

50376
1950
2

50376
1950
2
Th. Sciences
Lille
1950
2

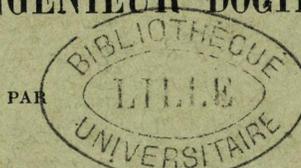
THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR DOCTEUR



ANDRÉ LECLERCQ

1^{re} THÈSE CONTRIBUTION A L'HYDROLYSE DES BOIS TROPICAUX

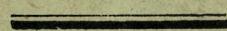
2^e THÈSE PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ:

MÉCANISME DE L'INFLAMMATION DES POUDRES ET FACTEURS
INFLUENÇANT LEUR VITESSE DE COMBUSTION

Soutenues le 7 Juillet 1950 devant la Commission d'examen

Président M. NORMANT

Examineurs . . { MM. ROIG
SAVARD



T H E S E S .

présentées

à la FACULTE des SCIENCES de LILLE

pour obtenir

le grade d'INGENIEUR DOCTEUR

par

André LECLERCQ

Ingénieur Chimiste I.C.L.
-----

1ère Thèse - Contribution à l'hydrolyse des bois tropicaux.

2ème Thèse - Proposition donnée par la Faculté:
Mécanisme de l'inflammation des poudres
et facteurs influençant leur vitesse
de combustion.

4

A ma femme,

A mon maître,

Monsieur le Professeur Jean SAVARD

(Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE)

.....

R

II

CONTRIBUTION A L'HYDROLYSE DES BOIS TROPICAUX.-

par André LECLERCQ

Ingénieur Chimiste I.C.L.

-:--:-

Avant propos.-

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Hydrolyse du Ministère des Colonies, sous la direction de Monsieur le Professeur SAVARD qui fut et reste pour moi, non seulement un maître, mais un ami et à qui je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier la Faculté des Sciences de LILLE et Monsieur le Doyen PRUVOST pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apporté par une bourse de doctorat, et Monsieur l'Inspecteur Général AUBREVILLE qui a obtenu pour moi une subvention du F.I.D.E.S.

Que Messieurs les Professeurs NORMAN et ROIG veuillent bien agréer l'hommage de mes très respectueux remerciements.

.....

INTRODUCTION.-

Après la mise au point des procédés BERGIUS, SCHOLLER et MADISON, l'hydrolyse des bois est aujourd'hui passée sur le plan industriel en vue d'obtenir soit de l'alcool, soit des levures alimentaires. Mais ces procédés ne sont encore appliqués qu'aux bois européens ou nord américains. Le nombre des espèces utilisées est en outre très réduit (pin, sapin, tremble principalement).

Le problème s'est posé de savoir si les bois tropicaux de la France d'Outre Mer sont aptes à l'hydrolyse.

On a parfois transposé les résultats obtenus avec certaines essences des régions tempérées. Sur ces bases, des avant-projets d'usines d'hydrolyse avaient été établis, et des rendements de saccharification et de fermentation avaient été prévus.

Laissant de côté les difficultés que présenteraient l'installation de complexes industriels aussi importants et délicats, exigeant une main d'oeuvre spécialisée et le concours de nombreuses industries annexes, nous avons essayé au cours de cette étude de déterminer l'aptitude à l'hydrolyse d'un certain nombre d'essences tropicales. Cette détermination doit être effectuée avant de pouvoir songer à l'établissement d'un avant-projet industriel.

Les essences européennes et nord américaines ont donné lieu à d'innombrables travaux techniques et analytiques qui avaient le plus souvent pour objet de perfectionner la fabrication des pâtes à papier et de mettre en valeur les sous produits de cette industrie. De même, de nombreuses études ont été effectuées pour déterminer les bois qui conviennent le mieux à la carbonisation ou à la distillation. Mais on ne trouve

que très peu de données analytiques sur les bois coloniaux: il fallait d'abord combler cette lacune. Certes l'analyse d'un bois n'est pas un critère suffisant d'hydrolyse mais le contrôle de la marche de la saccharification en fonction du temps, le choix des conditions expérimentales optima (température, concentration de l'acide, durée d'attaque) exige qu'une analyse de la matière première ait été préalablement effectuée. C'est dans cet esprit de contrôle (détermination du maximum théorique possible de rendement en sucres et en furfurool, de la durée d'attaque à partir de laquelle intervient une destruction des sucres, contrôle de l'évolution de la teneur des jus en pentoses) que nous avons effectué une analyse immédiate sommaire des essences tropicales étudiées.

Nous avons choisi des méthodes d'analyse simples, adaptées aux possibilités d'un laboratoire de contrôle établi outre mer et permettant le travail en série. Notre analyse ne doit jamais être séparée du problème pratique posé: nous n'avons pas la prétention d'avoir établi des fiches analytiques définitives, pour des essences d'ailleurs stockées en France depuis de nombreuses années et ayant pu subir des altérations.

Mais, nous l'avons déjà dit plus haut, l'analyse d'un bois ne suffit pas pour pouvoir apprécier son aptitude à l'hydrolyse: il faut le soumettre réellement à un essai d'hydrolyse type. C'est là le sujet de la 2ème partie de cette étude.

La méthode adoptée a été celle de BERGIUS qui est la plus appropriée au travail de laboratoire. Quelques essais ont été effectués aussi suivant la méthode de MELLE, à l'acide chlorhydrique dilué en autoclave.

En possession des résultats de l'analyse et de l'essai d'hydrolyse, nous pouvons alors nous faire une idée beaucoup plus précise de la constitution, du comportement chimique, de la "personnalité" en quelque sorte, du bois étudié.

Dans une 3ème partie enfin, nous avons envisagé le passage du laboratoire au 1/4 de grand et nous avons discuté de certains problèmes posés par la mise au point de procédés industriels d'hydrolyse des bois (en particulier, l'analyse des jus, le contrôle de la saccharification et de la fermentation) et de quelques lois générales de l'hydrolyse, par un acide dilué à température élevée.

.....

Première Partie

- ANALYSE IMMEDIATE -

Les substances dont sont formées les membranes cellulosiques s'interpénètrent d'une manière intime et de plus sont d'une nature colloïdale; cela suffit déjà pour rendre leur séparation quantitative malaisée. Mais il y a pire: on ne connaît pas avec assez de précision les caractères spécifiques de ces substances, on ne sait même pas encore s'il s'agit d'espèces chimiques définies ou de groupes d'espèces chimiques. En ce qui concerne la plus étudiée et la plus connue d'entre elles: la cellulose, on en est encore à se demander (et parfois avec raison) si elle n'existe pas dans un tissu végétal sous plusieurs formes présentant des solubilités et des aptitudes réactionnelles différentes.

(G. BERTRAND Ann. Ferm. I p. 577).

Avant d'entreprendre l'étude des méthodes d'analyse et pour éviter toute confusion, j'estime donc nécessaire de préciser la valeur exacte des termes que j'emploierai.

Nous conviendrons d'appeler "cellulose" la substance idéale capable de fournir par hydrolyse la totalité des sucres fermentescibles; lorsqu'il s'agira d'une substance réelle, j'indiquerai chaque fois la méthode qui m'aura permis de l'isoler, de même pour le "furfurol".

Par analogie avec les dénominations industrielles, j'ai appelé "lignine" d'un bois, le résidu de l'attaque qui faisait passer en solution le plus grand pourcentage de ce bois.

En ce qui concerne chaque substance, d'ailleurs, nous donnerons au paragraphe correspondant, les précisions complémentaires nécessaires.

I

- ECHANTILLONNAGE, SECHAGE, EXTRACTION, CENDRES.-

a) - Echantillonnage.-

Le bois est un matériau essentiellement hétérogène, sa composition varie suivant les parties de la plante où a été fait le prélèvement (1), suivant qu'il s'agit d'un bois de printemps ou d'été (2), de coeur ou d'aubier (3).

Les prescriptions concernant l'échantillonnage varient suivant les auteurs (4 à 14).

En ce qui nous concerne, nous devons nos bois à l'amabilité de la Station Coloniale de NOGENT. Ils nous étaient fournis sous forme de sciure obtenue par sciage longitudinal, la hauteur de coupe étant de 50 mm environ. L'échantillon, relativement volumineux (1 Kg.) pouvait raisonnablement être considéré comme un échantillon moyen. Il s'agissait évidemment de bois de tronc.

Pour opérer dans des conditions idéales nous aurions dû partir d'une sciure de grosseur constante et uniforme, mais, pour ce faire, il nous aurait fallu changer de scie suivant la dureté du bois car la sciure est d'autant plus fine que le bois est plus dur. Outre que ceci était impossible, une telle façon d'opérer ne correspondrait pas à un travail industriel.

La base de notre échantillonnage a donc été la scie de 35 cm. de diamètre à 60 dents à crochets avoyées à la pince utilisée à NOGENT.

Nous avons toujours évité de tamiser la sciure brute ainsi obtenue car la fraction que nous aurions pu isoler de cette façon n'aurait plus correspondu à un échantillon moyen: car la portion la plus

.....

fine provient des parties les plus dures, et contient à la fois plus de cendres et de matières extractibles (6, 6 bis); nous nous sommes bornés à éliminer à la main les éclats et les copeaux qui souillaient parfois la sciure.

b) - Séchage.-

Tous nos échantillons ont été séchés avant traitement.

SCHWALBE (15), et à sa suite SIEBER (6), déconseillent le séchage à 100-105° utilisé par DORE (16) qui, d'après eux, provoque un racornissement de la fibre qui la rend plus résistante à la pénétration des réactifs. Le chauffage altérerait également les graisses, cires et surtout résines et les rendrait en partie insolubles dans les liqueurs d'extraction. De son côté, le séchage sous vide, même en présence de P205 est beaucoup plus long (17) et jamais aussi complet: RUSSEL, MAAS et CAMPBELL (18), signalent que la cellulose séchée sur P205 dans le vide pendant longtemps, retient encore 0,35 % d'eau enlevable par séchage à 105°.

Le séchage sous vide serait donc difficilement praticable dans le cas d'analyse en série.

SCHMIDT et GRAUMANN proposent une méthode intermédiaire (séchage sous vide à 78°) (19).

Mais examinons de plus près les critiques adressées par SCHWALBE et SIEBER au séchage à l'étuve à 100-105°.

L'insolubilisation des résines signalées par SCHWALBE serait due, d'après lui, à une oxydation qui se produirait déjà à température ordinaire (vieillessement) et que le chauffage ne ferait qu'accélérer; d'où la nécessité absolue d'opérer sur du bois frais.

Or, nous ne pouvions disposer, vu les difficultés des relations avec les colonies que de bois stockés depuis un temps indéterminé (5 ans au moins), il nous était donc impossible d'obtenir une valeur correcte pour l'extrait, non plus que des substances extractibles inaltérées. Tel n'était d'ailleurs pas notre but; nous désirions simplement éliminer les substances qui auraient pu gêner le dosage de la cellulose, quel que soit leur état et leur proportion pourvu que celle-ci soit exactement connue et que nous puissions établir un coefficient correct pour rapporter à la sciure primitive sèche les résultats de nos dosages sur bois extrait.

L'expérience nous a montré que, avec la méthode que nous avons utilisée, ce but était atteint, non seulement dans le cas du dosage KURSCHNER (nous verrons en effet que, avec cette méthode, l'extraction préalable n'est plus nécessaire), mais aussi dans le cas du dosage CROSS et BEVAN, variante SIEBER et WALTER.

Quant au " racornissement " des fibres, il n'a été observé ni par WINTERSTEIN (20), ni par RENKER (21), et n'a pas paru avoir d'influence sensible sur nos essais d'hydrolyse.

c) - Extraction.-

Nous avons déjà dit le peu d'intérêt que présentait pour nous la détermination exacte des substances extractibles. Nous n'en discuterons donc pas et renvoyons le lecteur à l'excellent traité de SIEBER (6) (choix des solvants). Nous avons finalement suivi la méthode de M. Gabriel BERTRAND (22), avec cette seule différence que nous séchions le bois à 105° dès avant l'extraction à l'eau.

Notre échantillon était donc porté à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant (3 h. environ en pratique), la prise d'essai de 3 à 5 g. était ensuite placée dans une cartouche de SOXHLET tarée et extraite à

l'eau d'abord (6 h.), puis à l'alcool (4 h.), et enfin à l'éther et chaque extraction étant suivie d'un séchage à l'étuve dans les conditions indiquées plus haut. Après l'extraction, la cartouche était pesée de nouveau pleine, puis vide, et l'extrait déterminé par la perte de poids du bois.

Ces pesées devaient être effectuées avec la plus grande précaution, car la sciure sèche, et plus encore la cartouche, du fait de leur structure finement poreuse, sont extrêmement hygroscopiques.

- T A B L E A U - I -

Nom du bois	Extrait total %	Nom du bois	Extrait
Abalé	4,2	Lo	4,5
Adjouaba	4,6	Lonlaviol	9,6
Afo	3,7	Mélégba	5,4
Aiélé	8,6	Movingui	10,1
Ako	4,9	Niangon	6,7
Assas	15,0	Oboto	6,1
Avodiré	5,9	Okoumé	4,7
Avomé	10,9	Olon	6,6
Ayous	7,9	Osizale	4,1
Azobé	4,6	Ossol	6,2
Ba	5,2	Quotera	9,2
Bilinga	5,9	Ozigo	7,9
Bodioa	5,2	Padouk	15,0 (11,6)
Bossé	6,2	Palétuvier	3,8
Coula	8,5	Parasolier	6,4
Dabéma	13,6	Potopoto	13,8
Dibétou	5,4	Rikio	3,2
Difou	17,2	Samba	5,7
Dina	6,2	Sipo	9,3
Doussié	20,7	Sougué	2,4
Ebiara	5,9	Tali clair	9,2
Emien	5,0	Tali foncé	6,9
Essessang	9,4	Teul	10,0
Etimoé	7,8	Walébé	8,5
Ezelfou	10,2		
Fraké	9,4		
Framiré	14,7		
Iroko	17,5		
Kissafoukala	10,4	Pin	15,6
Kotibé	6,6 (5,7)	Tremble	5,8
Kroma	3,7		

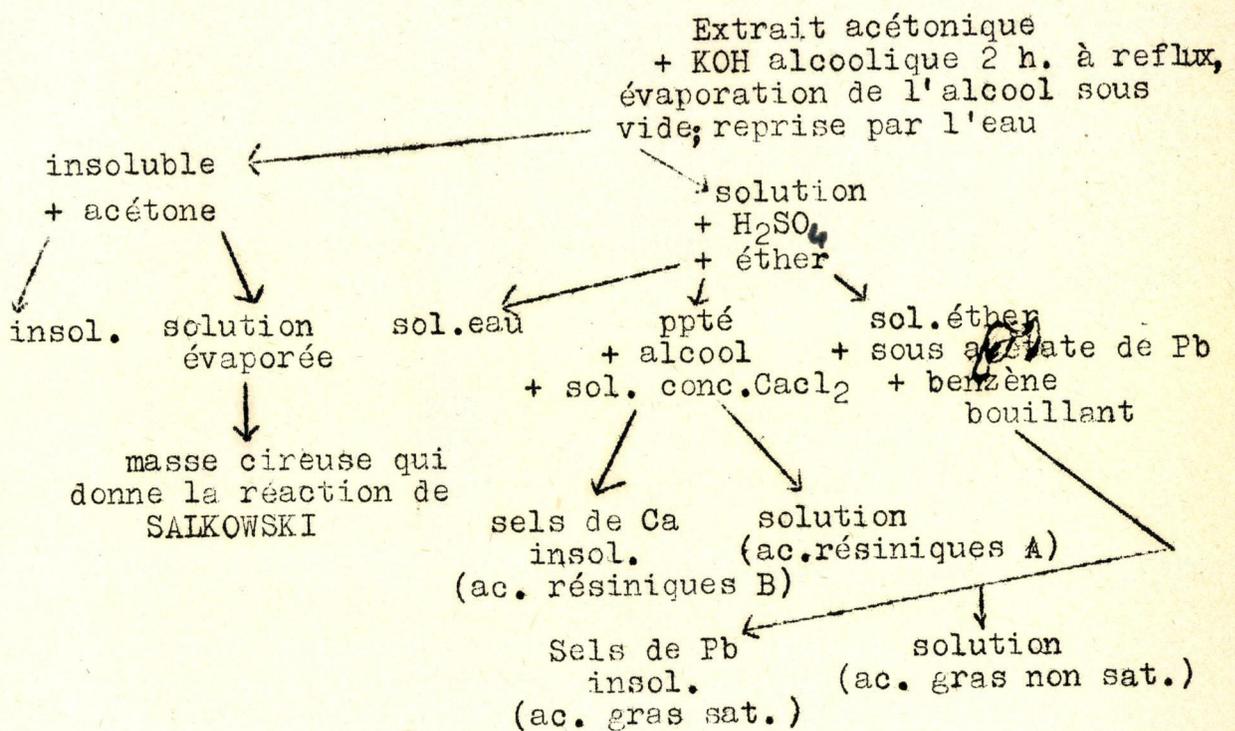
Les deux chiffres entre parenthèses correspondent à des extractions refaites 3 ans après réception du bois.

Nous insistons sur le fait que les chiffres donnés ci-dessus n'ont qu'une valeur indicative.

Pour deux des bois, une nouvelle extraction a été faite trois ans environ après la première, la nouvelle valeur est portée entre parenthèses dans le tableau I, et confirme bien la théorie du vieillissement de SCHWALBE.

Certains bois présentent une proportion de substances extractibles importante et il serait peut-être intéressant de faire une étude détaillée de ces substances, mais, outre leur altération probable pendant le stockage prolongé du bois, la complexité des problèmes posés par leur analyse immédiate mettrait cette étude hors de portée des moyens de notre laboratoire.

L'étude rapide d'un extrait acétonique d'okoumé nous a donné les résultats suivants :



Les indications entre parenthèses, en l'absence de toute vérification précise ne doivent être considérées que comme des premières approximations (*).

Une extraction à l'eau à la suite de l'extraction à l'acétone nous a donné de petites quantités de tanins catéchiques et de matières pectiques (?).

Signalons en passant que certains auteurs pratiquent aussi l'extraction aux lessives de soude (12, 23, 24). Les résultats obtenus peuvent présenter de l'intérêt pour la papeterie, mais non pour l'hydrolyse. Ce traitement, de plus est absolument contr'indiqué pour une prise d'essai destinée au dosage de la cellulose (12, 25).

d) - Cendres.-

Il n'y a guère ici matière à discussion.

Nous n'avons pas jugé nécessaire de donner le pourcentage de " cendres vraies "; en l'absence d'un contrôle rigoureux des conditions de calcination, que les moyens dont nous disposions ne nous permettaient pas d'effectuer, cette valeur n'est pas assez sûre (dissociations); de plus, certaines cendres particulièrement fusibles retiennent des imbrûlés (tremble).

Nous avons donc jugé préférable de donner les résultats en " cendres sulfuriques ".

10 g. de bois séché préalablement à poids constant sont placés dans un creuset et calcinés à une température aussi basse que possible. La calcination doit s'effectuer de préférence sans flammes car celles-ci créeraient un courant d'air ascendant qui risquerait d'entraîner les cendres légères. Les " cendres

.....

(*) Une étude récente de l'extrait éthéro acétonique du pin Douglas a donné des résultats tout à fait comparables (83).

vraies " ainsi obtenues sont reprises après refroidissement par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué et chauffées doucement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'émission de fumées blanches. On laisse refroidir en dessiccateur et on pèse.

Nous avons donné également les résultats de " cendres nitriques ", c'est-à-dire la proportion de cendres vraies insolubles dans l'acide nitrique dilué. Celles-ci sont constituées surtout suivant les cas, soit par de la silice (movingui et surtout sougué), soit par des oxydes insolubles: Fe_2O_3 pyrophorique et Al_2O_3 (dabéma).

Bien que ne présentant pas d'intérêt majeur par elles-mêmes, ces dernières valeurs permettent, par comparaison avec les résultats des cendres sulfuriques, de se faire une idée de la composition des cendres vraies.

Le comportement des différents bois à la calcination est extrêmement varié; certains d'entre eux dégagent des odeurs très agréables: de cèdre (bossé), d'écorce d'orange brûlée (kotibé) ou d'encens (parasolier, avodiré). Parfois, le culot de charbon est très poreux et brûle bien sous une couche de cendres parfaitement blanches (ako), ou, par contre, trop compact, il brûle difficilement (tali). A citer l'extrême légèreté des cendres de movingui. Rares sont les cendres fusibles chez les bois coloniaux (fraké).

La variété ne se borne pas aux modalités de calcination comme permet de le constater le tableau où les résultats varient en gros de 1 à 100, mais, dans l'ensemble la teneur en cendres des bois coloniaux est élevée; plus de 50 % d'entre eux ont plus de 1 % de cendres sulfuriques.

Nous avons joint à titre de comparaison les résultats obtenus avec les deux bois métropolitains en notre possession.

Deux cas doivent être examinés avec attention:

- 1) - La teneur en cendres nitriques est anormalement élevée. Il y a lieu de craindre la présence de fortes quantités de silice, qui rendrait le bois trop abrasif pour une utilisation industrielle commode (usure du matériel): c'est le cas du sougué, du dina et du movingui.

- 2) - Les teneurs en cendres nitriques et sulfuriques sont très différentes.

Les cendres vraies sont donc très alcalines, et dans le cas d'une hydrolyse par un acide dilué à chaud, il faudra tenir compte de cette alcalinité dans le calcul de la quantité d'acide à ajouter pour arriver à un pH donné. (Effet tampon dû à la présence probable d'oxalates). C'est le cas du difou, de l'iroko, du samba et surtout du teul.

Il faut bien avoir présent à l'esprit cependant, que les résultats ci-dessus ne sont pas une constante pour une espèce végétale donnée, mais simplement une caractéristique des échantillons étudiés; le pourcentage de cendres contenues dans un bois varie en effet considérablement suivant l'origine de l'échantillon considéré. Pour le sougué, par exemple, dont nous possédions deux échantillons, les pourcentages de cendres sulfuriques ont été:

- sougué 1 = 2,48; cendres sulfuriques/
cendres nitriques = 1,44

- sougué 2 = 1,70; cendres sulfuriques/
cendres nitriques = 1,53

Or les dosages que nous avons doublés ont toujours donné des résultats concordants à 0,01 % près (par rapport au bois).

Ceci explique les écarts énormes entre les résultats des différents laboratoires:

- iroko (laboratoire LEBEAU) cendres sulfuriques: 2,38,
- iroko (laboratoire BLSSON) cendres vraies : 4,37,
- iroko (laboratoire SAVARD) cendres sulfuriques: 3,17.

Il semble par contre que la composition des cendres d'une espèce donnée reste plus constante.

- T A B L E A U - II -

Nom du bois	Cendres sulfuriques %	Cendres nitriques %
Abalé	0,59	0,06
Adjouaba	0,90	0,12
Afo	2,09	0,19
Ako	1,79	0,10
Aiélé	1,82	0,08
Assas	1,38	0,04
Avodiré	0,68	0,06
Avomé	2,16	1,16
Ayous I	3,72	0,08
Ayous II	3,92	0,13
Azobé	0,95	0,04
Ba	2,53	0,05
Bilinga	0,37	0,04
Bodiaa	0,46	0,05
Bossé	1,18	0,25
Coula	0,22	0,02
Dabéma	0,61	0,10
Dibétou	0,65	0,03
Difou	4,23	0,11
Dina	1,78	1,63
Doussié	0,73	0,02
Ebiara	3,00	0,02
El	0,73	0,05
Emien	1,43	0,07
Essessang	4,84	0,05
Etimoé	1,53	0,03
Ezelfou	5,15	0,16
Fraké	3,58	0,08
Framiré	0,44	0,06
Iroko	3,17	0,60
Kissafoukala	1,35	0,47
Kotibé	1,85	0,08
Kromé	1,83	0,08
Lo I	1,88	0,05
Lo II	1,74	0,03
Lonlaviol	3,21	0,24

Suite

.....

- T A B L E A U - II - (Suite).

Nom du bois	Cendres sulfurique %	Cendres nitriques %
Mélégba	1,11	0,10
Movingui	2,26	0,86
Niangon	0,97	0,31
Oboto	1,06	0,03
Okoumé	1,20	0,21
Olon	0,19	0,03
Osizale	1,00	0,05
Ossol	1,83	0,01
Quotera	1,88	0,02
Ozigo	1,06	0,33
Padouk	1,34	0,11
Palétuvier	1,62	0,22
Parasolier	1,29	0,07
Potopoto	0,68	0,04
Rikio	1,77	0,57
Samba	2,82	0,13
Sipo	0,90	0,05
Sougué I (sciure)	2,48	1,73
" II (copeaux)	1,70	1,11
Tali foncé	0,27	0,10
Tali clair	0,07	0,03
Teul	6,53	0,10
Walébé	1,99	0,09
Pin	0,44	0,02
Tremble	0,70	0,05

I I

- DOSAGE DES PENTOSANES -

Nous ne parlerons pas du traitement aux lessives alcalines qui est une méthode d'extraction mais non de dosage.

Toutes les méthodes de dosage actuellement utilisées reposent sur la transformation des pentosanes en furfurol et le dosage de celui-ci. Elles diffèrent entre elles:

- 1) - par l'agent de transformation des pentosanes (HCl ou HBr),
- 2) - par le mode de dosage du furfurol.

L'essentiel de la documentation sur ce sujet tient en 5 articles: l'un, de KULLGREEN et TYDEN (26), le 2ème de GIERISCH (27) et les 3 autres, de JAYME et SARTEN (28, 29, 30).

La grande nouveauté de l'article de KULLGREEN-TYDEN est qu'il étudie le mécanisme de la transformation des pentoses en furfurol, les autres auteurs faisant porter surtout leurs efforts sur le dosage du furfurol.

Disons tout de suite que nous ne donnerons pas les résultats de nos analyses en " pentosanes ", mais en " furfurol ", on a déjà beaucoup discuté sur le coefficient de passage du furfurol aux pentoses que l'on connaît bien, il serait donc bien prétentieux de vouloir proposer un coefficient de passage du furfurol aux pentosanes que l'on ne connaît guère (11).

Ce qu'il nous fallait, c'était une méthode aussi simple que possible, qui donne des résultats aisément reproductibles, propre au travail en série et qui nous donne le maximum de furfurool. (pourcentage maximum de furfurool que pourrait fournir le bois dans les conditions de traitement optima).

C'est pour cette dernière raison que nous devons quand même rechercher la méthode qui donne le rendement de transformation pentose-furfurool le plus élevé, car il est probable à première vue que cette méthode donnera aussi le rendement de transformation pentosane-furfurool le plus élevé.

La méthode à l'acide bromhydrique de JAYME et SARTEN semblait la plus indiquée, mais leur appareil déjà, était assez compliqué, donc coûteux et fragile. Un essai préliminaire nous a donné, contrairement aux affirmations des auteurs, des jus fortement colorés et irrécupérables; la consommation d'acide bromhydrique devenait de ce fait prohibitive. Enfin, les résultats du dosage du furfurool formé ne semblaient pas prometteurs. Nous n'avons pas poussé plus loin nos essais, mais ADAMS et CASTAGNE (32) ont repris tout récemment l'étude de cette question. Leurs conclusions confirment nos doutes; la méthode à l'acide bromhydrique ne présente guère d'avantages sur celles à l'acide chlorhydrique.

Si maintenant nous examinons ces dernières, nous constatons que les modes opératoires proposés sont variés (33 à 43). L'étude du mécanisme de la formation et de la destruction du furfurool permettra de fixer notre choix en déterminant les deux facteurs qui définissent le type de distillation optima: la concentration de l'acide et le rythme de distillation.

Cette étude a été faite pour la transformation pentose-furfurool. En voici les conclusions:

La transformation n'est pas quantitative; trois facteurs concourent à modifier le rendement:

1°) - destruction partielle au cours de la distillation du furfurol formé,

2°) - destruction partielle des pentoses ayant leur transformation en furfurol,

3°) - formation de furfurol par des réactions autres que la réaction théorique.

L'étude de la vitesse d'entraînement du furfurol a montré que, quelle que soit sa concentration dans le jus initial, le pourcentage détruit dans des conditions de distillation données est constant. Ce pourcentage est plus faible lorsque la liqueur primitive est saturée en NaCl (3 % au lieu de 4,2 % dans le cas de la distillation KULLGREEN-TYDEN) car le furfurol distille plus vite et est ainsi soumis moins longtemps à l'action destructrice de l'acide.

Si, dans le cas des pentoses, les rendements sont différents pour l'arabinose et pour le xylose, c'est que les facteurs 2 et 3 entrent en jeu.

Les modes opératoires de PERVIER et GORTNER (33) et de Von JOLLES (35) (entraînement à la vapeur), même s'ils arrivaient à éliminer complètement la première cause d'erreur, ne pourraient donc augmenter le rendement que de 4,2 % (ou 3 % suivant le cas) mais ne permettraient absolument pas d'obtenir une transformation quantitative; par contre, ils entraînent une dilution considérable des jus. Ils présentent donc autant d'inconvénients que d'avantages.

En ce qui concerne l'acide, la concentration de 12 % souvent préconisée est arbitraire; elle entraîne une trop grande variation de la concentration et de la température d'ébullition et la réaction n'est pas régulière. On a intérêt à adopter directement la concentration azéotropique (13,15 % pour une solution saturée en NaCl).

L'écart entre les résultats obtenus en distillant avec ou sans sel est cependant faible, presque négligeable, comme nous l'avons montré dans une note précédente où nous avons examiné l'influence de quelques autres facteurs.

Nous avons établi que:

1°) - il est indispensable de distiller dans un appareil rodé car les bouchons de caoutchouc libèrent des substances oxydantes et conduisent à des résultats trop faibles,

2°) - la prise d'essai de bois ne doit pas dépasser 0,6 à 0,7 g. et il faut distiller au moins 350 cc.,

3°) - il ne faut pas distiller plus de 25 cc. à la fois. En l'absence de sel, les jus se concentrent trop en acide; en présence de sel, on risque des soubresauts violents.

Enfin nous avons donné les écarts moyens entre les résultats obtenus avec différents modes opératoires et ceux obtenus par la méthode de KULLGREEN-TYDEN prise comme référence. Ces chiffres ont en effet un certain intérêt car ils permettent de comparer les résultats obtenus suivant les différents modes opératoires étudiés.

- Dosage du furfurol.-

Nous ne ferons que citer les méthodes à la malonylguanidine, à la semioxamazide, au bisulfite, à l'ammoniaque, à la phénylhydrazine et au pyrogallol (voir 27 ~~44~~44).

La méthode à la phloroglucine, longtemps prépondérante est aujourd'hui en moindre faveur; le produit de condensation est en effet mal défini, hygroscopique et oxydable. Il est difficile à filtrer et le filtre difficile à nettoyer. La méthode de PERVIER et GORTNER est trop compliquée et comporte des risques d'erreurs importants (26); elle ne convient pas à un laboratoire industriel.

On a souvent vanté aussi les méthodes aux acides barbiturique et thiobarbiturique, mais, outre qu'elles nécessitent encore des tables de conversion (les produits de condensation formés n'étant pas absolument insolubles), l'acide barbiturique précipiterait de petites quantités d'*w*-hydroxyméthyl furfurol et le précipité obtenu à partir de l'acide thiobarbiturique retiendrait de petites quantités d'acide libre par adsorption (28). Enfin et surtout les réactifs sont trop rares et coûteux pour être utilisés pour des dosages en série. Restent les méthodes au bromure-bromate (*).

.....

(*) - La méthode photolorimétrique semble actuellement en faveur. D'après MM. ADAMS et CASTAGNE (Canad. J/Res. Sect. B. Mars 1948, 26, 314-24) le méthylfurfurol et l'hydroxyméthylfurfurol ne gêneraient pas.

Plusieurs auteurs ont mis l'accent sur les imperfections qu'elles présentent, elles restent néanmoins, en raison de leur simplicité, les plus employées et en Allemagne, en 1933, l'Union des Chimistes et Ingénieurs du Papier et de la Cellulose les recommandait.

Voici les principaux griefs que l'on adresse à ces méthodes:

1°) - elles dosent d'autres produits que le furfurol (*w*-hydroxyméthyl furfurol, méthyl furfurol, acide formique, acétone provenant de la décomposition du rhamnose),

2°) - il est difficile de limiter l'action du brome à un stade déterminé,

3°) - les résultats varient trop avec la température et la quantité de brome en excès.

Le premier reproche est applicable pratiquement à toutes les méthodes de dosage du furfurol; citons en particulier les tentatives infructueuses de séparation des phloroglucides du furfurol, de l'*w*-hydroxyméthylfurfurol et du méthylfurfurol.

D'après KULLGREEN-TYDEN, il serait possible d'éliminer les substances gênantes par une deuxième distillation. On détruirait ainsi tout l'*w*-hydroxyméthylfurfurol, au moins 50 % (33 % par distillation) du méthylfurfurol correspondant aux méthylpentosanes (en admettant qu'il en existe dans le bois (26,45)). L'erreur due à l'acide formique serait négligeable.

Nous avons montré que dans le cas du bois, ces produits secondaires ne se trouvent qu'en petites quantités dans les jus de distillation et que dans ce cas, les méthodes de KULLGREEN-TYDEN et de POWELL-WHITTAKER (37) sont pratiquement équivalentes. Nous verrons qu'il n'en est plus de même lorsqu'on opère sur des jus d'hydrolyse.

Si nous considérons maintenant l'action du brome sur le furfurol, nous constatons qu'elle se décompose en trois temps:

- a) - oxydation d'une molécule de furfurol par une molécule de brome (très rapide),
- b) - substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène dans le produit formé (lente),
- c) - oxydation plus poussée (très lente).

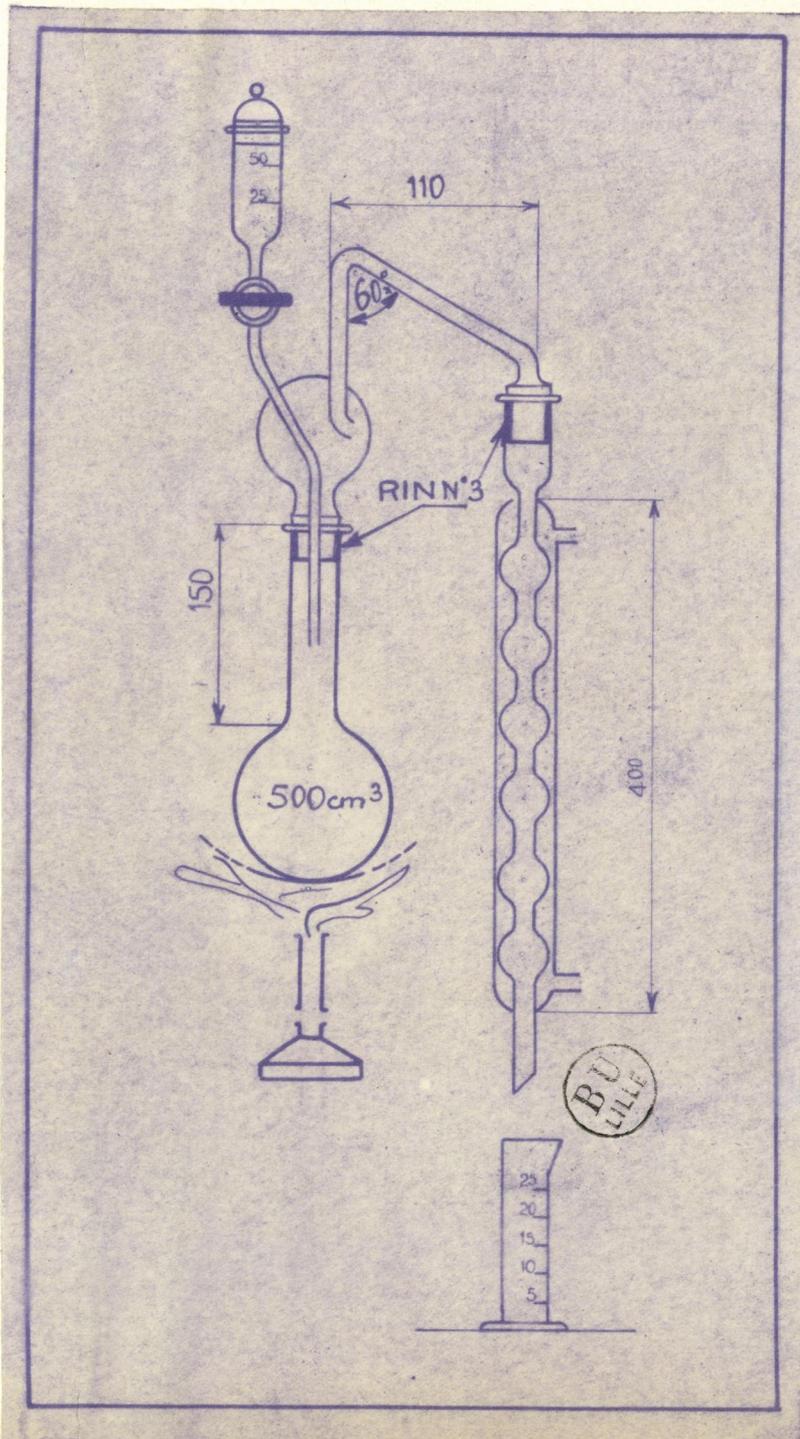
Il n'y a pas de limite nette entre les stades b et c, mais on peut admettre avec POWELL-WHITTAKER que, après une heure de contact, une molécule de furfurol a consommé deux molécules de brome; malheureusement ceci ne serait vrai que si on opère à 0°. KULLGREEN-TYDEN ont donc imaginé de se limiter à la première réaction qui est beaucoup plus nettement définie et qui, plus rapide, est moins sensible à la température et à l'excès de réactif.

