

C.F. CROSS & E.J. BEVAN

MANUEL

DE LA

FABRICATION DU PAPIER

PARIS

CH. BÉRANGER EDITEUR

MANUEL

DE LA

FABRICATION DU PAPIER

C.-F. CROSS & E.-J. BEVAN

MANUEL

DE LA

FABRICATION DU PAPIER

TRADUIT DE LA SECONDE ÉDITION ANGLAISE

PAR

L. DESMAREST

DIRECTEUR DES PAPETERIES G. MAILLET
A THIERS (PUY-DE-DÔME)

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

SUCCESSEUR DE BAUDRY & C^{IE}

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MAISON A LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1902

Tous droits réservés

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.....	1

CHAPITRE PREMIER

CELLULOSE

Composition empirique. — Cellulose et eau. — Hydrates de cellulose. — Solutions de cellulose, applications techniques. — Chlorure de zinc et acide hydrochlorique. — Oxyde de cuivre ammoniacal. — Applications techniques. — Cellulose et agents hydrolytiques : acides, alcalis, enzymes. — Action des alcalis, applications techniques. — Cellulose alcaline. — Action des acides. — Acide sulfurique, applications techniques. — Acide nitrique. — Sulfocarbonates de cellulose, cellulose et acide xanthogénique. — Thiocarbonates de cellulose, leur décomposition et leur coagulation. — Régénération quantitative de la cellulose dissoute à l'état de thiocarbonate, applications techniques : viscosité, viscoïde, couchage de papiers, fabrication des toiles-cuir. — Cellulose et radicaux acides : esters de cellulose. — Esters nitriques : nitrates de cellulose, applications techniques de ces nitrates. Acétates de cellulose, applications techniques. — Benzoates de cellulose. — Cellulose mercerisée — Celluloses alcalines solubles. — Composés de cellulose et d'acide sulfurique. — Constitution de la cellulose. — Synthèse de la cellulose. — Décomposition de la cellulose par les oxydants. — Oxydation dans des solutions acides. — Oxycellulose. — Oxydation dans une solution alcaline. — Action du chlore et du brome sur la cellulose. — Permanganates. — Résolution destructive par l'action des ferments. — Groupe cellulose. — Classement des celluloses d'après leur résistance à l'hydrolyse. — Cellulose provenant des bois et des tissus lignifiés. — Celluloses des pailles de céréales, de l'alfa, etc. — Celluloses non fibreuses : Pseudo-celluloses, hémicelluloses. — Pectocelluloses, mucocelluloses,

	Pages.
adipocelluloses, cutocelluloses, lignocelluloses. — Substance fibreuse du jute, ses réactions avec le chlore, le brome et l'iode. — Action des dissolvants de la cellulose, des agents hydrolytiques et de l'acide nitrique étendu. — Réaction de sulfocarbonate. — Composés avec radicaux acides. — Esters. — Action des agents oxydants sur les lignocelluloses. — Traitement des bois par les méthodes de laboratoire : action des halogènes. — Action conjointe d'un halogène et de l'acide nitrique. — Méthode Schultze. — Action de l'acide nitrique étendu. — Procédés industriels : action de l'eau et des acides étendus. — Action des alcalis. — Acide sulfureux et bisulfites. — Sulfites neutres. — Aperçu des procédés chimiques de désagrégation du bois. — Pecto-celluloses. — Lin, isolation de sa fibre. — Cellulose du lin. — Autres pecto-celluloses. — Cuto-cellulose. — Adipo-celluloses. — Liège. — Acide stéarocutique. — Acide oléocutique.	5

CHAPITRE II

STRUCTURE PHYSIQUE DES FIBRES

Laine (<i>fig.</i>). — Examen microscopique. — Aloès (<i>fig.</i>). — Jute (<i>fig.</i>). — Matériel pour l'examen micrométrique des fibres. — Solutions de montage. — Solution d'iode. — Eau de chlore. — Solution de sulfate d'aniline. — Réactif au phloroglucol. — Diméthyl-paraphénylène diamine. — Solutions de couleurs d'aniline. — Préparation des objets. — Fibres corticales (<i>fig.</i>). — Table des longueurs des fibres et filaments, et dimensions des cellules et fibres constituantes.....	95
---	----

CHAPITRE III

PLAN DE DIAGNOSE ET D'ANALYSE CHIMIQUE DES SUBSTANCES VÉGÉTALES

Humidité. — Cendre. — Graisse, cire, résine. — Hydrolyse. — Cellulose. — Mercerisation. — Nitration. — Purification acide, pourcentage en carbone.....	109
--	-----

CHAPITRE IV

RÉSUMÉ DES CARACTÈRES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES PRINCIPALES MATIÈRES PREMIÈRES

Classification des fibres végétales d'après la couleur résultant de leur réaction avec une solution d'iode. — Caractères microscopiques.

	Pages.
piques, réactions microscopiques, caractères chimiques généraux et composition du coton (<i>fig.</i>), du lin (<i>fig.</i>), du chanvre (<i>fig.</i>), du chanvre de la Sonde, de la ramie (<i>fig.</i>), de l'ortie commune, du jute (<i>fig.</i>). — Tissus de liber ou écorce intérieure. — Ecorce intérieure du tilleul. — Ecorce intérieure du mûrier à papier. — Fibres de monocotylédonées : alfa (3 <i>fig.</i>). — Paille (<i>fig.</i>). — Bambou et canne à sucre. — Lin de la Nouvelle-Zélande (<i>fig.</i>). — Chanvre de Manille. — Bois (<i>fig.</i>). — Composition de divers bois.....	115

CHAPITRE V

TRAITEMENT SPÉCIAL DES DIFFÉRENTES FIBRES

Chiffons (de toile et de coton). — Coupeuse à chiffons (<i>fig.</i>). — Diablage et blutage des chiffons (<i>fig.</i>). — Lessivage des chiffons (<i>fig.</i>). — Pile défileuse (<i>fig.</i>). — Tambours laveurs (3 <i>fig.</i>). — Traitement de l'alfa : nettoyage (<i>fig.</i>), lessivage (3 <i>fig.</i>), <u>lavage</u> , blanchiment, sous-produits. — Paille, rendement en pâte, lessivage, <u>lavage</u> , blanchiment. — Bois (cellulose de bois ou pâte chimique de bois). — Procédé alcalin. — Procédé au sulfate ou au sulfure. — Procédé au bisulfite. — Préparation de la solution de bisulfite. — Composition d'une solution type de bisulfite. — Préparation du bois. — Digesteurs. — Bouillissage. — Composition de diverses pâtes de bois du commerce. — Jute, lin et chanvre. — Déchets de teillage, manille. — Matières premières diverses. — Bambou. — Bagasse. — Adansonia. — Chanvre de la Sonde. — Ramie (Rhea ou China grass). — Cassés, leur refonte au meuleton (<i>fig.</i>). — Pâte mécanique de bois (4 <i>fig.</i>). — Conversion des degrés Twaddle en degrés Baumé. — Poids spécifique des lessives de soude caustique.....	134
---	-----

CHAPITRE VI

BLANCHIMENT

Agents de blanchiment. — Hypochlorite de calcium (chlorure de chaux), son mode d'action, sa composition. — Préparation de la solution d'hypochlorite de calcium. — Liqueurs et papiers d'épreuve pour le chlore. — Opération du blanchiment. — Blanchiment des chiffons, de la paille, de l'alfa, du jute, du bois. — Blanchiment des chiffons au tonneau. — Quantités de chlorure de chaux nécessaires au blanchiment. — Emploi des hypochlorites de sodium et de magnésium. — Temps nécessaire au blanchiment. — Blanchiment des matières réfractaires. — Emploi	
--	--

	Pages.
des acides. — Chlore gazeux. — Chlore liquide. — Emploi des acides acétique et carbonique. — Blanchiment électrolytique, ses avantages et ses inconvénients, son prix de revient.....	184

CHAPITRE VII

RAFFINAGE

Traitement des différentes matières. — Longueur des fibres raffinées. — Engraissement de la pâte. — Cellulite. — Cylindres et platines (3 fig.), taille de leurs lames. — Machine à tailler sur place les lames de cylindres. — Raffineuse hollandaise. — Raffineuse Tait (2 fig.). — Raffineuse (Acmé) de Bertram et Shand (fig.). — Raffineuse continue de Marshall (2 fig.). — Raffineuse Umpherston (fig.). — Qualité de l'eau nécessaire au raffinage. — Commande des raffineuses. — Commande par câbles.....	200
--	-----

CHAPITRE VIII

COLLAGE, CHARGE, COLORATION, ETC.

Elimination par lavage de l'hypochlorite de calcium en excès. — Emploi des antichlores. — Hyposulfite (thiosulfate de sodium), sa réaction en présence de l'hypochlorite de calcium. — Sulfites, leur action sur l'hypochlorite de calcium. — Comparaisons des propriétés de l'hyposulfite et du sulfite de sodium. — Peroxyde d'hydrogène employé comme antichlore. — Collage. — Papiers buvards, papiers d'écriture. — Agents de collage. — Collage dans la pile à la résine et à l'alun). — Théorie du collage à la résine. — Colle neutre. — Colle acide, sa préparation d'après Wurster. — Opération du collage. — Alun. — Sulfate d'alumine. — Agents auxiliaires du collage: fécule, alumine. — Hydrates de cellulose, collage à la viscose. — Aluminate de soude. — Silicate de soude. — Gélatine. — Caséine. — Propriétés des matières employées au collage. — Soude. — Carbonate de soude. — Cristaux de soude. — Cristaux de soude monohydratés. — Sel de soude. — Poids spécifique des solutions de carbonate de sodium. — Alun. — Sulfate d'alumine. — Solutions de sulfate d'alumine, leur poids spécifique. — Solubilité du sulfate d'alumine à différentes températures. — Alun cristallisé. — Table des degrés de concentration d'une solution d'alun. — Alun en pains ou alun concentré, sa composition. — Quantité d'alun ou de sulfate d'alumine nécessaire au collage. — Charge minérale et matières	
---	--

	Pages.
servant à charger les papiers. — Kaolin, sulfate de chaux artificiel, sulfate de chaux naturel, agalite (4 <i>fig.</i>). — Analyses de kaolin et d'agalite, détermination analytique de la charge. — Charges minérales colorées. — Coloration. — Matières colorantes. — Bleus : outremer, smalts, bleus solubles, bleu méthylène. — Rouges : matières colorantes solubles, cochenille, couleurs du goudron de houille. — Applications. — Papiers de couleur. — Bleus de Prusse. — Bois de Campêche. — Alizarine (garance). — Couleurs fixes d'oxyde de fer. — Jaunes. — Auramine, jaune naphтол, primuline. — Verts. — Bruns. — Cachou. — Brun Bismarck. — Applications. — Ouvrages relatifs à la coloration des textiles et du papier. — Précautions à prendre pour la coloration des papiers	217

CHAPITRE IX

FABRICATION DU PAPIER A LA CUVE ET A LA MACHINE

Matériel et personnel de la fabrication du papier à la main. — Séchage à l'étendoir. — Collage à la gélatine. — Filigranes. — Machines à papier (planches I et II). — Caisses à pâte. — Caisse régulatrice. — Sabliers. — Epurateurs plats. — Epurateurs tournants (<i>fig.</i>). — Epurateurs à aspiration (<i>fig.</i>). — Epurateur Mason, Scott et Bertram, à nettoyage automatique (<i>fig.</i>). — Epurateur C. H. et F. L. Roekner. — Moyens de rétrécir les fentes des épurateurs. — Tablier (<i>fig.</i>), règle, toile métallique, chariot, courroies-guides. — Table de fabrication. — Bac à eaux collées, dit ramasse-tout. — Ramasse-pâte (<i>fig.</i>). — Rouleau égoutteur, filigranes clairs et ombrés. — Filigranes obtenus en pressant le papier entre des plaques portant des dessins en relief. — Caisses aspirantes. — Conduites de la toile métallique. — Presse humide. — Feutre coucheur. — Première et seconde presse. — Cylindres sécheurs (<i>fig.</i>). — Sécheurs G. et W. Bertram, pour feutre de seconde presse. — Apprêteuses. — Appareil humecteur de James Bertram et fils (<i>fig.</i>). — Collage en cuve (<i>fig.</i>). — Préparation de la colle. — Collage à la gélatine et au savon. — Machines à un seul cylindre sécheur (2 <i>fig.</i>). — Machine à carton.	251
--	-----

CHAPITRE X

SATINAGE, COUPE, ETC.

Satinage en continu, Calandres (2 <i>fig.</i>). — Satinage à friction. — Satinage à la plaque (<i>fig.</i>). — Rouleau antidéflexion de Schurmann, pour calandres (<i>fig.</i>). — Coupeuse à plusieurs feuilles (<i>fig.</i>).	
--	--

	Pages.
— Couteaux droits et circulaires, pour coupeuses (2 <i>fig.</i>). — Coupeuses à feuille unique (<i>fig.</i>). — Coupeuse à guillotine, système Salmon, de Manchester (<i>fig.</i>). — Triage. — Salle d'apprêt. — Retriés. — Formats et poids par rame des papiers anglais. — Avantages du système métrique	276

CHAPITRE XI

SOUDE CAUSTIQUE, SOUDE RÉCUPÉRÉE, ETC.

Alcalis employés dans les papeteries. — Chaux. — Soude caustique. — Qualités de soude caustique que l'on trouve dans le commerce. — « Fonds » caustiques. — Soude caustique crème. — Soude caustique blanche à 60 0/0. — Soude caustique blanche à 70 0/0. — Analyses de sodes caustiques de diverses qualités. — Prix des sodes caustiques. — Embarillage métallique de la soude caustique. — Industrie des solutions concentrées de soude caustique. — Prix de ces solutions. — Préparation de la soude caustique dans les papeteries. — Conversion du carbonate de sodium en soude caustique. — Caustification par l'oxyde ferrique. — Récupération de la soude ayant servi au lessivage des végétaux. — Appareil Roeckner (*fig.*). — Condenseur Roeckner (*fig.*). — Evaporateur Porion (2 *fig.*). — Destructeur d'odeurs par Menzies et Davis. — Evaporateur Chapman (4 *fig.*). — Evaporateurs à effet multiple. — Calcination de la soude récupérée. — Analyse d'une soude récupérée. — Caustification, réactions qu'elle comporte. — Dissolution de la soude récupérée. — Degré de concentration à donner aux solutions. — Quantité de chaux nécessaire à la caustification. — Résidu (boue de chaux) provenant de la caustification. — Lavage et égouttage de la boue de chaux. — Analyse d'une boue de chaux. — Oxydation des sulfures contenus dans les solutions de soude récupérée. — Caustification dans des appareils mécaniques.....

288

CHAPITRE XII

ESSAI DES PAPIERS

Essai par traction. — Machine Hartig-Reusch, pour l'essai des papiers (3 *fig.*). — Appareil du D^r Martens. — Allongement des papiers soumis à la traction. — Résistance au froissement, moyen de la constater. — Classement des papiers d'après leur résistance au froissement et à la traction. — Longueur de rupture. — Influence du satinage sur la résistance des papiers. — Epaisseur

	Pages.
du papier, micromètre pour la déterminer (<i>fig.</i>). — Poids et volume spécifique des papiers. — Papiers spéciaux. — Essai des papiers buvards. — Détermination de la composition des papiers. — Caractères microscopiques du coton, du lin, de l'alfa, de la paille et des pâtes de bois. — Proportion relative des différentes fibres qui composent un papier. — Identification chimique des fibres. — Estimation quantitative de la pâte mécanique de bois. — Charge, matières collantes, etc. — Difficultés que présente la détermination quantitative des matières collantes. — Matières colorantes.....	310

CHAPITRE XIII

ANALYSE CHIMIQUE GÉNÉRALE A L'USAGE DES FABRICANTS DE PAPIER

Chaux. — Soude caustique, carbonate de soude, soude récupérée. — Chlorure de chaux. — Alun, sulfate d'alumine, alun en pains, etc. — Détermination de l'alumine, de l'oxyde de fer, de l'acide libre et des matières insolubles contenus dans l'alun et le sulfate d'alumine. — Essai de l'alun et du sulfate d'alumine par collage, procédé Griffin et Little. — Antichlores. — Thiosulfate (hyposulfite) de sodium, sulfite de sodium, etc. — Féculés. — Gélatine. — Savons. — Teintures, pigments, charges, etc....	327
--	-----

CHAPITRE XIV

EMPLACEMENT CONVENABLE POUR UNE PAPETERIE, ALIMENTATION EN EAU
PURIFICATION DE L'EAU

Disposition des différentes parties d'une papeterie (<i>fig.</i>). — Purification de l'eau. — Quantité d'eau nécessaire à une papeterie. — Impuretés insolubles et solubles. — Réservoirs de dépôt, filtres. — Filtre Wilson, à nettoyage automatique (<i>fig.</i>). — Filtre Greig. — Filtre Reeve. — Clarificateur Roekner (<i>fig.</i>). — Adoucissement chimique de l'eau. — Emploi de la chaux et de la soude. Élimination des sels calcaires par le procédé du D ^r Clark. — Procédé Porter Clark. — Purificateur Stanhope (<i>fig.</i>). — Procédé Archbutt et Deeley.....	336
---	-----

CHAPITRE XV

ACTION DE L'AMMONIURE DE CUIVRE SUR LA CELLULOSE
PRÉPARATION DU PAPIER WILLESDEN

Préparation de la solution de cuivre, procédé du D ^r C.-R. Alder Wright. — Articles Willesden : cordes, filets, toile, étamine, papier. — Articles Willesden soudés, etc.	347
---	-----

CHAPITRE XVI

STATISTIQUE

	Pages.
Matières premières. — Importations et exportations du Royaume-Uni. — Industrie du papier dans le Royaume-Uni. — Importations et exportations de produits fabriqués. — Statistique spéciale des usines, relevés méthodiques relatifs à la fabrication..	352

CHAPITRE XVII

BIBLIOGRAPHIE.....	367
--------------------	-----



PRÉFACE DE LA SECONDE ÉDITION

En préparant la présente édition, nous nous sommes strictement conformés au plan original et au but de l'ouvrage qui doit être un recueil de principes, et non un traité étendu ou un manuel décrivant minutieusement l'art de la fabrication. Nous nous sommes efforcés, en même temps, de mettre le contenu du livre au niveau des progrès les plus récents, et l'importance de quelques-uns de ces progrès nous a obligés à écrire de nouveau certaines parties, notablement celles qui ont trait à la chimie de la cellulose et aux opérations du collage, de la charge et de la coloration. Nous désirons présenter le sujet au lecteur sous son aspect scientifique, fournir à l'étudiant ou à l'apprenti un guide qui leur permette d'acquérir l'expérience pratique dans les conditions les plus avantageuses, et de mettre les personnes ayant une expérience pratique de la fabrication du papier à même de revoir, pour leur plaisir ou leur profit, la multitude de faits que l'on peut observer dans la routine journalière de l'usine.

Nous tenons à remercier notre ami, M. A.-D. Little, de Boston, Mass., pour avoir permis de puiser dans son ouvrage sur *la Chimie de la Papeterie*; nos remerciements sont aussi dus aux éditeurs de ce livre, la Howard

Lockwood Publishing Company, pour nous avoir autorisés à reproduire des parties du texte.

Les maisons de construction de MM. Bertram, Ltd., James Bertram and Sons Ltd., Masson and Scott, Ltd., Mather and Platt, Ltd., nous ont montré leur courtoisie ordinaire en nous fournissant des descriptions et dessins de machines.

Nous devons à l'obligeance de quelques fabricants de papier de nos amis, et particulièrement à M. Thomas Tait et à M. C.-M. King, des conseils et des critiques utiles.

Les auteurs sont particulièrement redevables à MM. Longmans, Green and Co, Paternoster Row, London, EC., du privilège de reproduction de parties du texte de l'ouvrage sur la *Cellulose* (Cross and Bevan, 1895), dont ils sont les éditeurs.

FABRICATION DU PAPIER.

INTRODUCTION.

La fabrication du papier est essentiellement un art mécanique, consistant à produire une feuille continue constituée par l'assemblage d'éléments de dimensions relativement minimes.

Ces éléments essentiels de la composition du papier sont les fibres végétales, isolées premièrement des matières fibreuses brutes, au moyen d'opérations de nature à la fois mécanique et chimique, puis réduites ou broyées de nouveau à l'aide d'un traitement mécanique.

Mais, si les procédés actuels de la fabrication du papier sont d'ordre mécanique et physique, ils impliquent des procédés chimiques auxiliaires d'une importance fondamentale. Il existe, en outre, une chimie spéciale des composés fibreux et des agents auxiliaires employés dans la fabrication et l'apprêt des papiers, et dont la connaissance est une nécessité pour le fabricant de papier.

En présentant cette courte esquisse des premiers principes, nous ne pouvons exagérer l'importance d'une intelligence complète de la composition et de la constitution des fibres végétales, cette connaissance étant une base nécessaire pour la conduite raisonnée d'une fabrication de papier, et tel est le sujet que nous allons aborder immédiatement.

Une étude attentive d'une plante à maturité nous montrera

qu'elle est constituée par des éléments de deux genres, des fibres et des cellules dont nous pouvons, en nous servant d'une comparaison fantaisiste, assimiler les fonctions à celles des briques et du mortier d'une maison. Ce sont les premières qui se prêtent aux usages aussi nombreux qu'étendus avec lesquels les arts de la filature et du tissage nous ont familiarisés, et ce sont elles qui constituent les tissus les plus indispensables à notre vie civilisée. Pour la plupart, comme nous le savons, les fibres et les cellules agrégées ensemble, forment des tissus composés, et pour utiliser les premières, il faut, au préalable, en opérer la séparation. La fibre de coton est la seule exception importante à cette condition générale de distribution. Ici nous avons l'enveloppe de la graine ou le périsperme, sous forme de masses de fibres qu'un phénomène spontané, accompagnant la maturation, isole de manière à les rendre immédiatement utilisables. Viennent ensuite, au point de vue de la simplicité d'isolation, ces masses fibreuses ou tissus qui, tout en étant les éléments de structures complexes, sont constitués par des fibres ayant entre elles une cohésion supérieure à leur adhérence aux tissus cellulaires, contigus, avec lesquels ces fibres arrivent à former la plante. Dans un pareil tissu le « liber », c'est-à-dire la couche corticale intérieure des arbrisseaux et des arbres, plus particulièrement ceux des régions tropicales et sous-tropicales, prend souvent de l'importance et c'est, en réalité, ce tissu du liber, variant, au point de vue de la cohésion de ses fibres constituantes, de l'état d'un réseau serré à celui d'une collection de fibres individuelles ou de faisceaux de fibres disposés en séries parallèles, qui fournit la plupart des textiles et des fibres de papeterie qui ont le plus de valeur, nous pouvons citer comme exemples le lin, le chanvre et le jute ; qui constituent chacun la base d'une énorme industrie. Suivant le degré d'adhérence du liber aux tissus contigus, ou, sous un autre aspect, suivant le

développement plus ou moins grand de son état d'agrégation, la difficulté de son isolation, et la nécessité d'employer des procédés auxiliaires pour sa séparation mécanique du tissu, deviennent plus ou moins grandes.

Il est bon de noter ici que le papier japonais, avec lequel nous sommes si familiarisés maintenant, se prépare au moyen des procédés les plus primitifs, avec le liber d'un mûrier (*Broussonnetia papyrifera*) : le tissu isolé, composé d'un réseau serré de fibres, est simplement coupé et pilé pour produire une surface d'une uniformité convenable ou une feuille de papier parfaite. Pour isoler les fibres de liber employées dans les industries textiles, on opère au préalable une désagrégation partielle de la tige des plantes, au moyen du trempage ou rouissage, qui facilite beaucoup la séparation de la fibre et du tissu charnu ou cellulaire.

Au dernier rang dans l'ordre de la simplicité de distribution, nous avons les fibres connues des botanistes sous le nom de faisceaux fibro-vasculaires de feuilles et tiges de monocotylédonées, ces faisceaux sont irrégulièrement distribués dans la masse cellulaire principale, ils y adhèrent et, conséquemment, leur isolation est beaucoup plus difficile. C'est pour cette raison et quelques autres, en corrélation plus ou moins grande avec une fonction naturelle, que nous trouverons cette classe de matière première considérée, par le fabricant de papier, comme ayant le moins de valeur.

Il est nécessaire, au point où nous en sommes, de signaler que le travail du fabricant de papier et celui du fabricant de textiles sont complémentaires l'un de l'autre, et que la matière fibreuse se partage en conséquence entre les deux industries : on peut dire, en réalité, que l'industrie du papier subsiste largement des rebuts des industries textiles. La transformation en fil d'éléments fibreux discontinus, qui est le but des opérations compliquées du filateur, dépend de la longueur et de la résistance de ces fibres ultimes. Le fabri-

cant de papier, d'autre part, a besoin que la matière première soit préalablement réduite à l'état de division extrême des fibres qui la constituent, il peut donc tirer parti d'une matière fibreuse absolument sans valeur pour le filateur et de matières textiles ayant, comme telles, perdu toute valeur pour une cause quelconque. Aux matières premières employées par le fabricant de papier, et mentionnées brièvement ci-dessus, nous devons donc ajouter, comme classe supplémentaire, des textiles de tout genre tels que les chiffons, les cordes et les fils.

Pendant la dernière partie du siècle qui vient de finir, et pour répondre aux demandes énormément accrues de matières premières, on s'est mis à exploiter les bois fibreux pour les besoins de la papeterie.

Après avoir ainsi acquis une idée générale des sources de nos matières premières, nous devons étudier plus à fond les substances elles-mêmes et, avant tout, nous devons les examiner comme nous examinerions toute autre substance chimique, c'est-à-dire que nous devons chercher à connaître la nature et les propriétés de la matière dont les fibres végétales sont composées. Tandis que celles-ci présentent des variations considérables, leurs substances se montrent d'une uniformité chimique suffisante pour qu'on soit autorisé à les désigner sous un nom de classe : ce nom est celui de cellulose.

Le prototype des celluloses est la fibre du coton.

CHAPITRE PREMIER.

CELLULOSE.

La cellulose est l'élément qui prédomine dans les tissus végétaux, et l'on peut, en somme, la présenter comme la base de la structure du monde végétal. Comme elle constitue la charpente matérielle ou le squelette de la plante ou de la cellule végétale, cette fonction plus durable implique une résistance correspondant aux interventions destructives qui se produisent dans le monde naturel : en d'autres termes, la cellulose, considérée comme individualité chimique, est extrêmement inerte ou impropre aux réactions. Elle résiste à l'action hydrolysante des alcalis et des acides, aux oxydants ; et, en qualité de composé de carbone « saturé », elle n'a pas de tendance à se combiner directement avec les éléments halogènes, tels que le chlore et le brome. Si nous mentionnons ainsi, tout d'abord, ces traits principaux de ses caractéristiques chimiques négatives, c'est pour expliquer les méthodes servant à l'isoler dans le laboratoire. Jamais la cellulose ne se présente à l'état de liberté dans la plante, mais elle s'y trouve toujours mélangée ou combinée avec d'autres groupes : des membres des séries grasses (parties constituantes « grasses ou cireuses »), la série aromatique (matières colorantes, tannins) ; le groupe pectique de dérivés plus ou moins oxydés et, par conséquent, acides, des hydrates de carbone. Ces derniers cèdent à l'attaque de l'un ou l'autre

des réactifs en présence desquels la cellulose est inerte ; et telle est l'origine de la méthode générale suivante d'élimination de ces « impuretés » sous forme de dérivés solubles, et d'isolation de la cellulose à l'état de résidu résistant : a) la matière fibreuse brute est traitée, à la température de l'ébullition, par une solution étendue d'hydrate de sodium (1 à 2 NaOH), et, après un lavage complet, est : b) exposée à l'état humide à une atmosphère de chlore gazeux ; c) elle est de nouveau traitée au moyen d'une solution alcaline bouillante. En traitant ainsi la majorité des tissus végétaux, on élimine les parties constituantes qui ne sont pas de la cellulose, et cette dernière s'obtient comme résidu. Un léger traitement par un agent de blanchiment, pour supprimer les résidus d'impuretés colorées, et un lavage final à l'alcool et l'éther, complètent la purification, et l'on obtient la cellulose sous forme d'une masse de fibres « ultimes » d'un blanc pur, plus ou moins translucides.

Bien que purifié par l'élimination des groupes étrangers à la cellulose, tels que ceux indiqués ci-dessus, le résidu de cellulose n'est pas nécessairement pur dans le sens compris par les chimistes, c'est-à-dire qu'on ne peut le considérer comme représentant une seule substance homogène.

Au contraire, nous montrerons que les « celluloses » du fabricant de papier — obtenues au moyen d'une grande variété de traitements drastiques des matières premières fibreuses — sont des mélanges de celluloses de constitution différente.

La cellulose de coton, cependant, lorsqu'elle est complètement purifiée, peut être regardée comme une substance chimiquement pure, et en exposant l'esquisse de la chimie de la cellulose, nous devons d'abord nous borner à ce représentant typique du groupe.

Composition empirique. — La cellulose est un composé de

carbone, d'hydrogène et d'oxygène, unis dans les proportions centésimales suivantes :

C.....	44,2
H.....	6,3
O.....	49,5

correspondant à la formule statistique $C^6H^{10}O^5$, qui la définit aussi comme un « hydrate de carbone ». Les nombres ci-dessus représentent la composition de la cellulose « exempte de cendres ». Tous les tissus végétaux contiennent des parties constituantes inorganiques ou minérales, dont une certaine proportion est retenue par la cellulose, isolée de la manière décrite, ou par quelqu'un des procédés pratiqués sur une grande échelle dans les arts. Les celluloses brûlent avec une flamme lumineuse et tranquille, en laissant ces matières constituantes inorganiques à l'état de cendre. Dans du coton blanchi, la proportion moyenne de cendre est 0,1 à 0,4 0/0.

Dans la préparation du papier à filtres à l'usage de la chimie, il importe de réduire cette impureté à un minimum, ce que l'on obtient par un traitement aux acides hydrofluorique et autres. Le papier à filtres « suédois » contient 0,03 à 0,05 0/0 de cendre, ce qui représente à peu près $\frac{1}{1000}$ de milligramme par centimètre carré de surface ; c'est la forme de cellulose la plus pure à laquelle nous puissions avoir affaire.

Cellulose et eau. — Hydrates de cellulose. — Tous les organismes végétaux à l'état de siccité à l'air conservent une certaine proportion d'eau, — ou d'*humidité hygroskopique*, comme on l'appelle, — que la chaleur fait facilement disparaître, mais que la cellulose reprend si on l'expose à l'atmosphère dans des conditions ordinaires. La proportion moyenne de cette « eau de condition » varie de 6 à 12 0/0, sui-

vant les celluloses : les variations de l'état hygrométrique de l'atmosphère peuvent produire, dans une cellulose donnée, des variations de 1 à 2 0, 0 du nombre moyen. L'importance du facteur « humidité normale » est évidente dans les affaires commerciales en celluloses. C'est ainsi que pour les « pâtes de bois » (celluloses), on admet, communément 10 0/0 « d'humidité normale » — c'est-à-dire que, 100 parties de pâte séchée à l'air laissent, en séchant à 100°, 90 parties de cellulose sèche. Réciproquement, en calculant d'après la base de cellulose sèche = a , la « pâte séchée à l'air avec 10 0/0 d'humidité » = b , il est clair que $b = \frac{10}{9} a$. La proportion d'eau retenue par les celluloses dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau est nécessairement beaucoup plus grande que dans l'atmosphère ordinaire, partiellement saturée à la même température¹.

Les celluloses ou composés de celluloses (Voir plus haut), tels qu'ils se présentent dans les plantes, sont caractérisés par une nombreuse série de phénomènes d'hydratation. Les tissus végétaux, aux premiers degrés de croissance, prennent la forme d'hydrates gélatineux, et la proportion d'eau qui se combine avec le colloïde organique dans ces hydrates est très grande, soit 80 0/0 du poids de l'hydrate. L'hydratation nouvelle qui ramène les celluloses mûres à ces formes est déterminée par certains réactifs et constitue un degré de leur conversion en substances complètement solubles. Nous allons examiner plusieurs procédés de ce genre pour la dissolution de la cellulose.

Solutions de cellulose. — La cellulose est insoluble dans l'eau comme dans tous les dissolvants simples. Elle se combine pourtant avec l'eau, en présence de certains composés

1. Voir H. Müller, *Pflanzenfaser*, p. 3.

métalliques, en passant, comme nous l'avons écrit ci-dessus, par les états d'hydrates gélatineux, pour disparaître finalement en formant une solution visqueuse homogène. Le plus simple de ces dissolvants de la cellulose est ¹ le chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée (40 0/0 ZnCl_2). La dissolution exige l'aide de la chaleur (60 à 100°), et peut se pratiquer comme suit : on dissout 4 à 6 parties de ZnCl_2 dans 6 à 10 parties d'eau, et l'on remue dans le mélange, jusqu'à ce qu'elle soit uniformément humectée, 1 partie de cellulose (coton blanchi). On fait d'abord digérer le mélange entre 60 et 80°, et la cellulose se gélatinise ; on complète la solution par une exposition à la chaleur d'un bain-marie, en agitant de temps en temps, et en remplaçant l'eau qui s'évapore. On obtient de cette manière un sirop homogène. On décompose entièrement la solution en la diluant, la cellulose se précipitant alors à l'état d'hydrate combiné avec de l'oxyde de zinc. En lavant avec de l'acide hydrochlorique, on obtient un hydrate pur de cellulose, et la quantité recouvrée est approximativement égale à celle de la cellulose prise à l'origine. En précipitant par l'alcool on obtient un composé de cellulose et d'oxyde de zinc avec 18 à 25 0,0 de ZnO , c'est-à-dire dans le rapport moléculaire approximatif de $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5\text{ZnO}$.

Applications techniques. — 1° a) La précipitation de la solution sirupeuse par l'alcool présente un caractère de nature à permettre la production continue d'un fil ou d'une pellicule, quand on « seringue » la solution sous pression par un orifice fin en verre, dans l'alcool. Le fil, quand il est purifié, est carbonisé en vases clos, pour former le carbone très résistant qui constitue le filament des lampes électriques à incandescence. b) On obtient la *fibres vulcanisée* en traitant

1. Brevet allemand 3181 (1878). C. Hofman, *Prakt. Handb. Papierf.*, p. 170.

un papier convenable (1 partie) par un chlorure de zinc de 65 à 75° B (4 parties). Quand les fibres constituantes sont gélatinisées superficiellement, les feuilles sont soudées ensemble sous pression en masses très compactes, que l'on soumet à un traitement ultérieur pour les rendre imperméables¹.

2° CHLORURE DE ZINC ET ACIDE HYDROCHLORIQUE. — Si le $ZnCl^2$ est dissous dans 2 fois son poids d'acide hydrochlorique (40 0/0 HCl), on obtient une solution qui dissout rapidement la cellulose à froid. Si la cellulose est rapidement dissoute, elle peut se récupérer avec peu de changement; mais, si l'on attend, elle se résout en produits de poids moléculaire moindre (dextrines, etc.) entièrement solubles dans l'eau. Cette solution est une aide utile aux recherches dans le laboratoire, mais n'a pas encore reçu d'applications industrielles.

3° OXYDE DE CUIVRE AMMONIACAL. — Généralement, les solutions de composés d'ammoniaque de cuivre, en présence d'un excès d'ammoniaque, attaquent rapidement les celluloses à froid, en formant une série d'hydrates gélatineux, pour passer finalement à des formes complètement solubles. Les solutions d'hydroxyde ammoniacal de cuivre, à l'état de pureté, sont plus actives pour produire ces effets que les solutions résultant de la décomposition d'un sel de cuivre par un excès d'ammoniaque. On emploie communément deux méthodes pour préparer ces solutions, qui doivent contenir :

Ammoniaque (AzH^3	10 à 15 0 0
Cuivre (à l'état de CuO	2.0 à 2,5 0/0

1° On prépare de l'oxyde de cuivre hydraté en précipitant une solution de sulfate de cuivre à 2 0/0, au moyen d'un

1. Brevet allemand 3181 (1878). C. Hofman, *Prakt. Handb. Papierf.*, p. 170.

léger excès d'hydrate de sodium, également à l'état de solution très diluée. On lave le précipité jusqu'à ce qu'il ne contienne plus du tout d'alcali. La solution primitive, dans laquelle a lieu la précipitation, et l'eau employée au lavage, doivent contenir une petite proportion de glycérine, 0,3 à 0,10 0/0. Le précipité lavé est égoutté à fond, puis mêlé avec une certaine quantité de solution de glycérine à 10 0/0, au contact de laquelle on peut le conserver sans altération dans des bouteilles bouchées, Avant de le dissoudre, pour s'en servir, dans 15 à 20 0/0 de AzH^3 , on peut, en le lavant, débarrasser l'oxyde de la glycérine, si la présence de cette dernière est susceptible d'inconvénients ¹.

2° On met du cuivre métallique, sous forme de feuille ou de tournure, dans un cylindre, et on le couvre d'ammoniaque concentrée; on fait passer des bulles d'air atmosphérique au travers de la colonne de liquide, en quantité calculée, par heure, à raison de quarante fois le volume du liquide employé. On obtient, en six heures environ, un liquide de la composition nécessaire.

On prépare aisément des solutions de cellulose contenant 5 à 10 0/0 de cette substance, en la faisant digérer à froid dans 20 à 40 fois son poids de la solution. Les solutions sont plutôt gluantes et gélatineuses que visqueuses. Il est facile de précipiter la cellulose des solutions : a) au moyen d'agents neutres déshydratants, tels que l'alcool, le chlorure de sodium et d'autres sels des alcalis; b) au moyen d'acides. Dans ce dernier cas la cellulose est précipitée à l'état de « pureté », c'est-à-dire qu'elle est alors exempte d'oxyde de cuivre. Elle conserve une forte proportion d'eau d'hydratation. Par suite d'une agrégation moléculaire, le séchage par la chaleur change l'hydrate gélatineux en masses compactes d'apparence cornée.

1. Fassbender, *Berl. Ber.*, 13, 1822.

Applications techniques. — Cette propriété de gélatinisation et de dissolution de la cellulose a été mise à profit dans d'importantes applications industrielles des composés d'ammonium de cuivre. Des fils et tissus de nature végétale et du papier, que l'on fait passer dans un bain de l'hydroxyde ammoniacal de cuivre, sont enduits de la pellicule de cellulose gélatinisée, qui retient l'oxyde de cuivre (hydrate) et prend en séchant, grâce à lui, une brillante couleur vert malachite, tandis que, naturellement, l'ammoniaque se dégage. Ce traitement rapproche, en outre, les fibres les unes des autres et le tissu acquiert la propriété de résister à l'eau; la présence de l'oxyde de cuivre est aussi un préservatif contre les attaques de la moisissure, des insectes, etc. Si les tissus sont laminés ou pressés ensemble, pendant qu'ils sont à l'état de gélatinisation, ils se soudent en séchant, et c'est ainsi que l'on produit des compositions variées de tissus, qui se vendent en Angleterre sous le nom d'articles « Willesden ». Récemment aussi, la solution a été appliquée à la production d'un fil artificiel ayant beaucoup de brillant et dénommé « soie artificielle ».

Cellulose et agents hydrolytiques. — Sans essayer une théorie, ou même une explication, de l'action des dissolvants que nous venons de décrire, il est un point de vue qui réclame l'attention et sera plus clairement saisi, d'après ce qui suit dans la présente section : à savoir que la molécule de cellulose contient des groupes OH de fonction opposée, qui lui donnent plusieurs des caractères des sels inorganiques; qu'elle cède à l'action du chlorure de zinc, par suite de l'action réciproque de ses groupes OH et de ceux du sel en solution, et que la dissolution de la cellulose est due, par conséquent, à une espèce de formation d'un double sel.

La cellulose en contact avec des solutions très diluées d'alcalis et d'acides manifeste une activité incipiente de ce

genre ; elle absorbe alors sensiblement le réactif en jeu. La mesure de cette absorption est faible, mais définie, et suffit pour permettre d'établir une *raison* d'absorption pour des solutions équivalentes d'alcalis et d'acides. C'est ainsi qu'avec des membres typiques des deux groupes, la raison moléculaire d'absorption est $10\text{NaOH} : 3\text{HCl}$ ¹. Le phénomène a été étudié plus récemment au point de vue indépendant de l'équilibre thermique. Il a été démontré que, si l'on plonge du coton pur dans des solutions étendues d'acides et d'alcalis, il se produit un dégagement de chaleur. On a trouvé que l'élévation de température est lente et, dans les conditions choisies pour les expériences, cesse au bout de sept à huit minutes.

Nous donnons ci-après les résultats typiques en calories par 100 grammes de coton :

	KOH	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄
Coton brut.....	1,30	1,08	0,63	0,60
— blanchi.....	2,27	2,20	0,63	0,58

L. VIGNON.

Il semblerait, d'après ces résultats, que la cellulose a les propriétés d'un acide faible et d'une base plus faible encore. De l'insignifiance comparative des « affinités » en question, on pourrait conclure qu'il est possible de les négliger dans les opérations pratiques et industrielles. Il est loin d'en être ainsi, et l'on doit se rappeler que les combinaisons de la cellulose avec les matières colorantes, c'est-à-dire les aptitudes de la substance fibreuse à recevoir la teinture, dépendent largement d'un jeu d'affinités de cet ordre particulier. Il en est aussi de même des procédés auxiliaires de mordantage, dans lesquels la fibre absorbe à la fois ces oxydes acides et

1. Mills.

basiques qu'elle prend à des solutions salines étendues ; ces oxydes, combinés avec la substance de la fibre, lui permettent à son tour de prendre à leurs solutions des matières colorantes particulières. On a beaucoup discuté autrefois pour savoir si les phénomènes de teinture étaient d'ordre « physique » ou « chimique ». La science moderne ne se contente pas de définitions et insiste sur la nature moléculaire des phénomènes. Cet aspect chimique prédomine dans le jeu réciproque des fonctions acides et basiques des groupes constituants de la substance fibreuse et de la matière colorante (ainsi que du mordant) ; le côté « physique » est mis en évidence par certaines propriétés des fibres qui se rattachent aux détails de leur structure et qui, évidemment, jouent un rôle important dans l'absorption des réactifs contenus dans les solutions ; ces propriétés donnent lieu aux phénomènes de *transmission capillaire* des liquides. Schönbein paraît avoir observé, le premier, que des bandes de papier sans colle, dont on met une extrémité dans une solution aqueuse d'un sel métallique par exemple, absorberont et transmettront l'eau plus rapidement que le sel dissous, qui est par conséquent « séparé par filtration » ; Schönbein a observé, en outre, que la cellulose manifeste des degrés de résistance variés à la transmission des solutions de différents sels. Ces phénomènes ont été, en outre, étudiés par Lloyd¹, pour les sels métalliques, et plus récemment par E. Fischer et Schmidmer², ainsi que par F. Goppelsroeder³ pour différentes matières colorantes ; les résultats de leurs observations constituent les commencements d'une méthode d'analyse ou de séparation capillaire. Sans discuter davantage les phénomènes à un point de vue théorique, nous pouvons signaler l'importance directe et pratique qu'ils ont pour le

1. *Chem. News*, 51, 81.

2. *Liebig Ann.*, 272, 156.

3. *Berl. Ber.*, 20, 604.

fabricant de papier : il doit, en effet, compter premièrement avec eux dans toutes les opérations de son industrie ; secondement, dans une des plus importantes applications du papier, savoir celle de l'écriture, la pénétration du papier par l'encre, la fixation indélébile de cette encre et le genre de copie que l'on peut obtenir à la presse, sont des points qui sont largement influencés ou déterminés par des interventions comme celles dont nous venons de nous occuper.

On se rappellera que nous avons suivi les matières dont nous avons traité dans cette section, en partant de l'observation initiale de la manière d'être de la cellulose en présence de types d'agents hydrolitiques en solution froide et étendue. Ces agents sont absorbés, comme nous l'avons vu, pour former ce que nous pouvons appeler des composés de contact : et fournissent une indication des changements hydrolytiques déterminés par ces composés, agissant sous des formes plus concentrées et à des températures plus élevées. L'*hydrolyse* est essentiellement un procédé de résolution ou de décomposition : c'est elle qui dénoue ou défait un lien d'union, au moyen d'une combinaison avec les éléments de l'eau. L'agent qui détermine le changement est l'agent hydrolytique, et les plus importants des agents de ce genre sont : *a*) les acides, et *b*) les alcalis, d'une part, et *c*), d'autre part, une classe de composés carbonés connus sous le nom de ferments solubles ou non organisés, ou encore sous le nom plus moderne d'enzymes. La cellulose cède à l'hydrolyse des deux types.

a) ACIDES. — Les acides minéraux ayant un degré de concentration demi-normal et employés à la température de l'ébullition, désagrègent rapidement les celluloses fibreuses, ce qui est une conséquence de changements moléculaires dans la substance des fibres. La cellulose modifiée est friable et pulvérulente. Sa composition change et devient celle d'un *hydrate* de la formule $2.C^6H^{10}O^5.H^2O$; on l'appelle, en con-

séquence, hydro ou hydracellulose ; ses propriétés sont décrites dans une des sections suivantes de ce livre. Le temps nécessaire pour opérer ce changement varie avec la température et la concentration de l'acide. Les traitements acides des textiles de cellulose, qui sont des incidents nécessaires des opérations de blanchiment et de teinture, ont toujours lieu dans les limites de sécurité, pour la plupart à froid ($< 20^{\circ} \text{C.}$) et avec des acides à moins de 2 0/0 ($\text{HCl, H}^2\text{SO}^4$). Dans les opérations de teinture exigeant un bain acide et la température de l'ébullition, on évite autant que possible les acides minéraux « libres » auxquels on substitue l'acide acétique, dont l'activité hydrolysante est faible et qui n'a pas d'action sensible sur le coton. Le papier sort ordinairement de la machine avec une légère *réaction* acide, mais il est nécessaire de prendre les plus grands soins pour assurer l'absence d'acide « libre ».

b) ALCALIS. — La cellulose de coton est extrêmement résistante aux solutions alcalines de force équivalente, par exemple aux solutions de soude caustique contenant 1 à 2 0/0 de Na^2O , même à des températures excédant 100° . Les opérations principales, dans le blanchiment des textiles de coton et de lin, consistent en traitements alcalins drastiques de ce genre, pendant lesquels les parties constituantes des fibres, autres que la cellulose, sont transformées par hydrolyse en produits solubles dans la lessive alcaline. Les opérations d'oxydation qui suivent, c'est-à-dire le traitement par les hypochlorites, les permanganates, etc., en solutions diluées, bien qu'on puisse les regarder comme constituant les opérations de blanchiment proprement dites, ne font guère autre chose que d'éliminer les résidus ou sous-produits du traitement alcalin. Il est aussi évident que la résistance à un traitement alcalin, tel qu'un savonnage, est une condition très importante de l'emploi journalier des textiles de cellulose.

A une concentration et une température plus élevées, la cellulose typique est attaquée par les hydrates alcalins et convertie en dérivés solubles. On a trouvé ainsi que de la cellulose de coton purifiée, lessivée trois fois successivement avec des solutions à 3 0/0 de Na²O, avait perdu¹ :

à 1 atm. de pression.....	12,1 0/0
à 5 — —	15,4 0/0
à 10 — —	20,3 0/0

Avec des solutions à 8 0/0 de Na²O dans des conditions semblables, les pertes ont été de 22,0, 28,0 et 59,0 0/0. Les opérations d'isolement des celluloses employées par le fabricant de papier consistent largement en traitements alcalins énergiques, dont les conditions demandent à être réglées, si l'on veut assurer l'élimination aussi complète que possible des éléments non-cellulose des matières premières, avec le minimum d'action (*hydrolyse*) sur la cellulose.

Un procédé d'estimation de la cellulose dans les matières fibreuses brutes, applicable dans le laboratoire et basé sur l'action des hydrates alcalins à des températures élevées (150 à 180°), a été proposé par Lange². Ce procédé suppose que les celluloses ne sont pas attaquées dans les conditions brutales du traitement alcalin adopté. Or, on ne peut maintenir cette supposition en présence des résultats cités ci-dessus ; le procédé a d'ailleurs été soumis à un examen critique opéré avec soin par Tollens³, qui l'a trouvé sujet à des erreurs aussi grandes que variables.

c) ENZYMES. — Un cas typique d'action d'enzyme est celui de la conversion des féculs de céréales en sucres fermentescibles, dans les opérations : 1° de maltage du grain ;

1. H. Tauss, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1889, 913 ; 1890, 883.

2. *Zeitschr. Physiol. Chem.*, 14.

3. Suringar et Tollens, *Zeitschr. Angew. Chem.*, 1896, n° 23.

2° de trempage du malt avec de l'eau, pour en obtenir une solution ou extrait dans lesquels les sucres formés par la féculé se trouvent en état de céder facilement à l'attaque de la cellule de levure, pour subir ensuite l'hydrolyse sous l'action de l'enzyme de levure, et se réduire finalement en alcool et en acide carbonique. Les fécules ressemblent aux celluloses typiques par les particularités suivantes : elles ont la même formule empirique $n[C^6H^{10}O^5]$; elles sont des poly-anhydrides de molécules hexoses, chaque molécule hexose perdant de l'eau dans la proportion d'une molécule — exemple *m.* $2C^6H^{12}O^6$ — *m.* $2H^2O$ — en se condensant pour former l'anhydride ; la molécule très complexe de ce dernier prend de l'eau sous l'influence des traitements hydrolytiques — par degrés successifs *mais spéciaux pour chaque traitement* — en donnant une série également complexe de molécules intermédiaires (c'est-à-dire partiellement hydratées), qui se réduisent finalement (c'est-à-dire par hydratation complète) à l'état de l'hexose typique, qui est la dextrose.

La féculé, sous l'influence de l'enzyme du malt, appelé *diastase*, produit la série des dextrines, amyliques, malto-dextrines, maltose, en finissant par la dextrose. Pour se faire une idée des complications que présente la série, on peut noter qu'il est nécessaire d'étendre la molécule originale de féculé à 5 $[C^{12}H^{20}O^{10}]^{20}$. Le premier effet de l'hydrolyse est de tirer de ce composé une *dextrine* résistante de la formule $e [C^{12}H^{20}O^{10}]^{20}$, et un groupe d'amyliques représentant les quatre cinquièmes restants de la molécule qui passent par des états ultérieurs d'hydratation représentés par des formules telles que $[C^{12}H^{20}O^{10}]_n + H^2O$, tandis que des groupes maltose se forment et se séparent successivement. La levure, d'ailleurs, secrète un enzyme appelé *invertase*, qui hydrate les sucres cristallisables, mais cependant complexes, tels que la maltose et le sucre de canne [ayant tous

deux la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$] en les transformant en hexose simple $C^6H^{12}O^6$.

On n'a pas encore découvert d'enzyme qui nous permette d'opérer une « conversion » ou hydratation semblable de la cellulose dans le laboratoire. Il a été abondamment établi que des actions de ce genre ont lieu dans la vie des plantes.

a) Dans la germination des graines, les parois des cellules (cellulose) se détruisent pour fournir la nourriture à l'embryon.

b) Lors de l'attaque des plantes parasites, les structures serrées du végétal sont pénétrées par les hyphées les plus délicates de l'organisme envahisseur, au moyen d'une dissolution et d'une résolution de la structure originale de cellulose.

c) Brown et Morris ont réussi à cultiver les embryons excisés des céréales sur des endospermes artificiels, et à démontrer la sécrétion d'un enzyme cytohydrolytique ayant une action assez puissante pour attaquer, c'est-à-dire « hydrolyser » la cellulose typique du coton.

Si donc nous pouvons espérer, dans l'avenir, la possession des moyens d'étudier une hydrolyse ou dissection de la cellulose au moyen d'un enzyme, nous sommes à présent limités à l'action de réactifs puissants, tels que les acides minéraux concentrés qui, nous le montrerons dans une des sections suivantes de ce livre, opèrent la résolution de la cellulose en faisant passer cette substance par une série de produits d'hydratation (amylloïde, dextrines, dextrose) présentant beaucoup d'analogies avec la série féculé-dextrose décrite plus haut.

La cellulose, par conséquent, tout en étant une substance analogue à la féculé, en diffère par une résistance énormément plus grande aux actions hydrolytiques de tous genres, ce qui doit exprimer une différence correspondante de constitution.

Nous avons maintenant à étudier les actions d'agents hydrolytiques sous *leurs formes les plus concentrées*.

