

50.376  
1961  
8

Exclu du prêt.  
T H E S E S  
Présentées

50376  
1961  
8

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S  
D E L ' U N I V E R S I T E D E L I L L E

Pour obtenir  
LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Micheline HEUDE  
Licenciée ès Sciences  
Ingénieur I.C.L.



1ère Thèse : Relations entre la composition chimique des constituants non - cellulosiques des filasses de lin et la filabilité de ce textile.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 Juillet 1961 devant la commission d'examen

MM.	H. LEFEBVRE	Président
	BONNEMAN	
	SAVARD	Examineurs
	MAILLARD	

A mon Maître

Mademoiselle Violette BOSSUYT

Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille sous la direction de Mademoiselle BOSSUYT, Maître Assistant. Je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour sa sollicitude à mon égard.

Monsieur le Doyen LEFEBVRE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, me fait l'honneur de présider cette thèse; qu'il veuille bien croire à ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur BONNEMAN a bien voulu s'intéresser à l'élaboration de ce travail, y apporter ses encouragements; je l'en remercie très vivement.

Monsieur le Professeur SAVARD a accepté de juger ce travail et de me donner le sujet de ma seconde thèse; je le prie d'agréer ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur MAILLARD a toujours suivi la réalisation de ces recherches avec intérêt et bienveillance; je lui en suis profondément reconnaissante.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur TRIDOT pour m'avoir permis de faire quelques mesures dans ses laboratoires.

Cette étude a été entreprise à la demande de la "Commission des Fibres Naturelles" de l'Institut Textile de France. J'exprime mes sentiments de gratitude à Monsieur DELERIVE, Directeur et à Monsieur MARTI, Directeur Technique de l'Institut Textile de France, ainsi qu'à Mademoiselle FORTIER.

Je tiens également à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apporté, ainsi que les Industriels du Lin qui m'ont procuré les matières nécessaires à cette étude.

Enfin, je ne saurais oublier mes collègues de travail dont j'ai pu apprécier, en toute occasion, l'esprit d'amicale entraide.

La fibre technique de lin qu'on désigne sous le nom de "filasse" constitue la matière première de la filature de ce textile. Extraite de la tige de la plante, elle est formée d'un assemblage de filaments cellulosiques cimentés par un ensemble complexe de substances qui représente environ 25% de son poids.

Selon l'origine du lin et les traitements qui ont présidé à leur élaboration (rouissage, teillage...), les filasses présentent au filage des différences d'aptitude très marquées qu'on a cherché à attribuer aux constituants non cellulosiques.

Dans une étude micrographique de la structure transversale des filasses, V. BOSSUYT (1) a montré que ces différences de filabilité sont liées à la répartition de ces constituants par rapport aux éléments fibreux.

La question s'est aussi posée de savoir s'il existe des relations entre les propriétés technologiques de la filasse et la composition chimique de ces éléments incrustants. Les travaux de LUDTKE (2), TURNER (3), et COUCHMAN (4) n'apportent que peu d'informations sur ce point. LUDTKE signale qu'il n'existe pas de rapport; COUCHMAN entrevoit certaines relations mais sa technique expérimentale donne matière à critique.

Nous avons tenté d'apporter une contribution à cette étude en élaborant une technique d'analyse qui pouvait nous permettre de comparer efficacement des filasses référencées prélevées dans toute la gamme d'utilisation de la filature "au mouillé". L'étude n'était pas simple, car elle concerne

l'analyse de substances de compositions chimiques plus ou moins bien définies ou pour certaines d'entre elles très voisines; de plus, les mêmes constituants, qu'ils soient liés chimiquement ou non, peuvent se retrouver dans différentes régions de la fibre. Pour être informé sur le rôle spécifique de chaque constituant dans la filabilité, il fallait donc tenir compte de ces contingences en combinant les dosages avec un fractionnement de l'incrustant. La mise au point de ces techniques a occupé une place importante de notre étude. Nous décrirons d'abord les méthodes analytiques que nous avons adoptées ou adaptées après examen des méthodes appliquées en chimie végétale et exposerons ensuite nos recherches systématiques relatives à un fractionnement de l'incrustant par l'utilisation successive de différents solvants. Les conditions d'emploi de ces solvants ont été précisées de manière à éviter toute dégradation des constituants à extraire et à rendre chaque extraction partielle aussi exhaustive que possible.

L'application de cette technique expérimentale à l'analyse des filasses bien caractérisées nous a permis de dégager des relations entre la filabilité et les constituants du ciment non cellulosique: cires, lignine, pectate de calcium et ainsi d'expliquer, dans une certaine mesure, leur rôle dans le processus du filage "au mouillé".

La délignification préalable à l'extraction des hémicelluloses que la littérature recommande généralement a fait l'objet d'une étude particulière qui nous a apporté des renseignements sur quelques propriétés de la lignine des filasses de lin et sur son comportement envers le  $\text{ClO}_2\text{Na}$  acide.

La composition des hémicelluloses qui forment le constituant majeur de l'incrustant n'était pas bien connue. Elle a été précisée à l'aide de l'analyse chromatographique.

Il nous a paru nécessaire de rappeler succinctement quelques notions sur la structure micrographique de la tige et de la filasse de lin, les opérations essentielles de l'industrie de ce textile et les connaissances chimiques relatives à cette fibre.

Notre expose se divisera ainsi:

Chapitre I: Préliminaires

Chapitre II: Analyse et extraction des constituants non celluloseux des filasses.

Chapitre III: Analyse comparée de filasses différenciées par leur aptitude au filage.

CHAPITRE I

PRELIMINAIRES

Nous nous proposons de rappeler dans ce chapitre quelques notions préliminaires sur:

- La structure micrographique de la tige de lin
- L'extraction des fibres par les opérations du rouissage et du teillage.
- La structure micrographique des filasses.
- Le processus de la filature "au mouillé".
- La nature des principaux composants des tissus de plantes à fibres.
- Les connaissances actuelles sur la composition chimique des constituants non celluloseux des filasses.

#### STRUCTURE MICROGRAPHIQUE DE LA TIGE DE LIN.

Une coupe transversale de tige de lin (Fig. 1) permet de distinguer au microscope plusieurs zones concentriques qui sont, en partant de la périphérie:

l'épiderme formé d'une assise de cellules recouvertes sur leur face libre d'une pellicule cireuse, la cuticule.

le cortex ou parenchyme cortical formé de cellules irrégulières contenant des substances colorées (chlorophylle, etc..), des substances azotées et des hydrates de carbone (hémicelluloses, substances pectiques).

les fibres libériennes dont les parois sont constituées par de la cellulose. Ce sont les fibres textiles proprement dites. Leur section polygonale présente, au centre, une cavité circulaire plus ou moins développée, le lumen. Leur longueur varie

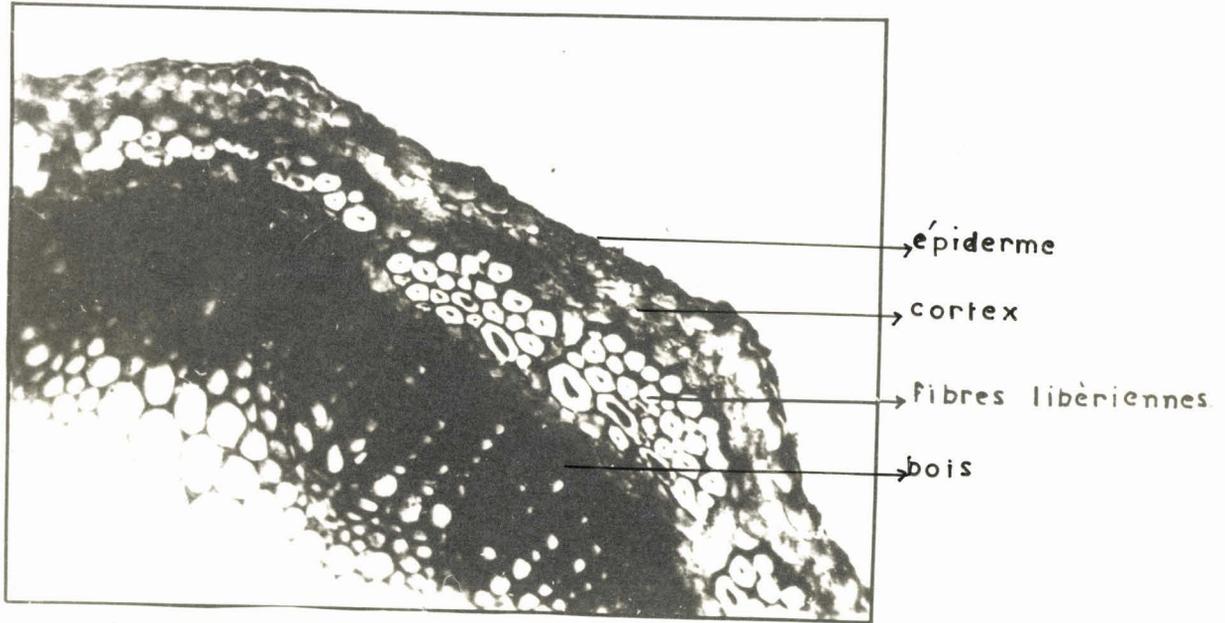


Fig. 1

de 15 à 100mm et leur diamètre de 20 à 40 $\mu$ . Elles sont groupées en faisceaux ovalaires et compacts (30 à 40 fibres) et soudées entre elles par des lamelles mitoyennes. Dans la direction longitudinale, les fibres sont décalées les unes par rapport aux autres de telle sorte que la longueur du faisceau est sensiblement celle de la tige. On dénombre environ 800 à 1000 fibres dans la section complète de la tige.

le liber et le cambium constitués par des assises de cellules de composition chimique analogue à celle du parenchyme cortical.

Cet ensemble de tissus constitue l'écorce qui sera séparée du bois central par les opérations du rouissage et du teillage.

#### EXTRACTION DES FIBRES

Le rouissage a pour effet de rendre plus lâches les liaisons qui unissent les fibres libériennes aux autres constituants de la tige. A cette fin, les tiges sont soumises à une fermentation qui, d'une part, attaque les lamelles mitoyennes et le parenchyme adjacent aux faisceaux et d'autre part rend le bois plus friable. Cette désagrégation de la tige permet alors d'isoler la filasse par un traitement mécanique, le teillage, qui brise le bois en petits fragments (chénevotte) et élimine l'épiderme sous forme de poussières.

Le rouissage traditionnel utilise deux procédés qui diffèrent par la nature des microorganismes qui y concourent:

- le rouissage à l'eau : il consiste à faire macérer les tiges dans l'eau stagnante à une température de 35°C environ pendant quelques jours. La fermentation qui s'effectue en milieu acide hydrolyse les constituants polysaccharidiques et les solubilise partiellement.

- le rouissage sur pré ou rouissage à terre : il consiste à exposer les tiges à l'air par étalement sur pré pendant

une longue durée qui dépend des conditions atmosphériques. La proportion de substances non-cellulosiques solubilisées par ce moyen est plus faible que dans le rouissage à l'eau.

La filasse ainsi isolée représente 20 à 30% du poids de la tige et contient environ 25% de substances non celluloses. Ses caractères technologiques dépendent largement de la qualité de la plante (variété de lin, conditions de culture, âge au moment de la récolte) et des modalités de son extraction.

### STRUCTURE MICROGRAPHIQUE DES FILASSES

Les coupes transversales de brins de filasse présentent des aspects typiques qui sont en relation avec l'aptitude au filage de ces matériaux. Elles sont composées de faisceaux ou de fibres isolées agrégés par des amas de substances amorphes réparties plus ou moins régulièrement par rapport aux éléments fibreux. Une étude comparée de filasses bien définies quant à la filabilité a montré qu'une filasse permet de produire un fil d'autant plus fin que la désagrégation des lamelles mitoyennes est plus complète et que la répartition des constituants amorphes est plus homogène (1). Les figures 2 et 3 donnent l'aspect des coupes des échantillons 25 et 200\* qui correspondent aux filabilités minima et maxima de notre échelle de comparaison. Dans le premier cas la structure en faisceaux subsiste et la substance amorphe forme des amas localisés à la périphérie des faisceaux; dans le second cas les lamelles mitoyennes ont été désagrégées et les fibres élémentaires isolées sont cernées d'une mince couche de matières non-cellulosiques. Pour les filabilités intermédiaires, les coupes montrent que le nombre de fibres associées en faisceaux décroît lorsque la filabilité croît.

\* On affecte les filasses du n° de fil qu'elles sont susceptibles de donner au filage. Il s'agit ici de la numérotation anglaise qui est définie par le nombre d'échevettes de 300 yards (0,914m) contenues dans 1 livre anglaise (453g).

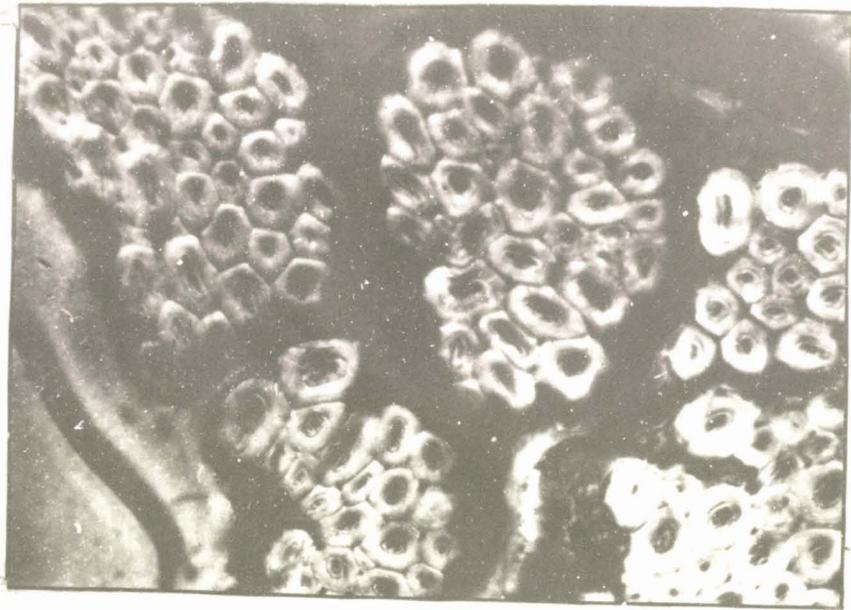


Fig . 2

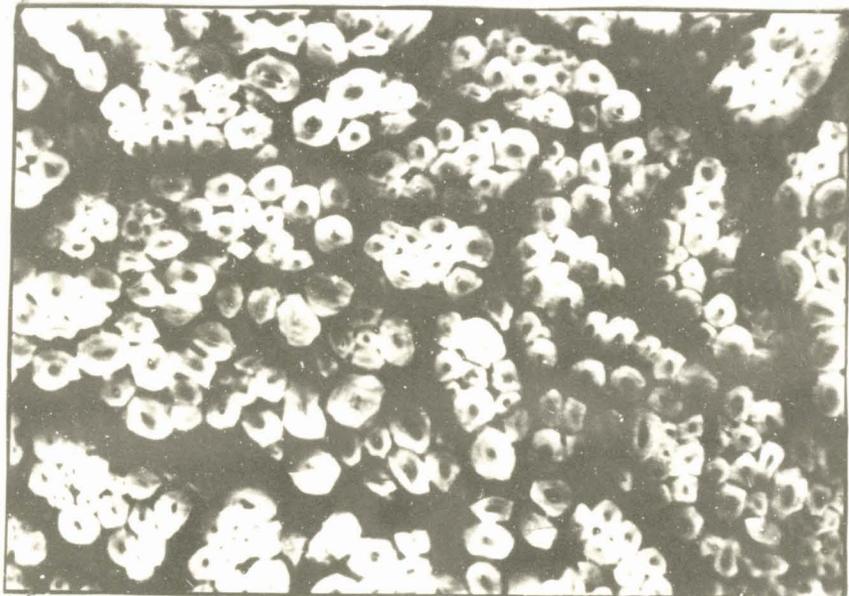


Fig . 3

Etant donnée la disposition relative des fibres dans la direction longitudinale du faisceau, on conçoit que sa longueur diminue lorsque l'aptitude au filage croît et tend à être au plus égale à la longueur des fibres élémentaires. L'estimation de cette caractéristique présente de l'intérêt car elle détermine la longueur suivant laquelle doit se faire l'étirage de la mèche pendant le filage. Des mesures de résistance à la traction effectuées sur la filasse humidifiée et dont la longueur de l'éprouvette décroît régulièrement peuvent renseigner sur ce point (1).

### PROCESSUS DE LA FILATURE "AU MOUILLE"

La filature du lin utilise deux procédés: la filature "au sec" et la filature "au mouillé". Nous ne décrivons que ce dernier procédé qui seul concerne notre étude.

La filasse subit d'abord une "préparation" qui comporte un ensemble de manipulations: peignage, étirages, doublages. Elle est alors transformée en une "mèche" c'est à dire en un ruban régulier de longueur indéfinie dans lequel les fibres sont parallélisées et dont la cohésion est assurée par une légère torsion. Les opérations qui suivent concernent le filage proprement dit. La mèche est humidifiée par passage dans un bain d'eau chaude (environ 60°C) pour être ensuite soumise à des traitements mécaniques successifs: laminage, étirage, torsion qui la transforment finalement en un fil. L'élaboration du fil résulte d'un glissement des éléments fibreux. Ce glissement se trouve facilité par le mouillage préalable de la mèche qui provoque un gonflement des parois cellulosiques et des substances intersticielles, lesquelles tendent à se répartir régulièrement dans la texture du fil pour produire une sorte d'encollage. La longueur suivant laquelle s'effectue l'étirage détermine le diamètre du fil. Elle est conditionnée par la longueur des éléments fibreux de la filasse (voir plus haut) et probablement par les substances intersticielles.

## NATURE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES TISSUS DE PLANTES A FIBRES.

Les substances commensales de la cellulose des tissus de plantes à fibres sont la lignine, des hémicelluloses, des constituants pectiques et des composants mineurs: résines, tan- nins, graisses, cires, matières colorantes, protéines et élément minéraux.

### Lignine (5)

C'est une substance de nature non glucidique, non hydrolysable par les acides et dont la constitution n'est pas encore élucidée. Elle est caractérisée par sa haute teneur en carbone et en groupe  $O - CH_3$ . Son oxydabilité et son halogéna- tion faciles permettent de l'éliminer des tissus végétaux et d'obtenir un résidu retenant tous les constituants polysaccha- ridiques qu'on appelle "holocellulose". Son isolement par hydro- lyse acide des constituants polysaccharidiques constitue une méthode de dosage, mais on ne possède pas actuellement de cri- tère permettant d'établir si la lignine ainsi isolée est iden- tique à la lignine in situ.