Ils opèrent en solution faiblement acide de façon à séparer plus nettement les trois étapes de l'action du brome, mais ajoutent un catalyseur pour en accélérer la libération (solution de molybdate d'ammonium).

En conclusion, nous pouvons dire que la méthode de KULLGREEN-TYDEN est la plus précise et la plus fidèle, elle est sans conteste la plus indiquée pour un dosage précis sur un matériau pur (pentose).

Cependant, dans le cas du bois, matériau hétérogène, une précision de 2 % est considérée comme suffisante et on peut admettre que la méthode de POWELL-WHITTAKER donne des résultats suffisamment corrects.

- METHODE DE KULLGREEN-TYDEN -



La prise d'essai doit être calculée de façon à fournir 0,075 à 0,10 g. de furfurool (en pratique 0,600 g. de bois environ). Après séchage et pesée, on l'introduit dans le ballon avec 100 cc. d'acide à 13,15 % en poids et 20 g. de NaCl pur. On chauffe d'abord à feu nu pour arriver plus rapidement à l'ébullition. On distille ainsi par fractions de 25 cc. en 10 min. en complétant chaque fois par 25 cc. d'acide frais.

On distille ainsi pendant 140 min. (350 cc. de distillat).

On dilue à 400 cc. dans une fiole jaugée avec de l'acide standard, ajoute 3 cc. d'acide de poids spécifique 1,19 et prélève 100 cc. que l'on distille comme précédemment (avec de nouveau NaCl pur 20 g.).

On redistille ainsi 100 cc. que l'on verse dans un erlenmeyer de 500 cc. On ajoute 200 cc. de lessive de soude 1,58N et laisse refroidir à 18-19° (température ambiante), puis 10 cc. de solution de molybdate d'ammonium à 25 g./l et 25 cc. d'une solution de bromure-bromate contenant par litre: 1,392 g. de bromate de potassium et 10 g. de bromure de potassium (solution 0,05N).

On laisse reposer 4 min. après l'apparition de la teinte jaune, soit en tout 4 1/4 à 4 1/2 min., puis on ajoute environ 1 g. de lK, agite aussitôt, laisse reposer 5 à 10 min. et titre avec une solution d'hyposulfite de sodium 0,05N.

En fait, nous avons utilisé pour la neutralisation du carbonate de soude en quantité telle que l'acidité finale soit identique (0,15 à 0,25N); la quantité de chaleur dégagée étant beaucoup plus faible, l'élévation de température est négligeable et on peut procéder aussitôt à la suite des opérations.

Nous avons vérifié que le dégagement de CO_2 ne gênait guère le titrage de l'acidité (nécessaire pour vérifier la neutralisation) et n'entraînait aucune perte en furfurol. Enfin chaque dosage était accompagné d'un essai à blanc.

- METHODE de POWELL-WHITTAKER -

L'appareil est identique, de même que la prise d'essai, mais on ne met dans le ballon que 70 cc. d'acide sans sel.

La distillation s'effectue par portions de 15 cc. en 5 min. On ne redistille pas. On distille au total, comme dans le cas précédent, 350 cc. dont on prélève 100 cc. que l'on verse dans un erlenmeyer de 500 cc. avec 20 cc. de bromure bromate N/10. On bouche hermétiquement et laisse reposer une heure à l'obscurité. Ce temps écoulé, on ajoute 10 cc. d'une solution de IK à 100 g/l, laisse reposer 5 min. environ et titre avec une solution de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10. On effectue toujours un essai à blanc.

-- CALCUL DES RESULTATS --

Soit n le nombre de cc. d'hyposulfite versés pour l'essai réel et n' le nombre de cc. versés pour l'essai à blanc, la quantité de furfurol présente dans les 100 cc. utilisés est dans les deux cas: *en grammes*

$$\# (n' - n) \times 0,00024.$$

Une simple règle de trois donne la quantité totale de furfurol fournie. Dans le cas de la méthode KULLGREEN-TYDEN, ajouter 3,1 % pour tenir compte de la destruction de furfurol lors de la deuxième distillation.

- T A B L E A U III -

Nom du bois	Furfurol %	Nom du bois	Furfurol %
Abalé	10,80	Lo	10,3
Adjouaba	12,80	Lonlaviol	11,50
Afo	8,30	Mélegba	8,15
Aiélé	11,45	Movingui	8,10
Ako	12,40	Niangon	10,30
Assas	8,55	Oboto	9,60
Avodiré	8,75	Okoumé	9,70
Avomé	7,05	Olon	8,60
Ayous	12,00	Osizale	13,10
Azobé	9,10	Ossol	10,50
Ba	14,40	Quotera	10,30
Bilinga	10,30	Ozigo	9,35
Bodioa	7,10	Padouk	6,60
Bossé	10,80	Palétuvier	14,60
Coula	8,25	Parasolier	11,90
Dabéma	12,50	Potopoto	12,30
Dibétou	10,05	Rikio	8,60
Difou	12,60	Samba	9,70
Dina	6,30	Sipo	9,30
Doussié	7,65	Sougué	9,60
Ebiara	10,70	Tali clair	11,40
El	8,80	Tali foncé	7,60
Emien	8,90	Teul	9,20
Essessang	11,10	Walébé	11,20
Etimoé	10,80		
Ezelfou	9,20		
Fraké	9,50		
Framiré	8,90		
Iroko	9,50		
Kissafoukala	10,00		
Kotibé	8,80	Pin	6,10
Kroma	8,30	Tremble	15,10

III

- DOSAGE DE LA CELLULOSE -

Nous avons vu que pour le dosage des pentosanes de nombreuses méthodes avaient été proposées, peu d'entre elles cependant avaient acquis une réelle importance. En ce qui concerne le dosage de la cellulose, nous sommes hélas encore bien plus éloignés de la standardisation.

Celle-ci paraît d'ailleurs impossible de façon absolue, chaque industrie (papeterie, soie artificielle, nitrocellulose, hydrolyse) attribuant au terme "cellulose" une valeur différente. La standardisation ne peut donc se faire que dans le cadre d'une industrie déterminée.

Nous essaierons donc de choisir, parmi les nombreuses méthodes proposées, celle qui convient le mieux à l'industrie de l'hydrolyse.

SIEBER a classé les méthodes de dosage de la cellulose en 5 grands groupes.

Le premier qui comprend les méthodes de WEENDER, TOMULA-PURANEN (46) et KÖNIG (47), vise plutôt à obtenir des fibres enrichies que de la cellulose à proprement parler et s'applique moins au bois qu'aux pailles et aux fourrages.

La méthode de KLASON (48) (deuxième groupe) est très particulière, elle s'applique presque exclusivement au pin, elle est empirique et destinée plus spécialement à la papeterie.

Le troisième groupe, constitué par la méthode de JAYME-SCHORNING (49), pousse l'attaque trop loin et ne dose que l' α -cellulose.

Dans le cinquième groupe sont classées les méthodes de dosage de la "substance squelette" (50, 51) c'est-à-dire de l'ensemble des polysaccharides. Bien que donnant d'excellents résultats et des produits peu ou point altérés, ces méthodes ne nous conviennent pas car elles ne sont pas pratiques (temps et coût des réactifs prohibitifs).

Restent donc les méthodes du 4ème groupe qui, elles, se proposent de doser la cellulose "vraie".

Mais d'abord, qu'est-ce que la cellulose "vraie"? Doit-on rejeter comme non cellulose les glucosanes de poids moléculaire trop faible qui sont éliminés par lavage à la soude? Doit-on au contraire compter comme faisant partie intégrante de la cellulose les pentosanes (53, 54) et mannanes énergiquement retenus et dont aucune méthode connue jusqu'à ce jour n'arrive à débarrasser la fibre sans l'attaquer profondément?

Nous ne nous lancerons pas dans ces discussions dogmatiques. Pour nous, comme nous l'avons dit au début de ce travail, nous avons appelé conventionnellement cellulose "vraie" le produit idéal capable de fournir par hydrolyse, l'ensemble des sucres fermentescibles engendrés par l'hydrolyse du bois et uniquement ceux-ci.

Comme dans toutes les celluloses obtenues expérimentalement, il reste des proportions plus ou moins fortes de pentosanes, il faudra, pour obtenir la cellulose "vraie", en déterminer le montant et le déduire du résultat expérimental. Certains auteurs ont prétendu atteindre directement ce but en multipliant la cellulose brute par un coefficient constant

pour une méthode de dosage donnée et un type de bois(52): ceci impliquerait que le pourcentage de pentosanes retenus par cette cellulose soit constant, hypothèse qui est absolument infirmée par les faits. Dans tous les cas, le dosage des pentosanes sur la cellulose brute est indispensable.

Nous ne passerons pas en revue toutes les méthodes proposées dans le 4^o groupe de SIEBER (voir bib.)(45,53 à 62). Nous avons retenu particulièrement les deux types les plus commodes et les plus couramment employés: la méthode au chlore de CROSS-BEVAN (variante SIEBER-WALTER) et la méthode à l'acide nitrique alcoolique de KURSCHNER-HOFER. SIEBER préconise, également la méthode NORMANN et JENKINS, mais, outre que toutes les critiques que nous adresserons à la méthode de SIEBER-WALTER lui sont applicables, le grand nombre de transvasements qu'elle exige entraîne des risques de pertes non négligeables.

La méthode de CROSS-BEVAN a fait l'objet d'un grand nombre de travaux.

L'action du chlore, dans la méthode originale, était primitivement précédée d'une extraction par une lessive de soude diluée à l'ébullition qui décapait la fibre et facilitait l'action des réactifs. Il a été reconnu plus tard que cette extraction présentait plus d'inconvénients que d'avantages car l'action de la soude était trop énergique et la cellulose était attaquée; de même pour l'acide acétique préconisé par JOHNSON et HOVEY.

Le nombre de chlorurations à effectuer a aussi fait l'objet d'un grand nombre de discussions. Ce défaut est d'ailleurs inhérent à toutes les méthodes de dosage de la cellulose, car le seul critère de pureté du produit obtenu est sa blancheur ou l'absence de coloration des liqueurs de lavage.

Il est de plus, difficile de concilier les deux exigences:

- obtention d'une cellulose pure,
- obtention d'une cellulose non dégradée,

car tout réactif agit en même temps aussi bien sur la cellulose que sur les substances d'accompagnement, les vitesses de réaction étant seulement très différentes.

Cette difficulté est d'autant plus grande d'ailleurs, que la sciure est plus hétérogène, la cellulose des parties les plus fines étant attaquée avant que les parties les plus grossières soient complètement délignifiées.

La question est encore compliquée dans le cas des méthodes de dosage à deux réactifs (l'un de transformation de la lignine, l'autre de dissolution du composé formé) par le fait que le produit de transformation de la lignine superficielle protège la lignine des couches profondes, il faut l'éliminer pour pouvoir continuer l'attaque qui procède donc par couches successives. Ainsi donc, dans ce cas, même si on a affaire à une sciure homogène, si les grains en sont gros, la cellulose libérée en surface sera attaquée avant que le centre des particules ne soit parfaitement délignifié, mais plus la finesse du matériau est grande, plus grande est la perte de charge à la traversée de la couche de sciure et la circulation des réactifs devient difficile. On est amené ainsi à un compromis et on utilise en pratique un échantillon de finesse moyenne, passant au tamis DIN 20 et retenu par le tamis DIN 30 (5,6). Nous avons dit au paragraphe Echantillonnage ce que nous pensions de ce classement.

Certains auteurs ont essayé aussi de se rapprocher de l'attaque en continu en soumettant la prise d'essai à un grand nombre de chlorurations et de lavages rapides. La durée totale de la réaction a pu être ainsi notablement abrégée, la cellulose obtenue étant de meilleure qualité (57). On pourrait objecter que l'augmentation du nombre de traitements augmentera également le nombre de transvasements donc les risques d'erreur, mais SIEBER et WALTER ont paré à ce danger en effectuant toutes les opérations dans le creuset où se fait la pesée.

Cet inconvénient est très fortement atténué dans le cas des méthodes à un seul réactif (Einstoff-~~verfahren~~ de SCHMIDT et KURSCHNER) car la vitesse d'attaque au coeur des particules n'est plus conditionnée que par la vitesse de mouillage du bois.

On arrive ainsi à la conclusion, en apparence paradoxale que l'hétérogénéité de la sciure ne serait pas défavorable. En effet, les particules les plus fines étant également les plus denses et les plus compactes, leur " gradient d'attaque " serait plus élevé que pour les grosses particules plus facilement mouillables, les temps de délignification complète étant sensiblement égaux.

L'emploi d'acide nitrique concentré dans la méthode de KURSCHNER pourrait faire craindre une hydrolyse ou une nitration de la cellulose, mais, dans les conditions opératoires (milieu alcoolique concentré) ces réactions parasites ne se produisent guère. Il est hors de doute cependant que la cellulose est légèrement dégradée (dépolymérisation et oxydation) et que cette méthode ne pourrait servir pour un dosage ultérieur de l' α -cellulose, mais contrairement aux affirmations de REID et LYNCH (63) les résultats en cellulose pure concordent bien avec ceux obtenus par la méthode de SIEBER et WALTER. La variation de poids est en effet trop faible pour causer une erreur sensible et la cellulose ne paraît guère plus oxydée que celle traitée au chlore.

Cette oxydation n'entraîne vraisemblablement pas non plus d'erreur sur le dosage des pentosanes (64,65).

La méthode de KURSCHNER présente par contre des avantages importants. En premier lieu, ceux déjà signalés des méthodes à un seul réactif: nous avons pu ainsi traiter des plaquettes de 1 mm. d'épaisseur et de 1 cm² qui ont été parfaitement délignifiées tout en gardant leur forme et leur structure alors que la méthode de SIEBBER et WALTER ne donnait dans ce cas qu'une délignification tout à fait superficielle.

D'autre part, l'alcool dissolvant les graisses, résines et cires, joue en même temps le rôle d'agent d'extraction. Nous avons en effet vérifié que les résultats de dosages sur bois extrait et sur sciure brute étaient identiques. On a pu ainsi supprimer l'extraction préalable, ce qui élimine une cause d'erreur et abrège considérablement la durée totale du dosage.

Enfin, le pourcentage de pentosanes retenus par la cellulose KURSCHNER est bien plus faible que celui qui reste dans les celluloses brutes obtenues par les autres méthodes, une erreur relative même assez forte sur cette valeur, n'aura donc que peu d'incidence sur le résultat en cellulose vraie, en particulier, le fait d'adopter tel ou tel coefficient pour transformer en pentosanes les résultats obtenus en furfurol n'aura guère d'importance.

A noter également que la méthode est particulièrement simple et que la manipulation d'acide nitrique, même concentré est moins désagréable que celle du chlore.

On recommande malgré tout, d'observer les précautions suivantes :

1°) - ne jamais verser l'alcool dans l'acide nitrique,

2°) - ne jamais verser l'acide dans un récipient encore humide d'alcool, surtout si ce récipient est à col étroit,

3°) - verser l'acide dans le volume total d'alcool correspondant en agitant et en refroidissant.

En observant ces prescriptions nous n'avons jamais eu aucun incident.

- METHODE DE KURSCHNER-HOFER -

Une prise d'essai de 1 g. à 1,5 g. de sciure séchée à 105° jusqu'à poids constant, est placée dans un ballon de 250 cc. surmonté d'un réfrigérant à reflux rodé et additionné de 100 cc. du réactif suivant, fraîchement préparé de la façon indiquée plus haut:

- acide nitrique pur fumant
(48°B au moins) ... 1 vol.,

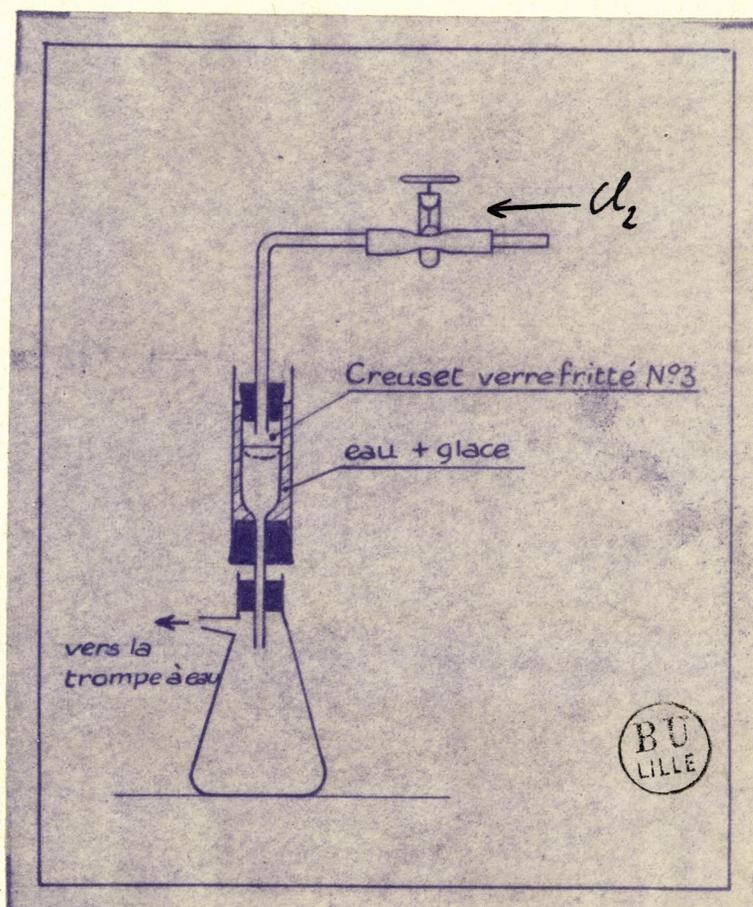
- alcool absolu du commerce 4 vol.,

On porte à l'ébullition pendant 1 heure (ne pas s'inquiéter des soubresauts parfois violents, la masse n'en est que mieux brassée; dans certains cas cependant, il y aura lieu de prendre des précaution pour que des parcelles de cellulose ne soient pas projetées par le haut du réfrigérant). Décanter sur un creuset en verre fritté N° 3, ajouter de nouveau 100 cc. et recommencer.

Après 4 attaques semblables, faire passer sur le creuset la totalité du contenu du ballon, essorer, laver à l'alcool, copieusement à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient pratiquement plus acides et sécher à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant.

- METHODE DE SIEBER-WALTER -

- Schéma de l'appareil -



La prise d'essai est pesée directement dans le creuset. On lave à l'alcool, sèche à la trompe, puis lave à l'eau chaude dont on enlève l'excès à la trompe en prenant soin que l'échantillon forme un lit d'épaisseur uniforme. On attend que le creuset soit bien refroidi et fait passer alors le courant de chlore. (Le chlore provenant d'une bouteille à pression était lavé dans un barboteur à eau).

La première chloruration dure de 3 à 4 min., le gaz passant à la vitesse de 1 à 2 bulles par sec. On coupe ensuite le courant de chlore et lave avec une solution à 1 % de SO_2 puis avec une solution chaude à 3 % de Na_2SO_3 . On laisse quelques minutes en contact en agitant avec une baguette de verre, puis aspire au vide et recommence le lavage jusqu'à ce que la solution passe incolore. On lave alors à l'eau chaude jusqu'à disparition du sulfite, sèche à la trompe et recommence l'alternance chloruration-lavage jusqu'à ce que la solution de sulfite sorte incolore dès le début du lavage; l'échantillon n'est alors plus que légèrement rosé. On élimine par lavage à l'eau chaude, les dernières traces de sulfite, sèche à 105° et pèse.

- T A B L E A U IV -

Nom du bois	cell.brute %	Pentos % de cell. brute	Cell. corrigée
Abalé	44,20	7,15	41,05
	43,40	5,10	41,20
Adjouaba	46,20	6,20	41,40
	47,00	6,65	41,80
Afo	47,40	4,00	45,50
	46,95	2,40	45,80
Aiélé	47,45(49,8) ₆	5,00(7,70)	45,10(46,0)
	47,70(49,8) ₆	5,00(7,15)	45,30(46,3)
Ako	47,35	5,60	44,70
Assas	45,10	4,45	43,10
	45,30	3,85	43,50
Avodiré	44,00	5,35	41,65
=Avomé	42,45	2,40	41,45
	42,65	2,50	41,60
Ayous	44,75	5,80	42,15
	44,10	4,90	41,95
Azobé	40,35	2,95	39,10
	41,15	4,20	39,45
Ba	42,40	7,70	39,15
	42,50	6,80	39,60
Bilinga	44,90	5,45	42,45
	43,95	3,90	42,25
Bodioa	47,10	3,10	45,65
	47,50	2,30	46,45
Bossé	40,05	7,15	37,20
	39,60	6,65	37,00
Coula	41,35	3,50	39,90
	41,35	3,50	39,90

(à suivre).

- T A B L E A U IV - (Suite) -

Nom du bois	Cell. brute %	Pentos % de cell. brute	Cell. corrigée
Dabéma	43,80 41,50	12,10 7,50	38,45 38,40
Dibétou	42,65 41,80	3,45 3,70	41,20 40,25
Difou	33,90	9,90	30,55
+Dina	40,65 39,65	3,45 1,70	39,35 38,95
Doussié	34,00 33,25	4,80 2,20	32,35 32,50
Ebiara	38,00 38,15	3,50 4,05	36,60 36,60
El	41,95 41,90	2,70 3,50	40,80 40,45
Emien	45,50	1,80	44,70
Essessang	44,10 39,85	7,05 6,10	41,05 41,55
Etimoeé	38,30 44,25	4,90 7,50	36,45 36,85
Ezelfou	44,10 44,60	5,35 5,20	41,70 42,20
Fraké	43,40 42,30	3,60 2,90	41,85 41,10
Framiré	41,50(41,2) ₇ 41,60(42,6) ₆	4,80(8,00) 4,15(7,40)	39,60(37,9) 39,85(39,5)
Iroko	42,10 44,30(50,1) ₇	5,50 9,80(14,70)	39,80 39,95(38,1)
Kissafoukala	41,75 41,10	4,30 2,65	40,00 39,90

(à suivre)....

- T A B L E A U IV (suite) -

Nom du bois	Cell. brute %	Pentos % de cell. brute	Cell. corrigée
Kotibé	38,95	2,70	37,70
	39,80	4,50	38,00
Kroma	48,15	4,55	45,95
	47,10	2,75	45,80
Lo	48,20	5,50	45,50
	46,60	5,50	44,00
Lonlaviol	38,40	6,20	36,05
	39,90	6,70	37,25
Mélegba	44,30	4,80	42,20
Movingui	45,75	4,30	43,80
Niangon	47,40	6,40	44,40
	46,30	2,95	44,95
Oboto	38,90	2,90	37,70
	40,35	6,70	37,65
Okoumé	53,20	4,50	50,80
	51,70	2,40	50,40
Olon	47,90	4,60	45,70
	$\left. \begin{matrix} 49,9 \\ 51,4 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} 5 \\ 7 \end{matrix}$		
Osizale	50,10	9,30	45,50
	48,30	6,90	45,00
Ossol	43,85	2,80	42,60
	43,85	4,45	41,90
Ouotera	46,75	6,50	44,40
	47,00	6,90	44,30
Ozigo	45,45	4,30	43,50
	45,20	3,40	43,65
Padouk	42,90	4,00	41,20
	42,55	2,85	41,30

(à suivre).

- T A B L E A U IV - (Suite) -

Nom du bois	Cell.brute %	Pentos % de cell. brute	Cell. corrigée
Palétuvier	46,10(59,5) ₆	8,00(17,9)	42,45(48,9) _≠
	46,80(59,4) ₆	9,00(17,9)	42,60(48,7)
Parasolier	50,35	5,35	47,65
	50,10	5,00	47,60
Potopoto	39,80	6,80	37,10
	41,00	7,60	37,90
Rikio	45,45	3,70	43,75
	46,55	6,45	43,55
Samba	41,60	4,95	39,10
Sipo	37,60	5,75	35,70
+Sougué	49,85	5,10	47,30
	50,60	5,50	47,80
Tali clair	43,60	4,70	41,60
Tali foncé	49,00	7,05	45,55
	47,40	3,80	45,55
Teul	43,80	7,60	40,50
	42,15	5,10	40,00
Walébé	49,05	7,40	45,40
	49,00	8,10	45,10
Pin	46,90	4,40	44,80
	45,90	4,40	43,80
Tremble	49,25	6,05	46,30
	49,25	6,05	46,30

+ Présence probable d'environ 1 % de silice.

≠ Les celluloses SIEBER et WALTER du palétuvier contenaient encore un peu de lignine; les valeurs obtenues après correction étaient : 46,1 - 45,9.

N.B.- Les chiffres donnés entre parenthèses correspondent à des dosages suivant SIEBER-WALTER, l'indice exprime le nombre des attaques.

IV

- DOSAGE DE LA LIGNINE -

Nous n'avons pas dosé la lignine proprement dite, mais le résidu de l'attaque chlorhydrique qui a fait passer en solution le pourcentage de sciure le plus élevé, c'est-à-dire ce que nous appelons "la lignine Bergius".

Cette valeur est indispensable pour le calcul d'une unité d'hydrolyse, car la lignine ainsi obtenue, après lavage pour éliminer l'acide sera comprimée en briquettes et servira de combustible. Il suffira d'admettre pour ce produit un pouvoir calorifique moyen pour savoir à quelle quantité de combustible d'appoint on devra faire appel. A signaler que pour cet usage la lignine chlorhydrique est préférable, car, comme nous le verrons plus loin, elle retient moins l'acide.

Cependant, si nous n'avons pas pratiqué nous même de véritables dosages de lignine, l'expérience que nous avons acquise nous permet de discuter utilement des méthodes utilisées dans ce but.

On a proposé:

- 1° des méthodes directes (mise en solution de tout ce qui n'est pas lignine et pesée du résidu);
- 2° des méthodes indirectes (mesure de la quantité de chlore fixée par le bois dosage des méthoxyles etc..).

Ces dernières sont plutôt, à mon avis, des indices que des méthodes de dosage à proprement parler.

Il me semble en effet difficile de "doser" une substance dont on ne connaît pas même la formule brute par titrage de tel groupement fonctionnel ou par détermination d'un degré d'insaturation.

Ici, d'ailleurs, plus sûrement encore que dans le cas de la cellulose, on n'a pas affaire à une espèce chimique définie, mais à plusieurs, associées de façon quelconque, puisque l'on a trouvé pour des lignines de provenance différente, mais isolées de la même manière, des compositions chimiques différentes (teneurs en méthoxyles en particulier) (67,68).

HILPERT(69) a été jusqu'à contester l'existence même de la lignine, il prétend qu'elle résulterait de l'action brutale des acides concentrés utilisés pour l'hydrolyse de la cellulose sur des anhydrides de glucose. En opérant vers -10° , il aurait obtenu en effet des résultats ne dépassant pas 15 à 20 % des valeurs habituelles. Ces résultats n'ont pas été confirmés. En ce qui nous concerne, que nous ayons effectué nos attaques à 20° ou à 0° nous n'avons guère trouvé de différence ni dans la quantité du résidu ni dans son aspect.

Après cette parenthèse destinée à montrer à quel point nos connaissances sur la lignine sont encore vagues, abordons les méthodes de dosage direct.

Nous ne ferons que signaler les méthodes utilisant des mélanges d'acides qui sont peu employées (70,71). La méthode à l'acide fluorhydrique (72) semble excellente, malheureusement l'appareillage en métal précieux qu'elle exige n'est pas à la portée d'un laboratoire ordinaire.

.....

Les deux types de méthodes les plus courants, utilisent, soit l'acide chlorhydrique (type WILLSTATTER), soit l'acide sulfurique (type KLASON).

Précisons que: aucune de ces méthodes ne semble nous permettre d'obtenir "la" ou même "les" lignines vraies en nature (75), mais simplement en poids. En effet les lignines expérimentales sont toujours plus ou moins altérées par le réactif (transposition, cracking?)(73 bis).

Dans tous les cas, le bois doit être préalablement extrait, mais la plupart des solvants usuels dissoudraient également des proportions plus ou moins importantes de lignine. Après de nombreuses discussions, on a retenu comme satisfaisants l'éther, le benzène et l'acétone.

Extrayons donc notre bois, au Soxhlet par exemple, jusqu'à ce que le liquide qui siphonne soit incolore. Si, après séchage nous soumettons de nouveau à l'extraction le bois ainsi traité, le liquide se colore de nouveau.

Le phénomène est particulièrement net avec l'alcool, il est encore sensible cependant avec l'acétone et le benzène. Il s'observe avec le bois séché à l'air, mais il est d'autant plus intense que le séchage a été effectué à plus haute température. Celle-ci a donc, semble-t-il, une action opposée à celle qui a été signalée par SCHWALBE pour les extraits.

A quel moment doit-on donc arrêter l'extraction? Nous retombons de nouveau sur l'arbitraire. On admet généralement qu'une extraction unique de 4 à 6 h. est suffisante.

.....

Examinons maintenant l'attaque du bois par les acides.

Nous nous étendrons peu sur les méthodes à l'acide chlorhydrique (74 à 77) puisque nous allons étudier en détail dans la deuxième partie de ce travail l'action de cet acide. Nous nous bornerons à signaler que le mouillage du bois par l'acide concentré dégage beaucoup de chaleur, il faudra donc opérer à froid, surtout si on traite le bois par un courant d'acide gazeux car à la chaleur de mouillage (84) s'ajoute ici la chaleur de dissolution. Il semble d'ailleurs difficile dans ce dernier cas, quelles que soient les précautions prises, d'éviter les échauffements locaux.

Si la température s'élève, le glucose, aussitôt formé, est détruit avec production d'acide lévulique et de matières humiques qui fausseront les résultats.

L'hydrolyse de la cellulose et la destruction des sucres s'effectuent de façon parallèle et toute modification qui aide une réaction, aide également l'autre ce qui fait qu'il est assez difficile de fixer de façon précise les conditions de concentration, de température et de temps de contact correspondant au minimum fugitif de la courbe des résidus d'attaque. Comme nous le verrons plus loin, ces conditions semblent varier pour chaque bois.

Ajoutons encore qu'il y a des cas où l'acide chlorhydrique, même à 43 % en poids, à quelque température que ce soit, semble incapable de fournir des résultats corrects pour la lignine. Si la température est trop basse, l'action de l'acide n'est pas suffisamment énergique et si elle est trop élevée, il y a destruction des sucres fragiles avant que l'hydrolyse des polysaccharides soit complète.

HAGGLUND(78) a déjà signalé qu'il avait obtenu de l'arabinose par attaque sulfurique d'une lignine chlorhydrique. De notre côté nous avons trouvé plusieurs bois qui, malgré tous nos efforts, n'ont jamais pu nous fournir par attaque chlorhydrique autant de sucres fermentescibles qu'on n'en pouvait attendre d'après le résultat du dosage de la cellulose, la différence s'élevait dans certains cas jusqu'à 8 % du poids du bois.

L'acide sulfurique est le plus employé (79, 80, 81). Contrairement à ce que l'on pourrait croire, son action est plus douce et plus progressive.

L'acide agit en effet en deux temps:

- 1°) peptisation de la cellulose,
- 2°) hydrolyse proprement dite.

C'est cette deuxième étape qui s'effectue plus doucement avec l'acide sulfurique qu'avec l'acide chlorhydrique. Il y a bien un inconvénient, c'est que, si le temps de contact n'a pas été suffisant, il précipite à la dilution des flocons blancs qui ne se redissoudront pas à l'ébullition mais comme la destruction des sucres est semblablement ralentie, on peut fixer avec une marge de sécurité plus grande les normes d'une attaque standard.

L'inconvénient principal de l'acide sulfurique est qu'il est énergiquement adsorbé par la lignine et qu'il est pratiquement impossible de l'éliminer complètement par lavage.

Von EULER qui a fait une étude critique du dosage de la lignine par l'acide sulfurique (82) est arrivé aux conclusions suivantes: Les résultats obtenus pèchent par défaut du fait de la dissolution d'une petite fraction de la lignine par les solvants d'extraction et de l'élimination d'une partie des groupes méthoxyles et acétyles, et par excès du fait de la présence d'acide adsorbé et de cendres. Dans l'ensemble, sauf présence d'une quantité excessive de cendres, ces corrections s'annulent.

La méthode à l'acide sulfurique semble donc la meilleure. A signaler toutefois que la concentration de 64 % parfois préconisée s'est révélée insuffisante dans le cas des bois difficilement hydrolysables dont nous avons parlé plus haut.

- T A B L E A U V -

Nom du bois	Lignine Bergius	Nom du bois	Lignine Bergius
Abalé	36,00	Niangon	38,20
Adjouaba	29,80	Oboto	41,60
Aiéélé	29,20	Okoumé	28,60
Ako	33,00	Olon	32,00
Assas	35,20	Osizale	25,20
Avodiré	39,60	Quotera	32,20
Ayous	34,60	Palétuvier	25,00
Azobé	44,60	Parasolier	30,10
Ba	27,20	Potopoto	34,80
Bilinga	40,40	Rikio	37,80
Bossé	38,60	o Samba	38,20
Coula	40,10	Sipo	40,00
Dabéma	36,20	x Sougué	35,20
Dibétou	34,60	Tali clair	36,80
Difou	47,00	Tali foncé	37,40
Emien	39,00	Teul	36,40
Etimoé	37,60	Walébé	25,80
o Fraké	40,60		
Framiré	40,00		
o Iroko	39,00		
Kroma	36,20		
Lo	33,00		
Mélegba	40,00	Pin	34,60
o Movingui	40,30	Tremble	21,00

x - Lignine un peu trop élevée par suite de la présence de silice dans le bois.

o - Lignine trop élevée: saccharification incomplète.

Pour vérifier la valeur de nos méthodes d'analyse nous avons effectué le calcul suivant :

Si nos méthodes d'analyse sont bonnes et si nous avons bien réussi chaque fois à isoler convenablement le constituant du bois que nous voulions séparer, nous devons, en additionnant les pourcentages d'extrait, de pentosanes non extraits (calculés en multipliant le furfurool sur sciure extraite % de sciure primitive par le coefficient de KULLGREEN-TYDEN: 1,70) de cellulose vraie et de lignine BERGIUS, trouver un nombre peu différent de 100.