α) **Alcalis.** — Les solutions froides des hydrates alcalins d'une certaine concentration exercent un effet remarquable sur les celluloses. Si l'on met une solution d'hydrate de sodium, à des degrés de concentration dépassant 10 0/0 de Na_2O , en contact avec la fibre du coton à la température ordinaire, la structure de cette fibre change instantanément d'aspect, en passant de l'état de ruban aplati, avec un large canal au centre, à l'état de cylindre épaissi dont le canal est plus ou moins oblitéré. Ces effets se manifestent dans la masse, dans un tissu de coton par exemple, sous forme d'un retrait considérable en longueur et en largeur, accompagné d'un épaississement correspondant, en même temps le tissu devient translucide. Ces résultats sont dus à une réaction définie entre la cellulose et les hydrates alcalins, dans le rapport moléculaire ($\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10} : 2\text{NaOH}$) accompagnée d'une combinaison avec l'eau (hydratation). Le composé formé par la cellulose et l'alcali se décompose quand on le lave à l'eau, on récupère l'alcali sans changement, tandis que la cellulose reparaît sous une forme modifiée, à savoir à l'état d'hydrate ($\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$). D'autre part, un traitement à l'alcool élimine une moitié de l'alcali en solution, pendant que les groupes réagissants restent associés dans le rapport $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10} : \text{NaOH}$. Cette réaction est connue sous le nom de mercerisation, du nom de Mercier qui l'a découverte et étudiée à fond.

Applications techniques. — Jusqu'à ces derniers temps, les observations de Mercier étaient restées sans usage. Elles sont appliquées maintenant, sur une échelle importante et croissante, à la production d'un lustre soyeux sur des textiles de coton. On a trouvé que si, pendant l'action de la lessive alcaline, on maintient les objets de coton sous l'influence d'une tension, les changements physiques déterminés dans les fibres leur permettent de produire cette réflexion con-

centrée de lumière incidente qui produit le lustre¹. Ces changements de structure sont permanents et persistent après l'élimination de l'alcali par un lavage.

CELLULOSE ALCALINE. — Les composés résultant de l'union de la cellulose et des hydrates alcalins sont des produits bien définis, quoiqu'ils aient — comme nous l'avons vu — peu de stabilité. Ce fait est démontré par la production de deux séries de dérivés caractéristiques de la cellulose tirés de la cellulose alcaline : *a*) les sulfocarbonates ; *b*) les benzoates — qui sont décrits dans des sections suivantes de ce livre.

β Les acides sous forme concentrée agissent de deux manières opposées sur la cellulose : 1° ils attaquent et résolvent la cellulose complexe par des procédés de condensation et d'hydrolyse ; 2° ils se *combinent* avec la cellulose (groupes OH) pour former des éthers acides ou *esters*. Nous différons l'étude de ces derniers jusqu'à ce que nous ayons terminé notre examen des actions hydrolytiques en décrivant brièvement, comme nous allons le faire, celles que déterminent les acides minéraux sous leurs formes les plus concentrées.

L'ACIDE HYDROCHLORIQUE, en présence de l'eau, convertit rapidement la cellulose fibreuse du coton en substance friable dont la formation n'est accompagnée d'aucun changement visible ; si, cependant, on soumet le produit à une pression ou une action mécanique, il passe à l'état de poudre plus ou moins amorphe.

Ce produit, connu sous le nom d'hydro ou hydracellulose, a été étudié pour la première fois comme dérivé de la cellulose par A. Girard² ; mais divers observateurs avaient précédemment étudié les changements physiques de la fibre de coton, sous l'action des acides, pendant la formation de ce produit.

1. *Revue générale des matières colorantes*, 1898.

2. *Mémoire sur l'hydrocellulose*. Paris, 1881 ; Gauthier-Villars.

ACIDE SULFURIQUE. — L'hydrocellulose résulte aussi de l'action, aux températures ordinaires, de l'acide sulfurique à certains états de dilution. Les points suivants ont été établis par C. Koechlin¹. Ce que l'on peut appeler la concentration critique de l'acide eu égard à la production de la cellulose, se trouve entre les limites de 60 à 80° B. C'est ainsi, qu'avec le mélange de trois volumes d'acide concentré et huit volumes d'eau — c'est-à-dire avec un acide à 69° B — à la température ordinaire, l'action sur le coton ne devient évidente qu'au bout de trois heures d'exposition. Avec un acide aqueux contenant 100 grammes H²SO⁴ par litre et à 80° C., les premières apparences de changement dans le coton se notent au bout de cinq minutes, après trente minutes d'exposition, on observe une désagrégation sensible; après soixante minutes la conversion est complète; c'est-à-dire que le coton est transformé en masse friable d'hydrocellulose.

Les analyses ci-après sont celles de spécimens obtenus dans des conditions très variables de traitement du coton :

	(1)	(2)	(3)	(4)	C ¹² H ²² O ¹¹
Carbone.....	42,10	42,50	42,04	41,80	42,1
Hydrogène..	6,30	6,50	6,70	6,70	6,4
Oxigène.....	51,60	51,00	51,26	51,50	51,5

Les spécimens (1) et (2) ont été produits par l'acide sulfurique à 45° B.; (3), par l'action de l'acide hydrochlorique gazeux en présence de l'humidité; (4), par l'action de l'acide sulfurique dilué (3 0/0 H²SO⁴) à 60° C. Les acides, qui ne se combinent pas avec la cellulose pour former des *esters* définis (*Voir plus loin*) agissent donc par hydratation et hydrolyse, le produit insoluble tendant à une limite représentée par la formule $n[C^{12}H^{20}O^{10}.H^2O]$. La transformation de la cellulose en produit de ce genre, par hydrata-

1. *Bull. Mulhouse*, 1888.

tion, est accompagnée d'une augmentation de poids. Cependant la réaction étudiée dans la masse, c'est-à-dire comme effet connexe, est toujours accompagnée d'une *perte* de poids, l'hydrocellulose pesant moins et, dans certaines conditions d'action des acides, beaucoup moins que la cellulose originale. Cela est dû à une hydrolyse ultérieure d'une partie de la cellulose en produits solubles dans l'eau et qui tendent, en réalité, à la limite extrême de l'hydrolyse, la dextrose. La réaction est, en effet, compliquée, la condensation ou la déshydratation jouant un rôle important dans les changements qui peuvent, comme résultat net ou total, produire une hydratation de la cellulose.

Les propriétés de l'hydrocellulose sont, à certains égards, celles de la cellulose : elle se dissout, quoique plus facilement, dans les dissolvants spéciaux de la cellulose ; et se combine, mais aussi plus facilement, avec l'acide nitrique (Voir plus loin) pour former une série semblable de nitrates. Généralement ses réactions sont beaucoup plus énergiques, à tous égards.

Elle s'oxyde rapidement quand on la chauffe à 100°, en changeant de couleur : les produits colorés en brun de l'oxydation sont solubles dans l'eau, et réduisent la solution de Fehling. L'hydrocellulose est attaquée et plus ou moins dissoute par les alcalis dilués ; les solutions sont de couleur jaune et réduisent la solution de Fehling.

Il est clair, par conséquent, que les caractères principaux de la série hydrocellulose consistent en une *hydrolyse* progressive de la cellulose, avec mise en liberté des groupes CO des unités constituant d'hexose. Ces changements hydrolytiques sont accompagnés d'une désagrégation progressive de la structure, et les produits ont perdu les caractéristiques d'inactivité chimique. Conséquemment, dans toutes les propriétés qui déterminent la valeur industrielle de la cellulose, et notamment pour le fabricant de papier, les hydro-

celluloses sont des produits inférieurs ou résultant d'une détérioration.

Application technique. — L'élimination des fibres végétales contenues dans les déchets de laine mélangés (droguets), et des impuretés végétales contenues dans la laine brute, s'opère au moyen de traitements acides, dans différentes conditions, comme ceux que nous avons décrits, et auxquels la laine résiste. Pour le fabricant de papier, l'hydrocellulose a surtout une importance négative obligeant à éviter, par tous les moyens, sa production dans la feuille terminée.

ACIDE SULFURIQUE. — Le di- et le tri-hydrate — $H^2SO^4.2H^2O$, $H^2SO^4.3H^2O$ — produisent une série spéciale d'effets d'hydratation. Du papier sans colle plongé dans de l'acide sulfurique, préalablement étendu de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ de son volume d'eau et refroidi, est rapidement attaqué, ce papier devient transparent par suite du grossissement et de la gélatinisation des fibres. La réaction donne bientôt lieu à une dissolution; mais si le papier est transporté dans l'eau après une courte exposition à l'acide, le composé acide se décompose et l'hydrate gélatineux résultant se précipite *in situ*. Le produit, après avoir été lavé à fond et séché, constitue le *papier-parchemin*. Cette modification donne une feuille dure et translucide.

En raison de sa ressemblance avec la fécule, on a donné au composé hydraté, produit de la manière décrite ci-dessus, le nom d'*amyloïde*. Sa composition empirique est celle des hydrocelluloses, savoir $n [C^{12}H^{22}O^{11}]$, composés auxquels ses propriétés chimiques le rattachent intimement¹.

Application technique. — Le procédé que nous venons de décrire s'applique industriellement sur une machine *continue* en produisant du papier de longueur indéfinie. Le produit

1. Voir *Cellulose colloïdale soluble et insoluble et Composition du papier parchemin*. — Guignet, *Comptes Rendus*, 108, p. 1258.

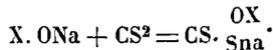
s'emploie de différentes manières comme remplaçant du papier, quand la résistance à l'eau est nécessaire.

L'ACIDE NITRIQUE à 1, 4 de densité produit aussi (sans oxydation) un effet de nature semblable. Une courte immersion d'un papier sans colle, tel que du papier à filtre, dans cet acide, suivie d'un copieux lavage, augmente considérablement la résistance, en même temps qu'elle donne lieu à un retrait de $\frac{1}{10}$ environ, en dimensions linéaires ¹. On tire parti

de cet effet dans le laboratoire comme d'une méthode commode de consolidation des papiers à filtres, quand on a besoin que ces filtres résistent à des pressions exceptionnelles des fluides.

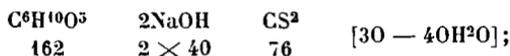
Pour suivre un ordre de traitement strictement logique, nous devrions décrire ici les composés de cellulose ayant des *radicaux acides* — les *esters de cellulose* : par exemple les sulfates et nitrates qui se forment quand on met la cellulose en contact avec un de ces acides concentrés. Nous remettons cependant la mention de ces composés à une section plus éloignée de ce livre : 1° parce qu'ils n'ont avec la technologie du papier qu'un rapport indirect ; 2° parce que nous avons encore à continuer la discussion des rapports de la cellulose avec l'eau et l'oxygène, sur la base des principes qui nous ont graduellement conduits au point où nous sommes.

Sulfocarbonates de cellulose (Cellulose et acide xanthogénique). — Nous avons montré que la cellulose se combine avec les hydrates alcalins ; or, quand le composé résultant, ou cellulose alcaline (hydrate), est exposé à l'action du bisulfure de carbone à la température ordinaire, il se produit une simple synthèse que l'on peut formuler par l'équation typique :



1. Voir *Journ. Chem. Soc.*, XLVII, 183.

Les meilleures conditions pour la réaction semblent consister à unir les réactifs dans les proportions moléculaires suivantes :

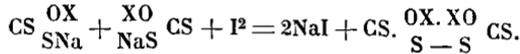


le second groupe ONa étant directement uni à la molécule de cellulose qui réagit, par conséquent, comme une cellulose alcaline. On peut donc décrire le composé résultant comme un xanthate de cellulose et d'alcali. Parfaitement soluble dans l'eau, il donne une solution d'une viscosité extraordinaire. Le cours de la réaction qui le produit est marqué par un nouveau gonflement de la fibre mercerisée et une conversion graduelle en masse gélatineuse transparente, formant une dissolution homogène quand on la traite par l'eau.

Pour mettre la réaction en pratique, on traite du coton blanchi par un excès de solution de NaOH à 15 0/0, et l'on presse ce coton jusqu'à ce qu'il retienne environ 3 fois son poids de la solution. Il est alors placé dans une bouteille bouchée, avec du bisulfure de carbone dont la quantité est d'environ 50 0/0 du poids du coton. Après un repos d'environ trois heures aux températures ordinaires, on ajoute assez d'eau pour couvrir la masse, et on laisse la nouvelle hydratation du composé s'opérer spontanément pendant quelques heures (pendant une nuit par exemple). En agitant, on obtient un liquide homogène que l'on peut diluer à un degré quelconque.

Ainsi préparée, la solution brute est d'une couleur jaune due aux sous-produits de la réaction (trithiocarbonates). Le composé pur s'obtient en traitant la solution par une solution saturée de sel marin ou par l'alcool. Il forme une masse floconneuse ou coagulum, qui se redissout dans l'eau en donnant une solution incolore ou faiblement colorée en jaune.

Des solutions de sels des métaux lourds ajoutées à celle ci-dessus précipitent les xanthates correspondants. L'iode agit conformément à l'équation typique.



Le composé, que l'on peut représenter comme un dioxythiocarbonate de cellulose, est précipité sous la forme de flocons, une dissolution alcaline le redissout, en présence d'agents réducteurs, pour former le composé primitif.

La propriété la plus caractéristique des xanthates de cellulose est : a) leur *décomposition spontanée* en cellulose (hydrate), alcali et bisulfure de carbone ou produits de l'action réciproque de ces derniers. Si cette décomposition a lieu dans une solution aqueuse, à un degré quelconque de concentration excédant 1 0/0 de cellulose, il se produit une gelée ou un coagulum ayant le volume du vase qui le contient. Ces modifications fortement hydratées de la cellulose perdent leur eau très graduellement et le retrait du « solide » s'opère avec symétrie. Les observations suivantes sur une solution à 5 0/0 (cellulose), conservée à la température ordinaire de l'atmosphère, donneront une idée générale des phénomènes qui accompagnent la régénération de la cellulose provenant du xanthate alcalin. Les observations ont été faites sur la solution conservée dans un cylindre bouché ; après coagulation, la solution, exprimée du coagulum de cellulose par retrait spontané, était enlevée par intervalles. Volume primitif de la solution, 100 centimètres cubes.

	Temps en jours.	Vol. d'hydrate de cellulose.	Dif. de 100 cc. = vol. exprimé.
Coagulation.....	8 ^e jour		
Première apparence de liquide.....	11 ^e »	c. c.	c. c.
	16 ^e jour	98,0	2,0

Temps en jours.	Vol. d'hydrate de cellulose. C. C.	Dif. de 100
		cc. = vol. exprimé. C. C.
20 ^e »	83,5	16,5
25 ^e »	72,0	28,0
30 ^e »	58,0	42,0
40 ^e »	42,8	57,2
47 ^e »	38,5	61,5

Le retrait d'un coagulum d'hydrate de cellulose, de 5 0/0 à 10 0/0 est donc extrêmement lent et parfaitement régulier ; de 10 à 12 0/0, il y a un retard considérable et, à 12 à 15 0/0 le coagulum peut être considéré comme un hydrate, stable dans une atmosphère humide. Il suit de ces observations que si on laisse coaguler spontanément une solution à 10 ou 12 0/0, l'hydrate de cellulose résultant subira très peu de retrait si on le garde dans une atmosphère humide. Ces observations indiquent les usages que l'on peut faire de la solution pour préparer des moulages et des moules de cellulose.

En ce qui concerne le problème de l'hydratation et de la déshydratation de la cellulose, il y a, naturellement, d'autres méthodes pour déterminer approximativement la « force » qui retient les molécules d'eau. Ce problème a une grande importance, en raison du rôle prépondérant que jouent les hydrates de ce genre dans l'économie de la vie végétale. L'étude du problème est, en conséquence, poursuivie par les différentes méthodes connues.

b) Coagulation par la chaleur. — On peut, en évaporant la solution à de basses températures, la transformer en solide sec, pouvant se redissoudre parfaitement dans l'eau. Si, cependant, on chauffe la solution à 70 ou 80°, elle s'épaissit et la coagulation (c'est-à-dire la décomposition) se complète rapidement à 80-90°. Si, à cette température, on réduit par évaporation la solution en minces pellicules, elle adhère avec

une grande ténacité à la surface sur laquelle elle a séché. On peut, toutefois, par un traitement à l'eau, détacher la pellicule de cellulose et, si l'on élimine les sous-produits de la réaction, on obtient la cellulose en feuille ou pellicule homogène transparente et incolore, d'une grande fermeté et qui, en séchant, durcit un peu, devient encore plus ferme et conserve un degré considérable d'élasticité. D'après les propriétés de la solution et celles de la cellulose que l'on en retire, on peut voir que toutes deux sont susceptibles d'applications étendues.

RÉGÉNÉRATION QUANTITATIVE DE LA CELLULOSE DISSOUE, A L'ÉTAT DE THIOCARBONATE. — Des expériences très soignées ont été exécutées pour déterminer la proportion de cellulose récupérée de sa solution à l'état de thiocarbonate. Des quantités pesées de papier à filtre suédois ont été dissoutes par le procédé, et les solutions traitées comme suit : *a*) on a laissé la solidification s'opérer spontanément à 15-18° ; *b*) on a coagulé plus rapidement la solution à 55-65° ; *c*) de l'acide sulfureux a été ajouté en quantité suffisante pour qu'il se combinât avec un tiers de l'alcali présent dans la solution — on a laissé la solution résultante, incolore, se coaguler spontanément. Les celluloses régénérées ont été purifiées à fond, par ébullition dans une solution de sulfite de sodium, et digestion dans un acide puis dans l'eau, et, en répétant le traitement jusqu'à ce qu'elles fussent pures, on les a finalement séchées à 60° en terminant le séchage à 100°.

On a obtenu les résultats suivants :

	Poids de cellulose primitive.	Poids de cellulose régénérée.
(<i>a</i>)	1,7335	1,7480
(<i>b</i>)	1,7415	1,7560
(<i>c</i>)	1,8030	1,8350

Les résultats montrent une différence nette de 1,1 0/0

(augmentation), quantité que l'on peut négliger en pratique. Cependant, comme la composition empirique de la cellulose régénérée indique une hydratation à $4C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O$ (Voir plus loin) et un gain correspondant de 2,7 0/0, il semble que cette forme de cellulose, bien que très pure, subit une légère hydrolyse donnant lieu à des produits solubles. D'après des observations subséquentes (p. 46), il semblerait que cette hydrolyse porte sur une oxycellulose existant probablement dans toutes les celluloses blanchies.

La cellulose régénérée du thiocarbonate diffère de la cellulose primitive, autant qu'on a pu s'en assurer, aux points de vue suivants :

1° Son *humidité hygroscopique*, ou eau de condition, est de 3 à 4 0/0 plus élevée, soit 9 à 10,5 0/0;

2° *Composition empirique*. — La moyenne des résultats d'analyse montre $C = 43,3$, $H = 6,4$ 0/0, ce que l'on exprime au moyen de la formule empirique $4C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O$.

3° *Propriétés générales*. — Elles sont, en principal, identiques à celles de la cellulose primitive, mais les groupes OH de cette cellulose sont dans une condition susceptible de réactions plus énergiques. C'est ainsi que la cellulose régénérée est acétylée par un simple chauffage en présence d'anhydride acétique à son point d'ébullition, tandis que la cellulose normale exige une température de 180° C (Voir *Acétates de cellulose*).

Quant à sa réaction en solution aqueuse, nous pouvons remarquer qu'elle a une capacité tinctoriale supérieure, et aussi qu'elle se combine dans une plus large mesure avec les bases solubles : c'est ainsi, par exemple, que si on la laisse pendant quelque temps en contact avec une solution normale d'hydrate de sodium, elle absorbe de 4,5 à 5,5 0/0 de son poids en combinaison.

En présence des dissolvants spéciaux précédemment décrits, elle se comporte de la même manière que la cellulose

normale ou fibreuse; les solutions obtenues sont, toutefois, plus visqueuses et moins gélatineuses.

La réaction thiocarbonate jette quelque lumière sur cette quantité un peu vague que l'on appelle l'*unité* réagissante de la cellulose. Nous employons ce terme de préférence à celui de poids moléculaire; car cette dernière quantité peut seulement se déterminer pour des corps qui prennent aisément le plus simple des états, et dont on peut contrôler par des mesures physiques l'existence à cet état; tandis que, dans le cas de la cellulose, les criteriums ordinaires de la simplicité moléculaire sont tout à fait inapplicables.

Nous avons formulé la synthèse du thiocarbonate comme provenant de l'action réciproque de $C^6H^{10}O^5 : 2NaOH : CS^2$; ou approximativement, en centièmes :

Cellulose : Alkali : Bisulfure de carbone = 100 : 30 : 50;

ou encore, en termes des parties constituantes estimées dans l'analyse du produit :

Cellulose : Alkali (Na^2O) : Soufre = 100 : 40 : 40.

Si, maintenant, le produit brut précipité de sa solution aqueuse par l'alcool ou une solution de sel marin, est de nouveau dissous et précipité encore une fois, le rapport change et devient 100 : 20 : 20; une succession de traitements semblables diminue le rapport de l'alcali et du soufre à la cellulose, bien que le produit conserve sa solubilité. En réalité, aucune interruption définie n'a été observée dans le passage continu du composé, tel qu'il a été primitivement synthétisé, à l'état de cellulose régénérée (hydrate). Il est clair, par conséquent, que l'unité réagissante de la cellulose est une molécule qui s'agrège continuellement; et si, dans la synthèse primitive, elle semble réagir à l'état de $C^6H^{10}O^5$, l'unité dans un thiocarbonate contenant seulement,

par exemple, 4 0/0 Na_2O , est $10\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$. Comme, en outre, il n'est possible de constater aucune interruption dans la série, nous n'avons aucune donnée pour assigner une valeur limitative quelconque à l'unité réagissante dans ces conditions. Tout ce que nous pouvons dire est que nous avons une preuve montrant qu'elle est d'une grandeur infinie; et nous ne pouvons voir aucune raison *a priori* pour qu'il n'en soit pas ainsi.

En discutant cette réaction, nous nous sommes abstenus de prendre en considération le rôle joué par l'eau. On peut noter qu'une solution à 1 0/0 de cellulose (à l'état de thio-carbonate) « prendra » sous forme d'une gelée ferme d'hydrate, ayant le volume du vase qui la contiendra; on peut noter aussi que même à 0,25 0/0 de cellulose, une gélatisation du liquide a lieu pendant la décomposition. Nous avons aussi montré qu'un hydrate, contenant seulement 10 0/0 de cellulose, est un solide consistant qui n'abandonne son eau qu'avec une extrême lenteur.

La cellulose fournit donc des exemples remarquables de la propriété que possède la classe des « colloïdes » de « fixer » l'eau, et des modes suivant lesquels cette propriété produit son effet. Quant aux causes de cette manière d'être particulière à l'égard de l'eau, nous savons, jusqu'à présent, peu de choses. Il convient de noter que le groupe des colloïdes comprend des corps dont les fonctions chimiques sont très variées, des acides, des bases, des sels et des composés ayant des fonctions mélangées, comme elles le sont dans les hydrates de carbone et les protéides complexes; le seul trait qui puisse être commun dans un groupe si varié serait celui d'un arrangement moléculaire, favorisant l'agrégation des molécules, avec celles de l'eau, en groupes de grandeur infinie. Sur ce sujet, toutefois, les conjectures doivent, pour le moment, suppléer à une théorie que des recherches ultérieures pourront seules constituer.

Applications techniques. — Les solutions de cellulose, sous forme de sulfocarbonate, se préparent, pour les usages industriels, à des concentrations de 10 à 20 0 0 (cellulose) suivant les besoins. Le produit, sous cette forme, est connu sous le nom de « viscose ». Son emploi résulte de la facilité avec laquelle on peut régénérer la cellulose de sa solution sous toute forme désirée, savoir : solide compact « viscoïde », feuille ou pellicule, poudre, ou finalement fil « lustra-cellulose » — en lui conservant, sous ces formes les propriétés essentielles de la cellulose fibreuse primitive.

La viscose sert à coller, dans la pile, des pâtes qui doivent être transformées en papier ou en carton ; elle sert de véhicule dans le couchage des papiers, principalement pour des pigments blancs, tels que le sulfate de barium et le kaolin ; on l'emploie dans la préparation des tissus enduits, tels que les toiles-cuir, et pour beaucoup d'autres usages similaires.

Ces applications sont toutes basées sur le prix de revient, relativement bas, de la production de cette solution particulière de cellulose, et sur les avantages évidents d'une solution aqueuse, d'où la cellulose est régénérée par des méthodes aussi simples que variées.

Cellulose et radicaux acides : esters de cellulose. — Pour les raisons données précédemment, nous ne donnerons de ces composés qu'une brève description, c'est-à-dire ce qui est nécessaire pour compléter notre revue de la chimie générale de la cellulose. Bien que plusieurs de ces dérivés aient une importance industrielle énorme, ils n'ont qu'un rapport indirect avec le travail du fabricant de papier que nous devons, pour plus amples informations, renvoyer aux traités spéciaux.

On peut généralement définir un ester comme une espèce de sel formé par l'union d'un groupe alcoolique OH avec un acide, pendant que de l'eau se forme et est éliminée. Dans

ces réactions, on peut représenter la cellulose par son groupe unité $C^6H^{10}O^5$. Dans cette unité se trouvent plusieurs groupes OH, tous susceptibles de telles combinaisons. En se basant sur des raisons générales on pourrait, en réalité, s'attendre à voir 4 des 5 atomes de O représenter des groupes OH, et la formation d'un *tétracétate* a fourni la preuve que la formule peut s'écrire $C^6H^6O(OH)^4$. Le nitrate le plus élevé que l'on ait obtenu est, d'autre part, le *tri-nitrate*, $C^6H^7O^2(OAzO^2)^3$.

On peut former certains de ces esters sans détruire la forme fibreuse de la cellulose primitive (nitrates, benzoates ; dans d'autres la combinaison est accompagnée d'une dissolution de la cellulose (acétates, sulfates). Semblablement on peut, avec les modifications amorphes de la cellulose, former des nitrates et des benzoates sans dissolution du produit.

Esters nitriques : nitrates de cellulose. — Ces composés sont les mieux connus des dérivés synthétiques de la cellulose, leur découverte datant déjà de plus de cinquante ans, pendant lesquels leur application industrielle a toujours été en augmentant. Ils sont formés par l'action réciproque de la cellulose, sous toutes ses formes, et de l'acide nitrique concentré. Comme il se forme en même temps de l'eau, on opère ordinairement la réaction en présence d'acide sulfurique qui se combine avec cette eau et l'élimine de la sphère d'action.

Un aperçu concis de la série entière de ces nitrates a été donné par Vieille, dans un mémoire intitulé : *Sur les degrés de la nitrification limite de la cellulose*¹. Du titre de la communication de cet auteur, on peut conclure que le mémoire est une étude des nitrifications de la cellulose (coton) sous la condition de variations progressives, dans le but de déterminer le maximum de fixation du groupe nitrique correspondant à ces variations. Le facteur le plus

1. *Comptes rendus*, XCV, p. 132.

important de l'opération est la concentration de l'acide nitrique, et c'est la variante que l'auteur a étudiée. La température a été maintenue constante — 11°C. — et l'acide nitrifiant (acide nitrique exclusivement) a été employé en très grand excès (100 à 150 fois le poids de la cellulose), de manière à éviter toute perturbation des résultats imputable à une élévation de température ou une dilution de l'acide. Les produits ont été analysés par la méthode de Schløesing, et les analyses ont été exprimées en centimètres cubes de AzO (gaz) (à 0° et 760 millimètres) pour 1 gramme de substance.

Le facteur temps, ou durée d'exposition à l'acide nécessaire pour obtenir le nombre maximum, a été, dans certains cas, contrôlé par observation. C'est ainsi qu'avec l'acide

$\text{HAzO}^3, \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ 1,488 de densité) l'iode bleussait encore, au

bout de quarante-huit heures, le produit qui donnait 161 centimètres cubes AzO, tandis que la réaction de l'iode ne pouvait plus s'obtenir après soixante-deux heures d'exposition, et que l'on obtenait le nombre maximum (165,7^{cc} AzO). Avec la densité un peu inférieure de 1,483, une exposition de cent vingt heures a été nécessaire. A la densité encore moindre à laquelle le coton (nitrate) passe à l'état de solution, le maximum est très rapidement atteint (cinq minutes).

Le nitrate le plus élevé que l'on ait obtenu de la manière indiquée ci-dessus, uniquement avec de l'acide nitrique, est un peu inférieur à celui obtenu en présence de l'acide sulfurique. Dans ces dernières conditions, l'auteur regarde le nitrate $\text{C}^{24}\text{H}^{18}(\text{AzO}^3\text{H})^{11}\text{O}^9$, comme le plus élevé que l'on puisse obtenir.

Le tableau ci-après donne un résumé des méthodes usuelles de préparation, et des propriétés des divers produits. Dans le cas de cette série, on prend $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10}$ comme groupe unité de cellulose, ce qui permet d'éviter une nomenclature en proportions fractionnelles.

DENSITÉ DE L'ACIDE.	COMPOSITION APPROXIMATIVE.	ANALYSE DU PRODUIT c. c. AzO pour 1 gr.	PROPRIÉTÉS DES PRODUITS.
1,502 1,497	$AzO^3H. \frac{1}{4} H^2O$	202,1 197,9	La structure du coton conserve son aspect; soluble dans l'éther acétique, mais <i>non</i> dans l'éther-alcool $C^{24}H^{20} (AzO^3H)^{10}O^{10}$.
1,496 1,492 1,490	$AzO^3H. \frac{1}{3} H^2O$	194,4 187,3 183,7	Aspect sans changement; soluble dans l'éther-alcool, collodion de coton $C^{24}H^{20} AzO^3H^9O^{14}$ $C^{24}H^{21} (AzO^3H)^8O^{12}$.
1,488 1,483	$AzO^3H. \frac{1}{2} H^2O$	163,7 164,6	La fibre, non décomposée encore, est soluble comme ci-dessus, mais les solutions sont plus gélatineuses et filamenteuses $C^{24}H^{26} (AzO^3H)^7O^{13}$.
1,476 1,472 1,469	$AzO^3H. \frac{3}{4} H^2O$	140,5 140,0 139,7	Réduit le coton en solution visqueuse; produits précipités par l'eau, gélatinisés par l'éther acétique, mais <i>non</i> par l'éther-alcool $C^{24}H^{28} (AzO^3H)^6O^{14}$.
1,463 1,460 1,455 1,450	$AzO^3H. H^2O$	128,6 122,7 115,9 108,9	Pulpe friable; fortement bleuie par l'iode en solution KI, insoluble dans les dissolvants alcooliques $C^{24}H^{30} AzO^3H^5O^{15}$ $C^{24}H^{32} (AzO^3H)^4O^{16}$.

On a obtenu plusieurs nitrates bien caractérisés, mais il est très difficile d'en préparer un seul à l'état de pureté, et sans qu'il soit mélangé à un corps ayant un degré de nitrata-tion supérieur ou inférieur au sien.

On connaît les nitrates suivants :

Hexa-nitrate, $C^{12}H^{14}O^1 (AzO^3)^6$, coton-poudre. Dans la formation de ce corps, on mélange de l'acide nitrique à la densité 1,5, et de l'acide sulfurique à la densité 1,84 en proportions variables — environ 3 parties d'acide nitrique pour 1 d'acide sulfurique. Quelquefois cette proportion est renversée, et l'on immerge le coton dans le mélange, pendant vingt-quatre heures, à une température qui ne dépasse pas $10^{\circ}C$: 100 parties de cellulose rendent à peu près 175 parties de nitrate de cellulose. L'hexa-nitrate ainsi préparé est insoluble dans l'alcool, l'éther ou le mélange de ces deux liquides, dans l'acide acétique glacial ou l'alcool méthylique. L'acétone le dissout très lentement. Ce coton-poudre est le plus explosif. Il s'enflamme entre 160° et $170^{\circ}C$. Suivant Eder, les mélanges de nitre et d'acide sulfurique ne donnent pas ce nitrate. Le coton-poudre ordinaire peut contenir jusqu'à 12 0/0 de nitrates solubles dans l'éther-alcool. L'hexa-nitrate semble être le seul qui soit tout à fait insoluble dans l'éther-alcool.

Le penta-nitrate, $C^{12}H^{15}O^5 (AzO^3)^5$, dont la composition a été très communément attribuée au coton-poudre, est difficile sinon impossible à préparer à l'état de pureté par l'action directe de l'acide sur la cellulose. La meilleure méthode est celle inventée par Eder, qui fait usage de la propriété découverte par de Vrij, que le coton-poudre (hexa-nitrate) se dissout dans l'acide nitrique à environ 80 ou $90^{\circ}C$., et est précipité, à l'état de penta-nitrate, par l'acide sulfurique après refroidissement à $0^{\circ}C$. ; après mélange avec un plus grand volume d'eau, et lavage du précipité à l'eau puis à l'alcool, on dissout ce précipité dans l'éther-alcool et, après l'avoir de

nouveau précipité par l'eau, on l'obtient à l'état de pureté.

Ce nitrate est insoluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'éther-alcool, et légèrement dans l'acide acétique. Une solution concentrée de potasse le convertit en di-nitrate $C^{12}H^{18}C^8(AzO^3)^2$ [Eder].

Les tétra et tri-nitrates (pyroxyline à collodion) se forment généralement ensemble quand on traite la cellulose par un acide nitrique plus dilué, à une température plus élevée et pendant un temps beaucoup plus court (treize à vingt minutes) que pour la formation de l'hexa-nitrate. Il n'est pas possible de les séparer, car ils sont également solubles dans l'éther-alcool, l'éther acétique ou l'esprit-de-bois.

Un traitement par les acides nitrique et sulfurique concentrés convertit le tri-nitrate et le tétra-nitrate en penta-nitrate et en hexa-nitrate. La potasse et l'ammoniaque les convertissent en di-nitrate [Eder].

Le di-nitrate de cellulose, $C^{18}H^{13}O^3(AzO^3)^2$, se forme comme produit de saponification partielle, par l'action des alcalis sur les nitrates supérieurs, et aussi par l'action de l'acide nitrique étendu et chaud sur la cellulose. Le di-nitrate est très soluble dans l'alcool-éther, l'éther acétique et dans l'alcool absolu. On peut pousser l'action des alcalis, sur le di-nitrate, jusqu'à la décomposition complète de la molécule, il se forme alors des matières organiques acides et goudroneuses [Eder].

L'action graduée des hydrates alcalins sur les nitrates préalablement dissous fournit, comme principal produit, de l'acide hydroxypyruvique [W. Will].

Applications techniques — Les nitrates de cellulose sont, comme tels, la base d'industries extrêmement importantes, mais de caractère très opposé, ils servent : 1° à fabriquer des explosifs pour les usages militaires et industriels, et 2° comme matière première dans la production de la xylo-nite et du cellulose, tant sous forme de solides compacts

ou de feuilles et pellicules. Ces derniers usages résultent de la facilité avec laquelle les nitrates prennent l'état plastique, ou se dissolvent entièrement dans divers dissolvants « neutres », tels que l'alcool-éther, l'acétone et l'acétate d'amyle. Si on les associe, en outre, au camphre et à des huiles végétales (huile de ricin), leurs qualités plastiques sont considérablement augmentées.

Dans ces dernières années, les nitrates ont été employés comme moyen d'obtenir une fibre artificielle de cellulose, en étirant ou en filant dans l'eau ces nitrates à l'état de solution capable de précipiter, ou en formant dans l'air un fil que l'on « dénitrate » ensuite par un traitement au sulfure d'ammonium. Le produit résultant est une cellulose pratiquement exempte de nitrogène. Elle est connue sous le nom de soie artificielle, ou sous celui, mieux approprié, de lustracellulose.

Acétates de celluloses. — Certains alcools polyhydriques, tels que la glycérine, s'unissent directement à l'acide acétique pour former des esters acétiques. La cellulose, toutefois, est indifférente à l'acide acétique, du moins dans toutes les conditions d'action étudiées jusqu'à présent. Elle ne réagit pas non plus avec l'anhydride de l'acide à son point d'ébullition ; mais, à 180°, en contact avec six fois son poids de l'anhydride, elle se convertit en tri-acétate de cellulose (Schutzenberger). Avec deux fois son poids d'anhydride, d'autre part, on obtient un mélange d'acétates inférieurs, insoluble dans l'acide acétique glacial.

Le tri-acétate est franchement soluble dans l'acide. Les solutions en sont très visqueuses et se filtrent avec une extrême difficulté. Leur passage à travers le papier à filtre est facilité par une dilution dans le chloroforme et la benzine. L'acétate est soluble, comme le sont tous les esters de cellulose, dans la nitrobenzine. La cellulose régénérée des solu-

tions de thiocarbonate réagit directement, il convient de le noter, sur l'anhydride en passant graduellement en solution dans cet anhydride à son point d'ébullition. Le produit semble être le tétracétate. Les celluloses fibreuses de paille et d'alfa sont aussi partiellement acétylées dans ces conditions.

Une réaction de la cellulose normale du coton avec l'anhydride acétique, au point d'ébullition de ce dernier, est déterminée par l'addition de chlorure de zinc en proportion relativement minime (Franchimont); cette réaction est toutefois, probablement, le résultat d'une hydrolyse préalable de la cellulose. On a aussi trouvé que l'iode détermine cette réaction.

Quoi qu'il en soit, l'acétylation la plus caractéristique de la cellulose est la suivante : La cellulose régénérée du thiocarbonate est, après purification, mélangée avec la proportion moléculaire d'acétate de zinc ou de magnésium [$C^6H^{10}O^3 : Zn(O.C^2H^3O)^2$] en solution concentrée, le mélange est complètement desséché au bain-marie et, finalement, déshydraté à 103° . Il est ensuite humecté d'anhydride acétique, et l'on y ajoute du chlorure d'acétyle dans la proportion de $2.C^2H^3O.Cl$. Une réaction a lieu entre 30 et 50° , la masse se liquéfie, et l'on obtient la formation de tétracétate de cellulose. Le produit pur s'obtient à l'état de poudre volumineuse, opaque et blanche, formant dans l'acide acétique et le chloroforme des solutions de haute viscosité qui, évaporées en couches minces, laissent l'acétate sous forme de pellicule transparente et cohérente. En faisant bouillir ces pellicules dans une solution normale d'hydrate de sodium étendue d'un volume égal d'alcool, on résout l'ester en acide acétique (soluble à l'état d'acétate de sodium) et en cellulose (insoluble). La cellulose s'obtient sous forme de pellicule transparente et cohérente. Ceci est un critérium important d'un véritable acétate de cellulose, et le distingue

d'acétates de dérivés de poids moléculaire moindre; ces derniers donnent des pellicules friables qui se désagrègent plus ou moins, par saponification, et abandonnent une certaine proportion d'hydrates solubles de carbone, en réduisant l'oxyde de cuivre en solution alcaline.

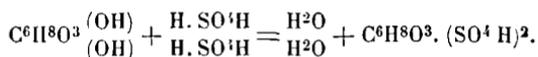
Applications techniques. — C'est seulement dans ces dernières années que l'on a préparé les acétates dans des proportions manufacturières. Leurs propriétés physiques ressemblent beaucoup à celles des nitrates, mais ils ne sont pas explosifs et résistent à une température de 200°. Ils semblent pourtant capables de remplacer les nitrates dans beaucoup de leurs applications utiles, en dehors des explosifs, et cela avec de très grands avantages quand les propriétés explosives ou de grande inflammabilité sont non seulement superflues mais nuisibles.

Benzoates de cellulose. — On obtient des esters contenant le radical acide benzoïque en faisant agir entre eux les celluloses alcalines et le chlorure de benzoïle en présence d'un excès de solution des hydrates alcalins.

a) **CELLULOSE MERCERISÉE.** — Les benzoates obtenus de la cellulose alcaline sous cette forme conservent la structure fibreuse de la cellulose primitive. On obtient un mélange de produits variant en compositions du mono- au di-benzoate.

b) **CELLULOSES ALCALINES SOLUBLES.** — La réaction de ces celluloses est de nature plus définie : on en purifie les produits par dissolution dans l'acide acétique glacial, on les sépare, au moyen d'une filtration, des résidus de cellulose inattaquée, et on les précipite de nouveau par l'eau. Ainsi isolés, les benzoates ont une composition voisine de $C^6H^8O^3 < \begin{matrix} O.C^7H^5O \\ O.C^7H^7O \end{matrix}$, c'est-à-dire du dibenzoate. Les benzoates n'ont été que peu étudiés et n'ont actuellement qu'un intérêt purement théorique.

Composés de cellulose et d'acide sulfurique. — La dissolution de la cellulose dans l'acide sulfurique concentré est accompagnée d'une combinaison que l'on peut formuler comme suit :



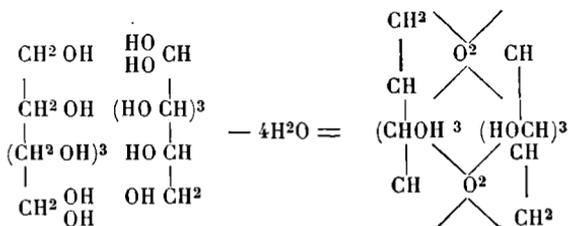
Le composé est décrit par Stern¹ — l'auteur des plus récentes publications à ce sujet — sous la désignation de « cellulose combinée avec l'acide disulfurique » ; mais il n'a pas été établi que ce composé soit un véritable dérivé de la cellulose. Il est plus que probable que la molécule primitive de cellulose se résout simultanément. On peut isoler le composé sous la forme de son sel de barium, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^3 (\text{SO}^4)^2\text{Ba}$, qui est insoluble dans l'alcool. La formation d'un dérivé de cette formule est la première phase d'un mode compliqué de résolution de la cellulose, qui peut, à plusieurs égards, ressembler à celui de la fécule par les agents hydrolytiques. Dans les deux cas le produit ultime est de la dextrose.

Constitution de la cellulose. — Ce que nous venons d'exposer au sujet de la cellulose typique, en tant qu'individualité chimique, est la base de tout ce que l'on peut dire connu de nous sur sa constitution moléculaire. Sa ressemblance avec la fécule consiste : 1° dans l'identité de la formule empirique $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$; et 2° dans la propriété des deux substances de se résoudre par hydrolyse ultime en groupes de dextrose, ce que l'on représente par une formule collective $n[\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5]$. Tandis, cependant, que l'action d'enzyme réduit la fécule d'une manière permettant de suivre exactement ses états d'hydrolyse, la cellulose a besoin d'un traitement énergique,

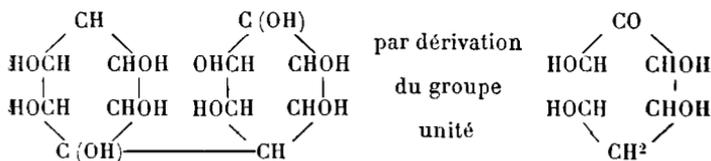
1. A.-L. Stern. *Journ. Chem. Soc.* 1895, I, 74-90.

parce que son hydrolyse se complique de réactions qui rendent impossible d'en graduer les changements.

Il est essentiel de donner une expression à ces différences fondamentales. La manière dont se comporte la féculé implique l'enchaînement des groupes aldose par l'intermédiaire du carbonyle typique d'oxygène; tandis que dans la cellulose nous pouvons très bien admettre un type de condensation de carbone à carbone. C'est ainsi que, pour former un polysaccharure du type féculé, les molécules de dextrose se condenseraient comme ci-dessous :



On pourrait, par contre, formuler la cellulose type :



et ce groupe unité généralise parfaitement les réactions de la cellulose, c'est-à-dire principalement : 1° la formation d'un tétracétate; 2° les réactions avec les alcalis auxquelles deux groupes OH prennent part. La réaction avec les acides nitrique et sulfurique, à laquelle prend part une proportion moindre de groupes OH que dans la réaction 1, s'explique par la fonction hautement « négative » des radicaux acides

qui se combinent et par les condensations qui, probablement, accompagnent les réactions en présence de ces acides.

Une tentative pour représenter avec plus de précision la constitution de la cellulose ne donnerait qu'une fausse impression. Dans la chimie systématique, une formule constitutionnelle se justifie par la synthèse du composé au moyen de composants de structure connue : ce critérium fait nécessairement défaut dans le cas de la cellulose, comme aussi dans celui de la fécule. Il en résulte que la synthèse des deux composés n'a guère été observée que dans la cellule vivante ou par son intermédiaire. On peut noter deux cas plus simples de synthèse de cellulose, dans lesquels sa formation a directement pour origine les sucres cristallisables.

1° Comme résultat d'un changement qui se produit « spontanément » dans le jus de betterave, il se forme une substance blanche insoluble qui se sépare en masses ou grumeaux : cette substance a tous les caractères de la cellulose. Après sa séparation, la solution donne avec l'acool un précipité gélatineux ressemblant aux hydrates de cellulose précédemment décrits ¹.

2° La « mère du vinaigre » prend une forme membraneuse et, soumise à l'examen microscopique, se montre nettement différente de la forme animale du *Bacterium aceti* ². Elle se compose, en réalité, de tiges bactériennes de 2 μ de longueur contenues dans une enveloppe membraneuse. Cette enveloppe a les propriétés et la composition de la cellulose. Une culture pure de cet organisme, placée dans des solutions de levulose, de mannitol et de dextrose, reproduit le phénomène en question, c'est-à-dire la bactérie enveloppée d'un « médium collecteur » de cellulose. La proportion de cellulose formée, comparativement à l'hydrate

1. E. Durin, *Comptes rendus*. LXXXII, p. 1078 ; LXXX, p. 128.

2. A.-J. Brown, *Journ. Chem. Soc.*, XLIX, p. 432.

de carbone qui disparaît, est à son maximum dans le cas de la levulose. La cellulose, donne cependant, quand on l'hydrolyse par l'acide sulfurique, un sucre dextrogyre. Ce fait tend à faire considérer l'oxygène de la cellulose comme étant de type ou fonction kétonique.

Jusqu'à présent nous nous sommes principalement occupés, dans l'esquisse que nous avons donnée de la chimie de la cellulose type, de ses groupes OH ; en somme, nous avons étudié le composé au seul point de vue de ses rapports avec l'eau. Comme cette substance joue un rôle d'une prépondérance énorme dans le monde végétal, ses rapports avec l'oxygène, c'est-à-dire avec les agents oxydants, en général, ont une importance égale, puisque la chimie de notre planète est évidemment une chimie « d'eau et d'oxygène ».

Nous notons, dans les deux sections qui suivent, les plus importantes des actions destructives déterminées par les agents oxydants et l'eau (hydrolyse).

Décomposition de la cellulose par les oxydants. — Nous avons déjà signalé que la cellulose possède une résistance relative à l'action des oxydants, et que la plupart des procédés d'isolation ou de purification (blanchiment) de la cellulose reposent, par contre, sur l'emploi des agents oxydants qui attaquent facilement les « impuretés » avec lesquelles elle est combinée ou mélangée, dans les matières fibreuses brutes. La cellulose résiste à l'action de ces agents oxydants et aussi, d'une manière très énergique, à l'action de l'oxygène atmosphérique. Cette inertie générale du composé caractérise le rôle unique qu'il joue dans le monde végétal et dans les arts.

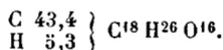
Il convient de noter, en outre, que cette grande résistance

à l'hydrolyse (alcaline) et à l'oxydation appartient seulement à la cellulose de coton et au groupe dont elle est le type, et qui comprend les celluloses du lin, de la ramie et du chanvre. Un grand nombre de celluloses, d'autre part, se distinguent par leur aptitude considérable aux réactions, due à la présence de groupes « libres » de CO, et sont en conséquence plus ou moins faciles à hydrolyser et à oxyder.

Les celluloses des pailles de céréales et de l'alfa sont de ce type et c'est de là que provient l'infériorité relative des papiers dans la composition desquels on les fait entrer¹.

D'autre part, nous avons maintenant à étudier les procédés d'oxydation auxquels la cellulose cède plus ou moins facilement.

A. — OXYDATION DANS DES SOLUTIONS ACIDES. — L'acide nitrique (poids spécifique 1,1 à 1,3) attaque la cellulose à 80-100°, lentement d'abord, puis plus rapidement, mais en tendant à une limite où l'action redevient très lente. Cette limite correspond à la formation d'un produit caractéristique d'oxydation, l'*oxycellulose*. Si cette substance, qui est blanche et floconneuse, est jetée sur un filtre et lavée à l'eau, elle se combine avec cette dernière pour former un hydrate gélatineux. Il est donc nécessaire de la laver rapidement avec de l'alcool étendu. Sa quantité s'élève à 30 0 0, environ, de la cellulose traitée, la majeure partie du reste s'oxydant complètement pour former des acides carbonique et oxalique. À l'analyse finale, elle donne les nombres suivants :



Elle se dissout dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique, et, si on verse la solution dans l'eau, le nitrate

1. *Journ. Chem. Soc.*, 1894, p. 472.

$C^{18}H^{23}O^{13}(AzO^3)^3$ se sépare à l'état de précipité blanc floconneux. Du petit nombre de groupes OH qui présentent une réaction avec l'acide nitrique, on peut conclure que le composé est un dérivé à la fois condensé et oxydé de la cellulose. Cette oxycellulose se dissout dans les alcalis en solution étendue, et, si on chauffe les solutions, il s'y développe une couleur jaune intense. Chauffée en présence de l'acide sulfurique concentré, l'oxycellulose prend une coloration rose semblable à celle de l'acide mucique. Le composé présente généralement une grande ressemblance avec le groupe pectique des hydrates de carbone colloïdes.

Les sous-produits de cette oxydation sont les acides carbonique et oxalique, avec les oxydes inférieurs de l'azote. La solution, quel que soit le moment où on l'examine, semble ne contenir que des traces des produits intermédiaires de l'oxydation de la cellulose. La réaction peut se diviser en deux phases : 1° la conversion de la cellulose en hydrocellulose, démontrée par sa réduction à l'état de poudre fine et floconneuse ; 2° l'oxydation de l'hydrocellulose.

Les oxycelluloses résultant de cette opération diffèrent de celles formées par l'action de CrO^3 (Voir plus loin), en ce qu'elles donnent seulement de petites quantités de furfurol (2 à 3 0/0) quand on les fait bouillir avec $HClAq$ (poids spécifique 1,06). Il convient aussi de noter que le carbone dépasse celui des oxycelluloses, qui donnent de grandes proportions de furfurol (p. 60). Ces points font supposer qu'il se produit, côte à côte avec l'oxydation, une combinaison des oxy-groupes négatifs avec les groupes plus basiques de molécules non attaquées, ce qui donne des dérivés de la nature des esters. La réaction peut même, certainement, être plus compliquée. Il est clair, d'après la composition du nitrate, que la proportion de groupes OH basiques est réduite à un minimum.

La réaction demande de nouvelles recherches systéma-

tiques, éclairées par notre connaissance plus complète de la constitution des hydrates de carbone plus simples, et des produits simples de leur oxydation.

2° *L'acide chromique* en solutions étendues attaque la cellulose avec une extrême lenteur; l'oxydation s'opère plus rapidement en présence d'acides minéraux, tout en étant encore très lente à des températures ordinaires. L'action est, par conséquent, facile à régler entre toutes limites que l'on peut désirer, l'oxydation étant naturellement, dans ce cas, en proportion directe de la quantité de CrO^3 présentée à la fibre. L'oxydation est accompagnée d'une désagrégation, et le produit insoluble est une cellulose oxydée, ou oxycellulose, dont la quantité et la composition présentent un rapport simple avec le degré d'oxydation auquel la cellulose est soumise. Ses propriétés sont semblables à celles de l'oxycellulose décrite ci-dessus. Elle se dissout dans un mélange dilué d'acides sulfurique et hydrochlorique (57 0/0 H^2SO^4 , 5,5 0 0 HCl), et la dissolution étendue et distillée avec HCl du poids spécifique de 1,06, se décompose avec formation de furfurol, $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}.\text{COH}$, et la proportion de cette aldéhyde est proportionnelle à l'état d'oxydation du produit.

C'est ce que démontrent les résultats ci-dessous d'observations :

Poids de cellulose.	CrO^3 employé.	Oxygène perdu.	Quantité de furfurol produite p. 100 d'oxycellulose
4,7.....	1,5.....	93,0.....	4,1
4,7.....	3,0.....	87,0.....	6,3
4,7.....	4,5.....	82,3.....	8,2 ¹

Le premier effet du traitement avec CrO^3 semble être une simple combinaison, à laquelle succède une réduction en Cr^2O^3 , et, pour pousser la désoxydation plus loin, il faut la présence d'un acide hydrolysant.

1. *Verl. Ber.*, XXVI. p. 212).

Les valeurs numériques de la réaction, semblent indiquer une minime destruction de la cellulose ; et, comme l'oxydation n'est pas accompagnée d'un dégagement de gaz (CO^2), nous pouvons admettre que la réaction consiste simplement en une oxydation avec fixation d'eau. Une certaine proportion des produits se dissout dans la solution acide, et une forte proportion du résidu insoluble (oxycellulose) est facilement attaquée et dissoute par les solutions alcalines. Le produit est donc, sans aucun doute, un mélange, et il serait difficile de concevoir qu'un agrégat tel que la cellulose puisse être également et simultanément attaqué.