### Hémicelluloses (6)

Le terme " hémicelluloses" est généralement adopté pour désigner un ensemble complexe de polyosides extraits des tissus végétaux par les solutions alcalines et hydrolysables par les acides dilués bouillants en sucres monomères\*. On inclut dans ce terme deux groupes de polyosides dont le rôle et la loca- lisation sont différents: les hémicelluloses qui interpénètrent la cellulose (hémicelluloses incrustantes) et les hémicellulo- ses structurales qui font partie intégrante de l'édifice cellu- losique (cellulosanes). Ce second groupe est très difficilement extractible par les alcalis et la question se pose encore de

\*oses et éventuellement acides uroniques.

savoir comment les sucres constitutifs sont intégrés à la cellulose. Une littérature volumineuse a été publiée sur ce point. Deux hypothèses sont en présence: ces sucres seraient liés à la cellulose par des liaisons de covalence ou ils seraient simplement adsorbés ou cristallisés à la surface des micelles. L'état actuel de nos connaissances trop limitées ne permet pas encore de prendre position sur la question (7).

### Substances pectiques (8)

Ces substances appartiennent au groupe des polyuronides. Elles présentent la propriété caractéristique de donner dans des conditions convenables des gels avec l'eau, les solutions sucrées et acides. C'est à cette propriété qu'elles doivent leur importance pratique.

Elles sont formées de macromolécules linéaires d'acide galacturoniques de structure pyranique, reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$  glucosidiques. Les groupes carboxyles sont plus ou moins estérifiés par l'alcool méthylique.

On distingue actuellement:

- l'acide pectique ou acide polygalacturonique non estérifié. Il est peu soluble dans l'eau.

- l'acide pectinique ou pectine. C'est un acide polygalacturonique plus ou moins estérifié par l'alcool méthylique. Sa solubilité dans l'eau croit avec sa teneur en  $O - CH_3$ .

- enfin la protopectine insoluble dans l'eau. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer cette insolubilité: association avec la cellulose, salification par des ions polyvalents (Ca, Mg, Fe), poids moléculaire élevé, combinaison des trois facteurs. Aucune de ces théories n'explique de façon satisfaisante le comportement et les propriétés de la protopectine. Une des raisons de cet insuccès est l'extrême difficulté que l'on rencontre pour l'isoler sans la dégrader ou la décomposer. On l'extrait du végétal par l'action des bases ou des acides,

tandis que les autres substances pectiques se solubilisent facilement par action de l'oxalate, du citrate ou du tartrate d'ammonium (9).

CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES CONSTITUANTS NON CELLULOSIQUES DES FILASSES.

Les premiers travaux sur la composition chimique des filasses de lin ont porté sur la composition des lamelles mitoyennes. Par des examens microscopiques, HAVENSTEIN (10) en 1875 a mis en évidence de la lignine dans ces lamelles et BEHRENS (11) en 1902 a montré qu'elles donnent les réactions caractéristiques du pectate de calcium établies par MANGIN (12). Puis STORMER (13) en 1904 a signalé la présence de ces deux constituants, la lignification s'intensifiant avec le vieillissement de la plante.

Les analyses chimiques qui ont été effectuées par la suite sur les filasses font état de la présence de cires (1 - 2% d'éléments minéraux (0,75 - 2,5%) et d'un constituant majeur extractible par la soude (environ 20%). on considérait alors ce dernier comme étant de la pectine. Ce n'est qu'en 1925 qu'HONNEYMAN (14) a mis un terme à cette confusion en dosant les acides uroniques dans l'extrait alcalin des filasses. Par ce moyen, il a établi que le constituant pectique n'intervient que pour une proportion très faible dans la composition de cet extrait. Il a alors suggéré que les substances non identifiées comme pectines sont des hémicelluloses ou de la cellulose soluble et de la lignine. Sa méthode de dosage est cependant contestable; en effet, on ne peut attribuer tous les acides uroniques aux substances pectiques étant donnée la présence possible d'hémicelluloses polyuronides dans les filasses.

La littérature fait mention de nombreux travaux analytiques effectués sur l'agrégat fibreux extrait directement de

la tige par teillage sans rouissage préalable (15), (16), (17), (18), mais l'analyse des fibres de lin considérées sous cet état n'entre pas dans le cadre de notre étude.

La recherche de relations entre les caractères technologiques et la composition chimique des filasses a fait l'objet de publications de la part de LUDTKE (2), COUCHMAN (4) et TURNER (3).

Selon LUDTKE, la résistance mécanique et la finesse seraient liées aux teneurs en cellulose et sans rapport avec les teneurs des constituants: cires, éléments minéraux, lignine, pectine, pentosanes et anhydrides uroniques dosés directement sur la filasse. Il apparait cependant que les matières expérimentées par l'auteur n'étaient pas suffisamment différenciées par la filabilité pour conclure de façon formelle\*.

Dans une étude similaire effectuée sur une série de filasses de qualités différentes mais non spécifiées, COUCHMAN a cherché à extraire des groupes de substances par l'action successive de l'eau et de la soude bouillante à différentes concentrations (N/50, N/10, 2N). Il trouve ainsi qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre la nature des constituants de chaque fraction extraite, mais qu'une corrélation existe entre la qualité des filasses et les quantités de matières présentes dans les fractions les plus facilement solubles (eau et soude N/50).

Par contre, TURNER a déterminé la teneur en constituants solubles dans l'eau d'un grand nombre d'échantillons de filasses et ne trouve pas de relation avec leur aptitude au filage.

\*L'échelle de filabilité des filasses expérimentées par l'auteur s'étale entre les n° 30 et 60.

## CHAPITRE II

EXTRACTION ET ANALYSE DES CONSTITUANTS

NON-CELLULOSIQUES DES FILASSES

Dans le domaine de la chimie végétale, les méthodes d'extraction sont généralement fondées sur les emplois successifs de plusieurs solvants qui permettent l'isolement par paliers d'un ensemble de constituants présentant entre eux des affinités structurales ou physico-chimiques. Nous avons utilisé l'action de l'éther, l'eau et la soude à la température ambiante en nous attachant à réaliser des extractions exhaustives.

Différents solvants pouvaient être utilisés pour extraire les corps gras, mais certains d'entre eux sont retenus énergiquement même après séchage de la filasse à 105° ( $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ); ce n'est pas le cas de l'éther. L'emploi de ce solvant tend d'ailleurs à se généraliser dans le cas du lin (19). L'éther dissout en outre des constituants mineurs: pigments colorés, résines, etc... qui avec les graisses peuvent interférer dans le dosage de la lignine (5).

L'eau solubilise principalement des sels minéraux, de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses de bas poids moléculaire vraisemblablement localisés à la surface des éléments fibreux. La soude poursuit l'extraction de la fraction de ces constituants qui a résisté à l'action de l'eau, soit à cause d'un état de polymérisation plus élevé, soit parce qu'elle est localisée plus profondément dans l'édifice fibreux. Les hémicelluloses forment le constituant majeur de cet extrait et leur extraction difficile a nécessité une étude systématique en fonction des paramètres: concentration des solutions alcalines et durée de traitement (20). L'incidence de la délignifi-

cation a aussi été examinée; il est en effet signalé dans la littérature que les hémicelluloses s'extraient des tissus végétaux en quantité plus abondante si la lignine en a été préalablement éliminée. L'oxydation de cette substance doit être réalisée dans un intervalle étroit de pH, vers 4 - 5. En effet, à pH plus élevé, on risque de solubiliser des hémicelluloses, par contre l'oxydation de la lignine en milieu plus acide peut causer une dégradation de ces substances et de la cellulose. Le  $\text{ClO}_2\text{Na}$  tamponné vers 4,5 nous a paru l'agent répondant le mieux aux exigences de l'étude; nous avons précisé les conditions de son emploi de manière à délignifier le matériau aussi complètement que possible sans le dégrader (21).

Après chaque extraction, le résidu fibreux est analysé afin de déterminer la composition de l'extrait. Nous avons dosé les constituants essentiels: éléments minéraux, lignine, substances pectiques, hémicelluloses. L'acide pectique peut être salifié par les éléments Ca, Mg et Fe (cf. p.10), nous n'avons pas tenu compte du Fe présent en quantité mineure: 3 à 4 mg contre 500 de Ca et 50 de Mg dans 100g de filasse (22).

Un dosage de la lignine dans la filasse de lin a été proposé par COUCHMAN (23). Sa méthode ne tient pas compte de l'interférence possible des pentosanes, tannins et protéines. Notre choix s'est porté sur la méthode de NORMAN et JENKINS (24) que nous avons adaptée à notre cas (V. BOSSUYT (21))

Deux méthodes de dosage des constituants pectiques sont employées: l'une, fondée sur l'insolubilité du pectate de Ca, comporte une extraction préalable à l'oxalate d'ammonium et par suite ne dose pas la protopectine; l'autre, effectuée directement sur la filasse, utilise la décarboxylation des anh. uroniques et donne un résultat par excès si des hémicelluloses polyuronides sont présentes. La suite de notre étude montrera que cette méthode de dosage du constituant pectique total est valable.

Il n'existe pas de méthode permettant de doser en bloc les hémicelluloses. En général, on détermine l'ensemble des pentosanes et méthylpentosanes et s'il y a lieu les anhydrides uroniques, les mannanes et les galactanes. Les glucosanes ne pouvant être dosées, nous nous sommes contentés d'évaluer l'ensemble des hexosanes solubilisées par les solvants d'extraction en déduisant des fractionsextraites les sels minéraux, la lignine, les pentosanes et les anhydrides uroniques.

Enfin nous avons eu recours à la technique chromatographique pour établir la composition qualitative des hémicelluloses hydrosolubles et alcalines.

Nous exposerons successivement:

A : Les méthodes analytiques

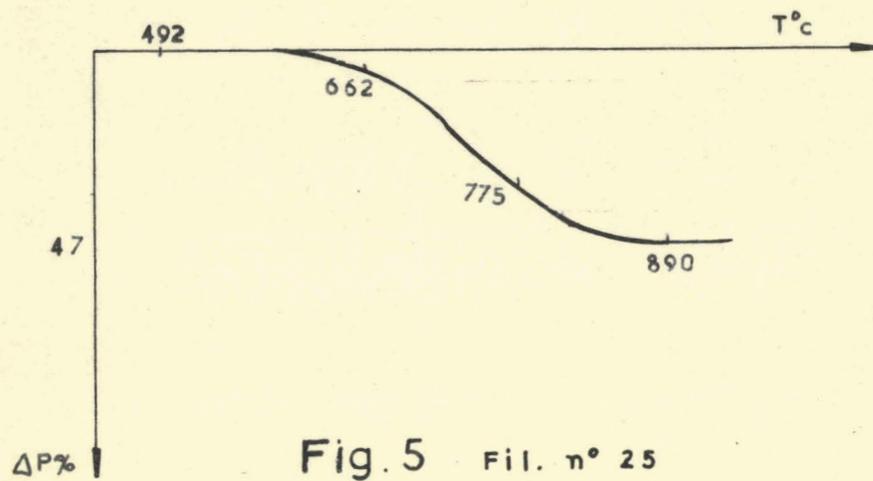
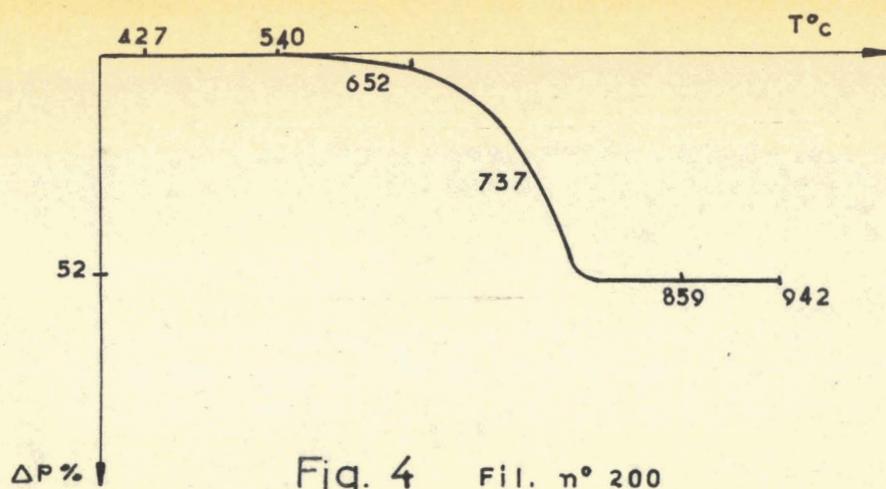
B : L'étude systématique des extractions.

#### A - METHODES ANALYTIQUES

##### CENDRES

Nous avons déterminé, d'une part les cendres totales et d'autre part la fraction de ces cendres insolubles à l'eau (25). Le calcium et le magnésium sous forme de carbonates, phosphates et sulfates sont les constituants majeurs de cette fraction.

La température d'incinération a été déduite de l'analyse thermopondérale de cendres préparées par calcination à basse température (environ 200°) de filasses de filabilités très différentes: n° 200 et 25. Les figures 4 et 5 montrent que le poids de ces cendres commence à évoluer vers 500°. Au delà de cette température, la perte de poids ( $\Delta p$ ) devient sensible, elle atteint environ 50% vers 750 - 800°. Les incinérations



Vitesse de chauffe 300°/heure

ont donc été effectuées au mouffle électrique réglé vers 450 - 500°. Le fractionnement à l'eau a été réalisé selon la technique de G. BERTRAND (26)

#### Mode opératoire

Environ 10 à 15 g de matière sont incinérés vers 450-500°. Le résidu de l'incinération est trituré avec de l'eau chaude et la solution décantée sur filtre sans cendres. Ce lavage est répété plusieurs fois et les filtrats sont réunis (volume total environ 100cc). L'insoluble eau est transvasé quantitativement sur le filtre, recalciné au mouffle à 500° jusqu'à obtention de cendres blanches, puis pesé. Le filtrat total contenant les cendres solubles est ensuite évaporé au bain marie dans la capsule contenant les cendres insolubles et la dessiccation est achevée au bain de sable à 200° pendant 2 heures. Les cendres totales sont pesées et le poids des cendres solubles déduit par différence.

#### CALCIUM

Après insolubilisation de la silice et élimination de l'anion  $\text{PO}_4^{---}$ , le calcium est précipité en milieu acétique à l'état d'oxalate et dosé volumétriquement par  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/10 (27)

#### MAGNESIUM

Il est précipité dans le filtrat du calcium débarrassé des ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  et  $\text{Mn}^{++}$ , sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Le précipité est ensuite dissous dans un volume connu d'acide N/10. On titre en retour par la soude en s'arrêtant à pH 4,3.

#### LIGNINE

La méthode de NORMAN et JENKINS (24) se distingue des autres méthodes classiques par une préhydrolyse du végétal ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  3 à 5%, à l'ébullition, 1 heure) qui élimine les cons-

tituants gênants: polysaccharides, tannins protéines. La saccharification du matériau est réalisée par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% (15cc par gramme de substance) à une température n'excédant pas  $20^\circ$  et pendant une durée variant de 2 à 16 heures. Dans le cas de la filasse de lin, nous effectuons la préhydrolyse dans les mêmes conditions, mais nous prolongeons la saccharification pendant environ 8 heures.

On recommande généralement de faire le dosage sur la matière broyée, mais cette opération nous a causé des ennuis lors de la trituration : la poudre s'agrège en amas difficiles à briser. Les dosages ont donc été effectués sur la filasse divisée en tronçons d'environ 1 cm de longueur.

#### Mode opératoire

La prise d'essai (2g) est introduite dans un ballon (500 cc) muni d'un réfrigérant rodé avec 200cc de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5% et chauffée à l'ébullition pendant 2 heures. Au bout de ce temps on filtre sur un creuset de verre fritté (Pyrex n° 172112) dans le fond duquel on a appliqué une rondelle de papier filtre sans cendres (\*) et lave à l'eau chaude jusqu'à obtention d'un filtrat neutre. Le résidu fibreux séché une nuit à  $105^\circ$  est alors transvasé dans un bécher (100cc) contenant 30 cc de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% et malaxé à l'aide d'un agitateur à bout aplati. Le bécher étant placé dans un dessiccateur où la température est maintenue à  $18^\circ$ , la digestion est prolongée pendant 8 heures avec agitation fréquente. Le contenu du bécher est alors versé dans un ballon (2 l.) muni d'un réfrigérant rodé et dilué avec suffisamment d'eau froide pour réaliser une concentration en acide de 3% (1135 cc), puis le mélange est porté à l'ébullition pendant 2 heures. Après une nuit de repos, la lignine est filtrée

\*Un dosage à blanc effectué sur le papier filtre n'a pas donné de "lignine apparente".

sur un creuset de verre fritté (Pyrex n° 172.113) et lavée à l'eau chaude (environ 1 l.) jusqu'à réaction neutre. Enfin, le creuset séché à 105° est pesé, porté au mouffle (400-450°) et repesé. Par différence, on obtient le poids de lignine corrigé des cendres.

#### INDICE DE FURFURAL. DOSAGE DES PENTOSANES

La détermination de l'indice de furfural est effectuée par la méthode gravimétrique à la 2-4 dinitrophénylhydrazine, selon la norme AFNOR T 12008 et en utilisant une double distillation pour éliminer l' $\omega$ -hydroxyméthylfurfural provenant de l'hydrolyse de la cellulose.

Le furfural correspondant aux pentosanes est obtenu en déduisant de l'indice de furfural, le furfural libéré par les acides uroniques. Nous avons établi expérimentalement en partant d'acide galacturonique pur que 100g d'anhydride uronique libèrent 23,5g de furfural. Ce terme correctif est d'ailleurs celui adopté par NORRIS et REXCH (28).

#### ANHYDRIDES URONIQUES

Le matériau est décarboxylé par action de ClH 12% à 130° et le gaz carbonique libéré est dosé gravimétriquement. Il provient d'une part de la décarboxylation des anhydrides uroniques et d'autre part du glucose d'hydrolyse. La correction nécessaire pour évaluer la fraction correspondante aux anhydrides uroniques est faite par la "méthode à la droite" de WHISTLER, MARTIN et HARRIS (29).

#### INDICE DE PECTATE DE CALCIUM

Nous avons utilisé comme agent d'extraction l'oxalate d'ammonium qui solubilise facilement les substances pectiques à l'exclusion de la protopectine (cf p.11). Toutefois l'extraction n'est pas spécifique; l'analyse d'un extrait oxalate nous

a en effet montré qu'il ne contient que 17% d'anhydrides uroniques, le reste étant constitué par des hémicelluloses. La méthode de FELLEBERG (30) qui dose la pectine par précipitation alcoolique ne peut donc pas être appliquée dans ce cas, puisque les H.C.\* sont insolubles en milieu alcoolique. Nous avons adopté la méthode de NANJI et NORMAN (31) qui dose la pectine à l'état de pectate de calcium.