Le calcul effectué sur 14 bois pris au hasard, a donné les résultats suivants:

Bois	Abalé	Bossé	Bilinga	Coula	Dabéma
Extrait %	4,2	6,2	5,9	8,5	13,6
Pent. %	17,4	16,25	12,75	12,25	13,6
Cell. %	45,7	37,1	42,35	39,9	38,4
Lign. %	36,0	38,6	40,4	40,1	36,2
Total	103,3	98,15	101,4	100,75	101,8

Bois	Difou	Emien	Etimoé	Framiré	Iroko
Extrait %	17,2	5,0	7,8	14,75	17,5
Pent. %	16,3	10,0	15,65	9,5	13,1
Cell. %	30,55	44,7	36,65	39,7	39,9
Lign. %	47,0	39,0	37,6	40,0	39,0
Total	110,05	98,7	97,7	103,95	109,5

Bois	Lo	Mélegba	Movingui	Niangon
Extrait %	4,5	5,4	10,1	6,7
Pent. %	15,7	12,1	10,7	10,7
Cell. %	44,0	42,2	43,8	44,7
Lign. %	33,0	40,0	40,3	38,2
Total	97,2	99,7	104,9	100,3

Mais il faut noter que les chiffres trouvés sont certainement trop forts pour le difou, l'iroko et le movingui dont on n'a pu obtenir l'hydrolyse complète. Si pour ces bois nous remplaçons la cellulose % par le produit: (sucres ferm. max. % X 0,9), nous obtenons:

- au lieu de 110,05 103,9,
- au lieu de 109,5 102,3,
- au lieu de 104,9 100,25,

ce qui nous donne pour les 14 bois la moyenne de 100,74.

Ce chiffre peut paraître un peu élevé si on songe aux pertes inévitables en cours de manipulations, mais il ne faut pas oublier que nos lignines n'étaient pas décolorées.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1) VON EULER - Cell. Chem. 4, I, (1923),
- 2) RITTER - Ind. Engng. Chem. 17, 1194, (1925),
- 3) RITTER, FLECK - Ind. Engng. Chem. 15, 1055, (1923),
- 4) MAHOOD, CABLE - Ind. Engng. Chem. 14, 933, (1922),
- 5) - d° - - Ind. Engng. Chem. 12, 873, (1920),
- 6) SIEBER - Die chemischen-technischen
Untersuchungs Methoden der
Zellstoff und papier industrie,
(Berlin 1943),

- 6 bis) SAEMAN - Rapport transmis par le Forest
Produits Laboratory. Kinetics of
the hydrolysis of wood and the
decomposition of sugars in dilute
acid at high temperatures,

- 7) SCHORGER - The chemistry of cellulose and
wood (New-York 1926),
- 8) CROSS, BEVAN - Cellulose 266, 244, (1903),
- 9) DEAN, TOWER - J. Amer. Chem. Soc. 29, 1121,
(1907),

- 10) SIEBER, WALTER- Pap. fab. II, 1179, (1913),
- 11) JOHNSON, HOVEY- Paper 23, 40, (1918),
- 12) DORE - Ind. Engng. Chem. 11, 556, (1919),
- 13) HAWLEY, WISE - La Chimie du bois. Trad. franc.
(DUNOD),

- 14) LAUER, YOUNTZ - Paper trade 61, 96 TS 38 (1933),
- 15) SCHWALBE,
SCHULZ - Ztsch. für ang. chem. 1, 125
(1928),

- 16) DORE - Ind. Engng. Chem. 12, 476, (1920),
- 17) SCHORGER - Ind. Engng. Chem. 9, 561, (1917),
- 18) RUSSEL, MAAS,
CAMPBELL - Chem. Ztrbl. 26, 5080, (1937),

- 19) SCHMIDT,
GRAUMANN - Ber, 54, 1860, (1921),
- 20) WINTERSTEIN - Z. phys. Chem. 17, 393, (1873),
- 21) RENKER - Bestimmungsmethoden der Cellulose
(1910),

- BIBLIOGRAPHIE - (Suite)-

- 22) BERTRAND - Ann. Ferm. II, 513, (1936),
- 23) DORE - Ind. Engng. Chem. 12, 984, (1920),
- 24) -d°- - The methods of cellulose
chemistry,
- 25) -d°- - Ind. Engng. Chem. 12, 264, (1920)
- 26) KULLGREEN,
TYDEN - Ing Vetensk. Acad. Handl, 94,
(1929),
- 27) GIERISCH - Cell. Chem. 6, 61 et 81, (1925),
- 28) JAYME,
SARTEN - Naturwis, 28, 822, (1940),
- 29) - d° - - Biochem. Ztg. 308, 109, (1941),
- 30) - d° - - - d° - 310, 1, (1942),
- 31) - d° - - Ber. 71, B-1962, (1938),
- 32) ADAMS,
CASTAGNE - Chem. abst. 42, 5448, (1948),
- 33) PERVIER,
GORTNER - Ind. Engng. Chem. 15, 1167, (1923),
- 34) TOLLENS,
CHALMOT - Ber. 24, 3579, (1891),
- 35) VON JOLLES - Ber. 39, 96, (1906),
- 36) HEUSER - J. prakt. Chem. 103, 69, (1921),
- 37) POWELL,
WHITTAKER - J. soc. Chem. Ind. 43, 35, (1924),
- 38) TOLLENS,
BODDENER - J. Landw. 58, 232, (1910),
- 39) GRUND - Z. phys. Chem. 35, 111, (1902),
- 40) KLINGSTEDT - Z. anal. Chem. 66, 129, (1925),
- 41) LECHNER,
ILLIG - Z. spirit. Ind. 62, 12, (1939),
- 42) TESTONI - Chem. Ztrblt. II, 865, (1918),
- 43) - d° - - Staz. perm. Agrar. Ital. 50, 97,
(1917),
- 44) PERVIER,
GORTNER - Ind. Engng. Chem. 15, 1255, (1923),
- 45) HESS - Die Chemie der Zellulose und ihrer
Begleiter, (Leipzig 1928),
- 46) TOMULA,
PURANEN - Suomen Kemist. Acta. chemica
fennica 8-9, (Octobre 1930),
- 47) KONIG - Inters. Landw. und gew. wicht.
Stoffe 1, 387,
- 48) KLASON - Kongress für angew. Chem. (1903),

- BIBLIOGRAPHIE - (Suite) -

- 49) JAYME,
SCHORNING - Papier fab. 26, 235, (1938),
- 50) SCHMIDT,
GRAUMANN - Ber. 54, 1861 (1921),
- 51) VAN BECKUM,
RITTER - Paper trade j. 65, 104 TS 277,
(1937),
- 52) RITTER, FLECK - Ind. Engng. Chem. 14, 1050, (1922),
- 53) SCHMIDT,
JANDEBEUR,
MEINEL - Cell. Chem. 11, 73, (1930),
- 54) SCHMIDT,
VANDEBERN,
YUANG CHI TANG- Cell. Chem. 12, 201, (1931),
- 55) CROSS, BEVAN - Cellulose p 95 et 195,
- 56) KURSCHNER,
HOFER - Chem. Ztg. 55, 161 et 182, (1941),
- 57) RITTER - Ind. Engng. Chem. 16, 947, (1924),
- 58) SIEBER, WALTER- Papier fab. II, 1179, (1913),
- 59) BERTRAND - Ann. Ferm. 1, 590, (1936),
- 60) ZEISEL,
STRITARD - Ber. 36, 1252, (1902),
- 61) SCHULZE - Chem. Zerbld. 321, (1857),
- 62) KOLB,
SCHOLLER - Cell. Chem. 4, 37, (1923),
- 63) REID, LYNCH - Chem. Ztrblt, II, 2870, (1938),
- 64) KLINGSTEDT - Zell. und Papier 8, 471, (1928),
- 65) ISAO. SCHIMODA- Chem. ztrblt 5080, (1937),
- 66) HEUSER, MERLAU- Cell. Chem. 1, 101, (1923),
- 67) SCHWALBE,
BECKER - Zeit. für Angew. Chem. 229, (1919),
- 68) RITTER - Ind. Engng. Chem. 15, 1264, (1923),
- 69) HILPERT - Cell. Chem. 13, 92, (1935),
- 70) KALB - Klein Handbuch p 190,
- 71) URBAN - Cell. Chem. 7, 73. (1926),
- 72) WIECHERT - Cell. Chem. 18, 57, (1940),
- 73) SCHUTZ, SARTEN- Cell. Chem. 22, 1. (1944),
- 73 bis) MULLER - Chem. Ber. 81, 97, (1948),
- 74) WILLSTATTER,
ZECHMEISTER - Ber. 45 4201, (1913),
- 75) KRULL - Versuche über Verzuckerung der
Zellulose-Thèse-Dantzig 1916,

- BIBLIOGRAPHIE - (Suite) -

- 76) DORE - Ind. Engng. Chem. 12, 984, (1920),
- 77) KONIG, RUMP - Z. Unters. Nahrungs-und Genussmittel, 28, 177, (1914),
- 78) HAGGLUND - Cell. Chem. 84, 73, (1923),
- 79) KLASON - Ber. der Hauptsammlung der Verein der Papier und Zellstoff Chemiker (1908), p 52,
- 80) SCHWALBE - Papier fab. II, 174, (1925).
- 81) NOLL, HOLDER- Papier fab. 29, 485, (1931),
- 82) VON EULER - Cell. Chem. 4, I, (1923),
- 83) GRAHAM et
KURTH - Ind. Engng. Chem. 41, 409-14 (1949),
- 84) Chem. Ztblt. II, 16, 2917,
- 85) SAVARD,
LECLERCQ,
REYGRABELLET- L'Agronomie Tropicale 2, 170-9 (1947),

En ce qui concerne les différentes méthodes de dosage des pentosanes, de la cellulose et de la lignine, nous n'avons donné ici que les références des principaux types de méthodes et uniquement les méthodes originales. Pour les variantes et les méthodes secondaires, on pourra se reporter utilement à l'abondante bibliographie du traité de M. LEVY HULOT: " L'ANALYSE IMMEDIATE DES BOIS " (MASSON éditeur 1946) prendre garde cependant que plusieurs références sont erronées.

- Deuxième Partie -

- ETUDE DE L'HYDROLYSE AU LABORATOIRE -

I

- METHODES D'ANALYSE DES JUS -

Sucres totaux.-

Nous les avons dosés par la méthode de M.G. BERTRAND. Cette méthode est bien connue et nous ne ferons qu'en rappeler le principe.

On neutralise à la phtaléine 5 cc. de jus dans un erlenmeyer de 100 cc., on ajoute 20 cc de li-
queur cuprotartrique préparée au moment de l'emploi,
chauffe 3 minutes à l'ébullition, filtre sur amiante
et lave par décantation. L'oxyde cuivreux formé est
redissout par une solution sulfurique de sulfate fer-
rique; on dose par manganimétrie le sulfate ferreux
formé. Les résultats sont exprimés en glucose.

Il va sans dire que l'on dose ainsi cepen-
dant, non seulement le glucose, mais tous les hexoses,
les pentoses, le furfurol et l'acide formique éven-
tuellement présents.

Furfurol.-

Il ne faut pas perdre de vue que le but de
cette étude était avant tout pratique, on ne s'étonne-
ra donc pas que nous ayons utilisé pour la détermina-
tion du furfurol un acide technique (identique à l'aci-
de d'hydrolyse).

50 cc. de jus sucrés étaient remontés à la
concentration de 13,15 % par addition de la quantité
calculée d'acide concentré (environ 20 cc. d'acide

commercial), puis le mélange était distillé suivant la méthode de POWELL-WHITTAKER, Comme on a affaire ici, non à des pentosanes, mais à des pentoses, la distillation n'est poussée que jusqu'à 250 cc. On prélève 100 cc. du distillat auxquels on ajoute 20 cc. d'une solution de bromure-bromate N/10 et laisse reposer 1 h. à l'obscurité. On effectue parallèlement un essai à blanc, au bout d'une heure, on ajoute au contenu des deux erlen-meyers 10 cc. d'une solution à 10 % d'IK; on laisse reposer 5 min. et titre l'iode libéré à l'aide d'une solution d'hyposulfite N/10 de coefficient k.

Soit n et n' les nombres de cc. utilisés respectivement pour l'essai à blanc et pour l'essai réel; le poids de furfurol fourni par 100 g. de sciure sèche sera:

$$(n-n')k \times 0,0024 \times \frac{250}{100} \times \frac{V}{50} \times \frac{100}{p} = 0,012 (n-n')k \frac{v}{p}$$

- ou v est le volume total des jus en cc. (400 dans le cas de l'hydrolyse par HCl conc.),
- ou p est le poids de la prise d'essais en g. (5 dans le cas de l'hydrolyse par HCl conc.),

On a donc dans le cas de l'hydrolyse par HCl concentré :

$$0,96 (n-n') k.$$

Sucres fermentescibles.-

Il serait fort compliqué de déterminer rigoureusement par voie purement chimique la teneur des jus en sucres fermentescibles, nous avons donc convenu d'appeler en première approximation "sucres

fermentescibles %" la quantité:

- * sucres totaux %
- (furfurol % x 1,56 x 1,2)*,
- * Soit: sucres totaux %
- 1,872 furfurol %,

c'est-à-dire que:

- 1)- Nous admettons que l'erreur sur les sucres totaux due au furfurol préformé et à l'acide formique est négligeable aux erreurs d'expérience près.

- 2)- Nous supposons que les hexoses sont tous fermentescibles.

- 3)- Nous utilisons les coefficients théoriques pour passer du furfurol aux pentoses, puis aux hexoses (puisque dans le dosage des sucres totaux, les pentoses ont été comptés en glucose).

Ces hypothèses ne sont évidemment que des approximations assez grossières, mais il se trouve que les erreurs se compensent.

En effet, des essais réels de fermentation de jus d'hydrolyse ont été effectués à l'Institut Pasteur, au laboratoire de M. HEITZMANN. En voici les résultats.

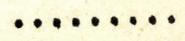
TABLEAU

-
- * - 1,56 est le coefficient de passage théorique du furfurol aux pentoses correspondants.
1,2 est le coefficient de passage des pentoses aux hexoses.

- T A B L E A U -

Bois	Jus	Hexoses	Pentoses en Hexoses	(A)	S. ferment. chimiques	S. ferment- tescibles
Ayous	1	8,3	2,2	1,86	6,10	6,44
-d°-	2	1,66	0,67	0,47	0,99	1,19
Emien	1	10,6	2,34	3,00	8,26	7,60
-d°-	2	3,48	0,64	0,64	2,84	2,88
Abalé		3,05	1,05	0,95	2,00	2,10
Tali		10,20	1,89	1,9	8,31	3,40

(A) teneur en pentoses comptée en hexoses déterminée d'après les sucres encore présents la fermentation terminée.



Conclusions.--

1°) - Les sucres que nous avons appelés fermentescibles sont bien des sucres susceptibles de fournir de l'alcool par fermentation directe.

2°) - Nos prévisions chimiques sont le plus souvent inférieures à la réalité ce qui est rassurant au point de vue technique.

3°) - Ces résultats confirment notre choix du coefficient théorique de passage du furfurool aux pentoses, le coefficient empirique nous conduirait à des valeurs moindres en "fermentescibles chimiques".

Ayant donc déterminé chimiquement les sucres présents dans les jus, nous pourrions désormais, en cas de mauvais rendement en alcool, accuser la fermentation; il n'existe pas de sucres fermentescibles ne méritant pas ce qualificatif (*), il n'y a que des fermentations mal conduites ou des jus toxiques.

Le problème pourra se poser de la purification de certains jus. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

Une autre série d'essais a été effectuée plus tard à MORCENX sur des jus d'hydrolyse BERGIUS, d'un mélange de pin des Landes et de hêtre.

Tous ces jus ont été ajustés à 1 g. de HCl et 14,4 g. de NaCl par litre.

.....

(*) - D'après TOTTINGHAM et GERHARDT, il existerait au contraire des sucres fermentescibles donnant du furfurool! (Ind. Eng. Chem. 16, 139 (1924)).

Voici les résultats:

N°	Red. totaux g/l	Fur- furol g/l	S.	S.	S.	Alcool oc/l	Coef. pas- teur	S. ferm.	S. n" ferm."
			ferm. g/l	res- tant. g/l	dis- paru. g/l			S. dis- paru.	S. restant
A	25,6	2,50	20,9	4,0	21,6	12,5	0,58	0,97	1,17
B	29,1	2,90	23,7	5,2	23,9	13,1	0,55	0,99	1,04
C	38,6	2,15	34,6	4,6	34,0	17,9	0,53	1,02	0,87
D	40,2	3,85	33,0	7,0	33,2	17,8	0,54	1,00	1,03
E	45,4	4,40	37,1	8,1	37,3	21,2	0,57	0,99	1,02
F	47,5	5,35	37,3	10,6	36,9	21,2	0,57	1,01	0,96
G	48,2	4,25	40,3	7,6	40,6	21,9	0,54	0,99	1,07
H	49,4	5,65	38,8	12,1	37,3	20,2	0,54	1,04	0,88
I	51,1	4,55	42,6	9,0	42,1	22,2	0,53	1,01	0,94
J	53,2	5,15	43,6	9,3	43,9	24,0	0,55	0,99	1,03
K	55,2	4,80	46,2	10,5	44,7	24,8	0,56	1,03	0,86
L	57,5	5,90	46,5	11,0	46,5	27,6	0,59	1,00	1,00
M	57,8	5,90	46,7	11,0	46,8	25,6	0,55	1,00	1,01
N	58,0	5,35	48,0	10,5	47,5	28,2	0,60	1,01	0,95
O	60,0	6,95	47,0	14,0	46,0	26,0	0,57	1,02	0,93
P	62,0	6,40	50,0	11,2	50,8	30,2	0,60	1,00	1,07
Q	62,6	6,40	50,6	12,5	50,1	27,6	0,55	1,01	0,96

L'accord entre les sucres "fermentescibles" calculés et les sucres disparus est remarquable; l'erreur maxima est de 4 % et l'erreur moyenne, à peine de 0,5 %.

La quantité de sucres restants étant faible, l'erreur relative est sensible et l'accord entre les sucres "non fermentescibles" calculés et les sucres restant est moins bon, l'erreur maxima atteint 14 %, l'erreur moyenne n'est cependant que de 2 %

.....

La fermentation alcoolique des jus concentrés d'hydrolyse chlorhydrique BERGIUS (obtenus à froid) ne présente aucune difficulté à condition que la teneur en ions Cl ne dépasse pas la valeur adoptée de 1 g./l.

II

- PREHYDROLYSE - -----

Si nous suivons la marche de l'hydrolyse d'un bois, nous constatons dans tous les cas que le rendement en pentoses croît plus vite et passe plus tôt par son maximum que le rendement en hexoses; autrement dit, les courbes qui représentent graphiquement ces résultats sont toujours plus ou moins décalées. D'où l'idée d'essayer, en combinant convenablement les conditions opératoires, de diviser l'hydrolyse en deux phases distinctes, en extrayant dans le 1er temps appelé "préhydrolyse" les pentosanes et éventuellement les hexosanes peu condensés appelés hémicelluloses, sans abaisser sensiblement la teneur en cellulose proprement dite.

La définition de la préhydrolyse est donc liée à celle de la cellulose; ce terme n'aura donc pas exactement le même sens pour un papetier, par exemple, que pour un hydrolyseur, le premier ne s'intéressant guère aux hémicelluloses, tient à sauvegarder la cellulose, en gardant si c'est nécessaire une certaine teneur en pentosanes, le deuxième désirant avant tout éliminer les pentosanes sans perdre trop de cellulose KURSCHNER.

Examinons la préhydrolyse d'abord du point de vue général:

Jusqu'à présent, elle a fait l'objet de plus de rapports et de discussions que d'études pratiques systématiques ou d'applications.

Elle a été étudiée principalement sur les végétaux annuels (1) (pailles, roseaux, etc.) peu lignifiés, comme méthode d'enrichissement des fibres.

Dans le cas où le matériau était destiné à la fabrication de la rayonne, il semble que l'on ait obtenu de bons résultats.

La combinaison d'une préhydrolyse avec une cuisson au sulfite donnerait des jus capables de fournir de l'alcool avec un rendement appréciable (1), mais il semble bien que l'augmentation de la teneur en sucres fermentescibles des jus serait due au fait que la cellulose, sensibilisée par la préhydrolyse, serait plus dégradée lors de la cuisson au sulfite. Ce n'est donc pas la préhydrolyse qui fournit le sucre, mais la cuisson consécutive. Les papetiers répugnent donc à ce mode de traitement qui altère la cellulose.

Pour les matériaux plus lignifiés tels que le bois, la question se complique encore du fait que par traitement à l'autoclave, même par la vapeur d'eau seule, la lignine peut subir des transformations qui la rendent partiellement insoluble dans les solutions bisulfiteuses (2, 3).

.....

Voir aussi: MARPIILLERO Ind. carta I, 89-92, (1947),
MAC GOVERN Pap. Ind., Pap. World
188-90, (1946),
DÜRR Finnish. Paper Tumber J 26,
19-23, 37-40, 49-53 (1944).

Dans ce cas, la préhydrolyse présenterait donc surtout de l'intérêt comme traitement préliminaire à la carbonisation ou à l'hydrolyse.

Dans tous les cas, elle permettrait de séparer, avec une consommation d'acide faible, des sucres susceptibles de fournir du furfurol par concentration des jus ou capables "théoriquement" de servir de nourriture à des levures alimentaires. Je dis bien théoriquement car les jus contiennent, par rapport aux sucres, une forte proportion de substances extractibles du bois (tanins, saponines, etc.) parfois toxiques et une certaine quantité de furfurol préformé et constituant de ce fait un milieu qui ne permet pas toujours une bonne croissance des levures. Dans le cas où la préhydrolyse est suivie d'une hydrolyse proprement dite, cet inconvénient est compensé par le fait que, inversement, les jus d'hydrolyse sont plus purs et plus faciles à faire fermenter; de plus, comme nous l'avons dit plus haut déjà, le bois ainsi traité est en quelque sorte préparé à l'hydrolyse qui s'effectue plus facilement et donne des jus plus concentrés.

Disons tout de suite que, dans ce cas, la préhydrolyse ne peut présenter un réel intérêt que si elle ne porte que sur les seuls pentosanes; avec les bois riches en hexosanes facilement hydrolysables (galactanes et surtout mannanes) tels que les conifères, la proportion de sucres fermentescibles entraînés dans les jus de préhydrolyse serait trop élevée.

Cette réserve faite, la préhydrolyse est-elle réalisable pratiquement?

Il faut avouer que nous n'avons à ce sujet que des renseignements fragmentaires; il s'agit le plus souvent de brevets portant surtout sur la fabrication de cellulose de bois améliorée et qui ne précisent ni les conditions opératoires ni surtout les résultats obtenus.

.....

Par exemple, j'ai pu savoir que l'Usine BERGIUS de MANNHEIM RHEINAN effectue, lorsqu'elle traite du bois de hêtre, une préhydrolyse avec HCl à 2 %, à 120°, ce qui lui donne un jus à 6 % de sucre qu'elle traite séparément et une pulpe qui est séchée dans un trommel avant attaque par l'acide concentré. Dans le cas des cônifères, on effectue directement l'attaque à l'acide concentré (ce qui est, notons-le en passant, en accord avec les prévisions précédentes).

Mais quelle est la durée de l'attaque à 120°? Quels sont les sucres extraits? La documentation que j'ai pu recueillir ne le précise pas.

Nous avons à notre tour effectué quelques essais, non pas dans le but de mettre sur pied un procédé industriel, mais surtout pour étudier le comportement à la préhydrolyse des bois qui étaient à notre disposition.

Comme dans tous nos travaux de laboratoire, nous avons utilisé comme agent d'hydrolyse, l'acide chlorhydrique.

- Influence de la concentration de l'acide -

a) - Action d'un acide concentré
(34-37 % en poids).-

On opère à froid, pendant un temps court; l'attaque primaire est suivie d'une hydrolyse secondaire suivant la technique que nous exposerons au chapitre de l'hydrolyse proprement dite.

Trois bois ont été ainsi traités:

Conditions d'attaque:

- Prise d'essai 5 g. de sciure anhydre,
- Volume d'acide 30 cc.,
- Température 20°,
- Durée du contact ... 2 h.

Acide à 34,3 %		Acidité initiale 12,2 g.		
Bois	Abalé	Emien	Niangon	
Fermentescibles %	8,3	18,3	10,6	
Rendement en furfurol	87,0	58,0	73,0	

Acide à 37,0 %		Acidité initiale 13,2 g.		
Bois	Abalé	Emien	Niangon	
Fermentescibles %	13,4	22,0	15,2	
Rendement en furfurol	100,0	84,0	99,0	

Nous avons appelé rendement le rapport entre le furfurol obtenu à partir des jus de préhydrolyse et le furfurol obtenu à partir du bois x 100.

Il ressort de ces essais que l'élimination des pentosanes est bonne, mais que, même avec l'acide à 34 %, la quantité de sucres fermentescibles entraînés est très sensible. Il ne serait pas avantageux de descendre au dessous de cette concentration car alors l'élimination des pentosanes serait insuffisante.

A noter cependant qu'il ne semble pas y avoir de destruction du furfurool.

En bref, nous pouvons dire que l'acide concentré à froid ne permet pas de séparer de façon suffisamment nette les deux phases de l'hydrolyse.

b) - Nous avons essayé alors l'attaque à l'acide dilué à chaud (5 g. de sciure anhydre, 50 cc. d'acide, chauffage à reflux).

Avec l'acide 0,31 N (1,13 %) on a extrait, après 3 h,50 d'ébullition avec un bois donné, 62 % des pentosanes sans fermentescibles.

Dans les mêmes conditions, avec des acides 0,45 N et 0,61 N (1,64 et 2,23 %) on extrait respectivement 65 et 78 % des pentosanes de ce bois. Avec l'acide 1,02 N (3,72 %), on extrait encore 78 % des pentosanes mais on entraîne aussi une quantité de fermentescibles correspondant à 3 % du bois anhydre. Il est donc prudent de ne pas dépasser cette concentration.

Dans ces conditions (acide 1,02 N) les rendements de la préhydrolyse en fonction du temps sont:

Aiélé:

Aiélé:

- Durées	0 h,15	0 h,40	1 h.	2 h.	3 h.
- Furfurol %	5,8	7,0	7,1	7,8	8,1
- Rendement en furfurol	51	61	62	68	7,1
- Fermentescibles % ...	0,9	1,3	3,0	4,6	6,6

Iroko:

- Durées	0 h,30		1 h.		2 h.
- Furfurol %	4,9		5,6		6,2
- Rendement en furfurol	51		59		65
- Fermentescibles % ...	1,4		2,6		3,1

Okoumé:

- Durées	0 h,15	0 h,30	1 h.	2 h.	3 h.
- Furfurol %	6,1	6,0	6,7	7,1	6,8
- Rendement en furfurol	63	62	69	73	70
- Fermentescibles % ...	0,0	1,9	3,2	4,6	7,9

Pin:

- Durées	0 h,15	0 h,30	1 h.	2 h.	3 h.
- Furfurol %	2,7	2,8	3,4	3,7	3,9
- Rendement en furfurol	44	46	56	61	64
- Fermentescibles % ...	6,3	10,0	11,3	13,3	14,9

.....

Tremble:

- Durées	0 h,30	1 h.	2 h.	3 h.
- Furfurol %	10,5	12,0	12,5	12,4
- Rendement en furfurol .	69	79	83	82
- Fermentescibles %	0,0	0,9	0,9	4,0

Nous constatons une fois de plus que la préhydrolyse ne présente guère d'intérêt dans le cas des cônifères.

Une question se pose: les quantités de pentosanes et d'hexosanes extraites du bois ne sont-elles pas supérieures à celles que l'on pourrait déduire de ces tableaux? En d'autres termes, n'y a-t-il pas de destruction de furfurol ou de sucres au cours de l'ébullition prolongée?

L'expérience montre qu'il y a, en effet, perte en produit furfurogène d'autant plus forte que l'ébullition a été plus longue, même avec un acide très dilué.

Pour l'abalé, par exemple, avec un acide 0,31 N, on a:

- Durées d'attaque	3 h,30	16 h,30
- Furfurol % du bois:		
- dans le bois primitif.....	10,5	10,5
- dans les jus	6,5	6,5
- dans le résidu	3,2	1,2
- perte % du furfurol primitif.	7,6	26,0

.....

Avec l'acide 0,61 N, on perd de même, au bout de 3 h,30: 9,5 % et 10,4 % au bout de 10 h,30. Avec l'acide 1,02 N, on perd déjà 17,1 % au bout de 2 h,30. On aura donc intérêt à limiter autant que possible la durée de la préhydrolyse, par exemple, avec l'acide 1,02 N, on ne dépassera pas 1 h.

On obtient alors:

Bois	Aiélé	Iroko	Okoumé	Pin	Tremble	Emien	Niangon
Fermentescibles entraînés des fermentescibles totaux μ	6,0	5,9	5,7	23,0	1,8	0,6	0,0
Rendement en furfurol	62	59	69	56	83	69	74

Mais une question importante se pose.

On sait que, lorsqu'on attaque un bois par un acide, les rendements en pentoses et en hexoses ne sont jamais quantitatifs, il y a toujours une certaine proportion de sucres transformés en matières humiques qui ne présentent guère d'intérêt au point de vue pratique et considérés comme perdus.

Si maintenant nous opérons l'hydrolyse en deux temps (préhydrolyse, puis hydrolyse proprement dite) les pertes ne sont-elles pas plus élevées?

.....

Pour vérifier si nos craintes étaient fondées, nous avons déterminé le furfurol et les sucres fermentescibles:

- a) Sur les jus d'hydrolyse directe (acide 40-41 %, durée 2 h,30),

- b) Sur les jus de préhydrolyse (acide 1,02 N, durée 1 h.),

- c) Sur les jus d'hydrolyse (dans les mêmes conditions qu'en a) faisant suite à la préhydrolyse.

Les résultats suivants sont rapportés à 100 g. de bois sec.

Bois	Aiélé	Iroko	Okoumé	Tremble
<u>Furfurol:</u>				
(a)	9,4	7,9	7,6	14,4
(b)	7,1	5,6	6,7	11,7
(c)	1,8	2,0	1,7	2,8
<u>Fermentescibles:</u>				
(a)	44,0	30,9	44,6	38,9
(b)	3,0	2,6	3,2	0,9
(c)	44,1	36,6	44,5	38,8

Nous constatons:

- 1) Nos résultats, en ce qui concerne les fermentescibles, semblent tout à fait paradoxaux. En effet, loin d'avoir des pertes en fermentescibles, nous obtenons, avec l'iroko, un rendement jamais atteint par hydrolyse directe.

.....

La seule explication possible de ce fait est, à mon avis, que les sucres appelés "fermentescibles" dans les jus de préhydrolyse de 1 h. avec HCl 1,02 N, ne seraient en fait pour la plupart que des réducteurs divers non furfurogènes (tanins, etc..) qui seraient détruit par l'acide concentré dans une hydrolyse directe.

Le cas particulier de l'iroko, n'est qu'une confirmation de notre affirmation, qu'une préhydrolyse préalable facilite souvent l'hydrolyse ultérieure.

- 2) En ce qui concerne le furfurool, le taux d'extraction par préhydrolyse par rapport aux résultats de l'hydrolyse directe, varie de 71 à 88 % et la perte, de 5,3 à 0 %.

Nous pouvons donc dire que, le pin mis à part, tous les bois que nous avons examinés ici (et comme nous les avons choisis très différents, nous pouvons admettre qu'il en est de même de la majorité des bois coloniaux), se préhydrolysent bien.

Dans la pratique industrielle, on aura intérêt, pour réduire la consommation d'acide, à utiliser un acide plus dilué, à température plus élevée (autoclave), en effectuant des attaques de plus courte durée encore. On aurait peut être aussi avantage à utiliser l'acide sulfurique qui, comme nous l'avons vu à propos du dosage des lignines, est un réactif moins brutal et permettrait une séparation plus nette encore des deux phases de l'hydrolyse (?).

Il est cependant douteux que l'on parvienne à extraire du bois une proportion de pentosanes sensiblement plus forte sans attaquer la cellulose; nous avons vu, en effet, à propos du dosage de la cellulose que celle-ci contient toujours une certaine quantité de pentosanes qui lui sont énergiquement liés.

III

- PROCÉDES D'HYDROLYSE -

Avant de commencer l'étude de l'hydrolyse proprement dite des bois coloniaux, il est bon de passer en revue succinctement les principales méthodes proposées jusqu'à ce jour.

Lorsqu'on parle d'hydrolyse, deux noms viennent immédiatement à l'esprit: BERGIUS et SCHOLLER; les procédés mis au point par ces deux savants sont en effet les seuls à avoir reçu la consécration de l'exploitation à l'échelle industrielle. Nous passerons en revue ensuite les principaux brevets français appliqués parfois dans des installations pilotes.

1 - PROCÉDE BERGIUS.-

Dans sa forme classique, il utilise l'acide chlorhydrique à 40-41 % en poids, à froid, par diffusion continue.

Les variantes proposées sont multiples et tendent principalement à une utilisation optimale et à une récupération aussi aisée que possible de l'acide mis en jeu.

On propose tantôt de l'acide à 37 % (16), ou inversement à 44 % (17), ou bien on conseille l'addition de catalyseur (18), en particulier de l'acide sulfurique qui facilite de plus la récupération de l'acide chlorhydrique (19, 20, 21).

On a suggéré aussi l'apport d'acide gazeux en cours de réaction qui permettrait d'obtenir des jus sucrés plus concentrés (22), ou l'utilisation de l'acide acétique d'hydrolyse qui remplacerait en partie l'acide chlorhydrique (23), signalons également deux procédés qui ont pour but d'accélérer le processus d'hydrolyse en augmentant la vitesse du courant d'acide par rapport au bois (24,25).

Enfin deux brevets concernent des procédés de diffusion continue dans chaque diffuseur (35,36).

Quelques brevets ont trait à des méthodes d'hydrolyse en présence de solvants organiques qui permettraient d'éviter la récupération de l'acide employé par distillation sous vide (26,27,28) qui est toujours le point délicat du procédé (29 à 32). C'est toujours cette méthode cependant qui est utilisée en pratique suivant le principe ancien déjà de "l'évaporation à l'huile" (33,34). Dès le prime-abord en effet, les méthodes à deux liquides paraissent compliquées au point de vue mécanique et de conduite délicate.

La désacidification est enfin complétée par un séchage par pulvérisation dans un cyclone (40).

Si nous examinons l'utilisation des produits d'hydrolyse nous avons, pour les sucres:

1) - L'utilisation sans transformation chimique ultérieure pour l'obtention de sucres purs (37, 38, 39), la fabrication d'aliments pour le bétail qui permet d'utiliser des jus non complètement désacidifiés (il suffit de neutraliser) (41), enfin l'encolage ou autres usages industriels.

2) - La fermentation alcoolique, celle-ci ne consommant qu'une partie des sucres, on a envisagé d'effectuer une pré-hydrolyse qui permettrait à la fois une meilleure fermentation et une valorisation des pentoses, mais dans la pratique, on s'est orienté vers une troisième solution.

3) - La fabrication de levures alimentaires par culture de *Torula Utilis* qui consomme aussi les pentoses.

En ce qui concerne la lignine, on a envisagé d'abord évidemment l'utilisation comme combustible (43), puis la fabrication de charbon actif (44), mais on a trouvé depuis beaucoup d'autres débouchés, en particulier la fabrication des matières plastiques et tout récemment la plastification du caoutchouc.

En résumé, ce procédé convient parfaitement au laboratoire où on travaille à acide perdu car il n'exige pas d'appareillage spécial résistant à la pression; c'est lui que nous utiliserons pour nos études sur l'aptitude à l'hydrolyse comparée des bois coloniaux. Mais, dans la pratique industrielle, cette méthode, malgré les divers perfectionnements apportés, nécessite un appareillage très spécial (tubes de tantale) et très délicat à conduire; il présente un grand intérêt par les rendements élevés obtenus et la rapidité de traitement, mais il n'est viable que dans un pays techniquement très évolué.