La réaction est assez facile à modérer, pour qu'on puisse la regarder comme donnant une dissection réglée de la molécule de cellulose, elle constitue donc un sujet d'un attrait particulier, pour une recherche approfondie.

Les hydrates de carbone ayant un faible poids moléculaire sont semblablement oxydés par l'acide chromique, et le produit de leur oxydation se résout de même avec formation de furfurool.

Il est à noter avec la cellulose, comme avec les hydrates de carbone ayant un faible poids moléculaire, que l'oxydation dérange son équilibre au point de déterminer facilement une condensation de carbone. Ce fait a une signification physiologique et nous y reviendrons plus tard.

3° Parmi les autres oxydations acides, qui n'ont pas été particulièrement étudiées, nous pouvons mentionner l'action du Cl gazeux, en présence de l'eau, de l'acide hypochloreux, et des oxydes inférieurs de l'azote en présence de l'eau. Généralement le résultat de ces traitements est semblable : il se forme des produits insolubles, ayant les propriétés des oxycelluloses décrites ci-dessus, et des produits solubles qui sont des dérivés oxydés d'hydrates de carbone de faible poids moléculaire. Toutefois, ces produits s'obtiennent ordinairement en quantité relativement petite.

L'oxydation atmosphérique de la cellulose — si l'on pouvait prouver qu'elle ait lieu — tomberait dans cette catégorie puisque les surfaces de la cellulose se trouveraient normalement acides, dans des conditions ordinaires d'exposition. D'après la démonstration que nous fournit la condition du papier et des textiles du groupe lin, après des siècles d'exposition aux influences atmosphériques ordinaires, nous pouvons conclure que l'oxydation des celluloses normales, dans ces conditions, est extrêmement faible.

B. — OXYDATIONS DANS UNE SOLUTION ALCALINE. — 1° Les *hypochlorites*, en solution étendue ($< 10/0$) et à des températures ordinaires, n'ont qu'une faible action sur la cellulose, ceci est un fait de la plus haute importance technique, puisque l'hypochlorite de chaux (chlorure en poudre) est le moins cher de tous les composés oxydants solubles, et l'oxydant le plus efficace des impuretés colorées qui se trouvent dans les fibres brutes de cellulose, ou se forment comme produits de l'hydrolyse alcaline.

Tandis que les celluloses normales résistent à ces oxydations blanchissantes, il existe beaucoup de celluloses, très différentes de celles du type coton, qui sont éminemment oxydables, et, en même temps, susceptibles d'hydrolyse. Les « celluloses » de l'alfa et de la paille sont de ce genre (Voir p. 60), et il ne faut guère attendre que le blanchiment économique des pâtes à papier, préparées avec ces matières premières, puisse se poursuivre de la même manière que celui de la pâte de « chiffon » (coton et lin). On trouvera, dans un mémoire intitulé *Quelques considérations sur la chimie du blanchiment aux hypochlorites* (*Some Considerations in the Chemistry of Hypochlorite Bleaching*)¹, une étude des facteurs en jeu dans l'opération. Ces facteurs sont — en plus de la température et de la concentration de la solution blanchis-

1. *Journ. Soc. Chem. Ind*, 1830.

sante (Cl^2O) — la nature de la base unie à l'acide hypochloreux, et sa proportion par rapport à l'acide. Une connaissance de l'action de ces facteurs permettra au blanchisseur de se rendre maître d'une opération qui s'exécute ordinairement d'après une base tout à fait empirique.

La résistance de la cellulose à l'action de ces solutions a naturellement ses limites et, si on les dépasse, la substance de la fibre s'oxyde et se désagrège, ce qui a pour résultat la formation d'une oxycellulose. Ces effets se produisent rapidement sous l'action conjuguée des solutions d'hypochlorites et de l'acide carbonique. L'oxycellulose formée de cette manière acquérant la propriété d'une attraction sélective pour certaines matières colorantes — notablement les couleurs basiques de goudron de houille — sa présence dans un tissu blanchi se découvre facilement au moyen d'une simple opération de teinture consistant à immerger le tissu oxydé dans une solution étendue (0,5 à 2,0 0/0) d'une de ces matières colorantes, le bleu de méthylène, par exemple. On peut, de cette manière, diagnostiquer avec certitude une suroxydation locale, et il est possible de s'assurer des dommages provenant du blanchisseur, et d'en suivre souvent la trace grâce aux lumières fournies par cette épreuve de l'*oxycellulose*¹.

L'oxycellulose, ou fibre désagrégée résultant de ce procédé d'oxydation, ne diffère que peu, par sa composition empirique, de la cellulose elle-même, cela tient probablement à ce que les produits les plus fortement oxydés se dissolvent dans la solution de l'oxydant qui est naturellement basique. Ses réactions indiquent la présence de groupes CO libres, et elle subit facilement, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, une nouvelle oxydation qui s'accélère beaucoup à des températures dépassant 60°. Les groupes OH de cette oxycellulose ont aussi des réactions plus énergiques que

1. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1884.

elles de la cellulose primitive, on obtient des dérivés acétylés en faisant bouillir le produit avec de l'anhydride acétique.

Les faits relatifs à la conversion de la cellulose du coton en oxycellulose sous l'action du chlorure de chaux, ont été signalés, pour la première fois, par Georges Witz en 1883¹.

Depuis lors, beaucoup de mémoires ont été publiés au sujet de ce phénomène considéré à divers points de vue théoriques et pratiques. Parmi ces publications, nous pouvons citer : Schmidt, *Dingl. J.*, 250, 271; Franchimont, *Rec. Trav. Chim.*, 1883, 241; Nölting et Rosensthiel, *Bull. Rouen*, 1883, 170, 239; Nastjukow, *Bull. Mulhouse*, 1892, 493.

Il est probable, pour plusieurs raisons, que les produits oxydés obtenus de la cellulose par l'action des hypochlorites, de la manière décrite, sont des mélanges d'une ou plusieurs oxycelluloses avec des résidus de cellulose inoxydée. Des recherches plus récentes ont conduit à cette conclusion que le produit extrême de l'oxydation est une oxycellulose de la formule empirique $C^6H^{10}O^6$, qui est franchement soluble à froid dans des solutions alcalines étendues, ces recherches ont aussi montré que la cellulose oxydée par des solutions d'hypochlorites est un mélange variable de ce produit avec de l'hydrocellulose et de la cellulose inaltérée (Nastjukow).

L'oxydation drastique de la cellulose par les composés oxyhalogènes — c'est-à-dire au moyen d'un traitement par le chlore ou le brome en présence des hydrates alcalins — réduit complètement la molécule en produits de la plus grande simplicité. Avec le brome, c'est-à-dire l'hypobromite, on obtient une certaine quantité de bromoforme, on obtient aussi et l'on identifie, avec facilité, du tétrabromure de carbone².

2° *Permanganates*. — Les solutions neutres de permanga-

1. *Bull. Soc. Ind. Rouen*, X, p. 416: XI, p. 169.

2. Collie, *Journ. Chem. Soc.*, LXV, p. 262.

nates n'attaquent la cellulose qu'avec lenteur, et l'on peut, par conséquent, les employer utilement comme agents de blanchiment. La présence des alcalis détermine une oxydation plus drastique. Le degré d'oxydation dépend, naturellement, des conditions du traitement. Le compte rendu général que nous donnons ci-après d'une expérience particulière, et les résultats de cette expérience, montreront ses principaux caractères.

22 gr. 6 de cellulose, avec 400 centimètres cubes de solution de soude caustique, 50 grammes KMnO_4 ajoutés par petites portions successives ; température, 40 à 50°. Proportion de cellulose par rapport à l'oxygène oxydant, $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5$: 70.

Les produits principaux ont été :

α) Oxycellulose.....	10 ^{gr} ,3,	approximativement	50 0/0
β) Hydrates de carbone } oxydés, en solution. }	3 ^{gr} ,5,	»	16 »
γ) Acide oxalique.....	4 ^{gr} ,3,	»	20 »
δ) Acide carbonique, eau } et traces d'acides } volatils..... }	—	»	1½ »

α) L'oxycellulose se gélatinisait au lavage et était semblable au produit obtenu par l'action de l'acide nitrique.

β) Les hydrates de carbone oxydés et en solution avaient l'aspect du « caramel ». Le composé ou mélange était précipité par l'acétate basique de plomb, et isolé par décomposition du précipité au moyen du sulfure d'hydrogène ; après quoi on filtrait et évaporait. Une distillation, en présence d'acide hydrochlorique, donnait du furfurol en grandes quantités.

3° *Action finale des hydrates alcalins.* — Si on la fond à 200 — 300° C., avec deux ou trois fois son poids d'hydrates de sodium ou de potassium, la cellulose se décompose entièrement, en donnant pour produits caractéristiques du gaz

hydrogène et des acides acétique (20 à 30 0/0) et oxalique (30 à 50 0/0). La réaction suit généralement le même cours qu'avec les hydrates de carbone plus simples : une résolution de la cellulose en molécule de constitution semblables précède, sans doute, la résolution finale, qui paraît être une réaction exothermique ou explosive.

C. — RÉSOLUTION DESTRUCTIVE PAR L'ACTION DES FERMENTS.

— Ce groupe de décompositions de la cellulose a nécessairement une très grande étendue. Dans le monde « naturel » des organismes vivants, il va sans dire qu'il n'existe pas de structures permanentes, et quoiquela cellulose se distingue par sa permanence et sa résistance relatives aux actions désagrégantes de l'eau et de l'oxygène, la différenciation à cet égard n'est qu'une question de degré, et toutes les structures de cellulose sont sujettes à la loi ou nécessité de redistribution.

Les directions de redistribution sont principalement au nombre de trois, savoir : 1° Pendant que s'opère l'assimilation de la plante, une structure cellulosique est décomposée, réabsorbée pour fournir la matière alimentaire plastique, et élaborée de nouveau.

2° Les structures qui ont cessé de jouer un rôle dans l'organisation générale de la plante sont rejetées, puis exposées à l'état de matière « morte » au jeu des agents redistributeurs du monde naturel. Le « dépérissement » s'opère de différentes manières suivant les conditions auxquelles les structures sont exposées ; l'humus des terres, la tourbe, le lignite et toutes les sortes de houilles présentent différentes formes des produits résiduels solides du dépérissement des structures cellulosiques, le reste a été dissipé et rendu au fond général de matière en circulation, sous forme gazeuse — à l'état de CO_2 et de CH_4 .

3° Dans les procédés de nutrition animale, les plantes et les substances végétales sont, naturellement, les facteurs les plus importants. Dans le cours de la digestion animale, les

substances végétales sont attaquées par les liquides des voies alimentaires et se résolvent en éléments analogues et capables de satisfaire aux besoins des organes d'assimilation ; outre ces décompositions, dont le caractère est largement hydrolytique, on observe des résolutions plus fondamentales dans lesquelles les molécules d'hydrate de carbone se réduisent complètement, c'est-à-dire avec formation de produits gazeux.

Groupe cellulose. — Jusqu'à présent nous nous sommes principalement occupés d'un seul membre de la classe très nombreuse d'éléments de plantes compris sous le terme de « cellulose ». Tandis que les propriétés et caractéristiques de la cellulose de coton sont telles que cette substance peut être regardée comme la cellulose type, la différenciation de ce groupe, comme celle de tout autre groupe d'éléments des tissus, en conformité avec la variation fonctionnelle, comporte nécessairement une grande étendue de divergences.

Les celluloses du monde végétal, en tant qu'elles ont été étudiées au point de vue de leur constitution chimique, se groupent comme suit :

a) Celles de résistance maximum à l'action hydrolytique, et ne contenant pas de groupes CO directement actifs.

b) Celles de résistance moindre à l'action hydrolytique, et contenant des groupes CO actifs.

c) Celles de faible résistance à l'hydrolyse, c'est-à-dire plus ou moins solubles dans les solutions alcalines, et se résolvant avec facilité sous l'action des acides, avec formation d'hydrates de carbone de faible poids moléculaire.

GROUPE a. — En sus de la cellulose typique de coton — qui est, il est bon de le noter, un duvet de graine — on peut comprendre dans ce groupe les celluloses fibreuses suivantes, qui constituent l'écorce de plantes exogènes à floraison annuelle : savoir, les celluloses du *Lin* (*Linum usit.*), du

Chanvre (*Cannabis sativa*), de la *Ramie* (*Rhea et Boehmeria species*) et celles de plantes moins connues, et telles que la *Marsdenia tenacissima*, le *Calotropis (gigantea)*, le *Chanvre de la Sonde* (*Crotalaria juncea*).

Comme dans le cas du coton, les celluloses des fibres sont considérées sous forme de résidus blancs (ou blanchis) et purifiés, résultant du traitement des matières premières par des procédés d'hydrolyse alcaline et d'oxydation d'un caractère plus ou moins énergique. Pour la purification des celluloses dans le laboratoire, les méthodes habituellement pratiquées consistent : 1° en une hydrolyse alcaline, c'est-à-dire un traitement au moyen de solutions bouillantes d'hydrate, de carbonate ou de sulfite de sodium ; 2° une exposition à la vapeur de brome ou de chlore gazeux ; ou, quand l'oxydation seule suffit pour l'élimination des « impuretés », à des solutions d'hypochlorites ou de permanganates (suivies dans le dernier cas d'un traitement par l'acide sulfureux, pour enlever l' MnO_2 déposé sur la substance fibreuse) ; 3° une répétition de 1° pour enlever les produits rendus solubles par 2°.

Les celluloses de ce groupe, ainsi purifiées, peuvent être considérées comme chimiquement identiques à la cellulose de coton, les recherches n'ayant pu, jusqu'à présent, aboutir à les différencier. Il convient de noter, cependant, que les divers membres du groupe présentent des caractéristiques morphologiques distinctes, et diffèrent aussi par leurs propriétés extérieures, telles que le lustre et le « toucher ». Ces propriétés se rattachent aux différences dans les détails de structure, mais sont, sans aucun doute, dues en partie à des différences de substance. Toutefois, nous n'avons jusqu'à présent aucune connaissance de la constitution approximative de ces substances, et ne pouvons, par conséquent, rien dire des causes de différence à cet égard.

D'autre part, l'identité essentielle de ces celluloses est

établie eu égard à leur composition ultime et en raison des propriétés et réactions suivantes :

1° Résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation, et autres caractéristiques négatives, indiquant une faible tendance des groupes CO et OH à donner des réactions;

2° Les rapports avec les dissolvants spéciaux précédemment décrits, y compris la réaction de thiocarbonate ;

3° Formation d'esters, nitrates, acétates, benzoates.

D'après ce qui précède, il suffit, dans la pratique générale du laboratoire, d'examiner la cellulose au point de vue de sa composition ultime, de sa résistance à l'hydrolyse alcaline, de la manière dont elle se comporte avec les dissolvants, et de ses réactions avec l'acide sulfurique (solution sans noircissement) et un mélange nitrant (H^2SO^4 et $HAzO^3$) ; la nitration s'opère sans oxydation et donne une quantité plus considérable de produit, 160 à 180 0/0, suivant les conditions.

GRUPE *b.* — Ces celluloses diffèrent de celles du premier groupe : 1° par leur composition ultime, la proportion d'oxygène étant plus élevée; 2° par la présence de groupes CO actifs; 3° dans certains cas, par la présence du groupe $O.CH^3$.

Les caractéristiques générales du groupe sont celles des *oxycelluloses*. Il a été montré récemment que ces dérivés oxydés des celluloses normales sont, en outre, caractérisés par la propriété de donner du *furfurol* comme produit d'hydrolyse acide (HCl). La proportion de cette aldéhyde est, dans certains cas, augmentée par un traitement préalable de l'oxycellulose, au moyen d'un réactif préparé en saturant de l'acide sulfurique, à 1,53 0,0 de poids spécifique, avec du gaz HCl. L'oxycellulose se dissout dans ce réactif, et si, après avoir étendu la solution au moyen d'acide HCl, d'un poids spécifique de 1,06, on la distille, on obtient des maximums de rendement en furfurol, ce rendement est une mesure indirecte de l'accroissement de la proportion d'oxy-

gène au-delà de celle qui correspond à la formule $C^6H^{10}O^5$.

Les celluloses de cette classe sont beaucoup plus largement distribuées dans le monde végétal que celles du type coton ; elles semblent, d'après de récentes observations, constituer la masse principale des tissus fondamentaux des plantes à fleurs, qui les contiennent ordinairement à l'état de mélange intime ou de combinaison avec d'autres groupes plus ou moins alliés par leurs caractéristiques générales. Il semble, d'après l'examen des travaux de différents chercheurs, au sujet de la cellulose, que les recherches se sont surtout bornées aux celluloses fibreuses, et plus particulièrement à celles qui reçoivent des applications industrielles étendues. Le temps est venu, cependant, d'opérer des recherches systématiques devenues bien nécessaires, pour établir au moins une classification préliminaire des celluloses cellulaires, basée sur leur constitution chimique. Cette constitution, considérée sous ses rapports avec la fonction physiologique, est un sujet attrayant de recherche, et c'est dans la cellule végétale, où les opérations synthétiques sont prédominantes, que nous devons nous attendre à trouver les fondements d'une « nouvelle chimie », qui devra étudier avec précision les relations de la matière avec la vie.

Il convient de noter que la différence entre beaucoup de ces celluloses et le coton typique, eu égard à la composition empirique, n'est que légère. Il paraît, d'autre part, qu'il existe des différences de constitution plus importantes. C'est ainsi que la cellulose du bois de pin, dissoute dans l'acide sulfurique, si la solution est étendue et soumise à l'ébullition, puis traitée en vue d'isoler des hydrates de carbone cristallisables, ne donne ces derniers (c'est-à-dire de la dextrose) qu'en petites proportions ¹.

L'investigation s'est arrêtée court à ce résultat négatif. Il

1. Lindsey et Tollens, *Lieb. Ann.*, p. 267, 370.

serait donc intéressant d'isoler les produits formés dans la réaction avec l'acide sulfurique concentré, de manière à les caractériser, au moins généralement. Jusqu'à ce que cela soit fait, ou que l'on ait réalisé en détail quelque autre méthode de résolution approximative, nous pouvons seulement dire que la constitution de ces celluloses est, à certains points de vue importants, radicalement différente de celle de la cellulose type.

On trouvera, dans les *Berl. Ber.*, 1893, un compte rendu de recherches récentes sur ces celluloses, et ce sujet a été traité plus spécialement dans la même publication, en 1894 et dans le *Journ. Chem. Soc.*, 1894 (C. Smith).

Parmi les oxycelluloses naturelles de ce groupe, les suivantes ont été particulièrement étudiées :

1° *Celluloses provenant des bois et des tissus lignifiés, en général.* — Les tissus lignifiés sont faits de celluloses composées, que nous décrirons plus tard (Voir *Ligno-celluloses*, p. 64), et dont on peut isoler les celluloses au moyen de traitements variés qui, tous, dépendent de l'aptitude relative aux réactions des éléments non-cellulose, ainsi qu'on les désigne, qui en combinaison avec les celluloses, produisent la cellulose composée, la ligno-cellulose ou la substance du bois. Ces éléments, autres que la cellulose, sont faciles à attaquer et à convertir en dérivés solubles, et il existe plusieurs procédés industriels pour préparer des celluloses (pâte à papier) avec des matières premières de cette classe, procédés qui dépendent de la conversion directe des éléments non-cellulose en composés solubles, tels que ceux mentionnés ci-dessus. Les celluloses isolées présentent les caractéristiques générales qui suivent ¹ :

Composition élémentaire { C 42,8 à 43,8 0/0
 H 3,6 à 3,9 »

Rendement en furfurol, par solution et hydrolyse (HCl), 2 à 6 0 0.

1. *Berl. Ber.*, XXVII, p. 161.

Réactions avec les sels de phénylhydrazine et le magenta décoloré par l'acide sulfureux, indiquant la présence de groupes CO actifs. Ces celluloses sont nécessairement moins résistantes à l'oxydation et à l'hydrolyse, mais montrent à tous autres égards une ressemblance générale complète avec la cellulose normale du coton.

2° *Celluloses provenant des pailles de céréales, de l'alfa, etc.* — On isole ces celluloses de la tige à maturité ou chaume, par digestion dans une lessive alcaline à des températures élevées. Elles ont aussi une importance industrielle considérable, car on les emploie largement dans la fabrication des sortes à bon marché de papiers d'écriture et d'impression.

Des recherches récentes ont montré que ces celluloses diffèrent considérablement de la cellulose normale, et sont, en réalité, des oxycelluloses prononcées. Voici les caractéristiques qui les distinguent :

Composition ultime, après traitement par l'acide hydrofluorique, pour éliminer les éléments siliceux des cendres :

	Cellulose de paille d'avoine.		Cellulose d'alfa.	
	(1)	2)	(1)	(2)
C	42,4	42,4	41,78	41,02
H	5,8	5,8	5,42	5,82

Production du furfurool par solution et hydrolyse (HCl) :

Cellulose de paille d'avoine.	Cellulose d'alfa.
12,5	12,2

Réactions. — En sus de celles avec la solution de Fehling, les sels de phénylhydrazine, et le magenta décoloré par l'acide sulfureux indiquant la présence de groupes CO actifs, les celluloses donnent une coloration rose, quand on les fait

bouillir avec des solutions de sels d'aniline. Cette réaction sert à identifier leur présence dans les papiers, et, d'après l'intensité de la coloration, il est possible d'estimer approximativement leur proportion en centièmes.

Des recherches ont aussi établi les points suivants eu égard à l'oxydation et à la désoxydation de ces oxycelluloses.

Elles s'oxydent graduellement à l'air sec, à la température de l'étuve à eau, en subissant une décoloration; tandis que le rendement en furfurool par hydrolyse présente un accroissement progressif. Elles sont, d'autre part, désoxydées par les agents réducteurs neutres et alcalins. C'est ainsi qu'après une exposition prolongée à des solutions d'hypo-sulfite zinc-sodium, préparées en faisant agir du zinc en poudre sur de l'hypo-sulfite de sodium, le rendement en furfurool — qui est une mesure du degré d'oxydation — a été réduit, dans le cas de la cellulose d'alfa, de 12,6 à 8,9 0/0.

On obtient encore un surcroît de désoxydation en dissolvant ces oxycelluloses à l'état de thiocarbonate, dont on régénère la cellulose en chauffant la solution à 80 ou 100°. La cellulose régénérée se rapproche de la cellulose normale, puisqu'elle fournit seulement, à l'hydrolyse, 2 0/0 de furfurool. Il est bon de noter, cependant, que la cellulose d'alfa, de même que toutes les celluloses de ce groupe, s'hydrolyse partiellement, sous l'influence de ce traitement, en donnant des dérivés solubles; pendant que la proportion de cellulose régénérée s'élève à 80 0/0 du poids primitif dissous. Les parties solubles donnent, à l'hydrolyse, une proportion de furfurool qui s'est élevée (dans une expérience typique) à 4,0 0/0 du poids primitif.

Les celluloses de ce groupe forment, dans l'acide sulfurique concentré, des solutions de couleur foncée. Par dilution et ébullition, elles se résolvent en hydrates de carbone de faible poids moléculaire; il paraît se former inva-

riablement de la dextrose, et aussi, dans beaucoup de cas, de la mannose; bien que l'on n'ait obtenu, jusqu'à présent, que de faibles proportions de ces deux hydrates de carbone.

GROUPE c. — Ce groupe comprend la classe hétérogène des celluloses non fibreuses que nous avons définies comme celles de faible résistance à l'hydrolyse, parce que l'ébullition en présence des acides étendus les résout facilement, et qu'elles sont, en outre, plus ou moins solubles dans les solutions alcalines étendues. Ce groupe n'a été que peu étudié et l'on ne peut, conséquemment, le caractériser qu'en général.

Des recherches physiologiques ont montré qu'il existe un grand nombre de « celluloses » cellulaires, ainsi qualifiées pour les distinguer des celluloses fibreuses, qui sont aisément détruites (hydrolysées) par l'action des enzymes dans la plante elle-même, par suite d'un incident normal ou anormal de la végétation. C'est ainsi que, dans la germination des graines féculentes, les parois (cellulose) des cellules qui contiennent la fécule sont détruites, préalablement à l'attaque des granules de fécule eux-mêmes, pour former la nourriture nécessaire à l'embryon. Dans une étude approfondie de la germination de l'orge, Brown et Morris ont beaucoup élucidé ce point particulier, et s'expriment, à ce sujet, dans les termes suivants : « Un fait de la plus haute importance physiologique est que la dissolution de la paroi de cellule *précède* invariablement celle du contenu de cette cellule, pendant la destruction de l'endosperme, et ce fait a été étrangement négligé par la plupart des chimistes. »

Une dissolution semblable, mais anormale, de la paroi des cellules est celle qui se présente lors des attaques des organismes parasitiques sur les tissus qu'ils envahissent.

Ces procédés sont bien connus des physiologistes qui, cependant, regardent généralement les termes « paroi de cellule » et « cellulose » comme identiques en somme. La

différenciation chimique des substances qui comprennent les parois de cellule est, d'autre part, un champ d'étude entièrement nouveau; mais, bien que les recherches n'aient pas été poussées très loin, les résultats sont suffisants pour montrer que les celluloses de cet ordre sont énormément diversifiées. Les variations déjà révélées sont : 1° celles des hydrates de carbone donnés par l'hydrolyse ultime, et 2° celles de configuration ou condensation moléculaire. Nous avons déjà vu que les celluloses du groupe coton *a* donnent de la dextrose comme produit ultime d'hydrolyse; celles du groupe *b* donnent, outre la dextrose, de la mannose et probablement d'autres corps; et le groupe dont nous nous occupons actuellement fournit, en outre, de la GALACTOSE et les pentoses xylose et arabinose. Nous pouvons citer quelques exemples. C'est ainsi que l'on a obtenu la galactose comme produit d'hydrolyse de la paroi des cellules des graines de *Lupinus luteus*, *Soja hispida*, *Coffea arabica*, *Pisum sativum*, *Cocos nucifera*, *Phœnix dactylifera*, etc. La MANNOSE s'obtient en quantité relativement grande de la noix de « Coroso » (noix d'ivoire), et d'un très grand nombre d'autres graines; et l'on trouve les PENTOSES dans les graines des céréales et des légumineuses. Il semble donc, généralement, qu'un grand nombre d'éléments de plantes, dénommés « cellulose » par les physiologistes, n'ont guère plus de titres que la fécule à être considérés comme tels. Cependant les ressemblances extérieures comptent pour quelque chose, du moins au début d'une classification, et il peut convenir de grouper des substances du type que nous considérons avec les celluloses; nous proposerons toutefois de leur appliquer les termes de PSEUDO-CELLULOSES ou d'HÉMICELLULOSES, comme E. Schulze l'a proposé. Notre groupe *c* de pseudo-celluloses peut donc se définir comme composé de substances ayant une grande ressemblance d'aspect avec les véritables celluloses, mais qui se résolvent facilement en hydrates de carbone simples, sous

l'action hydrolytique des enzymes, ou celle des acides et alcalis dilués.

Celluloses composées. — En traitant des celluloses isolées, nous avons montré que les procédés servant à les isoler ou à les purifier sont basés sur l'aptitude relative aux réactions des composés avec lesquels les celluloses sont combinées ou mélangées, dans les produits bruts ou naturels de la vie végétale. Ces formes naturelles de cellulose sont naturellement très nombreuses. Si l'on se rappelle la variété infinie du monde végétal, les différences sans fin de forme et de substance des tissus de plantes, on peut présumer que la classification chimique de ces produits présenterait des complications extraordinaires.

Les recherches ont cependant montré, et continuent à montrer, que cette grande diversité de substance, telle que la révèle l'analyse approximative, est fondée sur une base chimique relativement simple. On peut, effectivement, classer *grosso modo* les composés qui constituent le tissu fondamental des végétaux, en trois types principaux de différenciation de la paroi des cellules, reconnus depuis longtemps par les physiologistes, savoir la *lignification*, la *subérisation* et la conversion en *mucilage*. Cela revient à dire qu'en outre des celluloses proprement dites et des hémi ou pseudo-celluloses, — que l'on peut définir comme des polyanhydrides des hydrates normaux de carbone, Ckétoses et aldoses — il existe trois types principaux de celluloses composées, dans lesquels les celluloses, ainsi que nous l'avons indiqué, se trouvent en combinaison avec d'autres groupes, comme suit :

LIGNOCELLULOSES. — La substance des cellules et fibres lignifiées, notamment les bois dont l'élément *non cellulose* caractéristique est un dérivé hexène R.

PECTOCELLULOSES et MUCCOCELLULOSES. — Comprenant une importante série d'éléments de tissus, dont les parties

non-cellulose sont des formes colloïdales des hydrocarbonates, ou des dérivés étroitement alliés, que les traitements hydrolytiques convertissent aisément en dérivés solubles de poids moléculaire inférieur, et appartenant à la série des composés pectiques ou hexoses, etc.

ADIPOCELLULOSES et CUTOCELLULOSES. — La substance des tissus cuticulaires et subérisés dans lesquels la cellulose est associée à des corps gras et cireux, de poids moléculaire élevé.

Le premier des groupes ci-dessus, est le seul qui ait quelque intérêt direct pour le fabricant de papier. Les ligno-celluloses, TELLES QUELLES, composent, sous forme de fibre de jute et de pâtes, « mécaniques », certaines classes de papiers; les éléments pectiques et cuticulaires des matières premières fibreuses sont presque entièrement éliminés par les méthodes chimiques et mécaniques de traitement de ces matières, ayant pour but d'en séparer et préparer les fibres réellement propres à la fabrication du papier.

LIGNOCELLULOSES. — Comme prototype chimique de la substance des tissus lignifiés, nous choisissons la fibre du jute. Cette fibre est le tissu cortical isolé de plantes de l'espèce *Corchorus* (ordre des *Tiliacées*), ces plantes, annuelles et de croissance rapide, atteignent une hauteur de 3^m,00 à 3^m,70 dans le peu de mois nécessaires à leur maturation sous le climat des Indes. La fibre textile, ou écorce, s'obtient en longs rubans. Elle est d'une couleur brune variant jusqu'au gris argent dans les belles sortes.

LA SUBSTANCE FIBREUSE du jute diffère d'une manière frappante des celluloses, tant par sa composition que par ses réactions. Sa composition ultime est représentée par les nombres suivants, en centièmes :

C.....	46,0 à 47,0	Calc. pour C ¹² H ¹⁸ O ⁹ .
H.....	6,1 à 5,8	47,0
O.....	47,9 à 47,2	6,0
		47,0

CROSS ET BEVAN. — Papier. 5

Les nombres ci-dessus sont calculés pour la substance sèche et exempte de cendres. Séchée à l'air, la fibre contient en moyenne 10 0/0 d'humidité; la quantité normale de cendre s'élève, dans l'agrégat, à 1,0 0 0 environ.

Réactions. — La fibre du jute diffère des celluloses par les réactions caractéristiques suivantes. Avec des solutions de *sels d'aniline* (et d'autres bases du goudron de houille); elle donne une coloration jaune foncé. Avec du *phloroglucinol* dissous dans l'acide hydrochlorique (1,06 de poids spécifique), elle donne une coloration rose : la solution rouge de ferrocyanure ferrique est réduite avec production de « bleu de Prusse » qui se dépose dans la substance de la fibre; une solution de magenta décolorée par l'acide sulfureux teint la fibre en couleur magenta foncée, réaction caractéristique des aldéhydes et des cétones. La fibre de jute se teint aussi directement au moyen d'un grand nombre de couleurs du goudron de houille.

Mais la plus caractéristique de ses réactions est celle d'une combinaison directe avec les éléments halogènes, et notamment le chlore. La combinaison est accompagnée d'un changement de la couleur qui atteint le jaune vif; le chlorure jaune de quinone (Voir plus loin) est dissous par une solution de sulfite de sodium, avec développement de coloration rouge magenta.

Cette réaction, qui sert à identifier qualitativement la lignocellulose, est aussi de celles qui s'opèrent en proportions quantitatives définies. Elle procure, en outre, quand on l'applique de cette manière, une séparation exacte de la cellulose en ses groupes constituants, savoir : 1° la *lignone* (cétone) qui se combine avec le chlore et peut ensuite se dissoudre dans une solution de sulfite de sodium, en laissant : 2° les éléments *cellulose* de la substance de la fibre, qui ont les propriétés des celluloses d'un groupe (2) de la classification de la page 60.

En raison de son importance critique, nous décrirons en détail le procédé de traitement de la lignocellulose du jute par le chlore. La fibre est préparée au moyen d'un traitement préliminaire par une solution bouillante d'hydrate de sodium (1 0/0 NaOH). Elle est ensuite bien lavée et pressée de façon qu'elle ne retienne pas plus de son poids d'eau. Dans cette condition elle est exposée pendant une heure à une atmosphère de chlore gazeux lavé. La fibre complètement pénétrée par le chlore est lavée pour enlever l'acide hydrochlorique formé dans la réaction, et transférée dans une solution de sulfite (1 à 2 0/0 Na²SO³) dans laquelle on la fait bouillir. Pour compléter l'isolation de la cellulose, on rend la solution alcaline au moyen d'hydrate de sodium (0,2 0/0 NaOH), après quoi l'ébullition est continuée pendant deux à trois minutes. La matière fibreuse est jetée sur un filtre en étoffe et complètement lavée. Le résidu est la cellulose presque pure, et l'élimination complète des composants *non-cellulose* de la fibre primitive est démontrée par l'absence de réaction, en présence des divers réactifs précédemment cités.

Voici quelques données quantitatives importantes. Le dérivé chloré de couleur jaune à la formule empirique C¹⁹H¹⁸Cl⁴O⁹; pour le former, la substance de la fibre (purifiée et préparée par l'ébullition avec l'alcali) prend 8 0/0 de son poids en *combinaison*; en même temps qu'une quantité égale va former de l'acide hydrochlorique. La proportion de cellulose obtenue est approximativement 80 0/0. Cette cellulose est un mélange de cellulose α ressemblant à la cellulose normale du coton, et de cellulose β , qui fournit du furfurool et résiste beaucoup moins aux traitements hydrolytiques, tant acides qu'alcalins. Dans d'autres procédés d'attaque de la fibre pour l'isolation de la cellulose, cette dernière est hydrolysée et dissoute, et le rendement tombe à 62 ou 66 0/0.

Le brome agit de la même manière, mais son action est

relativement lente et incomplète. C'est ainsi que la fibre préparée par ébullition dans les alcalis étendus, et submergée dans l'eau saturée de brome exige plusieurs heures, à la température ordinaire, pour que sa substance se combine avec un maximum de proportion de l'halogène. Le produit bromé est de même attaqué et dissous par des solutions alcalines ; mais on reconnaît la nécessité de répéter une ou deux fois le traitement avant que l'isolation de la cellulose soit complète. Dans certains cas, cependant, la méthode est utile comme procédé alternatif d'isolement et d'estimation de la cellulose, non seulement dans le jute, mais dans d'autres matières fibreuses.

L'iode est absorbé de ses solutions aqueuses par la ligno-cellulose, et les solutions se colorent en brun foncé. L'absorption est constante, dans des conditions constantes de traitement, et l'on a établi, comme résultat de recherches quantitatives, que dans la digestion de la substance de la fibre à 18° C., avec 20 fois son poids de solution d'iode à $\frac{N}{40}$ (dans l'iodure de potassium) l'absorption est constante à 12,9 ou 13,3 0/0.

Il ne se forme cependant pas de composé défini, et l'halogène est facilement éliminé par des dissolvants.

Si nous traitons, en particulier, de ces réactions avec les halogènes c'est qu'elles caractérisent spécifiquement la lignone ou le groupe non-cellulose, dont la présence en combinaison avec la cellulose est le trait distinctif de cette classe de celluloses composées. Le groupe lignone est nettement différencié des hydrates de carbone par ses réactions qui sont celles d'un composé non saturé. L'étude du dérivé chloré a établi qu'il est un *chlorure de quinone* et l'a rapporté au phénol pyrogallol trihydrique, parcequ'il cède du trichloropyrogallol par réduction. La présence de groupes méthoxyles (O.CH³),

et l'absence de groupes hydroxyles (OH) réactifs, sont des caractéristiques subordonnées des composés de lignone. On doit noter que l'union de la cellulose et de la lignone, pour former le composé ligno-cellulose, est très intime, et dans plusieurs réactions caractéristiques, tant de décomposition que de synthèse, la ligno-cellulose se comporte comme un composé homogène. Nous pouvons, parmi les réactions de ce genre, citer plus particulièrement, d'une part, les effets des agents hydrolytiques, dans des conditions ordinaires, et les réactions de « nitration » et « d'acétylation » d'autre part. La nature, très favorable aux réactions, du groupe lignone l'expose, d'ailleurs, à une attaque sélective non seulement par les halogènes, ainsi que nous l'avons décrit, mais aussi par l'acide nitrique étendu, à des températures de 50° et au dessus, et par l'acide sulfureux et les bisulfites à des températures élevées, le tout ayant pour conséquence l'isolation de la cellulose qui est plus résistante.

Nous devons noter brièvement ici les rapports de structure qui existent entre la cellulose du jute et la fibre de cette plante. La cellulose s'obtient sous forme de fibres ou cellules d'écorce, isolées, ultimes, de longueur minimale (2 millimètres); tandis que la fibre du jute se présente en rubans évidemment longs. Ces derniers sont toutefois, en réalité, composés, et leur section transversale examinée sous le microscope révèle de nombreuses unités cellulaires très voisines les unes des autres. Il semblerait donc que ces faisceaux de fibres doivent leur cohésion à l'élément *lignone*, et de là vient le terme de « *substance incrustante et intercellulaire* », par lequel on le désigne souvent. Cette vue est en désaccord avec l'homogénéité chimique indubitable de la substance de la fibre; aussi l'étudiant doit-il éviter toute compréhension, aussi imparfaite d'une ligno-cellulose que celle d'une cellulose pure « recouverte » ou « incrustée » de ses composants lignone ou non-cellulose.

Nous ne ferons qu'une brève mention des autres traits de la chimie concernant la lignocellulose typique.

Action des dissolvants de la cellulose. — La lignocellulose est attaquée et dissoute, de même que les celluloses, par le chlorure de zinc en solution concentrée, soit dans l'eau, soit dans l'acide hydrochlorique, ainsi que par les solutions d'ammonium de cuivre. La solution est accompagnée d'une hydrolyse plus ou moins grande suivant les conditions et la durée de l'action: la récupération de la lignose par précipitation des solutions est donc incomplète. Les groupes lignone se trouvent en fractions tant solubles qu'insolubles.

Action des agents hydrolytiques. — 1° *Les solutions alcalines*, à des températures de 60 à 100°, attaquent la lignocellulose dans son ensemble, en dissolvant une proportion de la substance de la fibre variant de 10 à 25 0/0, suivant la nature de l'alcali, la concentration de la solution, sa température et la durée de son action. Avec une solution de soude caustique (de 3 0/0 Na^2O) à des températures élevées (150 à 170°), la lignone et les groupes de cellulose β sont attaqués sélectivement, en même temps que s'opère l'isolement d'une cellulose ayant une composition voisine de celle des celluloses normales.

Les solutions concentrées de soude caustique (12 à 25 0/0 Na^2O) déterminent à froid une action « mercerisante », accompagnée d'un changement remarquable d'aspect, dû à une résolution partielle des faisceaux de fibres, et au grossissement des fibres individuelles. Ces effets d'hydratation sont accompagnés d'une conversion partielle en dérivés solubles (10 à 15 0/0), mais il n'y a pas de changement essentiel dans la composition de la lignocellulose.

2° *Acides.* — Les acides « minéraux » étendus, tels que HCl et H^2SO^4 de force demi-normale désagrègent rapide-

ment la fibre à des températures excédant 60°. Quand l'action continue, la fibre prend une couleur rouge acajou et se réduit en masse de fragments cassant, rudes au toucher. La solution acide acquiert une couleur jaune rougeâtre et sent fortement l'acide acétique : cet acide se produit, en effet, en certaine quantité. Les groupes de la lignocellulose qui donnent du furfurole cèdent plus facilement à ces actions, et, si l'on fait digérer la lignocellulose avec 1 0/0 d'acide sulfurique à 3 atmosphères de pression, ils sont entièrement hydrolysés et dissous. Le résidu fibreux insoluble donne les réactions caractéristiques de la fibre originelle, c'est-à-dire que les caractères essentiels de son constituant lignone ne sont pas changés.

L'acide nitrique étendu, à 50 ou 60°, a une action spécifique et sélective sur le groupe lignone ; il en forme des nitrosokétones solubles et colorés en jaune, en même temps la cellulose β est hydrolysée, et finalement la cellulose α est isolée. Cette réaction qui est caractéristique, a été étudiée avec une attention particulière sur le groupe de lignocellulose précité, celui des bois durs ¹.

Réaction de sulfocarbonate. — L'action conjuguée et simultanée du bisulfure de carbone et des hydrates alcalins, tels que des solutions de 15 à 20 0/0 NaOH ne produit qu'une conversion partielle des constituants de la fibre en sulfocarbonates, la proportion qui passe en réalité en solution, lors d'un traitement subséquent par l'eau, variant de 25 à 50 0/0 suivant les conditions de traitement. La réaction est remarquable pour le degré extrême d'hydratation et de gélatinisation de la partie qui ne se dissout pas en réalité : à l'état de gonflement et de gélatinisation, on a observé qu'elle occupe

1. E. C. C. Baly et J. C. Chorley, *Berl. Ber.*, 195, 922.

100 fois son volume primitif. Dans cette réaction, c'est le groupe que nous avons désigné sous le nom de cellulose β qui cède le plus facilement et, en réalité, il se dissout. Le résidu non dissous réagit avec le chlore comme le fait la lignocellulose originelle.

Composés avec radicaux acides. — *Esters.* — Parmi ces composés, les nitrates ont seuls une composition assez définie pour pouvoir être considérés comme dérivés de la lignocellulose parfaite.

Les nitrates s'obtiennent au moyen d'une courte exposition à l'action du mélange acide ($\text{HAzO}^3 + \text{H}^2\text{SO}^4$); si l'acide nitrique concentré est employé seul, il survient une oxydation rapide et destructive. Le plus fort rendement de nitrate que l'on puisse obtenir a été déterminé à 145 0/0 de la lignocellulose originelle : cet accroissement de poids correspondrait à la production d'un trinitrate de la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{O}^6 \cdot (\text{AzO}^3)^3$. Le pourcentage d'azote dans les produits est de 11,8 à 12,2, et cela indique la production d'un tétranitrate. Cette différence est attribuée à des réactions secondaires — avec production et élimination de molécules d'eau. Les nitrates ont une couleur jaune brillant et leur composition est homogène, car une dissolution fractionnée ne les résout pas, comme elle le ferait s'ils étaient des mélanges de nitrates de cellulose, avec des dérivés du groupe lignone. Par leurs propriétés explosives et la manière dont ils se comportent en présence des dissolvants, ils ressemblent beaucoup aux nitrates de cellulose.

On a obtenu, avec d'autres radicaux acides, des composés tels que des acétates et des benzoates, mais ils ont un caractère mal défini.

Action des agents oxydants. — Comme composés « non saturés », c'est-à-dire contenant des groupes non saturés,

les lignocelluloses sont relativement avides d'oxygène. Aussi est-il évident que les groupes de lignone cèdent plus facilement aux actions de ce genre que les constituants cellulose de la fibre. C'est ainsi que l'action de l'acide chromique, en solution étendue et en présence d'acide sulfurique, peut éliminer entièrement les premiers. Toutefois, les oxydations les plus importantes sont celles des agents « normaux » de blanchiment — les permanganates et les hypochlorites. En réglant avec soin les opérations, il est possible, au moyen de ces réactifs, de blanchir la fibre du jute jusqu'à un point très élevé, sans cependant arriver au blanc pur d'une cellulose. La *lignocellulose* est essentiellement un composé coloré et, en essayant de dépasser la limite que sa nature nous impose, nous ne faisons qu'éliminer les groupes lignone et la rapprocher de l'état de cellulose. Cela implique une perte de poids, et pour les raisons données ci-dessus, une perte de résistance par suite d'une désagrégation véritable des faisceaux de fibres.

Comme les produits d'oxydation de la substance de la fibre sont de nature acide, on doit prendre des précautions en employant les hypochlorites, afin que les solutions ne deviennent pas acides ; dans ce cas, de l'acide hypochloreux est mis en liberté et les groupes de lignone sont *chlorés*. La présence des dérivés chlorés résultants, dans le papier ou les textiles, est extrêmement nuisible.

Les lignocelluloses, dont nous avons brièvement décrit la fibre de jute typique, sont naturellement très répandues dans le monde végétal et sont les composants de structures de fonction variée. Nous pouvons citer comme lignocelluloses de composition et constitution très analogues les concrétions dures ou pierreuses de la poire : et, de plus, l'élément le plus important du jus de la groseille blanche, un type de lignocelluloses solubles et hydratées possédant toutes les caractéristiques essentielles de ce groupe. Ce dernier prouve,

une fois de plus, que les lignocelluloses, bien que complexes, sont homogènes. Toutefois, les plus répandues d'entre les lignocelluloses sont les bois, dans le groupe desquels se conserve une unité surprenante de type chimique, aussi pouvons-nous regarder les cellules et les vaisseaux, de structure et fonction diverses, qui constituent une tige ligneuse, comme composés d'une substance chimique identique. Dans les bois proprement dits, tous ces caractères de la lignocellulose type, qui les possède par contraste avec la cellulose, sont plus fortement développés. C'est ce qu'il est facile de voir en comparant un bois typique, soit le hêtre, avec la fibre du jute au point de vue de leurs constantes chimiques essentielles :

	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE	RÉSOLUTION APPROXIMATIVE		RÉACTIONS QUANTITATIVES DE NON CELLULOSE		
	Carbone	Cellulose	Non-cellulose	Méthoxyle	Furfurcl	Cl. en combi naison
Jute..	46,5	75	25	4,0	8,2	8,0
Hêtre	49,1	55	45	6,2	12,8	12,0

Si l'on se rappelle que le bois est la substance de tiges perpétuelles, tandis que les lignocelluloses dont il a été traité précédemment se présentent dans ou comme des structures « annuelles », ces nombres suggèrent l'idée que l'opération de la lignification consiste chimiquement dans la production des groupes lignone non saturés, aux dépens de la cellulose. Cette vue est confirmée par le caractère progressivement « condensé » de l'union des groupes, qui se manifeste dans la résistance relativement grande des bois à tous les procédés de simple hydratation et d'hydrolyse. C'est ce que l'on voit très clairement par rapport aux dissolvants de la cellulose ; car, tandis que le jute et les lignocelluloses

« annuelles » sont dissous de la même manière, les bois, dans leur ensemble, ne cèdent à aucun procédé de dissolution. Leur résistance complète à la réaction thiocarbonate les caractérise d'une manière plus précise ; elle prouve l'absence de groupes OH susceptibles de réactions. Ceci, d'ailleurs, est confirmé par les résultats de conversion en nitrates sous l'action de l'acide nitrique en présence de l'acide sulfurique, résultats si imparfaits et si peu satisfaisants que ce groupe de lignocelluloses ne peut passer pour « nitraté », et ne donne pour résultat qu'une résolution partielle en ses groupes constituants. Un peu de réflexion montrera que l'inertie, à ces points de vue, est une condition importante des fonctions « permanentes » que les bois sont destinés à accomplir.

A tous autres égards, cependant, la plus grande similitude existe entre les deux groupes de lignocelluloses. Les réactions colorées et spécifiques des bois ont une intensité plus grande et en rapport avec la proportion plus élevée de leurs groupes (lignone) non saturés ces réactions sont :

- a) Jaune d'or, avec des solutions de sels d'aniline, etc. ;
- b) Rouge carmin, avec des solutions de phloroglucinol dans HCl (1,06) ;
- c) Magenta, provenant de la libération de cette matière colorante de ses solutions décolorées par l'acide sulfureux ;
- d) Bleu de Prusse, « réduit » de solutions de ferrocyanure ferrique.

On observe, en outre, les réactions caractéristiques avec le chlore et le brome, dues à leur combinaison avec des groupes lignone.

Nous pouvons mentionner plus particulièrement la réaction avec des solutions de *diméthyl-paraphénylène-diamine*, car elle est la base d'une méthode pour estimer la propor-

tion de ces *lignocelluloses* dans un papier. Les bois sont préparés par un procédé *mécanique* d'émouillage à l'eau, pour être transformés en papiers de certains genres et qualités (p. 177), dans lesquels ils existent, par conséquent, sous leur forme naturelle ou non décomposée. Avec cette base particulière, ils donnent une coloration rouge foncé et, dans tout mélange avec une substance telle que la cellulose et ne donnant pas de réaction semblable, l'intensité de couleur est proportionnelle au pourcentage de la lignocellulose dans ce mélange. Avec une série de mélanges types, c'est-à-dire de composition connue, on opère de suite une comparaison déterminant la composition d'un spécimen donné. Ce mode d'épreuve a été imaginé par C. Wurster, qui l'a d'ailleurs simplifié en préparant des papiers d'épreuve, contenant la base réactive, que l'on humecte et presse sur un échantillon à essayer. On compare la couleur obtenue avec une échelle de bandes, imprimées en chromo, qui représentent la couleur produite avec 10, 20, ..., 100 0/0 de lignocellulose.

Nous avons vu que l'état de combinaison de ces groupes constituants empêche les bois de réagir comme des composés homogènes. La chimie de ces substances est donc basée sur une étude de leurs décompositions, dont les plus importantes sont celles qui fournissent la cellulose à l'état de pureté. Nous allons, en conséquence, passer brièvement ces procédés en revue.

Méthodes de laboratoire. — 1° ACTION DES HALOGÈNES. — Le bois est préparé en minces copeaux, bouilli dans des solutions alcalines étendues (1 0/0 NaOH), lavé et exposé au chlore gazeux ou à l'eau saturée de brome, à froid. Le composé résultant de lignone et d'halogène est dissous dans une solution de sulfite de sodium, de la manière décrite à la page 67. Le traitement est répété jusqu'à isolation d'une cellulose pure.

Une série de déterminations par Hugo Müller a donné les pourcentages suivants de cellulose dans différents bois :

	Cellulose pour 100
Bouleau	53,5
Hêtre.....	45,5
Ébène.....	30,0
Chêne.....	39,5
Peuplier.....	62,8
Sapin.....	53,3
Pin.....	57,0

2° ACTION CONJOINTE D'UN HALOGÈNE ET DE L'ACIDE NITRIQUE. — *Méthode Schultze*. — On fait digérer le bois pendant dix à quatorze jours, à froid, dans de l'acide nitrique de 1,10 de poids spécifique, auquel on ajoute du chlorate de potassium. La lignone est attaquée, à la fois, par le chlore et les oxydes de l'azote, et se convertit en grande partie en dérivés solubles dans la solution acide ; on élimine les résidus par un traitement à l'ammoniaque étendue. Ce procédé n'est pas satisfaisant comme méthode quantitative, mais il est utile comme démonstration des caractéristiques des groupes lignones non saturés.

3° ACIDE NITRIQUE ÉTENDU A 60 OU 80°. — On fait digérer le bois avec un excès de l'acide égal à 5 à 7 0/0 de HAzO^3 . Comme résultat de réactions compliquées comprenant l'hydrolyse, des oxydations, la combinaison de groupes lignone avec des oxydes inférieurs d'azote, et la destruction de ces groupes par une action ultérieure de l'acide nitreux, on obtient finalement une cellulose pure. La chimie de l'opération a été traitée à fond dans un mémoire précédemment cité¹.

1. *Berl. Ber.*, 1895, 922.

Procédés industriels. — Les méthodes ci-dessus ne sont pas employées d'une manière industrielle, principalement parce que les réactifs sont trop coûteux. Les méthodes des fabricants pour obtenir, avec du bois, une pâte de cellulose, consistent toutes dans un traitement hydrolytique à des températures élevées, et basé sur des principes que les considérations suivantes indiqueront.

1° ACTION DE L'EAU ET DES ACIDES ÉTENDUS. — L'action de l'eau à des températures élevées produit une hydrolyse partielle, mais la conversion en produits solubles atteint rapidement une limite déterminée par la tendance contraire à augmenter la condensation des groupes qui constituent la lignocellulose. Cette tendance est favorisée par le caractère fortement acide des produits dissous. Les résultats sont très semblables, en réalité, à ceux que l'on obtient avec les acides minéraux étendus (HCl , H^2SO^4). Ces actions ont été récemment étudiées très à fond par Simonsen, qui a fait revivre l'idée d'employer les déchets de bois (sciure, etc.) traités de cette manière, comme source de sucres fermentescibles. Par ce procédé, le rendement de « sucre » s'élève entre 17 et 24 0/0 du bois; les trois quarts de ce sucre subissent la fermentation provoquée par la levure. Le produit en alcool (absolu) est de 6 à 7 litres par 100 kilogrammes de bois¹.