#### Mode opératoire

On prélève 10 à 15 g de matière finement divisée par broyage et lui fait subir 3 extractions d'une demi heure à 85° par une solution d'oxalate à 0,5% (rapport fibre/solution : 5/100).

Les extraits sont réunis et évaporés sous vide jusqu'à un volume de 150 cc. On centrifuge la solution trouble. Le centrifugat est ensuite versé dans un volume d'alcool chlorhydrique (ClH/alcool : 1/100) suffisant pour réaliser une concentration finale en alcool égale à 70%. On laisse décanter une nuit, centrifuge et lave le précipité par centrifugation avec de l'alcool chlorhydrique jusqu'à élimination des ions  $C_2O_4^{--}$  et termine par un lavage à l'alcool. On filtre, reprend le précipité par  $NH_4OH$  au 1/20 (100cc) et porte la solution une minute à l'ébullition. A cette solution légèrement trouble et refroidie, on ajoute 100 cc de soude N/10 pour déméthoxyler la pectine. On abandonne une nuit, puis centrifuge pour clarifier cette solution qui contient toujours en suspension des particules ténues de cellules corticales. Finalement, la solution de pectate de soude (volume environ 300 cc) est additionnée de 50cc de  $CH_3COOH$  N puis de 50cc de  $CaCl_2$  M introduit goutte à goutte et en agitant vigoureusement. On fait bouillir 2 minutes, filtre bouillant sur filtre Durieux, bande grise et lave le pectate de calcium avec de l'eau à 80° (400 cc au maximum) jusqu'à élimination des ions  $Cl^-$ , on termine par deux

\* abréviation de Hémicelluloses

lavages à l'alcool et un lavage à l'éther. Le pectate de calcium est séché une nuit à 105°.

### POUVOIR REDUCTEUR

Il est mesuré selon la méthode de MONTREUIL (32) modifiée par V. BOSSUYT.

#### Mode opératoire

On prélève 5cc d'un hydrolysats amené à une concentration en sucres convenable, auxquels on ajoute 1 cc d'une solution à 0,2% de ferricyanure de potassium et 1 cc du réactif: KCN 1,5 g,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  8g, eau 500 cc. Le mélange est porté pendant exactement 8 minutes dans un bain d'eau bouillante, refroidi rapidement et additionné successivement de 2 cc d'une solution phosphoferrique :  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$  5g,  $\text{PO}_4\text{H}_3$  à 60° Bé 75 cc, eau en quantité suffisante pour faire 500 cc, puis 0,5 cc d'une solution d'acide oxalique à 0,2% \* et enfin complété à 50cc. On laisse reposer 30 minutes à l'obscurité et mesure l'intensité de la couleur bleue à l'aide du photocolorimètre Electro-synthèse en utilisant l'écran rouge. Le pouvoir réducteur est exprimé en glucose.

### TÉCHNIQUE GENERALE DE LA CHROMATOGRAPHIE

Nous avons opéré par chromatographie de partage sur papier Whatman n°1 (feuille de 50 cm) selon la technique d'irrigation descendante.

La désionisation des hydrolysats est effectuée par

\* Les résultats sont reproductibles si l'ordre d'introduction des réactifs acide oxalique et solution phosphoferrique préconisé par MONTREUIL est inversé. On évite dans ces conditions une réduction possible en milieu alcalin du sel  $\text{Fe}^{3+}$  en sel  $\text{Fe}^{2+}$  par l'acide oxalique.

passages successifs sur une colonne de Permutite (résine du type acide sulfonique ), puis sur une colonne de Déacidite (résine du type amine aromatique) qui retient les produits acides.

Le liquide effluent contenant les glucides neutres est soumis à l'analyse chromatographique dans le système solvant de PARTRIDGE (33). L'irrigation doit être prolongée 5 jours

Les sucres acides élués de la Déacidite au moyen d'HCOOH à 10% en volume, sont chromatographiés dans le système solvant de HOUGH et JONES (34) pendant 24 heures.

Après évaporation du solvant, les sucres sont révélés par pulvérisation d'un réactif constitué par le mélange extemporané de 2 volumes d'une solution d'aniline à 2% dans l'alcool et de 3 volumes d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 25 g par litre (réactif de PARTRIDGE modifié par MONTREUIL) et séché à 105° pendant 10 minutes. Les chromatogrammes sont ensuite examinés en lumière naturelle et en lumière de WOOD.

## B - ETUDE SYSTEMATIQUE DES EXTRACTIONS

La mise au point des méthodes d'extraction a été faite sur de la filasse rouie à terre qui contient en général une proportion de constituants non cellulosiques plus élevée (environ 30%) que la filasse rouie à l'eau (20 à 25%). Par ailleurs, un contrôle analytique ne pouvait être efficient qu'en partant d'un matériau aussi homogène que possible; pour cette raison, nous avons travaillé sur la filasse homogénéisée par le peignage tel qu'il est réalisé dans l'industrie.

On recommande généralement d'extraire les constituants des tissus végétaux sur le matériau broyé. La mesure du D.P.

d'échantillons de fibres de plus en plus divisées par cette opération nous a montré que le broyage dépolymérise la cellulose (Tableau 1). Nous l'avons donc rejeté et avons fait agir successivement l'éther, l'eau, la soude avec ou sans délignification préalable, sur une même prise d'essai de filasse coupée en tronçons d'environ 1cm de longueur et d'humidité connue. Après chaque extraction la fibre est séchée à l'air.

Etat de division correspondant au tamis n°	D.P.
fibre coupée	3.070
25	2.110
50/60	2.015
70	1.940
100	1.205

TABLEAU N° 1

### EXTRACTION PAR L'ETHER

#### Mode opératoire

L'extraction est effectuée au Soxhlet avec de l'éther anhydre pendant 48 heures et avec introduction de  $\text{CaCl}_2$  dans le ballon du Soxhlet de manière à déshydrater le solvant au fur et à mesure de son passage à travers la fibre.

### EXTRACTION PAR L'EAU

Si on fait subir à la filasse des lavages répétés à l'eau froide (fibre / eau : 1 / 50) et avec agitation mécanique (15 Minutes), on constate que les extraits successifs présentent après hydrolyse ( $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ , 5h. à  $100^\circ$ ) un pouvoir réducteur dont la variation devient linéaire vers la 5ème opération (Fig. 6). Par ailleurs, l'analyse chromatographique de leurs hy-

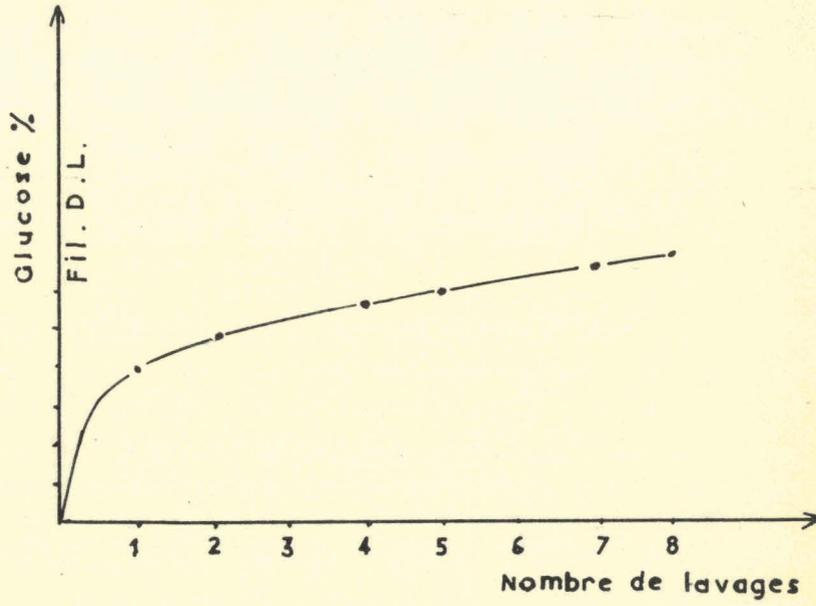
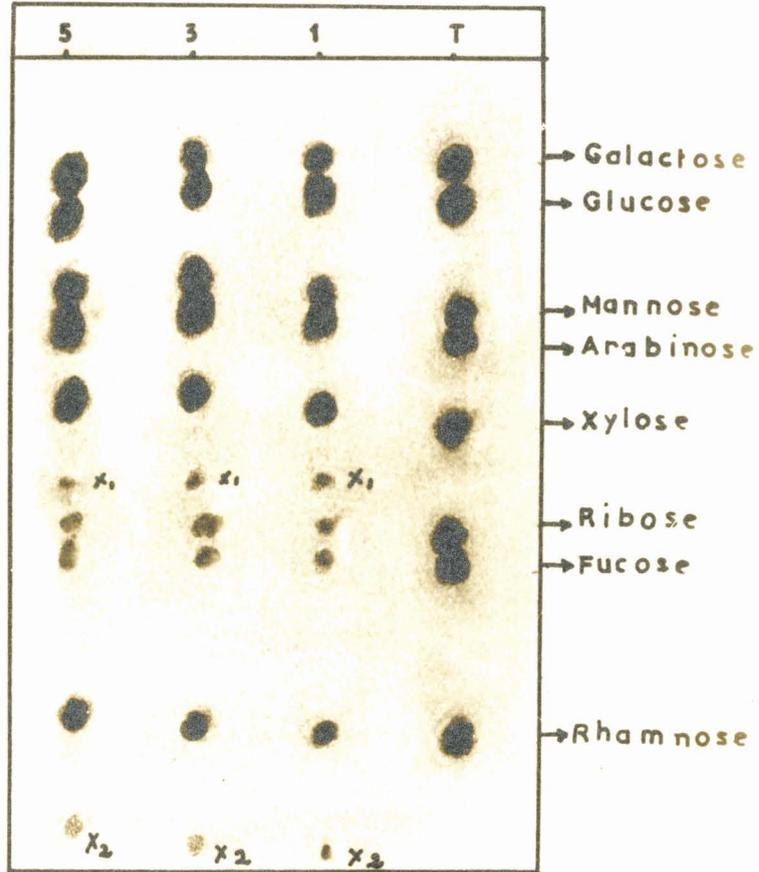


Fig. 6



T: substances de référence

1, 3, 5 : 1<sup>er</sup>, 3<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> lavage.

Fig . 7

drolysats révèle la présence de sucres et quel que soit le numéro d'ordre des lavages, on obtient la même séquence: galactose, glucose, mannose, arabinose, xylose, ribose, fucose, rhamnose, un acide uronique et deux constituants non identifiés. Il est à noter que le ribose et le fucose sont présents en faibles quantités par rapport aux autres sucres (Fig. 7).

Il ressort de ces faits que la fibre contient une fraction d'hémicelluloses très hydrosolubles mais qu'en prolongeant l'action de l'eau, on peut extraire des hémicelluloses solubles en milieu alcalin dont la solubilité dans l'eau n'est pas négligeable; le lavage doit donc être contrôlé et nous avons convenu de l'arrêter dès la 5ème extraction.

La filasse dégraissée - lavée (Filasse D.L.) séchée à l'air est soigneusement désagrégée. L'analyse a montré qu'elle contient, outre la cellulose et des hexosanes:

des anhydrides uroniques : 1,8

des pentosanes : 2,0

de la lignine : 4,1% de filasse D.L. séchée à 105°

Elle sera traitée par la soude, soit directement, soit après délignification par le  $\text{ClO}_2\text{Na}$  acide.

#### DELIGNIFICATION PAR LE $\text{ClO}_2\text{Na}$ ACIDE

1)- Nous avons déterminé les taux de lignine solubilisée en fonction de la variation des paramètres : concentration du  $\text{ClO}_2\text{Na}$  (0,7 à 12,8 %), température (45 à 98°), temps (1/2h. à 104 heures) et répétition des traitements.

#### Mode opératoire

Des prises d'essai de filasse D.L. (2g) d'humidité connue sont traitées dans des erlenmeyers par 100cc de solution de  $\text{ClO}_2\text{Na}$  (fibre / solution: 1/50) dont le pH est maintenu à 4,5 par un tampon  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ . Les erlenmeyers sont placés dans un bain d'eau chauffé électriquement et agités fréquemment

pendant toute la durée du traitement. L'opération étant terminée, l'holocellulose est recueillie sur un creuset de verre frité (Pyrex n° 172112). La solubilité des hémicelluloses n'étant pas négligeable, le lavage est contrôlé et exécuté comme suit:

- 3 lavages sur creuset à l'eau froide
- immersion de la fibre dans une solution froide de  $\text{SO}_3\text{HNa}$  à 2% (pH 5) pendant 15 minutes.
- environ 8 lavages à l'eau sur creuset, les eaux du dernier lavage ne devant plus décolorer une goutte d'iode N/10.

La fibre est séchée à  $105^\circ$  et pesée. Sur cette holocellulose apparente (Ha), on détermine la lignine résiduelle (l). Ces chiffres étant rapportés à 100 de filasse D.L., la différence  $\text{Ha} - l$  donne le rendement en holocellulose vraie. La quantité de polysaccharides solubilisés pendant le traitement est alors évaluée en déduisant le chiffre d'holocellulose vraie de celui de l'holocellulose théorique:  $100 - L$ , L étant la teneur en lignine pour cent de filasse D.L.

### Résultats

Il se dégage de ces essais que l'emploi du  $\text{ClO}_2\text{Na}$  comme agent d'oxydation de la lignine ne permet pas de préparer une holocellulose totalement délignifiée:

- Les courbes de délignification tracées en fonction du temps pour les concentrations en  $\text{ClO}_2\text{Na}$  comprises entre 0,7 et 12,8%, la température de réaction étant de  $70^\circ$ , montrent que le taux de lignine extraite croît d'abord très vite, puis tend vers une valeur approximativement constante (Tableau 2, Fig. 8).

- La concentration de la solution a peu d'effet sur les résultats: avec la solution à 0,7% pendant 1/2 H., à  $70^\circ$ , on extrait 48% de la lignine totale; le taux n'atteint que 60% si la concentration s'élève à 12,8% (Tableau 2)

- En adoptant des traitements plus agressifs : température

T°	Conc. ClO <sub>2</sub> Na g/100cc	Durée de réaction en h.	Lignine ext. % lignine totale	Polysaccharides solubilisés % Fil. D.L.
70	0,7	1/2	47,7	0,8
"	"	1	50,1	1,4
"	"	2	54,9	1,4
"	"	4	55,6	1,9
"	3,5	1/2	52,3	2,1
"	"	1	57,5	2,2
"	"	2	58,2	2,3
"	"	4	61,8	2,5
"	8,4	1/2	59,7	2,9
"	"	4	65,9	4,0
"	"	8	67,3	4,9
"	12,8	1/2	60,2	2,6
"	"	4	67,1	4,0
45	8,4	4	56,4	2,7
"	"	52	66,9	5,8
"	"	104	64,4	6,1

TABLEAU N° 2

plus élevée (tableau 3), traitement de longue durée (tableau 4), renouvellement fréquent de la solution réactionnelle (tableau 4) nous n'avons pas pu extraire plus de 70% de lignine.

Les holocelluloses résultant de ces traitements ont été lavées en milieu faiblement acide (SO<sub>3</sub>HNa 2%, pH 5); en milieu faiblement alcalin (SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> 5%, pH 9) on solubiliserait davantage d'hémicelluloses (tableau 5). L'expérience a cependant montré que cet agent extrait des quantités additionnelles de lignine.

Conc. $\text{ClO}_2\text{Na}$ g/100cc	Durée de réaction en h.	T°	Lignine ext. % lignine totale	Polysaccharides solubilisés % Fil. D.L.
3,5	1	45	45,2	0,5
"	"	70	57,5	2,2
"	"	98	60,7	4,1
8,4	4	45	56,4	2,7
"	"	70	65,9	4,0
"	"	98	68,6	12,7

TABLEAU N° 3

Traitement (conc. $\text{ClO}_2\text{Na}$ : 8,4%)	Lignine ext. % Lignine totale	Polysaccharides solubilisés % Fil. D.L.
1 fois 8 heures à 70°	67,3	4,9
2 " 4 " " "	72,3	7,9
4 " 2 " " "	71,8	7,2
8 " 1 " " "	71,4	6,9
1 " 104 " à 45°	66,4	6,1
2 " 52 " " "	71,1	6,5

TABLEAU N° 4

La délignification complète de la filasse s'avérant impossible, nous avons adopté les conditions qui dégradent le moins la cellulose (D.P.: 2400) et entraînent la perte minima d'H.C. (1,4%), c'est à dire : concentration en  $\text{ClO}_2\text{Na}$  : 0,7%,

Traitement - Lavage	Lignine ext. % lignine totale	Polysaccharides solubilisés % Fil. D.L.
(C: 8,4% - 4h. - 70°)-bisulfite	65,9	4,0
sulfite	81,8	7,3
(C: 8,4% - 4h. - 70°) 2fois:		
bisulfite	72,3	7,9
sulfite	85,0	8,6
(C: 8,4% - 52h. - 45°) 2 fois:		
bisulfite	71,1	6,5
sulfite	82,1	7,4

TABLEAU N° 5

Mode de délignification	D.P.	Lignine ext. % lignine totale	Polysaccharides solubilisés % Fil. D.L.
Fibre dégraissée lavée	2600	0	0
id. ClO <sub>2</sub> Na 0,7%-70°-2h.* <sub>1</sub>	2400	54,9	1,4
id. " 3,5%-70°-1h.	2000	57,5	2,2
id. " 8,4%-70°-1/2h.	1540	59,7	2,9
id. " 8,4%-70°-4h.* <sub>2</sub>	880	65,9	4,0
id. " 8,4%-70°-8h.	780	67,3	4,9
(id. " 8,4%-70°-4h.) 2 fois	590	72,3	7,9

TABLEAU N° 6

\*<sub>1</sub> : D 0,7

\*<sub>2</sub> : D 8,4

70°, 2 heures, lavage au bisulfite de sodium. La lignine résiduelle représente alors 45% de la lignine totale (Tableau 6) Nous désignerons ce traitement par le symbole D 0,7.

2)- Nous avons cherché à nous expliquer la passivité de la lignine résiduelle envers le  $\text{ClO}_2\text{Na}$ :

a) Le dosage de la lignine pouvait être mis en cause, étant donnée la présence de faibles quantités de constituants pectiques dans la filasse (5). Nous les avons préalablement éliminés par les deux moyens suivants:

- action de la polygalacturonase (pectinase 100 D de ROHM et HAAS) à pH 3,5 et à 38°.

- action de l'acide oxalique ou de l'oxalate d'ammonium. La fibre est traitée successivement par  $\text{ClH}$  0,5% pendant 1 heure à la température ordinaire, puis par l'acide oxalique ou par l'oxalate d'ammonium 0,5% pendant 1/2 heure à 95°, ce deuxième traitement étant répété 7 fois. Le tableau 7 montre le peu d'effet de cette élimination sur le taux de délignification.

