n'a pas souhaité communiquer sur les caractéristiques et paramètres techniques de son traitement de surface par brûlage puis finition huilée.

#### *Exsudation des planches traitées*

Avant toutes analyses complémentaires, chaque planche collectée a été découpée afin de pouvoir passer le test d'exsudation. Un morceau de dimension 600\*150\*27 a ainsi été obtenu pour chaque planche étudiée. Ces échantillons ont été placés dans un dispositif appelé « exsudeuse », créé par T. Cabaret au cours de sa thèse en 2018 (Cabaret 2018a) (Fig. 1).



Fig. 1 : Dispositif d'exsudation ou « Exsudeuse »

Cet appareillage permet d'élever la température des planches à l'aide de 10 ampoules infrarouge de 250 W. Ces dernières sont fixées sur une paroi en bois sur pied placée en face d'un support sur lequel peuvent être posées 12 planches à étudier. En changeant la distance entre les ampoules et le support, la température en surface et à cœur des planches peut ainsi être modulée.

#### *Carottage et broyage des échantillons à étudier*

Afin d'analyser l'influence des séchages et des traitements thermiques appliqués sur les planches, des prélèvements d'échantillons ont été mis en place. Un carottage a donc été réalisé, 3 carottes de bois ont été prélevées à l'aide d'une scie cloche de 20 mm de diamètre sur chaque planche à étudier. Ces échantillons ont ensuite été acheminés vers les locaux de l'INRAE de Cestas Pierroton (Gironde). Un broyeur à billes de haute performance a permis d'obtenir des poudres d'une granulométrie inférieure à 60 mesh. Les poudres obtenues ont par la suite été mises en macération dans 10 mL d'acétone à température ambiante pendant 4 h pour obtenir un extrait, qui a ensuite été analysé par chromatographie.

#### *Analyses de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse*

30 mg d'extrait de macération ont été solubilisés dans 4 mL d'un mélange de solvants (3 mL de méthanol et 1 mL d'acétone). Trois gouttes d'une solution de phénophtaléine (indicateur coloré, 1 %<sub>m</sub> dans du méthanol) ont été ajoutées puis une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium (6 % dans méthanol) a été ajoutée jusqu'à coloration persistante de la solution à analyser (couleur variant du rose pour des échantillons neufs/récents/peu oxydés à rouge orangé pour des échantillons oxydés/traités thermiquement). Cette solution a ensuite été filtrée dans un vial d'analyse puis injectée dans l'appareil de chromatographie.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil de chromatographie Perkin Elmer Clarus 590 équipé d'une colonne capillaire et couplé à un spectromètre de masse Perkin Elmer Clarus SQ8S. Le détecteur est équipé d'une source d'ionisation par impact électronique avec une énergie de 70 eV. Les conditions suivantes ont été mises en place :

- Injecteur : volume d'injection : 1 µL, débit d'injection : 10 mL/min, gaz vecteur : hélium, température de l'injecteur : 300 °C
- Colonne : Elite-5MS longueur : 30 m, diamètre : 250 µm, épaisseur de film : 0,25 µm
- Four : rampe de 50 à 190 °C (8 °C/ min), de 190 à 300 °C (15 °C/ min) puis 300 °C / 10 min
- Spectromètre de masse : ligne de transfert : 200 °C, température de la source : 180 °C

## Résultats et discussions






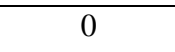
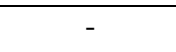
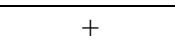
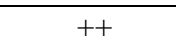
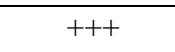
La première observation pouvant être faite est l'influence de la température des séchages sur la couleur des planches comme le montre la photo en Fig.2 :



Fig. 2 : Photo des planches séchées et thermotraitées

Le SSV et les THT à 140 et 175 °C semblent n'avoir que peu d'influence sur la couleur du bois contrairement au THT 210 °C, qui lui provoque un brunissement du bois. Les planches issues du THT à 140 °C présentent quant à elle un aspect de surface glacé qui en première hypothèse pourrait être de la colophane ayant migrée depuis le cœur du bois. Avant de poursuivre les caractérisations, les planches ont toutes été rabotées et la sciure récupérée pour des analyses complémentaires (non présentées ici). Les planches ont ensuite été placées dans l'exsudeuse pour réaliser le test d'exsudation (Tab.1).