2 - PROCÉDE SCHOLLER.-

Il consiste en un traitement du bois par percolation par l'acide sulfurique dilué à des températures variant progressivement de 158 à 195°. En général, on utilise de l'acide à 0,5 % et on effectue 4 percolations.

Toutes les modifications proposées (45 à 49), tendent à extraire aussi vite que possible du percolateur le sucre formé, car aux températures utilisées, celui-ci s'altère rapidement. De toutes façons, les rendements ont tendance à être légèrement moins bons que dans le procédé BERGIUS, par contre, la récupération de l'acide n'est plus nécessaire et toute la partie spéciale de l'usine se réduit aux percolateurs et plus particulièrement à leur revêtement anti-acide. Néanmoins le réglage des opérations nécessite beaucoup d'attention et les erreurs de manoeuvre sont fréquentes.

Dans les usines européennes, la durée de l'hydrolyse était relativement grande, mais les américains sont parvenus par le procédé MADISON (50) (qui n'est dans son principe qu'une variante du procédé SCHOLLER) à l'abréger notablement, réduisant ainsi à néant le principal grief adressé à cette méthode (*).

En ce qui concerne l'utilisation des produits d'hydrolyse, nous ne reviendrons pas sur les usages proposés pour la lignine qui sont les mêmes que dans le cas du procédé BERGIUS.

A notre connaissance, on n'a pas essayé d'isoler les sucres des jus SCHOLLER (*); ils ont été utilisés, soit pour la fabrication de levures (Allemagne) soit pour la fabrication d'alcool (51).

.....

(*) - KATZEN et OTHMLER ont proposé aussi un procédé d'hydrolyse à l'acide dilué en continu basé sur le principe du pipe still (Ind. Engng. chem. 34, 314, (1942).

(*) - On fabriquerait actuellement à TORNESCH du glucose pur.

Signalons à ce sujet la solution élégante employée aux U.S.A. pour utiliser au maximum les sucres; ils effectuent la fermentation alcoolique à l'aide de *Torula* utilis en procédant à la reprise des levures. En opérant suivant ce procédé, les pentoses sont utilisés en partie par la levure pour sa nourriture et sa prolifération; malgré les pertes à la centrifugation, la concentration en levure reste donc sensiblement constante et les sucres fermentescibles sont utilisés au maximum pour la fabrication d'alcool (55).

3 - PROCÉDES FRANÇAIS.-

a) - Procédé MELLE BOINOT: nous l'étudierons à propos de nos essais semi-industriels,

b) - Procédé FOUQUE: - de même -. Signalons seulement qu'il était utilisé en demi-grand par le service des Poudres à la station de MORCENX,

c) - Procédé MEUNIER: A l'acide sulfurique dilué en autoclave dans un courant de vapeur. Bons rendements en furfurool, rendements médiocres en sucres. Utilisé en demi-grand par la Société "LE GLUCOL" à SORGUES,

d) - Procédé MELLE GUINOT (52): Très élégant dans son principe, mais difficilement viable au point de vue économique car il nécessiterait une récupération coûteuse d'acide formique très concentré.

e) - Procédé HERENG (53,54): Dérivé du BERGIUS. Trop compliqué mécaniquement.

A citer aussi des méthodes à SO_4H_2 concentré (FERRARI et TORRESI U.S.P. 2.323.022 - DUNNING et FASH U.S.P. 2.426.677) avec une méthode de récupération de SO_4H_2 par dialyse (Brevet Russe 54.974).

IV

- HYDROLYSE BERGIUS AU LABORATOIRE -

Il peut paraître prétentieux, après tous les travaux que nous avons cités, de vouloir entreprendre une étude sur l'hydrolyse. Mais nous remarquerons que tous les travaux qui ont été effectués jusqu'à présent n'ont porté que sur des bois des régions tempérées où le nombre des essences est très limité et même presque uniquement sur les conifères. Il serait présomptueux de vouloir appliquer d'emblée les résultats obtenus à la forêt tropicale où les essences sont différentes et extrêmement variées d'autant plus que les conditions d'exploitation ne nous permettraient vraisemblablement pas de choisir telle ou telle essence déterminée, mais nous obligerait à utiliser au mieux tout le bois d'une concession; nous aurions en particulier à traiter une forte proportion de feuillus.

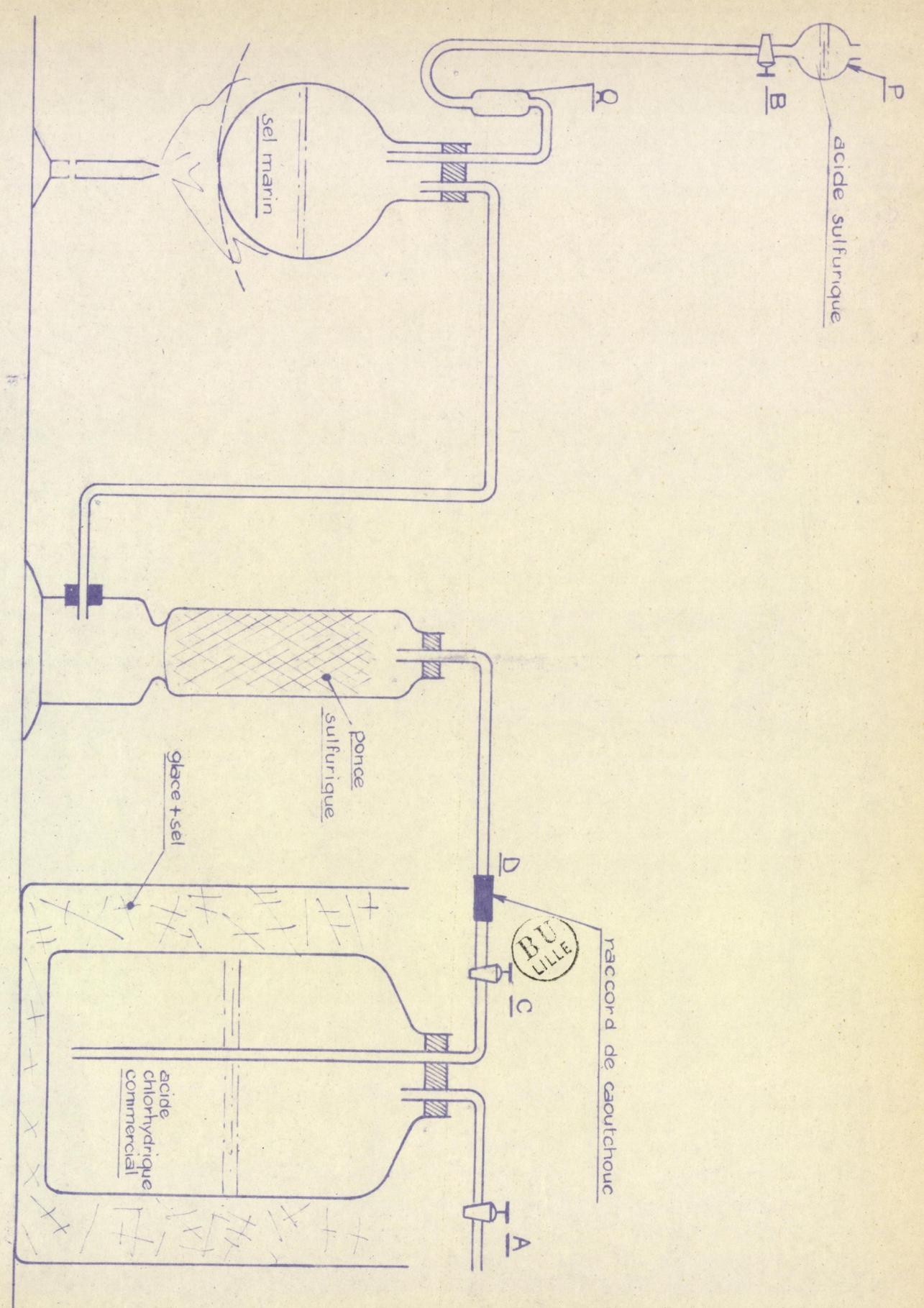
Il nous fallait donc entreprendre l'étude du plus grand nombre possible de bois afin de pouvoir obtenir un aperçu statistique des possibilités d'hydrolyse d'un lot de bois donné et de pouvoir régler en conséquence les conditions opératoires.

Il nous fallait avant tout faire choix, pour pouvoir comparer les bois étudiés, d'une méthode d'attaque standard.

Comme nous l'avons dit plus haut, la méthode BERGIUS est la plus commode au laboratoire, nous avons donc opéré, comme suit:

A - Préparation de l'acide.-

L'acide à haute concentration nécessaire à nos essais était préparé à l'aide de l'appareil suivant:



La dissolution de l'acide chlorhydrique s'accompagnant d'un fort dégagement de chaleur, il était nécessaire de refroidir énergiquement le flacon récepteur. Dans le cas général (acide à 40-42 % en poids), la glace fondante suffisait, mais pour obtenir des solutions plus concentrées, il était nécessaire d'utiliser la glace salée si on voulait éviter d'avoir à travailler sous une trop forte pression.

La concentration de l'acide commercial s'effectuait comme suit:

Dans un premier stade, on s'efforçait de chasser aussi complètement que possible l'air contenu dans l'appareil (en effet s'il était resté de l'air, pour une même pression totale, la pression partielle de l'acide chlorhydrique gazeux et partant, la concentration de la solution, eût été moindre); pour cela, le robinet A étant ouvert, on faisait circuler un courant violent d'HCl, la purge était complétée par deux ou trois mises en pression suivies de détentes brutales. Ceci fait, on commençait la concentration.

Pour cela, on fermait les robinets A et B, la pression montait et l'acide sulfurique contenu dans l'ampoule Q était refoulé dans la branche montante du siphon qui nous servait ainsi en quelque sorte de manomètre.

Lorsque la pression et par suite la concentration désirée était atteinte, on coupait le chauffage, fermait le robinet C et ouvrait progressivement le robinet B de façon que l'acide sulfurique remonte lentement dans l'ampoule P.

Une fois à ce point, on pouvait ouvrir B en grand et laisser HCl se dégager à l'air libre sans danger de projections. Il suffisait alors d'adapter un tube de dégagement en D pour pouvoir effectuer commodément les prélèvements d'acide; en effet, C étant ouvert, l'acide s'écoulait de lui-même par suite de la pression qui régnait dans le flacon récepteur.

Le flacon dans lequel on faisait le prélèvement devait être au préalable refroidi dans la glace, sans quoi, à son contact, l'acide se mettait à bouillir et son titre pouvait baisser de façon importante. Même en prenant ces précautions, on ne pouvait éviter un dégagement intense de vapeurs chlorhydriques qui nous obligeait à travailler avec le masque à gaz et détériorait rapidement tout objet métallique qui se trouvait à proximité.

L'appareil devait évidemment être protégé de l'action directe des rayons solaires.

Pour titrer l'acide, on en prélevait environ 10 cc. dans une éprouvette graduée et diluait aussitôt à 100 cc. avec de l'eau distillée; la solution ainsi obtenue était titrée de la façon habituelle. Comme, pour la raison indiquée plus haut, la concentration de l'acide variait plus ou moins au cours des prélèvements, on effectuait plusieurs prises d'essai et on faisait la moyenne des résultats.

Les acides à 40-42 % étaient conservés dans des flacons en verre épais hermétiquement bouchés et gardés au frais. L'acide à plus forte concentration devait être utilisé immédiatement ce qui nous a contraint plusieurs fois à travailler de nuit.

B - Marche de l'hydrolyse.-

La sciure traitée était obtenue par sciage longitudinal avec une scie circulaire de 35 cm. de diamètre comprenant 60 dents à crochet avoyées à la pince; la hauteur de coupe était d'environ 50 mm. Les essais portaient sur la sciure non trempée, non extraite, non préhydrolysée et non tamisée.

La prise d'essai (5 g. de bois séché comme indiqué précédemment) était placée dans un erlenmeyer de 250 cc., refroidie dans la glace, puis additionnée de 30 cc. d'acide glacé (environ 35 g, soit 7 fois le poids du bois). Comme le mouillage du bois dégage beaucoup de chaleur, la température du mélange remonte vite. On préparait ainsi une série d'échantillons que l'on gardait à une température constante.

Au bout d'un temps déterminé, on arrêtait l'hydrolyse primaire en diluant l'acide et on faisait passer la bouillie obtenue dans un erlenmeyer de 500 cc. par lavages répétés (370 cc. d'eau en tout, ce qui portait le volume de liquide à 400 cc.).

On chauffait alors le tout 2 h. au réfrigérant à reflux dans un bain marie chargé avec une solution de chlorure de calcium (hydrolyse secondaire). L'expérience nous a montré en effet que ce temps était suffisant pour dépolymériser les polyoses de faible poids moléculaire résultant de l'attaque de la cellulose du bois sans pour cela entraîner de destruction sensible de "sucres fermentescibles" (nous verrons plus loin ce que nous entendons par là).

Le jus sucré obtenu était filtré après refroidissement sur double filtre; le résidu, lavé jusqu'à élimination totale de l'acide retenu, était séché à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant et pesé;

c'est ce que nous appellerons la "sciure résiduaire".
Sur le filtrat, on déterminait les "sucres totaux"
et le furfurol.

C - Etude des courbes d'hydrolyse. Influence
de la température et de la concentration
de l'acide.-

1) - Influence de la température.-

- Acidité constante (40-41 ‰).-

MELEGBA - Acide standard: 10°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>14h30</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	35,4	51,5	51,5	50,4
Furfurol.....	7,5	7,3	7,4	7,4
Pentoses	11,7	11,4	11,5	11,5
Pentoses en hexoses.	14,0	13,4	13,8	13,8
S. fermentescibles..	21,4	38,1	37,7	36,6
Sciure dissoute	43,0	57,2	58,6	58,4

MELEGBA - Acide standard: 25°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	51,1	51,7	51,2	46,2
Furfurol	8,0	7,3	6,5	4,4
Pentoses	12,5	11,4	10,1	6,9
Pentoses en hexoses.	15,0	13,7	12,2	8,2
S. fermentescibles..	36,1	38,0	39,0	38,0
Sciure dissoute.....	57,6	59,2	58,0	54,4

.....

ETIMOE - Acide standard: 10°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>14h30</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	31,9	44,6	48,6	50,4
Furfurol.....	9,7	9,7	9,8	9,8
Pentoses.....	15,1	15,1	15,3	15,3
Pentoses en hexoses.	18,1	18,1	18,3	18,3
S. fermentescibles..	13,8	26,5	30,3	32,1
Sciure dissoute.....	41,2	52,2	56,8	60,0

ETIMOE - Acide standard: 25°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	50,4	52,1	50,4	46,2
Furfurol.....	10,2	9,4	8,7	7,5
Pentoses.....	15,9	14,7	13,6	11,7
Pentoses en hexoses.	19,1	17,6	16,3	14,0
S. fermentescibles..	31,3	34,5	34,1	32,2
Sciure dissoute.....	60,4	59,6	60,4	56,2

MOVINGUI - Acide standard: 10°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>14h30</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	36,4	52,7	53,1	52,0
Furfurol.....	6,3	6,7	6,0	6,4
Pentoses.....	9,7	10,3	9,3	9,9
Pentoses en hexoses.	11,6	12,4	11,2	11,9
S. fermentescibles..	24,8	40,3	41,9	40,1
Sciure dissoute.....	45,2	56,2	60,0	59,6

MOVINGUI - Acide standard : 25°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	49,9	52,9	50,4	46,2
Furfurol.....	7,0	6,3	6,2	5,8
Pentoses.....	10,8	9,7	9,6	9,0
Pentoses en hexoses..	13,0	11,6	11,5	10,8
S. fermentescibles..	36,9	41,3	38,9	35,4
Sciure dissoute.....	57,6	59,0	59,0	55,0

COULA - Acide standard : 10°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>14^h30</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	41,2	47,8	53,1	52,6
Furfurol.....	7,6	7,3	7,1	7,1
Pentoses.....	11,7	11,3	11,0	11,0
Pentoses en hexoses..	14,0	13,6	13,2	13,2
S. fermentescibles..	26,2	34,2	39,9	39,4
Sciure dissoute	46,2	55,2	59,4	57,8

COULA - Acide standard : 25°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	52,1	51,2	50,4	45,4
Furfurol.....	7,0	6,6	6,0	4,2
Pentoses.....	10,8	10,1	9,3	6,5
Pentoses en hexoses..	13,0	12,1	11,2	7,8
S. fermentescibles..	39,1	39,1	39,2	37,6
Sciure dissoute.....	57,6	58,2	58,0	52,6

.....

SOUGUE - Acide standard : 10°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>14^h30</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	30,8	47,0	53,8	54,6
Furfurol.....	7,1	7,3	7,2	6,9
Pentoses.....	11,0	11,3	11,1	10,7
Pentoses en hexoses.	13,2	13,6	13,3	12,8
S. fermentescibles..	17,6	33,4	40,5	41,8
Sciure dissoute.....	36,2	52,4	59,4	62,2

SOUGUE - Acide standard : 25°.

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	54,6	55,0	55,4	48,6
Furfurol.....	7,4	7,0	6,4	4,3
Pentoses.....	11,4	10,8	9,9	6,6
Pentoses en hexoses.	13,7	13,0	11,9	8,0
s. fermentescibles..	40,9	42,0	43,5	40,6
Sciure dissoute.....	60,8	61,4	62,6	59,6

- Conclusions -

Le rendement maximum en furfurol est plus élevé à 25° qu'à 10° comme le montre le tableau suivant, mais il décroît plus rapidement avec le temps:

<u>Bois</u>	<u>Etimoé</u>	<u>Mélegba</u>	<u>Movingui</u>	<u>Sougué</u>	<u>Coula</u>
Furfurol sur sciure	10,8	8,1	8,1	9,6	8,3
Furfurol maximum obtenu par hydrolyse à 10°	9,8	7,5	6,6	7,3	7,6
- à 20°	10,2	8,0	6,9	7,4	7,0

Remarquons en passant que le dosage du furfurool dans les jus n'est pas un critère suffisant de la proportion des pentosanes hydrolysés. En effet, comme dans le cas de la préhydrolyse, les pentoses formés et même le furfurool résultant de leur destruction sont décomposés partiellement par un contact prolongé avec l'acide et cela d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Le tableau ci-dessous donne les pourcentages de furfurool détruit après 5 heures d'attaque:

Bois	Etimoé	Melegba	Movingui	Sougué	Coula
Température 10°			3 %	5,5 %	6,6 %
Température 25°	26,5 %	45 %	15,9 %	41,9 %	40,0 %

En ce qui concerne les sucres fermentescibles, on constate un accroissement très net de leur vitesse de formation, mais le rendement maximum n'est pas sensiblement modifié dans les limites de température envisagées.

Il n'est donc pas nécessaire de prévoir un dispositif de réfrigération; on pourra travailler sans inconvénient à température ambiante (20°).

2) - Influence de la concentration de l'acide.

- a) - Bois moyen Ex.: Bilinga,
- b) - Bois s'hydrolysant mal Ex.: Iroko,
- c) - Bois s'hydrolysant facilement
Ex.: Okoumé.

.....

BILINGA - Température 20° - Acide 40-41 %.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>40</u>	<u>72</u>
Sucres totaux.....	35,7	50,6	55,2	49,3
Furfurol.....	9,3	9,2	9,5	7,7
Pentoses.....	14,5	14,3	14,8	12,0
Pentoses en hexoses.	17,4	17,2	17,8	14,4
S. fermentescibles..	18,3	33,4	36,4	34,9
Sciure dissoute	41,2	53,8	57,2	52,4

BILINGA - Température 20° - Acide 41-42 %.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15,30</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	56,0	55,1	53,9	50,6
Furfurol.....	7,6	7,1	7,0	6,9
Pentoses.....	11,8	11,1	10,9	10,7
Pentoses en hexoses.	14,2	13,3	13,1	12,9
S. fermentescibles..	41,8	41,8	40,8	37,7
Sciure dissoute.....	59,4	59,8	59,4	59,0

BILINGA - Température 20° - Acide maximum.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15,30</u>
Sucres totaux.....	55,1	57,3	51,4
Furfurol.....	7,8	7,1	7,2
Pentoses.....	12,2	11,1	11,2
Pentoses en hexoses.	14,6	13,4	13,4
S. fermentescibles..	40,5	44,0	38,0
Sciure dissoute.....	59,2	59,4	58,4

.....

IROKO - Température 20° - Acide 40-41 %.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>2</u>	<u>9</u>	<u>29</u>	<u>56</u>
Sucres totaux.....	25,1	42,4	44,7	45,7
Furfurol.....	9,5	9,9	10,0	10,2
Pentoses.....	14,8	15,4	15,6	15,9
Pentoses en hexoses.	17,8	18,5	18,7	19,1
S. fermentescibles..	7,3	23,9	26,0	25,6
Sciure dissoute.....	37,0	50,2	51,6	51,6

IROKO - Température 20° - Acide 41-42 %.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>6</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>38</u>
Sucres totaux.....	48,2	46,6	45,8	44,3
Furfurol.....	7,1	6,5	6,3	6,0
Pentoses.....	11,1	10,1	9,8	9,4
Pentoses en hexoses.	13,3	12,2	11,7	11,2
S. fermentescibles..	34,9	34,4	34,1	33,1
Sciure dissoute.....	53,4	53,6	53,2	52,8

IROKO - Température 20° - Acide maximum.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>21</u>
Sucres totaux.....	31,9	50,7	47,4
Furfurol.....	7,0	7,7	6,7
Pentoses.....	10,9	12,0	10,4
Pentoses en hexoses.	13,1	14,4	12,5
S. fermentescibles..	18,8	36,3	34,9
Sciure dissoute.....	40,6	61,0	59,4

.....

OKOUME - Température 20° - Acide 40-41 %.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	70,2	71,2	72,5	68,6
Furfurol.....	8,9	8,5	8,3	7,0
Pentoses.....	13,9	13,2	12,9	11,0
Pentoses en hexoses.	16,6	15,9	15,5	13,2
S. fermentescibles..	53,6	55,3	57,0	55,4
Sciure dissoute.....	69,0	71,0	71,8	68,4

OKOUME--Température 20° - Acide maximum.-

<u>Durée (heures)</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>8</u>
Sucres totaux.....	53,8	68,3	69,6	69,0
Furfurol.....	8,4	9,0	8,6	8,6
Pentoses.....	13,1	14,0	13,5	13,5
Pentoses en hexoses.	15,7	16,8	16,2	16,2
S. fermentescibles..	38,1	51,5	53,4	52,8
Sciure dissoute	53,0	68,2	71,4	70,8

Nous constatons une évolution régulière des courbes d'hydrolyse, particulièrement nette dans le cas de l'iroko:

a) - pour des concentrations inférieures à une certaine valeur limite variable suivant le bois étudié, la courbe croit d'abord rapidement, puis s'infléchit et continue à croître très lentement mais de façon continue (au moins pendant 48 h.).

b) - pour la valeur critique de la concentration, la deuxième partie de la courbe constitue un palier.

c) - enfin, si on augmente encore la concentration de l'acide, il apparaît un maximum de plus en plus aigu et qui se déplace vers les temps courts; c'est-à-dire que la pente de la première partie de la courbe s'accroît. La valeur de ce maximum passe elle-même par un maximum puis décroît.

On peut ici encore distinguer trois cas, suivant que les maxima atteignent des valeurs supérieures au palier (bois difficilement hydrolysables), ne dépassant pratiquement pas ce palier, ou sont dès l'abord inférieurs au palier.

Le rendement maximum en furfurool semble par contre sensiblement moins affecté par une augmentation de concentration de l'acide que par une augmentation de la température d'hydrolyse.

Pour la plupart des bois, la valeur critique de la concentration est voisine de 40-41 %; c'est cette valeur que nous adopterons pour nos essais comparatifs plutôt que des concentrations plus élevées qui nous donneraient des maxima plus ou moins fugitifs donc difficilement observables.

Nos conditions d'hydrolyse standard seront donc:

- Concentration: 40-41 %,
- Température: 20°C.

D - Interprétation succincte des phénomènes observés.-

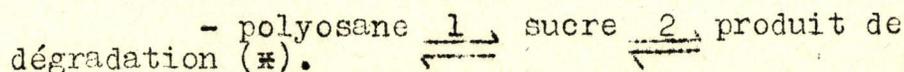
Etant donnée la complexité de la constitution des substances naturelles, il est impossible

d'établir une théorie cinétique de l'hydrolyse valable pour tous les bois. Une telle étude n'est cependant pas sans intérêt (6 bis).

Si nous mettons en présence un polyosane et un acide, trois réactions sont possibles:

- 1) - hydrolyse du polyosane,
- 2) - destruction des produits d'hydrolyse,
- 3) - destruction directe du polyosane,

L'expérience a montré que dans le cas de la cellulose cette troisième réaction était négligeable; nous n'avons aucune certitude dans le cas des autres hexosanes, mais, surtout dans le cas des feuillus où ils sont en proportion relativement faible on peut admettre que la proportion de sucres fermentescibles présent dans les jus à un instant donné, résulte de l'équilibre:



Les deux réactions envisagées étant du 1^{er} ordre, la concentration en sucres à l'instant t est théoriquement:

$$c = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

k_1 et k_2 représentent respectivement les constantes d'équilibre des réactions 1 et 2.

.....

(*) - Cette théorie est évidemment très élémentaire; en fait, la vitesse d'hydrolyse dépend également de la vitesse de diffusion de l'acide dans le matériau étudié, et par suite, de son gonflement qui peut ne pas être uniforme (Trans. électrochem. Soc. 73, (1938).

D'autre part, sous l'action de l'acide, le glucose tend à reformer des molécules complexes (di et trimères par exemple).

Ces deux "constantes" croissent avec la température et la concentration de l'acide, mais suivant des lois différentes.

A partir de ces données nous pouvons interpréter la courbe d'hydrolyse de l'okoumé de la façon suivante:

Jusqu'à la concentration critique, k_2 est pratiquement négligeable, mais il croît rapidement avec la concentration au point que l'on observe une destruction sensible des sucres avant même que l'hydrolyse des hexosanes ne soit complète.

Si nous considérons maintenant les courbes du bilinga et de l'iroko, nous constatons que, pour un acide de concentration donnée, les résultats diffèrent de ceux que nous avons obtenus avec l'okoumé; ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant que les celluloses de ces bois sont différentes.

En fait, il existe vraisemblablement dans chaque bois, en proportion variable, toute une série de celluloses de divers degrés de condensation (*). Dans l'iroko, par exemple, il doit exister une cellulose tellement condensée qu'il est impossible d'obtenir, avec l'acide chlorhydrique, une saccharification totale des hexosanes sans destruction notable des sucres formés, si on suit notre mode opératoire. peut-être y parviendrait-on en opérant par diffusion continue (à moins que pour la concentration et la température envisagées le k_1 de cette cellulose soit inférieur à k_2 , auquel cas quelque soit le mode opératoire, on n'obtiendra jamais le résultat cherché).

.....

(*) - NICKERSON est arrivé, par une autre méthode, à des conclusions identiques, sur l'hétérogénéité des celluloses de bois. Ind. Engng. Chem. 33, 1022-7 (1941).

Le phénomène est encore plus net avec les pentosanes. Examinons par exemple les jus d'hydrolyse de l'abalé. Après 4 h. d'attaque, on obtient à partir de ces jus 75 % du furfurol théorique total, mais après 66 h., il reste encore dans le résidu 14 % des produits furfurogènes, 4 % étant détruits. Dans le cas de l'emien, avec un acide de même concentration et à la même température, il ne resté plus après 50 h. que 5 % de produits furfurogènes dans le résidu, mais la proportion de destruction est de 23 %.

Nous reviendrons d'ailleurs sur cette question de destruction des sucres dans le chapitre suivant.

E - Etude statistique de l'hydrolyse standard.

Le laboratoire d'anatomie des bois de NOGENT que dirige M. NORMAND a mis à notre disposition une cinquantaine d'échantillons de bois de la Côte d'Ivoire et du Gabon, choisis parmi les plus courants ou les moins susceptibles d'utilisation pratique par une autre industrie.

A tous point de vue (essence botanique, dureté, densité) le choix était extrêmement varié.

- T A B L E A U VI -

Nom vulgaire	Nom botanique	Famille des:	Densité	Dureté
Abalé	Combretodendron africanum	Lecythidacées	0,80-0,90	dur
Adjouaba	Pachylobus deliciosa	Burseracées	0,70-0,80	6,0
Afo	Poga oleosa	Rhizophoracées	0,50-0,60	2,2
Aiélé	Canarium Schweinfurtii	Burseracées	0,40-0,50	1,1
Ako	Antiaris africana	Moracées	0,35-0,45	1,0
Assas	Bridelia Aubrevillei	Euphorbiacées	0,60-0,70	2,7
Avodiré	Turraacanthus africana	Méliacées	0,45-0,60	1,9
Avomé	Cleistopholis patens	Annonacées	0,45-0,55	2
Ayous	Triplochiton scleroxylon	Sterculiacées	0,35-0,50	1,0
Azobé	Lophira protera	Ochnacées	0,95-1,15	9,9
Ba	Celtis Sauyoxii	Ulmacées	0,60-0,85	mi-dur
Bilinga	Sarcocephalus Trillesii	Rubiacees	0,70-0,90	6,3
Bodiaa	Anopyxis calaensis	Rizophoracées	0,80-0,85	6,4
Bossé	Guarea cedrata	Meliacées	0,55-0,70	2,2
Coula	Coula aedulis	Olacacées	0,90-1,10	6,1
			à suivre....	

- T A B L E A U VI (Suite) -

Nom vulgaire	Nom botanique	Famille des:	Densité	Dureté
Dabéma	<i>Piptadenia africana</i>	Mimosacées	0,65-0,75	3,1
Dibétou	<i>Lovoa trichilioïdes</i>	Meliacées	0,45-0,55	2,0
Difou	<i>Morus mezozygia</i>	Moracées	0,85-0,95	8,6
Dina	<i>Dialium connaroïdes</i>	Cesalpiniacées	1,05-1,10	18,9
Doussié	<i>Afzelia Zenkeri</i>	Cesalpiniacées	0,70-0,80	6,0
Ebiara	<i>Berlinia bracteosa</i>	Cesalpiniacées	0,65-0,75	4,6
Eloun	<i>Erythrophleum guineense</i>	Cesalpiniacées	0,90-1,10	8,5
Emien	<i>Alstonia congensis</i>	Apocynacées	0,40-0,50	très tendre
Essessang	<i>Riciodendron africanum</i>	Euphorbiacées	0,30-0,35	env. 1
Etimoé	<i>Copaïfera salikunda</i>	Cesalpiniacées	mi-lourd	mi-dur
Ezelfou	<i>Sterculia tragacantha</i>	Sterculiacées	0,35	1,5
Fraké	<i>Terminalia superba</i>	Combretacées	0,55-0,65	1,4
Framiré	<i>Terminalia ivorensis</i>	Combretacées	0,50-0,60	2,2
à suivre				

- T A B L E A U VI (Suite) -

Nom vulgaire	Nom botanique	Famille des:	Densité	Dureté
Iroko	<i>Chlorophora excelsa</i>	Moracées	0,70-0,80	3,5
Kissafoukala	<i>Pachylobus Le Testuï</i>	Burseracées	0,65-0,75	3,8
Kotibé	<i>Cistanthera papaverifera</i>	Tiliacées	0,80-0,90	6,0
Kroma	<i>Klainedoxa gabonensis</i>	Simarubées	0,85-0,95	très dur
Lo	<i>Parkia africana</i>	Mimosacées	0,40-0,60	1,2
Lonlaviol	<i>Daniellia Klainei</i>	Cesalpiniacées	0,55-0,65	2,8
Melegba	<i>Berlinia acuminata</i>	Cesalpiniacées	0,70-0,80	4,4
Movingui	<i>Distemonanthus benthamianus</i>	Cesalpiniacées	0,65-0,80	5,0
Niangon	<i>Cola proteiformis</i>	Sterculiacées	0,60-0,75	3,0
Oboto	<i>Mammea africana</i>	Guttifères (clusiacées)	0,65-0,85	3,1
Okoumé	<i>Aucoumea africana</i>	Burséracées	0,40-0,50	1,2
Olon	<i>Parkia bicolor</i>	Rutacées	0,50-0,60	2,4
Osizale	<i>Piptadenia sp.</i>	Mimosacées	0,60-0,70	mi-dur
Ossol	<i>Symphonia gabonensis</i>	Guttifères (clusiacées)	0,50-0,55	3,0
à suivre				

- T A B L E A U VI (Suite) -

Nom vulgaire	Nom botanique	Famille des:	Densité	Durété
Ouotera	Allanblackia parviflora	Guttifères (clusiacées)	0,60-0,70	1,6
Ozigo	Dacryodes Buettneri	Burséracées	0,55-0,70	5,0
Padouk	Pterocarpus Sauyoxii	Papilionacées	0,65-0,80	mi-dur
Palétuvier	Rizophora racemosa	Rhizophoracées	1,0 -1,15	10,8
Parasolier	Musanga Smithii	Urticées	0,20-0,30	1,5
Potopoto	Strephomena pseudocola	Combretacées	0,65-0,75	4,4
Rikio	Uapaca Hendelotii	Euphorbiacées	0,65-0,75	2,9
Samba	Triplochiton scleroxylon	Sterculiacées	0,35-0,45	1,0
Sipo	Entendrophragma utile	Meliacées	0,50-0,75	2,4
Sougué	Parinarium tenuifolium	Rosacées	0,80-0,90	5,0
Tali clair	Erythrophloeum ivorence	Cesalpiniacées	0,90-1,10	12,4
Tali foncé	"	"	"	"
Teul	Ficus vogeliana	Moracées	0,40-0,50	1,8
Walébé	Pycnanthus kombo	Myristicées	0,40-0,60	très tendre
Pin des Landes	Pinus maritima	Conifères	0,5 -0,7	1,9

Les résultats obtenus ont été eux aussi extrêmement variés et malgré tous nos efforts, nous n'avons pu trouver de règle permettant de prévoir, à partir des résultats de quelques essais simples, la valeur d'un bois au point de vue hydrolyse. Il n'y a en particulier aucun rapport entre les propriétés physiques d'un bois et son aptitude à l'hydrolyse.

Il n'y a non plus aucun rapport entre l'aptitude à l'hydrolyse d'un bois et son espèce botanique: par exemple, le dina, cesalpiniacée, donne par hydrolyse standard, un rendement maximum en sucres fermentescibles de 44,4 % alors que le doussié, autre cesalpiniacée, ne donne dans les mêmes conditions que 33,6 %.

Le seul moyen permettant de juger de la valeur d'un bois est donc de le soumettre réellement à l'hydrolyse.

Voici les résultats de cet essais pour 51 bois coloniaux et deux bois métropolitains de référence.