Prétraitement	Lignine extraite (D 8,4) % de lignine totale
Néant	65,9
Pectasine	65,8
Oxalate d'ammonium	68,0
Acide oxalique	70,0

TABEAU N° 7

b) Les holocelluloses de filasses de lins rouis à l'eau retiennent comme celles des filasses rouies à terre

de la lignine passive envers le  $\text{ClO}_2\text{Na}$ . Il s'agit donc d'une propriété des filasses indépendante de leur mode de rouissage.

c) La délignification par le  $\text{ClO}_2\text{Na}$  n'est pas limitée pour des raisons d'inaccessibilité physique. En effet, un broyage qui a fait baisser le DP de la cellulose de 3070 à 1200 n'a pas augmenté le taux de délignification (Tableau 8). Le gonflement préalable de la cellulose par l'action successive de l'eau, l'alcool méthylique, l'éther et le cyclohexane ou par le  $\text{ZnCl}_2$  50% a également été essayé et s'est révélé sans effet. Enfin la lignine totale isolée de la filasse DL par action de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% dans les conditions du dosage de la lignine se comporte comme la lignine in situ: les fractions de lignine réactive sont peu différentes. (Tableau 9)

	Lignine extraite (D 8,4) % de la lignine totale
Fibre Coupée	66
Fibre broyée (tamis 100)	67

TABLEAU N° 8

Traitement	Lignine extraite % lignine totale	
	in situ	isolée
$\text{ClO}_2\text{Na}$ D 0,7	54,9	57,6
$\text{ClO}_2\text{Na}$ D 8,4	65,9	56,8

TABLEAU N° 9

d) La passivité de la lignine résiduelle pouvait encore être expliquée par une teneur élevée en groupe  $-OCH_3$ . GIANOLA (35) a en effet montré que dans ce cas il faut recourir à l'action du  $ClO_2$ , le  $ClO_2Na$  exempt de  $ClO_2$  étant pratiquement sans effet sur la lignine méthylée. Cet agent d'oxydation a été essayé dans les conditions expérimentales suivantes: 2g. de filasse DL sont traités en flacon étanche et à l'obscurité par 200cc d'une solution froide de  $ClO_2$  à 5g. par litre pendant des temps variables, puis lavés au  $SO_3NaH$  dans les conditions décrites. On a extrait pendant:

1 jour:	54
7 jours:	54,1

7 jours, solution renouvelée: 54 % de la lignine totale, c'est à dire la même quantité que celle extraite par l'action du  $ClO_2Na$  D 0,7. Ce résultat était d'ailleurs attendu, étant donné que les solutions de  $ClO_2Na$  acide, libèrent du  $ClO_2$  par dismutation et que dans certains cas nous avons utilisé des solutions réactionnelles très concentrées en  $ClO_2Na$  et fréquemment renouvelées. Par ailleurs, la teneur en  $-OCH_3$  de la lignine non réactive (0,98%) est plus basse que celle de la lignine totale (3,05%) et ces teneurs sont très faibles comparativement à celles des lignines des autres végétaux (6 à 15%).

e) On pouvait également envisager l'hypothèse d'une liaison ester entre cette fraction de lignine passive et les polyuronides de la fibre, liaison qui n'étant pas scindée dans les conditions d'action du  $ClO_2Na$  s'opposerait à une réaction complète de la lignine. SARKAR (36) envisage le cas pour la lignine de jute et il observe que l'extraction de la lignine est accélérée si l'on fait subir à la fibre un traitement préalable à la soude 0,5% pendant 1 heure à 20°. Un tel prétraitement n'a pas d'incidence sur le taux de délignification de la filasse de lin dégraissée lavée; par contre, si l'on fait agir le

$\text{ClO}_2\text{Na}$  sur une filasse traitée pendant 6 heures par des solutions de soude de concentrations variables on remarque que le pourcentage de lignine totale extraite croît avec la concentration de la solution sodique: dans le cas où celle-ci atteint 30%, on extrait 87,8% de lignine totale (Tableau 10, fig. 9, courbe a). La quantité de lignine extraite est aussi liée à la durée du prétraitement: 73,3% pour 6 heures, 90,9% pour une semaine. Ces résultats ne sont pas en faveur d'une coupure de liaison ester en milieu alcalin, mais s'expliqueraient plutôt par la solubilisation de la lignine non réactive dans la soude. L'action de la soude froide sur l'holocellulose confirme ce fait. La figure 9 donne la courbe de solubilité b de ce constituant dans la soude de concentration croissante pour une durée d'extraction de 6 heures. Par ailleurs, nous avons montré précédemment que les holocelluloses lavées avec des solutions de sulfite de sodium sont plus délignifiées que les holocelluloses lavées au sulfite acide de sodium.

f) LUDKTE a signalé la présence dans la fibre de lin d'un constituant localisé dans les parois cellulosiques et formant l'enveloppe des fibrilles. Ce constituant est insoluble dans l'acide sulfurique 72% mais il est passif envers le  $\text{ClO}_2$  et à ce titre l'auteur ne le considère pas comme étant de la lignine (2). Cette conclusion paraît hâtive étant donnée que la structure de la lignine n'est pas encore élucidée.

Nous avons cherché à voir si la lignine passive est apparentée à la lignine réactive et avons comparé les spectres U.V. et I.R. de cette lignine passive et de la lignine totale. Leurs spectres U.V. dans le dioxane - 0,5% HCl présentent un maximum d'absorption situé vers 280 m $\mu$  (Fig. 10) qui serait caractéristique d'un dérivé benzénique (37).

Par contre, les spectres I.R. ne sont pas absolument identiques. Ils diffèrent notamment par l'absence, dans

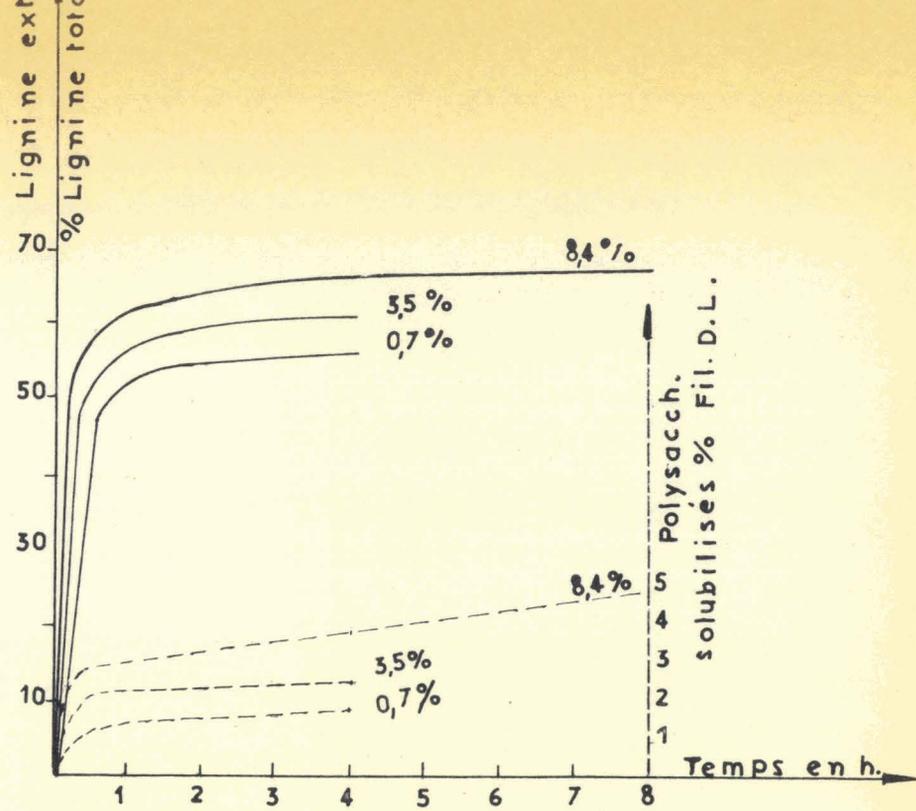


Fig. 8

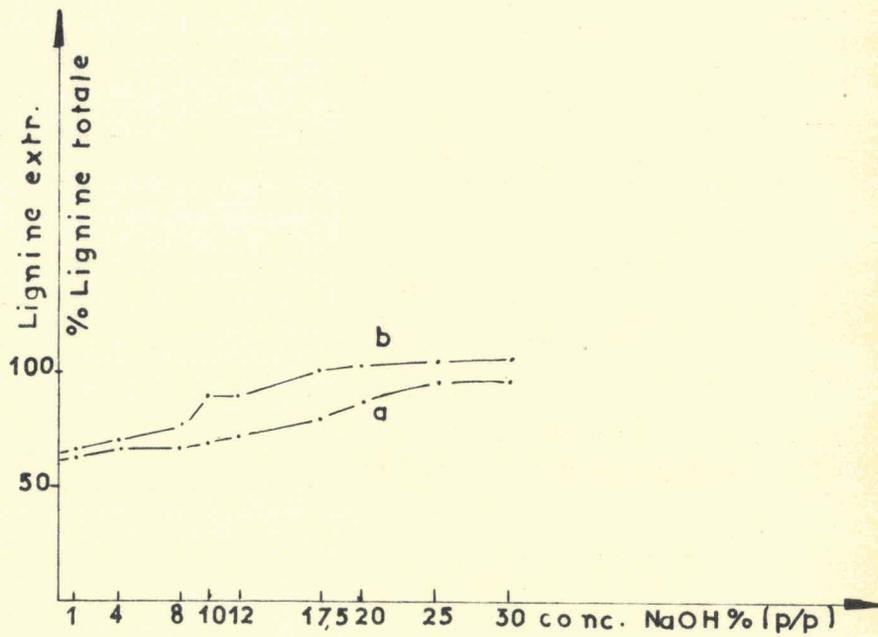


Fig. 9

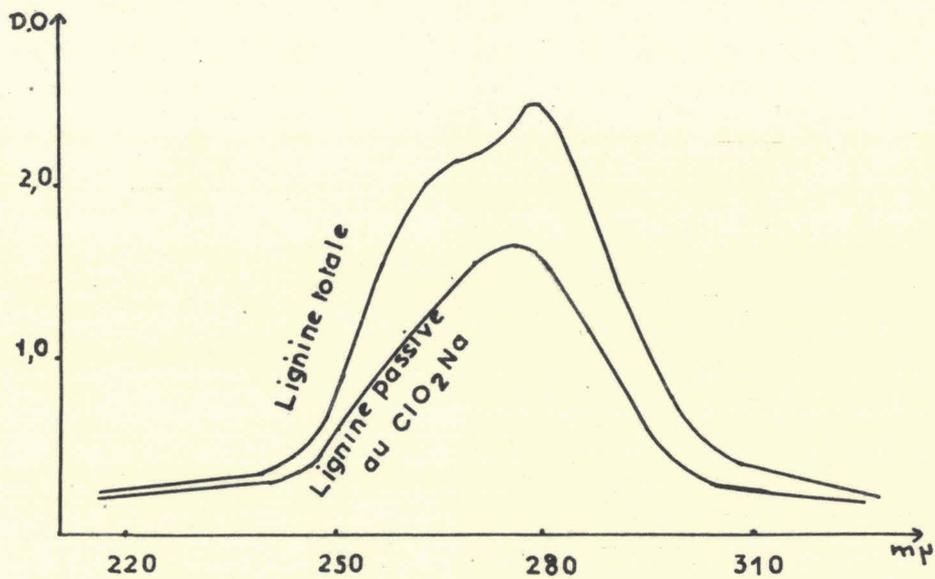


Fig. 10

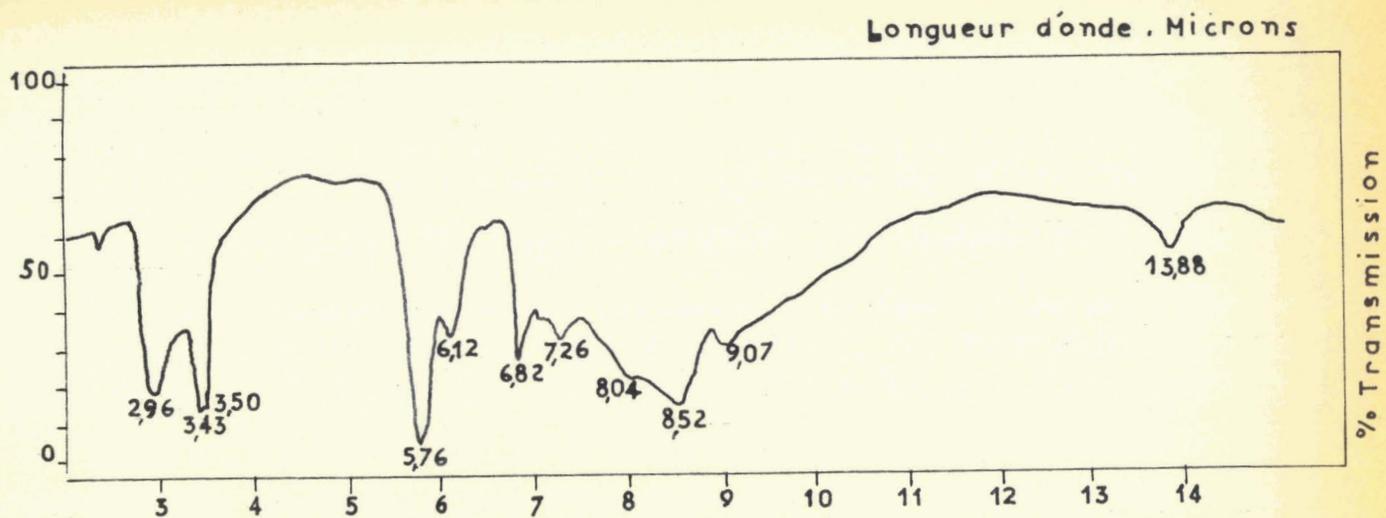


Fig. 11. Lignine passive au  $\text{ClO}_2\text{Na}$

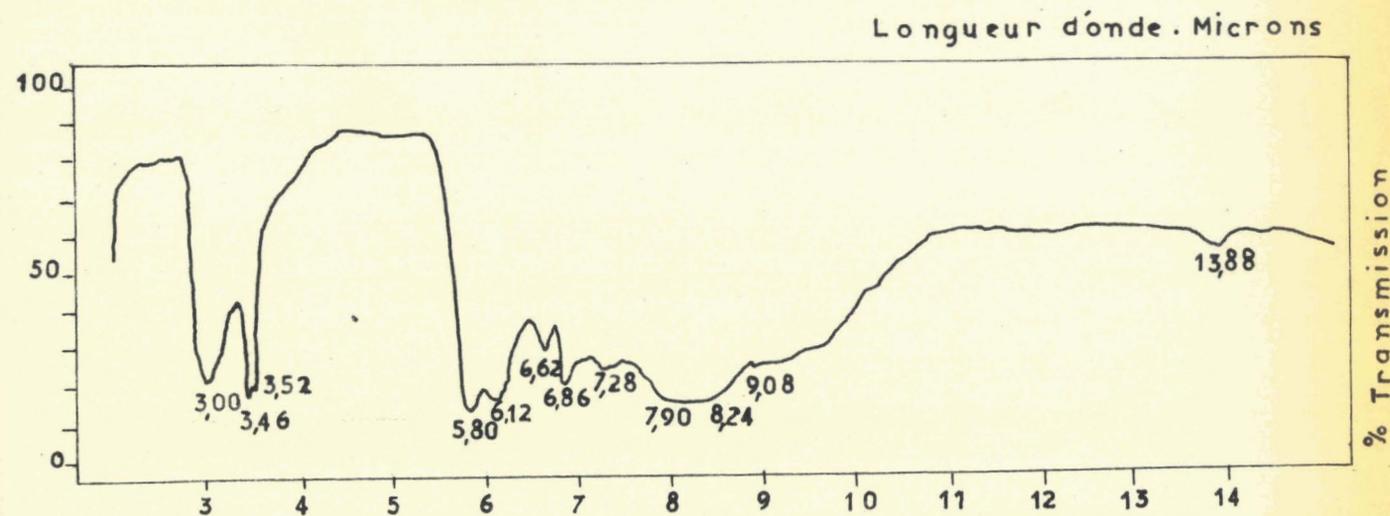


Fig. 11bis. Lignine totale

NaOH % pendant:	Lignine extraite % de lignine totale dans	
	Fil. DL ext. NaOH puis délignifiée(D:0,7)	Fil. DL délignifiée (DO,7) puis ext.NaOH
0	54,9	54,9
1 % - 6h.	55,9	56,9
4 - "	59,7	63,6
8 - "	61,0	69,5
10 - "	61,7	81,3
12 - "	66,1	80,4
17,5 - "	73,3	91,5
17,5 - 1 sem.	90,9	-
20 - 6h.	78,9	93,0
25 - "	88,1	93,0
30 - "	87,8	95,0
30 - 1 sem.	91,8	-

TABLEAU N° 10

la lignine résiduelle de la bande 6,62  $\mu$  (Fig. 11 et 11 bis) que certains attribuent au noyau aromatique (38). L'état de la question ne nous permet pas de conclure.

### 3) - Conclusions

a) L'emploi du  $\text{ClO}_2\text{Na}$  ne permet pas d'éliminer de la filasse de lin dégraissée lavée la totalité du constituant dosé comme lignine à cause de son insolubilité dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . L'holocellulose en retient environ 30 à 40%. Cette "lignine résiduelle" est soluble dans les bases fortes et sa teneur en  $-\text{OCH}_3$  est extrêmement faible (env. 1%).

b) Les conditions qui permettent de préparer une holocellulose retenant la presque totalité des hémicelluloses associées à la cellulose sont:

- Concentration en  $\text{ClO}_2\text{Na}$  : 0,7%
- Température : 70°
- Temps : 2 heures
- pH : 4,5
- Lavage au bisulfite de sodium.

Ce sont celles que nous avons adopté dans la suite de l'étude et désigné par D 0,7.

c) La présence de cette "lignine résiduelle" dans l'holocellulose n'a pas d'effet inhibiteur sur l'extraction des hémicelluloses puisqu'elle est presque quantitativement solubilisée avec ces constituants par les solutions alcalines concentrées froides.

#### EXTRACTION PAR LA SOUDE

La soude extrait de la filasse dégraissée lavée (filasse D.L.) des polysaccharides et de la lignine. Les constituants polysaccharidiques: hémicelluloses et substances pectiques sont prédominants dans l'extrait alcalin (90%). Le constituant pectique étant présent en quantité mineure par rapport aux hémicelluloses dans les filasses de lin (moins de 5%) et ne pouvant être dosé avec rigueur en présence de ces dernières, nous ne le distinguerons pas et dans la suite de l'exposé nous désignerons par hémicelluloses l'extrait de ces constituants contaminé par une très faible proportion de substances pectiques.