2° ACTION DES ALCALIS. — Comme les bois tendent à se décomposer sous l'influence d'un traitement hydrolytique, en produisant des corps acides, il est évident que la limite d'hydrolyse s'étendra beaucoup en présence des alcalis. En effet, si l'on emploie les hydrates alcalins, la décomposition arrive à une isolation virtuelle de la cellulose (sous la forme des cellules ultimes du bois), tandis que la substance non-

1. Voir E. Simonsen, *Zeitschr. f. Angew. Chem.* 1898, [42], 962 à 966; [44], 1007 à 1012.

cellulose ou lignone se convertit presque entièrement en produits solubles.

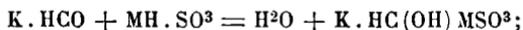
Les conditions du « procédé à la soude », pour la cuisson du bois, comportent une digestion de sept à dix heures, sous une pression de vapeur de 6^{kg},30 à 7^{kg},60, avec une lessive marquant de 11 à 13° B.

Le « *procédé au sulfate* » n'est qu'une variante de celui ci-dessus ; il comporte l'emploi du sulfate de soude comme principale source d'alcali ; ce sulfate est réduit en sulfure dans le procédé subséquent d'évaporation et de calcination avec les matières organiques, séparées du bois par dissolution (lors d'une précédente digestion).

3° ACIDE SULFUREUX ET BISULFITES. — Nous avons déjà vu que certains traitements acides nous permettent de décomposer entièrement la lignocellulose en isolant la cellulose. — Ces traitements sont basés sur une destruction complète des groupes lignone, et leur transformation en produits de poids moléculaires très bas. Le caractère kétonique des groupes de lignone les expose, d'autre part, à une attaque sélective par l'acide sulfureux. La présence de cet acide prévient la condensation des cétones hydrolysées et, dans des conditions convenables, déterminées par Raoul Pictet à titre de procédé industriel, cet acide réduit entièrement la lignocellulose en cellulose insoluble et en dérivés solubles des substances non-cellulose, dérivés peu différents au point de vue chimique de ce qu'ils sont dans le bois originel. Cette décomposition a lieu entre 80 et 110°, avec des solutions d'acide contenant 5 à 7 0/0 de SO².

Ce procédé, pourtant, a cédé la prééminence industrielle à ceux dans lesquels on utilise, comme agents de décomposition, les bisulfites des métaux alcalino-terreux. Dans ces procédés, le bois, après une préparation mécanique convenable, est cuit pendant plusieurs heures à des températures élevées, avec des solutions de bisulfite de magnésium

ou de calcium. Dans une opération de ce genre, il est aisé de voir que l'hydrolyse et la dissolution des constituants lignone du bois sont dues : 1° à l'action de l'acide sulfureux « en liberté » ; 2° à la tendance des groupes aldéhydiques et kétoniques CO à se combiner avec les bisulfites, comme l'indique la formule ci-dessous :



et 3° à un développement de la dernière réaction dans les cas où (comme dans les groupes lignone) les carbonyles sont combinés avec des résidus non saturés. On peut prendre comme exemple une aldéhyde aromatique de constitution connue, l'aldéhyde cinnamique, $C^6H^5.CH:CH.CHO$, qui forme avec le bisulfite de sodium, d'abord le composé additif $C^6H^5O.NaHSO^3$, qui, si on le chauffe avec le bisulfite, subit un changement et devient de l'acide sulfonique, $C^6H^5.CH^2.CH(SO^3Na).COH$.

Une étude approfondie des sous-produits solubles de l'opération a établi les points suivants : à savoir que les groupes lignone sont dissous avec de très légers changements constitutionnels ; qu'ils ont, dans leurs solutions, les caractères de dérivés sulfonates ; que, malgré leur séparation en fractions, ces dernières ont toutes une composition identique, celle représentée par la formule $C^{24}H^{23}(OCH^3)^2O^7.SO^3H$, ce qui montre encore que les constituants lignone, bien que complexes, sont des composés définis et homogènes ; que les dérivés sulfonates contiennent cependant des groupes $CH=CH$, et fournissent des produits bromés de la formule $C^{24}H^{22}(OCH^3)^3Br^4SO^3$.

4° SULFITES NEUTRES. — Nous pouvons mentionner comme d'un intérêt théorique que des solutions des sulfites alcalins normaux déterminent aussi une résolution complète du bois en cellulose (insoluble) et en lignone (groupes) ; mais, par

suite de la faible action hydrolysante de ces sels, les réactions exigent des températures plus élevées. Elles ont à la fois les caractères des procédés acide (bisulfite) et alcalin, et diffèrent de ce dernier en ce qu'elles réduisent au minimum les changements secondaires des produits dissous.

Nous donnons, sur la table de la page suivante, un aperçu général de ces procédés, avec les noms de leurs inventeurs et les dates auxquelles ces procédés ont commencé à être connus du public.

Pecto-celluloses. — Ce second groupe des celluloses composées devra être examiné très brièvement — par la raison qu'elles ne sont pas employées *telles quelles* comme matières pour la fabrication du papier.

Le *groupe pectique* de composés végétaux comprend des « hydrates de carbone » abondamment distribués dans les moins permanentes des structures végétales. Les relations générales du groupe, telles que les premiers observateurs les ont déterminées, sont les suivantes : *Pectose*, substance mère insoluble du groupe, se présente à l'état de mélange ou d'union avec la cellulose du parenchyme des fruits ou racines charnus, tels que les pommes, les poires, les navets, etc. Cette substance est hydrolysée par ébullition avec des acides ou des alcalis dilués, ou par un ferment enzyme (pectase) secrété dans le tissu, en *pectine* ($C^{32}H^{48}O^{32}$, Frémy), dont les solutions se gélatinisent avec facilité. Une hydrolyse prolongée (eau bouillante) modifie de nouveau la pectine qui se change en parapectine, et que les alcalis transforment en métapectine et en acides parapectique et pectique ($C^{32}H^{41}O^{30}$, Frémy; $C^{12}H^{16}O^{11}$, Regnault; $C^{12}H^{16}O^{10}$, Mulder; $C^{14}H^{22}O^{11}$, Chodnew).

Le produit final de l'hydrolyse est de l'acide métapectique, auquel Frémy assignait la formule $C^8H^{14}O^9$. Des recherches plus récentes ont établi son identité générale avec l'acide

APERÇU DES PROCÉDÉS CHIMIQUES DE DÉSAGGREGATION DU BOIS

<i>Alcalis aqueux</i>	<i>Eau</i>	<i>Acides aqueux</i>
Hydrolyse, aidée directement par un alcali et indirectement par combinaison avec les produits de la résolution.	Hydrolyse aidée par les acides provenant du bois. Limite d'action déterminée par une inversion d'hydrolyse, c'est-à-dire par une déshydratation aidée d'une oxydation.	a) Oxydants et hydrolytiques. Acide } Coupier et Mellier, 1852. nitrique } Barré et Blondel, 1861. Nitro-hydrochlorique, Orioli, 1865. b) Simplement hydrolytique. Acide hydro-chlorique } Bachet et Machard, 1864. c) Réducteur et hydrolytique. Acide sulfureux } Tighmann, 1866. } Pictet, 1882.
<i>Solutions de sulfures alcalins</i>	<i>Eau avec des sulfites neutres</i>	<i>Bisulfites</i>
Hydrolyse, aidée par des bases alcalines directement et indirectement par combinaison avec les produits. Inversion d'hydrolyse diminuée par la présence d'un agent réducteur.	Hydrolyse simple. Produits écartés de la sphère d'action par combinaison avec une base et un sulfite. Oxydation empêchée par la présence d'un sulfite.	Hydrolyse, aidée primitivement par l'acide sulfureux, et secondement par une combinaison des produits avec les bisulfites, ainsi que par l'empêchement apporté à l'oxydation.
	Jullion, 1855. Blitz, 1883. Dahl, 1884.	Tighmann, 1866. Mitscherlich, 1874. Ekman, 1881. Franke, 1884. Graham, 1882.

arabique — acide complexe qui est le principal élément de la gomme arabique. Cette gomme cède, par hydrolyse graduée, un composé de glucoses (galactose, arabinose) et une série d'acides arabinosiques, tels que $C^{23}H^{38}O^{22}$, ainsi que des composés différant de ce dernier par $+ C^6H^{10}O^5$. Il semble donc, en général, que le groupe pectique est formé de composés d'hydrates de carbone de constitution variée, et de groupes acides de constitution indéterminée, associés ensemble pour former des composés moléculaires, plus ou moins homogènes, mais que résout complètement l'action prolongée des simples agents hydrolytiques; les *pecto-celluloses* sont des substances de caractère semblable, dans lesquelles les hydrates de carbone sont en partie remplacés par des *celluloses non hydrolysables*. Les caractéristiques générales des *pecto-celluloses* sont donc celles-ci : l'ébullition avec des solutions alcalines étendues les réduit en *cellulose* (insoluble) et en dérivés solubles de matière *non-cellulose* (pectine, acide pectique, acide métapectique); le traitement alcalin les gélatinise; elles sont des « composés saturés », ne donnant pas de réactions avec les halogènes, et ne contenant pas de groupes immédiatement alliés à la série aromatique.

Il serait bon de noter que les recherches de Tollens¹ ont jeté un certain doute sur les conclusions de Frémy et des premiers observateurs, quant au caractère acide de ces substances « pectiques ». L'analyse faite avec soin d'un grand nombre de « pectines » a montré que la raison $H^2 : O$, caractéristique des hydrates de carbone proprement dits, caractérise également beaucoup de pectines; tandis que la présence de groupes acides indiquerait une raison oxygène plus élevée. On peut aussi noter qu'il est difficile de distinguer les pectines proprement dites des hémi ou pseudo-celluloses (Voir p. 63).

1. *Annalen*, 286, 278.

Conséquemment, toutefois, nous entendons, en général, par pecto-cellulose, un composé ou mélange intime d'une cellulose avec des hydrates colloïdaux, ou leurs dérivés facilement hydrolysés, tant par les acides que par les alcalis, et ramenés à des formes plus simples. Les celluloses composées de ce genre sont énormément diversifiées de composition, de caractère structural et de distribution, et le groupe, n'ayant aucune des lignes bien nettes de différenciation et de démarcation que présentent les lignocelluloses, ne peut aucunement se traiter de la même manière.

Nous devons donc nous borner à un ou deux types plus définis qui ont été étudiés.

Lin. — Le lin du commerce est un produit mélangé. La fibre corticale proprement dite constitue de 20 à 25 0/0 de la tige entière, et est plus ou moins imparfaitement séparée du bois, d'une part, et des éléments des tissus corticaux, d'autre part, par les procédés ordinaires de rouissage et de teillage. Ces résidus sont visibles à l'œil nu, mais sont mis plus clairement en évidence au moyen de réactifs, suivis d'un examen microscopique. C'est ainsi que le *bois* est une lignocellulose ordinaire, dont il donne les réactions caractéristiques; de son côté, le *tissu cortical* se distingue de la fibre proprement dite par sa réaction énergique avec le magenta traité par l'acide sulfureux. La présence du tissu cortical est aussi marquée par la grande proportion de constituants « huileux et cireux » présents dans la fibre (3 à 4 0/0). Exclusion faite de ces constituants adventifs, la fibre proprement dite est une pecto-cellulose. Kolb a établi, le premier, que les constituants non-cellulose du lin sont des composés pectiques ¹. D'après ses observations, le précipité obtenu en acidifiant les solutions alcalines provenant

1. *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, juin 1868.

du « lessivage » des articles de lin consiste en acide pectique.

La proportion de ces constituants varie de 14 à 33 0/0 dans les différentes sortes de lin, les variations sont en partie dues à la plante, c'est-à-dire à sa constitution physiologique et aux conditions de sa croissance ; en partie aux différentes méthodes de rouissage de la plante — et d'extraction de la fibre. Après avoir bien bouilli dans la solution alcaline étendue (1 à 2 0/0 NaOH), la substance de la fibre se compose de cellulose de lin, avec des résidus de bois (chenevotte), et des tissus cuticulaires, auxquels des huiles et des cires sont associées. L'exposition au chlore (après un bon lavage suivi d'un pressage) attaque, de la manière ordinaire, le bois qu'il est ensuite facile de résoudre au moyen d'un traitement alcalin. Pour purifier la cellulose, il est nécessaire de la faire bouillir dans l'alcool et, finalement, de la traiter par l'éther-alcool pour éliminer les résidus huileux et cireux. C'est ainsi que l'on procède dans le laboratoire pour isoler la fibre du lin à un état voisin de la pureté. Il peut sembler, d'après cet aperçu de la méthode de laboratoire, que le blanchiment des articles de lin, consistant, en somme, à isoler la cellulose du lin à l'état de pureté, est une opération comparativement simple. Il n'en est pourtant pas ainsi. Les exigences d'un traitement économique et sûr des produits textiles prescrivent certaines limites étroites du traitement chimique, et l'élimination du bois plus résistant (lignocellulose) et de la cuticule (cuto-cellulose) dans ces conditions, implique une succession de traitements réitérés qui consistent en :

Hydrolyse alcaline.	Ébullition dans des solutions de NaOH, Na ² CO ³ , etc.
Oxydation	Solutions d'hypochlorites et oxydation atmosphérique (sur le pré).
Acidulation	Traitement par des acides étendus à froid.

Nous devons, toutefois, rappeler que le problème consiste à éliminer non pas les éléments non-cellulose de la fibre elle-même — ils disparaissent presque entièrement dans les premiers traitements alcalins — mais les celluloses composées des deux autres groupes.

L'étude de la pectose des fibres du lin n'a pas été poursuivie conformément aux méthodes de ces dernières années ; mais sera sans doute entreprise au moment opportun.

La CELLULOSE DU LIN a été mentionnée incidemment à propos du traitement général des celluloses. Jusqu'à présent, on n'a pas indiqué de réactions pouvant élucider en quoi elle diffère de celle du coton, sauf peut-être une exception qui est sa résistance moindre à l'hydrolyse. C'est ainsi que d'après H. Müller¹ la cellulose du lin, isolée par la méthode du brome, a perdu, lors d'une ébullition cinq fois répétée avec une solution étendue de carbonate de sodium (1 0/0 Na^2CO^3), 10 0/0 de son poids. Les assertions de R. Godeffroy², d'après lesquelles la cellulose du lin se distingue de celle du coton par son action réductrice du nitrate d'argent en solution neutre à l'ébullition, sont erronées, la réaction résultant d'impuretés résiduelles qui, pour les raisons données, sont extrêmement difficiles à isoler. La cellulose du lin peut donc être, quant à présent, regardée comme impossible à distinguer chimiquement de la cellulose du coton.

Les constituants huile et cire de la fibre brute seront décrits dans le groupe des *cuto-celluloses*.

AUTRES PECTO-CELLULOSES. — Au point où son étude a été poussée, il semble que la pectose, ou les substances analogues à la pectose, soient associées à tous les tissus fibreux de l'ordre de ceux qui ne sont pas lignifiés. Il est certain,

1. *Pflanzenfaser*, p. 38.

2. Extrait publié dans le *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1889), 375.

d'ailleurs, que les substances pectiques font leur apparition dans les lignocelluloses elles-mêmes à mesure que l'âge augmente. C'est ainsi que les parties inférieures de l'écorce isolée du jute (rognures ou pieds de jute), quand on les fait bouillir dans une solution alcaline, donnent des produits qui font gélatiser la solution lors de son refroidissement ; le produit gélatineux est insoluble dans l'alcool, ce qui le distingue, comme acide pectique, des produits d'hydrolyse de la ligno-cellulose elle-même, produits qui sont dissous, après précipitation, par l'alcool. Il faut se rappeler, cependant, que dans les « rognures de jute » l'adhésion de l'écorce et du parenchyme cortical à la véritable fibre corticale est telle que nous avons affaire à un tissu complexe, et la source de l'acide pectique peut être dans le parenchyme du tissu et non dans la fibre corticale.

D'autre part, il a été démontré que dans la décomposition spontanée du jute, entassé à l'état humide, il se forme des corps gélatineux acides qui ne peuvent se distinguer de l'acide pectique. Il ne serait donc pas difficile de confondre les constituants pectiques du tissu cortical, au bout de la tige voisine de la racine, avec les produits de l'altération de la cellulose elle-même.

Pour en revenir aux fibres non lignifiées, comme celles de la ramie (*Bœhmeria species*), et aux « fibres d'ortie » en général, au chanvre et même au coton brut, — toutes ces fibres contiennent des corps pectiques associés à la cellulose et qui sont hydrolysés et dissous par un traitement au moyen d'alcalis bouillants. Ces pecto-celluloses, cependant, n'ont pas été suffisamment étudiées *comme* celluloses composées pour admettre aucune classification utile basée sur des variations particulières de constitution de leurs éléments non-cellulose.

Les agrégats de fibres de monocotylédonées, soit en faisceaux fibreux vasculaires (phormium, fibres d'aloès,

musa, etc.), soit en végétaux entiers (alfa, tiges de bambou, canne à sucre), sont en grande partie composés de pecto-celluloses, avec une proportion plus ou moins grande de lignocelluloses. Cependant la constitution de ces éléments non-cellulose est jusqu'à présent tout à fait inconnue, et, par conséquent, nous ne possédons guère que la base générale d'une classification.

De même le tissu parenchymateux des fruits, des racines charnues, etc. — les pecto-celluloses typiques — doit être provisoirement laissé de côté et simplement mentionné.

L'étude de ces substances appartient plutôt au domaine de la chimie générale des hydrates de carbone qu'au groupe plus restreint des celluloses, et les problèmes qu'elle implique sont, à beaucoup d'égards, plutôt morphologiques et physiologiques que purement chimiques.

Ces mêmes considérations s'appliquent aussi, dans une large mesure, aux éléments mucilagineux des tissus végétaux, bien que certains de ces éléments aient été étudiés par des méthodes chimiques modernes. Les relations de ces substances avec la cellulose sont indiquées : *a*) par l'histologie des tissus, qui les montre plutôt associés à la *paroi* qu'au contenu des cellules ; *b*) par leur composition empirique, qui est approximativement celle de la cellulose ; *c*) par leurs réactions avec l'iode, qui les colore en différentes teintes variant du bleu au violet, comme il le fait pour les modifications hydratées de la cellulose ¹. A part les observations superficielles de réaction (iode) et de gélatinisation avec l'eau, ces celluloses composées — que l'on peut, à juste titre, appeler muco-celluloses — n'avaient été que peu étudiées ², avant le travail systématique de Kirchner et Tollens, et celui de Gans et Tollens ³, sur les mucilages et les gommés.

1. Sachsse, *Farbstoffe*, etc., p. 161.

2. Sachsse, *loc. cit.*

3. *Annalen*, 173, 205, 249, 213.

Cuto-celluloses. — *Adipo-celluloses.* — La plante représente, au simple aspect, un assemblage d'opérations synthétiques qui ont lieu dans un espace fermé et protégé contre les influences destructives de l'eau et de l'oxygène, sans limites, de l'atmosphère. Les tissus extérieurs et protecteurs sont ceux que nous allons décrire comme constituant le troisième groupe important des celluloses composées. Ces tissus contiennent, mélangés avec leur substance, divers produits huileux et cireux (que les dissolvants mécaniques éliminent aisément), dont la présence augmente considérablement le pouvoir des tissus de résister à l'eau. On verra cependant, à mesure que nous avancerons dans cette étude, que la substance du tissu, après avoir été complètement débarrassée de ces constituants accessoires ou excréments huileux, fournit une grande quantité additionnelle de produits de ce genre, quand on la décompose par des procédés « artificiels » d'oxydation et de saponification. Cela et aussi la composition empirique de la substance des tissus (Voir plus loin) démontre que cette substance contient des « résidus » dont le pourcentage en carbone et le poids moléculaire sont élevés, et qui se rattachent de très près, par leur structure chimique, aux composés huileux et cireux qui se trouvent à l'état « libre » dans le tissu tel qu'il se présente dans la plante. Ces groupes sont associés en combinaison, dans le tissu, à des résidus de cellulose, et de là vient que l'on désigne ces composés sous le nom d'adipo-celluloses.

Il existe deux types principaux de ces celluloses composées, savoir le liège et les tissus cuticulaires des feuilles, tiges, etc.

Le LIÈGE, dans sa forme ordinaire, est un mélange complexe contenant non seulement des huiles et des cires, mais aussi des tannins, des lignocelluloses et des résidus nitrogènes. Voici les résultats de l'analyse élémentaire : *a)* du liège purifié par un traitement épuisant à l'éther, à l'alcool et

à l'eau ; *b*) du liège (*quercus suber*) sans purification ; *c*) du tissu subéreux de la cuticule de la pomme de terre (*tuber*) purifié par épuisement à l'alcool :

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C.....	67,8	65,7	62,3
H.....	8,7	8,3	7,1
O.....	21,2	24,5	27,6
Az.....	2,3	1,5	3,0

Les analyses sont calculées sur la substance exempte de cendres ¹.

Les chercheurs ont réussi à isoler la cellulose du liège, mais en employant des méthodes de traitement compliquées et drastiques ; de nature à réduire la plus grande partie de cette cellulose en dérivés solubles. Ces traitements étaient : 1° une oxydation drastique avec l'acide nitrique ; 2° des traitements alternatifs avec de l'acide hydrochlorique dilué et bouillant et une solution à 10 0/0 d'hydrate de potassium. La proportion ainsi isolée se montait seulement à 2 ou 3 0/0.

Les auteurs, d'autre part, ont observé que la partie non-cellulose du liège se convertit entièrement en dérivés solubles par le procédé de digestion à hautes températures avec des solutions des sulfites alcalins, de la manière décrite à la page 80. On obtient ainsi un résidu conservant la forme (c'est-à-dire la structure cellulaire) du liège original, et dont la quantité est de 9 à 12 0 0.

Les détails d'une expérience particulière ont été les suivants : 10^{gr},993 de liège, 20 grammes de Na²SO³. 7H²O ; 2 grammes de Na²CO³, dissous dans 500 centimètres cubes d'eau. Digéré pendant trois heures à 5^{kg},23 de pression et quatre heures à 8^{kg},80. Résidu blanchi à l'aide d'une solution

1. Döpping, *Annalen*, 45, 236 ; Mitscherlich, *Annalen*, 75, 395.

d'hypochlorite de sodium. Rendement en cellulose, 1^{er}, 34, 12,1 0/0.

Ces relations ont été montrées d'une manière plus précise par Frémy, dans ses recherches sur le composé très voisin qui constitue le tissu épidermal ou cuticulaire des feuilles, tiges, etc., des phanérogames. Comme l'élément caractéristique du liège est appelé subérine, Frémy nomme cette substance du tissu cuticulaire cutine ou cutose. Pour la préparer, on traite un tissu cuticulaire, la « pelure » de la pomme, par exemple, par des acides dilués et bouillants, puis par digestion avec le réactif ammoniure de cuivre (page 40) ; on fait ensuite bouillir de nouveau dans un acide et dans un alcali dilué (KOH) ; finalement on traite le résidu par l'alcool et l'éther. On obtient de cette manière un résidu exempt d'azote et ayant la composition empirique :

C.....	73,66 0/0
H	11,37 »
O.....	14,97 »

Il est démontré, non seulement par ces résultats, mais par l'étude des résolutions approximatives de cette substance, qu'elle a les relations les plus étroites avec les composés carbonés de la classe « cire ¹ ».

Dans des recherches ultérieures sur les produits de la saponification de cette substance, Frémy a opéré sur une matière première ayant subi une préparation semblable, mais ayant la composition : C, 68,3, H, 8,9, O, 22,8. Ce composé est appelé *cutose*, au lieu de cutine. La cutose est attaquée lentement par les solutions alcalines bouillantes, avec dissolution d'un produit *de même composition empirique* que la

1. *Comptes Rendus*, 48, 667.

cutose¹, mais de nature grasse. Ce produit précipite quand on acidifie la solution ; le précipité est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, et, si on l'isole, on trouve qu'il fond au-dessous de 100°. Sous l'influence d'un traitement plus drastique avec des solutions alcalines, on trouve que les produits dissous sont un mélange. Précipité par des acides et traité par l'alcool bouillant, ce mélange se dissout ; en se refroidissant, la solution dépose un acide (point de fusion, 85°) en flocons colorés en jaune, formant, après fusion, une masse brunâtre, translucide et friable. Cette masse est un composé d'acides *stéarocutique* et *oléocutique* (Voir plus loin) dans lesquels il se résout à la suite d'un traitement ultérieur par un alcali. Le liquide alcoolique séparé par filtration de l'acide solide donne, quand on l'évapore, un résidu visqueux, de nature acide, qui est de l'*acide oléocutique*.

Si l'on fait ensuite agir une solution très concentrée de potasse dans l'acide jaune, il se forme de l'acide stéarocutique. Le sel de potasse de cet acide est blanc et translucide, insoluble dans l'eau et l'alcool à froid, soluble dans l'alcool bouillant. L'acide libre (point de fusion, 76°) est aussi insoluble dans l'alcool à froid, et ne se dissout que légèrement dans l'alcool bouillant, mais se dissout à chaud dans la benzine et dans l'acide acétique. L'acide se dissout aussi franchement dans l'alcool, en présence de l'acide oléocutique. On observe un résultat semblable avec le sel de potassium qui, tout en étant insoluble dans l'eau, se dissout dans une solution aqueuse d'oléocutate de potassium.

La composition de ces deux acides est la suivante :

ACIDE STÉAROCUTIQUE

C	75,00
H	10,71
O	14,28

1. Comp, *Lignocelluloses*, p. 70.

que l'on exprime par la formule $C^{23}H^{18}O^{24}$. Cette formule est confirmée par l'analyse des sels de l'acide.

ACIDE OLÉOCUTIQUE

C.....	66,66
H.....	7,91
O.....	25,43

composition exprimée par la formule $C^{14}H^{20}O^4$. Frémy regarde la *cutose* comme un assemblage de ces deux composés, dans la proportion de 1 molécule d'acide stéarocutique pour 3 molécules d'acide oléocutique. Ces acides subissent une altération quand on les chauffe à 100° en présence de l'eau et passent à l'état de modifications insolubles ayant un point de fusion plus élevé. Pourtant, la condition moléculaire originelle est rétablie par un chauffage en présence de solutions acides.

Frémy a fait aussi des observations sur la subérine (ou subérose) qui a donné de semblables produits de saponification. Il en a conclu, par conséquent, que les deux produits sont, en somme, identiques. On ne peut pas non plus distinguer les produits de l'oxydation par l'acide nitrique, qui sont principalement des acides subérique et succinique.

Au point de vue purement chimique, ces résultats suggèrent l'idée que la cellulose du tissu et les produits cireux d'excrétion ont réciproquement un rapport générique, et que la cutose ou subérose occupe une position intermédiaire. La question d'une conversion directe de la cellulose en cire ayant lieu dans ces tissus cuticulaires a été posée avec précision et discutée par De Bary dans ses études sur ce groupe d'éléments végétaux ¹. Il semble, d'après ces recherches, que les alcools cireux ne sont certainement pas

¹. *Bot. Ztg.*, 1871.

contenus dans la sève de cellule ou le protoplasma, et que leur origine doit être dans les tissus cuticulaires eux-mêmes ; mais la substance mère peut être de la cellulose ou quelque composé formé avec elle dans le cours ordinaire de l'élaboration. Cette question reste actuellement indéterminée. Il convient de se rappeler, d'autre part, que nous avons un grand nombre d'observations directes sur l'équivalence physiologique des hydrates de carbone et des graisses, tant dans le règne animal que dans le règne végétal, et, quoique le mécanisme de la transformation de l'un des groupes de composés en l'autre n'ait pas été encore élucidé, il n'est après tout pas plus difficile à imaginer que la condensation en furfurol. Le but de ce traité n'est pas, cependant, de porter la discussion dans des régions purement spéculatives et il suffit d'établir, pour conclure, qu'il y a de nombreuses raisons d'adopter, comme hypothèse pour le travail, celle d'une transformation des hydrates de carbone, ou peut-être de la cellulose, en cutose ou subérose qui, à leur tour, se transformeraient en corps libres, cireux, de poids moléculaire inférieur, l'opération représentant, dans son ensemble, le changement connu sous les noms de cuticularisation ou de subérisation.

CHAPITRE II.

STRUCTURE PHYSIQUE DES FIBRES.

Nous avons maintenant à traiter des matières premières fibreuses au point de vue de leur forme et de leur structure, qui constituent naturellement un facteur très important pour déterminer la qualité du papier ou des autres produits que ces matières servent à fabriquer. Il est d'une évidence suffisante que la résistance d'un papier dépend premièrement de la cohésion de ses fibres constituantes. Si l'on déchire du papier, les bords présentent une apparence fibreuse, et l'observation nous apprend que, toutes les autres conditions étant égales d'ailleurs, le papier sera d'autant plus résistant qu'il présentera une structure plus fibreuse. Si un papier est humecté à fond, sa ténacité se réduit à un minimum, et, si nous le soumettons à une légère traction, nous obtenons, non plus son déchirement, mais une séparation des fibres par traction. Si cette séparation s'opère sous une lentille, la structure du papier se montre plus clairement, et l'on peut apprécier jusqu'à quel point les qualités d'un papier sont le résultat des qualités de ses fibres constituantes. Une dissection plus soignée des papiers montre que ces fibres, appelées *fibres ullimes* de la plante, pour les distinguer des faisceaux de ces fibres, ou *filaments*, employés par le filateur, sont entrelacées dans tous les sens. Pour produire cet effet d'entrelacement, et assurer l'uniformité qui est un caractère essentiel du bon papier, nous avons entre autres

les causes contributives suivantes : 1° le dépôt des fibres après leur suspension dans l'eau ; 2° la composition de la pâte eu égard à la réduction des faisceaux fibreux, et à l'isolation des fibres individuelles ; 3° la *structure* de ces fibres ultimes. C'est à cette dernière que nous avons principalement affaire à présent.

Pour avoir une notion générale de l'influence de la structure des fibres sur les produits fabriqués, nous ferons avec avantage une excursion en dehors de notre domaine immédiat, pour considérer brièvement, par rapport à ce point, les produits manufacturés avec de la laine ou de la soie. La laine est, comme nous le savons, une fibre discontinue, et sa structure est représentée sur la figure 1, son caractère le plus remarquable est sa surface brisée, composée en apparence d'écaillés imbriquées.



FIG. 1.

La fibre de soie, d'autre part, est un double cylindre, filé par le ver en longueur continue et avec une surface parfaitement lisse. Actuellement notre intention n'est pas d'indiquer qu'en partant d'une fibre simple discontinue, pour produire une fibre continue (et, par conséquent, nécessairement composée), il faut un traitement ou procédé de filature bien différent de celui que la condition opposée rend praticable. Nous considérerons plutôt l'influence de structure sur les articles fabriqués avec ces fibres. Il est évident que les fibres de la laine, mises en contact entre elles, tendent à s'accrocher mutuellement, tandis que les fibres de soie, si on les frotte ou presse ensemble, glissent simplement l'une sur l'autre ; le résultat est, dans les articles en laine, par multiplication de l'effet, un retrait ou une contraction en

longueur et largeur. Cette action réciproque des fibres et le phénomène auquel elle donne naissance sont connus sous le nom de *feutrage* de la laine et des articles de laine; pour la raison contraire, on n'observe pas cette tendance dans les articles en soie. La production du papier au moyen d'une masse fibreuse désagrégée ou pâte donne lieu à des considérations semblables. Le papier le plus résistant sera celui dont les fibres constituantes seront mieux « feutrées », et le degré auquel le feutrage s'opère dépendra, en grande partie, de la forme ou des particularités microscopiques des fibres. Ceci n'est qu'une des conséquences les plus évidentes qui peuvent résulter, pour les qualités des papiers, de la structures des fibres qui les composent. On verra que d'autres particularités pratiques, d'une égale importance, se rattachent à l'étude microscopique de nos matières premières fibreuses, et nous sollicitons toute l'attention de l'étudiant en faveur de cette branche de notre sujet.

Examen microscopique. — Sous le titre de « caractères microscopiques », nous devons comprendre tout ce qui concerne la structure des fibres végétales, ainsi que leur organisation et leur distribution dans la plante. Dans l'analyse des structures « organisées », nous emploierons les deux méthodes : 1° de *dissection* et 2° d'*examen* au moyen du microscope; en d'autres termes, nous isolons d'abord la partie à étudier au moyen d'une opération mécanique, pour procéder ensuite à la résolution ou analyse optique de cette partie. Après avoir acquis par l'analyse une connaissance des *parties*, nous étudions leurs relations mutuelles dans la structure qu'elles composent — nous intégrons notre connaissance, pour ainsi dire — au moyen de *sections* de la structure, coupées de manière à conserver la cohésion des parties sectionnées, tout en formant une lamelle assez fine pour avoir virtuellement, sous le microscope, l'aspect

d'une surface plane. Les figures que nous donnons expliquent ces détails.

Il nous est impossible de traiter spécialement le sujet du microscope et de sa manipulation. Le microscope, comme instrument de découvertes scientifiques, est toute autre chose que le même instrument appliqué à la révélation des merveilles de la nature. Pour le premier de ces usages, l'étudiant a besoin de s'exercer au moyen d'un travail systématique, et il doit concentrer particulièrement son attention sur *une seule* branche de l'histoire naturelle, si restreinte qu'elle puisse être.

Pour le sujet que nous traitons, nous devons admettre une connaissance du microscope, considéré comme instrument de recherche, telle qu'on peut aisément l'acquérir en quelques semaines de travail, sous la direction d'un bon professeur ou d'un des excellents manuels qui abondent maintenant. Nous admettons aussi une certaine connaissance des éléments de la physiologie végétale, connaissance nécessaire, comme on le verra, pour bien saisir le sujet. On peut aussi acquérir cette connaissance, sous la direction d'un bon guide, en quelques semaines de travail.

Nous avons fait précédemment allusion à la différence que présentent les tiges mono et dicotylédonées, eu égard à la distribution de leurs constituants fibreux.

Pour montrer cette différence, nous pouvons citer les figures 2 et 3 qui représentent : 2, une section de l'aloès ; 3, une section du jute. Les fibres utilisables sont, en 2, les faisceaux fibro-vasculaires (*f*), irrégulièrement distribués dans toute la masse principale du tissu cellulaire ; et, en 3, les fibres corticales (*f'*), qui constituent un tissu défini et séparé. Nous avons déjà fait allusion aux conséquences pratiques de cette différence typique de distribution, eu égard aux procédés de séparation de ces fibres sur une grande échelle.

Le procédé, comme nous l'avons expliqué, est nécessai-

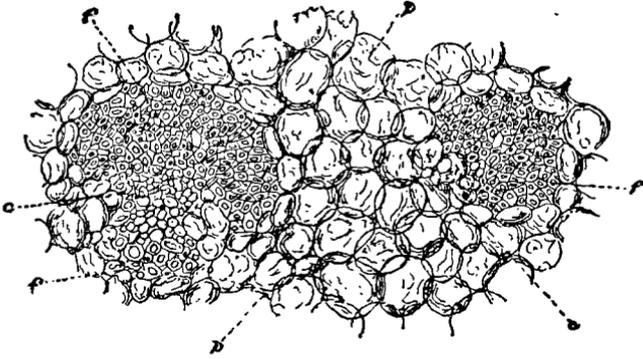


FIG. 2.

rement plus simple dans le cas d'un *tissu* fibreux, localisé

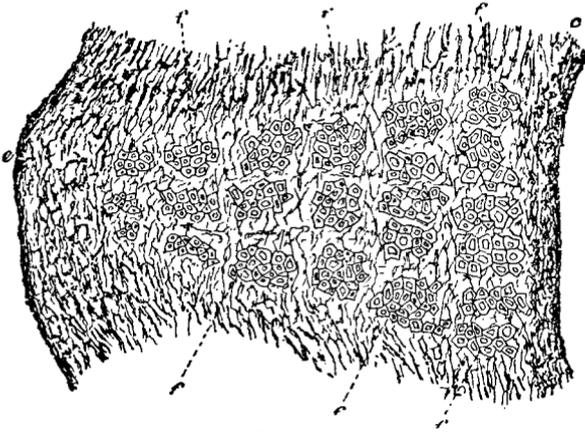


FIG. 3.

d'une manière définie; et cela peut se démontrer par l'examen superficiel d'une jeune branche d'un exogène. Comme

nous le savons, les tissus corticaux sont faciles à détacher du bois qu'ils recouvrent. Si nous les travaillons dans un mortier, avec un peu d'eau, nous nous apercevons bientôt que le tissu composé se sépare en matière cellulaire, d'une part, et en *fibres* plus ou moins longues et soyeuses, suivant la plante dont on les isole. La longueur de ces fibres varie d'un millimètre à plusieurs centimètres, et elles sont agrégées ensemble dans la plante de manière à constituer des faisceaux, souvent de longueur très considérable ; leur disposition générale est comparable à celui des tuiles sur le toit d'une maison. Il est important de distinguer les faisceaux de fibres des *fibres* élémentaires ou normales, et on les distingue à cet effet par le terme de *filament*. Les *fibres* corticales sont flexibles et fusiformes, et se terminent graduellement en pointe à chacune de leurs extrémités, comme le représente la figure 4 ; les *filaments* corticaux, qui sont des faisceaux de ces fibres et en contiennent souvent jusqu'à douze, sont ordinairement cylindriques, mais présentent les différences les plus considérables, tant à l'égard de l'état d'agrégation qu'à celui du nombre et des dimensions de leurs constituants. Il est évident que, si ces *filaments* sont l'objet des travaux du filateur, le fabricant de papier met en œuvre les constituants fibreux ultimes ou *fibres*. Un autre corollaire évident de cette distinction est qu'une matière fibreuse, inutilisable pour les applications textiles à cause de sa « faiblesse », peut cependant être parfaitement « solide » au point de vue de la fabrication du papier ; en d'autres termes, les fibres individuelles peuvent être solides, tout en ayant peu de cohésion dans les filaments. A mesure que nous avancerons dans ce travail, l'étudiant verra de mieux en mieux la portée pratique de cette branche de l'étude et saisira les conséquences à tirer de l'examen minutieux des rapports qui existent entre les procédés de fabrication et leurs produits.

Nous ne dirons que peu de choses du matériel nécessaire :

1° un microscope à dissection, pour disséquer sous une lentille grossissant l'objet de 40 à 50 fois en diamètre; 2° un microscope ordinaire d'étude, avec des lentilles pouvant grandir à 100 et 300 diamètres. Cela suffit pour le travail, bien qu'il puisse, naturellement, être avantageux, dans certains cas, de disposer de puissances plus considérables; 3° une lamelle de verre portant une échelle gravée, en centimètres et millimètres pour mesurer les longueurs des objets, et un micromètre, divisé en $\frac{1}{10}$ de millimètre, pour mesurer les diamètres. Il est aussi important de pouvoir déterminer le degré d'agrandissement avec toute combinaison particulière de lentilles et, dans ce but, d'avoir un oculaire micrométrique, avec une échelle d'un millimètre, divisée en centièmes; 4° Un bon microtome, et les accessoires nécessaires au montage.

Un caractère très important pour la diagnose des fibres, plus particulièrement en ce qui concerne la composition de leur substance, est l'effet produit par un traitement au moyen de divers réactifs. Nous avons déjà indiqué certaines de ces réactions. Nous allons maintenant donner les détails de composition des différentes solutions qui seront nécessaires.

Solutions de montage. — Pour préparer les objets destinés à être observés sous le microscope, on peut les monter dans l'eau ou dans des mélanges de glycérine et d'eau. Pour examiner des fibres ou des structures fibreuses soumises à un traitement chimique, on peut les monter dans les solu-

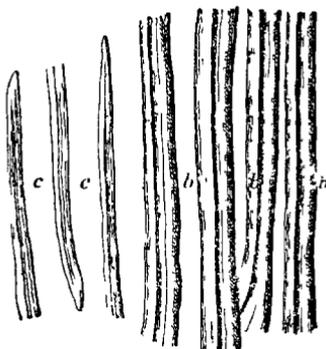


FIG. 4.

tions dont elles subissent le traitement. Il est quelquefois nécessaire, quand on monte des objets transparents, d'employer une solution de même pouvoir réfringent que la substance elle-même. On peut employer, dans ce but, de la glycérine pure ou étendue, ou une solution sirupeuse de chlorure de calcium; il est avantageux de mêler à ces réactifs une petite proportion d'acide acétique. Quand les objets doivent être teints ou traités de quelque autre manière, tandis qu'on les observe, il faut d'abord les monter dans un milieu neutre, tel que l'eau ou la glycérine étendue. La désignation de « neutre » se rapporte à ce fait que ces réactifs sont sans action sensible sur les fibres.

SOLUTION D'IODE. — Nous avons précédemment décrit la préparation d'une solution donnant directement, avec la cellulose, la réaction bleue caractéristique. Il est, toutefois, souvent préférable de produire cette coloration d'une autre manière, et d'employer les solutions suivantes : 1 gramme d'iodure de potassium est dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, et la solution est saturée avec de l'iode; on la conserve dans des bouteilles bouchées, contenant quelques fragments de l'élément, de manière à maintenir la saturation de la solution.

La solution accessoire, acide sulfurique étendu, que l'on emploie pour déterminer la réaction entre la cellulose et l'iode, se prépare comme suit : on mêle 2 volumes de glycérine concentrée avec 1 volume d'eau, et l'on ajoute au mélange un volume égal d'huile de vitriol (poids spécifique, 1,78), en opérant avec lenteur, de manière à éviter autant que possible une élévation de température. La glycérine a un effet très remarquable : elle prévient la distorsion, sous l'action de l'acide, des objets qui, à tous autres égards, ne subissent aucune influence.

A titre de vérification de cette épreuve à l'iode, qui est un peu capricieuse, il est bon d'essayer les réactifs avec une

substance type. La meilleure pour cet usage est un fil de lin qui a été *partiellement* blanchi. Sous l'action des réactifs, les fibres qui composent ce fil (que l'on doit, naturellement, avoir convenablement divisé pour le placer sous le microscope) se colorent en bleu clair, mais leur centre présente une ligne jaune, marquant la distribution dans le canal intérieur d'un élément de fibre autre que la cellulose. Si l'apparition de ces effets ne se produisait pas, on pourrait conclure que l'acide a besoin d'être renforcé. Il faut, d'autre part, éviter une concentration trop grande : on la reconnaît à ce qu'elle cause une *distorsion* de la fibre, facile à observer par comparaison avec la fibre montée dans un milieu neutre.

EAU DE CHLORE. — Une des réactions les plus caractéristiques de la lignose, ou cellulose lignifiée, est sa combinaison avec le chlore. La réaction des dérivés chlorés avec une solution de sulfite de sodium est un caractère important dans la diagnose microscopique des fibres et cellules lignifiées. Le réactif se prépare en dissolvant à saturation du chlore dans l'eau. On prépare la solution de sulfite de sodium en dissolvant le sel cristallisé dans 20 parties d'eau distillée.

SOLUTION DE SULFATE D'ANILINE. — La lignose donne, avec ce réactif, une coloration jaune foncé caractéristique. La concentration d'une solution à 2 0/0 du sel est convenable. La couleur se développe plus rapidement si l'on acidifie le réactif, il convient donc d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique.

RÉACTIF AU PHLOROGLUCOL. — On dissout à saturation du phénol cristallisé, à froid, dans de l'acide hydrochlorique au poids spécifique de 1,06. Le réactif teint franchement en magenta les fibres et cellules lignifiées.

DIMÉTHYL-PARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. — Les solutions de cette base sont instables, mais l'addition d'acide acétique leur donne un caractère plus durable. La coloration rouge

foncé produite avec les lignocelluloses est utile dans les recherches micro-chimiques.

SOLUTIONS DES COULEURS D'ANILINE. — Plusieurs de ces solutions ont de l'importance parce qu'elles permettent à l'observateur au microscope de distinguer les tissus végétaux. Les « affinités » de la substance des différentes fibres, pour ces couleurs, varient considérablement de genre et d'intensité. Nous ne pouvons traiter avec les détails convenables les phénomènes de teinture dans notre plan histologique, nécessairement très restreint. Nous mentionnerons donc seulement les plus importantes des couleurs employées en teinture, savoir : le magenta, le bleu de méthylène, l'éosine, le bleu de diphénylamine. Une solution de 1 pour 2.000 possède une concentration convenable (Voir aussi page 241).

Il suffit, pour tous les travaux ordinaires, d'être pourvu des réactifs mentionnés ci-dessus. Leur emploi ne présente pas de difficultés, aussi n'est-il pas nécessaire de les décrire en détail. Pour des recherches plus approfondies, l'étudiant choisira lui-même des réactifs spéciaux, en tenant compte aussi de la composition de la matière colorante. Dans la suite de ses travaux, il aura besoin de consulter des ouvrages sur l'histologie végétale.

PRÉPARATION DES OBJETS. — L'examen des fibres nécessite leur isolement préliminaire. Cette opération s'effectue au moyen du microscope à dissection, ou plus grossièrement, suivant les circonstances. Après avoir obtenu les filaments, on les fait bouillir dans une solution de carbonate de soude à 10 0/0, ou une solution de soude caustique (NaOH) à 2 0/0 jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment attendris pour céder facilement aux aiguilles à « déchiqueter ». Dans certains cas, il faut ajouter à l'effet de l'ébullition celui de la trituration dans un mortier; cette opération, ou quelque autre semblable, est particulièrement nécessaire quand les fibres sont engagées dans une masse de tissu cellulaire (parenchyme),

comme dans les faisceaux fibro-vasculaires des monocotylédonées.

On prépare des sections des filaments en coupant ceux-ci dans un microtome, après les avoir agglutinés en faisceaux suffisamment fermes, au moyen de quelqu'une des solutions ordinaires à empeser ; on les fait ensuite sécher et on les engage dans de la cire, de la manière ordinaire. On coupe, avec un rasoir « à sectionner », des sections de tiges et tissus frais.

Comme agent d'agglomération, une solution de sulfocarbonate de cellulose, contenant 2 à 3 0/0 de cellulose dissoute, mérite d'être spécialement recommandée. Au lieu de cire, on peut se servir avec avantage d'une solution alcoolique concentrée de savon jaune ordinaire, comme médium d'empatement. On introduit les spécimens dans la solution chaude qui, en refroidissant, forme une masse solide et facile à couper.

Après la préparation des objets, leur observation sous le microscope, se divise nécessairement en : 1° détermination des caractères extérieurs ; 2° diagnose de la composition chimique. Les fibres elles-mêmes seront individuellement considérées eu égard à leurs caractères microscopiques.

Il est cependant un aspect de ces caractères de structure qui admet un traitement plus général, et que nous pouvons mentionner d'avance avec avantage : nous voulons parler des dimensions ou simples éléments de forme. On appréciera facilement l'importance d'une détermination de la longueur et du diamètre des filaments et des fibres, si l'on examine la table suivante, dont les nombres sont donnés pour quelques-unes des fibres les plus importantes.

Une étude attentive de cette table, au point de vue de l'application de ces différentes fibres, montrera que la corrélation de ces dernières avec ces dimensions ultimes est étroite et essentielle.

TABLE DE LONGUEURS DE FIBRES BRUTES (FILAMENTS ET DIMENSIONS DES CELLULES ET FIBRES CONSTITUANTES)

	LONGUEUR MOYENNE du filament mm.	LONGUEUR MOYENNE des fibres cm.	DIAMETRE DES CELLULES		
			Extremé		
			$\frac{1}{100}$ mm.	Normal	
A					
<i>Poils de graines</i>					
Filaments composés					
de cellules indivi-					
duelles.					
B					
<i>Fibres corticales</i>					
Filaments en fais-					
ceaux de fibres,					
composés de cel-					
lules fibreuses in-					
dividuelles agré-					
gées ensemble.					
C					
<i>Faisceaux</i>					
<i>fibro-vasculaires</i>					
<i>Cotons. Gossypium barbadense</i>					
(Sea Island.)		4,05		$\frac{1}{100}$ mm.	
— <i>Gossypium acuminatum</i>		2,84		1,92 à 2,79	2,52
— <i>Gossypium arboreum</i>		2,50		2,01 à 2,99	2,94
<i>Bombax heptaphyllum</i>		2,30		2,00 à 3,78	2,99
				1,90 à 2,90	»
<i>Lin (Linum usitatissimum)</i>	20 à 140	2,00 à 4,00		1,20 à 2,50	1,60
<i>Chanvre (Cannabis sativa)</i>	100 à 300	»		1,50 à 2,80	1,80
<i>China grass (Boehmeria nivea)</i>	»	22,00		4,00 à 8,00	5,00
<i>Hamie (Boehmeria tenacissima)</i>	»	8,00		1,60	»
<i>Jute (Corchorus capsularis)</i>	150 à 300	0,20		1,00 à 2,00	1,60
— <i>(Corchorus olitorius)</i>	150 à 300	0,20		1,60 à 3,20	2,00
<i>Mûrier à papier (Broussonetia papy-</i>		0,70 à 2,10		»	3,60
<i>rifera)</i>				»	
<i>Écorce de tilleul (Tilia grandifolia)</i>		4,00 à 1,60		»	1,50
<i>Lin de la Nouvelle-Zélande (Phor-</i>					
<i>mium tenax)</i>	80 à 140	2,50 à 5,60		0,80 à 1,90	4,30
<i>Aloès (Aloe perfoliata)</i>	40 à 50	1,30 à 3,70		1,50 à 2,40	»
<i>Alfa (Stipa tenacissima)</i>	10 à 40	0,50 à 1,90		0,90 à 1,50	»

Ces mesures de longueur et diamètre se font de différentes manières. Ainsi, on peut faire mouvoir l'objet au travers du champ de vision, et noter l'étendue du mouvement au moyen d'un vernier adapté au plateau du microscope. Un autre dispositif est celui de l'oculaire micrométrique, au moyen duquel une échelle graduée est reportée dans le champ de vision, sur un objet quelconque, tout comme une règle ou un ruban ordinaires à mesurer.

Un point très important dans la diagnose d'une matière première, et ensuite dans le mode de traitement, est le degré de pureté de la substance, en ce qui a rapport à sa structure. Les fibres peuvent être associées à du tissu cellulaire, ou à des débris cellulaires, si elles ont subi l'opération du rouissage ou un autre traitement pour leur séparation, ou à des substances « incrustantes ou intercellulaires » en diverses proportions.

Dans ce dernier cas, l'association avec les fibres est ordinairement beaucoup plus intime; elles sont, en effet, des éléments essentiels des *faisceaux* de fibres (fibres corticales lignifiées, faisceaux fibro-vasculaires), tandis que les premières peuvent être regardées comme des « matières étrangères ». Nous pouvons toutefois distinguer entre « l'incrustation » normale des cellules fibreuses, et une incrustation de filaments que l'on pourrait décrire comme une vague adhésion de matière non fibreuse. On observe cette dernière dans des tissus, tels que l'écorce de l'*adansonia*, et les faisceaux fibro-vasculaires de l'aloès. Ces points sont de ceux avec lesquels l'observation seule peut familiariser l'étudiant; à mesure que son expérience deviendra plus grande, il lui sera plus facile de suivre des distinctions *générales*, et il deviendra capable de généraliser pour lui-même, proportionnellement à l'usage qu'il fera de ses propres facultés. Il trouvera que cela est également vrai de la seconde partie de l'examen microscopique, c'est-à-dire la diagnose micro-

chimique des fibres. On comprend sous ce titre l'observation de la manière dont les fibres se comportent en présence des divers réactifs décrits ci-dessus. En plus de l'emploi de ces derniers dans les observations microscopiques, il est utile de noter leur effet sur les fibres, en général, tant à leur état naturel qu'après leur traitement par les agents de blanchiment.

Il faut, en appliquant la réaction de l'iode, faire attention aux détails suivants de manipulation. Placer l'objet (sec) sur la lamelle de verre, l'humecter avec quelques gouttes de solution d'iode, le couvrir avec un morceau de verre, et examiner sous le microscope. Noter les effets qui sont ceux de l'iode seul. Enlever ensuite la solution d'iode au moyen de papier buvard, et introduire l'acide sulfurique par la méthode « d'irrigation ». La coloration de la cellulose (violet bleu) est immédiate; elle a, en outre, l'effet de rendre plus nets beaucoup de détails de structure de la fibre.