Abalé

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>29</u>	<u>56</u>
Sucres totaux	30,5	49,3	53,3	53,9
Furfurol.....	9,3	10,7	10,8	10,9
Pentoses	14,5	16,7	16,8	17,0
Pentoses en hexoses.....	17,4	19,9	20,2	20,4
S. fermentescibles.....	13,1	29,4	33,1	33,5
Sciure dissoute.....	45,0	54,8	58,4	59,0

Adjouaba

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	66,3	67,2	67,7	63,2
Furfurol.....	11,8	11,9	11,1	9,9
Pentoses.....	18,4	18,6	17,4	15,5
Pentoses en hexoses.....	22,0	22,3	20,8	18,6
S. fermentescibles.....	44,2	44,9	46,8	44,6
Sciure dissoute.....	68,6	70,2	69,2	68,0

Aiélé

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>8</u>		<u>72</u>
Sucres totaux.....	50,5	64,3		62,9
Furfurol.....	10,5	10,3		9,0
Pentoses.....	16,4	16,1		14,0
Pentoses en hexoses.....	19,7	19,3		16,8
S. fermentescibles.....	30,8	45,0		46,1
Sciure dissoute.....	56,0	65,6		63,9

Ako

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>66</u>
Sucres totaux.....	51,4	61,6	65,4	59,0
Furfurol.....	9,1	9,4	9,9	8,7
Pentoses.....	14,2	14,7	15,5	13,6
Pentoses en hexoses.....	17,0	17,6	18,5	16,3
S. fermentescibles.....	34,4	44,0	46,9	42,7
Sciure dissoute.....	57,2	66,2	66,8	65,6

Assas

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	61,7	61,7	61,0	57,9
Furfurol	8,2	8,0	7,9	7,4
Pentoses	12,8	12,5	12,3	11,5
Pentoses en hexoses....	15,4	15,0	14,8	13,8
S. fermentescibles.....	46,3	46,7	46,2	44,0
Sciure dissoute.....	64,8	64,6	64,4	63,6

Avodiré

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	47,0	56,2	57,0	54,6
Furfurol	7,2	7,8	8,5	6,7
Pentoses	11,2	12,2	13,3	10,5
Pentoses en hexoses....	13,4	14,6	15,9	12,5
S. fermentescibles.....	33,6	41,6	41,1	42,1
Sciure dissoute	51,4	60,6	60,0	59,2

Ayous

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>9</u>	<u>29</u>	<u>56</u>
Sucres totaux	26,0	47,4	51,0	54,6
Furfurol.....	10,8	11,0	11,0	11,0
Pentoses	16,8	17,2	17,2	17,2
Pentoses en hexoses....	20,2	20,6	20,6	20,6
S. fermentescibles.....	5,8	26,8	30,4	34,0
Sciure dissoute.....	40,2	53,8	54,4	59,6

Azobé

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>66</u>	<u>72</u>
Sucres totaux.....	44,3	51,8	54,1	49,3
Furfurol	8,8	8,4	9,1	6,9
Pentoses.....	13,7	13,1	14,2	10,8
Pentoses en hexoses....	16,4	15,7	17,0	13,0
S. fermentescibles.....	27,9	36,1	37,1	36,3
Sciure dissoute.....	45,2	50,2	55,2	49,2

Ba

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	56,8	59,0	60,7	54,2
Furfurol.....	14,0	13,7	13,2	10,1
Pentoses.....	21,8	21,4	20,6	15,8
Pentoses en hexoses.	26,1	25,6	24,8	19,0
S. fermentescibles..	30,7	33,4	35,9	35,2
Sciure dissoute	67,8	68,8	70,0	65,6

Bilinga (voir p. 89).

Bodioa

<u>Durée (heures)</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	66,9	67,8	68,7	64,2
Furfurol.....	7,3	7,1	7,1	5,7
Pentoses.....	11,4	11,1	11,1	8,9
Pentoses en hexoses.	13,7	13,4	13,4	10,7
S. fermentescibles...	53,2	54,4	55,3	53,5
Sciure dissoute.....	63,4	68,4	69,2	65,8

Bossé

<u>Durée (heures)</u>	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>66</u>	<u>72</u>
Sucres totaux.....	43,5	52,6	53,6	48,5
Furfurol.....	10,5	10,2	9,2	8,6
Pentoses.....	16,4	15,9	14,3	13,4
Pentoses en hexoses.	19,7	19,1	17,2	16,1
S. fermentescibles..	23,8	33,5	36,4	32,4
Sciure dissoute	47,8	54,8	58,5	53,0

Coula (voir p. 86).

Dabéma

<u>Durée (heures)</u>	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>20</u>	<u>72</u>
Sucres totaux.....	38,6	48,9	56,8	47,7
Furfurol.....	11,1	11,4	11,5	8,8
Pentoses.....	17,3	17,8	17,9	13,7
Pentoses en hexoses.	20,8	21,4	21,5	16,5
S. fermentescibles..	17,8	27,5	35,3	31,2
Sciure dissoute	43,4	52,2	60,8	50,6

Dibétou

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	60,9	65,3	62,7	60,1
Furfurol	9,5	9,8	9,0	7,9
Pentoses	14,8	15,3	14,0	12,3
Pentoses en hexoses ...	17,7	18,3	16,8	14,8
S. fermentescibles	43,2	47,0	45,8	45,3
Sciure dissoute	61,8	65,4	64,6	62,4

Difou

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>66</u>
Sucres totaux	38,8	42,6	44,4	40,6
Furfurol	10,5	9,7	9,3	7,9
Pentoses	16,4	15,1	14,5	12,3
Pentoses en hexoses ...	19,7	18,1	17,4	14,8
S. fermentescibles	19,1	24,5	27,0	25,8
Sciure dissoute	49,6	52,2	52,0	51,4

Dina

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	53,8	56,9	55,7	52,5
Furfurol	6,3	6,7	6,3	5,7
Pentoses	9,9	10,4	9,9	8,9
Pentoses en hexoses ...	11,9	12,5	11,9	10,7
S. fermentescibles	41,9	44,4	43,8	41,8
Sciure dissoute	52,4	55,4	54,2	53,4

Doussié

	Durée (heures) : 4	8	15	54
Sucres totaux.....	43,2	46,1	45,7	42,4
Furfurol.....	6,8	6,7	6,5	4,9
Pentoses.....	10,7	10,4	10,1	7,6
Pentoses en hexoses	12,8	12,5	12,2	9,2
S. fermentescibles.	30,4	33,6	35,5	33,2
Sciure dissoute....	48,0	50,8	50,4	49,4

Ebiara

	Durée (heures) : 4	8	15	54
Sucres totaux.....	39,9	55,1	60,0	58,6
Furfurol.....	10,3	10,3	10,2	10,0
Pentoses.....	16,1	16,1	15,9	15,6
Pentoses en hexoses	19,3	19,3	19,1	18,7
S. fermentescibles.	20,6	35,8	40,9	39,9
Sciure dissoute....	54,6	62,2	65,6	65,0

Emien

	Durée (heures) : 2	9	29	56
Sucres totaux.....	30,9	54,5	60,5	61,0
Furfurol.....	8,4	8,6	8,6	8,7
Pentoses.....	13,1	13,4	13,4	13,6
Pentoses en hexoses	15,7	16,1	16,1	16,3
S. fermentescibles..	15,2	38,4	44,4	44,7
Sciure dissoute	39,4	58,6	60,4	60,4

Essessang

Durée (heures) :	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>15h30</u>	<u>50</u>
Sucres totaux	54,4	59,7	61,4	57,0
Furfurol	10,3	10,5	10,7	8,3
Pentoses	16,1	16,4	16,7	12,9
Pentoses en hexoses	19,3	19,7	20,0	15,5
S. fermentescibles .	35,1	40,0	41,4	41,5
Sciure dissoute	65,4	68,8	69,8	67,2

Etimocé (voir p.85) à 25°

Ezelfou

Durée (heures) :	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>15</u>	<u>50</u>
Sucres totaux	55,2	57,1	60,2	56,2
Furfurol	9,0	8,8	9,2	7,8
Pentoses	14,1	13,7	14,4	12,2
Pentoses en hexoses	16,9	16,4	17,3	14,6
S. fermentescibles .	38,3	40,7	42,9	41,6
Sciure dissoute	66,0	68,8	69,2	68,4

Fraké

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	52,9	54,3	53,4	51,3
Furfurol	8,2	8,0	7,5	6,8
Pentoses	12,8	12,5	11,7	10,6
Pentoses en hexoses	15,3	15,0	14,0	12,7
S. fermentescibles .	37,6	39,3	39,4	38,6
Sciure dissoute	58,6	59,0	59,4	57,4

Framiré

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>66</u>	<u>72</u>
Sucres totaux	45,5	57,3	56,0	54,5
Furfurol	8,2	8,4	8,6	7,1
Pentoses	12,8	13,1	13,4	11,1
Pentoses en hexoses	15,4	15,7	17,1	13,3
S. fermentescibles	30,1	41,6	39,9	41,2
Sciure dissoute	48,4	64,4	57,2	52,8

Iroko (voir p. 90)Kissafoukala

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>15</u>	<u>50</u>
Sucres totaux	45,9	60,9	64,0	61,3
Furfurol	9,5	9,4	9,7	9,1
Pentoses	14,8	14,7	15,1	14,2
Pentoses en hexoses	17,7	17,6	18,1	17,0
S. fermentescibles	28,2	43,3	45,9	44,3
Sciure dissoute	56,8	68,0	69,0	68,6

Kotibé

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	52,1	52,9	53,9	50,4
Furfurol	8,3	8,2	8,1	6,9
Pentoses	13,0	12,8	12,6	10,7
Pentoses en hexoses	15,6	15,3	15,2	12,9
S. fermentescibles	36,5	37,6	38,7	37,5
Sciure dissoute	55,8	57,4	57,6	56,8

Kroma

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	58,9	62,0	62,8	57,5
Furfurol.....	7,0	7,9	6,4	5,5
Pentoses.....	10,9	12,4	10,0	8,6
Pentoses en hexoses.	13,1	14,9	12,0	10,2
S. fermentescibles..	45,8	47,1	50,7	43,3
Sciure dissoute.....	59,0	63,0	63,8	61,8

Lo

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>66</u>
Sucres totaux.....	57,8	66,5	64,5	59,8
Furfurol.....	9,6	9,9	9,9	8,8
Pentoses.....	15,0	15,4	15,4	13,7
Pentoses en hexoses	18,0	18,5	18,5	16,4
S. fermentescibles.	39,8	48,0	46,0	43,4
Sciure dissoute.....	60,2	66,8	66,2	65,2

Melegba (voir p.34) à 25°

Hovingui (voir p.35) à 25°

Niangon

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>9</u>	<u>29</u>	<u>56</u>
Sucres totaux.....	30,3	51,4	55,2	55,2
Furfurol.....	9,0	9,3	9,7	9,9
Pentoses.....	14,0	14,3	15,1	15,4
Pentoses en hexoses.	16,8	17,2	18,1	18,5
S. fermentescibles..	13,5	34,2	37,1	36,7
Sciure dissoute.....	43,0	56,2	58,2	59,2

Oboto

Durée heures	4	8	15	54
Sucres totaux	56,5	58,1	60,0	53,6
Furfurol.....	7,1	7,3	7,7	6,6
Pentoses	11,0	11,4	12,0	10,3
Pentoses enhexoses.....	13,2	13,7	14,4	12,3
S. fermentescibles	43,3	44,4	45,6	41,2
Sciure dissoute.....	58,0	58,4	58,4	56,0

Okouné (voir p. 91)

Olon

Durée (heures) :	4	8	15	54
Sucres totaux.....	51,2	64,5	60,4	57,9
Furfurol.....	6,7	8,5	8,5	7,2
Pentoses.....	10,5	13,3	13,3	11,2
Pentoses en hexoses.....	12,5	15,9	15,9	13,4
S. fermentescibles.....	38,7	48,6	44,5	44,5
Sciure dissoute.....	60,8	67,8	66,6	65,6

Osizale

Durée (heures) :	4	8	15	54
Sucres totaux.....	72,5	73,4	70,3	65,3
Furfurol.....	10,8	10,8	10,5	8,4
Pentoses.....	16,8	16,8	16,4	13,1
Pentoses en hexoses.....	20,2	20,2	19,7	15,7
S. fermentescibles.....	52,3	53,2	50,6	49,6
Sciure dissoute.....	73,4	73,4	73,8	69,6

Ossol

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	48,9	63,1	65,8	64,9
Furfurol	9,7	10,2	10,5	9,5
Pentoses	15,1	15,9	16,4	14,8
Pentoses en hexoses ...	18,2	19,1	19,7	17,8
S. fermentescibles	30,7	44,0	46,1	47,1
Sciure dissoute	54,4	68,2	70,2	70,2

Quotera

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	65,9	66,7	67,7	63,7
Furfurol	8,6	8,6	8,9	7,4
Pentoses	13,5	13,5	13,9	11,5
Pentoses en hexoses ...	16,1	16,1	16,6	13,8
S. fermentescibles	49,8	50,6	51,1	49,9
Sciure dissoute	66,6	67,8	66,8	66,2

Padouk

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	47,8	50,9	52,1	49,4
Furfurol	6,1	6,9	6,4	5,0
Pentoses	9,5	10,7	10,0	7,9
Pentoses en hexoses ...	11,4	12,9	12,0	9,5
S. fermentescibles	36,4	38,0	40,1	39,9
Sciure dissoute	48,0	52,4	54,2	53,4

Palétuvier

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	66,2	69,9	68,9	64,9
Furfurol	17,3	16,9	16,1	14,0
Pentoses	27,1	26,3	25,2	21,9
Pentoses en hexoses ...	32,4	31,6	30,2	26,3
S. fermentescibles	33,8	38,3	38,7	38,6
Sciure dissoute	73,4	74,4	74,0	70,2

Parasolier

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>72</u>
Sucres totaux.....	53,8	60,6	59,8
Furfurol.....	10,6	10,8	9,7
Pentoses.....	16,5	16,8	15,1
Pentoses en hexoses.	19,8	20,2	18,2
S. fermentescibles..	34,0	40,4	41,6
Sciure dissoute.....	53,2	66,0	64,4

Potopoto

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	60,6	63,7	63,2	57,5
Furfurol.....	10,0	10,1	9,7	8,0
Pentoses.....	15,6	15,7	15,1	12,5
Pentoses en hexoses	18,7	18,9	18,1	14,9
S. fermentescibles..	41,9	44,8	45,1	42,6
Sciure dissoute	61,2	64,6	65,2	61,2

Rikio

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	61,1	62,0	63,4	56,6
Furfurol.....	7,9	7,9	8,2	6,5
Pentoses.....	12,4	12,4	12,8	10,1
Pentoses en hexoses.	14,9	14,9	15,1	12,1
S. fermentescibles..	46,2	47,1	48,3	44,5
Sciure dissoute.....	61,6	61,8	62,2	59,8

Samba

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux	42,9	47,8	51,2	50,2
Furfurol.....	7,6	8,2	9,1	7,1
Pentoses.....	11,8	12,8	14,2	11,1
Pentoses en hexoses	14,2	15,4	17,0	13,3
S. fermentescibles..	28,7	32,4	34,2	36,9
Sciure dissoute.....	54,8	58,0	61,2	61,8

Sipo

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>66</u>	<u>72</u>
Sucres totaux.....	41,9	51,8	49,8	47,7
Furfurol.....	8,8	9,0	8,4	7,2
Pentoses.....	13,7	14,0	13,1	11,2
Pentoses en hexoses.	16,4	16,8	15,7	13,4
S. fermentescibles..	25,5	35,0	34,1	34,3
Sciure dissoute.....	44,4	51,8	50,8	51,6

Sougué (voir p.87) à 25°

Tali clair

Durée (heures) :	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>72</u>
Sucres totaux.....	45,9	60,6	54,4
Furfurol.....	9,6	10,4	7,9
Pentoses.....	15,0	16,2	12,3
Pentoses en hexoses	18,0	19,4	14,8
S. fermentescibles	27,9	41,2	39,6
Sciure dissoute.....	49,0	58,4	55,6

Tali foncé

Durée (heures) :	<u>1</u>	3h30	<u>17</u>	<u>41</u>	<u>66</u>
Sucres totaux.....	38,5	62,3	62,1	62,1	62,4
Furfural.....	7,3	7,2	7,3	7,2	7,2
Pentoses.....	11,4	11,2	11,4	11,2	11,2
Pentoses en hexoses	13,7	13,4	13,7	13,4	13,4
S. fermentescibles.	24,8	48,9	48,4	48,7	49,0
Sciure dissoute....	39,8	62,2	62,6	61,6	62,0

Teul

Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	52,3	52,7	53,2	50,6
Furfural.....	7,7	7,4	7,1	5,8
Pentoses.....	12,0	11,6	11,0	9,0
Pentoses en hexoses	14,4	13,9	13,3	10,8
S. fermentescibles..	37,9	38,8	39,9	39,8
Sciure dissoute.....	59,4	60,4	61,4	60,0

Walébé

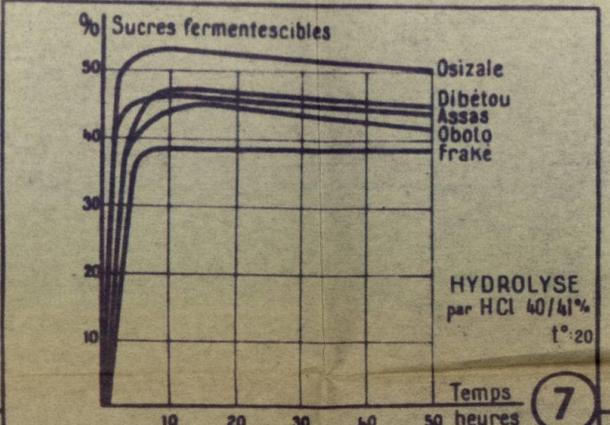
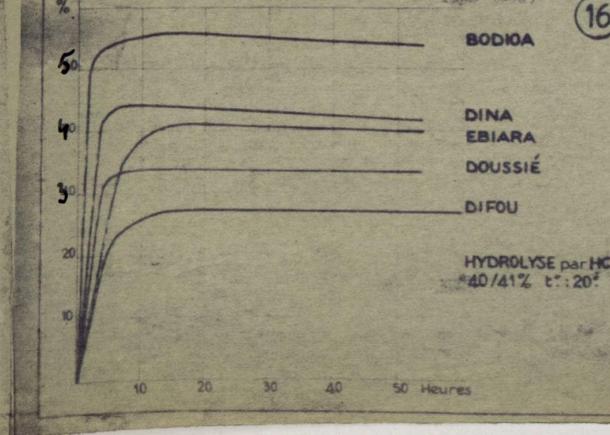
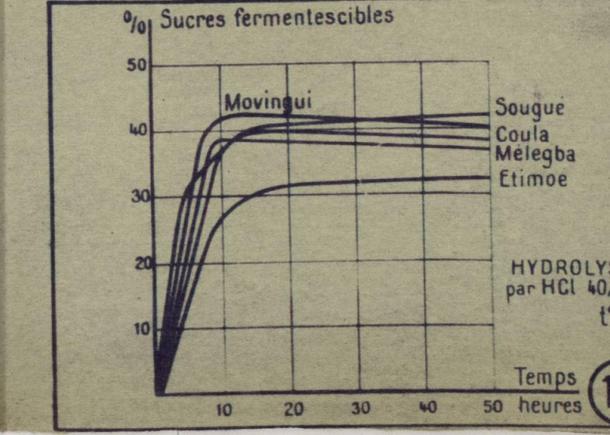
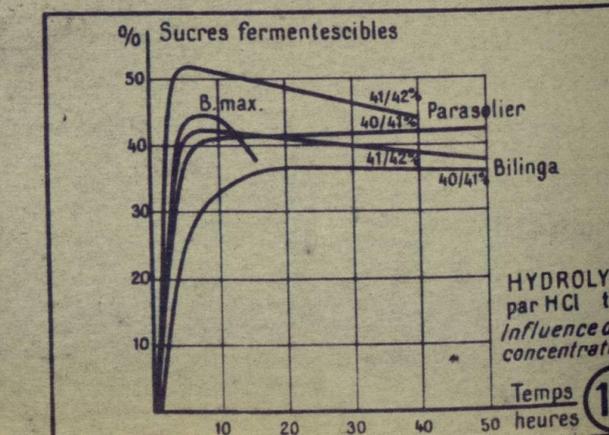
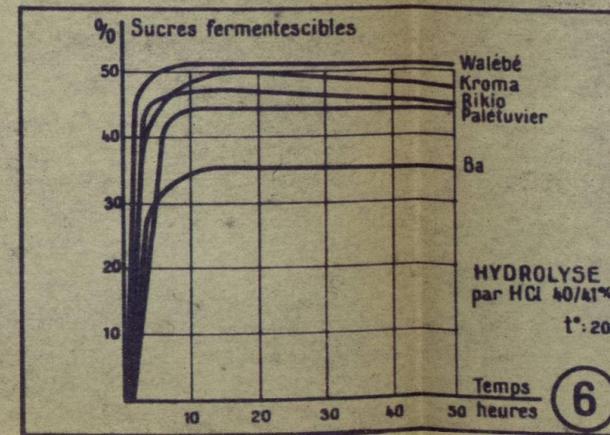
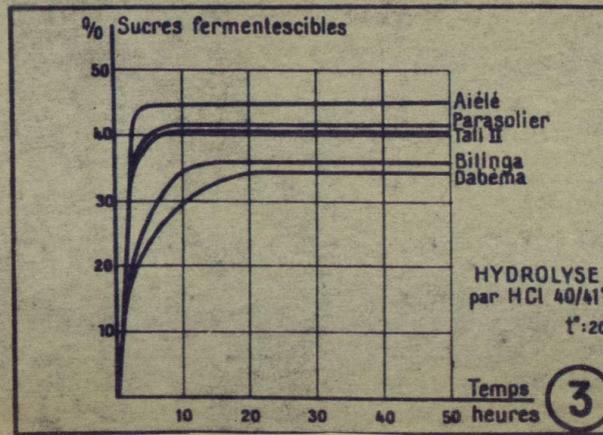
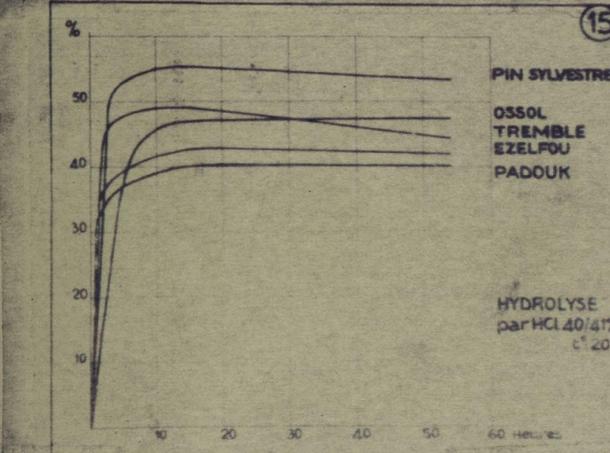
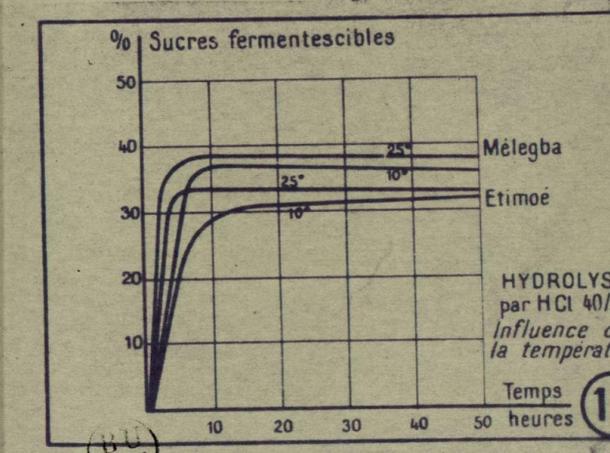
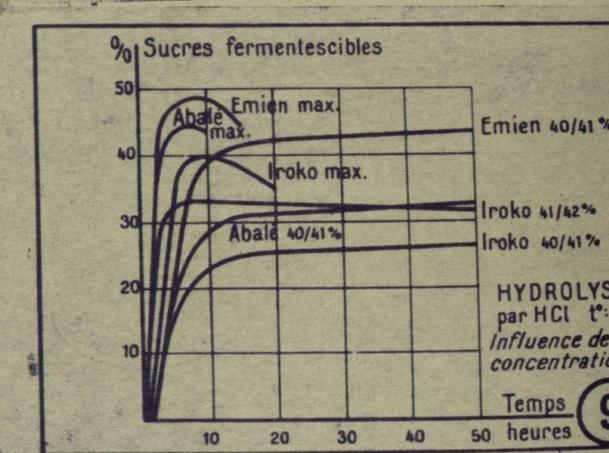
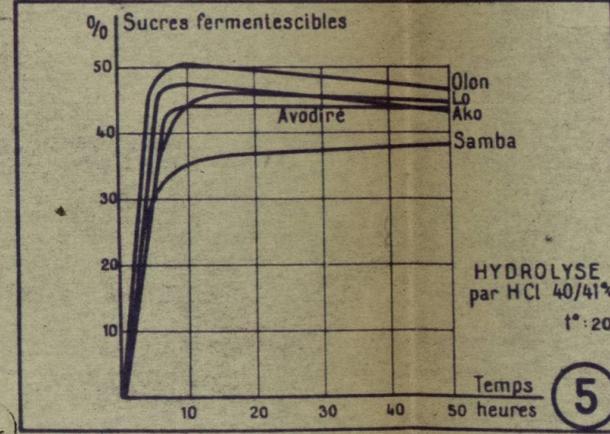
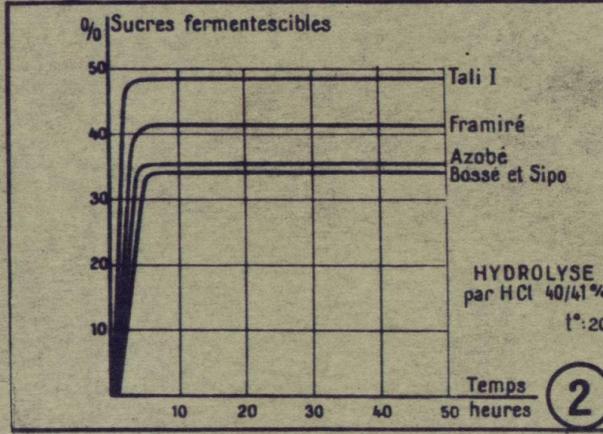
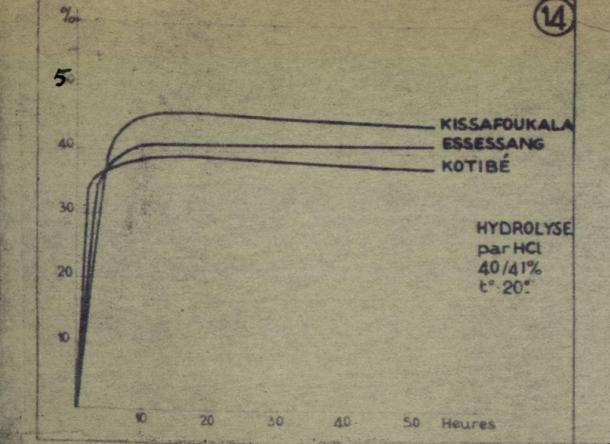
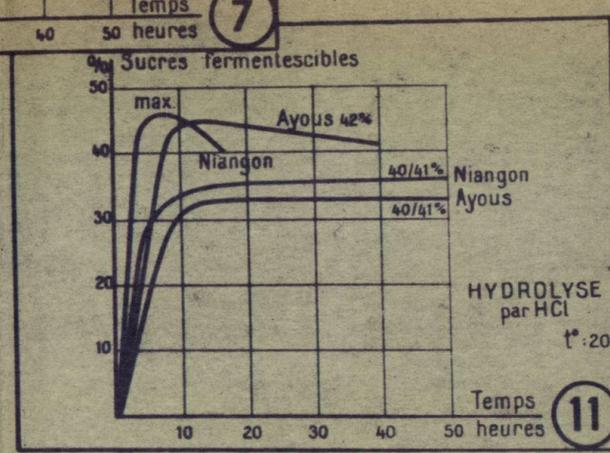
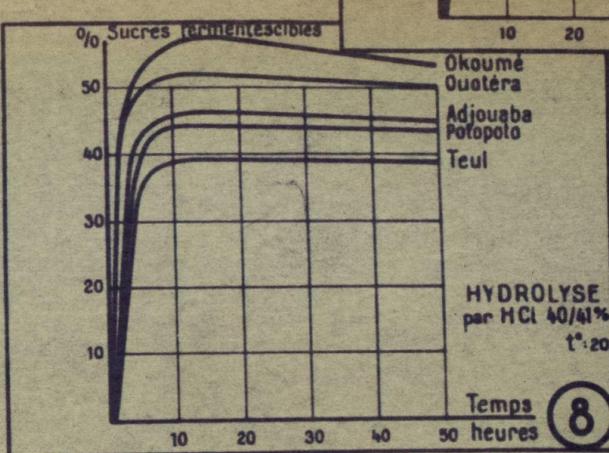
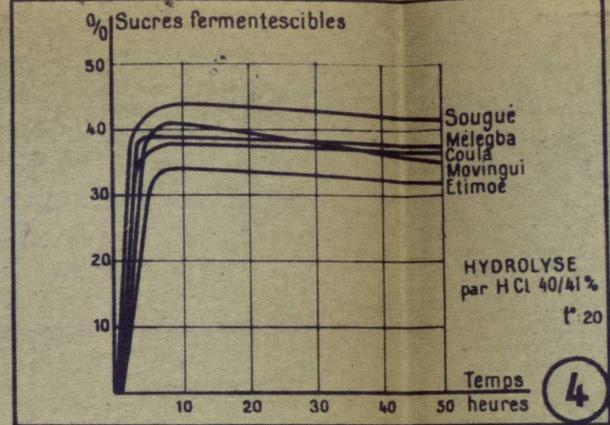
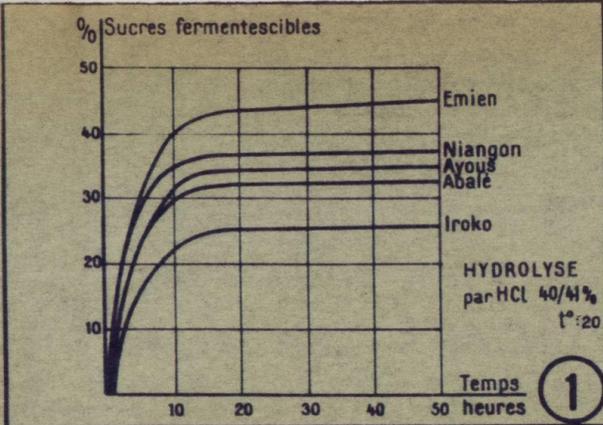
Durée (heures) :	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>54</u>
Sucres totaux.....	67,8	70,6	69,6	64,0
Furfural.....	10,2	10,8	9,7	7,5
Pentoses.....	15,9	16,8	15,1	11,7
Pentoses en hexoses	19,1	20,2	18,1	14,0
S. fermentescibles	48,7	50,4	51,5	50,0
Sciure dissoute....	73,2	74,2	73,4	70,4

Pin

Durée (heures) :	4	8	15	54
Sucres totaux.....	62,5	65,2	65,4	62,1
Furfurol.....	5,6	5,3	5,3	4,7
Pentoses.....	8,7	8,3	8,3	7,3
Pentoses en hexoses	10,4	9,9	9,9	8,8
S. fermentescibles.	52,1	55,3	55,5	53,3
Sciure dissoute.....	64,2	65,4	65,2	62,8

Tremble

Durée (heures) :	4	8	15	54
Sucres totaux.....	74,1	75,3	74,4	65,3
Furfurol.....	14,4	14,2	13,5	11,2
Pentoses.....	22,4	22,2	21,0	17,5
Pentoses en hexoses	26,9	26,6	25,0	21,0
S. fermentescibles.	47,2	48,7	49,2	44,3
Sciure dissoute.....	79,6	78,8	78,4	74,0



Nous voici maintenant en possession d'un fatras de chiffres et de courbes. Comment allons-nous l'utiliser? Quel critère allons-nous adopter pour caractériser l'aptitude d'un bois à l'hydrolyse?

La première idée qui vient à l'esprit est de classer les bois suivant l'allure de la courbe d'hydrolyse en 3 catégories correspondant en gros aux trois groupes déjà signalés :

1) - Bois pour lesquels le rendement en sucres fermentescibles serait sensiblement relevé sans destruction notable de sucre par l'emploi d'un acide plus concentré (courbe continuellement croissante).

2) - Bois qui, avec un acide plus concentré donneraient un maximum un peu plus élevé, mais suivi d'une destruction rapide des sucres (courbes à palier en générale).

3) - Bois dont les courbes présentent déjà un maximum net et qui, avec un acide plus concentré, ne donneraient qu'un maximum plus aigu encore sans augmentation sensible du rendement ou même avec un rendement inférieur.

Il est aisé d'effectuer ce classement en comparant les résultats de l'hydrolyse standard avec les "sucres fermentescibles" maxima théoriques déduits de la "cellulose corrigée".

Nous avons en effet vérifié que, en choisissant convenablement les conditions d'hydrolyse, on parvient bien à obtenir un rendement en sucres fermentescibles correspondant à ces "sucres fermentescibles maxima théoriques".

TABLEAU VII

Bois	1	2	3
Abalé	45,7	44,7	Conc. max. 20° 8 h
Adjouaba	46,2	46,8	40-41 % 20° 15 h
Aielé	50,1	50,5	42-43 % 20° 8 h
Ako	49,6	46,3	Conc. max. 20° 4 h
Assas	48,1	50,1	42-43 % 20° 14 h
Avodiré	46,3	45,8	Conc. max. 20° 6 h
Ayous	46,7	43,7	42-43 % 20° 10 h
Azobé	43,6	43,4	42-43 % 10° 55 h
Ba	43,7	40,2	Conc. max. 20° 4 h
Bilinga	47,1	44,0	d° 20° 8 h
Bodica	51,1	57,2	d° 20° 6 h 30
Bossé	41,2	41,6	d° 20° 4 h
Coula	44,4	44,1	d° 20° 6 h
Dabéma	42,7	42,1	41-42 % 20° 72 h
Dibétou	45,2	48,0	42-43 % 20° 6 h
Difou	34,0	28,4(1)	Conc. max. 20° 72 h
Dina	43,5	47,1	d° 20° 6 h 30
Doussié	36,0	34,5	d° 20° 6 h 30
Ebiara	40,7	40,9	40-41 % 20° 15 h
Enien	49,6	49,2	Conc. max. 20° 6 h
+Essessang	45,9	41,5	40-41 % 20° 50 h
Etinoé	40,7	40,5	Conc. max. 20° 6 h
+Ezelifou	46,6	42,9	40-41 % 20° 15 h
Fraké	46,9	41,8	41-42 % 20° 72 h
Framiré	44,1	43,5	Conc. max. 20° 16 h
Iroko	44,3	36,3(2)	d° 20° 4 h
KKissafou- kala	44,4	45,9	40-41 % 20° 15 h
Kotibé	42,0	41,3	Conc. max. 20° 4 h 30
Krona	50,9	50,7	40-41 % 20° 15 h

à suivre

TABEAU VII (suite)

<u>Bois</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Lo	49,7	47,4	Conc. max. 20° 4 h
Melegba	46,9	45,3	d° 20° 5 h
Movingui	48,6	43,5	d° 20° 7 h
Niangon	49,6	48,9	d° 20° 8 h
Oboto	41,9	45,6	40-41.% 20° 15 h
Okoumé	56,2	58,5	d° . . .
Olon	50,8	51,5	Conc. max. 20° 5 h
Osizale	50,3	53,4	d° 20° 6 h
Ossol	47,0	47,1	40-41.% 20° 54 h
Ouotera	49,3	51,1	40-41.% 20° 15 h
Padouk	45,8	43,9	Conc. max. 20° 6 h30
Palétuvier	47,2	47,6	d° 20° 4 h
Parasolier	52,9	50,7	42-43.% 20° 6 h
Potopoto	41,7	45,1	40-41.% 20° 15 h
Rikio	48,5	48,2	40-41.% 20° 15 h
Samba	43,4	37,7	Conc. max. 20° 7 h
Sipo	39,6	39,8	d° 20° 4 h
Sougué	52,8	49,7	d° 20° 6 h
Tali clair	46,2	45,6	d° 20° 6 h
Tali foncé	50,6	51,0	42-43.% 20° 8 h
Teul	44,7	41,5	41-42.% 20° 8 h
Walébé	50,3	49,9	Conc. max. 20° 4 h
Pin	49,2	55,5	40-41.% 20° 15 h
Tremble	51,4	49,2	40-41.% 20° 15 h

Les deux bois marqués d'un astérisque n'ont pas été traités avec un acide concentré.

(1) Par attaque de la cellulose isolée avec l'acide sulfurique concentré, on a obtenu par rapport au bois primitif un rendement de 32,6.

(2) Rappelons que par attaque standard de 2 h 30 après préhydrolyse, on a obtenu un rendement de 36,6.

Dans le tableau VII, la colonne 1 indique la teneur en cellulose corrigée, exprimée en hexoses, la colonne 2, les rendements maxima en sucres fermentescibles obtenus dans les conditions spécifiques optima indiquées dans la colonne 3.