Cette partie de notre étude se divisera ainsi:

1 : Recherche des conditions d'extraction exhaustive des "hémicelluloses alcalines".

2: Analyse chromatographique des H.C. isolées des extraits alcalins et purifiées.

1) - Recherche des conditions d'extraction exhaustive des H.C. "alcalines".

L'étude a été effectuée conjointement sur la filasse D.L. et sur l'holocellulose correspondante (D 0,7). L'extraction avec la soude bouillante comme l'a fait COUCHMAN (4) pouvant entraîner une dégradation des hémicelluloses, nous avons opéré à la température ordinaire et à l'abri de l'air.

L'influence de la variation des paramètres: concentration de la solution sodique et durée du traitement sur le taux global des constituants extraits et sur la composition de ces extraits a été examinée.

#### Mode opératoire

Des prises d'essai d'environ 2g. de fibre d'humidité connue sont traitées en atmosphère d'azote par des solutions froides (200 cc) de concentrations variables (de 1 à 30% p/p) et pendant des temps variables (5 minutes à 48 heures). Lorsque le traitement est terminé, on dilue le milieu réactionnel avec un égal volume d'eau et filtre avec succion sur un creuset en verre fritté (Pyrex n° 172.112) de manière à extraire rapidement le liquide sans amener la fibre au contact de l'air. On lave 3 fois avec 200cc d'eau froide et ajoute ces eaux de lavage au filtrat sodique. Le lavage du résidu fibreux est poursuivi avec 1 litre d'eau froide, puis 100cc de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  3,5 N et finalement avec un litre d'eau bouillante.

La perte de poids (extrait total) est déterminée par séchage à 105° jusque poids constant. Les teneurs en lignine, pentosanes et anhydrides uroniques des extraits sont déduites de l'analyse des matières de départ: filasse D.L. ou holocellulose, et des résidus fibreux d'extraction, ce qui a permis

d'évaluer par différence les teneurs en H.C. (extrait total moins lignine) et en hexosanes (H.C. moins somme pentosanes et anhydrides uroniques). Enfin dans l'évaluation des rendements en H.C. issues de l'holocellulose, nous avons tenu compte de la perte en polysaccharides causée par la délignification.

### Résultats

#### Filasse dégraissée lavée

a) Quelle que soit la durée de l'action de la soude, le poids de l'extrait total croît d'abord très rapidement avec la concentration de la solution sodique, il augmente relativement peu dans l'intervalle 10 - 17,5%, puis diminue pour les concentrations plus élevées (Tableau 11, Fig. 12).

b) Quelle que soit la concentration de la solution sodique, on extrait de la fibre pendant la première heure du traitement environ 80% des constituants solubles, puis la solubilisation progresse très lentement (Tableau 11, Fig. 13).

c) Le poids de l'extrait total varie peu au-delà de 6 h. de contact avec la soude. Nous avons déterminé les taux de lignine, pentosanes et anhydrides uroniques extraits pendant cette période avec des solutions sodiques de mêmes concentrations que celles utilisées précédemment (Tableau 12, Fig. 14), ce qui a donné lieu aux remarques suivantes:

- le taux de lignine croît assez régulièrement avec la concentration de la soude. Pour la concentration maximale 30%, il représente 60% de la lignine totale.

- le taux d'hémicelluloses varie comme celui de l'extrait total, la solubilité est maximale pour la concentration 17,5%.

- les taux de pentosanes et d'anhydrides uroniques croissent d'abord très rapidement et deviennent constants à partir des concentrations 8 à 10%; ils représentent alors

NaOH % p/p	Extrait total obtenu après							
	5 min	30 Min	1 h.	2 h.	4 h.	6 h.	20 h.	48 h.
	a) Filasse D.L.							
1	3,3	3,8	3,9	4,4	4,5	5,3	5,7	6,3
4	4,9	6,0	6,5	--	7,0	8,6	8,9	10,3
8	12,3	13,7	14,3	14,9	15,1	15,7	16,7	-
10	13,6	14,7	15,3	-	16,6	17,6	18,0	19,4
12	14,3	15,0	15,7	16	16,7	17,6	18,1	-
17,5	14,1	15,4	16,2	16,8	17,8	19,3	19,6	21,3
20	-	15,5	16,1	16,7	17,8	18,1	18,9	-
25	-	12,6	12,9	13,8	14,6	17,9	-	-
30	11,8	13,0	13,4	13,9	14,9	15,4	16,1	-
	b) holocellulose							
4	11,4	12,0	12,1	12,4	12,7	12,8	-	-
17,5	20,1	21,0	21,7	21,9	22,7	23,4	-	-

Résultats rapportés à 100g. de filasse DL séchée à 105°

TABLEAU N° 11

70 et 50% des teneurs initiales.

- en tenant compte des erreurs inhérentes aux méthodes de dosage, il ressort du tableau 13 que la composition des hémicelluloses extraites s'avère constante si la concentration de la soude est au moins égale à 4%. Elle est approximativement:

pentosanes: ..... 7

anhydrides uroniques: ..... 5

hexosanes: .....88%

Les hexosanes représentent donc le constituant prépondérant de ces substances.

NaOH % (p/p)	Lignine ext.		HC ext.	Pentosanes ext		An. Uroniques ext.		Hexosanes ext
	% filasse DL	%teneur initiale	%filasse DL	%filasse DL	%teneur initiale	%filasse DL	%teneur initiale	%filasse DL
1	0,4	10	4,9	0,5	25	0,5	28	3,9
4	0,5	13	8,1	0,7	35	0,4	22	7,0
8	1,2	29	14,5	1,5	75	0,5	28	12,5
10	1,2	29	16,4	1,4	70	0,7	39	14,3
12	1,2	29	16,4	1,3	65	0,9	50	14,2
17,5	1,5	37	17,8	1,3	65	0,8	44	15,7
20	1,9	50	16,0	1,4	70	0,9	50	13,7
25	2,1	52	16,0	1,2	60	0,9	50	13,9
30	2,5	60	12,9	1,3	65	0,9	50	10,7

TABLEAU N° 12

L'extrait NaOH 1% serait plus riche en constituant pectique que ceux obtenus avec les concentrations supérieures comme l'indiquent les chiffres d'anhydrides uroniques.

d) la détermination des taux de lignine et des constituants hémicellulosiques extraits par la soude 17,5% en fonction de la durée de contact avec la solution (Tableau 14, Fig.15) donne des courbes d'allure identique; après 1 heure de traitement les vitesses d'extraction deviennent extrêmement lentes. Dans le cas où celui-ci est prolongé 6 heures, le résidu cellulosique retient encore environ:

pentosanes	0,7	soit	35
an.uroniques	1,0		56
lignine	2,6% de filasse DL		63 % des teneurs init.

L'analyse chromatographique a, en outre, révélé la présence d'hexosanes dans ce résidu. Il était intéressant de prolonger l'extrac-

NaOH % (p/p)	Filasse D.L.			Holocellulose		
	Pentos.	An.Uron.	Hexos.	Pentos.	An.Uron.	Hexos.
1	10	10	80	11	12	77
4	9	5	86	-	-	-
8	10	3	87	9	6	83
10	9	4	87	9	6	85
12	8	5	87	9	6	85
17,5	7	5	88	9	6	85
20	9	6	85	9	6	85
25	8	6	86	10	5	85
30	10	7	83	9	5	86

Résultats exprimés en % d'H.C. extraites

TABLEAU N° 13

Durée de trait.	Lignine ext.		HC ext.	Pentos. ext.		An. Uron. ext.		Hexos. ext.
	%Fil.DL	%t.init.	%Fil.DL	%Fil.DL	%t.init.	%Fil.DL	%t.init.	%Fil.DL
1 h.	1,5	37	14,7	1,3	65	0,8	44	12,6
2 h.	1,5	37	15,3	1,3	65	0,8	44	13,2
6 h.	1,5	37	17,8	1,3	65	0,8	44	15,7
4 j.	2,2	53	18,9	1,5	75	1,1	61	16,3
1 sem.	2,7	65	19,8	1,7	85	1,3	72	16,8

TABLEAU N° 14

tion. Le Tab. 14 et la Fig. 15 montrent qu'après 1 semaine de traitement, on extrait encore de la lignine, des pentosanes et des an. uron., mais relativement très peu d'hexosanes. Finalement, il reste associé à la cellulose approximativement:

Pentosanes:..... 0,3 ..... soit 15

Anhydrides uroniques:..... 0,5 ..... 28

Lignine:..... 1,4% de fil.DL 34% des ten. initiales

A coté des pentosanes, la chromatographie révèle encore la présence d'hexosanes dans ce résidu

NaOH % (p/p)	Lignine ext.		HC ext.	Pentosanes ext.		An.uron. ext.		Hexos.;ext.
	%filasse DL	%teneur initiale de fil.DL	%filas- se DL	%filas- se DL	%teneur initiale fil.DL	%filas- se DL	%teneur initiale fil. DL	%filasse DL
0	2,1	50	1,4	0,3	15	0,5	28	0,6
1	2,4	57	7,4	0,8	40	0,9	50	5,7
4	2,6	64	10,2	-	-	-	-	-
8	2,9	70	18,2	1,7	85	1,1	61	15,4
10	3,4	81	18,7	1,7	85	1,2	67	15,8
12	3,3	80	19,0	1,7	85	1,1	61	16,1
17,5	3,8	93	19,6	1,7	85	1,2	67	16,7
20	3,8	93	18,6	1,7	85	1,2	67	15,7
25	3,8	93	18,4	1,8	90	1,0	56	15,5
30	3,9	95	19,0	1,7	85	1,0	56	16,3

TABLEAU N° 12bis

Durée de trait.	Lignine ext.		HC ext.	Pentosanes Ext		An. uron. ext.		Hexos.ext
	%filasse DL	%teneur initiale fil.DL	%filas- se DL	%filas- se DL	%teneur initiale fil.DL	%filas- se DL	%teneur initiale fil.DL	%filasse DL
0	2,1	51	1,4	0,3	15	0,5	28	0,6
1h.	3,8	93	17,9	1,7	85	1,2	67	15,0
2h.	3,8	93	18,1	1,7	85	1,2	67	15,2
6h.	3,8	93	19,6	1,7	85	1,2	67	16,7
4j.	3,85	94	19,8	1,8	90	1,3	72	16,8
1sem.	3,9	95	19,8	1,8	90	1,3	72	16,6