Nous avons déjà traité de la résolution des fibres brutes en éléments cellulose et non-cellulose par des procédés qui convertissent ces derniers en dérivés solubles. L'étudiant s'instruira beaucoup en suivant, à l'aide du microscope, pendant qu'elle se produit, la désagrégation de la structure. La dissection chimique des fibres lignifiées, par l'action alternative de l'eau de brome et des alcalis, devrait être étudiée en montant sous le microscope des spécimens de la fibre à tous ses états et en notant soigneusement tous les changements qui se présentent, On doit aussi étudier l'action plus drastique du chlore, en plaçant sous le microscope (dans l'eau) la fibre chlorée que l'on irrigue ensuite avec le dissolvant alcalin (soude caustique ou sulfite), et en notant les progrès de la désagrégation jusqu'à ce qu'elle soit complète.

CHAPITRE III.

PLAN DE DIAGNOSE ET D'ANALYSE CHIMIQUE DES SUBSTANCES VÉGÉTALES.

A ce point de notre travail, il conviendra de présenter au lecteur un plan général pour l'analyse chimique des matières premières fibreuses.

Nous avons déjà décrit plusieurs méthodes pour la détermination de la cellulose dans les substances fibreuses, dont elle est, pour le fabricant de papier, le principal élément et celui sur lequel il base ses calculs de la valeur d'une matière première. Or, non seulement il est de la plus grande importance pour lui de pouvoir déterminer exactement la *quantité* de cellulose, mais il est nécessaire qu'il puisse se former une certaine idée de la nature de cette cellulose, ainsi que de la facilité avec laquelle on peut l'obtenir de la fibre. On ne peut établir convenablement ce dernier point que par un essai direct de la fibre dans les conditions existant dans l'usine. La meilleure manière d'exécuter un essai pratique d'une matière première, au point de vue de la « cellulose de papeterie », consiste à employer un digesteur minuscule, pouvant traiter de 500 à 1.000 grammes de matière première. On peut, dans un appareil de ce genre, exécuter une digestion dans une lessive alcaline, ou dans une solution de bisulfite, à des températures élevées, exactement comme on le fait en grand.

Quand on ne dispose pas d'un digesteur aussi petit, on peut enfermer la matière fibreuse dans un sac de matière résistante, dont le tissu est assez lâche pour permettre la péné-

tration du liquide; mais assez serré pour éviter l'échappement des fibres. On met le sac dans les digesteurs ordinaires de l'usine, après l'avoir chargé de la matière à bouillir; à la fin du « bouillissage », on emporte cette matière au laboratoire et on la soumet au lavage, etc., afin d'en isoler complètement la fibre.

Pour compléter la purification de la cellulose, quand cela est nécessaire, on la blanchit avec une solution de chlorure de chaux. On fait de cette expérience une mesure quantitative de la dose de chlore nécessaire au blanchiment, en prenant un volume mesuré d'une solution de force connue, en excès calculé, et, quand le blanchiment de la fibre est complet, en estimant le « chlore résiduel » au moyen d'une observation sur une fraction connue du liquide avec lequel la pâte blanchie est en contact.

Dans la manipulation des matières fibreuses, on appréciera les avantages des filtres en tissu de coton. Les qualités les plus convenables sont le calicot ordinaire (blanchi) des imprimeurs d'indiennes, le nansouk et les mousselines de finesse variable, suivant la nature de la matière. Ces filtres peuvent se placer dans des entonnoirs en verre, et après avoir recueilli et lavé le produit fibreux, on peut presser légèrement la masse de manière qu'elle ne retienne pas plus de son propre poids d'eau. Après avoir été serrée, la matière se détache facilement de l'étoffe.

Les opérations d'isolement de la cellulose, précédées ou accompagnées d'observations microscopiques, comme celles que nous avons décrites, auront donné une idée générale assez juste d'une matière fibreuse quelconque: il convient cependant, pour compléter la recherche, d'adopter un plan de détermination tel que celui présenté à la page suivante.

Ces déterminations sont l'application pratique des principes développés au chapitre 1^{er}, il ne nous reste donc, maintenant, qu'à ajouter certaines notes relatives à des points

pratiques à observer dans l'étude expérimentale des matières premières.

1° HUMIDITÉ. — La simple opération du séchage à 100° détermine des changements moléculaires dans des composés tels que les ligno-celluloses, ces changements influent sur l'action subséquente des réactifs. Il est donc nécessaire de peser des parts séparées pour les expériences particulières à l'état de siccité à l'air, et de calculer les quantités sèches d'après les données du spécimen pesé après séchage à 100°.

GRAISSE, CIRE ET RÉSINE. — Ces constituants s'estiment à l'état de mélange extractif obtenu par ébullition dans des dissolvants hydrocarburés, ou dans un mélange d'alcool et d'éther.

Portion séparée prise pour chaque détermination. Résultats calculés en pourcentage de substance sèche.	Humidité.....	Eau hygroscopique, ou eau de condition. Perte au séchage à 100°.	
	Cendre.....	Résidu total de la calcination.	
	Hydrolyse (a).	Perte de poids après ébullition, pendant cinq minutes, dans une solution de soude caustique à 10/0.	
	— (b).	Perte de poids après continuation de l'ébullition pendant une heure.	
	Cellulose.....	Isolation et estimation de la matière décrite précédemment.	
	Mercerisation.	Perte de poids pendant une heure de traitement dans une solution concentrée de soude caustique, 15 à 25 0 0 NaOH.	
	Nitration.....	Poids du produit nitraté obtenu par traitement dans un mélange de volumes égaux d'acides nitrique et sulfurique, pendant une heure et à froid.	
	Purification acide.	}	Perte de poids après ébullition, avec 20 0/0 d'acide acétique et lavage à l'eau et à l'alcool.
	Pourcentage en carbone.		

2° CENDRE. — Le spécimen pesé après séchage à 100° peut ensuite être calciné pour la détermination de la cendre. Il y a peu de cendre dans les fibres isolées, soit 1 à 2 0/0 ; il y en a souvent davantage dans les fibres agrégées — ainsi, il y en a de 3 à 6 0/0 dans la paille et l'alfa, — et l'on doit en tenir compte dans les calculs de rendement ou de perte de poids. Dans des cas de ce genre, après avoir pesé le produit d'une réaction donnée, on doit calciner la totalité ou une partie du spécimen et en déterminer la cendre. Le produit exempt de cendre se calcule d'après la quantité de substance originelle, que l'on considère ainsi comme exempte de cendre.

Les parties constituantes de la cendre sont : 1° celles de la fibre normale ; et 2°, dans certains cas, des matières minérales adventives. Ces éléments sont faciles à distinguer et à estimer séparément.

3° HYDROLYSE ALCALINE. — Cette modification est évidemment le premier degré d'isolement de la cellulose. Quand les nombres obtenus pour la courte période (*a*) et pour la digestion prolongée (*b*) présentent une différence marquée, on possède une indication générale évidente de la qualité inférieure de la fibre pour la fabrication du papier.

4° CELLULOSE. — Quand on a isolé, d'une matière première fibreuse, un résidu blanc, on peut le peser et le soumettre à de nouvelles investigations. Une estimation du furfurole établira sa position dans la classification des celluloses¹. En pratique, il suffit d'établir le degré de résistance de la cellulose à une nouvelle hydrolyse alcaline et à l'oxydation par l'oxyde de cuivre alcalin (solution de Fehling).

5° MERCERISATION. — L'effet résultant de l'action de la soude caustique, et mesuré par une perte de poids, de même que les changements d'aspect et de structure, peuvent s'observer utilement sur les celluloses isolées et, dans certains cas, sur les matières premières fibreuses. Les pecto-

1. Pour cette classification, voir les pages 55 à 64.

celluloses sont considérablement gélatinisées par le traitement, souvent les fibres subissent une agglomération, et sèchent sous forme de fils raides. Les lignocelluloses sont affectées en sens contraire. Les cuto-celluloses ne sont pas attaquées du tout. Le produit de tous les traitements ci-dessus doit être soumis à une immersion dans des acides dilués, à froid, et copieusement lavé avant d'être séché. Le séchage est beaucoup accéléré par un traitement à l'alcool.

6° NITRATION ou conversion en esters nitriques. — Cette modification fournit des indications utiles ; mais il y a lieu de juger si le traitement est applicable à la matière première, aux produits partiellement purifiés (hydrolyse alcaline), ou à la cellulose isolée. La nitration est une mesure générale de la proportion de groupes alcooliques OH réactifs, et aussi de la résistance à l'oxydation.

7° PURIFICATION ACIDE. — Cette opération élimine la matière minérale basique, souvent présente en certaine quantité dans les matières premières de la classe des pecto-celluloses. La purification acide peut quelquefois être nécessaire pour attaquer et éliminer des éléments chimiques plus résistants, comme la silice et les silicates. Dans ce cas, on peut soumettre la matière à une digestion dans un mélange d'acides hydrofluorique et hydrochlorique, dans des récipients capables de résister à l'action de ces acides. Le traitement est suivi d'un copieux lavage.

8° POURCENTAGE EN CARBONE. — Cette détermination est seulement nécessaire dans certaines recherches. On peut reconnaître la valeur de la constante d'après ce fait qu'elle varie considérablement pour les différents groupes de celluloses composées. La méthode la plus commode est celle de la combustion avec l'acide chromique, après dissolution dans l'acide sulfurique ¹.

1. On trouvera la description des détails de la méthode dans le *Journ. Chem. Soc.*, 53-889.

Outre les déterminations ci-dessus, il peut être avantageux, dans certains cas, d'en exécuter d'autres. C'est ainsi qu'une observation de la perte de poids résultant de l'ébullition dans un acide dilué (1 0/0 HCl, ou H²SO⁴) fournit une mesure approximative des hydrates de carbone, tels que les hémicelluloses, les plus faciles à hydrolyser. La réaction du ferrocyanure ferrique, qui caractérise spécialement les lignocelluloses, peut s'opérer au point de vue quantitatif, si l'on prépare la fibre en la traitant par un alcali peu concentré, puis en la lavant et en la mettant dans une solution froide du réactif, de concentration normale, préparée en mêlant des volumes égaux de solutions de chlorure de fer contenant 16^{gr},2 FeCl³ par litre, et de ferrocyanure de potassium contenant 33 grammes de K³FeCy⁶ par litre. Le gain en poids dû au dépôt du bleu de Prusse est une mesure des groupes lignones ¹.

On reconnaîtra que des recherches poussées très loin sont indispensables pour l'examen des matières premières « nouvelles », ou qui n'ont pas encore été essayées comme sources de fibres pour la fabrication du papier. Il est cependant évident que pour ce que nous pouvons appeler matières normales, les caractéristiques importantes en pratique sont celles qui ont rapport à la cellulose — quantité et qualité — et le degré de résistance de la cellulose à l'hydrolyse alcaline et à l'oxydation.

1. Voir *Cellulose*, p. 124; —et H. C. Sherman, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1897, 19, 291-310.

CHAPITRE IV.

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES PRINCIPALES MATIÈRES PREMIÈRES.

Ce chapitre contient les résultats obtenus en étudiant les différentes fibres végétales par les méthodes indiquées dans les deux chapitres précédents.

Dans la table suivante, les fibres sont classées d'après les réactions qu'elles donnent avec une solution d'iode.

CLASSIFICATION DES FIBRES VÉGÉTALES D'APRÈS LA COULEUR RÉSULTANT
DE LEUR RÉACTION AVEC UNE SOLUTION D'IODE (VÉTILLART).

	A POILS de GRAINES	B FIBRES CORTICALES de DICOTYLÉDONÉES	C FIBRES de MONOCOTYLÉDONÉES
Réaction bleue.	Coton.	Lin. Chanvre. Ramie. Mûrier à papier. Chanvre de la Sonde.	Paille. Alfa. Ananas.
Réaction jaune.		Jute. Hibiscus.	Lin de la Nouvelle-Zélande. Yucca. Aloès. Chanvre de Manille.

CLASSE A.

Coton (Genre *Cossypium*; ordre des *Malvacées*). — Poils de graines, composés de fibres ultimes. Longueur, 2^{cm},0 à 4^{cm},0; diamètre, 0^{mm},012 à 0^{mm},037. Rapport moyen, 1250.

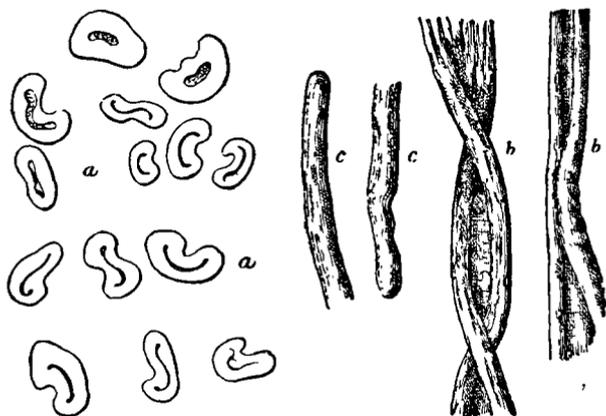


FIG. 5.

Représenté sur la figure 5 : *a*, sections; *b*, vues longitudinales; *c*, extrémités; grossissement, 300.

Caractères microscopiques. — Fibre simple, opaque, aplatie, toujours plus ou moins tordue sur elle-même, paroi latérale membraneuse, montrant des stries.

Sections. — Simples, ovales, irrégulières, cavité centrale contenant souvent des granules.

Réaction micro-chimique : bleue avec une solution d'iode.

Caractéristique chimique générale : base de cellulose pure, faiblement mélangée de matières colorantes, etc.

COMPOSITION DE LA FIBRE BRUTE.

	Church.	Muller.
Cellulose.....	91,15	91,35
Graisse	0,51	0,40
Extrait aqueux (contenant des substances nitrogènes).....	} 0,67	0,50
Eau.....	7,56	7,00
Cendres.....	0,11	0,12
Substance cuticulaire (par dif- férence).....	} »	0,63

E. Schunck, dans ses recherches sur le blanchiment du coton¹, trouve que le lessivage, avec une solution de carbonate de sodium, fait perdre à la fibre 5 0/0 de son poids. L'acidification précipite une partie des substances dissoutes, dans lesquelles on trouve une cire, des matières brunes, résineuses et colorantes et de l'acide pectique.

Formes sous lesquelles on emploie le coton. — Déchets fibreux provenant de la décortication des graines; déchets de filatures, fils, chiffons, neufs et vieux.

CLASSE B.

Lin (genre *linum*; ordre des *linacées*). — Fibre corticale et filaments. Longueur de fibres, 25 à 30 millimètres; diamètre, 0^{mm},02; rapport, 1200. Représenté sur la figure 6 : *a*, sections des fibres, isolées et en groupes; *b*, les fibres vues longitudinalement; l'une d'elles montre les plis produits par une flexion répétée; *c*, extrémités; *a*, sections de fibres situées près du pied de la plante; grossissement, 300.

Caractères microscopiques. — Fibres transparentes, régulières avec extrémités coniques, parois latérales épaisses, canal central conséquemment étroit, lisses à l'extérieur, parfois

1. *Chem. News*, 17, p. 11.

légèrement striées. Les filaments se séparent facilement en fibres.

Sections. — Polygonales, régulières, angles plus ou moins aigus, lumière représentée par un point; légères indications d'arrangement concentrique de la substance des fibres.

Réaction microchimique. — Bleue avec une solution d'iode.

Caractéristique chimique générale. — Pecto-cellulose avec résidus de bois (ligno-cellulose) et cuticule (cuto-cellulose).

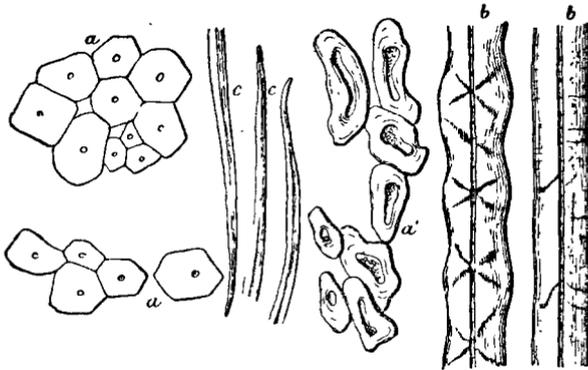


FIG. 6.

Composition de la fibre brute. — Cette composition varie avec les différentes espèces, et sans doute est aussi influencée par les variations des procédés de rouissage. Les analyses suivantes sont celles de deux échantillons de lin de Belgique (peigné) :

	Müller.	
Cellulose.....	81,99	70,75
Graisse et cire.....	3,37	2,34
Extrait aqueux.....	3,62	5,94
Substances pectiques.....	2,72	9,29
Eau.....	8,60	10,56
Cendre.....	0,70	1,32

La chimie de la fibre du lin a été étudiée par Kolb, F. Hodges et les auteurs ¹.

Formes sous lesquelles s'emploie le lin. — Déchets de teillage et de filature, fils, chiffons (neufs et vieux).

Chanvre (*Cannabis sativa*; ordre des *cannabinacées*). — Fibres corticales; longueur, 22 millimètres; diamètre, 0^{mm},022;

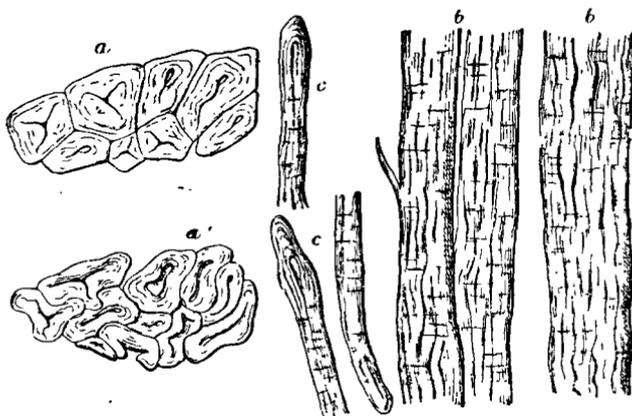


FIG. 7.

rapport, 1000. Représenté sur la figure 7 : *a*, *a'*, sections de groupes de fibres de la première et de la seconde zone respectivement ; *b*, fibres vues longitudinalement ; *c*, extrémités ; grossissement, 300.

Caractères microscopiques. — Faisceaux compacts. Les fibres présentent des stries et des fissures, souvent aussi des fibrilles détachées ou adhérentes. Le canal central est presque oblitéré. Les extrémités des fibres sont larges et aplaties. Les faisceaux présentent de fines marques transversales.

1. *Chem. Soc. Journ.*, 1890, 57, 196.

Section. — Zones concentriques bien marquées de substance des fibres, ayant un contour irrégulier.

Réaction micro-chimique. — Réaction bleue et jaune avec la solution d'iode, de ces deux réactions combinées résulte une coloration verte.

Caractéristique chimique générale. — Pecto-cellulose.

COMPOSITION DE LA FIBRE BRUTE (CHANVRE D'ITALIE).

	Müller.
Cellulose	77,13
Graisse et cire	0,55
Extrait aqueux	3,45
Substances pectiques	9,25
Eau	8,80
Cendre	0,82

Formes sous lesquelles on emploie le chanvre. — Déchets de teillage et de filature, fils, coupes et bouts de cordes.

Chanvre de la Sonde (genre *crotalaria*; ordre des *papilionacées*). — Filaments corticaux : longueur, 7 à 8 millimètres; diamètre, 0^{mm},03; rapport, 200.

Caractères microscopiques. — Généralement semblables à ceux du chanvre.

Réactions microchimiques. — Variables du bleu au jaune avec l'iode. Jaune pâle avec le sulfate d'aniline.

Caractéristiques chimiques générales. — Pecto-cellulose avec un peu de ligno-cellulose.

Voici les résultats d'une analyse de la fibre brute (H. Müller) :

Cellulose	80,01
Graisse et cire	0,55
Extrait aqueux	2,82
Substances pectiques	6,41
Eau	9,60
Cendre	0,61

Cette fibre, exportée de l'Inde et des îles de la Sonde, a trouvé des emplois en Espagne et en Portugal ; mais jusqu'à présent on ne l'a guère adoptée dans les autres parties de l'Europe.

Ramie, China grass, rhea (genre *böhmeria*, ordre des *urticacées*). — Filaments corticaux : longueur, 120 milli-

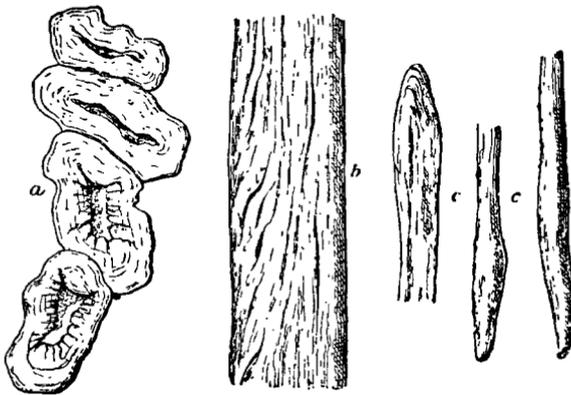


FIG. 8.

mètres ; diamètre, 0^{mm},05 ; rapport, 2400. Représentée sur la figure 8 : *a*, section d'un faisceau de fibres ; *b*, une fibre vue longitudinalement ; *c*, extrémités ; grossissement, 300.

Caractéristiques microscopiques. — Cette fibre est irrégulière de forme et de longueur ; elle se reconnaît souvent à cette dernière (Voir la table de la page 106) ; elle est quelquefois cylindrique, tantôt lisse ou striée, tantôt aplatie ; canal central bien développé, contenant souvent des granules ; extrémités des fibres arrondies, spatulées ou en forme de lances. Sections marquées de nombreuses couches concentriques et montrant souvent des stries radiales.

Réaction micro-chimique. — Du bleu au violet avec une solution d'iode.

Caractéristiques chimiques générales. — Pecto-cellulose.

COMPOSITION DE LA FIBRE BRUTE (H. MÜLLER) :

Cellulose.....	75,83	62,50
Graisse et cire.....	0,20	0,56
Extrait aqueux.....	6,29	9,76
Substances pectiques.....	6,07	12,00
Eau.....	8,74	9,55
Cendre	2,87	5,63

Formes sous lesquelles s'emploie la ramie. — Cette matière a été le sujet d'expériences heureuses et qui ont eu pour résultat de la faire employer, dans des proportions limitées, pour des papiers de nature spéciale; elle donne une grande ténacité au papier. Les parties utilisables sont les mêmes que celles du lin.

Ortie commune (*urtica dioica*; ordre des *urticacées*). — Filaments corticaux : longueur, 27 millimètres; diamètre, 0^{mm},05; rapport, 500.

Caractéristiques microscopiques. — Semblables à celles de la ramie.

Les fibres de cette plante ont été, autrefois, séparées de la même manière que celles du lin, et l'on en a fait des tissus. Actuellement, elle n'a plus d'intérêt pratique pour le fabricant de papier, mais elle mérite l'attention de l'étudiant, parce qu'on peut très facilement se la procurer pour des expériences. Il se peut, en outre, qu'étant cultivée elle devienne une source de matière première pour la fabrication du papier.

Jute (*corchorus*; ordre des *tiliacées*). — Liber : longueur, 2 millimètres; diamètre, 0^{mm},022; rapport, 90. Représenté

sur la figure 9 : *a*, section de faisceaux de fibres ; *b*, fibres vues longitudinalement ; *c*, extrémités ; grossissement, 300.

Caractères microscopiques. — Faisceaux compacts ; fibres lisses.

Réactions micro-chimiques. — Brun jaune avec l'iode ; jaune avec le sulfate d'aniline ; jaune vif avec l'eau de chlore ; le

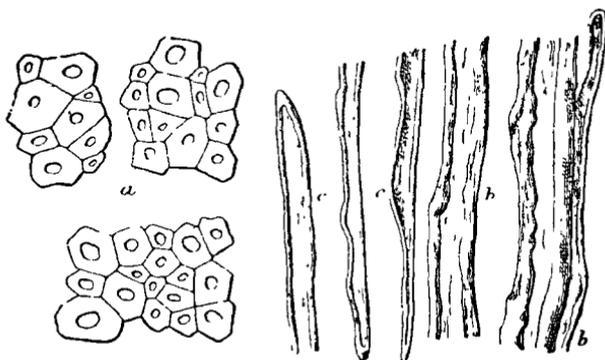


FIG. 9.

traitement par une solution de sulfite de soude change cette couleur en carmin.

Caractéristique chimique générale. — Ligno-cellulose. La chimie du jute, considéré comme le type de la ligno-cellulose, a été traitée pages 63 à 74.

COMPOSITION DE LA FIBRE BRUTE (MÜLLER)

		Coupes ou pieds (extrémités voisines de la racine).
Cellulose.....	63,76	60,89
Graisse et cire.....	0,38	0,44
Extrait aqueux.....	1,00	3,89
Non cellulose, ou lignone....	24,32	20,98
Eau	9,86	12,40
Cendre	0,68	1,40

Formes sous lesquelles s'emploie le jute. — Fils, pieds, sacs.

Tissus du liber ou écorce intérieure. — Nous avons fait allusion, dans nos *Remarques préliminaires*, à la division générale du liber des plantes exogènes ou dicotylédonées en tissus cohérents et non cohérents. Si nous considérons maintenant les plus importants de ces derniers, nous trouvons qu'ils s'obtiennent des tiges de plantes annuelles. Nous trouvons aussi que, tout en constituant un tissu, en raison de leur localisation définie, les fibres élémentaires sont disposées en séries parallèles de faisceaux ou filaments indépendants, que l'on isole par une opération mécanique, après que toute la tige a subi l'opération préparatoire du rouissage. Dans les exogènes dont la croissance a été plus longue et plus considérable, le liber, comme on pouvait s'y attendre, devient un tissu composé cohérent, qu'il est facile, dans bien des cas, de détacher du bois qu'il recouvre. Nous mentionnerons trois de ces tissus, comme recevant de très importantes applications; bien qu'un seul d'entre eux ait été appliqué en quantités un peu grandes par les fabricants de papier d'Angleterre. Le tissu, que nous considérerons le premier, est le liber de l'*Adansonia digitata*, ou baobab, arbre qui prospère dans les régions tropicales de la côte occidentale de l'Afrique. On l'exporte principalement de Loanga, sous forme de masses fibreuses de couleur brune. On voit que ces masses se composent d'un réseau de filaments de liber en faisceaux, n'ayant qu'une coloration légère, mais entrecoupés de rayons médullaires d'une couleur brun foncé. Les caractères microscopiques de la fibre sont ceux qui distinguent généralement l'écorce intérieure des exogènes; mais nous ne saurions en citer aucun qui permet de l'identifier avec certitude.

Les fibres donnent une coloration jaune avec le sulfate

d'aniline, mais elles ne contiennent qu'une petite proportion de lignose. Voici les résultats de deux analyses de ce liber :

Cellulose.....	49,35	58,82 ¹
Graisse et cire.....	0,94	7,41
Extrait aqueux.....	13,57	7,08
Substances pectiques.....	19,05	15,19
Eau.....	10,90	13,18
Cendre.....	6,19	4,72

ÉCORCE INTÉRIEURE DU TILLEUL (*Tilia europæa*). — Le liber du tilleul est la matière première servant, en Russie, à la fabrication des nattes si largement employées en Angleterre, à l'emballage des meubles et des marchandises lourdes, et aussi par les jardiniers pour beaucoup d'usages. Un des caractères de cette écorce est la forte cohésion des fibres dans les faisceaux ou filaments. Elles se séparent, mais avec difficulté, au moyen d'une longue ébullition dans une solution de carbonate de soude, les produits solubles sont de nature mucilagineuse. Les fabricants de papier d'Angleterre n'ont donné aucun emploi étendu à cette écorce.

ÉCORCE INTÉRIEURE DU MURIER A PAPIER (*Broussonetia papyrifera*). — Ce produit mérite d'être cité, non à cause de son importance pour le fabricant de papier européen, mais parce qu'il est employé à la fabrication des papiers particuliers aux Chinois et aux Japonais. Les caractères spéciaux de ce liber, ainsi que des autres écorces employées de la même manière en Chine et au Japon : *Edgeworthia papyrifera*, *Broussonetia kaempferia*, sont : 1° la facilité avec laquelle le tissu cohérent fibreux se sépare du tissu parenchymateux qui l'accompagne ; 2° son exemption relative de rayons médullaires ; 3° la grande longueur et la finesse des fibres.

1. Dont :

13,75 de cellulose provenant du tissu médullaire ;
45,07 de cellulose des fibres.

Ces propriétés tendent à faciliter sa conversion en papier bien feutré, de grande ténacité et de souplesse remarquable.

CLASSE C.

Les plus importantes des matières premières de cette

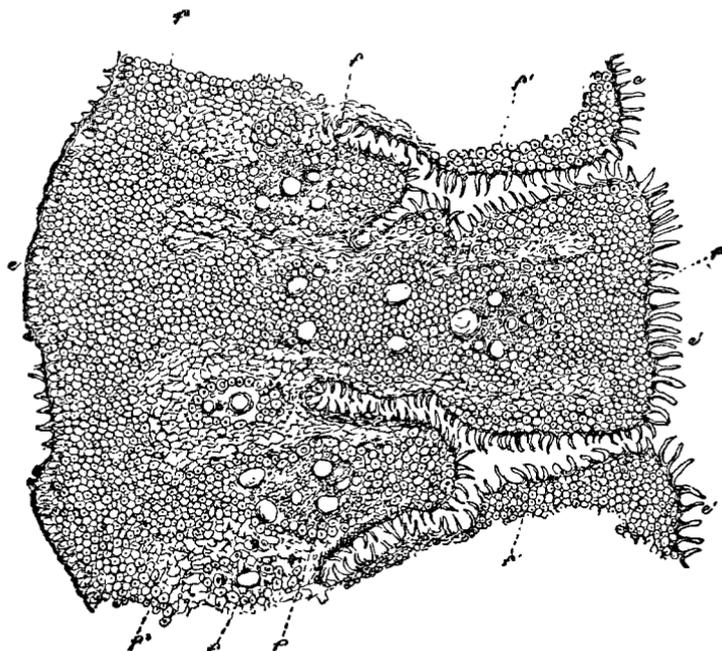


FIG. 10.

classe sont les tiges entières des monocotylédonées annuelles. L'isolation des fibres de ces plantes, pour la fabrication du papier, est basée sur un procédé chimique de résolution; la pâte obtenue est, par conséquent, un composé des différents ordres de fibres cellulaires contenus dans la plante. Tout en se composant, en majeure partie, des vaisseaux des agglo-

mérations fibro-vasculaires; la pâte contient, en outre, les cellules cuticulaires dentelées qui caractérisent si bien ce groupe. Les matières premières de la classe c présentent, par conséquent une similitude générale de caractères microscopiques, tout en ayant certaines caractéristiques individuelles, telles que la forme et les dimensions des cellules particulières, qui servent à identifier les différentes pâtes.

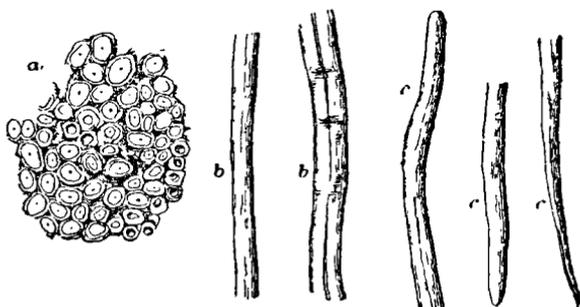


FIG. 11.

Nous indiquerons ces caractéristiques quand elles se présenteront.

Alfa et Sparte (*Stipa tenacissima* et *Lygeum spartum*; Ordre des *graminées*). — Fibres corticales de faisceaux fibro-vasculaires : longueur, 1^{mm},5 ; diamètre, 0^{mm},012 ; rapport, 123. Représentées sur les figures 10 et 11. Sur la figure 10, on voit les faisceaux fibro-vasculaires *f* répartis dans tout l'intérieur de la feuille, mais les intervalles, au lieu d'être occupés par du parenchyme, avec de larges cellules et de minces parois, sont remplis d'une masse compacte de fibres fines et solides *f'* ; *e*, épiderme extérieur ; *e'*, épiderme intérieur ; grossissement, 100. Sur la figure 11, *a* est une sec-

tion d'un groupe de fibres ; *b*, fibres vues longitudinalement ; *c*, extrémités ; grossissement, 300.

Caractères microscopiques. — Fibres courtes, lisses, cylindriques, de diamètre uniforme, canal central très étroit, extrémités arrondies, tronquées et bifurquées.

Section menue, généralement ovale, quelquefois polygonale : cavité centrale représentée par un point.

Réaction microchimique. — A la fois bleue et jaune avec une solution d'iode.

En examinant sous le microscope un papier contenant de l'alfa, on trouvera que la pâte contient, en plus des fibres des faisceaux fibrovasculaires, un certain nombre de cellules cuticulaires (Voir *fig. 12*), avec quelques-uns des poils fins visibles sur la section (*fig. 10*). Ces cellules sont très caractéristiques.

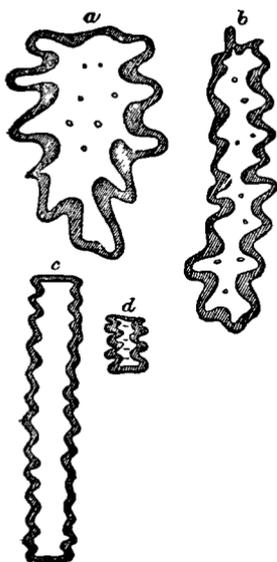


FIG. 12.

Caractéristiques chimiques générales. — Pecto-cellulose mêlée d'un peu de lignocellulose.

COMPOSITION (HUGO MÜLLER)

	Alfa d'Espagne.	Alfa d'Afrique.
Cellulose.....	48,25	45,80
Graisse et cire.....	2,07	2,62
Extrait aqueux.....	10,19	9,81
Substances pectiques, etc....	26,39	29,30
Eau.....	9,38	8,80
Cendre	3,72	3,67

Paille (ordre des *graminées*). — *Caractères microscopiques*. — Généralement semblables à ceux de l'alfa. Il y a, cependant, des différences de formes et de dimensions des cellules cuticulaires dentelées, qui différencient les différentes espèces de paille entre elles et les distinguent de l'alfa.

La figure 13 montre ces cellules : *a* et *b* sont celles de la

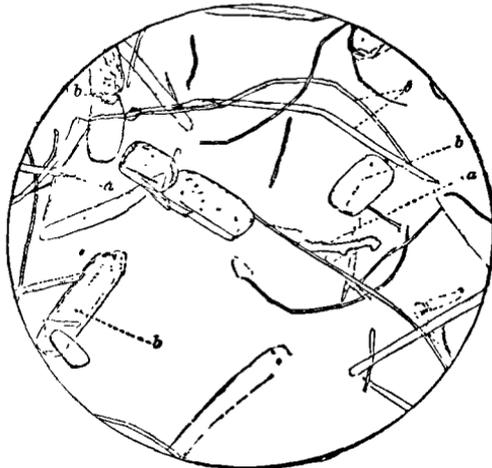


FIG. 13.

paille de maïs, *c* est une cellule de paille de seigle, et *d* en est une d'alfa. La table suivante donne les dimensions des cellules de différentes sortes de paille.

	Longueur.	Largeur.
Orge	0,103 ^{mm} à 0,224 ^{mm}	0,012 ^{mm} à 0,014 ^{mm}
Seigle	0,086 à 0,345	0,012 à 0,016
Blé.....	0,182 à 0,449	0,018 à 0,024
Avoine.....	0,186 à 0,448	0,012 à 0,017

Un autre caractère distinctif de la fibre de paille est la présence, dans cette fibre, de nombreuses cellules ovales,

dérivées de la matière moelleuse attachée à l'intérieur de la tige. On voit clairement ces cellules en *b*, sur la figure 13, qui représente l'aspect général de la paille de paille.

Caractéristiques chimiques générales. — Simultanément celles de la lignocellulose et de la pecto-cellulose.

Voici les résultats d'analyse de pailles effectuées par Hugo Müller :

	Blé d'hiver.	Seigle d'hiver.
Cellulose.....	46,60	47,69
Graisse et cire.....	1,49	1,93
Extrait aqueux.....	8,07	0,05
Non-cellulose ou lignine....	28,49	26,75
Eau.....	9,85	11,38
Cendre	5,50	3,20

Bambou et canne à sucre (ordre des *graminées*). — Par suite des relations botaniques étroites qui existent entre les tiges de ces plantes et celles des graminées de nos climats, leurs caractères microscopiques sont, comme on peut s'y attendre, semblables à ceux de la paille. La similitude est, en outre, démontrée par la composition chimique (Hugo Müller).

	Plante séchée à l'air.
Cellulose	50,13
Graisse et cire.....	0,78
Extrait aqueux.....	10,56
Lignine et substances pectiques.....	24,84
Eau.....	8,56
Cendre.....	5,13

Lin de la Nouvelle-Zélande (*Phormium tenax*, ordre des *linacées*). — Faisceaux fibro-vasculaires des feuilles.

Caractéristiques microscopiques. — Longueur des fibres, 9 millimètres diamètre, 0^{mm},016; rapport, 560. Les fibres sont fines, régulières et lisses; les parois sont uniformes; le

canal central petit ; les extrémités vésiculaires. Les fibres ont peu de cohésion dans le faisceau. Section ronde ou polygonale.

Réaction micro-chimique. — Jaune avec une solution

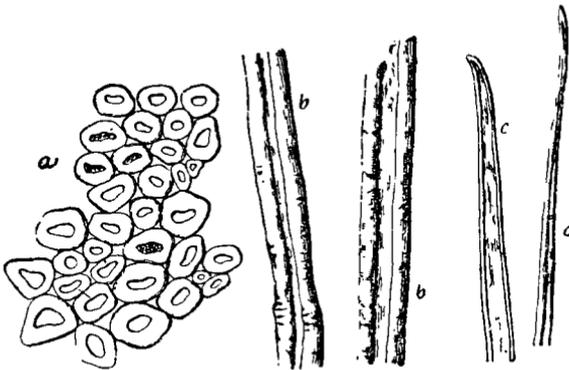


FIG. 14.

d'iode. Coloration rouge foncé caractéristique avec l'acide nitrique concentré (Müller).

Caractéristique chimique générale. — Lignocellulose. Il contient 86,3 0/0 de cellulose.

Chanvre de Manille (*Musa textilis*, Abaca ; ordre des *musacées*). — Faisceaux fibro-vasculaires de feuilles.

Caractéristiques microscopiques. — Longueur des fibres, 6 millimètres ; diamètre, 0^{mm},024 ; rapport, 250. Fibres blanches et lustrées, les parois sont uniformes ; cavité centrale large et très apparente. Fibres faciles à détacher.

Section ronde ou polygonale. La figure 14 représente : *a*, la section d'un faisceau de fibres ; *b*, des fibres vues longitudinalement ; *c*, les extrémités de ces fibres ; grossissement, 300.

Réaction micro-chimique. — Jaune avec solution d'iode.

COMPOSITION (HUGO MÜLLER)

Cellulose	04,07
Graisse et cire.....	0,62
Extrait aqueux.....	0,96
Lignine et substances pectiques.....	21,60
Eau.....	11,73
Cendre.....	1,02

Bois. — Presque toute, sinon toute la pâte chimique de bois employée en Angleterre provient d'arbres appartenant à l'ordre des *conifères* (gymnospermées), et plus particulièrement des genres *Abies* et *Pinus*.

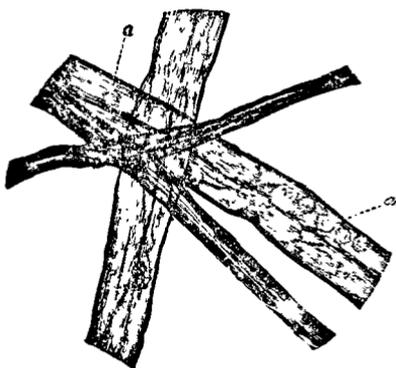


FIG. 15.

Par contre, on emploie, en Amérique, de grandes quantités de peuplier et d'autres bois. Les conifères rendent une proportion de pâte supérieure à celle de la plupart des autres bois ; de plus, leurs fibres individuelles sont plus longues, et ces

raisons font généralement préférer les conifères. D'autre part, cependant, les réactifs agissent plus facilement sur le peuplier. La figure 15 donne l'aspect microscopique de la fibre du sapin blanc commun. Elle est caractérisée par la présence de nombreuses cavités sur les vaisseaux (fig. 15, a).

Le bois de pin est essentiellement constitué par une cellulose composée, ressemblant pour la plupart de ses propriétés à la fibre du jute (Voir p. 122).

Avec une solution d'iode, elle donne une couleur jaune foncé. On peut voir, d'après les analyses suivantes (Müller), la composition chimique de plusieurs des bois les plus importants :

	BOULEAU	HÊTRE	TILLEUL	PIN	PEUPLIER
Cellulose ¹	55,52	45,47	53,09	56,99	62,77
Résine.....	1,14	0,41	3,93	0,97	1,37
Extrait aqueux.....	2,65	2,41	3,56	1,26	2,88
Eau	12,48	12,57	10,10	13,87	12,10
Lignine.....	28,21	39,14	29,32	26,91	20,88

Les résultats ci-dessus sont calculés pour le bois exempt de cendre. La cendre varie environ de 0,3 à 0,7 0/0.

1. Pour les quantités de cellulose réellement obtenues en pratique, voir *Chemistry of Paper Making* (Griffin et Little).

CHAPITRE V.

TRAITEMENT SPÉCIAL DES DIFFÉRENTES FIBRES. LESSIVEURS, PROCÉDÉS DE LESSIVAGE, ETC.

Nous avons déjà discuté les principes sur lesquels sont basés les traitements chimiques des différentes fibres pour l'isolation de la cellulose ou d'une fibre partiellement purifiée convenant à la fabrication du papier; des deux groupes de procédés, alcalins et acides, le premier est largement prépondérant, parce qu'il satisfait à une série beaucoup plus nombreuse de conditions et attaque toutes les celluloses composées. Les procédés acides sont limités jusqu'à présent, en pratique, au traitement des bois par les bisulfites de chaux et de magnésie. Les procédés alcalins ont l'avantage considérable, au point de vue économique, de permettre la récupération de l'alcali par des moyens simples. Les liqueurs formant le résidu des opérations, quand on emploie la soude, sont évaporées jusqu'à ce que l'eau résiduelle ne puisse empêcher la combustion de la matière organique dont la calcination a lieu dans des fours de construction variable. On récupère ainsi la soude à l'état de carbonate « soude récupérée » ou de sulfure, et elle peut s'employer de nouveau.

La pratique de ces méthodes de récupération est évidemment limitée par le degré de dilution de la soude, soit dans les liqueurs obtenues directement au sortir du lessiveur, soit dans les eaux de lavage provenant de la matière lessivée.

Nous allons, maintenant, considérer chaque fibre en détail et donner, en même temps, les indications nécessaires au sujet du traitement préliminaire des différentes fibres, en décrivant les formes d'appareils dans lesquels ces opérations s'exécutent. Nous considérerons les fibres dans l'ordre de leur simplicité de traitement.

Chiffons (de toile et de coton). — Le traitement nécessaire pour les chiffons diffère considérablement suivant leur qualité et, naturellement, suivant la sorte de papier à laquelle on les destine. Les différentes qualités sont connues dans le commerce sous divers noms, tels que, par exemple, les suivants : entailles de toile neuve, entailles de coton neuf, blancs surfins et ordinaires, bulles gris, toiles à voiles, numéros 2, 3, etc.

Les deux premières sortes se composent de rognures provenant de la fabrication de divers vêtements, etc. ; n'ayant jamais servi, ces chiffons sont ordinairement exempts d'impuretés ; c'est, en réalité, de la cellulose presque pure, contenant seulement de la fécule et d'autres matières collantes ajoutées dans l'opération de l'apprêt des tissus. Ils peuvent, naturellement, contenir des quantités considérables de kaolin ou d'autres charges. On doit donc, en achetant des chiffons, tenir compte de la présence probable de ces corps. Les chiffons de ce genre n'ont besoin que d'un traitement très peu énergique ; on pourrait même, pour certaines sortes de papier, les employer sans aucune préparation. Si, comme cela arrive quelquefois, les chiffons ne sont pas blanchis, il est nécessaire de les traiter avec une énergie notablement plus grande.

Nous pouvons noter ici que l'élimination de la fécule des « chiffons », tels que les étoffes blanchies ou non, qui n'ont pas servi, est loin de s'exécuter facilement au moyen du lessivage ordinaire alcalin. Le premier effet du traite-

ment est de gélatiser la fécule, qui, se combinant ensuite avec l'alcali, nuit considérablement à la pénétration des chiffons par la lessive alcaline. La fécule est mieux attaquée par le traitement spécifique du maltage. On fait bouillir les chiffons avec une quantité d'eau suffisante pour gonfler la fécule; on ajoute ensuite d'autre eau pour refroidir la

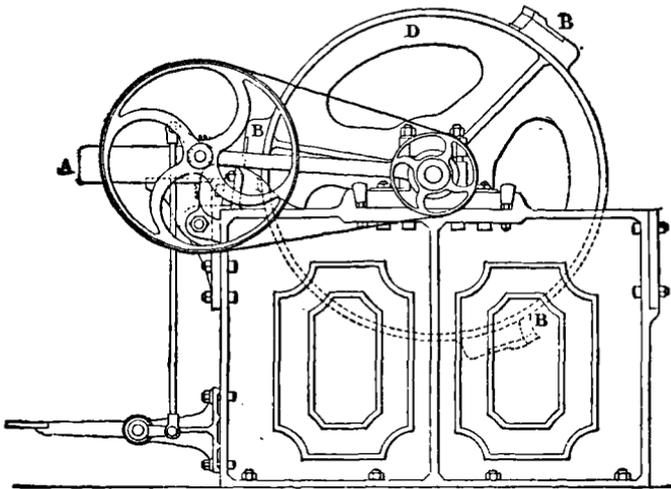


FIG. 16.

masse jusqu'à 60° C.; après quoi on ajoute encore une infusion de malt. Au bout d'une ou deux heures, l'hydrolyse de la fécule est assez complète pour que l'on puisse procéder au lessivage ordinaire, après addition du complément de lessive alcaline.

La plus grande partie des chiffons employés en papeterie se compose, toutefois, de parties résiduelles de vêtements, de linge de ménage, etc., dont la qualité varie depuis les parties propres et à peine usées, jusqu'aux sortes les plus

sales; ces dernières ont besoin d'un traitement très énergique. La première chose à faire avec les chiffons est de les « délisser » et de les couper en morceaux de grandeur convenable. Ce travail est ordinairement fait par des femmes, qui se tiennent debout près de tables pourvues de larges couteaux solidement fixés et dont le dos, tourné vers l'ouvrière, est incliné d'un angle peu considérable. Près des femmes sont placées plusieurs caisses, en nombre correspondant à celui des qualités de chiffons, et dont le fond est garni d'une toile métallique à grandes mailles; ces caisses reçoivent les différentes sortes de chiffons. Les distinctions faites sont plus ou moins arbitraires; mais il est de règle générale de classer les chiffons en se basant spécialement sur leur couleur et la matière dont ils sont composés. Ces bases de classification, à leur tour, sont des facteurs essentiels du degré de traitement chimique nécessaire. On peut laisser s'amasser les chiffons de couleur et en faire ensuite un papier de couleur. Pendant l'opération du coupage, on enlève avec soin toutes les matières dures, telles que boutons, morceaux de fer, etc.

Les chiffons sont coupés en morceaux de 5 à 15 centimètres carrés. Dans quelques usines, le coupage s'opère au moyen de machines.

La figure 46 montre la construction d'une coupeuse que l'on peut employer pour les chiffons ou pour les cordes. La matière arrive dans la machine en suivant la table A, et passe entre le couteau fixe C et les couteaux B, fixés sur le tambour tournant D. Les chiffons coupés tombent dans un récipient placé au-dessous du tambour.

Malgré le supplément de dépense occasionné par le coupage à la main, beaucoup de fabricants le préfèrent, surtout pour les qualités fines de papier. On trouvera l'une des raisons de cette préférence dans ce fait que l'on peut classer le chiffon et en éliminer les impuretés d'une manière plus

parfaite. On dit, en outre, que la perte de fibre est moins grande dans les opérations subséquentes.

L'opération à laquelle on soumet ensuite les chiffons a pour but d'en séparer toutes les matières étrangères non adhérentes. Cela peut se faire dans une machine comme celle représentée sur la figure 17. Les chiffons sont amenés d'une manière continue, par la plate-forme sans fin mobile A, dans cet appareil appelé diable et composé de deux tambours en fer forgé BB, pourvus de dents C en fer forgé, qui, pendant la rotation des tambours, passent rapidement près

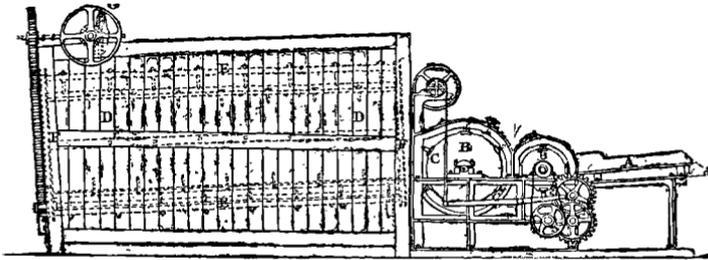


FIG. 17.

de dents fixées à l'intérieur du bâti en fonte du diable. Les côtés sont couverts de portes en fonte, et des feuilles de tôle couvrent le dessus. Sous les tambours est une grille pour l'échappement de la poussière.

Après avoir été complètement battus par les dents des tambours, les chiffons passent dans le blutoir D, composé d'une sorte de cylindre creux E fait de fortes barres de fer, solidement fixées aux extrémités circulaires F; ces barres sont couvertes de toile métallique ou de zinc perforé. On fait tourner presque horizontalement le cylindre E, mais on lui donne une légère inclinaison, afin que les chiffons puissent progresser jusqu'à son extrémité inférieure. Les barres formant la squelette du cylindre sont pourvues de nombreuses

dents fortement boulonnées. Le tout est enfermé et tourne dans une solide caisse en bois servant à recueillir la poussière qui passe à travers la toile métallique. Le cylindre E est mis en mouvement par les engrenages C. On peut se servir de cette combinaison d'un diable et d'un blutoir pour nettoyer de la poussière non seulement les chiffons, mais presque

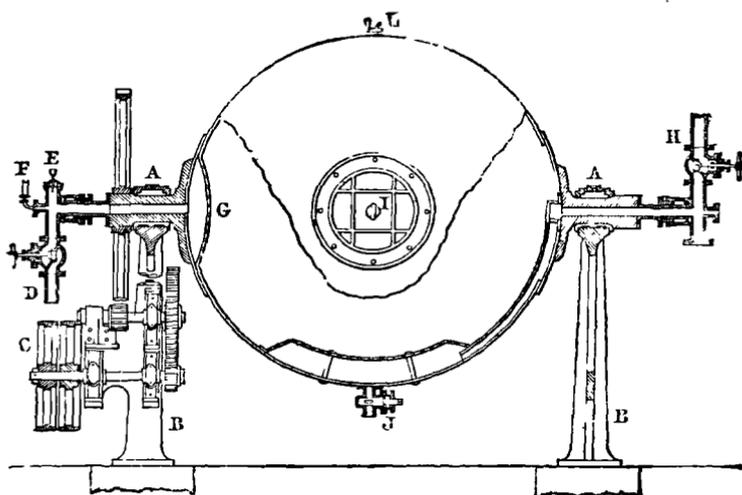


FIG. 18.

toutes les autres espèces de fibres. Le diable et le blutoir forment quelquefois deux machines séparées.

Après avoir été purgés de la poussière, les chiffons se trouvent prêts à subir le lessivage; mais il est d'usage, dans quelques usines, de les soumettre préalablement à un lavage à l'eau.

On peut opérer le lessivage dans des bouilleurs sphériques ou cylindriques, ou dans les lessiveurs ordinaires à projection décrits à propos de l'alfa (Voir p. 149).

Sur la figure 18 est représenté, partie en coupe et partie en élévation, un lessiveur sphérique semblable à ceux que construisent MM. G. et W. Bertram. Ce lessiveur, de 2^m,45 à 2^m,75 de diamètre, est supporté par des tourillons creux A, sur les paliers B et reçoit de la commande C un mouvement de rotation.

De la vapeur entre par le tuyau D, muni d'une soupape de sûreté E, et d'un reniflard F. A son entrée dans le lessiveur, la vapeur est divisée par la plaque perforée G. La lessive entre par le tuyau H. Le lessiveur est pourvu de deux portes I, servant à le remplir et à le vider; la lessive, après avoir servi, est évacuée par le robinet J. L est un petit robinet d'échappement. Un double fond empêche les chiffons d'obstruer le robinet et sert, en même temps, à l'évacuation de la lessive usée.