La concordance est en générale très bonne.

On peut expliquer les 2 ou 3 cas où les rendements pratiques sont supérieurs aux rendements théoriques par une légère destruction d'hémicelluloses fragiles lors du dosage de la cellulose ou la présence de tanins abondants dans le bois (Assas). Pour le contraire, nous avons déjà proposé une explication au § Influence de la concentration.

(Remarquons en passant que, au maximum de rendement en sucres fermentescibles ne correspond pas un résidu d'hydrolyse minimum. (lignine BERGIUS minima) car à ce moment on a souvent une destruction notable des pentoses).

Le mode de classement que nous venons de proposer permet de choisir un bois, étant donné la concentration de l'acide d'hydrolyse, de façon à en tirer le rendement maximum, mais il ne préjuge en rien de la valeur de ce maximum. Nous avons donc envisagé un deuxième système de classement (Tableau VIII) basé sur le rendement en sucres fermentescibles obtenus avec l'acide standard lorsque la tangente à la courbe d'hydrolyse devient sensiblement horizontale.

Nous dirons que le bois est à faible, moyen ou bon rendement suivant que celui-ci est inférieur à 35 %, compris entre 35 et 45 % ou supérieur à 45 %.

TABLEAU VIII

<u>Bois</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>Bois</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Abalé	33	0,56	Lo	48	0,72
Adjouaba	46	0,67	Melegba	39	0,67
Aiélé	45	0,69	Movingui	41	0,70
Ako	47	0,70	Niangon	38	0,64
Assas	47	0,72	Oboto	45	0,78
Avodiré	44	0,72	Okoumé	57	0,80
Ayous	34	0,61	Olon	50	0,75
Azobé	36	0,72	Osizale	53	0,72
Ba	36	0,51	Ossol	46	0,70
Bilinga	36	0,63	Ouotera	51	0,75
Bodica	55	0,80	Padouk	40	0,74
Bossé	35	0,63	Palétuvier	38	0,52
Coula	39	0,66	Parasolier	41	0,62
Dabéma	35	0,58	Potopoto	45	0,69
Dibétou	47	0,72	Rikio	48	0,77
Difou	27	0,53	Samba	38	0,62
Dina	44	0,80	Sipo	35	0,67
Doussié	33	0,66	Sougué	43	0,69
Ebi ra	41	0,63	Tali clair	41	0,70
Emien	44	0,73	Tali foncé	49	0,79
Essessang	41	0,59	Teul	40	0,65
Etimoé	34	0,59	Walébé	50	0,68
Ezelfou	43	0,62			
Fraké	39	0,66			
Framiré	41	0,64			
Iroko	26	0,50			
Kissafoukala	46	0,66			
Kotibé	39	0,67	Pin	55	0,84
Kroma	50	0,79	Tremble	49	0,62

TABLEAU IX

<u>Bois</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>Bois</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Abalé	9 h 45	29,7	Lo	4 h 45	43,2
Adjouaba	2 h 30	41,4	Melegba	3 h 15	35,1
Aiélé	2 h 45	40,5	Movingui	4 h	36,9
Ako	6 h 30	42,3	Niangon	8 h	32,4
Assas	2 h	42,3	Oboto	2 h 45	40,5
Avodiré	4 h 45	39,6	Okoumé	3 h 45	51,3
Ayous	9 h	30,6	Olon	4 h 15	45,0
Azobé	3 h	32,4	Osizale	1 h 30	47,7
Ba	6 h	32,4	Ossol	6 h 15	41,4
Bilinga	8 h	32,4	Ouotera	1 h 45	45,9
Bodiaa	1 h 30	49,5	Padouk	4 h 30	36,0
Bossé	3 h 45	31,5	Palétuvier	4 h	34,2
Coula	2 h	35,1	Parasolier	2 h 45	36,9
Dabéma	12 h 30	31,5	Potopoto	3 h 30	40,5
Dibétou	3 h 15	42,3	Rikio	2 h	43,2
Difou	8 h	24,3	Samba	9 h	34,2
Dina	3 h 15	39,6	Sipo	3 h 45	31,5
Doussié	3 h 45	29,7	Sougué	2 h 45	38,7
Ebiara	9 h	36,9	Tali clair	2 h 45	36,9
Emien	11 h	39,6	Tali foncé	2 h	44,1
Essessang	4 h 30	36,9	Teul	2 h 45	36,0
Etimoé	4 h	30,6	Walébé	1 h 30	45,0
Ezelfou	4 h 30	38,7			
Fraké	3 h	35,1			
Framiré	2 h 30	36,9			
Iroko	10 h	23,4	Pin	2 h 45	49,5
Kissafoukala	7 h	41,4	Tremble	1 h 45	44,1
Kotibé	2 h 45	45,1			
Kroma	4 h	45,0			

La colonne 1 du tableau indique les rendements et la colonne 2 les coefficients d'hydrolyse c'est-à-dire le rapport entre le rendement en sucres fermentescibles et le pourcentage de sciure dissoute.

Mais la vitesse d'hydrolyse est, au point de vue technique, surtout lorsqu'on opère avec un mélange de bois, un critère au moins aussi important que le rendement. On a adopté comme mesure de cette vitesse le temps nécessaire à l'obtention de 90 % du rendement maximum obtenu avec l'acide standard. Ce temps correspond sensiblement au point où la courbe commence à s'infléchir. Le bois est dit à hydrolyse lente, moyenne ou rapide, suivant que ce temps est supérieur à 7 h, compris entre 3 et 7 h, ou inférieur à 3 h. On a noté dans la colonne 2 du tableau IX les rendements correspondants en sucres fermentescibles.

Enfin, on peut combiner avantageusement les deux derniers classements en affectant chaque bois d'un coefficient obtenu en divisant le rendement maximum standard par le "temps d'hydrolyse de 90 %" (cf. tableau précédent). Ce coefficient correspond sensiblement (à un facteur près), à la pente de la première partie de la courbe d'hydrolyse.

Un bois sera d'autant plus avantageux que son coefficient sera plus élevé.

Voici la liste des bois étudiés, classés par ordre de coefficient décroissant (les deux bois métropolitains ont été cochés).

.../...

TABLEAU X

Bois		Bois	
Bodica	36,6	Potopoto	10,3
Osizale	35,3	Movingui	10,2
Walébé	33,3	Lo	10,1
Ouotera	29,2	Palétuvier	9,5
- Tremble	28,0	Bossé	9,3
Tali foncé	24,5	Avodiré	9,3
Rikio	24,0	Sipo	9,3
Assas	23,5	Ezelfou	9,1
- Pin	20,0	Essessang	9,0
Coula	19,5	Padouk	9,0
Adjouaba	18,4	Doussié	8,9
Framiré	16,4	Etimoé	8,5
Oboto	16,4	Ossol	7,3
Aiélé	16,3	Ako	7,2
Sougué	15,6	Kissafoukala	6,4
Okoumé	15,2	Ba	6,0
Tali clair	14,9	Bilinga	4,5
Parasolier	14,9	Niangon	4,5
Teul	14,5	Ebiara	4,5
Dibétou	14,5	Sanba	4,2
Kotibé	14,2	Emien	4,0
Dina	13,5	Ayous	3,8
Fraké	13,0	Difou	3,4
Kroma	12,5	Abalé	3,4
Melegba	12,0	Dabéma	2,8
Azobé	12,0	Iroko	2,6
Olon	11,8		

On remarquera que près de la moitié des bois a un coefficient moyen de 15 à 9.

La répartition est en somme assez nette :

Très bons	(> 18)	20 %
Moyens	(> 9 < 15)	50 %
Très mauvais	(< 5)	20 %

Les 10 % restant assurant la transition entre les 3 groupes.

Rendements possibles en sucre et en furfurol.

Ces rendements ont été calculés à partir des résultats obtenus au temps correspondant au rendement en fermentescibles, égal à 90 % du rendement max. (cf. tableau des vitesses d'hydrolyse).

On a adopté comme coefficient de transformation en alcool la moyenne de 18 essais de fermentation soit 0,54.

Tous les chiffres du tableau XI sont rapportés à 100 kgs de bois primitif anhydre. L'alcool est compté en litres (colonne 1), le furfurol et la lignine en kgs (colonnes 2 et 3). Le rendement en furfurol indiqué correspond aux pentoses existant dans les jus avant fermentation. La lignine résiduaire pourrait être transformée en charbon avec un rendement de 60 %.

TABLEAU XI

Bois	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Abalé	16,0	10,7	45
Adjouaba	22,4	11,5	35
Aiélé	21,9	10,4	41
Ako	22,8	9,3	35
Assas	22,8	8,0	38
Avodiré	21,4	7,3	43
Ayous	16,5	11,0	46
Azobé	17,5	8,7	53
Ba	17,5	13,8	32
Bilinga	17,5	9,2	46
Bodioa	26,8	7,0	40
Bossé	17,0	10,4	50
Coula	19,0	7,0	46
Dabéma	17,0	11,4	46
Dibétou	22,8	9,2	39
Difou	13,1	9,7	48
Dina	21,4	6,0	50
Doussié	16,0	6,7	52
Ebiara	19,9	10,3	36
Emien	21,4	8,6	41
Essessang	19,9	10,4	33
Etimoé	16,5	10,2	30
Ezelfou	20,9	8,9	32
Fraké	19,0	7,8	44
Framiré	19,9	8,2	49
Iroko	12,6	9,9	50

à suivre ...

TABLEAU XI (suite)

Bois	1	2	3
Kissafoukala	22,4	9,5	32
Kotibé	19,0	8,1	48
Kroma	24,3	7,0	41
Lo	23,4	9,6	37
Melegba	19,0	7,3	43
Movingui	19,9	6,9	43
Niangon	17,5	9,3	46
Oboto	21,9	6,8	44
Okoumé.	21,7	8,6	31
Olon	24,3	6,7	37
Osizale	25,8	10,5	33
Ossol	22,4	10,2	32
Ouotera	24,8	8,6	38
Padouk	19,5	6,2	51
Palétuvier	18,5	17,3	27
Parasolier	19,9	10,6	41
Potopoto	21,9	9,7	41
Rikio	23,4	7,5	42
Samba	18,5	8,3	41
Sipo	17,0	8,9	54
Sougué	20,9	7,0	41
Tali clair	19,9	9,7	44
Tali foncé	23,8	7,2	45
Teul	19,5	7,3	43
Walébé	24,3	9,5	31
Pin	26,8	5,3	38
Tremble	23,8	12,0	25

E) Remarques sur l'hydrolyse standard

1) - Les conditions de l'hydrolyse standard ont été choisies de façon à correspondre sensiblement à la courbe "à palier". Mais ce palier n'est jamais en réalité qu'un maximum très aplati et, si on prolonge suffisamment le temps de contact du bois avec l'acide, on finit toujours par avoir une destruction des sucres, cette destruction est néanmoins très lente.

<u>Bois</u>	<u>Okouné</u>	<u>Walébé</u>	<u>Palétuvier</u>	<u>Fraké</u>	<u>Doussié</u>
Perte % de sciure prin. après 54 h.	1,6	1,5	0,1	0,8	0,4
Max. en s. fermentes.	57,0	51,5	38,7	39,4	33,6
Perte % des sucres formés après 54 h.	2,8	2,9	0,3	2,0	1,2

Dans les cas les plus défavorables on atteint pourtant 6,8 % (Kroma) et même 9,5 % (Oboto) par rapport aux sucres formés.

2) - Si les sucres fermentescibles sont en général peu sensibles, il n'en est pas de même des pentoses.

Bois	Okoumé	Walébé	Palétuvier	Fraké	Okoumé
Perte % de sciure prim. après 54 h	1,9	3,3	3,3	1,4	1,9
Max. en furfurol	8,9	10,8	17,3	8,2	6,8
Perte % du furfurol formé après 54 h	21,3	30,6	19,0	17,0	28,0

Pour le pin, nous avons respectivement :

- Pertes en fermentescibles % des sucres fermentescibles formés : 2,7,

- Pertes en furfurol % du furfurol formé : 16,0.

Nous ferons remarquer que le pourcentage de furfurol détruit est compté par rapport au maximum réellement obtenu à l'hydrolyse. Ce maximum peut être différent de celui déduit du taux des pentosanes réellement présents dans le bois, cette teneur réelle étant sans intérêt pour le contrôle de la marche de l'hydrolyse. Peu nous importe de savoir qu'un bois renferme réellement 15 % de pentosanes si 12 seulement sont hydrolysables dans les conditions de l'hydrolyse; en adoptant le chiffre 15, nous serions conduits à admettre une destruction des pentoses supérieure à celle réellement existante.

3) - Nous remarquerons d'autre part que les maxima des rendements en sucres fermentescibles et en furfurool ne coïncident pas; il sera donc nécessaire, si on veut obtenir un bon rendement en fermentescibles, de consentir une certaine perte en furfurool.

4) - Enfin, lorsqu'il y a destruction de sucres, les produits de décomposition désignés sous le nom de "matières humiques" précipitent et sont comptés dans la lignine résiduaire.

En général d'ailleurs, l'examen de la lignine permet de se rendre compte de la marche de l'hydrolyse.

Lorsque l'hydrolyse est incomplète, la lignine est claire, floconneuse et filtre mal.

Lorsque l'hydrolyse est convenable, la lignine est brune; elle précipite bien et filtre bien.

Enfin, lorsque l'hydrolyse est poussée au delà de la limite optima, il y a destruction des sucres; la lignine devient noire et augmente de poids.

<u>Bois</u>	<u>Okoumé</u>	<u>Walébé</u>	<u>Palétuvier</u>	<u>Fraké</u>	<u>Doussié</u>
Mat. hum. % de sc.prim. après 54 h	3,4	3,8	4,2	2,0	1,4
Sciure diss. maxima	71,8	74,2	74,4	59,4	50,8
Mat. hum. % de sc.diss. après 54 h	4,7	5,1	5,6	3,4	2,7

V - HYDROLYSE PAR L'ACIDE
CHLORHYDRIQUE DILUE EN AUTOCLAVE

Avant passer au stade semi industriel, il était nécessaire d'effectuer des essais dans des conditions plus proches des conditions réelles d'exploitation, essais dont les résultats pourraient nous aider à transposer sur le plan pratique les résultats théoriques, donnés ci-dessus.

Cette fois, c'est la méthode des usines de MELLE qui a été choisie.

- Mode opératoire -

On a utilisé comme matériau de départ des copeaux provenant d'une raboteuse de menuiserie.

1) - Trempe

75 g. de bois non séchés (l'humidité était déterminée sur une prise d'essai) sont mélangés à 1500 cc d'acide chlorhydrique dilué (2,5 g/l).

Le mélange est chauffé 30 minutes à la vapeur soufflante, puis on sépare l'excès de solution par égouttage.

2) - Hydrolyse

Le bois subit 4 cuissons successives suivies de lavages avec chaque fois 250 cc de solution acide bouillante de concentration identique à celle de l'attaque suivante. Le nombre des lavages, et par suite le volume des jus de lavage décroît au fur et à mesure que le volume du bois diminue.

.....

1ère cuisson	153°	25 min.	5 lavages	(acide à 3,65 g/l)
2ème	"	175°	15 min. 4	" d°
3ème	"	185°	15 min. 4	" (acide à 2,5 g/l)
4ème	"	185°	7 min. 3	" à l'eau

3) - Neutralisation

Le mélange des solutions sucrées des attaques est neutralisé à chaud (95-100°) par du carbonate de chaux en excès, puis, après refroidissement vers 70°, le dépôt est lavé et filtré.

4) - Fermentation

Le moût neutralisé a été ensemencé avec un levain important (1 partie pour 1,6 partie de jus de bois).

Ce levain était préparé par culture d'une levure sur un moût de mélasse à 5 % et le jus de bois était coulé en 3 fois à 10-12 h d'intervalle environ sur ce levain en pleine fermentation. Il faut 24 à 30 h pour le développement du levain, 24 h pour le coulage du jus de bois et on a encore attendu 24 h pour obtenir le maximum d'alcool.

Nota - Afin d'avoir des jus de concentration tels qu'ils soient réellement fermentables, chaque premier lavage a été effectué avec une quantité de liquide plus faible qu'il n'est indiqué. Il suffit d'une simple règle de trois pour rapporter à la totalité des sucres obtenus les résultats trouvés sur la portion réellement mise en fermentation.

Le mode opératoire ci-dessus diffère encore cependant du traitement industriel sur les points suivants :

a) les copeaux proviendraient normalement d'une échiqueteuse et seraient donc plus gros,

b) industriellement, les sucres seraient extraits par diffusion méthodique, ce qui limite la dilution,

c) on n'a pas employé ici le procédé de reprise des levures. Les rendements obtenus peuvent donc être considérés comme des chiffres minima susceptibles de constituer une base convenable pour la prévision des rendements d'une installation industrielle.

Voici les résultats des essais dus à l'obligeance de Monsieur BOINOT, chef du laboratoire de fermentation des Usines de MELLE.

La teneur en pentoses des jus après hydrolyse et avant fermentation n'a malheureusement pas été déterminée. Il n'est donc pas possible de discuter en détail la marche de l'hydrolyse ni de préciser comme dans le cas de l'attaque avec l'acide concentré, la valeur du terme "sucres fermentescibles".

Dans la colonne 1, on a donné les réducteurs totaux BERTRAND, dans la colonne 2, ces mêmes réducteurs après neutralisation, dans la colonne 3, les sucres disparus (comptés en hexoses) au cours de la fermentation, dans la colonne 4, le coefficient de transformation, dans la colonne 5, le rendement pratique en litres d'alcool déterminé par fermentation, dans la colonne 6, la proportion de résidus après hydrolyse (arrondi à l'unité), dans la colonne 7, la sciure dissoute et enfin dans la colonne 8, le coefficient d'hydrolyse.

Tous les résultats sont rapportés à 100 kgs de bois primitif anhydre. On notera deux anomalies : les coefficients de transformation du Coula et du Sipo sont supérieurs au coefficient théorique.

TABLEAU XII

<u>Bois</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Aiélé	44,7	43,5	14,2	40,5	5,9	37	62,7	65,1
Ako	36,8	36,1	25,7	57,2	15,7	34	66,2	55,6
Avodiré	38,1	36,4	26,2	44,6	11,7	40	60,0	63,5
Ayous	30,9	30,2	20,2	39,1	7,9	35	64,5	48,0
Azobé	34,4	33,6	24,3	47,7	11,6	40	59,9	57,5
Bilinga	33,1	27,2	18,4	51,1	9,4	44	55,7	59,5
Bossé	38,8	35,9	24,7	50,4	12,4	49	51,4	75,5
Coula	33,7	33,7	21,4	68,4	15,2	45	54,5	61,8
Dabema	38,7	36,4	24,7	61,6	15,2	39	60,9	63,5
Emien	30,4	28,8	21,6	53,7	11,6	45	55,1	66,8
Framiré	44,7	41,6	34,1	51,0	18,6	37	63,2	70,6
Melegba	31,8	29,8	20,7	52,0	11,5	50	50,3	63,3
Movingui	34,4	29,5	21,2	50,2	12,4	42	58,5	58,8
Olon	40,7	37,9	29,2	58,3	17,0	38	61,9	67,3
Parasolier	40,5	38,1	27,9	51,4	15,4	28	71,6	56,6
Sipo	34,0	33,3	19,5	67,4	13,4	46	54,1	62,8
Sougué	33,9	32,9	21,3	54,7	11,7	47	53,0	64,0
Tali clair	39,6	39,0	28,9	49,8	14,6	41	59,4	66,6
Tali foncé	42,4	40,9	28,6	52,7	15,6	40	59,5	71,2

Si nous mettons en parallèle les résultats de l'hydrolyse par l'acide concentré à froid et de l'hydrolyse par l'acide dilué en autoclave, nous constatons :

Dans le premier cas, le coefficient moyen de fermentation adopté serait parfois trop fort (54). En revanche, nous avons été extrêmement prudent dans l'estimation des sucres formés au cours de l'attaque. Nos résultats étaient basés sur l'emploi d'un acide à 40-41 % un peu trop faible pour certains bois et sur des rendements en sucres fermentescibles correspondant à 90 % du maximum possible avec cet acide. Malgré cela, le nombre de bois donnant avec l'acide concentré des rendements éventuels en alcool supérieurs à 20 l est assez grand (50 % environ) pour que l'on puisse tenir un tel rendement pour minimum, même après élimination des bois dont les jus seraient toxiques tel l'Aiélé, l'Ayous et à un moindre degré l'Avodiré dont les coefficients de fermentation sont anormalement faibles.

Avec l'acide dilué, on constate d'abord par rapport au cas précédent, une forte destruction des sucres due à la température élevée. Exprimée en réducteurs totaux, cette destruction est en général voisine de 35 %. Ceci fait qu'on ne peut pas tabler, et encore pour un petit nombre de bois seulement, sur un rendement en alcool supérieur à 15 l.

Si nous classons les bois étudiés suivant leur rendement en alcool nous constatons que les bois placés en bonne position dans le tableau X (Framiré, Tali foncé, Coula, Parasolier, Tali clair) sont ici encore à la place d'honneur, seul fait exception l'Aiélé par suite de la toxicité de ses jus.

Mais on voit aussi se placer convenablement des bois classés comme moyen (Olon), très moyen (Ako), et même très mauvais (Dabéma), par suite, en partie, de leur coefficient de fermentation élevé.

Bref, si nous ne pouvons nous montrer catégorique pour les bois classés moyens et mauvais, il semble bien que les bois classés bons puissent être en toute sécurité (sauf cas de toxicité des jus) considérés comme réellement bons dans la pratique.

Mais une nouvelle difficulté apparaît ici, les bois tendres ont en général tendance à se mettre en bouillie au cours des attaques et forment dans l'autoclave une masse spongieuse difficile à laver et à évacuer; de tels bois ne peuvent être soumis au procédé en autoclave tel qu'il est actuellement conçu. On pourrait peut être y remédier en ajoutant des matériaux de remplissage qui faciliteraient l'écoulement des jus et diviseraient la masse, par exemple des anneaux RASCHIG, comme le propose un brevet allemand (56).

Si nous tenons compte de cette nouvelle réserve, trois bois seuls restent à retenir sur les 19 essayés : ce sont le Tali foncé, le Coula et le Tali clair. Mais il est bien entendu qu'il s'agit là d'une difficulté technique qui tient plus au procédé qu'à la nature des bois et que les résultats cités plus haut gardent toute leur valeur.

- 1) Lauer-Papier fab. Wochbl. 258-61 (1943)
- 2) Overbech, Müller Ber 75 B, 547 (1942)
- 3) Takehara-Chem. Abst. 43,1975; (1949)
- 4) Tchaltov, Glazman-Zh. piklad. Hhim.S.S.S.R. 21,496 (1948)
- 5) Runkel Papier fab. 40, 49; (1942)
- 6) d° d° 40, 201; (1942)
- 7) Brevet suédois 119.934, 14 octobre 1947
- 8) D R P 507.864
- 9) d° 518.985
- 10) d° 533.647
- 11) d° 567.237
- 12) d° 555.461
- 13) d° 570.120
- 14) d° 647.913
- 15) d° 707.574
- 16) d° 716.288
- 17) d° 649.813
- 18) d° 713.610
- 19) d° 509.044
- 20) d° 716.338
- 21) d° 718.932
- 22) d° 722.940
- 23) d° 570.126
- 24) d° 707.573
- 25) d° 724.545
- 26) d° 713.178 et B F 826.420
- 27) B F 825.254
- 28) B F 851.590
- 29) D R P 307.032
- 30) d° 704.441
- 31) d° 716.421
- 32) B.F 736.571
- 33) D R P 305.193
- 34) d° 689.089
- 35) d° 709.758
- 36) d° 710.216
- 37) B.F 665.872
- 38) B F 749.295
- 39) B F 771.274
- 40) D R P 654.371

- 41) D R P 524.231
- 42) BF 700.580
- 43) BF 688.507
- 44) D R P 589.255
- 45) Brevet suisse 145.965 et BF 654.072
- 46) d° 159.139
- 47) BF 706.678
- 48) BF 777.824
- 49) BF 778.907

- 50) HARRIS, BEGLINGER "Madison wood sugar process"
Rapport transmis par le Forest Products Laboratory

- 51) Rapports de mission en Allemagne de MM. PEAN DE
PONTILLY, PARPAILLON et ESPIL (Service des
Poudres) du 19/7/46 au 10/8/46.

- 52) BF 691.350
- 53) BF 865.941
- 54) BF 874.373

- 55) HARRIS, HANNAN, MARQUARDT, BUBL. Ind. Enghg.
Chem. 40, 1216 - (1948) -

- 56) D R P 713.177

Troisième partie

- ETUDE DE L'HYDROLYSE

DES BOIS COLONIAUX EN 1/4 DE GRAND -

I - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Cette étude a été effectuée à la Distillerie Nationale de MORCENX.

On a adopté le procédé FOUQUE utilisé à cet Etablissement.

L'appareillage comprenait 6 saccharificateurs de 35 l. pouvant être utilisés soit isolément, soit en série, chauffés par de la vapeur circulant dans une double enveloppe.

Les circuits de vapeur sont indépendants, car chaque double-enveloppe est alimentée par un ballon particulier dont l'eau est elle-même chauffée par un serpentin alimenté, par la vapeur de la conduite générale. Une purge permet en cas de nécessité d'abaisser rapidement la température. Chaque saccharificateur jouit donc d'une relative autonomie.

L'acide d'attaque pénètre à la partie supérieure des appareils et le jus sucré s'écoule à la partie inférieure, soit dans un ballon de détente; le "bouillisseur" (marche isolée), soit dans une canalisation qui le conduit au saccharificateur suivant (marche en série). Un filtre mobile en cuivre (toile ou tôle perforée) empêche l'entraînement de particules de sciure dans les jus. Un deuxième filtre est placé à la partie supérieure du saccharificateur pour empêcher tout retour de matière première dans la tuyauterie d'alimentation en acide sulfurique. Ces filtres doivent être changés de temps en temps, de même le joint de caoutchouc qui assure l'étanchéité de la porte d'évacuation. Chaque appareil porte aussi une purge d'air ou de vapeur et une canalisation d'entrée de gaz sous pression.

La marche des opérations est contrôlée par un manomètre sur la double enveloppe, un thermomètre dans une gaine à bain d'huile et un tube de niveau.

La solution sulfurique préparée séparément, est refoulée par une pompe dans un autoclave chauffé par circulation de vapeur, muni, comme les saccharificateurs, d'un tube de niveau et d'une tubulure d'amenée du gaz sous pression qui fournira l'excédent de pression nécessaire pour chasser la charge d'acide dans le saccharificateur.

Au cours des essais on a utilisé comme gaz l'acide carbonique, mais on pourrait le remplacer avantageusement par exemple par de l'azote.

On peut prélever sur chaque appareil des échantillons de liquide ou de vapeur.

On a utilisé comme matière première soit de la sciure tamisée de 1 à 2 mm, soit du bois broyé en fragments de 4 à 6 mm, humidité moyenne : 10 à 12%, charge : 5 à 7 kg (on n'a observé aucune influence du tassement).

Acide : H_2SO_4 dilué à 8 à 10 g/l.

La première charge d'acide doit être envoyée lentement pour permettre un mouillage uniforme du bois et éviter la formation de poches d'air.

Après détente dans le bouillisseur, le jus est soutiré et jaugé.

Après traitement à la température finale, la lignine est lavée par deux passages à l'eau acidulée.

Deux séries d'études ont été effectuées avec cet appareillage :

1) Etude des rendements en sucre qu'il est possible d'obtenir avec les bois envisagés, dans les conditions d'hydrolyse optima (jus dilués), permettant de juger de l'aptitude à l'hydrolyse comparée des différents bois.

2) Etudes des rendements obtenus dans les conditions industrielles du procédé FOUQUE (jus à au moins 20 g/l de réducteurs totaux donc aptes à la fermentation).

Dans le 1er cas, nous avons travaillé avec un seul saccharificateur. On effectuait 10 à 12 attaques de 20 minutes chacune entre 120 et 185°; le volume de jus soutirés après chaque attaque étant de 20 l. environ.

Les températures étaient notées toutes les 5 minutes. On relevait, avant chaque percolation, la température de la solution acide d'alimentation, et celle du saccharificateur après soutirage des jus d'hydrolyse précédents et remplacement par l'acide frais (opération qui durait normalement 10 minutes).

Nous donnons ci-dessous un exemple d'une opération de ce genre bien conduite :

Signification des symboles :

S : saccharificateur.

A_t : Autoclave d'alimentation en solution acide à température t° .

----- : percolation

La température encadrée est celle que l'on désire obtenir dans le percolateur.

Les eaux de lavage ne sont pas comprises dans les bilans.

On a noté à la suite du tableau la concentration du jus moyen reconstitué (voir § Note sur les méthodes d'analyse) en réducteurs totaux en g/l, leur rendement pour 100 parties de bois anhydre, l'indice de furfurool POWELL-WHITTAKER en g/l du jus moyen reconstitué et ce même indice calculé à partir des indices des jus partiels :

Lonlaviol - Hydrolyse n° 23

Sciure brute : 7 kgs humidité : 10,4 %
Sciure anhydre : 6,27 kgs

Solution acide à 1 % en poids de H_2SO_4 .

Il attaques aux températures de :

125°, 135°, 145°, 150°, 155°, 160°, 165°, 170°, 175°;
180°, 185°.

Lenlaviol - tableau de marche n° 23

Heures	t°	Vol. soutiré en l	Réduct. totaux g/l	Furfu-rol g/l	Acidité totale sulfu-rique g/l
7.20	A ----- S	155			
7.30		123			
35		125			
40		125			
45		125			
50		125			
		<u>125</u>			
	A ----- S	155	20	13,8	5,1 8,3
Fin de passage		110			
8.20		132			
25		137			
30		137			
35		137			
40		137			
		<u>135</u>			
	A ----- S	145	20	18,6	7,3 10,8
Fin de passage		110			
8.55		145			
9.00		147			
05		147			
10		145			
15		143			
		<u>145</u>			
	A ----- S	165	20	15,7	5,4 10,5

.../...

Heures	t°	Vol. soutiré en l	Réduct. totaux g/l	Fur- furol g/l	Acidité totale sulfurique g/l
--------	----	-------------------	--------------------	----------------	-------------------------------

Fin de passage	125
.30	147
.35	147
.40	148
.45	150
.50	150
	<u>150</u>

A ----- S ----- 25 10,2 3,0 9,3
 170

Fin de passage	148
.55	153
10:00	153
05	153
10	153
15	155
	<u>155</u>

A ----- S ----- 19 8,6 2,0 9,6
 170

Fin de passage	145
.35	157
.40	157
.45	157
.50	160
.55	160
	<u>160</u>

A ----- S ----- 19 10,8 1,2 10,3
 175

Heures	t°	Vol. soutiré en l	Réduct. totaux g/l	Fur-furol g/l	Acidité totale sulfurique g/l
--------	----	-------------------	--------------------	---------------	-------------------------------

Fin de passage 145
 11.00 163
 .05 163
 .10 165
 .15 164
 .20 164
165

A 180----- S ----- 20 14,1 0,7 11,6

Fin de passage 135
 12.05 167
 .10 167
 .15 167
 .20 170
 .25 172
170

A 183----- S ----- 19 13,8 0,5 9,8

Fin de passage 140
 13.45 175
 .50 175
 .55 175
 14.00 175
 .05 175
175

A 183----- S ----- 20 9,9 0,4 10,2

II - ETUDE DE QUELQUES BOIS

On a traité ainsi les bois suivants :

<u>Nom vulgaire</u>	<u>Nom botanique</u>	<u>Famille</u>
Afo	Poga oleosa	Rhizophoracées
Avomé	Cleistopholis natens	Annonacées
(Coques d'ara- chides)	Arachis hypo- gaea	Papilionacées
Bahia	Mitragina ci- liata	Rubiacees
Bilinga	Sarcocephalus Diderrichii	Rubiacees
Eloun	Erythrophleum guineense	Cesalpiniacées
Ezelfou	Sterculia tra- gacantha	Sterculiacées
Lonlaviol	Daniellia Klai- nei	Cesalpiniacées
Mississé	Calpocalyx sp.	Mimosacées
Movingui	Distemonenthus Benthamianus	Cesalpiniacées
N'tom	Pachypodanthium Standtii	Annonacées
Olon tendre	Fagara Heitzii	Rutacées
Ozigo	Dacryodes Buett- neri	Burseracées

dont les caractéristiques analytiques sont :

Bois	Cellulose K. cor- rigée	Furfurol P.W. %	Extrait total	Dureté	Densité
Afo	45,6	8,3	3,7	2,2	0,50-0,65
Avomé	41,5	7,1	10,9	1,8	0,45-0,55
Bahia	44,5	7,7	6,1	1,4	0,50-0,60
(Coques d'arachides)	37,7	12,4	12,5		
Bilinga	48,2	7,4	5,9	6,8	0,70-0,90
Eloun	40,6	8,8	3,7	8,5	0,90-1,10
Ezelfou	41,9	9,2	10,2	1,8	0,40-0,50
Lonlaviol	37,2	11,6	9,6	2,8	0,55-0,65
Mississé	39,0	10,7	8,5	2,3	0,50-0,60
Movingui	43,8	8,4	10,1	5,0	0,65-0,80
N' Tom	46,3	9,2	6,7	3,1	0,65-0,75
Olon tendre	45,3	9,8	6,6	1,8	0,50-0,60
Ozigo	43,6	9,4	7,9	5,0	0,55-0,70

(N.B. - L'échelle de dureté utilisée est l'échelle "Chalais-Meudon" dureté de flanc normalisée AFNOR NF. B5-33(1942).

Pour les bois feuillus :

très tendres : 0,2 - 1,5
 tendres : 1,5 - 3,0
 mi-durs : 3,0 - 6,0
 durs : 6,0 - 9,0
 très durs : 9,0 - 20,0)

.../...

Plutôt que de reproduire ici la suite des tableaux de marche correspondant aux différents bois qui ne présentent de réel intérêt qu'au point de vue purement technique, nous avons préféré donner les résultats de nos essais sous forme de graphiques beaucoup plus "parlants" et de lecture plus immédiate.

Conformément à la méthode des techniciens américains, chaque opération a été représentée par deux graphiques. Dans l'un (lère série : chiffres seuls), on porte en abscisses les températures ou mieux le numéro d'ordre de l'attaque. En ordonnée, on porte les réducteurs totaux, l'indice de furfurool et les "sucres fermentescibles" du jus obtenu à chaque attaque. Les résultats sont comme toujours rapportés à 100 parties de bois anhydre.

Dans l'autre série de graphiques (chiffres bis), les valeurs portées en abscisses sont les mêmes, mais comptées à partir du début de l'hydrolyse on y a porté aussi les "sucres fermentescibles théoriques" (correspondants à la cellulose KURSCHNER corrigée du bois) et l'indice de furfurool POWELL-WHITTAKER du bois.