TABLEAU N° 14bis

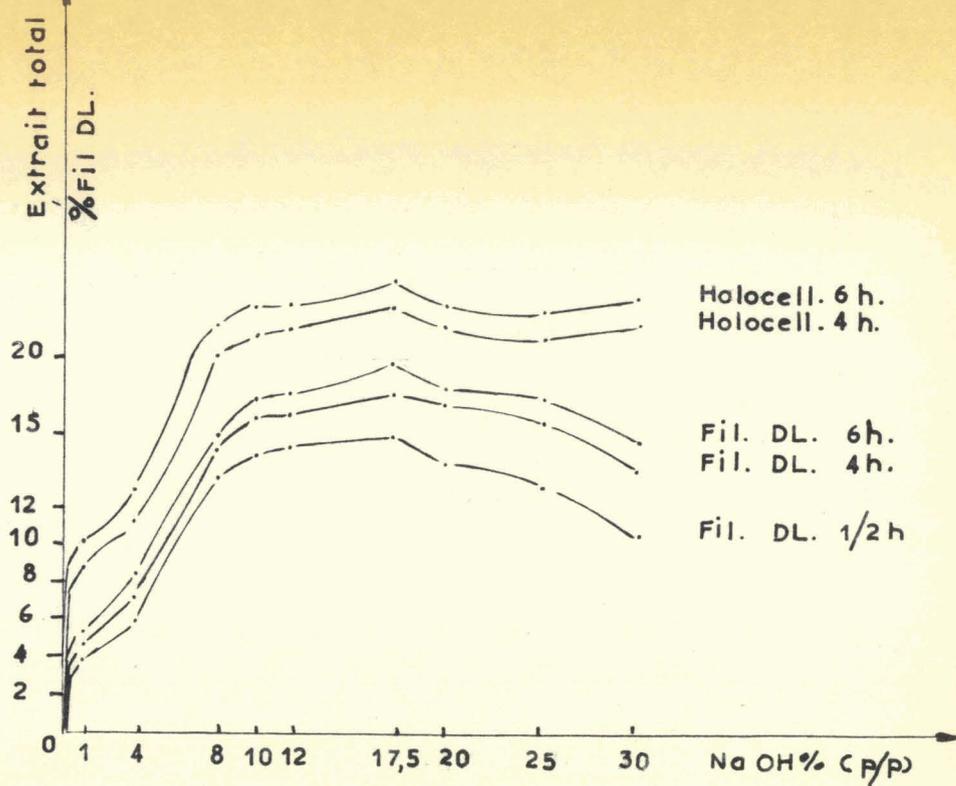


Fig. 12

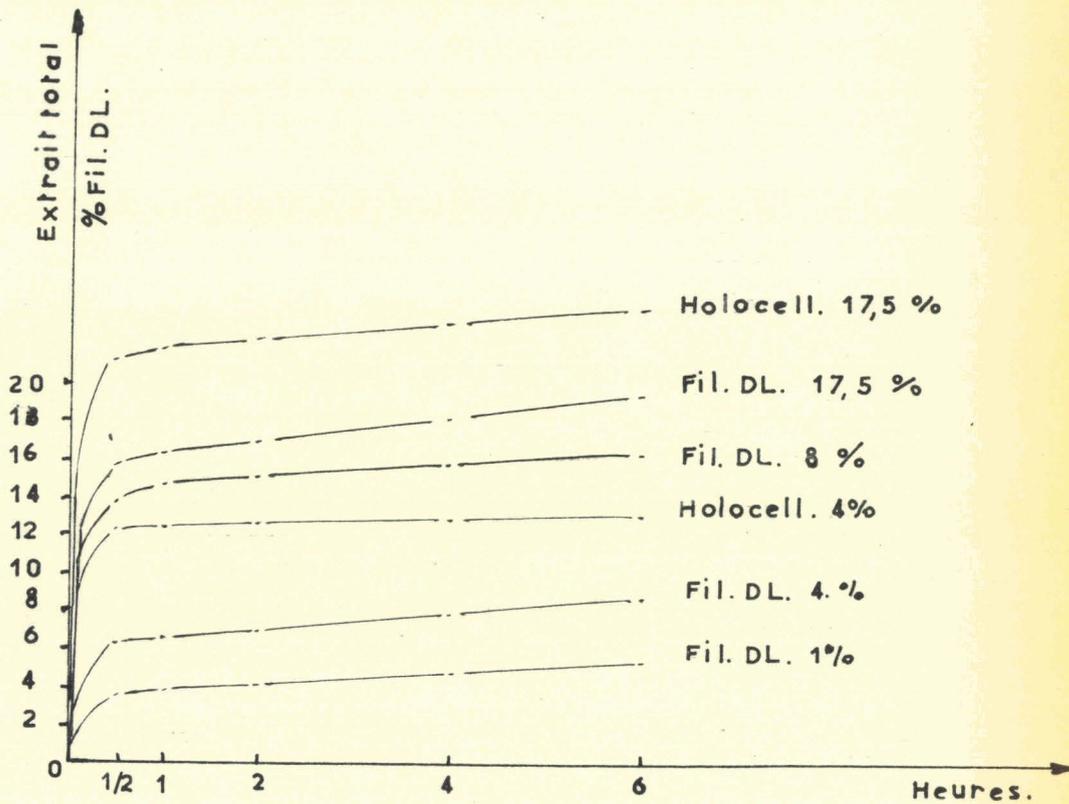


Fig. 13

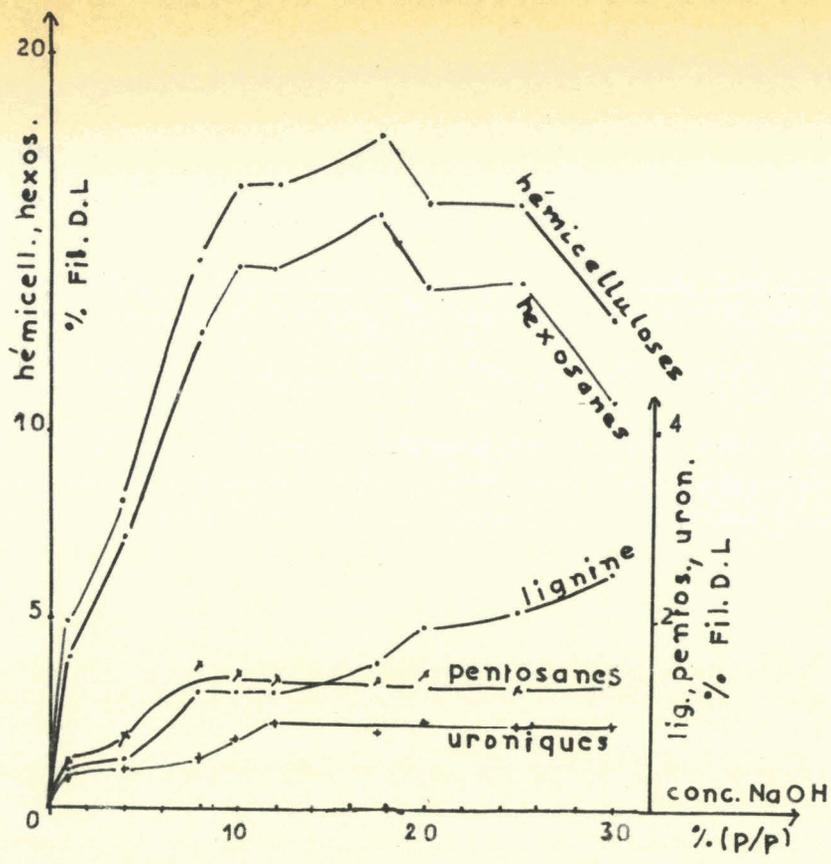


Fig.14  
Filasse D.L

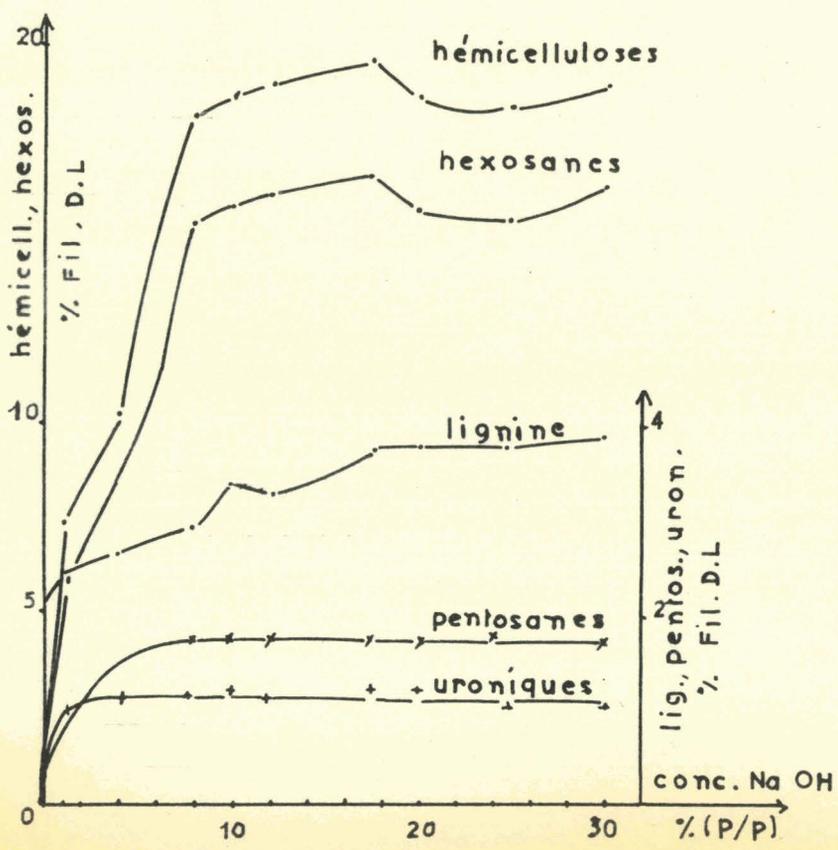
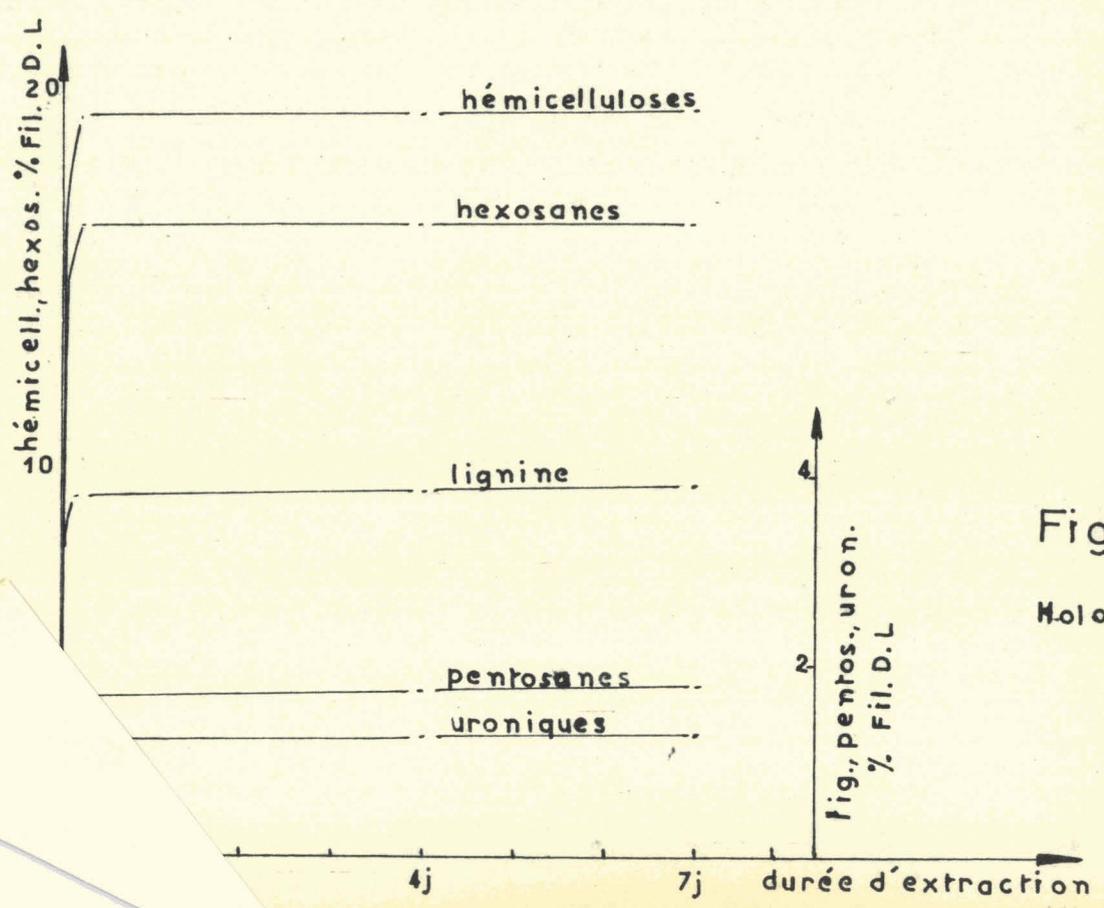
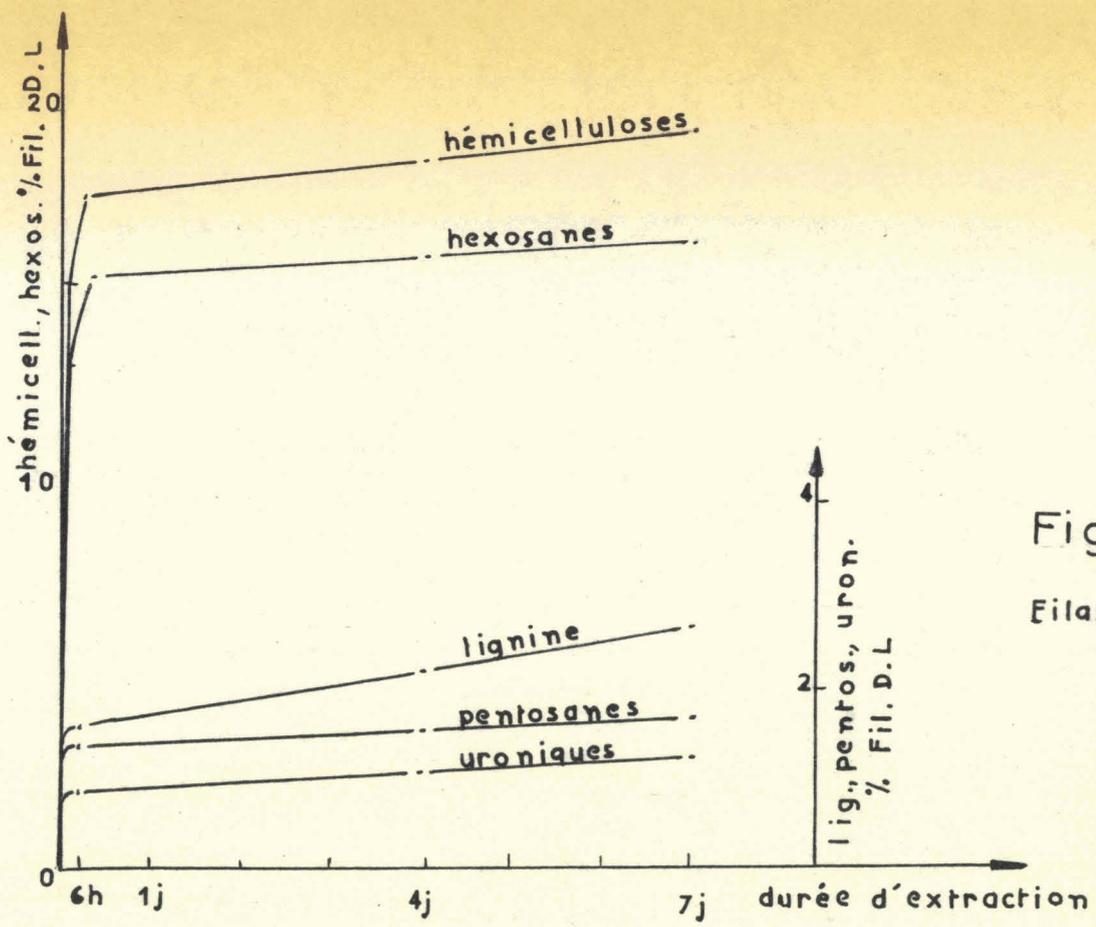


Fig.14 bis  
Holocellulose



### Holocellulose

L'extraction comparée de la filasse D.L. et de l'holocellulose correspondante a montré que:

- l'allure générale des courbes d'extraction de la filasse D.L. enregistrées en fonction de la concentration en soude n'est pas modifiée par la délignification (Tableau 11, Fig. 12 et 13; Tableau 12 bis, Fig. 14 bis).

- au-delà d'une période égale à environ 6 heures, les taux de constituants hémicellulosiques solubilisés par la soude 17,5% ne varient plus (Tableau 14 bis, Fig. 15 bis) et sont sensiblement égaux à ceux qu'on a pu extraire de la filasse D.L. pendant 1 semaine. La composition des résidus fibreux ne diffère que par la teneur en lignine plus faible dans le cas de l'holocellulose:

holocellulose (6h.)	Filasse D.L. (1semaine)
0,3	1,4 % de la filasse D.L.
soit 5	35 % de la teneur initiale dans la filasse D.L.

L'extraction de la lignine réactive avec le  $\text{ClO}_2\text{Na}$  ne permet donc pas d'extraire plus d'hémicelluloses, mais de les extraire plus rapidement.

### Conclusions

a) En première approximation, la composition des hémicelluloses extraites de la fibre de lin s'avère constante si la concentration de la solution sodique est supérieure à 4%; la concentration 17,5% correspond au maximum de solubilité. Les hexosanes représentent le constituant majeur de ces substances (env. 85%)

b) La délignification préalable de la filasse accélère l'extraction des hémicelluloses, mais ne permet pas d'en extraire davantage.

c) Le traitement de l'holocellulose par la soude 17,5% à la température ordinaire et à l'abri de l'air pendant 6 heures apparaît suffisamment exhaustif pour constituer une méthode d'estimation des hémicelluloses "alcalines" dans les filasses de lin. Dans ces conditions, le résidu cellulosique ( $\alpha$ -cellulose) retient encore de très faibles proportions de lignine, anhydrides uroniques, pentosanes et hexosanes.

d) L' $\alpha$ -cellulose préparée en partant de notre holocellulose dans les conditions de la norme AFNOR T. 12001 retient une proportion de lignine notablement plus élevée: 1 contre 0,3 (chiffres rapportés à 100g de filasse D.L.). Pour ce qui concerne l'extraction de ce constituant, notre technique apparaît donc plus exhaustive.

## 2) - Analyse chromatographique des hémicelluloses isolées.

Nous avons analysé par chromatographie les hémicelluloses de la filasse D.L. et de son holocellulose D 0,7. Ces substances ont été isolées en partant des extraits alcalins obtenus dans les conditions exhaustives décrites (conc. 17,5%, durées de traitement: filasse DL 1 semaine, holocellulose 6 heures).

### - Isolement des hémicelluloses

La solution alcaline d'hémicelluloses est versée lentement dans 2 volumes d'alcool à 95° en agitant constamment. On refroidit cette solution alcoolique (env. 10°) et la neutralise par de l'acide acétique cristallisable en agitant vigoureusement jusqu'à réaction faiblement acide. On abandonne à la décantation pendant une nuit puis sépare l'hémicellulose précipitée, par centrifugation. Elle peut être contaminée par de la lignine qu'on sépare en faisant une deuxième précipitation. A cet effet, on disperse l'hémicellulose dans l'eau de manière

à réaliser une concentration de 3 à 4% et ajoute de la soude diluée jusqu'à dissolution complète. On précipite à nouveau par l'alcool et l'acide acétique comme décrit ci-dessus. L'hémicellulose précipitée est centrifugée, lavée à l'alcool puis à l'éther et séchée sous vide en présence de  $P_2O_5$ . Son aspect est différent selon qu'elle provient de la filasse D.L. ou de l'holocellulose. La première est grisâtre et granuleuse même après broyage, la seconde se résout en poudre blanche.

### - Hydrolyse

On ne peut employer n'importe quel acide si l'on veut réaliser une hydrolyse aussi quantitative que possible. Les acides acétique et formique scindent incomplètement les polyosides; de plus, l'acide formique donne des esters qui réagissent avec le réactif à l'oxalate d'aniline. MONTREUIL a signalé qu'à l'exception du fructose qui n'est récupéré que dans la proportion de 40%, tous les sucres résistent parfaitement à l'action de  $SO_4H_2$  N pendant 8h. à  $100^\circ$ . HCl par contre est plus agressif en particulier vis à vis des cétooses et des pentoses (39). Nous avons utilisé  $SO_4H_2$  N/10 à  $100^\circ$  à raison de 100 cc par g. d'hémicellulose et suivi l'évolution du pouvoir réducteur (Fig. 16); ce qui a montré que:

- le Pouvoir Réducteur (exprimé en glucose % d'H.C.) tend à devenir constant au bout de 12 à 14 heures environ.

- l'hydrolyse de l'hémicellulose issue de l'holocellulose est plus lente que celle de la filasse dégraissée lavée: en fin de réaction le P.R. est plus bas et le résidu d'hémicellulose non attaquée plus abondant.

	Filasse D.L.	Holocellulose
Pouvoir Réducteur	98	60
Résidu % d'H.C. soumise à l'hydrolyse	3	16

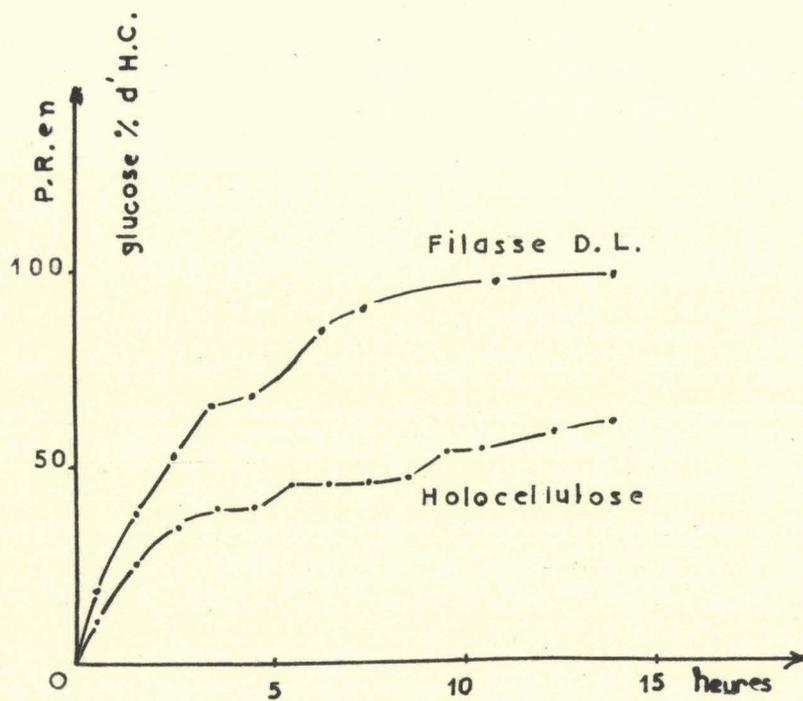


Fig.16

- l'hydrolyse procède par étapes ce qui nous a incité à extraire les sucres libérés à des moments correspondants aux paliers des courbes. A cette fin, l'hydrolysats est centrifugé et après lavage le résidu d'hémicellulose non attaquée est remis en contact avec de l'acide frais. Le renouvellement de l'acide effectué 5 fois a donné les fractions A, B, C, D, E correspondant à des durées d'hydrolyse égales à 30 min., 1h1/2, 3h1/2, 7h1/2, 14h. Le résidu final est traité par de l'acide sulfurique 72% à la température ambiante jusqu'à dissolution complète (fraction F).

- Chromatographie

La chromatographie des hydrolysats désionisés a révélé les séquences de sucres suivantes:

a) sucres neutres

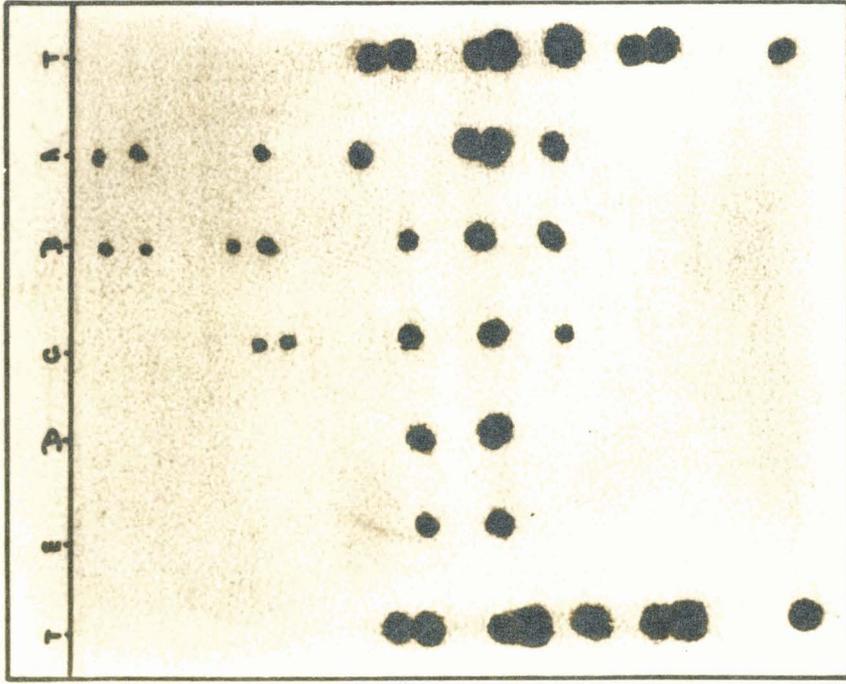
Filasse D.L. (Fig. 17 et 18)

- A: polyosides - galactose - mannose - arabinose - xylose.
- B: polyosides - glucose - mannose - xylose.
- C: polyosides - glucose - mannose - xylose.
- D: glucose - mannose.
- E: glucose - mannose
- F: glucose - mannose.