L'alcali employé peut être de la chaux vive, de la soude caustique, du carbonate de sodium, ou un mélange de ce dernier avec de la chaux, ce qui naturellement équivaut à l'emploi de soude caustique. La proportion d'alcali dépend de tant de considérations qu'il est tout à fait impossible de donner des renseignements exacts à ce sujet. Dans le cas de soude caustique, on peut prendre comme bonne moyenne une quantité de 5 à 10 0/0 du poids des chiffons. Si l'on se sert de chaux, il faut l'éteindre avec de l'eau, et en faire un lait clair que l'on filtre soigneusement à travers une fine toile métallique pour retenir les particules de sable, de charbon, etc., que la chaux est toujours sujette à contenir. On peut employer de 5 à 10 0/0 de chaux; mais la quantité de cette matière que dissout réellement l'eau est relativement petite (1^{er},3) par litre; cependant la partie dissoute se combine rapidement avec la graisse, les impuretés et la matière colorante des chiffons et forme avec elles des composés insolubles; tandis qu'une nouvelle portion de chaux se dissout. Cette formation de composés insolubles constitue

une importante objection à l'emploi de la chaux; ces composés étant sujets à rester, jusqu'à un certain point, fixés dans les chiffons d'où il est très difficile de les éliminer par lavage. On doit, en conséquence, donner la préférence à la soude, qui est plus soluble. La chaux, en outre, tend à exercer un effet de durcissement sur la cellulose. Malgré ces objections, certains fabricants de papier se servent de la chaux de préférence à la soude. Le choix de l'agent chimique de lessivage dépend beaucoup de la qualité des chiffons et de la nature du papier auquel ils sont destinés, il est donc impossible de donner des règles fixes.

Pour réduire le traitement des chiffons aux « premiers principes », le fabricant de papier a besoin de s'informer des traitements chimiques adoptés dans les industries textiles, tant pour le *blanchiment* que pour la teinture et l'impression des tissus. En ce qui concerne le premier, il est nécessaire de suivre la même méthode de traitement; d'autre part, la connaissance des moyens de fixation de la couleur mettra le fabricant de papier à même de décolorer plus économiquement les tissus teints ou imprimés.

Le temps du lessivage varie de deux à six heures, suivant la qualité des chiffons, l'agent chimique employé et la pression. On doit, autant que possible, éviter l'emploi de pressions très élevées; car il est à craindre que la haute température correspondant à ces pressions *fixe* les impuretés et les matières colorantes au lieu de contribuer à les dissoudre.

On doit réduire la quantité d'eau autant que possible, afin que la solution d'alcali soit aussi concentrée qu'elle peut l'être; on réalise ainsi une économie sur le temps du lessivage et sur l'alcali, et cela est d'une grande importance quand il est nécessaire d'évaporer la totalité des liquides résiduels. Il convient aussi de se rappeler qu'une certaine quantité d'eau se forme toujours, par condensation, dans toutes les chaudières dans lesquelles on introduit de la

vapeur. D'autre part, si l'on ajoute trop peu d'eau, les chiffons sont exposés à se « brûler », et leur fibre est, conséquemment, affaiblie. On doit, pendant l'opération, faire tourner le lessiveur lentement, afin de produire une circulation parfaite du liquide.

Quand le lessivage est terminé, on laisse tomber la pression, soit par refroidissement, soit en ouvrant un robinet d'échappement ordinairement disposé à cet effet, puis on laisse le liquide descendre au fond du lessiveur. On l'évacue ensuite par le robinet J (fig. 48), et on laisse les chiffons s'égoutter autant que possible. On introduit alors de l'eau pour donner aux chiffons un lavage préliminaire. Si le temps le permet, on peut introduire de la vapeur, ce qui facilite l'opération. Après un nouvel égouttage, on sort les chiffons du lessiveur, et on les recueille dans un récipient quelconque approprié. Une forme convenable est celle d'une boîte rectangulaire, en fer, montée sur roues, que l'on peut facilement transporter d'une partie de l'usine dans une autre.

L'opération suivante est celle du lavage, qui s'exécute ordinairement dans une laveuse ou une défileuse dont la figure 49 montre la construction.

Cet appareil se compose essentiellement d'un récipient rectangulaire, dont les extrémités sont arrondies, et au centre duquel, sans cependant s'étendre dans toute la longueur, est une séparation B, connue sous le nom de « cloison médiane ». Le cylindre A, garni de nombreuses lames d'acier G et commandé par la poulie H, tourne dans un des compartiments formés par la cloison médiane. Le fond de ce compartiment est incliné, comme le montre la ligne pointillée D, de manière à faciliter l'arrivée de la pâte sous le cylindre. Immédiatement au-dessous de ce dernier est ce que l'on appelle la « platine », dont on voit l'extrémité en I, et qui s'étend jusqu'à la cloison. La platine est formée de lames semblables à celles du cylindre A. La disposition des

lames de la platine et du cylindre est indiquée sur les figures 33 et 34. On peut varier à volonté la distance qui

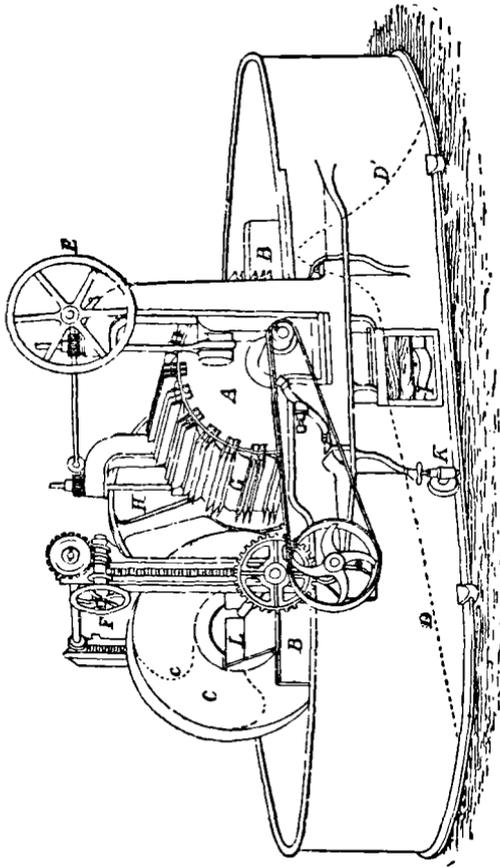


FIG. 19.

sépare le cylindre de la platine, au moyen du volant à main E, disposé de manière à soulever, simultanément, les deux extrémités du cylindre. Le cylindre des anciens modèles

de défileuses n'était soulevé qu'à une extrémité, aussi les lames s'usaient-elles inégalement.

Après son passage entre le cylindre et la platine, la pâte descend le long du saut D', et continue son parcours en passant de l'autre côté de la cloison médiane. Sur la partie inclinée du fond, et immédiatement en avant de la platine I,

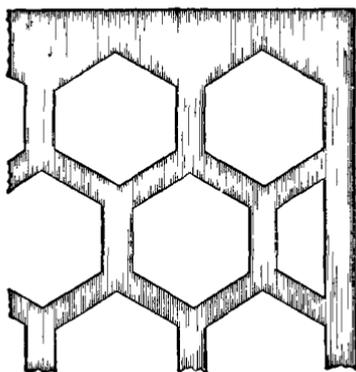


FIG. 20.

est ménagée une petite dépression, couverte d'une grille en fer, et servant à arrêter les boutons, les parcelles de pierre, et d'autres substances lourdes qui peuvent s'être mêlées aux chiffons. Il existe généralement une grille semblable, mais à ouvertures un peu plus fines, de l'autre côté de la cloison médiane. La pile se construit en fonte,

on la coule généralement d'une seule pièce.

L'eau sale qui se sépare des chiffons est éliminée par le « tambour laveur » C, divisé en compartiments par les cloisons dont les lignes pointillées *c* indiquent la disposition. Le centre du tambour est formé par un tube conique, dont l'extrémité rétrécie est tournée vers la cloison médiane. Généralement les extrémités du tambour se font en acajou, ce bois ayant été reconnu plus résistant que tout autre à l'action des alcalis. La périphérie est couverte d'une fine toile métallique, en cuivre rouge ou en laiton, soutenue par une toile beaucoup plus grosse, que l'on a remplacée dans ces derniers temps, avec avantage, par une doublure de soutien beaucoup plus durable que la toile métallique. Cette doublure est en laiton et découpée de la manière indiquée figure 20. On peut lever et baisser le tambour au moyen du

petit volant F, et il reçoit un mouvement de rotation d'une courroie commandée par l'arbre qui porte le cylindre.

L'eau de lavage passe, en traversant la toile métallique,

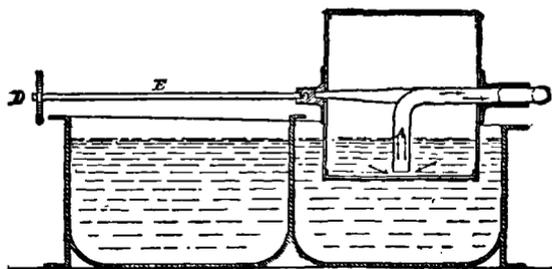


FIG. 21.

dans les compartiments formés par les séparations *c* et, s'échappe par l'extrémité étroite du tube conique intérieur, après avoir traversé le côté du tambour, pour tomber dans

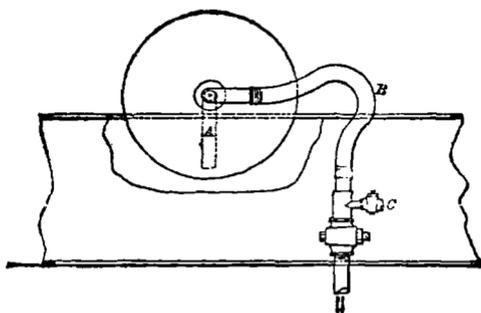


FIG. 22.

un chéneau placé en travers de la pile pour recevoir cette eau. On peut aussi, comme le montre le dessin, faire passer l'eau de lavage par la cloison, laissée creuse tout exprès à l'endroit convenable.

On emploie quelquefois une autre forme de tambour laveur, dite à siphon, dont les figures 21 et 22 expliquent clairement la construction.

Le tambour est simplement un cylindre creux, en toile métallique, dont les extrémités sont en bois. Dans ce cylindre est le tube A, en siphon, par lequel s'écoule l'eau qui a traversé la toile métallique. Un tube flexible continue, en B, le siphon (*fig. 22*). Pour actionner ce dernier, on commence par le remplir d'eau, à l'aide du robinet C (*fig. 22*). L'eau coule ensuite dans la direction indiquée par les flèches. Le tube A est fixe et passe par un tourillon creux, monté sur l'extrémité du tambour, dont l'autre extrémité se relie à l'arbre E, sur lequel est placée la poulie de commande D.

L'eau, qui traverse l'enveloppe en toile métallique du tambour, emporte avec elle une certaine quantité de fibre qui, si l'on ne prend des précautions spéciales, est perdue (Voir *Ramasse-pâte*, p. 263). Cette quantité est considérable dans le cas de chiffons tendres, aussi faut-il avoir soin de ne pas prolonger le lavage plus qu'il convient à une purification convenable, et de veiller à ce que la pâte ne soit pas trop raccourcie au moment de subir cette opération.

La pâte lavée et défilée est désignée sous le nom de « demi-pâte ».

Voici la manière de traiter les chiffons dans la défileuse : on la remplit d'abord à moitié d'eau, puis on y jette graduellement les chiffons sortant du lessiveur, jusqu'à ce qu'elle soit à peu près remplie. On fait alors couler de l'eau dans la pile, à son extrémité opposée à celle où le tambour laveur est placé. Sous l'action du cylindre, cette eau se mêle intimement à la pâte, en extrait toute la matière soluble, et emporte même avec elle de fines impuretés insolubles.

L'action des lames du cylindre sur les chiffons qui passent entre elles, et les lames de la platine, a pour but

de les écraser et de les désagréger complètement. L'eau sale traverse alors le tambour laveur, et l'on règle le courant d'eau pure de manière à maintenir le niveau constant. On continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne passe plus que de l'eau pure. A ce moment on ferme le robinet d'alimentation tout en continuant à faire agir le laveur et, quand la pâte est suffisamment épaissie, on la fait couler par une valve disposée au fond de la pile ; elle est alors en état d'être blanchie. Le blanchiment peut s'opérer dans des piles spéciales, dites « blanchisseuses », assez semblables à la défileuse que nous venons de décrire, ou dans la défileuse elle-même. L'opération du blanchiment sera décrite au chapitre VII.

Le blanchiment s'opère quelquefois aussi dans la « raffineuse », mais il n'y a pas lieu de recommander cette manière de procéder.

Alfa. — Cette matière première, en raison de son pourcentage élevé en éléments non-cellulose, a besoin, pour se désagréger, d'une grande quantité de soude ; comme, d'autre part, sa nature est celle d'une pecto-cellulose, sa désagrégation peut s'opérer à basse pression ; il est, en effet, habituel dans quelques usines, de lessiver l'alfa dans des récipients ouverts ; bien qu'il faille, dans ce cas, employer une quantité de soude plus grande. Ainsi que nous l'avons déjà établi, on peut admettre comme règle générale, pour toutes les fibres, que, dans certaines limites, la quantité de soude nécessaire est d'autant moindre que la pression est plus élevée. Cette quantité varie, en outre, avec les différentes qualités d'alfa, et celles-ci dépendent, avant tout, du pays ou district d'origine de la plante. La soude caustique est l'agent chimique invariablement employé. La chaux est inapplicable, parce qu'elle forme des composés insolubles avec la partie non-cellulose de la plante. La quantité de soude dépend non seulement de la pression, mais aussi, dans une mesure consi-

dérable, de la forme du lessiveur employé. L'usage de lessiveurs rotatifs a des inconvénients, parce que l'alfa tend à y former des masses compactes, dans lesquelles le liquide pénètre avec difficulté. Il est, en conséquence, d'usage à peu près universel de se servir de lessiveurs fixes, dans lesquels on maintient une circulation automatique de la lessive alcaline, par un moyen connu, dans l'industrie, sous le nom de principe des « projections ».

Le premier traitement appliqué à l'alfa est celui du « triage ». On coupe les liens des balles, généralement

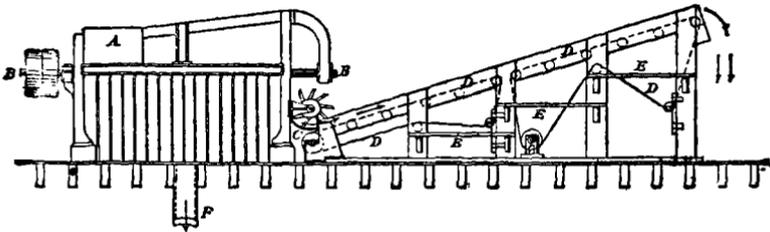


FIG. 23.

faites à la presse hydraulique, et la plante est étalée sur des tables par des femmes, qui en retirent soigneusement les impuretés, telles que les herbes, bouts de racines, etc., très difficiles, de leur nature, à lessiver et à blanchir, et qui, si on ne les retirait pas, seraient susceptibles de paraître, dans le papier fini, sous forme de taches de couleur foncée, désignées, par les fabricants, sous le nom de *poivre*. Ce traitement s'appelle « triage à sec », pour le distinguer d'une opération suivante, connue sous le nom de « triage humide ». Une partie de la table est couverte d'une toile métallique à grandes mailles, au travers de laquelle s'échappent les particules, non adhérentes, de sable, poussière, etc., lorsque la plante est étalée sur la table. Le net-

toyage de l'alfa peut s'opérer beaucoup mieux au moyen de machines. La figure 23 représente, en élévation, une de ces machines construite par MM. Masson, Scott et Bertram. La plante, qui peut-être sous forme de gerbes, telle qu'on la tire des balles, est mise dans la trémie A. Elle passe ensuite dans un tambour conique, fait de barres d'acier placées très près les unes des autres, et qui reçoit de l'arbre B un rapide mouvement de rotation. Ce tambour est pourvu de cinq rangées de dents. Une rangée de dents fixes est, en outre, adaptée aux côtés du diable. La plante, complètement brisée et secouée par l'action des dents, est transportée jusqu'à l'extrémité la plus large du diable, en C, où elle est emportée sur les tables mobiles D. Pendant son passage le long des tables, des femmes qui se tiennent sur les plate-formes E peuvent l'examiner et la trier. La poussière et les impuretés, qui passent entre les barres d'acier du tambour, sont aspirées, au moyen d'un ventilateur, par le tuyau F.

Cette machine est aussi disposée pour transporter la plante nettoyée à l'atelier de lessivage. L'alfa, pris par des râtaeux transporteurs, est amené au-dessus d'une série de lessiveurs et, pour remplir un quelconque de ces derniers, il suffit d'ouvrir une porte dont la position correspond à celle du couvercle du lessiveur.

Lessivage. — La figure 24 représente la forme ordinaire du lessiveur, connu sous le nom de lessiveur à projection. On introduit la plante par la porte E, montée à charnières et équilibrée par les poids L. Cette porte, quand elle est fermée, est solidement maintenue par les vis F. La vapeur entre par le tuyau intérieur A, qui descend un peu au-dessous du faux fond perforé B. Le tuyau de vapeur est entouré d'un autre tuyau C, ouvert au sommet; ce tuyau, qui a un peu la forme d'une trompette, est aussi ouvert à son extrémité inférieure où il forme une sorte d'épaulement, sur

lequel repose le faux fond. La partie inférieure est percée de deux ouvertures ou plus G, par lesquelles le liquide peut passer librement.

Pour obtenir dans le lessiveur une charge aussi considé-

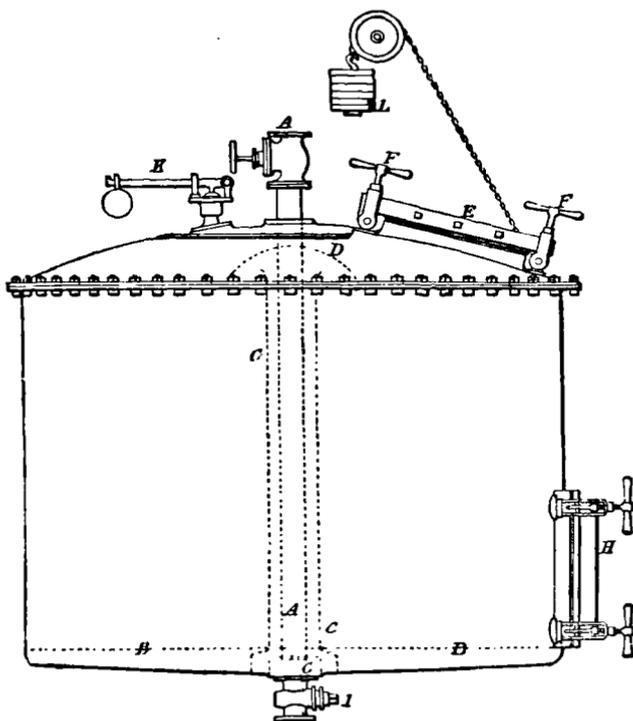


FIG. 24.

nable que possible, on introduit la vapeur en même temps que l'alfa, et l'on ajoute, en outre, une certaine quantité de lessive de soude caustique, dont l'effet consiste à ramollir la plante et à la rendre plus compacte. On continue ainsi jusqu'à ce que le lessiveur soit bien plein.

Le lessiveur agit comme suit : la vapeur, passant par le tube A, chauffe le liquide qui s'est séparé de la plante en traversant les perforations du faux fond et, l'entraînant vers le sommet du large tube C, le lance contre le dôme ou bon-

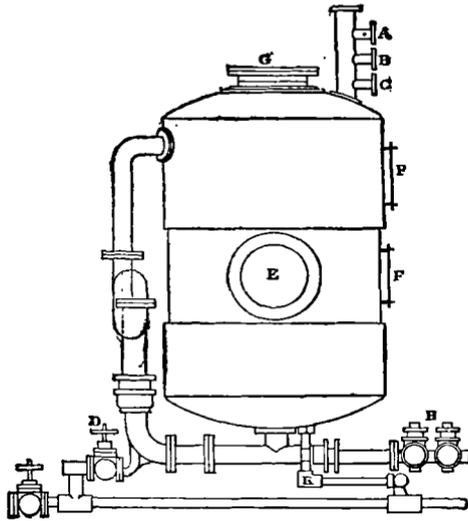


FIG. 25.

net D, et le répartit de nouveau sur l'alfa. Ce mode de circulation constitue la « projection » du liquide.

Le lessiveur se vide par la porte H, et le liquide s'évacue par le robinet I. On munit ordinairement les lessiveurs d'une soupape de sûreté E, ainsi que d'un tube pour laisser échapper la vapeur quand le lessivage est terminé. Cette opération prend généralement de quatre à six heures. La quantité de soude nécessaire dépend de la nature de la plante : l'alfa d'Espagne en exige moins que celui d'Afrique.

Routledge, à qui est due la première application de l'alfa

comme matière première pour la fabrication du papier, donne 10 0/0 comme étant la quantité convenable.

Les pressions employées varient de 0^{kg},35 à 3^{kg},15. Depuis

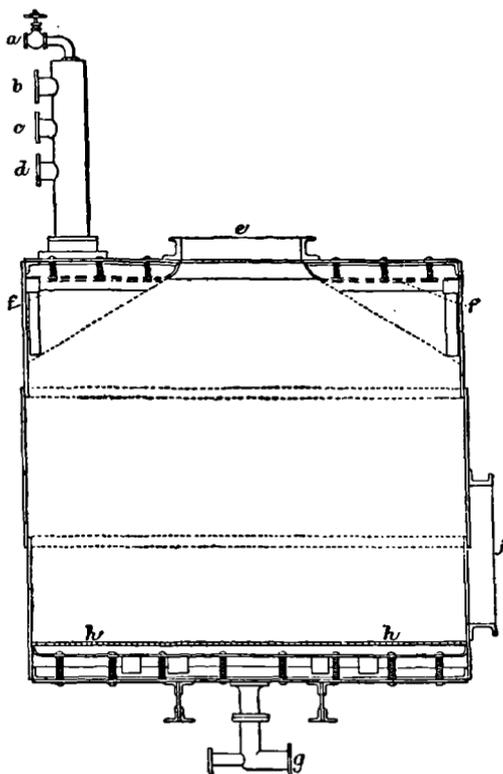


FIG. 26.

quelque temps, il s'est produit une tendance croissante à l'emploi de pressions plus élevées, pour les raisons déjà indiquées.

La forme des lessiveurs a été, dans ces dernières années,

l'objet de grands perfectionnements. La figure 25 représente le lessiveur breveté de Roeckner. Le tube à projection est en dehors du lessiveur. La vapeur, entrant par le robinet D, oblige le liquide à monter dans le tuyau vertical et le répartit sur l'alfa. Le tube K sert à chauffer la lessive, au commencement de l'opération, avec de la vapeur perdue.

FF sont des robinets de jauge servant à indiquer la hauteur du liquide. On introduit la plante par l'ouverture G. Les tubes A, B et C servent à introduire la vapeur, la lessive neuve et l'eau. L'herbe lessivée se décharge par la porte circulaire E.

L'appareil contient 3.000 kilogrammes d'alfa, et le lessivage est terminé au bout de deux heures et demie environ, avec une pression de 2^{ks},44 à 2^{ks},80 par centimètre carré. L'emploi de ce lessiveur procure, dit-on, une économie de temps et de soude.

La figure 26 représente le lessiveur breveté de Sinclair. Ses tubes à projection, au nombre de deux, sont faits de minces plaques d'acier rivées sur les côtés opposés de l'appareil. La lessive descend par le faux fond perforé, pour être remontée par les tubes à projection au-dessus des plaques perforées qui la distribuent sur l'herbe en nombreux petits jets. On charge le lessiveur par la porte e, il se vide en j. Le petit robinet a sert pour l'échappement de l'air ; b, à l'évacuation de la vapeur quand on vide le lessiveur ; c, à l'introduction de la lessive de soude caustique ; d, à l'introduction de l'eau. La vapeur entre par la petite branche du tube en T adapté au fond du lessiveur. L'autre branche g sert à évacuer le liquide résiduel. Un lessiveur contient de 2 à 3000 kilogrammes de plante, dont la cuisson s'opère en deux heures environ, à la pression de 2^{ks},80 à 3^{ks},50 par centimètre carré. Dans ces conditions, il est facile d'exécuter quatre opérations complètes dans un lessiveur, par vingt-quatre heures ; le temps nécessaire au rem-

plissage et à la vidange étant d'une heure pour chacune de ces opérations.

Les deux formes de lessiveurs décrites ci-dessus possèdent l'avantage évident d'avoir toute ou presque toute leur capacité intérieure disponible pour recevoir l'alfa ; les lessiveurs peuvent donc avoir une contenance plus grande, et la cuisson peut, en outre, s'accomplir avec beaucoup d'uniformité.

Lavage. — Quand le lessivage est terminé, on laisse échapper la vapeur, tandis que la lessive descend au fond du lessiveur, où se trouvent les tuyaux par lesquels on la laisse échapper. On introduit alors de l'eau, et aussi de la vapeur pendant peu de temps ; cette eau est évacuée à son tour, et la plante égouttée aussi complètement que possible. L'alfa lessivé est ensuite vidé dans des wagonnets et conduit aux défileuses, qui ressemblent à celles décrites à l'article *Chiffons*.

Pendant l'opération du lavage, une certaine quantité des fibres les plus courtes se fait un passage à travers les mailles de la toile métallique. Une forte proportion du tissu cellulaire qui enveloppe les faisceaux fibro-vasculaires (Voir *fig. 10*, p. 126) est, en outre, emportée. Si l'on examine l'eau de lavage sous le microscope, on verra qu'elle contient beaucoup de cette matière cellulaire. Bien qu'il en résulte une certaine perte de cellulose, l'enlèvement de cette matière est avantageux à d'autres égards, parce qu'elle ne possède presque pas de propriétés « feutrantes » et est, en outre, excessivement difficile à blanchir.

La quantité de fibre réellement obtenue en pratique n'est que peu inférieure à celle contenue dans la plante. On ne peut éviter un certain déchet, mais il n'excède probablement pas 1 ou 2 0/0.

La proportion de la cellulose dans l'alfa est indiquée page 128. Les nombres suivants, obtenus par les auteurs,

sont un peu plus élevés. Ils sont calculés sur la fibre absolument sèche ; ceux mentionnés précédemment le sont sur des échantillons *séchés à l'air* :

	Cellulose pour 100.
Espagne.....	58,0
Tripoli.....	46,3
Arzev.....	52,0
Oran.....	45,6

Il n'est pas douteux qu'il existe des différences considérables, même entre différents spécimens de la même sorte d'alfa.

Il est d'usage, dans quelques usines, de laver la plante dans une série de cuves réunies entre elles de la même manière que les cuves à lixiviation des fabriques de soude. On les dispose de façon que l'eau pure arrive à une extrémité, traverse successivement de nouveaux amas d'herbe et sorte à l'autre extrémité fortement chargée des produits solubles de la plante. Cette disposition permet de laver le sparte sans aucune perte de fibre, et avec une quantité d'eau aussi petite que possible. Ce dernier point est d'une grande importance dans les usines où il est nécessaire d'évaporer toutes les liqueurs résiduelles provenant de l'alfa, parce qu'on les obtient ainsi sous une forme très concentrée. Même avec un tel arrangement, il convient de faire subir à la plante un traitement final de peu de durée dans la défilieuse.

L'alfa, complètement lavé et réduit en « demi-pâte », se trouve en état de subir le blanchiment (Voir chap. VII).

Le système du presse-pâte, adopté à l'origine pour le traitement de la paille, a été, pendant ces dernières années, appliqué au sparte, dans une large mesure.

Le presse-pâte se compose de la partie humide d'une machine à papier ; il est pourvu de sabliers et d'épurateurs.

On fait couler la pâte sur la toile métallique, de manière à former une couche épaisse. La majeure partie de l'eau traverse la toile; les boîtes à air et la presse humide en éliminent une nouvelle quantité. La pâte, contenant de 50 à 60 0/0 d'eau s'enroule autour d'un arbre en fer jusqu'à ce que l'on ait obtenu un rouleau suffisamment gros.

Le système du presse-pâte a l'avantage de permettre l'élimination des impuretés et des incuits par les sabliers et les épurateurs, ainsi qu'un lavage très complet pouvant débarrasser la pâte des produits du traitement par le chlorure de chaux.

Il permet, en outre, au fabricant de se dispenser des opérations assez coûteuses de triage sec et humide.

Le système du presse-pâte peut aussi s'appliquer à la pâte non blanchie.

A ce point de notre travail, il peut être intéressant de dire quelque chose des substances extraites de l'alfa par la soude caustique. Si l'on se reporte à la page 128, on verra que la plante, à son état primitif, contient à peu près la moitié de son poids de substance non cellulose, dont il faut effectuer l'élimination. Une petite partie seulement de cette substance est constituée par de la « matière extractive » dans le sens ordinaire du mot; c'est-à-dire par ce que les dissolvants ordinaires peuvent extraire; le reste est intimement combiné avec la cellulose. L'action de la soude caustique consiste à résoudre ces corps, en laissant la cellulose isolée, tandis que les autres éléments de la plante sont dissous comme corps « résineux » par la soude. La lessive dissout une certaine proportion des éléments minéraux, notablement la silice, en formant, avec cette dernière, du silicate de soude.

Si l'on neutralise le liquide par un acide, l'ensemble des matières constituantes dissoutes se précipite sous forme de masse résineuse d'un brun foncé. Si l'on purifie ce produit, on trouve qu'il se compose d'un corps défini ayant la formule

$C^{21}H^{42}O^2$. L'action du chlore sur cette résine forme un composé chloré jaune vif, ressemblant au composé provenant du jute et décrit page 67. Si l'on traite la résine par l'acide nitrique concentré, il se forme un corps jaune vif, donnant avec les bases des composés définis et ayant la propriété de teindre les fibres animales en orangé vif. Outre ce corps, on peut isoler une cire d'un blanc jaunâtre. Il arrive quelquefois que cette cire n'est qu'imparfaitement dissoute dans la lessive caustique ; si on laisse alors reposer la liqueur résiduelle, on trouve quelquefois la cire rassemblée en petites quantités à la surface.

On a fait, de temps en temps, des tentatives diverses pour extraire des liquides résiduels la matière soluble, provenant de l'alfa, au moyen d'une addition de chaux. Cette matière donne lieu, en effet, à un précipité très volumineux, et dont la filtration est excessivement difficile. Le liquide filtré ne contient que de la soude caustique. Les difficultés de séparation du précipité sont, toutefois presque insurmontables. La méthode usuelle d'utilisation du liquide consiste à l'évaporer à siccité et à calciner le produit, de la manière qui sera subséquemment décrite sous le titre de « Récupération de la soude » (chap. XI).

Un autre sous-produit méritant une mention spéciale est l'acide acétique, dont il se forme une certaine quantité pendant le lessivage ; mais dont la production est beaucoup plus grande pendant l'évaporation subséquente de la liqueur et la calcination du résidu. Le maximum de production a lieu quand la température de calcination ne dépasse pas 350° . L'acide acétique s'obtient à l'état d'acétate de sodium, par lixiviation du produit de la calcination, le rendement en sel se monte à 5 ou 6 0/0 du poids primitif du sparte. Un procédé de ce genre a été breveté par W.-H. Higgin en 1891¹,

1. Brevet anglais 13409.

et les résultats ci-dessus ont été vérifiés par des opérations en grand. Le procédé n'a cependant pas été adopté en pratique¹.

Paille. — La paille ressemble beaucoup à l'alfa, au point de vue de sa composition chimique ; elle est cependant plus fortement lignifiée et, pour cette raison (Voir p. 70), exige, pour se désagréger, un traitement plus énergique. Il est d'usage, en conséquence, de traiter la paille avec des quantités de soude caustique notablement plus grandes, et généralement à des pressions élevées. Il est cependant possible de la désagréger à 0^{kg},35 ou 0^{kg},70 de pression effective, mais la pâte résultante est plus difficile à blanchir, et ne peut s'employer que pour des qualités inférieures de papier. Dans le traitement de la paille destinée à des papiers de qualité supérieure, c'est-à-dire quand il s'agit d'isoler de la paille une cellulose « pure », il est nécessaire de lessiver dans des conditions telles que les nœuds eux-mêmes, beaucoup plus difficiles à attaquer, soient suffisamment désagregés pour pouvoir se blanchir avec une quantité modérée de chlorure de chaux. D'autre part, un traitement de ce genre implique une diminution du rendement en pâte, en même temps qu'un certain affaiblissement de la fibre.

Les espèces de paille généralement employées sont le blé, l'avoine, le seigle et l'orge ; les deux premières constituent la majeure partie de la matière première employée, du moins en Angleterre. On peut se faire une certaine idée de la composition de la paille d'après les analyses données page 129.

On verra que la quantité de la cellulose y est tout aussi élevée que dans l'alfa, mais pour les raisons données ci-dessus et en raison de ce qu'une grande partie de la cellulose consiste en tissu cellulaire (Voir *fig.* 12 et 13), que la soude attaque aisément et qui passe avec facilité au travers

1. Voir aussi *On the production of acetic acid from the carbo-hydrates* (*Journal. Soc. Chem. Ind.*, v. 11).

des mailles des tambours laveurs et des toiles de presse-pâte et de machines à papier, le rendement obtenu en pratique descend considérablement au-dessous de celui de l'alfa.

En dehors des nombres déjà cités (p. 129), les résultats suivants d'analyses, faites de temps en temps par les auteurs, pourront avoir de l'intérêt. Les proportions en centièmes sont calculées pour la matière absolument sèche.

	Cellulose pour 100.
Paille d'avoine.....	52,0
— —	53,5
— de blé.....	49,6
— de seigle (étrangère).....	53,0
— d'avoine —	46,5
— de blé —	50,2

Le rendement en pâte est grandement influencé par les conditions dans lesquelles on obtient cette pâte ; les pressions et températures élevées exercent une influence considérable sur le résultat. Ceci a probablement lieu avec la paille plus qu'avec toute autre fibre, par suite de la nature physique et chimique de la cellulose. Il est douteux que l'on obtienne réellement plus de 35 0/0 en pratique.

On lessive ordinairement la paille dans des bouilleurs cylindriques rotatifs. Quelques fabricants de papier, cependant, préfèrent employer quelque-une des différentes formes de chaudières à projection déjà décrites.

L'emploi d'un lessiveur rotatif donne lieu à certaines objections. Il est tout d'abord douteux qu'un tel appareil soit aussi économique, au point de vue de la soude, que les lessiveurs à projection et particulièrement ceux des types les plus récents ; en second lieu, la rotation du bouilleur désagrège la pâte au point qu'une certaine proportion de la cellulose, et surtout celle à fibres courtes, est sujette à se perdre pendant les opérations subséquentes. Il semble probable que les

meilleurs résultats s'obtiendraient, si l'on réduisait la rotation de l'appareil à un minimum suffisant, en réalité, à produire une circulation parfaite de la lessive.

La proportion de soude nécessaire au lessivage complet de la paille est, pour les raisons déjà établies, plus grande que pour l'alfa. La quantité varie de 10 à 20 0/0 de la matière première.

Les différentes opérations auxquelles on soumet la paille varient grandement. On peut prendre ce qui suit comme indication générale des méthodes employées. La paille est ordinairement coupée en petits morceaux d'environ 2 et demi à 5 centimètres de longueur, au moyen d'un hachepaille ordinaire. La paille coupée est transportée, au moyen d'un courant d'air soufflé, et en suivant un conduit en bois dans une chambre dont les côtés sont faits de grosse toile de fer. Cette chambre est elle même enfermée dans une autre, où s'amassent la poussière et les impuretés qui accompagnent la paille. Cette dernière, après sa purification, est mise en sacs et transportée à l'atelier de lessivage.

La paille étant très volumineuse de sa nature, il est difficile d'en mettre une grande charge dans un lessiveur, en une seule opération, aussi est-il d'usage, quand on a rempli un lessiveur aussi complètement que possible, d'y introduire une partie de la lessive nécessaire, et d'y faire arriver de la vapeur pendant quelques minutes. On ramollit ainsi la paille suffisamment pour qu'elle se dépose en masse serrée au fond de l'appareil, ce qui permet d'en introduire une nouvelle quantité. Cela fait, on introduit le reste de la lessive nécessaire, avec ce qu'il faut d'eau, et l'on ouvre le robinet de vapeur. La pression peut arriver de 0^{kg},7 à 3^{kg},5 et même 5^{kg},63 par centimètre carré, et le temps de quatre à huit heures.

Quand le lessiveur s'est suffisamment refroidi, on en sort la charge par un robinet de fond. La rotation de l'appareil réduit

la paille à l'état de pulpe fine, au point qu'elle s'écoule facilement par un tuyau de 7 à 8 centimètres, la matière ayant été presque complètement désagrégée. La paille cuite est reçue dans de grands réservoirs dont le fond est garni de briques perforées, au travers desquelles s'écoule la liqueur en excès, on lave ensuite la pâte, dans les réservoirs, au moyen d'une addition d'eau, puis on l'enlève à la pelle pour la blanchir; mais il peut être nécessaire, auparavant, de lui faire subir un nouveau lavage, qui peut s'opérer dans la blanchisseuse elle-même. Au lieu de laver la paille dans les réservoirs, on peut le faire dans une défileuse ordinaire, comme celle que nous avons déjà décrite. Toutefois, cette méthode, par suite de l'état d'extrême division de la pâte, entraîne une perte considérable de fibres, à moins que la toile métallique qui couvre le tambour laveur ait des mailles très fines. Le lavage en défileuse s'applique mieux à la paille cuite dans des lessiveurs fixes, parce qu'elle y est moins désagrégée. Quand on se sert de lessiveurs fixes, il n'est pas nécessaire de couper la paille très menu; quelquefois même on la met tout entière dans le lessiveur. Un avantage que l'on trouve à couper la paille consiste en ce que l'action du hache-paille détache les impuretés adhérentes. Dans les cas où l'action de la soude n'a pas été poussée loin, ou quand la paille a été mise entière dans le lessiveur, la pâte moins complètement désagrégée ne peut s'écouler par un tube étroit. Il est nécessaire, alors, de vider le lessiveur par les portes servant à le remplir.

On a employé dans une large mesure, sur le Continent et dans quelques usines de la Grande-Bretagne, une nouvelle forme de laveur spécialement applicable à la paille, et qui effectue le lavage avec le minimum de quantité d'eau. On fait passer la pâte dans une série de cônes tournants, couverts de toile métallique au travers de laquelle s'échappe le liquide. A son arrivée à l'extrémité de chacun des cônes, la pâte se décharge dans un petit récipient contenant de l'eau

provenant des cônes plus avancés dans la série. La pâte est élevée par des bras creux courbés, communiquant avec l'intérieur du cône suivant, à l'extrémité duquel elle se décharge ensuite, pour être de nouveau transportée plus loin.

Ainsi que nous l'avons déjà établi, le système du presse-pâte est très employé pour la pâte de paille ; il a été décrit à l'article *Alfa*. On peut quelquefois s'en servir avant le blanchiment, bien qu'il soit généralement employé après.

On adopte quelquefois, pour le traitement de la paille, une méthode qui produit une pâte de qualité supérieure à celle que l'on peut obtenir par la méthode ordinaire. On mélange la pâte lavée, dans une caisse pourvue d'agitateurs, à une grande quantité d'eau, puis on l'envoie au moyen d'une pompe dans une autre caisse placée à un niveau plus élevé, et d'où elle coule entre une paire de meules en granit dur, dont les surfaces sont sillonnées de tailles radiales. Les meules sont placées horizontalement et tournent à très grande vitesse. Pendant le passage de la pâte entre les meules, les nœuds, herbes et autres parties dures de la paille, qui peuvent avoir résisté à l'action de la soude, sont réduits à un état de fine division, ce qui les rend plus aptes à subir l'opération suivante du blanchiment. Le degré de finesse auquel on réduit la pâte peut se déterminer en réglant son écoulement et la distance entre les meules. La pâte produite de cette manière est d'une nature très homogène, et ne contient presque pas de particules non blanchies.

On a, dans ces derniers temps, mis en pratique un procédé de traitement de la paille qui, en raison de la belle qualité de la pâte produite, a beaucoup attiré l'attention des fabricants de papier. Il consiste à exposer la pâte obtenue de la manière ordinaire, par l'action de la soude caustique, à l'action du chlore gazeux ¹. La quantité de soude du lessivage préliminaire est réduite bien au-dessous de celle néces-

1. Brevet anglais, 938 (1880).

saire à une désagrégation parfaite, il en résulte que la cellulose est beaucoup moins sujette à être détruite, et l'on obtient ainsi un plus fort rendement. La pâte est complètement lavée et partiellement débarrassée de son humidité dans uneessoreuse centrifuge, jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus que 70 0/0 d'eau environ ; ainsi desséchée partiellement elle est ensuite exposée, dans des chambres de plomb ou de pierre, pendant quelques heures, à une atmosphère de chlore produit par l'action de l'acide hydrochlorique sur le bioxyde de manganèse. L'action du chlore désagrège complètement les parties de la paille sur lesquelles la soude caustique n'a qu'imparfaitement agi pendant le lessivage, ou plutôt les rend plus sensibles à l'action du liquide blanchissant subséquemment employé. Il résulte de cela que l'addition de ce liquide réduit rapidement toute la paille à l'état de cellulose pure, et donne finalement un produit remarquablement exempt de toutes parties non blanchies. L'action de la soude caustique étant réduite à son minimum, une partie considérable de la cellulose la plus facile à attaquer se trouve conservée, ce qui augmente le rendement en pâte. Toutefois le procédé est nécessairement coûteux. On comprendra facilement l'action du chlore, si l'on se reporte à la page 67.

Comme une partie considérable de la pâte obtenue de la paille se compose de tissu cellulaire (Voir *fig.* 13, p. 129), qui, tout en étant de la cellulose, est dépourvu de structure fibreuse, le papier fait avec de la paille est beaucoup moins résistant que celui fait de fibres comme celles de l'alfa. Par contre, le bon marché de cette matière, qui peut fournir une pâte très blanche avec une quantité modérée de chlorure de chaux, lui donne un avantage considérable aux yeux de certains fabricants de papier, spécialement comme matière à mélanger avec l'alfa. On la mélange quelquefois avec des chiffons de coton et de lin, même dans les qualités de papier les plus fines.

La cellulose de paille se distingue par sa propension à absorber de l'eau et à se gélatiniser en partie sous l'influence du « raffinage ». Elle tend, en conséquence, à rendre la pâte plus « grasse » et aussi à donner au papier fabriqué plus de raideur et de sonnante.

Bois (*Cellulose de bois ou pâte chimique de bois*). — Les traitements du bois par les procédés alcalins sont des opérations comparativement simples. L'action puissante et générale de la soude caustique fait que la matière dure n'exige pas de traitement spécial, pour l'élimination des parties plus résistantes, telles que les nœuds et le bois pourri, qui tous deux résistent, tout en étant plus ou moins inattaqués, aux procédés du bisulfite. Le bois écorcé est divisé en petits fragments que l'on fait passer dans un blutoir mécanique, et que l'on envoie ensuite au bouilleur ou digesteur. Ces appareils sont des types ordinaires : on voit le digesteur horizontal et cylindrique, ou sphérique et tournant, ou le digesteur vertical. Quand on emploie la soude caustique, la lessive contient 6 à 8 0/0 NaOH. Après l'introduction de la lessive et la fermeture du bouilleur, on chauffe rapidement jusqu'à ce que l'on obtienne le maximum de pression de vapeur (6^{kg},33 à 7^{kg},70), que l'on maintient pendant huit à dix heures. La pâte obtenue est lavée, par le procédé de lixiviation économique, dans des récipients successifs, et sa couleur est d'un gris brun. On traite la lessive, d'un brun foncé, en vue de la récupération de la soude par le procédé de l'évaporation et de la calcination.

PROCÉDÉ AU SULFATE OU AU SULFURE. — Dans cette variante du procédé à la soude, on profite de ce que le sulfate de soude se réduit en sulfure, pendant l'évaporation et la calcination, en présence de la matière organique fournie par la dissolution de la ligno-cellulose. Il est nécessaire, lors d'une première opération, d'ajouter de la soude caustique au sulfate. Après cuisson dans une lessive contenant trois parties

de ce dernier pour 1 partie de soude caustique; on obtient, par évaporation et calcination, une cendre contenant près de 80 0/0 Na_2O , sous forme de carbonate, d'hydrate et de sulfure. Pour une opération subséquente, on ajoute du sulfate dans la proportion d'un tiers de la quantité totale des composés sodiques et, dans une suite d'opérations, la perte de soude est compensée par des additions de sulfate.

La principale objection à ce procédé (qui n'est pas pratiqué en Angleterre) est la formation de composés sulfurés organiques, d'une odeur pénétrante et désagréable. Il donne une pâte d'excellente qualité, à laquelle les bois de conifères servent exclusivement de matière première.

PROCÉDÉ AU BISULFITE.)— La première application et le développement de ce procédé, jusqu'à son état actuel de prééminence, marquent une époque dans la fabrication du papier. De même que le procédé de traitement de l'alfa, etc., par la soude, marque la période de 1850 à 1875, l'industrie du « bois au bisulfite » est un des principaux traits de la période 1875 à 1900 : ces deux procédés ont ajouté aux matières premières de la fabrication du papier des celluloses ayant des caractères différents de ceux des celluloses provenant des chiffons; bien que chimiquement inférieures, les nouvelles celluloses présentent, au point de vue de leur structure, certains avantages pour la production des papiers à bon marché.

Ainsi que nous l'avons déjà expliqué, le principe de ces procédés est basé sur l'action de l'acide sulfureux, et ce fait a été certainement reconnu par B.-C. Tilghmann, le premier inventeur de ces procédés¹. Au début, cependant, la manipulation pratique de l'acide sulfureux, à l'état de solution aqueuse de concentration convenable (8 à 12 0/0 SO_2) était encore un problème à résoudre. Vint ensuite le tour des bisulfites, dont les premiers inventeurs sont nommés dans

1. Brevets américains 70 485, 1867, et 92 229, 1869.

le résumé historique de la page 82 ; et ces procédés se sont, en réalité, développés à l'entière exclusion de celui, chimiquement plus simple, dans lequel l'acide pur est seul employé. Ce dernier procédé, bien que le professeur Pictet, en 1883 et 1886, en ait pratiquement démontré plusieurs avantages importants, ne s'est pas développé industriellement¹.

Dans l'histoire des progrès du système au bisulfite, les travaux d'Ekman et de ses associés, pendant la période de 1870 à 1880, occupent certainement le premier rang. Les travaux plus récents de Mitscherlich, en Allemagne, et de Partington, en Angleterre, ont largement contribué à donner à l'industrie de la pâte au bisulfite l'extension colossale qu'elle a maintenant. Toutefois, le but de cet ouvrage n'est pas de suivre en détail l'histoire de ce procédé. Les efforts des inventeurs successifs ont tendu à perfectionner la partie chimique des opérations, dont les caractères essentiels, comme la nature de la pâte, sont restés très analogues à ce qu'ils étaient il y a vingt ans.

Nous pouvons signaler brièvement quelques-unes des principales difficultés qu'il a fallu vaincre par divers moyens, dont l'exposé constitue réellement l'histoire des progrès de l'industrie des pâtes chimiques de bois.

PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE BISULFITE. — En pratique on se sert exclusivement des bisulfites de chaux et de magnésie. La source du bioxyde de soufre se trouve dans le soufre ou les pyrites. La combustion du soufre, ou son union avec l'oxygène atmosphérique, conformément à la simple formule $S + O^2 = SO^2$ est une réaction qui demande à être réglée soigneusement. La combustion de 1 kilogramme de soufre au moyen de 1 kilogramme d'oxygène exige 3353 litres d'air atmosphérique. Un excès d'oxygène conduit à une

1. Pour plus de renseignements, nous pouvons renvoyer le lecteur à une brochure des auteurs : *The Pictet-Brelaz System of Preparing Wood Cellulose*. London, 1887, E. et F. N. Spon.

perte pour deux raisons : l'acide sulfureux subit une nouvelle oxydation qui le transforme en SO^3 , et la température de combustion s'élève jusqu'au point de volatilisation du soufre.

Deux méthodes sont employées pour l'absorption du gaz : a) la substance basique, sous forme d'oxyde, est préparée à l'état de fine division et de suspension dans l'eau, et le bioxyde de soufre (dilué dans de l'azote) est conduit au travers du mélange liquide ; b) la substance basique, sous forme de carbonate, est présentée en grandes masses à l'action du gaz, en même temps qu'un courant d'eau réglé coule en sens contraire.

On a imaginé, pour chacune de ces méthodes typiques, un grand nombre de formes différentes d'appareils, dont le but commun est la production continue et automatique d'une solution ayant la concentration (SO^2 total 0/0), et la composition nécessaire (rapport de SO^2 libre à SO^2 combiné avec CaO et MgO), ainsi que le minimum de perte de SO^2 , s'échappant sans être absorbé et le minimum d'oxydation accidentelle produisant de l'acide sulfurique.

Griffin et Little¹ donnent la composition suivante comme celle d'une solution type de bisulfite, préparée avec de la dolomite.

POIDS SPÉCIFIQUE A 15°, 1,0582

	Pour 100.
SO^2 Acide sulfureux.....	4,41
SO^3 Acide sulfurique	0,13
CaO Chaux.....	0,95
MgO Magnésie	0,72
SiO^2 Silice.....	0,02

combinés à l'état de :

	Pour 100.
Sulfate de chaux.....	0,22
Bisulfite de chaux.....	2,84
Bisulfite de magnésie.....	3,04
Acide sulfureux libre.....	0,11

1. *Chemistry of Paper Making.*

PRÉPARATION DU BOIS. — Le traitement au bisulfite, qui est une résolution spécifique des ligno-celluloses, diffère du procédé à la soude qui résout toutes les celluloses composées ; or, pour que l'attaque des ligno-celluloses soit uniforme et normale, il faut que le bois soit librement et rapidement pénétré par la solution. On doit donc, tout d'abord, enlever complètement l'écorce, et débarrasser le bois de ses nœuds, soit par perçage avant la digestion, soit en les enlevant après la cuisson.

Conséquemment, le bois subit, outre l'écorçage : 1° une réduction mécanique en fragments, 2° une désagrégation subséquente de ces fragments au moyen de rouleaux écraseurs. Un triage soigneux des nœuds pourris et des parties gâtées précède le transport aux digesteurs.

DIGESTEURS. — En dehors des variations de forme, comme celles qui distinguent les bouilleurs cylindriques et sphériques tournants, et le digesteur vertical fixe, le problème d'une matière propre à garnir l'intérieur des bouilleurs, et résistant aux acides d'une manière satisfaisante, a été plus ou moins parfaitement résolu par un grand nombre d'inventeurs. Au début, on s'est exclusivement servi de garnitures en plomb. L'union de ce métal à une enveloppe de fer implique les effets d'une dilatation inégale des deux métaux, sous l'influence de la chaleur, ce qui a pour résultat de crisper la garniture. Pour réduire ce défaut au minimum, et fournir en même temps un soutien suffisant au métal mou et pesant, on a imaginé beaucoup de types de construction. Cependant, alors qu'une série de perfectionnements avaient abouti à vaincre ces nombreuses difficultés d'une manière très satisfaisante, les garnitures en plomb ont dû céder la place à des enduits protecteurs non métalliques, composés de ciments de composition variable, et appliqués de différentes manières. L'introduction de ces enduits semble dater du jour où Brungger, en 1883, observa qu'un tube en fer

provisoirement employé pour fournir de la vapeur à un digesteur, s'était rapidement couvert d'une incrustation protectrice provenant de la solution de bisulfite. En procédant de cette observation, on trouva en effet que l'on pouvait munir un digesteur, simplement construit en fer, d'un enduit protecteur de ce genre, en y introduisant la solution ordinaire de bisulfite préalablement chauffée, par la chemise de vapeur, à 110° C. Après avoir été pratiqué pendant quelque temps avec succès, ce dispositif a cédé la place à des garnitures en ciment ordinaire, ou en ciment portland mélangé à du silicate de soude (Wengel), de l'ardoise pulvérisée et du silicate de soude, Kellner a employé un mélange d'ardoise ou de verre pulvérisés et de ciment portland. D'autres systèmes comportent une garniture en ciment portland recouverte de brique ou tuiles spéciales, ou même de plaques en verre trempé.

BOUILLISSAGE. — Les conditions et la durée de la digestion varient un peu dans les différents systèmes de traitement. Il faut, en moyenne, environ seize à vingt heures avec une pression de 5^{kg},30. Le système Mitscherlich emploie un maximum de pression de 3^{kg},13; mais le temps nécessaire est beaucoup plus long et atteint soixante-dix à quatre-vingts heures. Pendant l'opération, la pression excédante est supprimée au moyen d'échappements pratiqués de temps en temps, et l'acide sulfureux qui se dégage alors est conduit dans une des « tours à réaction », où il se combine de nouveau avec les oxydes basiques pour former de nouvelle solution.