Afo - Hydrolyse n° 14

N° des jus	<u>Réduct. totaux</u>		<u>Furfurol</u>		<u>S. "fermentescibles"</u>	
	% de bois anhydre		% de bois anhydre		% de bois anhydre	
	A ch. souti- rage	Depuis le dé- but	A ch. souti- rage	Depuis le dé- but	A. ch. souti- rage	Depuis le dé- but
1 (125°)	3,00	3,00	1,27	1,27	0,61	0,61
2 (135°)	4,91	7,91	1,86	3,13	1,45	2,06
3 (150°)	5,14	13,05	1,50	4,63	2,34	4,40
4 (155°)	4,73	17,78	1,09	5,72	2,68	7,08
5 (160°)	4,45	22,23	0,45	6,17	3,63	10,71
6 (165°)	5,00	27,23	0,32	6,49	4,41	15,12
7 (170°)	6,59	33,84	0,26	6,75	6,10	21,22
8 (175°)	4,82	38,66	0,18	6,93	4,48	25,70
9 (180°)	3,59	42,25	0,27	7,20	3,09	28,79
10 (185°)	2,25	44,45	0,09	7,29	2,04	30,83
11 (188°)	2,75	47,20	0,29	7,58	2,20	33,03

Bahia - Hydrolyse n° 10

1 (125°)	2,98	2,98	1,07	1,07	0,98	0,98
2 (135°)	5,06	8,04	1,07	2,14	3,06	4,04
3 (145°)	3,72	11,76	0,96	3,10	1,92	5,96
4 (150°)	2,33	14,09	0,93	4,03	0,39	6,55
5 (155°)	2,06	16,15	0,97	5,00	0,23	6,78
6 (160°)	2,45	18,60	0,14	5,14	2,19	8,97
7 (165°)	3,22	21,82	0,09	5,23	3,04	12,01
8 (170°)	4,38	26,20	0,09	5,32	4,25	16,25
9 (175°)	5,18	31,38	0,10	5,42	5,00	21,25
10 (180°)	8,23	39,61	0,17	5,59	7,91	29,16
11 (183°)	3,58	43,19	0,12	5,71	3,33	32,49
12 (185°)	2,49	45,68	0,05	5,76	2,40	34,89
13 (188°)	2,45	48,13	0,06	5,82	2,34	37,23

Bilinga - Hydrolyse n° 5

N° des jus		<u>Réduct. totaux</u>		<u>Furfurol</u>		S. <u>"fermentescibles"</u>	
		% de bois anhydre		% de bois anhydre		% de bois anhydre	
		A ch. souti- rage	Depuis le dé- but	A ch. souti- rage	Depuis le dé- but	A ch. souti- rage	Depuis le dé- but
1	(110°)	2,14	2,14	0,78	0,78	0,68	0,68
2	(125°)	3,78	5,92	0,78	1,56	2,32	3,00
3	(130°)	2,98	8,90	0,80	2,36	1,49	4,49
4	(145°)	7,79	11,69	1,13	3,49	5,68	10,17
5	(155°)	8,54	25,23	0,90	4,39	6,86	17,03
6	(160°)	6,77	32,00	0,33	4,72	6,12	23,15
7	(165°)	6,03	38,03	0,23	4,95	5,63	28,78
8	(170°)	3,88	41,91	0,15	5,10	3,58	32,36
9	(175°)	2,98	44,89	0,10	5,20	2,79	35,15
10	(180°)	2,51	47,40	0,10	5,30	2,32	37,47
11	(185°)	2,79	50,19	0,10	5,40	2,61	40,08

Coques d'arachides - Hydrolyse n° 6

1	(120°)	1,92	1,92	0,52	0,52	0,95	0,95
2	(125°)	1,93	3,85	0,79	1,31	0,45	1,40
3	(135°)	4,27	8,12	1,20	2,51	2,02	3,42
4	(145°)	4,04	12,16	0,91	3,42	2,34	5,76
5	(150°)	4,79	16,95	0,96	4,38	2,99	8,75
6	(160°)	4,46	21,41	1,15	5,53	2,31	11,06
7	(165°)	4,31	25,72	0,57	6,10	3,24	14,30
8	(170°)	6,46	32,18	0,36	6,46	5,79	20,09
9	(175°)	5,93	38,11	0,26	6,72	5,46	25,55
10	(180°)	5,62	43,73	0,22	6,94	5,21	30,76
11	(182°)	2,81	46,54	0,12	7,06	2,58	33,34
12	(185°)	2,32	48,86	0,00	7,06	2,32	35,66

Ezelfou - Hydrolyse n° 3

N° des jus		<u>Réduct.totaux</u>		<u>Furfurol</u>		<u>S. "fermentescibles"</u>	
		% de bois anhydre		% de bois anhydre		% de bois anhydre	
		A ch. soutirage	Depuis le début	A ch. soutirage	Depuis le début	A ch. soutirage	Depuis le début
1	(120°)	3,24	3,24	1,27	1,27	0,86	0,86
2	(130°)	3,71	6,95	1,37	2,64	1,14	2,00
3	(145°)	3,95	10,80	1,91	4,55	0,26	2,26
4	(150°)	4,58	15,38	2,05	6,60	0,78	3,04
5	(160°)	2,41	17,79	0,76	7,36	0,99	4,03
6	(165°)	3,70	21,49	0,45	7,81	2,87	6,90
7	(170°)	5,87	27,36	0,26	8,07	5,36	12,26
8	(175°)	4,49	31,85	0,17	8,24	4,15	16,41
9	(180°)	4,97	36,82	0,20	8,44	4,61	21,02
10	(185°)	2,07	38,89	0,09	8,53	1,90	22,92
11	(188°)	1,46	40,35	0,09	8,62	1,33	24,25

Lonlaviol - Hydrolyse n° 23

1	(125°)	4,40	4,40	1,61	1,61	1,38	1,38
2	(135°)	5,93	10,33	2,31	3,92	1,60	2,98
3	(145°)	5,00	15,33	1,72	5,64	1,80	4,78
4	(150°)	4,06	19,39	1,17	6,81	1,85	6,63
5	(155°)	2,61	22,00	0,62	7,43	1,47	8,10
6	(160°)	3,27	25,27	0,37	7,80	2,56	10,66
7	(165°)	4,50	29,77	0,24	8,04	4,09	14,75
8	(170°)	4,18	33,95	0,15	8,19	3,89	18,64
9	(175°)	3,15	37,00	0,11	8,30	2,93	21,57
10	(180°)	2,55	39,65	0,07	8,37	2,43	24,00
11	(185°)	2,70	42,35	0,08	8,45	2,55	26,55

.../...

Mississé - Hydrolyse n°15

N° des jus	<u>Réduct. totaux</u>		<u>Furfurol</u>		<u>S.</u> <u>"fermentescibles"</u>	
	% de bois anhydre		% de bois anhydre		% de bois anhydre	
	A ch. souti- rage	Depuis le dé- but	A ch. souti- rage	Depuis le dé- but	A ch. souti- rage	Depuis le dé- but
1 (120°)	3,38	3,38	1,21	1,21	1,11	1,11
2 (135°)	6,13	9,51	2,42	3,63	1,60	2,71
3 (145°)	6,89	16,40	2,31	5,94	2,59	5,30
4 (150°)	4,78	21,18	1,24	7,18	2,46	7,76
5 (155°)	3,36	24,54	0,37	7,55	2,66	10,42
6 (160°)	3,56	28,10	0,24	7,79	3,13	13,55
7 (165°)	4,25	32,35	0,25	8,04	3,77	17,32
8 (170°)	4,38	36,73	0,14	8,18	4,11	21,43
9 (175°)	5,98	42,72	0,14	8,32	5,74	27,17
10 (180°)	3,49	46,21	0,15	8,47	3,21	30,38
11 (185°)	2,64	48,85	0,07	8,54	2,51	32,89

N'tom - Hydrolyse n° 22

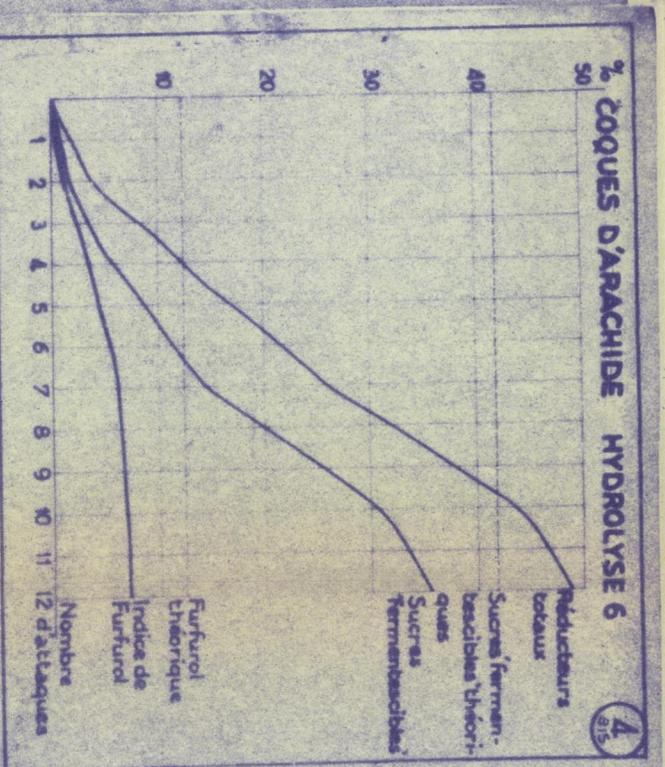
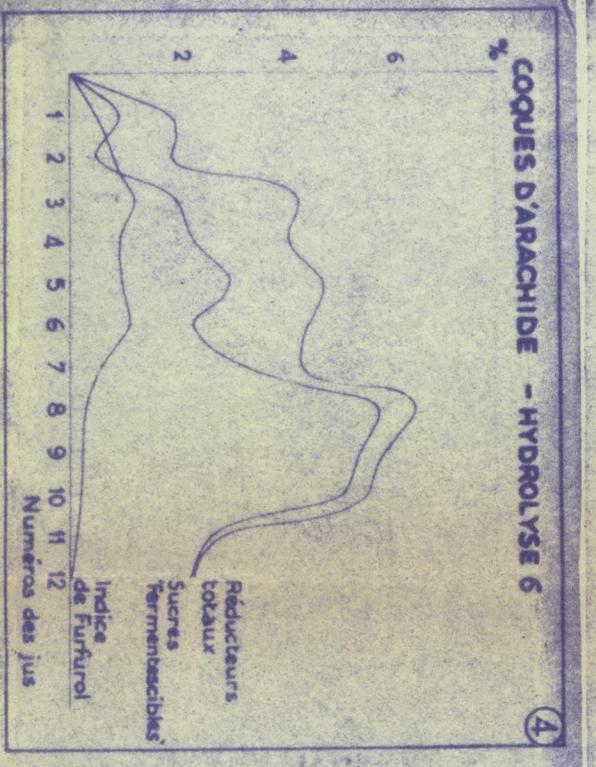
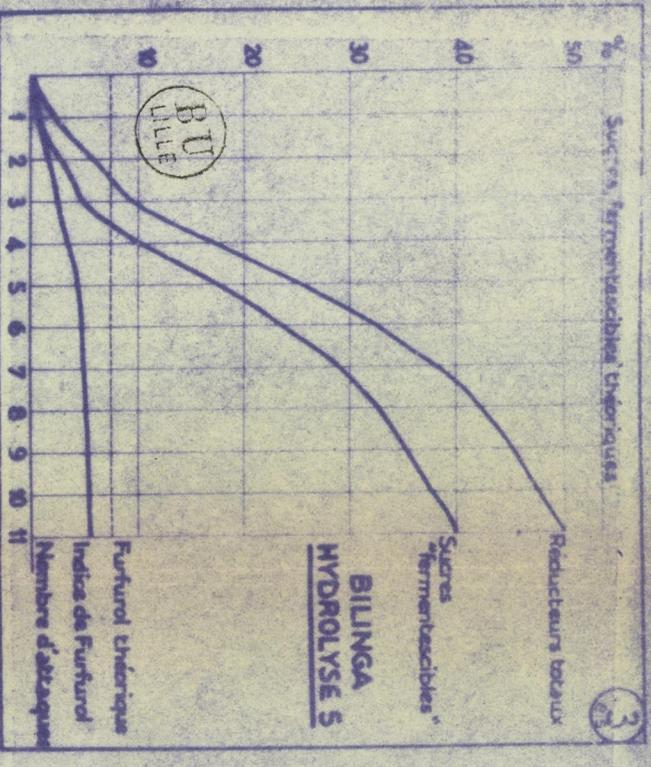
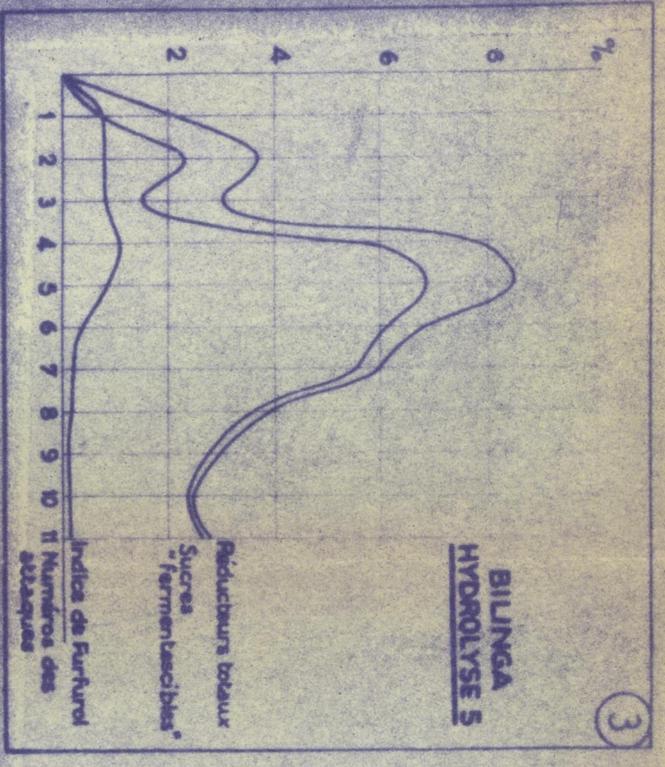
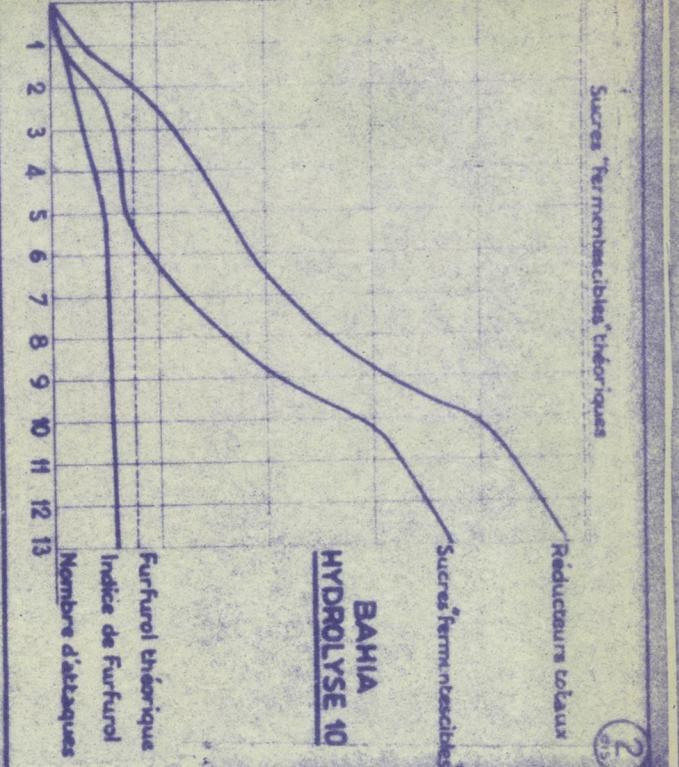
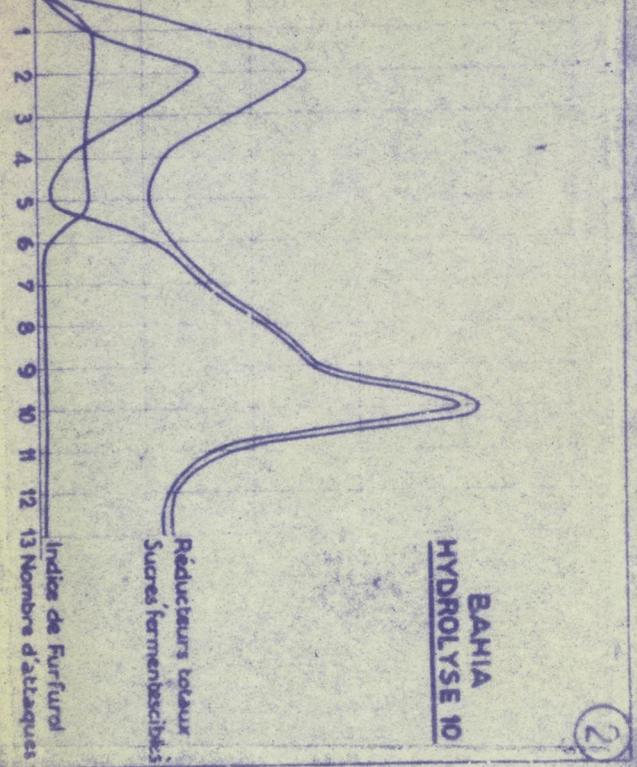
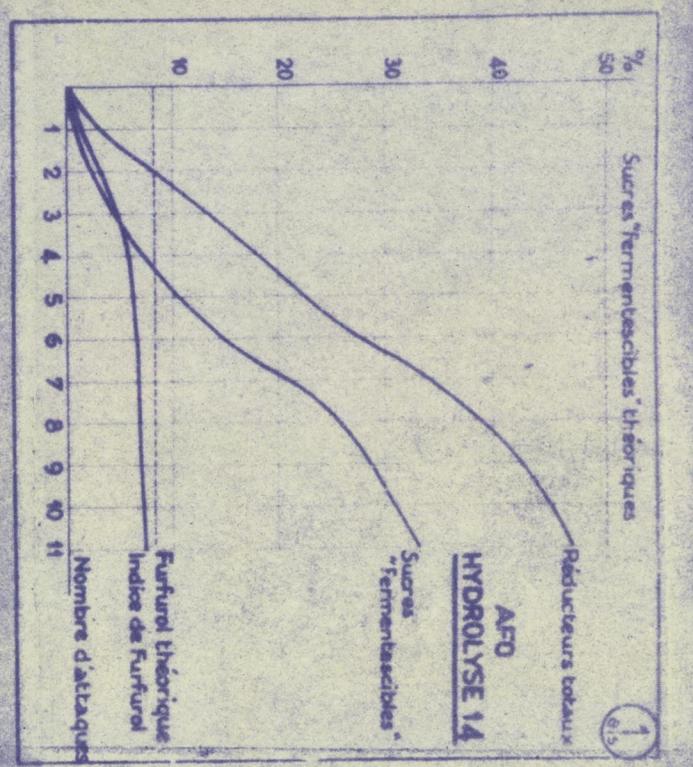
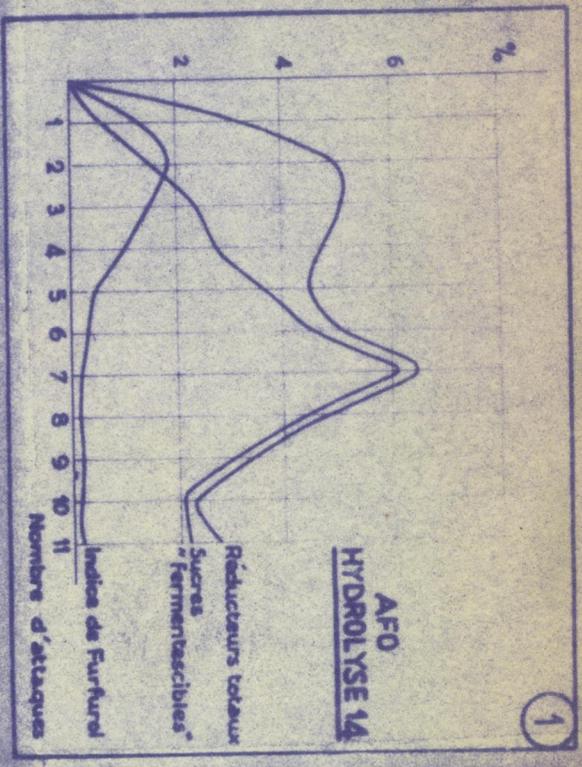
1 (120°)	5,26	5,26	1,73	1,73	2,02	2,02
2 (135°)	3,69	8,95	1,16	2,89	1,53	3,55
3 (145°)	4,10	13,05	1,37	4,26	1,54	5,04
4 (150°)	3,61	16,66	0,89	5,15	1,94	7,03
5 (155°)	2,85	19,51	0,44	5,59	2,04	9,07
6 (160°)	2,80	22,31	0,20	5,79	2,43	11,50
7 (165°)	6,43	28,74	0,21	6,00	6,02	17,52
8 (170°)	4,52	33,26	0,13	6,13	4,28	21,80
9 (175°)	4,98	38,24	0,11	6,24	4,77	26,57
10 (180°)	4,34	42,60	0,10	6,34	4,18	30,75
11 (185°)	3,10	45,70	0,10	6,44	2,91	33,66

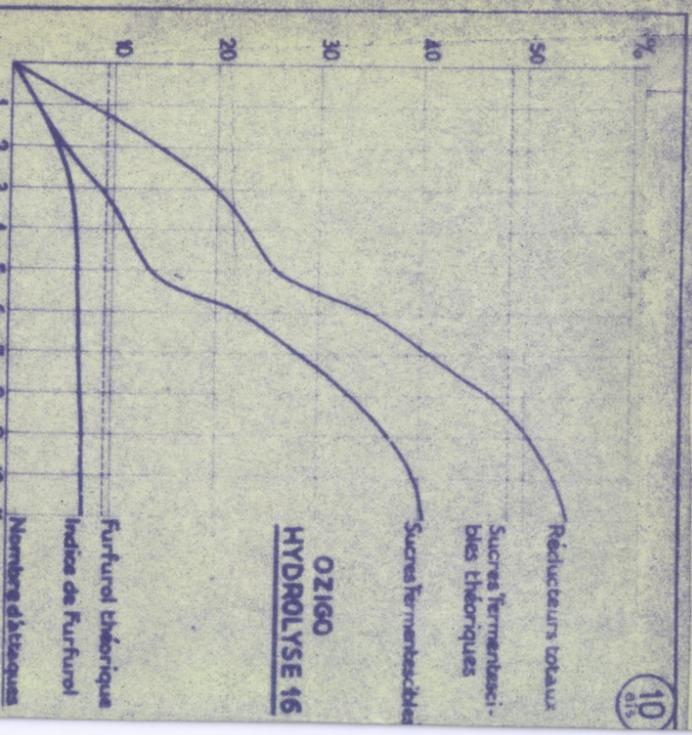
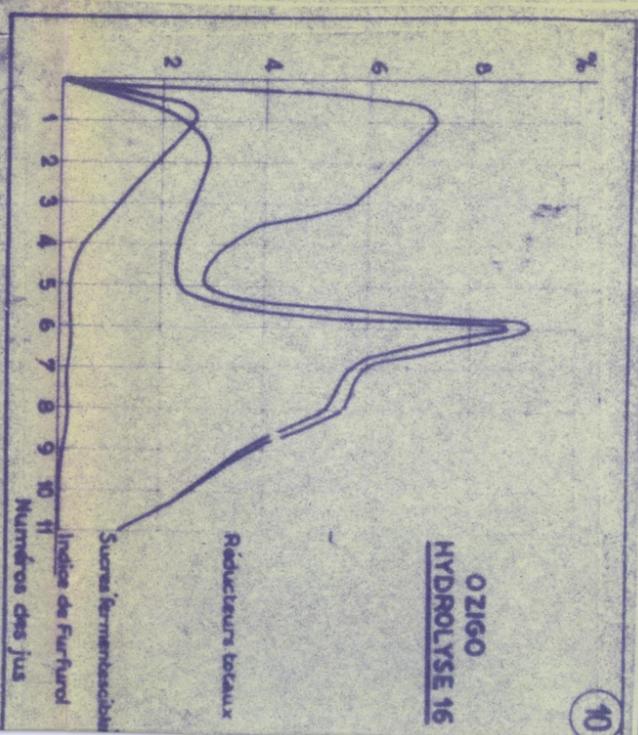
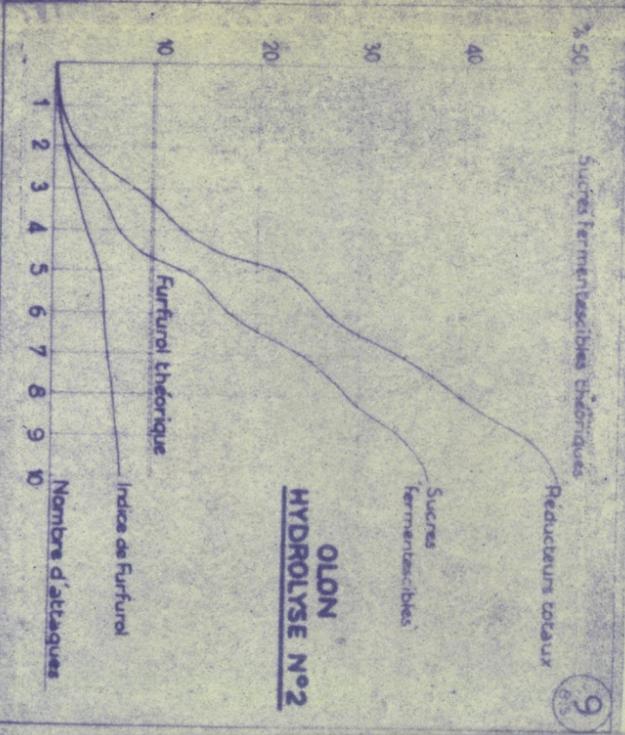
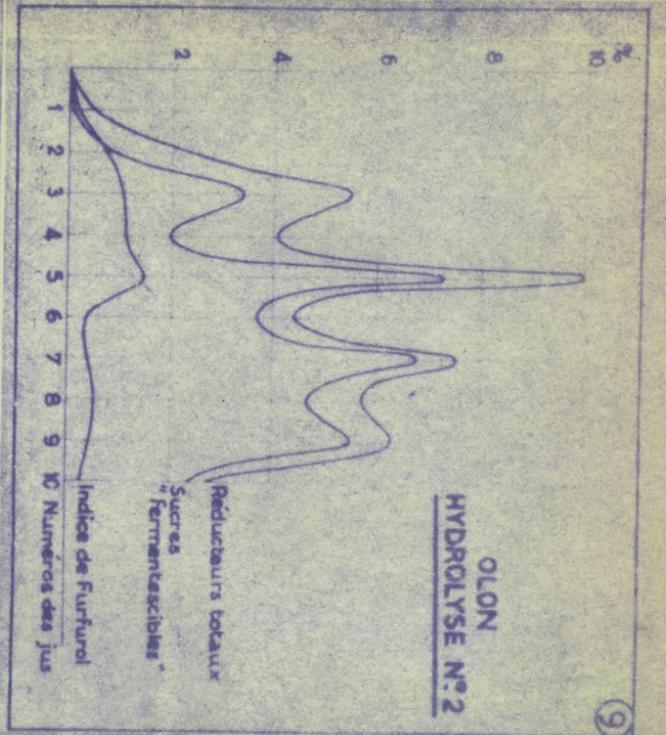
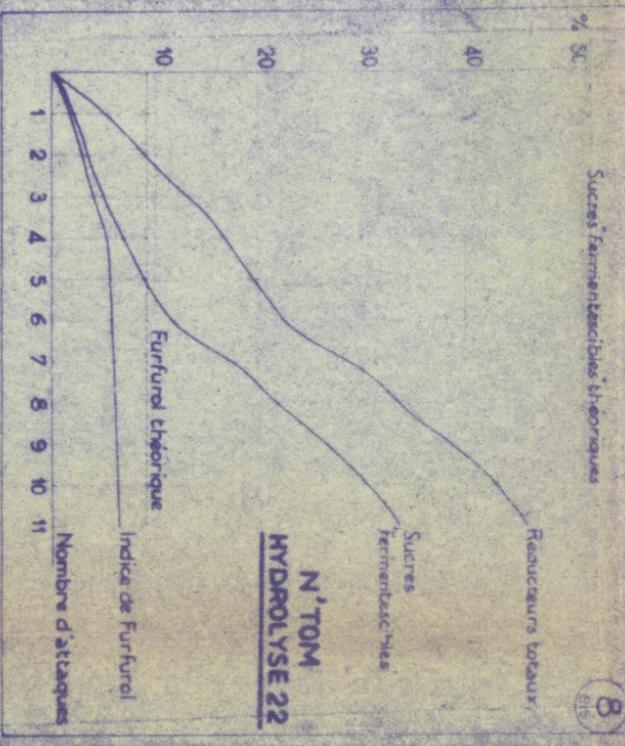
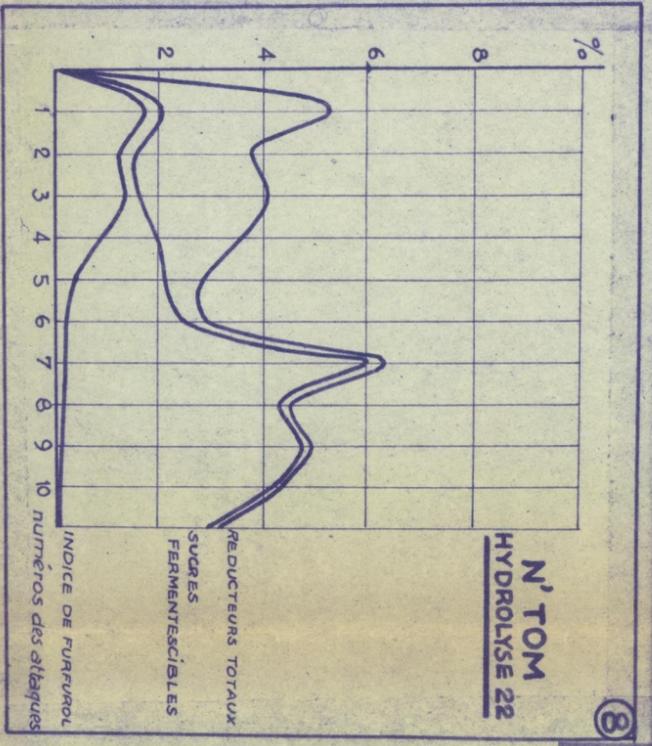
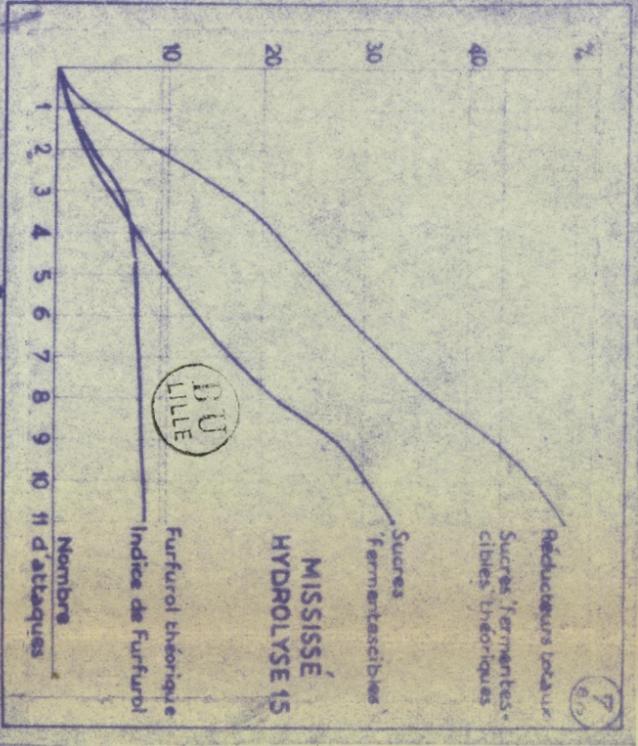
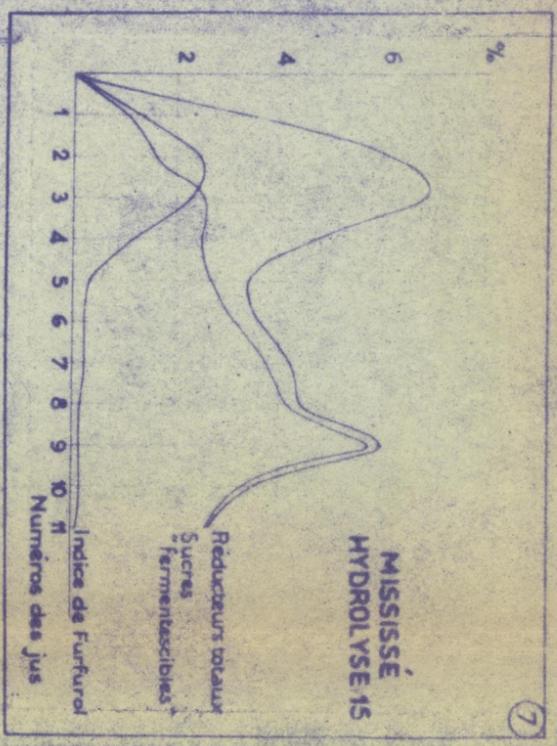
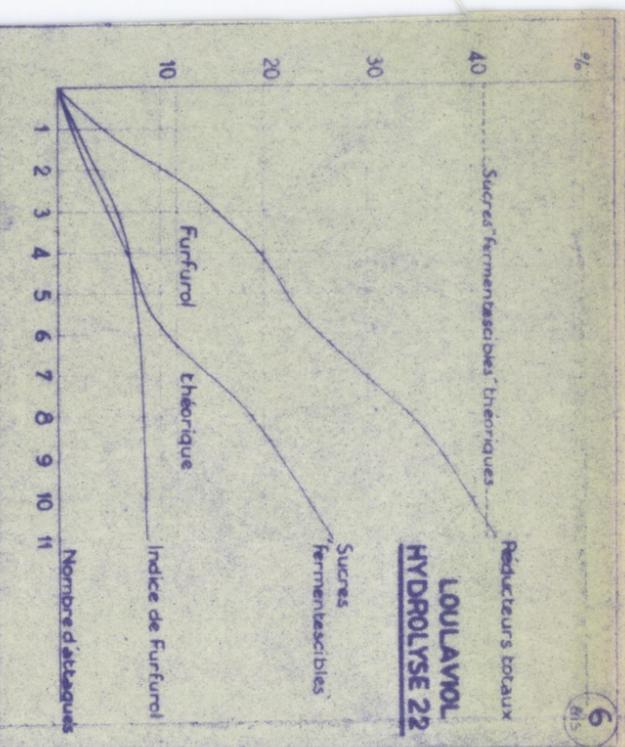
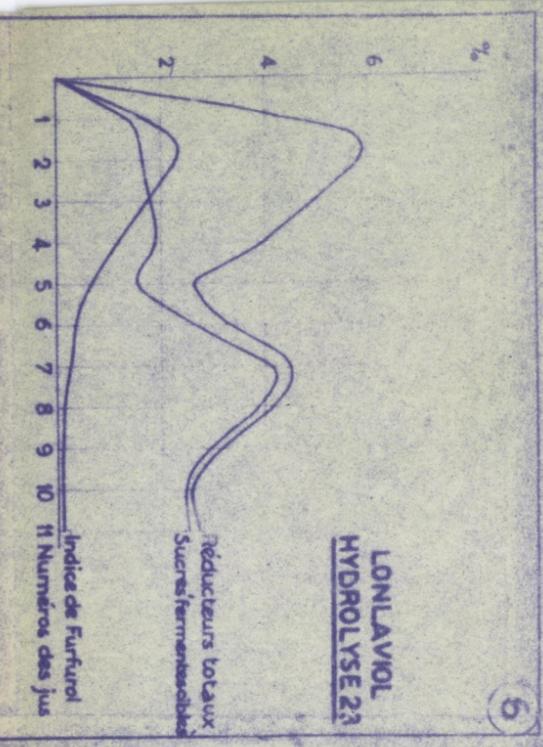
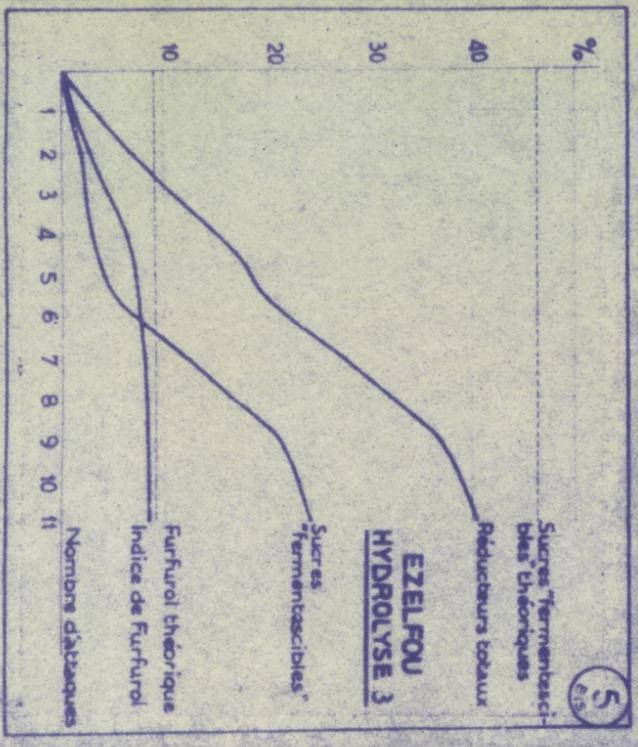
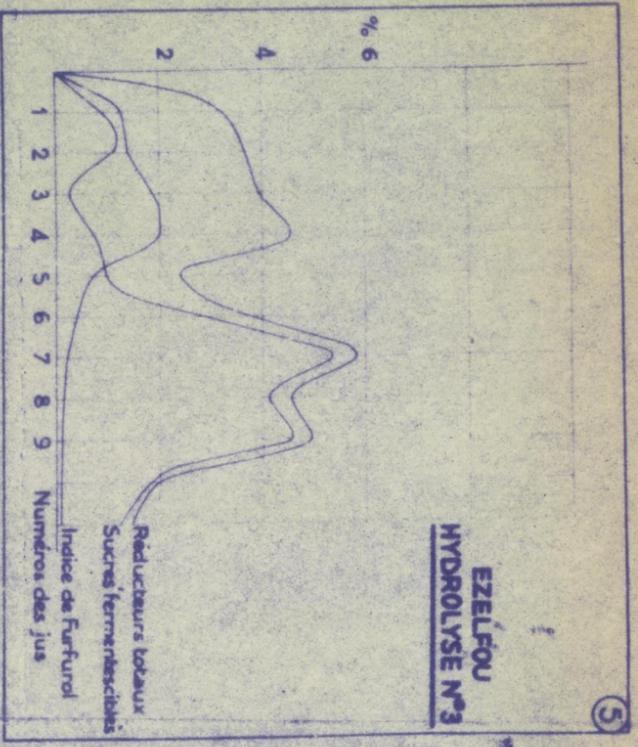
Olon - Hydrolyse n° 2

N° des jus	<u>Réduct. totaux</u>		<u>Furfurol</u>		S. <u>"fermentescibles"</u>	
	% de bois anhydre		% de bois anhydre		% de bois anhydre	
	A ch. sou- rage	Depuis le dé- but	A ch. sou- rage	Depuis le dé- but	A ch. sou- rage	Depuis le dé- but
1 (110°)	0,50	0,50	0,22	0,22	0,09	0,09
2 (125°)	2,42	2,92	0,80	1,02	0,92	1,01
3 (140°)	5,54	8,46	1,10	2,12	3,48	4,49
4 (145°)	4,04	12,50	1,10	3,22	1,98	6,47
5 (155°)	10,18	22,68	1,53	4,75	7,31	13,78
6 (165°)	4,35	27,03	0,37	5,12	3,67	17,45
7 (170°)	7,61	34,64	0,40	5,52	6,87	24,32
8 (175°)	5,65	40,29	0,57	6,09	4,58	28,90
9 (180°)	6,39	46,68	0,46	6,55	5,52	34,42
10 (185°)	2,78	49,46	0,27	6,82	2,29	36,71

Ozigo - Hydrolyse n° 16

1 (125°)	7,25	7,25	2,63	2,63	2,33	2,33
2 (135°)	6,55	13,80	1,95	4,58	2,90	5,23
3 (145°)	5,80	19,60	1,25	5,83	3,47	8,70
4 (150°)	3,25	22,85	0,47	6,30	2,37	11,07
5 (155°)	2,80	25,60	0,22	6,52	2,33	13,40
6 (160°)	9,15	34,75	0,24	6,76	8,70	22,10
7 (165°)	5,95	40,70	0,17	6,93	5,65	27,75
8 (170°)	5,60	46,30	0,20	7,13	5,22	32,97
9 (175°)	3,80	50,10	0,05	7,18	3,71	36,68
10 (180°)	2,60	52,70	0,02	7,20	2,56	39,24
11 (185°)	1,10	53,80	0,00	7,20	1,10	40,34





- Remarques sur les graphiques de la lère série -

Certaines courbes (olon, coques d'arachides, ezelfou) présentent de fortes irrégularités : ceci ne doit pas être attribué au bois, mais aux variations des quantités de jus soutirées à chaque attaque. Il en est de même des "crochets" en fin de courbe (afo, lonlaviol, bahia, etc...) dus au fait que le dernier soutirage, correspondant à la vidange du percolateur, est plus important; bien que la concentration en sucre soit faible, la quantité de sucre totale du dernier jus est donc encore relativement élevée.