Tab.2 : Résultats des tests d'exsudation en fonction du séchage/traitement thermique appliqué au bois

Référence	AAC REF 80°C	ACC 55°C	ACC 55°C /80°C	ACC 50°C HR	ACC 50°C	SSV 80°C	THT 140°C	THT 175°C	THT 210°C	BB
Niveau d'exsudation	+++	++	+++	++	++	+	-	0	0	+++
Echelle d'exsudation										
	0	-	+	++	+++					

Les traitements ACC et BB semblent peu efficaces pour endiguer le phénomène d'exsudation puisque les planches ont présenté des coulures de résines plus ou moins importantes.

Le SSV est plus efficace mais pas suffisant puisque des traces d'exsudation sont tout de même apparues. Les THT, quant à eux, ont été particulièrement efficaces puisque aucunes coulures de résine n'ont été observées après le test d'exsudation. Plus la température du traitement est élevée et plus le phénomène d'exsudation semble diminuer. Afin de rationaliser les résultats de ces tests, des analyses de chromatographie ont été réalisées avec pour objectif de suivre l'évolution du taux de térébenthine en fonction du traitement appliqué au bois.

Les chromatogrammes présentés en Fig. 3 montrent les effets des traitements thermiques : la zone à gauche correspond aux pics caractéristiques de l'essence de térébenthine. Plus la température du traitement est élevée et plus ces pics ont tendance à diminuer jusqu'à disparaître pour le THT 210 °C. La Fig. 4 montre l'évolution des taux en térébenthine, colophane et produits de dégradation. Le taux en térébenthine est clairement plus faible pour les THT 175 et 210 °C, passant de  $5,2 \pm 0,49$  % à respectivement  $2,69 \pm 0,72$  % et  $0,57 \pm 0,39$  %.

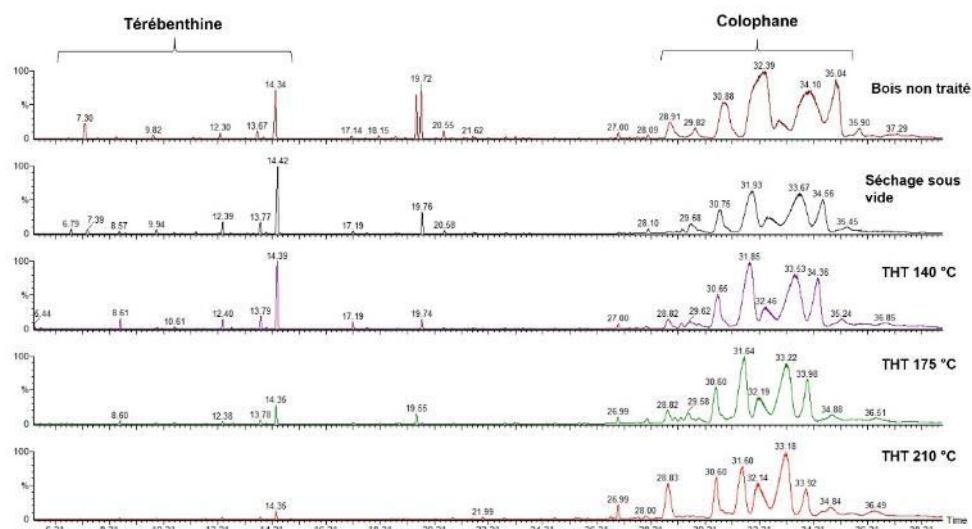


Fig. 3 : Chromatogrammes GC-MS des macérats en fonction du séchage/traitement thermique appliqué au bois