Les *produits* sont naturellement la pâte ou fibre, et la liqueur résiduelle contenant les composés sulfonates de lignone et de bisulfite.

La fibre non blanchie est, même après avoir été lavée, une cellulose impure. Griffin et Little donnent les analyses

typiques suivantes¹, comme exemples des variations que présentent les sortes ordinaires du commerce.

	PROCÉDÉ	DIGESTION RAPIDE.			
	Mitscherlich DIGESTION lente.				
Humidité	9,000	6,15	6,70	6,57	6,45
Matière organique soluble dans un acide dilué.....	0,516	»	»	»	»
Matière organique soluble dans un alcali dilué.....	1,505	2,53	2,26	4,25	1,52
Résine.....	0,060	»	»	»	»
Cellulose.....	80,800	85,33	89,74	88,12	81,51
Matière minérale (cendre)....	1,500	1,00	0,45	0,33	0,65
Lignone (par différence)....	6,619	5,01	0,85	0,73	9,87
	100,000				

Il semble donc que les meilleures qualités de pâte ou de demi-pâte au bisulfite rendent de 85 à 90 0/0 de cellulose pure, c'est-à-dire blanchie; ces nombres étant tous deux calculés sur la même base d'humidité après séchage à l'air.

La liqueur résiduelle contient les composés sulfonates de lignone, dont nous avons indiqué la composition à la page 80. Le problème de l'utilisation de ces sous-produits a été étudié par les auteurs en 1883-1885. On a reconnu qu'ils sont précipités, dans une large mesure, par la gélatine en présence de l'acide sulfurique ou de l'alun, et que le précipité s'agglomère sous forme de masse de couleur grise analogue au caoutchouc. Le composé ainsi obtenu est soluble dans les solutions alcalines faibles, telles que celles de sulfite, de phosphate et de carbonate de sodium et peut, sous cette forme, s'utiliser comme matière collante².

1. *Loc. cit.*, pp. 267-268.

2. Brevet anglais, 1548 (1883).

La préparation de cette matière a été étudiée plus à fond, dans ces dernières années, par Mitscherlich¹. Pour coller le papier dans la pile (Voir p. 220), on ajoute la solution à la pâte, et le composé colloïdal est précipité de sa solution par l'addition d'une proportion calculée de sulfate d'alumine. Il contribue, de cette manière, à souder les fibres entre elles sur la machine, c'est-à-dire à « serrer » et raidir la feuille.

Des recherches récentes de H. Seidl² ont confirmé celles de Tollens et des auteurs, quant à la composition et à la constitution des dérivés de lignone en dissolution ; ces recherches ont eu, en outre, pour résultat, une autre application pratique de ces liquides résiduels, savoir le remplacement du tartre et de l'acide lactique ajoutés lors de l'opération du mordantage de la laine au moyen des chromates solubles³.

Toutefois de tels usages, pour un sous-produit qui s'obtient en quantités énormes, doivent être regardés comme ayant relativement peu d'importance ; ils sont, en réalité, à peine suffisants pour affecter l'état actuel de « résidu », — d'où il reste aux futurs chercheurs à tirer ce composé.

Jute, lin et chanvre, déchets de teillage, manille, etc. — En dehors des procédés décrits ci-dessus, et qui tous concernent la production de celluloses pures, des diverses qualités applicables à la fabrication des papiers d'écriture et d'impression, on traite de nombreuses matières premières par des méthodes moins énergiques et produisant une forme purifiée et désagrégée de la matière primitive, mais qui n'est nullement une cellulose pure. Les pâtes de cette sorte s'emploient, pour la plupart, dans les papiers d'emballage.

1. Brevet allemand, 82498 (1893).

2. *Revue générale des matières colorantes*, 1898, pp. 370-373.

3. Voir aussi *Journal de la Société de chimie industrielle*, 1898, pp. 923 et 4043 ; — Brevet anglais 19005 (1897).

Les procédés de lessivage déjà décrits aux articles *Alfa* et *Paille* sont, avec certaines modifications, également applicables aux fibres de cette classe. Pour la commodité des manipulations, on les coupe ordinairement en petits morceaux au moyen d'une machine comme celle représentée figure 16, après quoi on les nettoie et on en extrait la poussière au moyen d'un diable. L'opération du lessivage n'a pas besoin d'une description plus complète que celle déjà donnée à propos des autres fibres.

Une méthode moins coûteuse, et largement adoptée dans les usines qui font des papiers de pliage et d'emballage, consiste à lessiver le jute ou les autres fibres avec de la chaux. Ce mode de traitement n'est ordinairement pas aussi efficace que ceux dans lesquels on emploie la soude caustique, et la fibre obtenue est plus dure et plus grossière à tous égards. Par contre, le rendement en pâte est plus grand, ce qui tient à la désagrégation imparfaite de la fibre. Dans beaucoup de cas, des raisons d'économie peuvent faire employer la chaux avec avantage.

Le jute et l'adansonia sont largement employés pour des papiers auxquels il est plus important de donner de la ténacité que de l'apparence, tels que, par exemple, le papier-bande pour télégraphes, le papier résistant pour paquetage, etc.

Jute. — Sous forme de rognures ou « pieds », de déchets de filatures, et de sacs — on le fait ordinairement cuire avec de la chaux, dans des lessiveurs tournants cylindriques ou sphériques. En se servant de cette base et en lessivant à des pressions relativement basses (0^{kg},70 à 1^{kg},40), on obtient une demi-pâte bien attendrie, qui cède facilement à l'action des raffineuses.

Il convient de noter, d'autre part, que le jute peut se réduire complètement en cellulose de très bonne qualité au

point de vue de la fabrication du papier. Dans ce cas, le traitement nécessaire est tantôt : 1° un lessivage énergique à la soude caustique, comme pour les bois, mais à des pressions un peu plus basses (4^{kg},90 à 6^{kg},35), avec une quantité de soude moindre et proportionnée à la teneur moindre de la matière en groupes de lignone ; tantôt, 2° un traitement alcalin relativement léger, suivi d'un traitement au chlore gazeux, avec élimination subséquente des produits chlorés, par dissolution dans des liquides alcalins.

Déchets de lin et de chanvre. — Dans les opérations mécaniques de séparation des fibres de lin et de chanvre, il se produit un déchet fibreux composé des fibres corticales proprement dites, avec des proportions variables du bois des tiges. Ces fibres, ainsi que les qualités inférieures de déchets de filatures, sont ordinairement travaillées par le fabricant de papier, pour obtenir *non pas* une cellulose pure, mais une demi-pâte moins pure et, conséquemment, de blancheur moindre. Des méthodes diverses de traitement alcalin ont été adoptées, telles qu'un lessivage sous pression avec de la chaux ou de la soude, ou des mélanges de ces alcalis. Quelques usines ont mis en pratique le traitement par le chlore, afin d'attaquer et désagréger le bois. Dans ce cas, comme dans celui du jute, le lessivage préliminaire peut être beaucoup plus « doux ».

Nous pouvons appeler l'attention sur le problème industriel de la transformation, en demi-pâte pour la papeterie, des énormes quantités de « paille » de lin qui sont perdues et, en réalité, brûlées, dans les contrées où la plante n'est cultivée que pour sa graine (graine de lin), comme dans les États occidentaux de l'Amérique du Nord. Après la séparation de la graine par battage, la « paille » n'est pas dans une condition à être traitée en vue d'une fibre textile, bien qu'elle en contienne de 20 à 25 0/0, et un traitement assez

énergique pour détruire (chimiquement) le bois et les celluloses cuticulaires, permet d'obtenir une demi-pâte de « cellulose » indubitablement capable d'occuper un rang très élevé, comme matière première pour la fabrication du papier. L'utilisation du lin de cette manière est, en ce moment, l'objet d'une nouvelle et sérieuse entreprise industrielle, et le produit semblerait destiné à devenir une ressource importante.

Le manille peut-être considéré comme le représentant des fibres servant à la fabrication des cordages, et dans le groupe desquelles sont comprises les différentes fibres d'aloès (pâte, etc.) et le phormium. Les qualités du manille, au point de vue de la fabrication du papier, sont suffisamment caractéristiques pour fournir des papiers faciles à reconnaître à leur fermeté et à leur ressemblance avec le parchemin. Cette fibre arrive principalement dans les papeteries sous forme de vieux cordages, qui sont coupés à la main et subissent ensuite une désagrégation dans des machines qui nettoient la matière en la purgeant de la poussière. On les lave ensuite à la soude ou à la chaux, dans des conditions variables, suivant que la fibre est destinée à des papiers d'enveloppes, de cartouches ou d'emballage dits goudrons.

Matières premières diverses. — Outre les matières premières usuelles, que l'on traite chimiquement, dans la papeterie, par les procédés décrits ci-dessus, il existe un grand nombre de produits fibreux, satisfaisant par eux-mêmes aux besoins des fabricants de papier, mais qui pour différentes causes, telles que le coût de la récolte ou du transport, ne sont généralement pas utilisables.

Bambou. — Les nombreuses espèces de *Bambusa* fournissent une tige que l'on peut approximativement considérer

comme une paille gigantesque et qui, désagrégée par un traitement alcalin énergique, fournit une pâte ayant beaucoup de caractères communs avec ceux de la cellulose provenant de nos pailles de céréales. Cette matière première a été étudiée à fond par Thomas Routledge, dans la période de 1870 à 1875, et plusieurs tentatives ont été faites pour profiter d'une manière permanente de ses avantages constatés, mais la question est restée stationnaire.

Bagasse. — Ce nom est donné au tissu fibreux de la canne à sucre après l'extraction du jus, cette canne ou tige a beaucoup de ressemblance avec le bambou. La bagasse a été traitée avec succès, mais son rendement en pâte est faible, et elle n'est utilisable que pour les sortes inférieures de papiers.

Adansonia. — Cette matière fibreuse est le liber ou écorce intérieure de l'*Adansonia digitata*, espèce tropicale qui croît en abondance dans les forêts de l'Afrique occidentale. L'adansonia trouve un emploi limité en Angleterre, spécialement pour les papiers de pliage exigeant un très bon apprêt. Pour cet usage, on la lessive à la chaux. En traitant cette matière par la soude, on peut la blanchir complètement et en obtenir une cellulose d'une très grande valeur pour la fabrication du papier.

Chanvre de la Sonde (*Crotalaria juncea*). — Cette fibre utile trouve une vente limitée sur le marché anglais. C'est une fibre de liber séparée de la tige de la plante après une opération de rouissage. Elle a été expérimentée au point de vue de la papeterie, et pour des sortes des plus belles qualités, mais son emploi ne s'est pas généralisé.

Rhea, ramie, China grass. — Ces noms désignent les

fibres du liber de plusieurs espèces de l'ordre des orties. Elles fournissent facilement, si on les soumet à un traitement alcalin (soude caustique), une cellulose pure, dont les fibres ultimes se distinguent par leur longueur exceptionnelle. Le fabricant reçoit cette fibre sous forme de déchets de filature, et peut s'en servir pour les plus belles qualités de papier. Elle s'emploie, dans une mesure limitée, pour des papiers de qualité spéciale.

Cassés. — On peut comprendre sous cette désignation tout le papier incomplètement formé que l'on obtient toujours, en

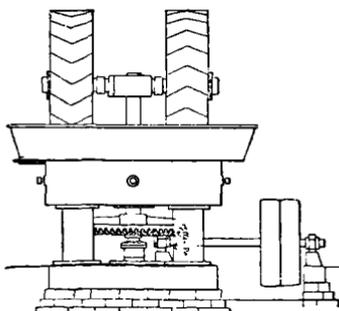


FIG. 27.

plus ou moins grande proportion, à la mise en train d'une machine à papier, ou les parties qui parfois sont inévitablement détériorées pendant leur passage sur les cylindres sécheurs, ainsi que les parties imparfaites ou rebutées. On peut aussi comprendre sous le nom de cassés le papier rebuté après avoir servi et dont une

grande partie, quand il n'est pas trop sale, sert à faire de nouveau papier. Les portions les plus propres, surtout si elles n'ont pas été séchées, sont fréquemment renvoyées directement aux raffineuses et mêlées à d'autres pâtes. Ce qui a été réellement transformé en papier a besoin d'être ramolli par une ébullition dans l'eau et battu avec ménagement dans une pile. Il peut être nécessaire de chauffer pendant peu de temps la matière dans une solution faible de soude caustique. Cela peut se faire dans une raffineuse ou dans des récipients spécialement établis dans ce but. Le papier qui a été imprimé exige un traitement un peu plus

énergique, et doit naturellement servir pour une qualité inférieure de papier, car il est impossible — ou du moins dispendieux — de l'obtenir avec une blancheur égale à celle de la pâte ayant servi à le faire primitivement. On peut désagréger avantageusement les cassés au moyen d'un meuleton, composé d'une paire de meules disposées de la manière indiquée figure 27.

Pâte mécanique de bois. — On emploie, dans les sortes de papier les plus communes, telles que le papier journal à bon marché, etc., une très grande quantité de pâte obtenue en désagrégeant du bois exclusivement par des moyens mécaniques. L'idée de faire du papier de cette manière remonte à une centaine d'années, mais faute de machines convenables, c'est seulement dans ces derniers temps que l'on est parvenu à obtenir un bon produit. Voici, d'une manière générale, les détails du procédé employé :

Le bois est d'abord coupé en blocs dont la dimension est déterminée par la largeur des meules servant au râpage ; tous les nœuds existants sont enlevés à la hache. Les meules sont en grès et couvertes, aux trois quarts, d'une enveloppe en fonte laissant libre le quart restant. Les surfaces des meules sont rendues rugueuses par la pression d'un rouleau d'acier garni de pointes saillantes et que l'on appuie contre ces meules pendant leur rotation. Des canaux sont, en outre, taillés dans la pierre à des distances de 50 à 75 millimètres les uns des autres ; ces canaux ont 6 à 7 millimètres de profondeur : ils forment deux séries qui se croisent au centre de la meule et servent non seulement à augmenter la surface active de cette dernière, mais à emporter la pâte vers ses côtés. La pression des blocs de bois contre les meules est constamment maintenue par des vis actionnées par une commande convenable ; cela est nécessaire pour obtenir une pâte homogène. Un courant d'eau est lancé continuelle-

ment en jet sur la meule ; de manière à emporter la pâte à mesure qu'elle se forme. Cette pâte traverse d'abord un râteau qui retient les petits fragments de bois échappés au râpage.

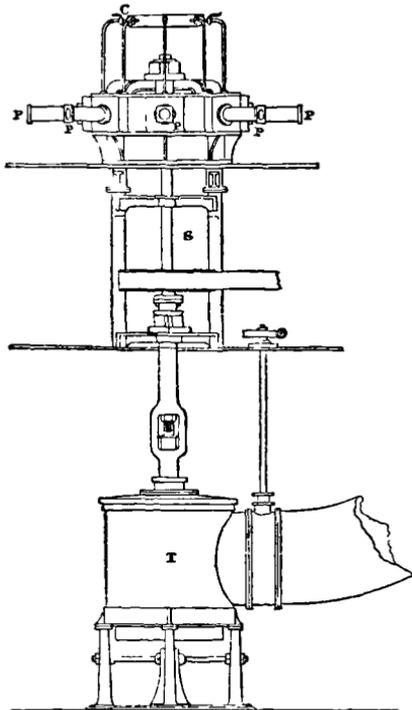


FIG. 28.

Le courant de pâte traverse ensuite les assortisseurs dont l'objet consiste à retenir les parties de bois insuffisamment désagrégées. Ces appareils sont formés de cylindres d'environ 0^m,90 de longueur sur 0^m,60 de diamètre, couverts d'une toile métallique à grandes mailles. Les fibres retenues par cette toile tombent dans les raffineurs, composés d'une paire de cylindres horizontaux en grès, dont un seul, celui de dessus, possède un mouvement de rotation. Les fibres subissent une nouvelle désagrégation dans les raffineurs, après quoi elles traversent de nou-

veau la toile métallique ; l'opération est répétée jusqu'à ce que toutes les fibres aient traversé cette toile. La pâte, après son passage dans le premier assortisseur, peut être conduite à travers une série d'appareils semblables mais de finesse graduellement croissante et, par ce moyen, être séparée en différentes qualités. Bien que la pâte ainsi préparée ne puisse

se comparer à celle obtenue chimiquement, ses fibres étant extrêmement courtes et ayant comparativement peu d'aptitude au feutrage, on peut l'employer avec avantage comme une sorte de matière de remplissage.

On a proposé, à plusieurs reprises, des modifications

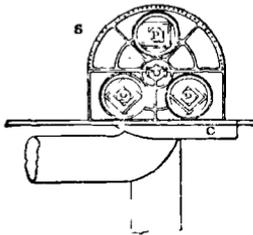


FIG. 29.

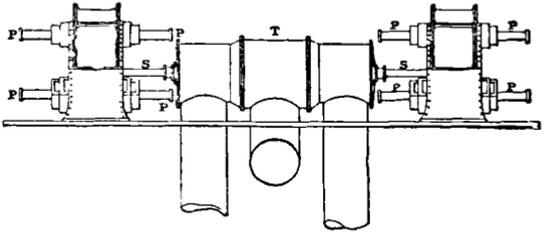


FIG. 30.

diverses du procédé ci-dessus. Entre autres méthodes, celle qui consiste à amollir le bois en l'immergeant préalablement

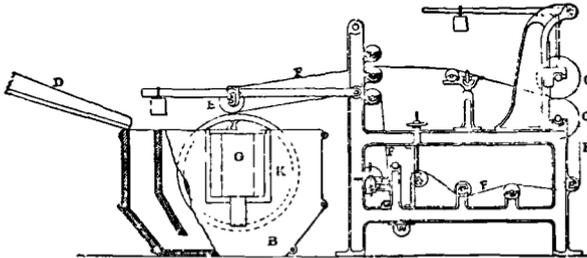


FIG. 31.

dans l'eau, ou en le soumettant à l'action de la vapeur se montre avantageuse; car on a reconnu la possibilité d'obtenir, en opérant ainsi, une fibre plus longue, le bois tendre étant plus facilement défibré par les meules.

Plusieurs inventeurs ont proposé de remplacer le grès par

une pierre artificielle contenant une grande quantité d'émeri.

M. Carl Christensen nous a communiqué une méthode perfectionnée de préparation de la pâte mécanique de bois, récemment brevetée par M. A.-L. Thune, de Christiania.

Les figures 28, 29 et 30 représentent l'appareil employé. La figure 28 montre une disposition d'appareil défibreux fixé directement sur une turbine. La meule est montée sur l'arbre S actionné par la turbine T. Le bois, sous forme de petits blocs, est maintenu en contact avec la meule par plusieurs presses hydrauliques P.

Les figures 29 et 30 représentent, de face et de côté, un dispositif à peu près semblable, mais placé horizontalement. Les mêmes lettres correspondent.

La pâte défibrée et assortie est transformée en feuilles épaisses au moyen de la machine à carton représentée sur la figure 31. La pâte mélangée d'eau descend par le chéneau D dans la cuve B, où se trouve le cylindre K, couvert de toile métallique et qui, en tournant, enlève une certaine quantité de pâte sous forme de feuille continue.

Cette feuille est prise par le feutre sans fin F, à l'aide du petit rouleau coucheur E. Quand elle atteint les rouleaux CC, elle s'enroule sur celui du haut, duquel on la détache quand on a obtenu une épaisseur suffisante. La pâte, sous cette forme, est facile à transporter.

Les bois communément employés sont le pin blanc et le tremble. Ce dernier donne une pâte plus blanche, mais moins résistante que celle du pin.

Le papier contenant de la pâte mécanique de bois est très sujet à perdre sa blancheur sous l'action de l'air et de la lumière, dont les ligno-celluloses subissent beaucoup plus facilement l'action que le font les celluloses isolées de ces substances. En outre, cette fibre a peu de tendance à se feutrer et ne se recommande guère que par son bon marché

relatif. Elle s'emploie, néanmoins, en grandes quantités, et certains papiers à bas prix en sont presque entièrement composés.

En ce qui concerne le traitement alcalin des fibres, dont il est traité dans la première partie de ce chapitre, on trouvera de l'avantage à se reporter à une table de la concentration des solutions de soude caustique, on peut voir cette table à page suivante¹.

D'après les indications des aréomètres, on obtient le poids spécifique d , au moyen des formules suivantes.

Aréomètre Baumé :

$$d = \frac{144,3}{144,3 - \underline{n}};$$

aréomètre Twaddle :

$$d = \frac{\frac{n}{2} + 100}{100}.$$

Dans ces deux formules \underline{n} désigne le degré marqué par l'aréomètre employé.

1. Il convient de se rappeler que les nombres de cette table se rapportent uniquement à des solutions de soude caustique pure. Avec des solutions contenant du chlorure, du sulfate de sodium, etc., le poids spécifique donnera une idée fautive de la quantité d'alcali présente, puisque ces sels augmentent naturellement la densité. Soit, par exemple, un liquide préparé en caustifiant une solution de soude récupérée, et dont le poids spécifique est de 1,05 (10° Tw.). Cela correspond, d'après la table, à 6,33 0/0 de soude caustique à 60 0/0. En titrant le liquide au moyen d'un acide normal, on a trouvé 4,520 0/0. Il ne faut donc pas accorder trop de confiance aux déterminations de poids spécifique et, dans des cas importants, on doit déterminer la quantité réelle d'alcali par titrage, au moyen d'un acide normal,

POIDS SPÉCIFIQUE DES LESSIVES DE SOUDE CAUSTIQUE A 15°
(LUNGE)

POIDS spécifique	BAUME	TWADDLE	Na ₂ O 0/0	NaOH 0/0	1 MÈTRE CUBE CONTIENT : Kilog.		
					Na ₂ O	NaOH	Soude caustique à 60 0/0
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4	6	6,67
1,014	2	2,8	0,93	1,20	9	12	15,00
1,022	3	4,4	1,55	2,00	16	21	26,67
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28	36,67
1,036	5	7,2	2,60	3,35	27	35	45,00
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42	53,30
1,052	7	10,4	3,60	4,64	38	49	63,33
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56	71,67
1,067	9	13,4	4,55	5,87	49	63	81,67
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70	91,67
1,083	11	16,6	5,67	7,31	61	79	101,67
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87	113,33
1,100	13	20,0	6,73	8,68	74	95	123,33
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104	135,00
1,116	15	23,2	7,80	10,06	87	112	145,00
1,125	16	25,0	8,50	10,97	96	123	160,00
1,134	17	26,8	9,18	11,84	104	134	173,33
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144	186,67
1,152	19	30,4	10,50	13,55	121	156	201,67
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167	215,00
1,171	21	34,2	11,73	15,13	137	177	228,33
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188	243,33
1,190	23	38,0	13,00	16,77	155	200	258,33
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212	273,33
1,210	25	42,0	14,40	18,58	174	225	290,00
1,220	26	44,0	15,18	19,58	185	239	308,33
1,231	27	46,2	15,96	20,59	196	253	326,67
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266	346,67
1,252	29	50,4	17,55	22,64	220	283	366,67
1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299	386,67
1,274	31	54,8	19,23	24,81	245	316	408,33
1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332	428,33
1,297	33	59,4	20,80	26,83	270	348	450,00
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364	470,00
1,320	35	64,0	22,35	28,83	295	381	491,67
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399	515,00
1,345	37	69,0	24,20	31,22	326	420	543,33
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441	570,00

POIDS spécifique	BAUMÉ	TWADDLE	Na ² O 0 0	NaOH 0/0	1 MÈTRE CUBE CONTIENT : Kilog.		
					Na ² O	NaOH	Sonde ca- s- tique à 60 °
1,370	39	74,0	26,12	33,69	359	462	596,67
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483	625,00
1,397	41	79,4	28,10	36,25	392	506	653,33
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528	683,33
1,424	43	84,8	30,08	38,80	428	553	713,33
1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575	743,33
1,453	45	90,6	32,10	41,41	466	602	776,67
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629	811,67
1,483	47	96,6	34,40	44,38	510	658	850,00
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691	891,67
1,514	49	102,8	36,90	47,60	559	721	931,67
1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750	968,33

CHAPITRE VI.

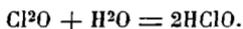
BLANCHIMENT.

Le blanchiment de la pâte ou demi-pâte résultant du traitement chimique des diverses matières premières est la seconde étape dans la purification de la cellulose simple ou composée; dans le premier cas, les résidus de constituants non-cellulose sont entièrement éliminés, dans le second le produit est plus ou moins « blanchi », mais une proportion considérable des constituants non-cellulose survit à l'opération et, conséquemment, la pâte reste plus ou moins colorée. Nous pouvons mentionner l'emploi de grandes quantités de pâtes « chimiques » de bois non blanchies; les pâtes « au bisulfite » sont ordinairement d'une couleur gris rosé, et s'emploient directement dans les papiers « teintés » ou d'un blanc grisâtre. Les pâtes « mécaniques » de bois, pour des raisons que l'on comprendra, s'emploient presque universellement sans subir aucun blanchiment, et donnent une teinte grise aux sortes inférieures de papiers d'impression, dont elles sont le principal élément.

Les blanchiments du fabricant de papier sont essentiellement des procédés d'oxydation. Les agents employés sont des composés alcalins d'un certain acide, des oxydes oxydants et les alcalis contribuent à l'effet en hydrolysant les composés colorés présents dans la fibre à blanchir, et en se combinant avec les produits incolores de l'oxydation. Bien

que l'on puisse employer plusieurs agents d'oxydation ou de blanchiment, l'usage du « chlorure de chaux » prédomine à tel point que nous n'avons à considérer, avec quelques détails, aucune autre méthode. Le chlorure de chaux se prépare en faisant agir le chlore gazeux sur de la chaux éteinte, qui absorbe plus de la moitié de son poids de ce gaz.

On attribue ordinairement au composé résultant la formule $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix}$; mais le composé s'hydrolyse quand on le traite par l'eau; et se résout en molécules égales de chlorure de calcium, CaCl^2 , et d'*hypochlorite de calcium*, $\text{Ca}(\text{OCl})^2$, c'est ce dernier qui est le composé actif, oxydant ou blanchissant. Les hypochlorites sont les sels de l'acide HClO , qui est l'hydrate de l'oxyde Cl^2O , conformément à l'équation



Il convient de noter, en outre, que l'acide hypochloreux résultant se décompose, en agissant comme oxydant, en $\text{HCl} + \text{O}$ et que l'oxyde Cl^2O a, par conséquent, une action oxydante qui équivaut à celle de O^2 , et *vice versa*, le O^2 obtenu du chlorure de chaux représente 2Cl^2 , et, comme l'élément actif des solutions blanchissantes est toujours exprimé en termes de *chlore*, il est clair que la perte apparente de la moitié du chlore actif, dans le CaCl^2 inerte, qui a lieu lors de la dissolution dans l'eau, n'est qu'un changement de termes aboutissant à l'oxygène. A ce point de vue, donc, et à celui des actions oxydantes, tout le chlore d'un chlorure de chaux normal est du « chlore utilisable ».

Pour la composition réelle d'un chlorure de chaux normal, nous citons l'analyse suivante par Griffin et Little¹ :

1. *Chemistry of Paper Making*, p. 278.

Chlore utilisable	37,00	} Chlore total 37,60
Chlore à l'état de chlorure.....	0,35	
Chlore à l'état de chlorate.....	0,25	
Chaux.....	44,49	
Magnésie.....	0,40	
Matière siliceuse.....	0,40	
Oxydes de fer, alumine et manganèse	0,48	
Acide carbonique.....	0,18	
Eau et perte.....	16,43	
	<hr/>	
	100,00	

Cette analyse faisait partie d'une série dont le but était de déterminer l'importance de la dépréciation subie par le chlorure de chaux conservé dans les barils usuels en bois dur, à des températures n'excédant pas 16 à 17° C. Au bout de onze mois, les nombres ci-dessus relatifs au chlore étaient devenus :

Chlore utilisable	33,80
Chlore à l'état de chlorure.....	2,44
Chlore à l'état de chlorate.....	0,00

Durant la même période, l'acide carbonique avait augmenté de 0,18 à 0,80.

On doit donc se rappeler que le chlorure de chaux est un composé instable dont il faut emmagasiner les approvisionnements dans des endroits secs et frais, en évitant le plus possible tout contact avec les produits de la combustion du charbon de terre ou du gaz d'éclairage, par exemple.

Préparation de la solution. — Les meilleurs récipients, pour préparer la solution, sont ceux pourvus d'agitateurs, au moyen desquels on peut obtenir un mélange complet du chlorure et de l'eau. Le chlorure de chaux contient toujours une certaine quantité de chaux libre et de carbonate de calcium, restant non dissous à l'état de résidu qu'on doit

laisser déposer au fond du récipient, de manière à décanter un liquide clair. On peut traiter de nouveau le résidu par l'eau ou par un liquide faible obtenu dans une précédente opération. Si les eaux de lavage sont trop faibles pour être convenablement utilisées dans le blanchiment, on peut les mettre en réserve dans un récipient séparé, et s'en servir pour dissoudre de nouveau chlorure. On obtient facilement, de cette manière, une solution concentrée, tout en épuisant complètement le chlorure. On doit réitérer le lavage des marcs aussi fréquemment que possible; après quoi, on laisse le résidu s'égoutter. Cette opération s'exécute très bien sur un filtre pourvu d'une pompe à air, semblable à celui décrit au chapitre XI. Le résidu s'obtient de cette manière sous forme de gâteau dur contenant environ 60 0/0 d'eau. Si les opérations ci-dessus ont été bien conduites, il ne doit pas contenir plus de 0,25 0/0 de chlore environ. Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, ce résidu est principalement composé de chaux, c'est-à-dire d'oxyde hydraté de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, et de carbonate de chaux. Calculées sur la substance sèche, la quantité du premier s'élève environ à 60 0 0, et celle du second à 30 0/0.

Le chlorure en poudre doit contenir primitivement de 33,0 à 37 0/0 de « chlore utilisable », c'est-à-dire de chlore ayant de l'efficacité dans l'opération du blanchiment.

On doit, s'il se peut, se pourvoir d'un ou plusieurs récipients de réserve pour la solution concentrée, afin de pouvoir donner aux parties insolubles le temps de se séparer complètement. On peut soutirer le liquide avec un siphon, sans troubler le résidu.

Il est généralement avantageux de n'employer que de la solution clarifiée, car une solution laiteuse d'hypochlorite de calcium est beaucoup plus lente, dans son action, qu'une solution parfaitement claire et limpide.

Un degré de concentration convenable, pour la solution en

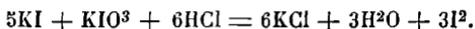
réserve, est celui de 6° Twaddle (4^o1, B.), ce qui correspond à peu près à 5 kilogrammes de chlorure en poudre pour 100 litres d'eau.

La solution d'hypochlorite est également sujette à s'altérer et à subir une perte de force en « chlore » ; on doit donc la conserver dans des endroits frais, et l'exposer le moins possible à l'atmosphère. On assure ces conditions en la conservant dans des récipients relativement profonds.

Les réactions suivantes des hypochlorites et leurs conséquences pratiques sont importantes :

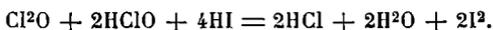
1° Ils mettent en liberté l'iode des iodures. L'iode libre donne une coloration bleu indigo foncée avec la fécule. La solution usuelle servant à reconnaître la présence de ces composés se prépare, en conséquence, avec une pâte de fécule contenant de l'iodure de potassium.

Papiers d'épreuve. — Ces papiers se font en trempant, dans le mélange, des papiers de cellulose pure (à filtrer), que l'on fait rapidement sécher dans une atmosphère pure. On doit avoir soin d'éviter que l'iodure passe, en s'oxydant, à l'état d'iodate, car les acides les plus faibles décomposent un mélange de ces sels en mettant de l'iode en liberté, par exemple :



Quand on se sert de papiers d'épreuve avec des solutions acides, il faut essayer ces papiers eux-mêmes avec un acide faible (acétique).

2° En ajoutant les hypochlorites à un iodure soluble en présence d'un acide, on obtient la réaction suivante :



Dans ce cas le chlore et l'oxygène sont remplacés par

l'équivalent correspondant d'halogène libre. La réaction fournit une méthode rapide et satisfaisante d'estimation analytique du « chlore utilisable ».

3° Les hypochlorites sont instantanément « détruits » par le peroxyde d'hydrogène :



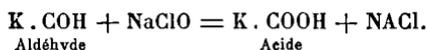
il se produit alors des composés entièrement « neutres ». Pour estimer l'alcalinité ou l'acidité d'un liquide blanchissant, on détruit l'hypochlorite au moyen d'une solution neutre de peroxyde d'hydrogène : après quoi, on peut employer les indicateurs ordinaires et titrer les produits avec un acide ou un alcali, en les amenant au point neutre.

4° Les sulfites neutres passent, en s'oxydant, à l'état de sulfates neutres :

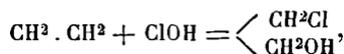


Les deux réactions ci-dessus sont donc utiles pour « neutraliser » ou « détruire » un excès de matière blanchissante.

5° Les composés « organiques » ou carbonisés réagissent de diverses manières avec les hypochlorites : a) ils sont simplement oxydés ainsi :



b) Ils sont chlorés de différentes manières : c'est ainsi que des composés saturés, tels que l'alcool, l'acétone, l'aldéhyde, fournissent du chloroforme (CCl_3H) : des composés non saturés peuvent donner des chlorydrines



ou, quand ce sont des dérivés aromatiques, des phénols, quinones, etc., chlorés. Il ne faut pas oublier non plus que

l'acide hydrochlorique concentré met en liberté le *chlore* des hypochlorites ; des acides très nombreux mettent en liberté l'acide hypochloreux qui, toutefois, est très instable et se décompose facilement en mettant du chlore en liberté. C'est ainsi que les ligno-celluloses sont très sujettes à se chlorer quand on les traite par une solution de chlorure de chaux, et cela résulte des réactions secondaires. Dans le blanchiment du jute (demi-blanchiment), ou des pâtes de bois (blanchiment de la cellulose), il convient de maintenir une réaction basique pendant toute l'opération. La présence de composés chlorés de lignone est démontrée par la réaction colorée obtenue avec le sulfite de sodium (p. 66).

La manière de titrer le chlorure de chaux en poudre et ses solutions sera décrite au chapitre XIII.

Opération du blanchiment. — La pâte lavée et défilée est mise dans la « blanchisseuse » avec la quantité nécessaire de solution blanchissante et autant d'eau qu'il en faut pour produire une circulation complète de la masse. Dans beaucoup d'usines, c'est la défileuse elle-même qui fait l'office de blanchisseuse. Il convient de réduire la quantité d'eau autant que possible, car on a reconnu qu'il faut moins de chlorure de chaux quand on emploie des solutions concentrées qu'avec des solutions faibles ; il faut, en outre, moins de temps pour produire l'effet. D'autre part, il peut arriver que des solutions très concentrées aient une action nuisible sur la pâte.

On blanchit quelquefois les pâtes d'alfa et de paille dans de grandes blanchisseuses faites de briques enduites de ciment. La circulation de la pâte est produite par l'action de palettes en bois, ou mieux en fer.

Beaucoup de piles blanchisseuses sont pourvues de tuyaux de vapeur servant à chauffer la masse de pâte et de liquide. Cela doit se faire avec beaucoup de soin, de manière à éviter de surchauffer aucune partie, car un excès de cha-

leur est une cause certaine de destruction de la fibre. La meilleure méthode, quand on peut l'adopter, consiste à chauffer uniformément la pâte avant d'y verser la solution blanchissante.

Dans certains cas, l'action de l'hypochlorite de calcium est aidée et accélérée par l'addition d'acides sulfurique ou hydrochlorique ; ces acides se combinent avec la chaux et mettent en liberté l'acide hypochloreux, dont l'action est plus rapide que celle de son sel de calcium. Si l'on ajoute l'acide en trop grande quantité, ou si sa force est trop grande, il arrive quelquefois que du chlore gazeux est mis en liberté au lieu d'acide hypochloreux, une partie de ce chlore s'échappe dans l'air, ce qui cause une perte. En outre, le chlore est susceptible d'entrer en combinaison avec la substance de la fibre, en formant les produits chlorés, de couleur jaune, décrits à la page 67.

Cette tendance du chlore augmente dans le cas de fibres fortement lignifiées, comme celles du bois ou du jute ; dans ces cas, on doit, par conséquent, éviter l'emploi des acides. Si l'on se sert d'un acide, il faut le diluer largement avec de l'eau et l'ajouter graduellement. La meilleure méthode consiste à laisser l'action du corps blanchissant se prolonger pendant quelque temps, et à ajouter seulement l'acide quand cette action a presque cessé. On évite ainsi tout danger de détérioration de la pâte.

L'acide dilué doit être introduit au moyen d'un tuyau de plomb, descendant jusqu'au fond de la blanchisseuse, et perforé à son extrémité inférieure.

Dans le blanchiment de la demi-pâte provenant de déchets de lin ou d'entailles, c'est-à-dire de chiffons neufs de lin ou de chanvre ; le blanchiment à l'acide, après le lessivage, est utile pour détruire les résidus de lignocellulose ou chenevottes. Dans le cas de chiffons, le traitement s'opère ordinairement dans un tambour ou tonneau tournant, en bois, que

l'on garnit convenablement, à l'intérieur, d'une matière résistante. On charge ce tonneau par un trou d'homme et, après avoir ajouté le liquide, on met l'appareil en mouvement. Au bout de quelque temps, on ajoute l'acide par le trou d'homme, et l'on continue à faire tourner le tonneau.

On a proposé d'autres moyens pour accélérer l'action du chlorure de chaux, tels, par exemple, que l'emploi du bicarbonate de soude, qui par double décomposition forme, avec le chlorure, du carbonate de chaux et de l'acide hypochloreux libre. Cet agent est, toutefois, beaucoup trop coûteux.

La quantité de chlorure de chaux nécessaire pour produire un beau blanc diffère matériellement avec la fibre à blanchir et, naturellement, avec le degré de désagrégation de la substance de la fibre, dans le traitement préliminaire par la soude caustique.

On peut prendre les nombres qui suivent comme exprimant à peu près les quantités nécessaires pour blanchir des pâtes bien lessivées.

	Chlorure de chaux en poudre 0/0 de fibre originelle.
Chiffons.....	2 à 5
Alfa.....	7 à 12
Paille.....	7 à 10
Bois.....	15 à 20

Une pâte bien lessivée doit contenir de 90 à 95 0/0 de cellulose, c'est-à-dire, en d'autres termes, qu'elle perdra de 5 à 10 0/0 de son poids dans l'opération du blanchiment.

On obtient quelquefois d'excellents résultats en substituant un hypochlorite de sodium ou de magnésium au composé de calcium. C'est ce que l'on fait en décomposant une solution de chlorure de chaux au moyen d'une quantité équivalente de sulfate ou de carbonate de sodium, ou de sulfate de magnésium. On laisse déposer le précipité de sulfate ou de

carbonate de calcium, et l'on décante le liquide clarifié. La solution sodique agit plus lentement qu'une solution d'hypochlorite de calcium; mais son effet est plus facile à régler, et elle est moins sujette à nuire aux matières que l'on traite avec elle. D'après une étude comparative des auteurs sur l'action de ces trois hypochlorites dans le blanchiment¹, les réactions chimiques les plus simples s'obtiennent en présence de la magnésie, cette base favorisant l'*oxydation*; avec la chaux comme base, les matières ont plus de tendance à se *chlorer*; l'action de la soude est intermédiaire.

Le temps nécessaire à la production d'un blanchiment parfait dépend de la nature et de l'état de la pâte, du degré de concentration du liquide et de la température à laquelle l'opération s'exécute. Quelques fabricants de papier préfèrent prolonger le blanchiment pendant une période de temps considérable, mais cela implique l'emploi de blanchisseuses plus nombreuses, ce qui est un inconvénient dans beaucoup de circonstances. Si l'on adopte cette méthode, surtout dans le cas de la paille ou de l'alfa, il faut suspendre l'action de l'agitateur à palettes ou du cylindre, car autrement les fibres sont sujettes à se feutrer ensemble sous forme de petits grains, qui échappent quelquefois à l'action du cylindre raffineur, et peuvent arriver jusque dans le papier, dont ils rendent la surface plus ou moins rugueuse. En donnant plus de temps au blanchiment, on risque moins de détériorer la fibre et l'on obtient, conséquemment, un meilleur rendement de pâte blanche.

L'action de la solution blanchissante devrait, autant que possible, se borner aux parties non-cellulose de la fibre. Il se produit invariablement, sur la cellulose elle-même, une certaine action que l'on doit réduire à son minimum. Dans le chapitre 1 (page 51), nous avons indiqué l'action du

1. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1890.

CROSS ET BEVAN. — Papier.

blanchiment sur la cellulose. Pour plus de renseignements sur ce sujet, le lecteur devra se rapporter au *Journal of the Society of Chemical Industry* (1884, 29 avril et 29 mai).

Une très bonne méthode de blanchiment consiste en un traitement préalable, de la manière ordinaire, dans la blanchisseuse, suivi d'un séjour prolongé dans des réservoirs.

Dans le cas de pâtes très difficiles à blanchir, on peut faciliter beaucoup l'action en éliminant par lavage les produits du blanchiment et en traitant la pâte, pendant peu de temps, au moyen d'une solution alcaline faible, on lave ensuite de nouveau, et l'on répète l'opération du blanchiment. On peut ainsi blanchir facilement des pâtes très réfractaires. Il est même utile d'opérer un lavage intermédiaire à l'eau. On obtient quelquefois des pâtes réfractaires de ce genre, dans le traitement du bois par les bisulfites. Griffin et Little¹ ont rapporté une étude soignée d'un cas de ce genre, dans lequel la difficulté du blanchiment a été attribuée à une impureté d'un composé organique de soufre. Un traitement alcalin intermédiaire a permis d'obtenir toute la blancheur ordinaire.

Dans le plus grand nombre des cas, et quand on a obtenu un blanc assez beau au moyen du seul chlorure de chaux, on augmente beaucoup la blancheur au moyen d'une acidulation opérée avec de l'acide hydrochlorique faible, ou mieux encore avec une solution d'acide sulfureux.

On peut aussi opérer le blanchiment en deux opérations, ou plus, avec traitements intermédiaires à l'acide.

Toutes ces modifications, cependant, sont plus ou moins incommodes, et l'on ne doit y recourir que si les méthodes ordinaires ne réussissent pas.

Après le blanchiment, il reste toujours dans la pâte une

1. *Chemistry of Paper Making*, pp. 287, 288.

certaine quantité d'hypochlorite, c'est-à-dire de « chlore actif ». On peut l'éliminer dans la blanchisseuse elle-même, ou quand la pâte arrive à la raffineuse. Dans les deux cas, les méthodes adoptées sont les mêmes (Voir page 219).

Il est d'usage, dans quelques usines, de débarrasser la pâte blanchie des sous-produits solubles de l'opération du blanchiment en comprimant cette pâte dans des presses hydrauliques, ou en l'égouttant dans des cuves pourvues de fonds perforés. On peut aussi la faire passer dans un ramasse-pâte.

Dans la pratique moderne, on adopte plus généralement le système du presse-pâte ; c'est, pour des raisons évidentes, la méthode la plus parfaite de purification finale de la cellulose.

Le chlore gazeux a été presque entièrement remplacé, comme agent de blanchiment, par l'hypochlorite de calcium, plus maniable. Son emploi est sujet à la sérieuse objection signalée précédemment, c'est-à-dire la tendance à former des composés chlorés, difficiles à éliminer. Nous avons déjà fait allusion (p. 162) à son emploi comme agent de désagrégation.

Pourtant, l'introduction du chlore liquéfié remet sur le tapis la question de l'application pratique de l'halogène lui-même. Pour se renseigner à ce sujet, voir : *Annalen der Chemie* [239, p. 100 (R. Kneitsch)].

Le professeur Lunge a proposé et fait breveter (brevet anglais, n° 11332, 1884) un procédé impliquant l'emploi de l'acide acétique. La quantité nécessaire est toutefois très petite : car cet acide se régénère pendant l'opération du blanchiment. On doit d'abord neutraliser à peu près, au moyen d'un acide moins coûteux et tel que l'acide hydrochlorique ou l'acide sulfurique, la chaux libre contenue dans la solution de chlorure de chaux, on ajoute ensuite l'acide acétique. Ce procédé, nous a-t-on dit, donne d'excellents résultats avec des matières de qualité supérieure et telles

que les chiffons surfins de coton et de lin ; mais il ne convient pas de le recommander pour des matières telles que la paille ou l'alfa, pour la cellulose de bois, ni pour le demi-blanchiment du jute.

Pour le blanchiment des chiffons, le procédé inventé par Thompson (brevet anglais n° 593, 1883) s'est aussi montré efficace. La méthode consiste à saturer la matière avec une solution faible de chlorure de chaux, et à l'exposer ensuite à l'action du gaz acide carbonique, en alternant le traitement avec le liquide et le gaz jusqu'à ce que le blanchiment soit complet. On rend, de cette manière, l'action du blanchiment très rapide et efficace.

Blanchiment électrolytique. — On a fait, de temps en temps, différentes tentatives pour blanchir au moyen de l'électricité, — c'est-à-dire au moyen des produits de l'électrolyse de solutions de chlorures alcalins et alcalino-terreux. Le premier procédé appliqué d'une manière industrielle a été celui d'Hermite. Il est basé sur l'électrolyse d'une solution de chlorure de magnésium, l'inventeur ayant reconnu que ce sel donne les résultats les plus économiques. La solution, contenant environ 2,5 0/0 de sel anhydre ($MgCl^2$), est électrolysée jusqu'à ce qu'elle contienne l'équivalent d'environ 3 grammes de chlore par litre. On verse alors cette solution dans la blanchisseuse contenant la pâte à blanchir, en l'y faisant arriver en courant continu, dont l'excès est enlevé au moyen d'un tambour laveur. Cet excès qui, après avoir été en contact avec la pâte dans la pile, est plus ou moins privé de ses propriétés blanchissantes, est alors renvoyé à la cuve d'électrolyse, où il est de nouveau ramené à sa force normale.

La cuve d'électrolyse se compose d'un récipient rectangulaire, en ardoise ou autre matière convenable. L'électrode négative peut se construire en zinc ; pour l'électrode positive,

il est nécessaire d'employer le platine. Chacune des électrolytes se compose d'un grand nombre de plaques disposées en séries, la connexion électrique est, naturellement « en parallèle ».

On a reconnu que la solution électrolysée possède des propriétés très remarquables, et qui influent considérablement sur l'économie du procédé. Si l'on prend une solution ayant une efficacité oxydante égale à celle d'une solution d'hypochlorite de calcium, cette efficacité étant mesurée par titrage au moyen de l'acide arsénieux (Voir p. 329), on trouve que la première possède une action *blanchissante* supérieure à celle de la seconde dans la proportion de 5 à 3. En outre, le blanchiment est beaucoup plus rapide, et la perte de poids subie par les substances est moindre, à égal degré de blancheur obtenue.

On a montré que la méthode électrolytique peut effectuer le blanchiment de la pâte à papier à beaucoup moins de frais que le chlorure de chaux. Ce procédé a été employé en grand dans des papeteries françaises.

Nous devons noter ici que le système Hermite était primitivement basé sur une circulation continue du liquide blanchissant entre la blanchisseuse et l'électrolyseur.

Or, cette circulation n'est praticable que dans le cas de celluloses de chiffon ; dans le blanchiment de l'alfa et du bois, la matière organique dissoute dans le liquide blanchissant entraîne de nombreux inconvénients, tels que la production de mousse et une sérieuse perte de courant par court circuit et par production de travail inutile (oxydation) sur la matière organique en dissolution.

Conséquemment, ce système électrolytique et plusieurs autres se sont en grande partie réduits à la préparation d'une solution blanchissante que l'on verse ensuite dans la blanchisseuse, pour l'employer de la même manière qu'une solution de chlorure de chaux.

Bien que cette simplification soit considérable en pratique elle implique un certain sacrifice d'*efficacité au point de vue du blanchiment*. Il semble, cependant, que les solutions électrolytiques présentent encore une certaine économie, comparativement à celles de chlorure de chaux.

Voici, pour estimer les dépenses relatives, les données essentielles qui permettent de trouver le prix de revient du « chlore électrolytique ».

1° *L'unité de quantité* de courant est l'ampère; un ampère *met en liberté*, en traversant la solution électrolyte, son « équivalent » de 1^{er},3 de chlore à l'anode, et la quantité correspondante de sodium à la cathode.

Il s'agit ci-dessus d'équivalents électrochimiques, c'est-à-dire de nombres théoriques; le rendement pratique est considérablement inférieur au rendement théorique, car dans ce genre d'électrolyse il y a des complications dues à des réactions secondaires. On doit, en conséquence, attribuer à l'unité de courant un rendement de 70 à 80 0/0 de l'équivalent de chlore « utilisable » ou à l'état d'hypochlorite, c'est-à-dire que l'ampère = 1 gramme de chlore actif.

2° *La résistance* que le courant doit vaincre se mesure en unités connues sous le nom de *volts* : dans cet ordre d'opérations, un « potentiel » de 3 à 4 volts est nécessaire entre les bornes. Le produit (ampères et volts) est l'énergie ou le travail dépensés et que l'on exprime au moyen des mêmes unités en travail mécanique (736 de ces unités correspondent à un cheval-vapeur).

Nous avons d'après cela le cycle suivant de quantités relatives :

1 kilogramme de houille, en brûlant et en produisant de la vapeur, se convertit en un cheval-vapeur d'énergie mécanique qui, exercée pendant une heure, s'élève à 736 « watts » : convertis par la dynamo, avec la perte inévitable, en 630 unités semblables, environ, de travail électrique.

Pour mettre en liberté 1.000 grammes de chlore, il nous faut 1.000 ampères qui, à 3,5 volts, consomment 3.500 unités d'énergie, c'est-à-dire exigent une force de 5 à 6 chevaux-vapeur par heure ¹.

1. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1892, p. 963.

CHAPITRE VII.

RAFFINAGE.

La pâte blanchie est encore à l'état de demi-pâte ou « défilé », et demande un nouveau et dernier traitement. Si on tentait de faire du papier avec elle dans l'état où elle quitte les blanchisseuses ou les caisses d'égouttage, on trouverait que la texture de ce papier manque d'homogénéité et d'autres qualités qui distinguent une feuille de papier bien faite. Ce résultat n'est assuré que par une opération de désagrégation et de réduction dont le but principal et immédiat est de séparer complètement les fibres individuelles qui, dans le défilé, adhèrent encore entre elles et sont plus ou moins agglomérées en masses. En même temps aussi, il est nécessaire, pour l'uniformité de la pâte, que les fibres soient plus ou moins réduites en longueur, ce qui s'obtient partie en coupant, partie en étirant les fibres ou en les hachant. Ces opérations sont, en effet, les résultats mécaniques les plus importants du travail du raffinage.

Les machines ou raffineuses dans lesquelles s'exécute cette opération ressemblent, par leur aspect général, aux piles défileuses précédemment décrites; mais le cylindre porte plus de lames et, ordinairement, on le fait descendre beaucoup plus près de la platine. Dans le cas de substances fibreuses à fibres ultimes relativement courtes (voir table, p. 106), il suffit de séparer les fibres qui constituent les filaments : l'alfa, la paille et le bois appartiennent à cette classe.

Dans le cas de la paille, la majeure partie de la désagrégation s'accomplit pendant les opérations du lessivage et du blanchiment, et, par conséquent, il n'échoit que peu de travail à la raffineuse.

L'alfa et le bois ont besoin d'un certain raffinage, mais on doit le régler de manière à séparer les fibres les unes des autres, tout en évitant soigneusement de les couper. On obtient ce résultat en réglant la distance du cylindre à la platine, de manière que le frottement des fibres sur elles-mêmes, pendant leur passage sur la platine, produise une sorte de grattage. Si l'on examine au microscope un papier fait soigneusement avec de l'alfa ou du bois, on verra que la plupart des fibres conservent les extrémités pointues ou légèrement arrondies qui caractérisent les cellules du liber ou du bois. Par contre, il est évident que le coton, dont les fibres ultimes ont une longueur de 20 à 40 millimètres, et le lin (25 à 30 millimètres), ainsi que d'autres fibres semblables, demanderont à être réduits en fragments courts pour que leur pâte puisse développer, dans toute leur étendue, ses propriétés feutrantes. Non seulement on réduit les fibres à leurs dimensions les plus favorables, mais on donne au coton et au lin une nouvelle propriété avantageuse; en effet, par suite de la structure interne de leurs fibres ultimes, ils tendent à se fendre, à leur point de rupture, en nombreuses fibrilles qui, dans le cas du coton, prennent la forme d'un réseau; et dans le cas du lin se présentent comme un faisceau de fibres distinctes parallèles au filament et lui faisant suite. Cela donne aux extrémités des fragments un contour déchiré, ayant une influence considérable sur les propriétés feutrantes de la pâte et, conséquemment, sur la résistance du papier fait avec elle.