Holocellulose (Fig. 17bis et 18)

- A: Polyosides - galactosé - mannose - arabinose - xylose - trace d'un méthylpentose au niveau du fucose.
- B: Polyosides - galactose - glucose - mannose - xylose
- C: Polyosides - glucose - mannose - xylose.
- D: Polyosides - glucose - mannose - xylose
- E: Polyosides - glucose - mannose - xylose
- F: glucose - mannose

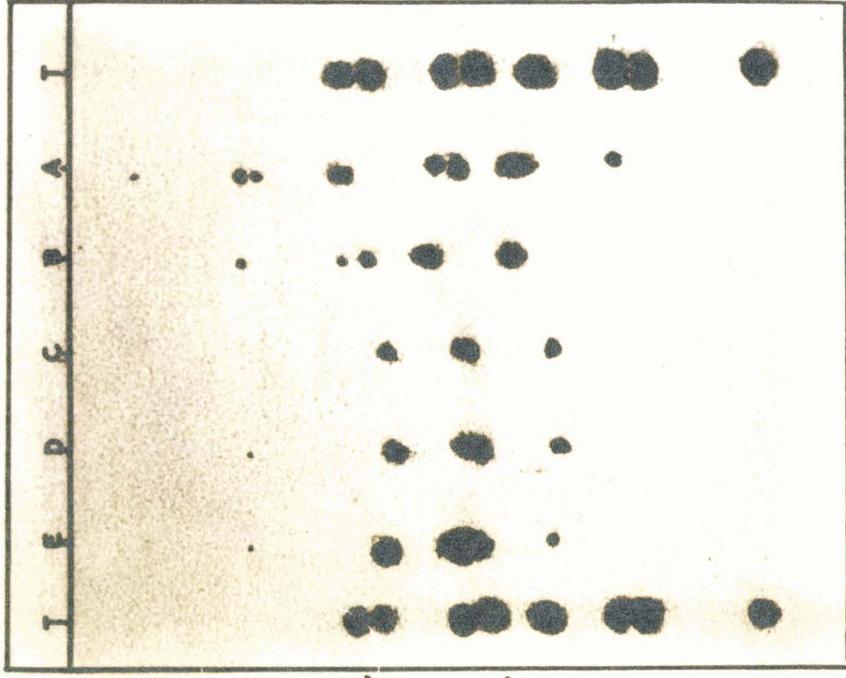
Il ressort de l'examen des chromatogrammes les points suivants:



Filasse D.L.

(Hydrolyse  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10 - 100°)

Fig. 17



Holocellulose

(Hydrolyse  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10-100°)

Fig. 17 bis

←Galactose →  
 ←Glucose →  
 ←Mannose →  
 ←Arabinose →  
 ←Xylose →  
 ←Ribose →  
 ←Fucose →  
 ←Rhamnose →

- Le mannose est présent dans toutes les fractions de l'hydrolysat.

- L'arabinose et le galactose sont libérés totalement au bout d'une heure environ (fraction A)

- Le glucose n'apparaît qu'après un certain temps de chauffage dans la fraction B et sa tache devient plus intense dans les fractions suivantes.

- La tache du xylose apparue dès le début de l'hydrolyse s'atténue progressivement par rapport au mannose. Dans le cas de la filasse D.L., dont l'hydrolyse est plus rapide, elle ne figure plus dans la fraction D.

- L'hydrolyse finale avec l'acide sulfurique 72% ne libère plus que du mannose et du glucose.

L'existence du mannose dans la solution à chromatographe pourrait être attribuée à l'épimérisation du glucose lors des opérations préparatoires à la chromatographie. Elle ne paraît pas contestable. En effet, la neutralisation de l'hydrolysat n'a pas été effectuée par la baryte mais par passage sur colonne échangeuse d'anions forme formiate et nous avons vérifié qu'une solution de glucose percolée sur une telle colonne ne révèle pas de mannose à la chromatographie.

#### b) sucres acides

D'après l'analyse, les hémicelluloses contiennent un taux d'anhydrides uroniques relativement bas: 6%; il n'a cependant pas été possible de mettre en évidence des sucres acides dans leurs hydrolysats. On sait que les acides aldobiuroniques et polyuroniques sont très difficiles à hydrolyser car la présence du groupe  $-COOH$  renforce considérablement la liaison osidique. Si on les traite dans des conditions drastiques, on les dégrade en dérivés du furfural et l'hydrolyse se fait avec un très mauvais rendement. Celui-ci est amélioré si on opère par méthanolyse (40). Ce procédé a été sans succès mais l'échec

pouvait être attribué à une technique défectueuse. Pour éliminer cette incertitude, nous avons cherché à identifier les sucres acides des hémicelluloses extraites de tiges de lin dont la teneur en anhydrides uroniques est notablement plus élevée: 30 à 50%. Le chromatogramme (Fig.19) a révélé la présence (41)

- de l'acide 4-méthylglucuronique
- d'un acide aldobiuronique identifié par GEERDES (42): le 2-(4-méthyl-D glucuronosyl)-D-xylose.

- de l'acide galacturonique ou glucuronique dont les Rf sont très voisins.

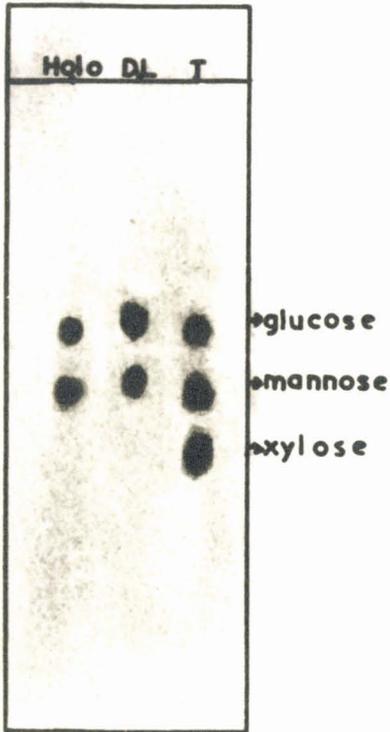
- d'un acide aldobiuronique se dédoublant en xylose et en acide galacturonique ou glucuronique.

- d'autres acides aldobiuroniques que nous n'avons pas identifiés.

#### - Conclusions

L'hydrolyse complète des hémicelluloses isolées de la filasse dégraissée lavée et de son holocellulose effectuée en 2 stades:  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$ , 15 heures à  $100^\circ$  et  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% à  $20^\circ$  montre que le glucose et le mannose sont prédominants pendant toute la durée de l'hydrolyse tandis que l'arabinose, le galactose et le xylose présents en quantité notablement plus faible sont libérés totalement au début de la réaction.

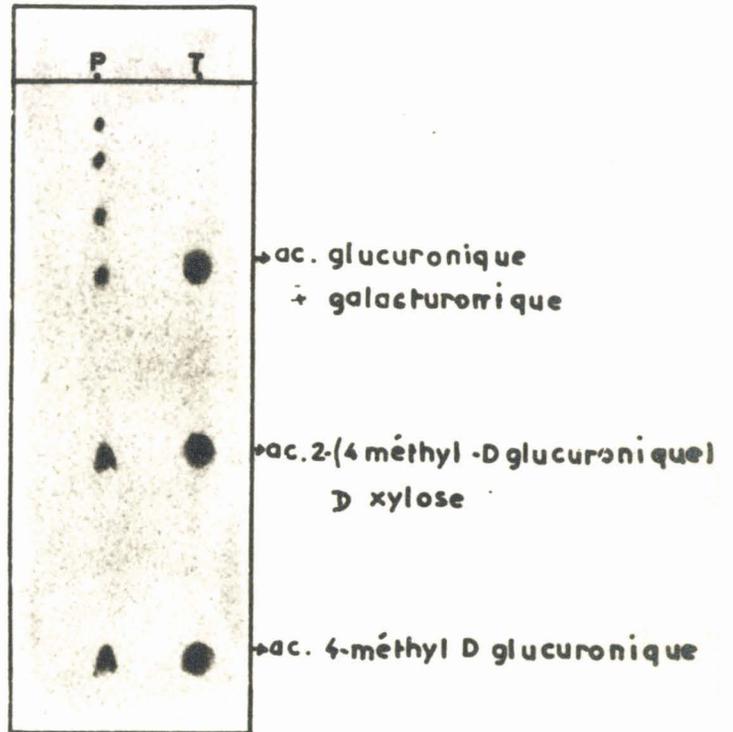
Il n'a pas été possible de révéler la présence de sucres acides dans les hydrolysats, même après méthanolyse.



Fractions: F

Hydrolyse  $\text{SOH}_2$  72%.-20'  
 $\text{H}_2$

Fig.18



P: Paille

Fig.19

APPENDICE

Nous avons vérifié que les conclusions tirées de l'étude de cette filasse particulière sont valables dans le cas où les filasses sont rouies à l'eau:

- si le lavage de la filasse dégraissée est effectué dans les conditions décrites pour la filasse rouie à terre, la courbe du pouvoir réducteur des extraits aqueux hydrolysés devient linéaire vers la 5ème extraction.

-les holocelluloses au  $\text{ClO}_2\text{Na}$  acide retiennent une lignine résiduelle passive envers cet agent d'oxydation.

- les hémicelluloses alcalines sont extraites exhaustivement de l'holocellulose D 0,7 par la soude 17,5% pendant 6 heures à la température ordinaire.

- la composition qualitative des hémicelluloses hydro-solubles diffère peu de celle des "hémicelluloses alcalines". Elles contiennent outre les constituants de ces dernières (galactase, glucose, mannose, arabinose, xylose) du rhamnose en quantité assez faible et des traces de fucose et de ribose.

Les hexosanes forment le constituant majeur des hémicelluloses incrustantes.

CHAPITRE III

ANALYSE COMPAREE DE FILASSES DIFFERENCIEES

PAR LEUR APTITUDE AU FILAGE

Il n'existe pas de test permettant de déterminer avec précision la filabilité d'une filasse de lin. Le filateur la prévoit en se basant sur un ensemble de caractères physiques qu'il apprécie à la main: toucher, ténacité, flexibilité, etc.; il existe donc toujours une certaine marge dans l'évaluation du numéro qu'une filasse permettra de filer et l'une de nos difficultés fut de nous procurer des matières aussi bien définies que possible.

L'analyse a porté sur 10 filasses rouies à l'eau correspondant sensiblement à toute la gamme d'utilisation de la filature au mouillé, c'est à dire sur des filasses susceptibles de produire des fils d'une finesse maxima égale à environ:

200 (fil. 1), 150 (fil. 2), 80/100 (fil. 3 et 4), 60/80 (fil. 5) 50 (fil. 6), 40 (fil. 7), 30/40 (fil. 8), 30/40, faible ténacité (fil. 9), 25, très faible ténacité (fil. 10).

La comparaison a été faite en appliquant les techniques d'extraction et de dosage exposées antérieurement. Les filasses sont soumises à la séquence des solvants: éther, eau,  $\text{ClO}_2\text{Na}$ - $\text{NaOH}$ ; après chacun de ces traitements, les pertes de poids et les taux résiduels des constituants: lignine totale et réactive au  $\text{ClO}_2\text{Na}$ , cendres solubles et insolubles, calcium et magnésium, anhydrides uroniques, substances pectiques (correspondant à l'indice de pectate de calcium) et pentosanes sont déterminés et rapportés à 100 de matière de départ anhydre.

## RESULTATS

La comparaison a montré que:

1°) Le taux de matières grasses solubilisées par l'éther augmente si l'aptitude au filage décroît. Les chiffres relevés dans le tableau 15 correspondent à la moyenne de 12 déterminations; on remarque, en outre, que les écarts par rapport à la moyenne augmentent de la filasse 1 à la filasse 10.

2°) Exception faite des pentosanes et des cendres solubles, les teneurs de tous les constituants dosés dans le résidu fibreux de l'extraction-éther sont caractéristiquement les plus basses pour la filasse de plus haute filabilité (fil. 1). Pour les filasses suivantes, ces teneurs tendent à croître en sens inverse de la filabilité, mais la progression n'est pas régulière pour les 4 derniers termes de la série (Tableau 16, figure 20). Il semble que le classement des filasses 7, 8, 9 et 10 ne soit plus déterminé par des teneurs croissantes de l'ensemble des constituants: lignine, cendres insolubles, calcium et anhydrides uroniques mais par un taux élevé de l'un d'eux par rapport au taux moyen: c'est le cas du calcium dans les filasses 7 et 8 (0,55 contre 0,44), de la lignine dans la filasse 9 (4,9 contre 4,4), de la lignine (5,2 contre 4,4) et des cendres insolubles (1,39 contre 0,9) dans la filasse 10. Cette dernière se distingue en outre par une composition minérale singulière: le rapport CaO/cendres insolubles est anormalement bas (0,28 contre 0,55).

3°) La progression avec la filabilité des teneurs en lignine, cendres insolubles, calcium et anhydrides uroniques observée dans le cas des filasses dégraissées subsiste après le lavage à l'eau sauf pour la filasse 10 de très faible ténacité (Tableau 17). Le comportement de cette filasse est singulier. Son degré de lignification, sa teneur en cendres insolubles et le rapport CaO/cendres insolubles déterminés après

Filasse (n° de fil)	1 (200)	2 (150)	3 (80/100)	4 (80/100)	5 (60/80)	6 (50)	7 (40)	8 (30/40)	9 (30/40)	10 (25)
Extractible éther	1,66	2,50	2,69	2,84	2,80	2,69	2,97	3,43	3,79	2,65
*	+0,06	+0,06	+0,16	+0,20	+0,28	+0,28	+0,29	+0,39	+0,39	+0,39

\* reproductibilité des résultats en valeur absolue

TABLEAU N° 15

l'extraction éther sont les plus élevés de la série, mais l'eau solubilise ces constituants dans des proportions telles qu'après lavage sa composition se rapproche de celle d'une filasse de filabilité moyenne.

4°) Le taux de substances hydrosolubles varie indépendamment de l'ordre de classement du filateur (tableau 18); l'extractible-eau de la filasse 1 est cependant le plus bas et celui de la filasse 10 se distingue des autres par l'absence d'hexosanes et par une proportion élevée d'anhydrides uroniques.

5°) Le rapport CaO/ anhydrides uroniques est sensiblement constant chez les filasses dégraissées: 0,18. Il est peu modifié par le lavage à l'eau: 0,16.

6°) Les taux d'hémicelluloses (14 à 18%) et de lignine (2 à 4%) extraits par la soude, des filasses dégraissées-lavées varient indépendamment de la filabilité (Tableau 20) et les quantités résiduelles de lignine, anhydrides uroniques

Filasse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	*
Lignine totale	2,6	3,6	3,9	4,2	4,5	4,5	4,2	4,5	4,9	5,2	±0,1
Lign.sol ClO <sub>2</sub> Na	0,9		1,3	1,5	1,5	1,7	1,4			2,4	
Cendres Insol.	0,64	0,75	0,82	0,87	0,82	0,90	1,00	1,08	0,82	1,39	±0,01
Cendres solubles	0,12	0,51	0,28	0,16	0,19	0,16	0,14	0,40	0,65	0,43	
CaO	0,29	0,44	0,47	0,40	0,46	0,49	0,54	0,55	0,43	0,39	±0,02
MgO	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	
An.Uron.	1,6	2,3	2,3	2,2	2,6	2,8	3,1	2,8	2,1	2,7	±0,1
Pentos.	2,0	1,8	1,9	1,6	1,8	2,4	1,7	2,0	1,8	1,5	±0,05
I.pect.Ca en poly- uron.	0,66			1,13		1,80				1,07	
CaO/ an.uron.	0,18	0,19	0,20	0,18	0,17	0,17	0,17	0,19	0,20	0,14	±0,02
CaO/cend. insol.	0,45	0,58	0,57	0,46	0,56	0,54	0,54	0,51	0,52	0,28	±0,03

\*reproductibilité des résultats en valeur absolue

TABLEAU N° 16

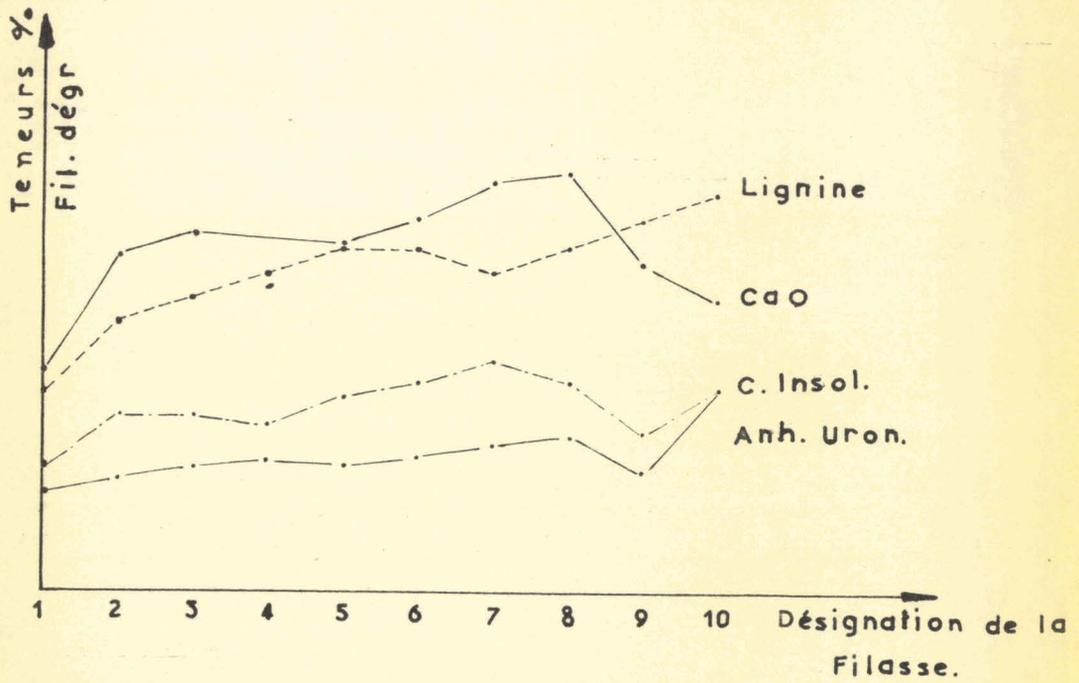


Fig. 20

Filasse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lignine totale	2,5	3,4	3,6	4,0	4,4	4,2	3,5	4,3	4,6	4,0
Cendres insolubles	0,42	0,56	0,51	0,60	0,61	0,66	0,70	0,66	0,51	0,53
Cendres solubles	0,09	0,16	0,10	0,06	0,11	0,09	0,11	0,14	0,08	0,13
CaO	0,22	0,34	0,34	0,29	0,36	0,40	0,45	0,41	0,30	0,27
MgO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
Anhydrides uroniques	1,5	1,9	1,9	1,9	2,5	2,3	3,0	2,6	2,0	1,9
Pentosanes	1,8	1,7	1,7	1,2	1,6	2,2	1,6	1,9	1,5	1,4
I.pect.Ca en polyuronides	0,53			0,72		1,42				0,89
CaO/an. uron. + 0,02	0,15	0,18	0,18	0,15	0,15	0,17	0,15	0,16	0,15	0,14
CaO/cend. insol.	0,52	0,60	0,66	0,48	0,59	0,60	0,64	0,62	0,58	0,50

TABLEAU N° 17

et pentosanes retenues par les  $\alpha$ -celluloses sont aussi sans rapport avec la filabilité des filasses dont elles proviennent.