Si ces irrégularités de soutirage (de 13 à 30 l. pour l'olon) se produisent lors des premières attaques, elles sont faciles à repérer par les irrégularités de la courbe des indices de furfurol qui, normalement est une courbe en cloche harmonieuse.

Dans les cas du Bahia, de l'Ezelfou, et du Bilinga, les paliers des courbes d'indice de furfurol semblent dus, non seulement à des irrégularités de soutirage, mais aussi à une erreur du laborant chargé du contrôle de fabrication. De même, le 2ème jus du N'Tom, trop pauvre, semble erroné.

Les courbes de l'Afo, du Lonlaviol, du Mississé par exemple, sont des courbes types d'opérations conduites convenablement (soutirages de 19 à 22 l.).

Nous pouvons donc conclure que, en règle générale, l'indice de furfurol passe par un maximum à 130-135° pour devenir pratiquement négligeable au dessus de 155-160°.

La courbe des sucres fermentescibles est moins régulière.

On observe parfois un premier maximum (ou sinon un point d'inflexion) entre 130 et 150°, correspondant à l'hydrolyse d'hexosanes peu condensés ("hemicelluloses") puis un deuxième maximum situé entre 165 et 185° et souvent un peu étalé correspondant à l'hydrolyse des hexosanes plus condensés (cellulose) : c'est là la partie intéressante de la courbe C'est donc dans cet intervalle de température qu'il dra travailler de préférence.

- Note sur les méthodes d'analyse -

On ne manquera pas, certainement, de nous faire la remarque suivante :

"Les méthodes de dosage que vous avez utilisées ont été mises au point sur des jus d'hydrolyse BERGIUS; leur extension aux jus d'hydrolyse par H_2SO_4 dilué est-elle légitime" ?

L'objection est pertinente et nous répondrons tout de suite que l'indice de furfurol indiqué ne correspond vraisemblablement pas, dans le plupart des cas, à un pourcentage de furfurol vrai.

Lors de l'hydrolyse BERGIUS, effectuée à basse température, les réactions secondaires (destruction de sucres en particulier) sont faibles; il n'en est plus de même à 180° et parmi les produits accessoirement formés, on observe des aldehydes ou des cétones de faible poids moléculaires qui ont été mis en évidence par précipitation à la dinitrophenylhydrazine.

Une autre preuve de la présence dans le distillat POWELL-WHITTAKER de produits non furfuroliques, est la différence parfois très importante entre les résultats du dosage du furfurol suivant

POWELL et WHITTAKER et suivant KULLGREEN et TYDEN, ces derniers étant beaucoup plus faibles (destruction de réducteurs non furfuroliques au cours de la 2ème distillation).

Il est incontestable que les résultats du dosage suivant KULLGREEN et TYDEN serrent de plus près la teneur réelle en furfurool, mais nous avons préféré la méthode de POWELL-WHITTAKER à cause précisément de son manque de spécificité.

En effet, les aldehydes et cétones, cause d'erreur dans le dosage du furfurool, sont également cause d'erreur dans le dosage des sucres, les deux erreurs doivent donc se compenser sensiblement dans le calcul des "sucres fermentescibles"; c'est en effet ce que nous avons observé. Nous verrons en effet au § Fermentations que l'écart maximum entre les "sucres fermentescibles" et les sucres réellement disparus au cours de la fermentation a atteint exceptionnellement 9 %, mais que l'écart moyen ne dépasse pas 2 %. Les conclusions énoncées dans le cas des jus BERGIUS au sujet de l'intérêt de la détermination de l'indice de furfurool restent donc valables dans le cas des jus d'hydrolyse à l'acide sulfurique dilué.

- Discussion des résultats obtenus -

Par suite de conditions techniques parfois défavorables, nos hydrolyses ont différé entre elles.

- 1) par leur durée (difficulté de montée de température),
- 2) par le volume des jus soutirés après chaque attaque, ce volume étant conditionné également par la nécessité de maintenir dans le percolateur une température déterminée,

3) par le nombre des attaques,

4) par le poids de la charge et son degré de tassement,

5) par le rapport du volume total de jus percolé (en litres) à la charge de matière première comptée anhydre (en kgs). (Si la teneur en eau du bois était considérable, il faudrait l'ajouter au volume de solution acide utilisé).

Ce rapport V/P a été appelé rapport de percolation.

Comment comparer des résultats obtenus dans des conditions aussi différentes ?

Dressons le tableau de toutes les hydrolyses.



N°	Charges en kgs	Nbre des attaches	Durée heures	Vol. total en litres.	CS	V/P	Réduct. totaux %	Fur-fu-rol g/l	Réduct. to taux %	Fur-fu-rol	S. "fer-mentes-cibles" %
14	4,40	11	8,00	235	0,7	53	8,8	1,4	47,2	7,4	33,4
24°	6,16	11	6,15	225	0,7	36	11,4	2,2	41,7	8,0	26,8
26°	6,44	12	7,00	243	0,7	37	12,1	2,1	46,0	6,8	33,4
10	4,30	13	7,15	284	0,7	66	7,3	1,1	48,2	7,3	34,4
5	5,90	11	9,30	289	0,9	49	10,2	1,4	50,2	6,9	37,3
7°	4,40	11	9,00	250	0,8	57	8,7	1,3	46,5	6,8	33,8
19°	4,47	11	6,00	235	0,7	53	8,9	1,3	45,9	6,6	33,2
6°	4,80	12	7,20	285	0,8	59	8,2	1,6	48,8	9,5	31,0
8°	4,40	11	7,30	266	0,8	60	8,3	1,4	49,8	8,4	34,1
3°	4,10	11	6,40	219	0,7	53	7,6	1,4	40,4	8,5	24,5
27°	6,37	11	7,10	230	0,7	36	8,3	1,6	30,0	6,1	18,6
9°	4,45	12	8,00	249	0,7	56	8,4	1,7	46,9	10,0	28,1
23°	6,27	11	7,50	227	0,7	36	19,8	1,8	42,3	10,1	23,4
15°	4,35	11	8,00	241	0,7	55	10,7	1,8	48,8	10,1	30,1
25°	6,33	11	5,30	237	0,7	37	10,8	1,9	40,5	7,1	27,2
1°	4,39	10	5,10	207	0,7	47	10,7	1,2	50,5	1,0	40,0
4°	5,90	10	6,30	202	0,7	34	12,9	2,0	44,2	6,8	31,5
11°	4,40	11	9,25	259	0,8	59	9,1	1,5	53,6	8,8	37,2
22°	6,14	11	6,30	224	0,7	36	12,5	1,3	45,7	8,4	30,0
2°	4,80	10	5,00	207	0,7	43	11,5	1,6	49,5	8,8	36,7
21°	6,24	11	6,50	232	0,7	37	9,4	1,5	39,0	6,5	28,3
16°	4,40	11	8,20	271	0,8	61	8,7	1,4	53,8	7,5	37,8

14 et 24	Afo
26	Avomé
10	Bahia
5, 7 et 19	Bilinga
6	Coques d'arachide
8	Eloun
3 et 27	Ezelfou
9 et 27	Lonlaviol
15 et 25	Mississé
1 et 4	Movingui
11 et 22	N'Ton
2 et 21	Olon
16	Ozigo

(*) - Coefficient de soutirage défini comme le rapport du volume total des jus soutirés, au nombre de soutirages X 30 (nombre de litres qu'il faudrait percoler théoriquement pour extraire à chaque fois la totalité de sucres formés).

(o) - Ces hydrolyses n'ont pas été portées en courbes car les indices de furfurool partiels n'ont pas été déterminés.

(e) - Ces réducteurs totaux sont ceux qui ont été déterminés sur le jus moyen reconstitué juste avant fermentation.

Si le rendement et la durée varient dans le même sens dans le cas des hydrolyses 14 et 24 (afo), c'est l'inverse dans les hydrolyses 3 et 27 (ézelfou) et 1 et 4 du movingui.

La durée de l'hydrolyse n'a donc pas l'influence déterminante qu'on lui prête parfois.

Ce qui prête à confusion, c'est que, dans des opérations conduites de façon identique, la durée varie dans le même sens que le nombre des attaques, le volume total soutiré, le coefficient de soutirage et le rapport de percolation; il est donc difficile de dire exactement lequel de ces facteurs est vraiment déterminant.

Le tableau ci-dessus montre que :

- 1) la durée n'a guère d'influence,
- 2) dans les limites étudiées (10 à 13 attaques) le nombre d'attaques lui non plus n'influence pas,
- 3) le volume total percolé n'a pas plus d'importance que la durée,
- 4) le rapport de percolation semble le facteur déterminant : on ne trouve qu'une seule exception due....,
- 5) au coefficient de soutirage (hydrolyse n° 5) qui, en s'écartant trop sensiblement de la moyenne, peut inverser le sens de variation du rendement prévu à partir de la variation du rapport de percolation.

Nous pouvons donc dégager la conclusion suivante :

Négligeant les différences de durée, de nombre d'attaques, de volume total percolé, de concentration des jus, de charge des saccharificateurs, nous estimons que nous pouvons comparer deux bois entre eux, si leurs rapports de percolation sont voisins, pourvu que leurs coefficients de soutirage ne soient pas trop différents.

D'après cette règle, on peut comparer les hydrolyses n° 24, 26, 27, 23, 25, 4, 22 et 21, c'est-à-dire : l'avomé, l'afo, l'ezelfou, le lonlaviol, le mississé, le movingui, le N'tom et l'olon.

On peut classer ces bois par rendement décroissant en :

- 1) Avomé, Bilinga, Movingui, N'tom, Olon,
- 2) Afo, Mississé,
- 3) Ezelfou, Lonlaviol à mauvais rendement.

En ce qui concerne le bahia, la coque d'arachide et l'éloun, leur rendement, malgré un rapport de percolation élevé, n'est pas suffisamment élevé pour qu'on puisse les classer en 1; il n'en est pas de même pour l'ozigo qui pourrait peut être y figurer.

III - ESSAIS DIVERS

Bois broyé

Une marche industrielle devra mettre en oeuvre du bois broyé.

Le rendement en sera-t-il affecté ?
 Dans le tableau suivant nous avons rassemblé les résultats de quelques essais effectués avec des fragments de 4 à 5 mm (la charge est comptée anhydre).

N°	Charge kgs	Durée h.	Vol. total en l.	V/P	Réduc. totaux g/l	Fur- rol g/l	Réduc. totaux %	Fur- rol %	S. "fer- mentés- cibles" %
34	5,44	4,50	241	44	12,0	1,9	53,4	8,4	41,0
20	4,20	6,50	232	55	8,1	1,5	49,3	8,3	29,8
33	5,64	5,00	231	41	11,7	1,9	47,8	7,8	33,2
35	5,57	4,25	225	40	14,0	2,3	60,0	9,5	38,6
36	5,60	5,40	241	43	12,4	1,9	53,3	8,2	30,9
32	5,57	5,30	238	42	11,2	1,8	48,4	8,0	33,5
31	5,58	5,30	231	41	12,3	1,7	51,7	7,0	38,6

34 afo 33 mississé 36 movingui

20 bilinga 35 lonaviol 32 n'tom 31 olon

Pour toutes les hydrolyses, ll attaques
 et CS = 0,7

Si nous comparons ces résultats avec ceux du tableau, nous constatons que dans deux cas (bilin-ga et movingui) les rendements obtenus sont un peu

plus faibles avec le bois broyé; le n°tom et l'olon donnent des résultats sensiblement identiques dans les 2 cas. Les rendements obtenus avec le lonlaviol, le mississé et l'afo broyés sont par contre sensiblement supérieurs aux rendements obtenus avec les mêmes bois en sciure.

On peut donc prévoir que, d'une façon générale, l'emploi du bois broyé améliorera le plus souvent le rendement.

Hydrolyse à 6 attaques

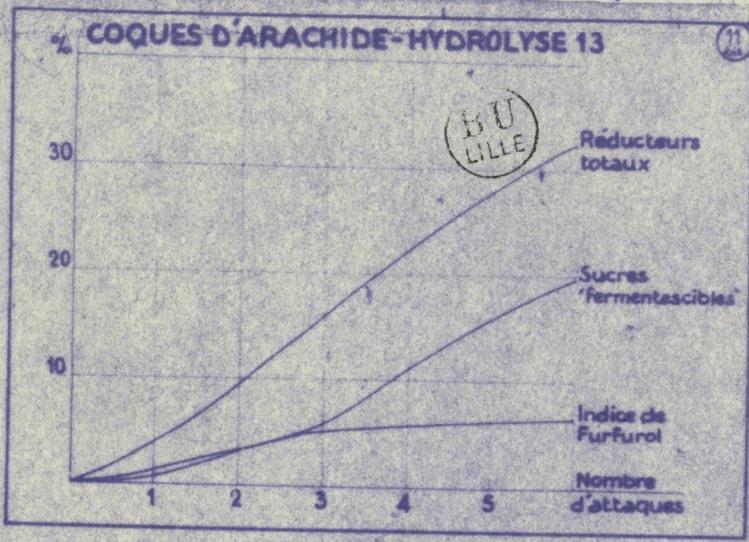
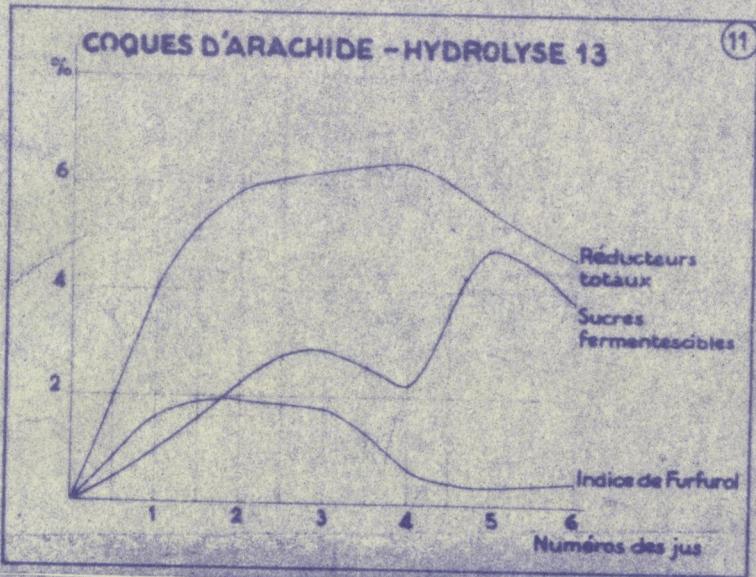
Est-il possible d'opérer avec des attaques moins nombreuses mais de plus longue durée ? Les résultats de nos essais précédents laissent prévoir que, le rapport de percolation étant plus faible, le rendement sera moindre. C'est ce qui a été confirmé par un essai effectué sur la coque d'arachide dont voici le résultat :

Hydrolyse n° 13 - poids sec 4,7 kgs

6 attaques de 30 m.

N° des jus	Réduct. totaux		Furfurol		S. "fermentescibles"	
	% de bois anhydre		% de bois anhydre		% de bois anhydre	
	A ch. soutirage	Depuis le débüt	A ch. soutirage	Depuis le débüt	A ch. soutirage	Depuis le débüt
1 (135°)	3,98	3,98	1,61	1,61	0,97	0,97
2 (155°)	5,85	9,83	1,92	3,53	2,25	3,22
3 (170°)	6,21	16,04	1,78	5,31	2,86	6,08
4 (175°)	6,38	22,42	0,64	5,95	2,19	11,27
5 (180°)	5,45	27,87	0,37	6,32	4,81	16,08
6 (185°)	4,62	32,49	0,44	6,76	3,78	19,86

Les hydrolyses n° 13 et 6 ont le même coefficient de soutirage; la diminution de 50 % du rapport de percolation entraîne une perte de rendement de 33 %.



IV - MARCHE EN SERIE

Les jus obtenus suivant la technique précédente sont trop dilués pour être directement fermentables industriellement. Le procédé FOUQUE prévoyait, pour obtenir des jus contenant 20 à 30 g. de sucre au litre, la marche en série de plusieurs saccharificateurs. Le jus provenant d'une attaque à température t_0 étant utilisé pour l'attaque d'une nouvelle charge à température $t_1 < t_0$.

Ce mode opératoire correspond à une saccharification méthodique de la matière première, mais il comporte un inconvénient majeur : le jus est maintenu beaucoup trop longtemps à température élevée, or il est connu que, même à la faible concentration utilisée, l'acide sulfurique, à température élevée, provoque une destruction notable des sucres et le procédé SCHOLLER en particulier s'efforce au contraire d'effectuer des percolations fréquentes et rapides pour éviter cette destruction.

(Les Finlandais y sont arrivés par une autre méthode; ils utilisent, au lieu de H_2SO_4 , H_2SO_3 dont l'action destructrice sur les sucres est beaucoup moins sensible ce qui leur permet d'utiliser un procédé du type FOUQUE sans inconvénient).

Nous avons voulu essayer ce procédé afin de pouvoir chiffrer la perte de rendement et savoir si elle négligeable ou prohibitive.

.../...

ANT.	WUORINEN	CA, <u>37</u> ;	5585 ₈
		CA, <u>38</u> ;	6121 ₆
		CA, <u>40</u> ;	4878 ₇

Une hydrolyse de ce type comprendra :

- 1) une période de mise en route,
- 2) une période centrale,
- 3) une période d'achèvement d'épuisement des saccharificateurs.

La partie centrale elle-même est constituée par une suite de périodes identiques que nous appellerons "périodes élémentaires".

En marche normale, les 1ère et 3ème parties sont négligeables par rapport à la 2ème et c'est la "période élémentaire" qui définit l'hydrolyse.

Pour étudier une marche en série, il faut évidemment réaliser au moins une période élémentaire.

Exemple : Hydrolyse n° 28

Coque d'arachide - charge anhydre 5,12 kgs par saccharificateur - 6 saccharificateurs; 6 attaques de 20 minutes à 135, 145, 155, 170, 175, et 185° avec SO_4H_2 à 1 %.

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
	135° (sout.) ₁					
	145°	135° (sout.) ₂				
	155°	145°	135° (sout.) ₃			
	170°	155°	145°	135° (sout.) ₄		
	175°	170°	155°	145°	135° (sout.) ₅	
	185°	175°	170°	155°	145°	135° (sout.) ₆
		185°	175°	170°	155°	145° (sout.) ₇
				175°	170°	155° (sout.) ₈
				185°	175°	170° (sout.) ₉
					185°	175° (sout.) ₁₀
						185° (sout.) ₁₁



.../...

En marche continue la période élémentaire comprendra :

- Mise en circuit d'un saccharificateur et mise hors circuit d'un saccharificateur.

- Soutirage d'un jus passé par toutes les températures, ce jus correspondant donc à l'épuisement d'une charge.

On constate facilement que, dans l'exemple cité, seul le jus du soutirage 6 répond aux conditions fixées. Ses caractéristiques sont :

Volume soutiré : 24 l.
Réducteurs totaux : 29,4 g/l, soit 13,8 % de charge anhydre.

Si on admet pour ce jus la teneur en furfurole de 7,5 g/l (concentration trouvée pour le jus total), on en déduit un rendement en sucres "fermentescibles" de 7,2 % de coques anhydres.

Si nous comparons ces résultats à ceux de l'hydrolyse à un seul saccharificateur, nous constatons que, si la concentration voulue en réducteurs totaux a été atteinte, c'est au prix d'une baisse de rendement catastrophique.

On notera également que cette baisse de rendement correspond à une chute identique du rapport de percolation qui est passé à moins de 5.

	<u>Hydrolyses</u>	
	<u>N° 28</u>	<u>N° 13</u>
<u>Rapport de percolation</u>	4,7	≈ 30
Rendement en réducteurs totaux % de coque anhydre	13,8	32,5
Rendement en sucres "fermen- tescibles"	7,2	19,8

Nous avons alors cherché à réaliser une marche continue d'un autre type qui maintiendrait les jus moins longtemps à température élevée tout en épuisant la matière première de la même façon.

Dans l'exemple suivant, un jus à température t_0 sert à effectuer une 2ème attaque à température $t_0 - 3$.

Exemple : Hydrolyse n° 30

Coque d'arachide - charge anhydre : 5,08 kg
par appareil - 6 saccharificateurs; 9 attaques à
135, 145, 155, 160, 165, 170, 175, 180 et 185°.
Avec SO_4H_2 à 1 %.

La période élémentaire est ici la suivante :

Mise en circuit d'un saccharificateur.

- 1er soutirage d'un jus à 135° et mise hors circuit d'un saccharificateur épuisé.

- 2ème soutirage d'un jus à 145°

- 3ème soutirage d'un jus à 155°

Les jus soutirés ont parcouru à eux trois toute la gamme des températures et correspondent à une charge.

On distingue dans l'exemple cité les 4 périodes élémentaires suivantes :

1)	soutirages	7, 8, 9
2)	"	10, 11, 12
3)	"	13, 14, 15
4)	"	16, 17, 18

Leurs caractéristiques sont les suivantes :

<u>Périodes élémentaires</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>Moyenne</u>
Rapport de percolation	12,5	13,0	12,6	12,6	12,7
Réducteurs totaux % de coque anhydre	32,2	40,9	36,2	36,3	36,4
Sucres fermentescibles % de coque anhydre	20,6	29,0	24,6	24,7	24,7
Concentration en réducteurs totaux du jus moyen (en g/l)	26,1	31,5	28,7	28,8	28,8
Concentration en sucres "fermentescibles" du jus moyen (en g/l)	16,1	22,3	19,5	19,6	19,4

(On a adopté pour les calculs, la concentration en furfurool de 4,9 trouvée sur le jus moyen).

Les résultats sont cette fois nettement meilleurs que dans le cas précédent et de peu inférieurs à ceux de l'hydrolyse n° 13. Notons que le rapport de percolation, bien que faible encore, est presque trois fois plus élevé que dans le cas précédent.

La modification proposée, outre l'augmentation du rendement présente un autre avantage : le travail avec 9 températures qui aurait exigé 9 saccharificateurs dans le cas précédent, n'en nécessite ici que 3; par contre, la durée d'hydrolyse d'une quantité donnée de bois est triple. Le procédé est donc plus souple puisque l'on peut, suivant les possibilités ou le désir, travailler avec 3 saccharificateurs (temps triple); 6 saccharificateurs (temps $\times 1,5$) ou 9 saccharificateurs dans le même temps que le mode opératoire précédent qui exige de façon impérative les 9 saccharificateurs.

Note sur le "rapport de percolation"

On pourrait s'étonner que nous ayons obtenu ici, avec un rapport de percolation de 12,7 un rendement égal à celui obtenu lors de l'hydrolyse n° 13 (avec un seul saccharificateur et 6 températures) qui avait un rapport de percolation de 30 environ. C'est qu'ici un fait nouveau intervient.

Alors que dans la marche à un seul saccharificateur on faisait sortir du circuit, à chaque soutirage, la quasi totalité des jus en circulation, on ne sort ici à chaque fois que le $1/3$ (2ème procédé) ou même le $1/6$ (1er procédé) des jus en circulation. Chaque jus, avant d'être soutiré parcourt 3 (ou 6) saccharificateurs exactement comme si, en marche à un seul saccharificateur, le jus était pompé à la base de l'appareil pour être introduit de nouveau au sommet à la température suivante. Or, nous avons vu que ce déplacement des jus par rapport à la charge avait été préconisé par la Bergin pour accélérer l'hydrolyse ce qui se comprend fort bien (accélération de la diffusion).

En principe, s'il n'y avait pas de destruction des sucres, la concentration en sucre des jus étant faible par rapport à la concentration dans les cellules du bois, la marche en série serait donc plus proche de la marche à un seul saccharificateur avec un rapport de percolation triple (ou sextuple) que la marche à un seul saccharificateur avec le même rapport de percolation; ce qui revient à dire que l'on obtiendrait des jus trois fois (en six fois) plus concentrés, comme le désirait FOUQUE.

Malheureusement, la destruction des sucres intervient, dans le 1er procédé de façon catastrophique (elle est bien moins sensible dans le 2ème procédé).

Retenons la conclusion que le rapport de percolation ne peut caractériser qu'une hydrolyse de type déterminé.

Par exemple : deux hydrolyses à un seul saccharificateur seront comparables si leurs rapports de percolation sont égaux, mais on ne peut dire qu'une hydrolyse à un seul saccharificateur et une hydrolyse en série sont comparables si leurs rapports de percolation sont identiques.

V - FERMENTATION DES JUS SULFURIQUES

Nous avons déclaré plus haut que notre définition des "sucres fermentescibles" gardait toute sa valeur dans le cas des jus sulfuriques lorsqu'ils étaient calculés à partir de l'indice de furfurole POWELL-WHITTAKER. Voici les résultats des essais de fermentation effectués sur 25 jus.

N° du jus	Bois	Réd. to- taux g/l	Furfurol g/l	S. "fer- mentés" cibles" g/l	S. res- tant g/l	S. disp. g/l	Alcool cc/l	Coeff. Pasteur
14	Afo	7,7	1,4	5,1	2,5	5,2	2,75	0,53
24		10,4	1,6	7,4	3,4	7,0	4,25	0,61
24	b	10,1	1,6	7,1	3,3	6,8	3,87	0,57
34		10,8	1,4	8,2	2,8	8,0	4,75	0,59
26	Avomé	11,5	2,0	7,8	3,4	8,1	4,25	0,52
31		6,4	1,1	4,4	1,9	4,5	2,50	0,55
31	b	6,1	1,1	4,1	2,1	4,0	2,19	0,55
31	t	7,4	1,1	5,4	2,1	5,3	2,87	0,54
5		9,3	1,05	7,2	2,1	7,2	3,87	0,54
7	Bilinga	8,2	1,3	5,7	2,7	5,5	3,25	0,59
19		7,3	1,1	5,2	2,2	5,1	3,01	0,59
20		7,1	0,75	5,7	1,7	5,4	3,20	0,59
6	Coque d'arachide	7,0	1,6	4,0	3,0	4,0	2,87	0,71
8	Elcum	7,9	1,5	5,0	2,7	5,2	3,12	0,59
3		6,3	1,3	3,9	2,2	4,1	2,37	0,58
27	Ezelfou	8,1	1,6	5,1	2,7	5,4	3,24	0,60
23	Lcnlaviol	10,7	2,3	6,4	4,4	6,3	3,75	0,59
15	Mississé	7,7	1,55	4,6	3,0	4,7	2,87	0,61
25		10,0	1,60	6,6	5,3	6,7	3,87	0,58

a suivre ...



.../...

N° du jus	Bois	Réd. to- taux g/l	Purfurol g/l	S."fer- mentes- cibles g/l	S. res- tant g/l	S. disp. g/l	Alcool cc/l	Coeff. Pasteur
4	Movingui	12,7 8,4	1,80 1,45	9,3 5,7	3,9 2,7	8,8 5,7	5,37 3,12	0,61 0,59
22	N° Tom	11,2 11,5	2,10 2,10	7,3 7,6	4,5 4,2	6,7 7,3	4,50 4,00	0,67 0,54
21	Olon	7,9	1,2	5,6	2,4	5,5	2,93	0,53
16	Ozigo	7,8	1,1	5,7	2,4	5,4	3,37	0,62

BU
LILLE

.....

Nous constatons donc que l'écart maximum entre les sucres "fermentescibles" et les sucres disparus (si nous faisons abstraction de l'hydrolyse 22 où il atteint exceptionnellement 9 %) ne dépasse pas normalement 6 %, et que l'écart moyen est de 2 %.

Dans le cas présent encore, donc, nos "sucres fermentescibles" correspondent bien aux sucres qui fermentent réellement ou qui devraient fermenter si le milieu était rendu apte à la culture des levures.

- Remarques sur les fermentations -

1) - Il ne nous était pas possible d'effectuer les fermentations sur chaque jus partiel correspondant aux différentes températures d'attaque d'un même bois. On constituait donc un jus moyen dont le traitement n'était pas toujours immédiat. De plus les jus contiennent toujours des ions métalliques qui proviennent de l'attaque du matériel; il est donc nécessaire de les traiter avant fermentation par Ca CO_3 et Ca O jusqu'à $\text{Ph} = 8$. Les ions métalliques (en partie) et le furfurol préformé (en totalité) sont éliminés et on a donc une légère perte en réducteurs totaux.

Les résultats donnés ci-dessus correspondent donc à des jus moyens modifiés par neutralisation et analysés juste avant fermentation.

2) - Les coefficients de PASTEUR des jus n° 6 et 16 sont supérieurs à la théorie (0,61); ceci est dû à une erreur par excès dans le dosage de l'alcool due à la présence d'aldehydes volatils qui ont été d'ailleurs caractérisés par précipitation à la dinitrophénylhydrazine. Il est donc à recommander d'effectuer préalablement au dosage de l'alcool, une précipitation des aldehydes à l'aide de ce réactif.

Nous avons pu constater ainsi que certaines fermentations avaient été incomplètes alors que le coefficient de PASTEUR par rapport aux sucres disparus avait une valeur très élevée. Ici encore, on pourra utiliser avec profit le calcul des "sucres fermentescibles" pour vérifier les résultats de la fermentation.

- Cas des jus sulfuriques concentrés -

Les jus obtenus par attaques en série suivant la technique FOUQUE fermentent très difficilement. Outre les produits de destruction des sucres particulièrement abondants du fait de la technique d'attaque, ils renferment en effet une forte proportion d'ions Cu^{++} provenant de l'attaque du matériel.

L'élimination de Cu^{++} par électrolyse améliore les résultats, mais ceux-ci sauf pour quelques bois ne sont pas aussi satisfaisants que les précédents.

Nous persistons à penser néanmoins que, même dans ce cas, notre définition des "sucres fermentescibles" garde sa valeur et que ces sucres fermenteraient si la nature du milieu le leur permettait.

En effet, si on détermine l'indice de furfural avant et après fermentation, on trouve sensiblement la même valeur alors que les sucres correspondants sont inférieurs aux sucres restants. Ceux-ci renferment donc une proportion, parfois considérable, de réducteurs aptes à la fermentation.

- CONCLUSION -

Nous avons classé les 50 bois que nous avons étudiés au laboratoire suivant leur aptitude à l'hydrolyse BERGIUS; nous avons de même classé ceux d'entre eux qui ont été soumis à l'hydrolyse type MELLE et nous avons pu conclure qu'il y avait une certaine concordance entre les deux classements (bien que les données relatives aux hydrolyses MELLE n'aient pas été assez complètes pour permettre d'en tirer une conclusion très précise par suite en particulier du manque de détermination de l'indice de furfurool des jus).

Il eut été intéressant de pouvoir comparer aussi les résultats de l'hydrolyse par $H_2 SO_4$ à ceux de l'hydrolyse BERGIUS.

Malheureusement, à part le Bilinga, l'Ezel-four et le Mavingui, les bois qui nous ont été fournis étaient différents de ceux que nous avons eus entre les mains jusqu'à présent (l'Olon tendre ne semble pas du même type que le précédent).

Ce qui est certain, c'est que nous n'avons eu ici aucun des bois qui étaient classés comme "très bons" tels que Bodioa, Ouotera, Tali, Osizale, Rikio, etc... Il semble probable qu'en conduisant convenablement l'hydrolyse de ces bois on aurait pu obtenir de façon régulière un rendement de 35 à 40 % de sucres fermentescibles, identique à celui obtenu par le Service des Poudres avec le Pin (concentration des jus : 25 g/l environ).