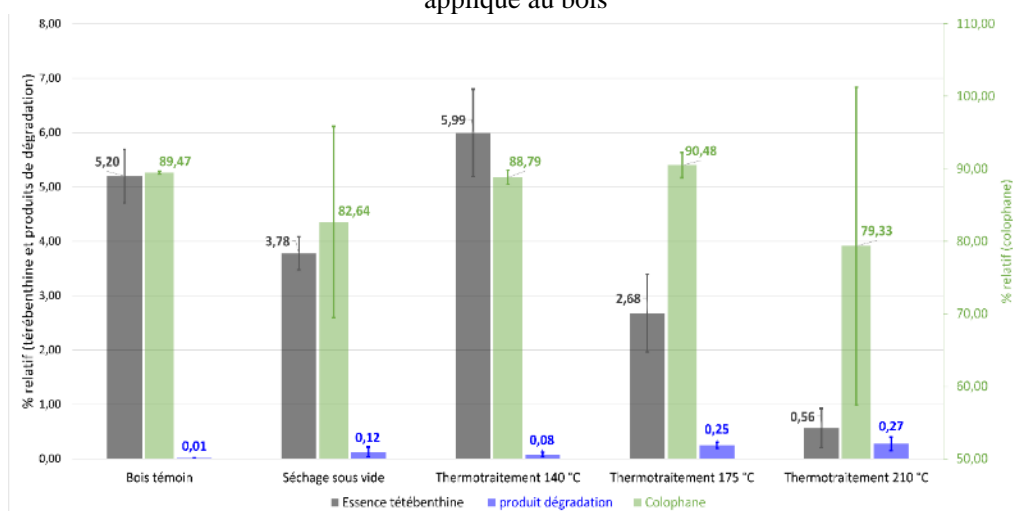


Fig. 4 : Evolution des taux en térébenthine, colophane et produits de dégradation en fonction du séchage/traitement thermique appliqué au bois (carottage, 27 mm)

Bien qu'une migration de la résine ait lieu, créant un film en surface des planches, il semble que le traitement à 140 °C ne soit pas suffisant pour évaporer efficacement la térébenthine. L'augmentation de la température à 175 ou 210 °C permet de passer au-delà du point d'ébullition de la térébenthine, facilitant ainsi son évaporation et permettant de diminuer sa

quantité dans le bois. Un autre effet de l'augmentation de la température serait la diminution de la viscosité de la colophane avec pour conséquence une migration facilitée de la résine en dehors du bois sous l'effet du vide dynamique. Néanmoins, une température trop élevée aura également pour effet d'amorcer des réactions de dégradations chimiques et pourra aussi provoquer des déformations des planches. Le séchage sous vide a été réalisé sur du bois vert et non du bois séché. Les analyses montrent que ce séchage a permis de retirer une partie de la térébenthine présente dans les planches, cependant le taux reste suffisamment élevé pour que de la résine coule au cours du test d'exsudation.

Les différents résultats présentés montrent qu'il est possible de corréler la diminution du pourcentage en térébenthine dans le bois en fonction de la température de séchage ou de traitement, permettant ainsi de diminuer le phénomène d'exsudation, confirmant les conclusions de T. Cabaret. Il sera par la suite nécessaire de réaliser un test d'exsudation en condition réelles, en exposant des lames de bois au soleil en extérieur.

### Remerciements

Laurent CASTETS, la Direction et les équipes de production de Gascogne Bois, Clément L'HOSTIS, Claire GOURDET, Stéphane LEGAY, Patrice GARCIA (FCBA), Bertrand CHARRIER, Thomas CABARET, Peguy ENGOZOGHO, Morandise RUBINI, Léo LEROYER, Alexandre SANCHEZ, Jérémy MEHATS, Eduardo ROBLES, Hamza GARRAOUI (UPPA/IPREM Mont de Marsan), Patrick JOYET et Bureau d'Etudes (NEOCLIN), Florence ZARFDJIAN, la Direction et les équipes de production de Lesbats Scieries d'Aquitaine, Benoît DARICAU, la Direction et les équipes de production de la Scierie Labadie.

### Références

- Cabaret T. (2018a) L'exsudation de la résine dans le bois de pin maritime (*Pinus pinaster*) : étude et mise en place d'un système de prévention. Thèse de doctorat. Pau.
- Cabaret T., Boulicaud B., Chatet E., Charrier B. (2018b) Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation. *Eur. J. Wood Prod.* **76**, 1453–1459
- Cabaret T., Gardere T., Frances M., Leroyer L., Charrier B. (2019a) Measuring interactions between rosin and turpentine during the drying process for a better understanding of exudation in maritime pine wood used as outdoor siding. *Industrial Crops and Products*, **130**, 325-331
- Cabaret T., Mariet F., Li K., Leroyer L., Charrier B. (2019b) High temperature drying effect against resin exudation for maritime pine wood used as outdoor siding. *Eur. J. Wood Prod.* **77**, 673–680.
- INRS, Essence de térébenthine (FT 132). Généralités - Fiche toxicologique - INRS. 2011. [https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_132](https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_132)
- Rubini M., Feuillerat L., Cabaret T., Leroyer L., Leneveu L., Charrier B. (2021) 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**, pp.121454.