Filasse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Extractible eau total	0,9	2,2	2,3	2,5	3,0	2,2	2,9	2,7	3,9	2,9
Lignine	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,7	0,2	0,3	1,2
Cendres insolubles	0,22	0,19	0,31	0,27	0,21	0,24	0,30	0,42	0,31	0,86
Cendres solubles	0,03	0,35	0,18	0,10	0,08	0,07	0,03	0,26	0,57	0,30
CaO	0,07	0,10	0,13	0,11	0,10	0,09	0,09	0,14	0,13	0,12
An. Uron.	0,1	0,4	0,4	0,3	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1	0,8
I.pect.Ca en polyuron.	0,13			0,41		0,38				0,18
Pentosanes	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1
Hexosanes	0,3	1,0	0,9	1,2	2,3	0,9	1,7	1,5	2,3	0

TABLEAU N° 18

Filasse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lignine	0,5	0,4	0,2	1,1	0,3	0,9	0,2	0,5	0,6	0,4
An. Uron.	0,5	0,7	0,7	0,5	1,1	0,9	0,5	0,5	0,4	0,5
Pentosanes	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,3	0,5

TABLEAU N° 19

Filasse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Extractible NaOH total (a)	17,1	18,0	19,9	20,6	18,9	20,4	19,4	19,1	18,9	17,9
Lignine (b)	2,0	3,0	3,4	2,9	4,1	3,3	3,3	3,9	4,0	3,6
Hémicelluloses (c)	15	15	16,5	17,7	14,8	17,1	16,1	15,2	14,9	14,3
An.Uron. (d)	1,0	1,2	1,2	1,5	1,4	1,4	2,5	2,1	1,6	1,4
Pentosanes (e)	1,3	1,3	1,3	0,9	1,3	1,8	1,4	1,4	1,2	0,7
Hexosanes (f)	12,7	12,5	14,0	15,3	12,1	13,9	12,2	11,7	12,1	12,2

$$c = a - b$$

$$f = c - (d + e)$$

TABLEAU N° 20

### INTERPRETATION DES RESULTATS

1°) Les différences de comportement des filasses dans le filage "au mouillé" apparaissent liées aux variations observées dans les teneurs en: matières grasses, lignine, cendres insolubles (G. BERTRAND), calcium et anhydrides uroniques, et ne sont pas imputables au constituant prépondérant de l'incrustant; les hémicelluloses.

Nous avons trouvé que le taux de matières grasses (extractible-éther) croît en sens inverse de l'aptitude au filage, et sur ce point, nos résultats contredisent ceux de ROEHRICH (43) qui trouve une loi inverse. Nous avons reproduit le mode opératoire de l'auteur (extraction au Soxhlet par l'éther pendant 12 heures puis par le benzène pendant le même temps) mais en desséchant les solvants au fur et à mesure de leur passage

à travers la fibre par l'adjonction de  $\text{CaCl}_2$  dans le ballon du Soxhlet. De plus, pour éliminer le benzène retenu par la fibre, on terminait par des rinçages à l'éther. Les essais effectués dans ces conditions nous ont confirmé que le taux de matières grasses croît en sens inverse de l'aptitude au filage. Les matières grasses n'exercent donc pas d'effet bénéfique sur le filage au mouillé comme on l'admettait depuis CROSS et BEVAN (44)

Nous avons confirmé par l'analyse d'autres séries de filasses les relations qui se dégagent entre le degré de lignification, le taux de cendres insolubles et la filabilité (45). Il ressort nettement du tableau 21 que dans chaque série une filasse quelconque accuse un taux plus élevé de lignine ou de cendres insolubles ou de ces deux constituants que la filasse plus filable classée avant elle.

Le degré de lignification élevé des filasses de faible ténacité (fil. 9 et 10) est probablement imputable à une récolte tardive des pailles dont elles sont issues. En effet, à cause de certaines conditions météorologiques défavorables et selon l'importance que le liniculteur attache à la finesse, à la résistance mécanique de la filasse ou au rendement en graines, la récolte du lin est effectuée à divers degrés de maturité. Les botanistes ont observé que la lignification de la plante progresse pendant cette période de la végétation et nous avons précisé dans quelle proportion la teneur en lignine de la filasse augmente. En analysant une série de filasses issues de pailles prélevées sur le même champ à des dates comprises entre le 4 Juillet et le 9 Août\*, nous avons constaté que le taux de lignine ne variait pas entre le 4 Juillet et le 1er Août: 4,4 à 4,6%, puis progressait si rapidement que le 9 Août il atteignait déjà 5,9%. Corrélativement les propriétés textiles de la filasse diminuaient (Tableau 22).

\* Matières provenant d'un plan d'expérimentation réalisé par l'A.T.P.U.L. en 1956.

Provenance	Filabilité probable n°	Lignine totale	Lignine soluble ClO <sub>2</sub> Na	Cendres insolubles
Nicolle	200	2,2	1,1	0,64
	100	4,5	1,5	
Le Blan	150	3,5	1,2	0,89
	100	4,1	1,8	0,89
Boutry	100	4,2	1,5	0,87
	90/70	4,2	1,7	0,91
	50	4,1	1,8	0,97
	35	4,5	2,0	0,97
	20	5,2	2,4	1,40
Leurent	60	4,4	1,6	0,95
	50	4,5	1,7	0,91
	35/40	4,7	1,5	0,99
	30	3,8	1,6	1,07
	20	4,8	1,3	1,78

Chiffres rapportés à 100 de filasse anhydre

TABLEAU N° 21

Le dosage de l'extractible-eau dans les filasses dégraissées n'est pas un test valable pour juger de l'aptitude au filage comme l'a admis COUCHMAN (4). Nos résultats n'ont pas confirmé que le taux de substances hydrosolubles progresse en sens inverse de la filabilité comme le signale cet auteur.

2°) La teneur en hémicelluloses polyuronides des filasses est extrêmement faible sinon nulle étant donné que le rapport

date de récolte	Appréciation du filateur	Lignine totale	Lignine sol. ClO <sub>2</sub> Na	Cendres insolubles
4 Juillet 56	Très commun	4,4	1,7	1,13
10 " "	Trame, faible, très fin, n° 50	4,6	1,3	0,99
16 " "	Trame, fort et résistant, n° 40	4,5	1,2	1,08
22 " "	Trame, bon, n° 40	4,5	1,4	1,06
1 Août 56	Trame, baisse de résistance, n° 40	4,5	1,6	1,03
9 " "	Trop commun, pas fin et pas résistant	5,9	3,3	1,15

Chiffres rapportés à 100 de filasse anhydre

TABLEAU N° 22

CaO/anhydrides uroniques (0,16) est très voisin du rapport théorique de ces constituants dans le pectate de calcium (0,159). L'analyse chromatographique n'a d'ailleurs pas permis de mettre en évidence des acides aldobiuroniques dans les hydrolysats d'hémicelluloses. Dans ces conditions, nous pensons que la décarboxylation des anhydrides uroniques effectuée directement sur la filasse peut être utilisée comme méthode de dosage suffisamment approchée du constituant pectique total dans les filasses de lin.

3°) La composition chimique de l'incrûstant n'est pas le seul facteur déterminant de la filabilité, la qualité de la

cellulose entre aussi en jeu. En effet, la mesure du D.P. de la filasse 10, peu résistante au point de vue mécanique et dont la composition chimique de l'incrément s'est avérée singulière par rapport à son classement, a montré que cette valeur est basse comparativement aux D.P. des filasses 1 et 4: 2900 contre 3420 et 3530.

4°) L'action inhibitrice de la lignine et du pectate de calcium dans le filage peut s'expliquer si l'on tient compte de la localisation de ces éléments dans l'édifice fibreux (46). Les travaux de HAVENSTEIN (10), MANGIN (12) et RITTER (47) ont montré qu'ils sont présents dans les lamelles mitoyennes mais que la lignification gagne les parois cellulosiques lorsque la plante vieillit.

Dans le processus du filage "au mouillé", le glissement des éléments fibreux se trouve amélioré par le mouillage préalable de la "mèche". L'eau est absorbée par les hémicelluloses périphériques dont la teneur en fonction -OH est élevée, et pénètre à travers les lamelles mitoyennes jusqu'aux parois cellulosiques; cette absorption est évidemment d'autant plus réduite que la "mèche" est plus chargée en corps gras. Les parois fibreuses étant composées de colloïdes (hémicelluloses structurales), l'eau gonfle ces parois et crée un milieu visqueux dans lequel les fibres peuvent glisser plus librement que si la "mèche" était sèche. La capacité de gonflement est donc dépendante de la perméabilité des lamelles mitoyennes et nos résultats indiqueraient que plus ces lamelles sont riches en pectate de calcium ou en lignine plus leur perméabilité est réduite. Il ne serait pas non plus erroné d'admettre un freinage de l'étirage dû à l'existence de liaisons chimiques entre les lamelles mitoyennes et les parois cellulosiques lorsque la lignification est très avancée.

RESUME ET CONCLUSION

L'objet de notre étude était de chercher à relier les différences d'aptitude au filage que présentent les filasses de lin, à la composition complexe du ciment non cellulosique qui agrège les fibres. A cette fin, nous avons analysé comparative-ment des filasses bien différenciées par la filabilité et prélevées dans toute la gamme d'utilisation de la filature "au mouillé".

La mise au point d'une technique expérimentale appropriée nous a apporté des informations concernant la nature et les propriétés des principaux constituants du ciment non cellulosique, c'est à dire la lignine, les hémicelluloses et les substances pectiques:

- Lignine. Environ 30 à 40 % du constituant dosé comme lignine à cause de son insolubilité dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% résiste à l'action du  $\text{ClO}_2\text{Na}$  acide même dans des conditions drastiques qui dégradent la cellulose. Cette fraction de "lignine" est soluble dans les bases fortes, sa teneur en méthoxyle est de l'ordre de 1%, mais l'étude de ses spectres ultra violet et infra-rouge ne nous a pas encore permis de préciser sa constitution par rapport à celle de la lignine réactive avec le  $\text{ClO}_2\text{Na}$ .

- Hémicelluloses. Des extraction exhaustives effectuées successivement par l'eau puis par la soude, à la température ambiante, ont permis de séparer:

a) des hémicelluloses hydrosolubles qui donnent par hydrolyse du galactose, glucose, mannose, arabinose, xylose, une

faible quantité de rhamnose, des traces de fucose et de ribose, un acide uronique.

b) des hémicelluloses "alcalines". Elles présentent un maximum de solubilité pour la concentration NaOH 17,5% et sont extraites plus rapidement si la filasse est préalablement traitée par le  $\text{ClO}_2\text{Na}$  acide. En première approximation, leur composition s'avère constante si la concentration de la solution sodique est supérieure à 4%; le fait est à retenir lorsqu'on les extrait en vue d'une étude structurale.

L'hydrolyse totale de ces hémicelluloses effectuée en deux stades:  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10, 15 heures à  $100^\circ$  et  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72%,  $20^\circ$  montre que le mannose et le glucose sont prédominants par rapport au xylose, galactose et arabinose, mais il n'a pas été possible de mettre en évidence des sucres acides dans ces hydrolysats. L'étude cinétique de la libération des sucres montre, en outre, que le galactose et l'arabinose sont libérés totalement dès le début de l'hydrolyse alors que le mannose et le glucose sont constamment libérés pendant toute la durée de la réaction.

c) des hémicelluloses structurales qui ont résisté aux solvants utilisés. Elles renferment les mêmes sucres neutres que les hémicelluloses alcalines.

- Substances pectiques. Le rapport des éléments CaO/anhydride des uroniques dosés dans les filasses dégraissées lavées est sensiblement égal au rapport théorique de ces constituants dans le pectate de calcium. Ce résultat confirme le fait que la teneur en hémicelluloses polyuronides des filasses est extrêmement faible et signifierait que les substances pectiques restant dans la filasse après lavage n'existent que sous forme de pectate de calcium.

L'ensemble de ces renseignements nous a permis de proposer des méthodes de dosage et d'extraction fractionnée qui

appliquées à l'analyse de 25 filasses ont montré que:

- les constituants mineurs: cires, lignine, pectate de calcium inhibent le filage. Si l'on tient compte de leur localisation dans l'édifice fibreux, cet effet inhibiteur peut être expliqué par une diminution de la capacité d'absorption de la "mèche" de filature trop chargée en corps gras et par une diminution de la perméabilité des lamelles mitoyennes trop lignifiées ou trop calcifiées.

- par contre, le constituant prépondérant de l'incrustant: les hémicelluloses, ne joue qu'un rôle secondaire dans le filage. D'ailleurs, les filasses de lin roui par "dégommage à la soude", qui ne retiennent que le 1/10<sup>e</sup> environ des hémicelluloses "alcalines" présentes dans les filasses de lin roui bactériologiquement, conservent leur aptitude au filage.

En conclusion de cette étude, il ressort que la filabilité des filasses de lin est liée non seulement à la résistance mécanique de la cellulose constitutive des fibres élémentaires mais aussi à la composition chimique du ciment non cellulosique qui les agrège, en ce sens qu'une filasse est d'autant plus apte à être filée que sa teneur en cires, lignine et pectate de calcium est plus faible. Ces caractéristiques étant dépendantes des conditions de culture et de rouissage, la production de filasses de qualité dépend en premier chef du liniculteur. Mais l'élimination des constituants inhibiteurs du filage que nous avons identifiés, peut être réalisée plus totalement par des traitements chimiques simples que par le rouissage bactériologique traditionnel. Ces traitements, dont la caractéristique essentielle est de ménager la cellulose, doivent aussi tenir compte de la variabilité de composition du ciment non cellulosique, ils exigent donc un contrôle chimique sévère. Nous pensons que les méthodes d'analyse proposées dans notre mémoire apportent une contribution utile à l'élaboration des nouveaux procédés de rouissage que l'industrie linière étudie actuellement.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BOSSUYT V.: 14ème Congrès de Chimie Industrielle, Lille, 1934, p. 858  
Thèse Doctorat ès sciences physiques, Lille, 1941.
- 2 - LUDTKE M.: Mell. Textilb., Déc. 1946, p.283  
Janv. 1947, p.4  
Févr. 1947, p.37.
- 3 - TURNER H.J.: Quality in Flax, 1954, 144, 74. -  
Linen Industry Research Association, Lambeg,  
N. Ireland.
- 4 - COUCHMAN J.F.: J. Text. Inst. 1955, 46, T 742.
- 5 - BRAUNS F.E.: Chemistry of lignin, Academic Press Inc.,  
New York, 1952
- 6 - OTT E. et SPURLIN H.N.: Cellulose and Cellulose Derivatives,  
Interscience, New York, 1955, Vol.1.
- 7 - ROUDIER A.: Bull. A.T.I.P., 1958, 4, 106.
- 8 - KERTÉSZ Z.I.: The Pectic Substances, Interscience Publishers  
Inc., New York, 1951.
- 9 - DEUEL M.H.: d'après BRUNEL A., Traité pratique de Chimie  
Végétale, G. Frère, Tourcoing, 1950, 3, 167.
- 10 - HAVENSTEIN G.: J. Für Landwirtschaft, 1875, 23, 1.
- 11 - BEHRENS J.: Centralbl Bakt, 1902, Abt II, 8.
- 12 - MANGIN L.: J. Bot., 1893, 7, 325.
- 13 - STORMER K.: Über die Wasserröste des Flachses, Leipzig, 1904.
- 14 - HONEYMAN W.: J. Text. Inst., 1925, 16, T 370.
- 15 - EHRLICH F. et SCHUBERT F.: Biochem. Z., 1926, 169, 13.
- 16 - CASHMORE A.E.: J. Chem. Soc. 1927, 718
- 17 - WHITING G.C.: Nature, 1951, 168, 833.

- 18 - LINDEBERG G. et LANGE P.W.: Studies on the middle lamella of the flax fiber, Ingeniörs Vetenskaps Akademiens, Stockholm, 1948.
- 19 - BULLIS D.E.: Textile Quaterly, 1955, 5, 176.
- 20 - HEUDE M. et BOSSUYT V.: Bull. I.T.F., 1959, 85, 101.
- 21 - HEUDE M. et BOSSUYT V.: Bull. I.T.F., 1959, 82, 89.
- 22 - BOSSUYT V. et HEUDE M.: Communication présentée devant la Commission des Fibres Naturelles de l'I.T.F., Mars 1955.
- 23 - COUCHMAN J.: J. Text. Inst., 1955, 46, T 735.
- 24 - NORMAN A.G. et JENKINS S.H.: Biochem. J., 1934, 28, 2147.
- 25 - BOSSUYT V. et HEUDE M.: Bull. I.T.F., 1958, 78, 61.
- 26 - BERTRAND G.: d'après BRUNEL A., Traité pratique de Chimie Végétale, G. Frère, Tourcoing, 1949, 2, 395.
- 27 - TORE HOLTH.: Anal. Chem. 1949, 21, 1221.
- 28 - NORRIS F.W. et RESCH C.E.: Biochem. J., 1935, 29, 1590.
- 29 - WHISTLER R.L., MARTIN A.R. et HARRIS M.:  
Text. Res., 1940, 10, 109
- 30 - FELLEBERG T.: Biochem. Z., 1918, 85, 45.
- 31 - NANJI D.R. et NORMAN A.G.: Biochem. J., 1928, 22, 596.
- 32 - MONTREUIL J.: Bull. Soc. Chim. Biol., 1949, 31, 1639.
- 33 - PARTRIDGE S.M.: Biochem. J., 1948, 42, 238.
- 34 - HOUGH L. et JONES J.K.N.: J. Chem. Soc., 1952, 4349.
- 35 - GIANOLA: Thèse, Strasbourg, 1959.
- 36 - SARKAR P.B., CHATTERJEE H., MAZUMDAR A.K. et PAL K.B.:  
J. Text. Inst., 1948, 39, T 1.
- 37 - HERZOG R.O. et HILLMER A.: Z. Physiol. Chem., 1927, 168, 117.
- 38 - JONES E.W.: Tappi, 1949, 32, 167.
- 39 - MONTREUIL J. et SCHEPPLER N.: Bull. Soc. Chim. Biol.,  
1959, 41, 13.
- 40 - JONES J.K.N. et WISE J.E.: J. Chem. Soc., 1952, 2750  
1952, 3389.

- 41 - HEUDE M. et BOSSUYT V.: Communication présentée devant la  
Commission des Fibres Naturelles de  
l'I.T.F., Juin 1956.
- 42 - GEERDES J.D.: Ph. D., Minnesota, 1953
- 43 - DANTZER F. et ROEHRICH O.: Revue Textile, 1932, 1039;  
1933, 13; 1933, 87; 1933, 175.
- 44 - CROSS et BEVAN : La Cellulose, Beranger, Paris, 1900.
- 45 - HEUDE M. et BOSSUYT V.: Communication présentée devant la  
commission des Fibres Naturelles de  
l'I.T.F., Mars 1959; Déc. 1959.
- 46 - BOSSUYT V. et HEUDE M.: Communication présentée devant la  
Commission des Fibres Naturelles de  
l'I.T.F., Mars 1960; Déc. 1960.
- 47 - RITTER G.J.: Ind. Eng. Chem. 1925, 17, 1194;  
Paper Ind., 1934, 16, 178.