On doit donc, avec ces fibres, éviter autant que possible l'action de « coupage » que nous distinguons de celle de « raffinage », autrement l'effet ci-dessus ne se produirait pas

et serait remplacé par une section nette des fibres. L'aspect que présente la pâte de coton et de lin, quand elle est parfaitement « raffinée » et prête à être transformée en papier, se voit sur la planche du frontispice, exécutée d'après les photomicrographies des auteurs.

On fournit le défilé à la raffineuse ou pile raffineuse, après avoir partiellement rempli d'eau cette dernière.

On fournit par portions successives, en laissant la première se mélanger complètement avec l'eau avant qu'on en ajoute une autre. On continue ainsi jusqu'à ce que la masse ou pilée ait une certaine consistance qui dépend de la nature de la pâte et du genre de papier à faire. Dans la majorité des cas, peut-être, on s'efforce de fournir des pilées aussi épaisses qu'on peut le faire tout en laissant à la pâte la possibilité de circuler librement dans la pile sous l'action du cylindre. En raison de la construction de la raffineuse, il arrive fréquemment qu'une portion de la pâte se loge dans les angles, d'où le gouverneur de raffineuses la fait sortir au moyen d'une spatule en bois qui sert aussi à pousser la pâte vers le cylindre, quand elle tend à se mouvoir trop lentement. La proportion d'eau, par rapport à la pâte, ne doit pas être trop grande, autrement le raffinage ne se ferait pas aussi bien ; si cependant on laisse trop d'épaisseur à la pâte, il en résulte une circulation imparfaite.

L'opération du « raffinage » prend un temps considérable et beaucoup de force. Les chiffons de coton et de lin demandent naturellement plus de temps. L'opération prend quelquefois dix heures, et ce temps est même prolongé dans le cas où la pâte doit servir à du papier exceptionnellement mince, tel que les pelures.

Par contre, la désagrégation de l'alfa peut s'opérer suffisamment dans un laps de temps de deux à quatre heures.

La pâte de bois demande un raffinage très ménagé et qu'il est nécessaire de prolonger pendant près de six heures.

Il est nécessaire de tenir compte de ces différences de durée et de méthode de raffinage, quand on mélange, comme cela se fait fréquemment, des pâtes de différentes natures dans une même raffineuse. Il est préférable, quand les fibres sont très dissemblables, de raffiner chacune des pâtes séparément, et de les mélanger seulement dans les caisses à pâte. On peut cependant objecter à ce système la possibilité d'un mélange insuffisant des pâtes.

La longueur de fibres à laquelle on doit réduire les pâtes dépend, jusqu'à un certain point, du genre de papier auquel ces pâtes sont destinées. Les auteurs ont examiné de nombreux papiers de fabricants bien connus, et trouvé que les dimensions des différentes pâtes, en millimètres, étaient les suivantes :

Fibre.	Maximum.	Minimum.	Moyenne.
Coton.....	1,32	0,23	0,75
Lin.....	1,20	0,20	0,76
Alfa.....	1,40	0,40	1,00
Paille.....	1,50	0,50	0,88
Bois.....	2,60	1,00	2,00

Quand les pâtes de bois et de paille sont importées sous forme de feuilles séchées, il peut être avantageux, avant de les raffiner, de les désagréger convenablement et de les mêler intimement avec de l'eau au moyen du meuleton décrit à l'article *Cassés* (p. 176) (*fig.* 27).

Il existe dans la pâte raffinée, comparée au défilé primitif, une certaine qualité que l'on désigne habituellement par l'adjectif « grasse », qui a une influence importante sur la manière dont la pâte se travaille sur la machine, et, par conséquent, affecte directement la qualité du papier terminé. Cet effet résulte en grande partie de l'opération du raffinage, mais dépend essentiellement des caractères spéciaux des celluloses elles-mêmes, c'est-à-dire de leur aptitude respective à absorber de l'eau en produisant des hydrates gélati-

neux. Nous avons précédemment traité de la distinction des celluloses à cet égard. Les effets résultant de l'opération du raffinage seront mieux appréciés si l'on considère un cas extrême. Quand de la cellulose défilée est soumise au raffi-

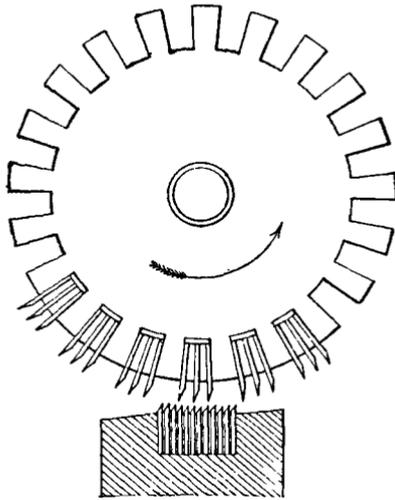


FIG. 32.

nage pendant une période prolongée (quarante à cent cinquante heures) son état se rapproche de celui de la masse homogène, amorphe, gélatineuse, que donne le dépôt spontané de solutions diluées de sulfocarbonates (p. 27). En outre, la cellulose que l'on égoutte et fait sécher se condense en masses que l'on peut façonner en les moulant et les tournant. La matière ainsi obtenue a été appelée *cellulite*. Il est suffisamment évident

qu'une certaine proportion de cellulose, sous cette forme, permet à la pâte de retenir plus d'eau pendant son passage sur la toile métallique de la machine, et contribue, dans les dernières phases de la fabrication, à souder les fibres ensemble, et à rendre la feuille de papier plus serrée et plus compacte. Il est évident aussi que la proportion de cellulose qui prend cette forme et subit cette modification varie directement avec la durée du raffinage. Rien ne peut d'ailleurs remplacer le temps à ce point de vue, et, comme l'obtention de cette qualité dans la pâte est une fonction importante du raffinage, nous devons admettre une limite à l'augmentation d'efficacité des raffineuses mesurée par une

réduction de temps. D'autre part, les avantages que l'on attribue au collage au moyen de solutions de cellulose reposent sur la production instantanée, par ce moyen, des effets d'un raffinage prolongé.

Pour la fabrication des papiers surfins, on se sert de lames

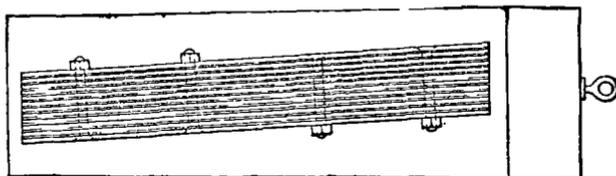


FIG. 33.

de cylindres faites en bronze au lieu d'acier ; on évite ainsi toute contamination provenant d'oxyde de fer. Avec des lames d'acier, cet inconvénient peut surtout se présenter quand on laisse la raffineuse arrêtée pendant quelque temps.

Souvent on double de plomb l'intérieur de cette pile, c'est



FIG. 34.

une matière qui n'est pas sujette à l'oxydation, et qui est très facile à nettoyer.

Quand une raffineuse a fonctionné pendant quelque temps, les lames du cylindre et la platine se trouvent usées et réduites au point qu'il devient nécessaire de les enlever et de les retailler. On retire la platine, on la fixe solidement sur le plateau d'une machine à raboter, et l'on amincit les taillants au moyen d'un burin, de façon à donner aux lames l'angle convenable.

Le cylindre et la platine sont représentés en coupe sur la figure 32. La figure 33 est le plan d'une platine, et la figure 34 indique la manière d'en fixer les lames.

On voit que les lames de la platine sont placées de façon à ne pas se trouver parallèles à celles du cylindre. Cette disposition imite jusqu'à un certain point l'action d'une paire de ciseaux. Quelquefois les lames sont légèrement pliées, de manière à former un angle très obtus. Les platines ainsi disposées sont dites « coudées ». On les emploie beaucoup en Amérique, mais peu en Angleterre.

Pour obvier à la nécessité d'enlever le cylindre, on a inventé une petite machine au moyen de laquelle on peut tailler les lames sur place. Cette machine, qui peut se fixer solidement entre la cloison médiane et le côté de la pile, se compose d'un petit moteur à vapeur commandant un couteau mobile, que l'on fait passer horizontalement d'avant en arrière, et *vice versa*, le long des bords de chaque lame successivement. La machine reçoit la vapeur par un bout de tuyau flexible, en caoutchouc renforcé.

Les raffineuses du modèle ordinaire n'ont qu'un seul cylindre, et la disposition générale de leurs parties actives est celle déjà écrite et figurée (p. 143), pour une pile « défileuse ». Ce modèle est désigné sous le nom de pile hollandaise. Le principal défaut de leur travail est celui d'une circulation imparfaite de la pâte. On obvie largement à cet inconvénient au moyen de certaines additions et modifications de structure appliquées à la pile raffineuse brevetée de Tait. La modification essentielle consiste à élever le saut et à disposer un arrêt concentrique au cylindre, et ne laissant à la pâte qu'un passage étroit, ce qui assure la circulation continue de cette pâte et l'empêche de retomber sur le cylindre. Comme on évite cette action locale de barattage, tout le contenu de la raffineuse passe plus fréquemment sous le cylindre. Les perfectionnements en question sont indiqués

sur les parties ombrées du croquis en coupe accompagnant cette description.

Nous ne pouvons mieux décrire les perfectionnements apportés par Tait à la pile hollandaise ordinaire, qu'en reproduisant les termes de la spécification du brevet de l'inventeur¹ :

« L'objet de cette invention est une pile pourvue d'un guide ou arrêt pour guider ou diriger la pâte, en l'écartant de la partie arrière du cylindre, et en l'empêchant d'être emportée par ce dernier, au-dessus de son sommet.

« Conformément à cette invention, un passage est formé derrière le cylindre et placé de façon que la pâte soit refoulée ou projetée, par ce passage, dans la cuve de la pile et ne puisse être entraînée par le cylindre autour de lui-même.

« Dans une pile construite conformément à cette invention, le passage par lequel la pâte est rejetée dans la pile peut être ménagé en un point quelconque derrière la platine.

« Pour les piles existantes, on peut former le passage en exhaussant le saut et en lui donnant une forme convenable au moyen d'un bloc de bois, de fer ou de ciment fixant, au chapiteau ou aux côtés de la pile, un guide ou docteur qui s'étend sur toute la largeur du cylindre, de manière à former un passage convenable entre le sommet surélevé du saut et le guide qui éloigne la pâte du cylindre et la rejette dans la cuve de la pile.

• « Les dessins ci-joints représentent notre invention.

« La figure 35 est une section suivant la ligne *ab* de la figure 36, qui est un plan de la raffineuse.

« A est la cuve ; B, sa cloison intérieure ; C est l'arbre et D, le cylindre raffineur ; E est le chapiteau pourvu d'un guide courbé F, auquel est suspendu par des charnières un

1. Brevet anglais 23 130 (1892), Thomas Tait et John Hood.

volet C. H est la partie ascendante du fond, qui aboutit à la platine I, le fond se recourbe ensuite en J, jusqu'au col K, d'où part le saut L, dont la pente peut être d'un angle quelconque, tel que celui indiqué par des lignes pleines, les

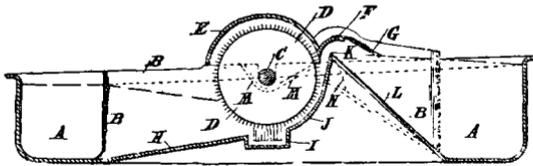


FIG. 35.

lignes pointillées montrant la hauteur à laquelle s'élève le sommet du saut d'une raffineuse existante; on peut obtenir le supplément de hauteur, destiné à rétrécir le passage,

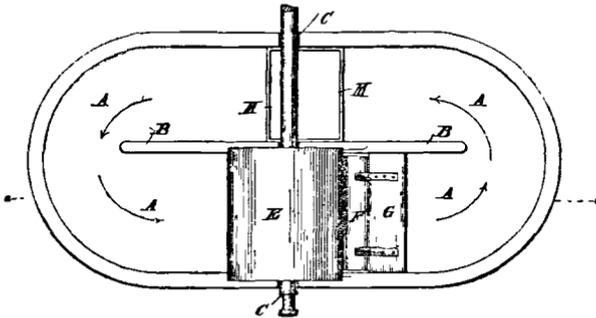


FIG. 36.

au moyen d'un bloc tel que celui indiqué par la ligne courbe N tracée en pointillé. M est une garde disposée dans la partie découverte et en retour de la cuve A, sous l'arbre C.

« L'espace, entre le sommet du saut L, le chapiteau E et le guide F, a la forme et l'étréitesse indiquées, mais toute la

largeur du cylindre D, de manière à empêcher la pâte de retomber entre le cylindre D et la plaque courbe J, ou d'être entraînée autour du cylindre D, par ce cylindre lui-même. La pâte a ainsi un trajet et une circulation meilleurs qu'à l'ordinaire, et passe plus souvent et plus régulièrement entre le cylindre et la platine.

« Grâce à cette invention la pâte s'échappe plus librement derrière le cylindre et s'élève plus haut dans la cuve qu'elle le fait dans les piles raffineuses ordinaires ; quant à la garde, non seulement elle protège l'arbre, mais elle permet à la pâte de se mouvoir plus uniformément le long du côté en retour de la pile. »

Comme points spéciaux de nouveauté, les inventeurs revendiquent : 1° l'utilisation de la force centrifuge imprimée à la pâte (par le cylindre D), pour faire passer cette pâte par une ouverture étroite, du cylindre dans la cuve. Cette disposition, jointe à la forme du saut et du guide produit : 2° une meilleure circulation de la pâte et un accroissement de l'action du raffinage dans un temps donné.

Certaines formes nouvelles de raffineuses ont été récemment présentées en Angleterre et gagnent rapidement la faveur des fabricants, surtout en raison de l'économie de force motrice et d'emplacement qu'elles procurent, eu égard à la quantité de pâte qu'elles sont capables de raffiner.

La raffineuse Acmé (brevet Bertram et Shand) réunit, dans sa construction et son fonctionnement, des caractères originaux dont les plus essentiels sont : 1° l'élévation du cylindre raffineur au-dessus du passage principal de la pâte ; 2° l'adjonction d'un propulseur hélicoïdal pour élever la pâte du canal principal au cylindre ; 3° la division de la cuve en deux canaux (le cylindre est placé dans le canal supérieur) par une cloison que l'on peut, en la faisant basculer, mettre dans une position à peu près verticale. Cette disposition simplifie la vidange et le rinçage de la pile. Ces

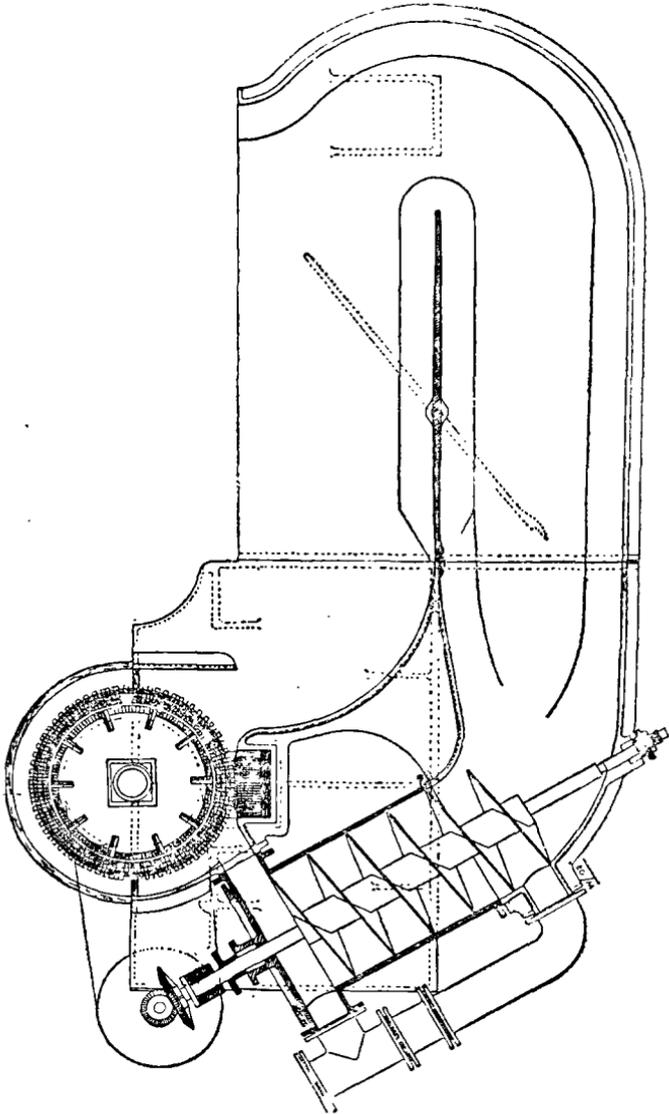


FIG. 37. — SECTION LONGITUDINALE DE LA RAFFINEUSE BREVETÉE BERTRAM ET SHAND, A PLAQUE DE DIVISION MOBILÉ, COMME L'INDIQUE LA FIGURE. Vis d'Archimède pour élever la pâte jusqu'au cylindre, renvoi du trop plein au bas de la vis. (Bertrams limited, Sciennes. Edimbourg.)

particularités principales sont indiquées sur la figure ci-jointe (*fig. 37*), qui représente une coupe longitudinale de la raffineuse. Nous sommes redevables à la maison Bertram, limited, d'Edimbourg, qui construit cette raffineuse, du dessin et des renseignements qui la concernent, ainsi que d'autres machines, et nous saisissons l'occasion pour signaler à nos lecteurs l'important *Catalogue illustré de machines de papeteries*, publié par cette maison et dans lequel on trouvera une description complète de la machine à papier et de tous les appareils auxiliaires, sous leurs formes les plus perfectionnées et les plus modernes.

La machine à raffiner ou à perfectionner la pâte (*Refining or perfecting engine*) est une modification plus moderne de la raffineuse. On pourrait, par abréviation, la désigner par le terme de « raffineuse concentrée ». On comprendra facilement le fonctionnement de cette machine et les principes de traitement qu'elle applique, à l'examen des dessins ci-joints de la raffineuse « Marshall » (*fig. 38*), montrant les parties fonctionnantes de la machine et (*fig. 39*) la machine en élévation ¹.

La pâte arrive d'une pile raffineuse ordinaire dans un état de préparation partielle, et subit une nouvelle trituration pendant son passage dans la machine, qui se compose de deux parties essentielles : A, un cône en fonte tournant à l'intérieur du cône fixe A', pourvu de lames d'acier coudées, et B un disque en fonte tournant à une distance réglée du disque fixe B', muni aussi de lames coudées maintenues en place au moyen de coins ou de planchettes en bois dur. Le travail des cônes consiste à réduire les fibres à un état de longueur uniforme, les disques réduisent ensuite la pâte dans un plan perpendiculaire à l'axe, en dispersant les fibres

1. Nous devons à MM. Bentley et Jackson, de Bury, Lancashire, ces figures de la machine Marshall, dont ils sont les seuls constructeurs pour l'Europe.

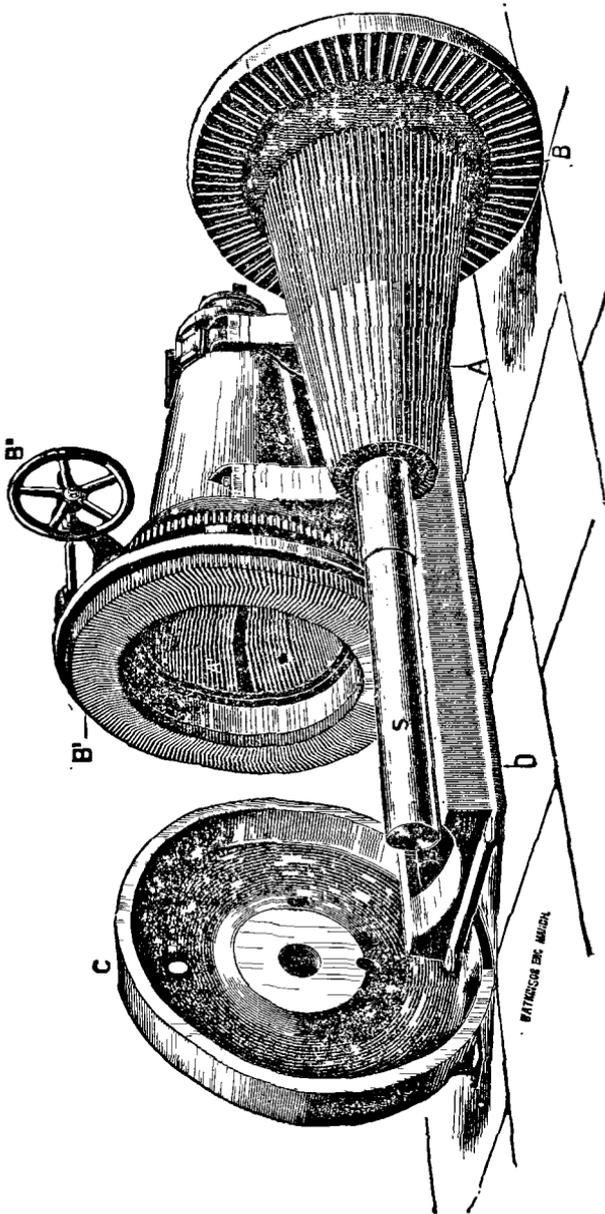


Fig. 38.

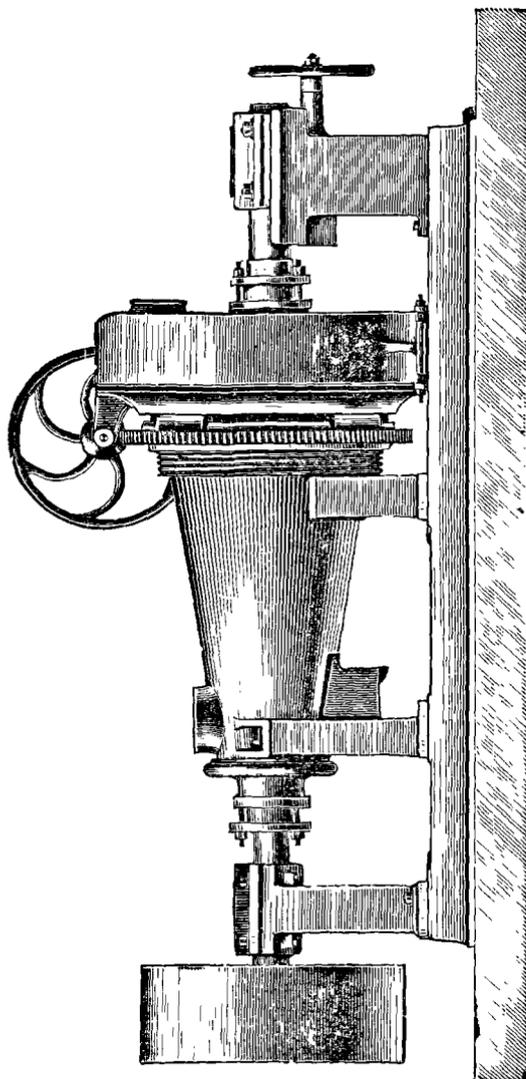


Fig. 39.

agrégées ou même en divisant longitudinalement les fibres elles-mêmes. Chacune de ces parties ayant, en outre, un dispositif de réglage indépendant, on peut reporter le travail de la machine sur l'une ou l'autre, selon que l'exigent la pâte ou la qualité du papier à faire. On affirme que cette

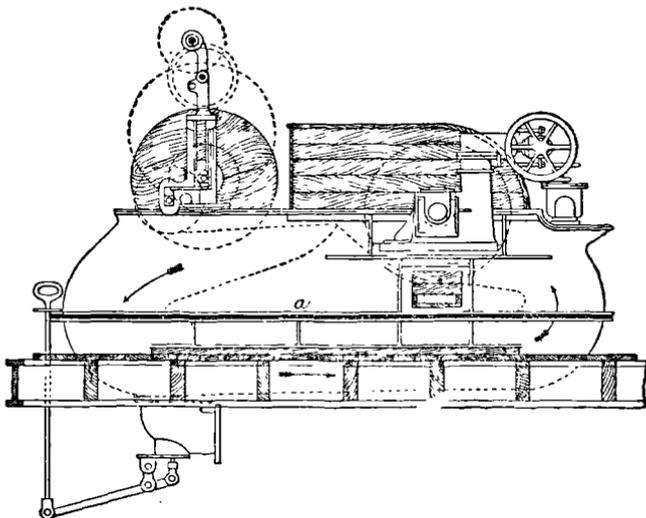


FIG. 40.

machine procure une économie considérable sur le temps du raffinage, en sus des avantages résultant d'une préparation plus uniforme de la pâte. Il convient cependant de se rappeler que dans la fabrication du papier, comme dans les opérations relatives à la préparation des matières textiles, il est des effets que le temps seul peut produire ; aussi la machine à raffiner n'est-elle capable de remplacer le travail du cylindre raffineur ordinaire que dans certaines limites.

On obtient, avec la raffineuse brevetée d'Umpherston, une

grande économie d'espace en obligeant la pâte à passer au-dessus et au-dessous du saut (*a*, *fig.* 40).

Un autre avantage est que la pâte circule facilement avec moins d'eau que dans les piles de formes ordinaires, ce qui produit une augmentation de rendement. On fait valoir aussi que le raffinage de la pâte prend moins de force et que cette pâte, étant moins sujette à se loger dans des coins, est plus également raffinée.

On comprendra aisément la construction de cette pile si l'on se reporte à la figure 40. La direction que prend la pâte est indiquée par les flèches.

La qualité de l'eau qui sert à fournir la pile est un sujet d'une très grande importance, surtout dans la fabrication des sortes supérieures de papier. Cette eau doit, par-dessus tout, être exempte de matières en suspension et de fer en dissolution; les premières arrivent directement jusque dans le papier, et le second est sujet à se précipiter dans la pâte à l'état d'oxyde, en nuisant à la blancheur. En ayant soin de laisser déposer l'eau et de la filtrer, on élimine suffisamment la matière insoluble, mais les impuretés solubles sont plus difficiles à supprimer; il faudrait donc, s'il se pouvait, que l'eau en fût exempte, la plupart des usines sont pourvues de réservoirs de dépôt ayant pour but de séparer les matières en suspension; il est, en outre, d'usage d'employer des sacs filtrants en laine, fixés au bout du tuyau qui amène l'eau dans les raffineuses.

Pour les méthodes de purification de l'eau, voir p. 336.

Commande des raffineuses. — Sans traiter en détail la question de la transmission de la force fournie par le moteur principal de l'usine, nous pouvons noter qu'à présent la méthode préférée est celle des commandes par poulies à câble. On peut adopter ces commandes aussi bien entre la machine à vapeur et l'arbre qui fournit la force aux raffineuses, que pour transmettre la force de cet arbre à chacune

des raffineuses. Les câbles de coton sont préférables ; ordinairement un câble se compose de cinq torons principaux. On a reconnu qu'une installation de ce genre transmet la force avec moins de chocs et de fatigue, et l'on peut exécuter des réparations accidentelles à des intervalles convenables pour un arrêt, c'est-à-dire en troublant aussi peu que possible le service habituel des machines de l'usine.

CHAPITRE VIII.

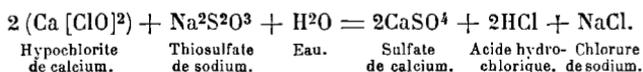
COLLAGE, CHARGE, COLORATION, ETC.

Nous avons maintenant à décrire plusieurs préparations auxiliaires qui s'effectuent dans la raffineuse, et dont chacune contribue à fournir quelque qualité importante à la feuille de papier terminée.

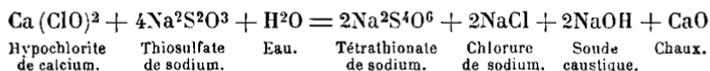
En dehors des usines dans lesquelles la pâte, après blanchiment, est passée au presse-pâte, le défilé blanchi, tel qu'il est fourni à la raffineuse, contient souvent un excès de composés blanchissants que l'on peut éliminer de deux manières, savoir par lavage ou par décomposition au moyen d'un « antichlore ». La première méthode a non seulement l'avantage de supprimer l'agent de blanchiment, mais aussi celui d'éliminer le chlorure de calcium, dont une partie existe déjà toute formée, tandis qu'une autre résulte de la décomposition de l'hypochlorite de calcium originellement présent dans l'agent de blanchiment. D'un autre côté, cette méthode prend du temps et dépense une grande quantité d'eau, ce qui, dans certaines usines, est un sujet d'une importance considérable. Quand on opère de cette manière, les raffineuses sont pourvues d'un ou plusieurs tambours laveurs (Voir *fig. 19*). Un autre inconvénient de cette méthode consiste en ce qu'une certaine quantité de fibre passe à travers les mailles de la toile métallique qui couvre les tambours laveurs et est perdue.

Le plus souvent, on se débarrasse de l'excès de chlorure au moyen d'un antichlore. Une substance fréquemment

employée dans ce but est le thiosulfate de sodium qui, en présence de l'hypochlorite de calcium, passe en s'oxydant à l'état de sulfate de sodium, tandis qu'il se forme du chlorure de calcium. Une double décomposition a lieu ensuite entre ces sels, il se forme du sulfate de calcium et du chlorure de sodium. Les réactions qui ont lieu peuvent s'exprimer à l'aide de l'équation suivante :



La décomposition ci-dessus ne représente pas exactement l'action de l'hypochlorite de calcium sur le thiosulfate de sodium. Si les solutions employées sont très diluées, la décomposition peut avoir lieu autrement, savoir :

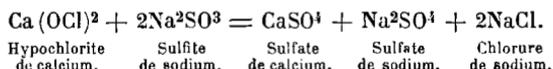


Au degré particulier de dilution qui se présente dans une raffineuse, l'hypochlorite se décompose presque entièrement, conformément à la première des équations; d'après laquelle on voit, par le calcul, que 158 parties de thiosulfate de sodium équivalent à 286 parties d'hypochlorite de calcium. Comme le thiosulfate de sodium du commerce contient 36,30/0 d'eau, et le chlorure de chaux en poudre 70 0/0 d'hypochlorite de calcium, sur la base de 35 0/0 de chlore utilisable, il s'ensuit que 248 parties du premier sont nécessaires pour neutraliser 409 parties du second.

On a mis dans le commerce, dans ces dernières années, d'autres formes d'antichlore, telles, par exemple, que les divers sulfites, dont le plus important est celui de sodium qui, sous sa forme cristalline ordinaire, contient 50 0/0 de sulfite réel, comme on peut le calculer d'après la formule du sel

$\text{Na}^2\text{SO}^3\cdot\text{H}^2\text{O}$. On obtient des formes plus concentrées en faisant agir l'acide sulfureux sur le carbonate de soude. Il est évident aussi que l'on peut se servir des sulfites de calcium et de magnésium pour remplacer le sel de sodium plus coûteux.

L'action de l'hypochlorite convertit les sulfites en sulfates, ainsi :



On verra, d'après cette équation, que 252 parties de sulfite de sodium neutraliseront 143 parties d'hypochlorite de calcium, ou 204,3 parties de chlorure de chaux en poudre. En admettant que le sulfite de sodium cristallisé contienne 50 0/0 Na^2SO^3 , la même quantité d'hypochlorite en exigerait 504 parties. Si l'on compare ces nombres avec ceux donnés plus haut pour l'hyposulfite de sodium, on verra que 204,5 parties d'hypochlorite de chaux exigent, pour leur neutralisation, 129 parties de thiosulfate de sodium et 504 parties de sulfite de sodium cristallisé, ou proportionnellement moins de produits plus concentrés.

Les fabricants de papier, pour la plupart, préfèrent le sulfite à l'hyposulfite de sodium, bien qu'il faille près de trois fois autant du premier sel, à son maximum de concentration, pour obtenir un certain résultat. On a reconnu que, si l'on emploie le sulfite de sodium, la toile métallique de la machine dure plus longtemps que si l'on se sert de thiosulfate de sodium. Cela peut être dû à ce qu'avec le dernier sel il se forme toujours une certaine quantité d'acide libre, capable naturellement de nuire à la toile; tandis que, si l'on emploie du sulfite de sodium, les produits de la décomposition sont des sels neutres, sans aucune action sur les métaux (Voir les équations ci-dessus).

Le peroxyde d'hydrogène a été employé, dans une assez

large mesure comme « antichlore », avec des résultats satisfaisants. Le seul inconvénient de son emploi est son prix relativement élevé.

Quelle que soit la variété d'antichlore dont on se serve, il faut en éviter soigneusement l'excès : car tous agissent plus ou moins sur la colle et la matière colorante ajoutées subséquemment à la pâte. On règle aisément la quantité, soit en la calculant d'après la quantité de chlore réellement trouvée dans la pâte, soit en ajoutant l'antichlore graduellement et en essayant la pâte de temps en temps avec les papiers d'épreuve à l'iodure (p. 188).

Collage. — Si les celluloses, réduites par l'opération du raffinage à l'état de fibres ultimes, ou désagrégées en outre, par arrachement et coupage, en unités « artificielles » de longueur convenable, sont mises ensemble en feuille, le produit sera un papier « buvard » ou spongieux. Les papiers de ce genre ont un usage bien connu, et les « buvards » se font, en effet, avec des pâtes de cellulose auxquelles on ajoute une petite proportion de fécule, mise dans la raffineuse sous forme de pâte et servant à donner une certaine « liaison » aux fibres. Sans parler de leurs propriétés absorbantes pour les liquides, les papiers de ce genre sont mous, relativement peu résistants, et tout-à-fait impropres aux usages impliquant une usure mécanique.

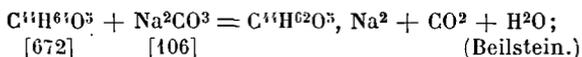
Les *papiers d'écriture*, au contraire, ont, comme on le sait bien, une texture et une « main » totalement différentes et possèdent une certaine qualité de résistance à l'eau et à l'encre : c'est-à-dire qu'on leur demande d'opposer aussi peu de résistance que possible à l'action mécanique de l'écriture, mais de résister à la pénétration de l'encre de manière que les caractères de l'écriture pénètrent dans la substance du papier dans un seul sens, c'est-à-dire perpendiculairement à la surface.

On *augmente* ces propriétés dans une large mesure, au moyen d'*agents de collage*. Bien que nous devions considérer l'opération du collage à ce point de vue, il ne faut pas oublier que la texture du papier est un facteur important, sur lequel influe tout ce qui tend à « serrer » la feuille : par exemple, les agents minéraux de la charge (dont nous aurons à traiter dans la section suivante) ont pour effet de remplir les interstices des fibres ; mais un raffinage convenable de la pâte peut aussi produire cet effet. Aussi, bien que le collage du papier puisse ressembler à une opération ayant simplement pour but d'ajouter des substances ayant une certaine qualité de résistance à l'eau, qualité qu'elles communiquent au papier, le fabricant expérimenté reconnaît que le résultat à obtenir est réellement compliqué, et soumis à l'influence de nombreux facteurs. Tel est plus particulièrement le cas avec les procédés de collage en pâte ou dans la pile qui, — en suivant l'ordre des opérations, — vont être examinés maintenant. La méthode différente du collage de la feuille terminée, au « mouilloir », ainsi qu'on la désigne, est un procédé plus simple qui, dans le cas des papiers mécaniques, s'exécute sur la machine à papier, et dont il sera traité à propos d'elle.

Collage dans la pile (collage à la résine et à l'alun). — Pour la qualité spécifique de résistance à l'eau ou à l'encre, particulièrement exigée des papiers d'écriture et d'emballage, nous sommes pratiquement limités à la résine ou colophane. Cette substance bien connue est le résidu de la distillation de la térébenthine. Elle se compose d'un corps acide, l'acide abiétique ($C^{44}H^{64}O^5$), ou plutôt de son anhydride ($C^{44}H^{62}O^4$). En vertu de son caractère acide et de la solubilité du sel de sodium ($C^{44}H^{62}O^5Na^2$) de l'acide, la résine se dissout rapidement lorsqu'on la chauffe avec des solutions des alcalis, tels que le carbonate de soude et la soude caustique. La solution de savon de résine ressemble, par ses propriétés,

aux solutions des savons ordinaires, qui sont des composés sodiques des acides gras d'ordre supérieur, et, en réalité, la similitude de propriétés est telle que des mélanges d'acides gras et de résine, cette dernière en grande proportion, sont la base des savons jaunes du commerce, qui, en dehors de légères différences dans la couleur et l'odeur, ne peuvent se distinguer des savons d'acides gras.

La réaction entre l'acide abiétique et le carbonate de soude, avec expulsion de l'acide carbonique (gaz), peut se formuler comme suit :



c'est-à-dire que 100 parties de l'acide pur demandent 15,7 du carbonate pur pour former, avec l'oxyde de sodium qu'il contient, le résinate « neutre ». La résine du commerce étant un mélange et contenant d'autres acides qui exigent plus de soude par unité et, d'autre part, des hydrocarbures et quelques autres composés dépourvus de propriétés acides, l'équivalent de soude (carbonate) variera de 15 à 18 0/0 avec des résines différentes. L'équivalent se détermine aisément, pour un échantillon donné, en chauffant avec un excès d'une solution normale de soude caustique dans l'alcool, jusqu'à dissolution complète, et en titrant l'excès de soude par un acide normal alcoolique en présence de phtaléine de phénol, de la manière indiquée à la page 332.

Pour faire la colle *neutre* de résine par grandes quantités, on dissout la quantité de carbonate de soude calculée, dans environ 12 fois son poids d'eau, chauffée de préférence dans une chaudière à double fond : la résine, préalablement concassée, est ajoutée graduellement dans la proportion d'à peu près 6 fois le poids du carbonate, et l'ébullition est prolongée pendant trois à quatre heures, jusqu'à obtention d'une solution parfaite.

On modère la production de mousse résultant du dégagement de grandes quantités d'acide carbonique, au moyen de la forme du récipient dans lequel s'opère l'ébullition, et en limitant la chemise de vapeur à la partie inférieure, de manière à ne pas surchauffer les côtés.

L'ébullition étant finie, le savon résineux est versé dans des récipients en fer, où le refroidissement et le repos donnent lieu à une séparation du résinate de soude « pur », à l'état de masse demi-solide couverte d'un liquide de couleur brun foncé, qui est une solution des divers sous-produits.

Dans l'ancienne pratique de préparation de la colle, on se débarrassait de cette solution, et l'on faisait de nouveau bouillir le savon avec de l'eau. Le refroidissement donnait lieu à une nouvelle séparation de produits colorés, et conséquemment à une nouvelle purification du savon. Ces opérations demandant un temps considérable, on avait l'habitude de faire bouillir la provision de savon plusieurs jours à l'avance, l'intervalle étant nécessaire pour la série des opérations de la purification. La quantité de cette colle par 100 kilogrammes de papier correspond à 3 à 4 kilogrammes de la résine primitive.

Dans la pratique nouvelle, cependant, on emploie de grandes quantités de colle de résine différant de celle ci-dessus en ce qu'elle contient de 15 à 25 0/0 de résine en plus, et en excès par rapport à l'équivalent de soude, cet excès de résine est alors dissous, à l'état de liberté, dans le savon résineux avec lequel il ne forme pas de combinaison. Pour une colle acide de cette composition, aboutissant à 25 0/0 de « résine libre », Clayton Beadle donne la formule suivante : A 170 kilogrammes de carbonate de soude dissous dans 2000 litres d'eau portée à l'ébullition, on ajoute graduellement 1300 kilogrammes de résine; l'ébullition est continuée pendant sept heures, et le volume finalement

porté à 2.250 litres. La colle acide en dissolution donne un liquide laiteux, ce qui tient à la suspension de la résine « libre » à l'état de *fine* division. Il faut plus de soin pour diluer la colle avant de l'ajouter dans la raffineuse, parce que la résine non dissoute est exposée au danger de s'agglomérer en particules de dimensions capables de causer des taches de résines dans le papier. On diminue ce danger en ajoutant de la fécule à l'eau qui sert à diluer la colle. Wurster (Voir plus loin) donne la formule pratique suivante : — On chauffe, dans un récipient convenable, de l'eau à 50° C. Une quantité de fécule, calculée à 15 ou 20 0/0 de la résine contenue dans la colle à diluer, est délayée, avec de l'eau chaude, à consistance de crème et versée dans le récipient; on chauffe ensuite à 80° jusqu'à ce que la fécule soit entièrement « dissoute ». On abaisse ensuite la température à 50 ou 60°, en ajoutant de l'eau, et l'on délaie le savon résineux. Finalement on élève graduellement la température à 65°. Le degré de dilution a un effet considérable sur l'efficacité de la colle. Wurster recommande une limite de 3 0/0, c'est-à-dire 3 kilogrammes de résine pour 100 litres de colle.

La quantité de colle acide ordinairement nécessaire correspond à 2 ou 3 kilogrammes de résine originelle par 100 kilogrammes de papier.

L'opération du collage consiste, *premièrement*, à ajouter la colle, préparée par l'une des deux méthodes ci-dessus, à la pâte dans la raffineuse, en passant cette colle à travers un tamis fin ou un sac-filtre en grosse étoffe. On l'ajoute ordinairement quand la pâte est raffinée à moitié ou aux deux tiers. Après l'addition de la colle vient une *seconde* opération qui détermine la décomposition du résinate de soude ou plutôt, peut-être, la complète et fixe les acides de la résine sur la pâte, à l'état insoluble. Le réactif employé presque universellement dans ce but est l'alun ou le sulfate d'alumine.

c'est-à-dire que, pour 3 molécules d'acide abiétique (= 2016) dans une *colle neutre*, il nous faut 342,8 de *sulfate*; ou, en alun contenant 36,1 0/0 de sulfate d'alumine, 949 parties. La proportion de soude étant moindre dans les colles acides, et la proportion de $Al^2 3SO^4$ variant de 40 à 60 0/0 dans les sulfates d'alumine du commerce, il est nécessaire d'établir, dans chaque usine, une table d'équivalents d'alun pour la colle, suivant la composition de chaque sulfate d'alumine. Si, par exemple, la colle est faite avec 15 kilogrammes de carbonate de soude pour 100 kilogrammes de résine, et si le sulfate d'alumine qu'il s'agit d'employer contient 50 0/0 de $Al^2 3SO^4$, l'équivalent d'alun par 100 kilogrammes de résine est :

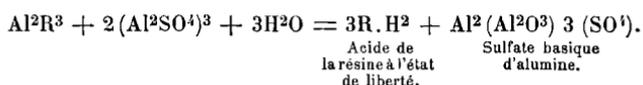
$$\frac{342,8}{2} \div 106 \times 15 = 23 \text{ kilogrammes}$$

ou 0,23 de sulfate par kilogramme de résine.

En réalité, cependant, la quantité employée en pratique excède de beaucoup cette proportion — ordinairement environ trois fois, mais souvent beaucoup plus. La « meilleure » proportion a été déterminée plutôt par expérience que par des calculs quantitatifs basés sur des données scientifiques. En 1878, C. Wurster a publié un traité sur le procédé de collage à la résine et à l'alun¹, que l'on peut regarder comme la première tentative pour ramener le procédé à une base scientifique ou exacte. Wurster combat l'opinion alors courante que l'agent réel du collage est un résinate d'alumine formé de la manière représentée plus haut. Il est reconnu que des papiers ordinaires, collés en pâte, perdent entièrement, si on les traite par l'éther ou d'autres dissolvants des *acides de la résine*, leur qualité de résistance à l'eau, et subissent une réduction de 2 à 5 0/0 de leur poids;

1. *Le collage des papiers* (Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, 1878, pp. 726 à 801).

ces éléments de la colle sont isolés, après leur dissolution, par évaporation du dissolvant, et l'on trouve qu'ils se composent presque entièrement des *acides de la résine, à l'état de liberté*. Cette observation est aussi confirmée par une détermination de l'alumine dans le papier, avant et après l'extraction; on trouve que la quantité n'en est que légèrement affectée. De ces résultats Wurster conclut que les acides de la résine, à l'état de liberté, sont les véritables agents du collage, et c'est pour cela qu'il préconise les colles acides avec une proportion maximum de résine libre ou non combinée; cela explique aussi la fonction de l'excès d'alun, qui est de décomposer le résinate neutre d'alumine en mettant l'acide en liberté :



Ces vues ont besoin d'être complétées par une étude soignée de la fonction chimique de la *cellulose elle-même*. Il est bien connu que la cellulose prend de l'alumine aux solutions de sulfate et de chlorure, et encore plus facilement à celles d'acétate. Il est donc plus que probable, que la cellulose décomposerait le résinate neutre en se combinant avec l'alumine. Il faut aussi se rappeler que la cellulose contient des groupes OH de fonction basique, et que ces groupes se combineraient simultanément avec les acides de la résine; cette supposition n'est pas non plus contredite par ce fait que l'éther et d'autres dissolvants séparent, par dissolution, les acides résineux du papier terminé.

Il convient donc, en somme, de recommander que l'on tienne compte de tous les facteurs contributifs suivants : 1° la consommation d'alun par les constituants basiques du défilé de cellulose et de l'eau employée à fournir la pile; 2° la proportion calculée rapportée à la soude employée

dans le type particulier de colle à la résine que l'on adopte ; 3° la proportion exigée par la cellulose elle-même. Pour une discussion un peu plus approfondie de ce problème assez compliqué voir *Society of Arts Journal* (*Cantor Lectures*) (22 février 1897).

Agents auxiliaires du collage. — Sous ce titre, nous pouvons mentionner certaines substances colloïdales qui sont ou peuvent être employées dans l'opération du collage en pâte, principalement dans le but de resserrer le tissu des fibres et de le rendre plus compact. Nous avons déjà eu l'occasion de mentionner deux de ces substances : la *fécule* et l'*alumine*.

Beaucoup de fabricants emploient de grandes proportions de *fécule*, surtout dans les papiers fortement chargés de kaolin (p. 238). On l'ajoute quelquefois sous forme d'empois transparent, préparé en faisant gonfler la fécule et en la dissolvant à 80 ou 90° C ; il est aussi de pratique courante de faire bouillir le kaolin avec son complément de fécule. Dans beaucoup d'autres usines, on ajoute la fécule à l'état brut et sans la faire renfler, les granules sont emprisonnés dans le réseau de fibres, et se gonflent et crèvent à la chaleur des cylindres sécheurs.

L'*alumine* est précipitée à l'état d'hydrate gélatineux par l'action réciproque de la soude contenue dans la colle de résine et du sulfate d'alumine. En passant par la forme intermédiaire de « résinate », il n'est pas douteux qu'elle se fixe finalement à l'état d'oxyde, et aide à cimenter les fibres ensemble et à remplir leurs interstices. L'alumine et la fécule aident aussi toutes deux à maintenir les acides de la résine à l'état de menue subdivision pendant les opérations du raffinage et de la fabrication de la feuille.

Hydrates de cellulose (collage à la viscosité). — Dans la première partie de cet ouvrage, nous avons appelé l'attention sur les caractéristiques spécifiques des celluloses de tissu parenchymateux ou « cellulaire », bien distinct du tissu

fibreux. Un traitement chimique gélatinise ces celluloses, dont les formes hydratées retiennent une proportion d'eau relativement considérable. De telles formes de cellulose jouent sans doute un rôle important dans la fabrication du papier. Les caractéristiques spéciales de la cellulose de paille sont certainement dues, en grande partie, à la présence de celluloses « cellulaires » de ce genre, et aussi à l'aptitude générale à l'hydratation des celluloses qui la constituent. Les différentes solutions de cellulose dont il est traité au chapitre 1 sembleraient pouvoir servir à un usage de ce genre, si elles n'étaient pas interdites aux emplois de la pratique, principalement à cause du prix élevé de leur production.

Pourtant, les sulfocarbonates, dont la préparation est relativement peu coûteuse, et qui se décomposent facilement en régénérant une cellulose normale douée de puissantes propriétés de cimentation, s'emploient avec succès dans le collage en pâte. La solution, connue sous le nom de « viscosse », est versée dans la pile pendant les premières phases du raffinage et, quand elle est parfaitement mélangée, on ajoute le sel servant à la décomposer. Les sels qui conviennent le mieux pour cet usage sont les sulfates de zinc et de magnésium, dont on calcule la proportion nécessaire par rapport à l'équivalent de soude présent dans la viscosse. C'est ainsi, par exemple, que les celluloses du bois se convertissent en « viscosse » avec une proportion de soude caustique (NaOH) égale à 40 0/0 du poids de la cellulose. Le poids moléculaire de NaOH, et son équivalent des sels étant respectivement :

$$\frac{\text{ZnSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O} = 287}{2}, \text{ c'est-à-dire } 143,5$$

et

$$\frac{\text{MgSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O} = 246}{2}, \text{ c'est-à-dire } 123;$$

chaque kilogramme de cellulose dissoute exigera à peu près 1^{kg},50 de sel de zinc et 1^{kg},25 de sel de magnésium.

La décomposition de la viscosse a pour effet de couvrir les fibres d'une pellicule de cellulose gélatineuse, qui exerce une puissante action de cimentation dans les opérations subséquentes de fabrication et de séchage de la feuille ; cet effet atteint son maximum quand le papier est séché à l'étendoir, c'est-à-dire séché à l'air sans chaleur. Avec le collage à la viscosse, le contenu de la raffineuse est laissé à l'état basique, et il est nécessaire d'ajouter de l'alun en léger excès, pour faciliter le travail sur la machine. La quantité de viscosse employée est ordinairement de 4 à 5 0/0 (calculée en cellulose dissoute) du poids du papier. Les effets produits sont un accroissement considérable de la ténacité et de la résistance à l'action de l'eau, bien que le collage, sous ce dernier rapport, n'ait pas le caractère du collage à la résine. Il est nécessaire d'ajouter de la résine pour produire la qualité de résistance à la pénétration de l'eau et de l'encre. On a reconnu, toutefois, qu'il suffit d'une quantité de résine beaucoup moindre, soit de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$ de la quantité usuelle, ou 1 à

2 0/0 du papier. Ces avantages du collage à la viscosse ou à la cellulose s'obtiennent moyennant un supplément minime aux frais du procédé ordinaire ; mais il faut s'attendre à certains désavantages résultant de l'introduction d'un sulfure alcalin dans la raffineuse. Ces sulfures, par suite d'une action réciproque avec les éléments de la fibre, et aussi à cause de leur action sur les composés de fer, dont la présence est inévitable, donnent lieu à une certaine diminution de blancheur et, bien que le soufre introduit soit éliminé en majeure partie (à l'état de CS^2) par l'action spéciale des sels décomposants, tandis que l'alcalinité, naturellement, est neutralisée avec facilité par l'alun, la pâte reste avec une diminution de blancheur permanente et assez marquée pour empêcher

L'emploi du procédé dans la production ordinaire des papiers blancs.

L'*aluminate de soude* a trouvé un emploi assez étendu comme agent de collage, conjointement avec le savon résineux. L'alumine hydratée se dissout dans la soude caustique en vertu de sa fonction acide, — il est important de tenir compte de cette propriété quand on considère l'état chimique probable de l'oxyde dans le papier fini. L'alumine est précipitée de sa solution alcaline par les acides les plus faibles, comme l'acide carbonique — et l'est par conséquent, *à fortiori*, par l'alun lui-même. On a proposé d'employer l'aluminate de soude comme dissolvant pour la résine ; mais il est difficile de voir aucun avantage à cette substitution pour la pratique.

Il serait plutôt avantageux d'ajouter de l'hydrate d'alumine à la colle neutre, pendant les dernières phases de la cuisson.

Silicate de soude. — La silice, ou SiO_2 , est un corps solide, ayant les propriétés d'un acide faible, que l'on précipite de solutions de ses sels alcalins, quand on y ajoute des acides ou des sels acides. Elle prend la forme d'un hydrate gélatineux qui, lorsqu'il se forme dans la raffineuse, permet à la pâte de porter plus d'eau sur la machine, et produit un effet de durcissement sur le papier. Il convient de choisir, quand on se sert de ce composé, les silicates les plus « acides », c'est-à-dire ceux dont les formules sont $\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}.3\text{SiO}_2$.

La *gélatine* est peu employée dans le collage en pâte. Utilisée de cette manière, elle ne donne pas de résultats proportionnels à ce qu'elle coûte. Le composé qu'elle forme avec les dérivés soufrés de lignone, sous-produits des procédés au bisulfite, a déjà été mentionné. Il est soluble dans des solutions alcalines faibles, et on le verse sous cette forme dans la raffineuse. On l'y décompose ensuite avec l'équivalent d'alun, qui le précipite de nouveau à l'état de masse

dure analogue au caoutchouc ; ce précipité, déposé sur les fibres, durcit considérablement le papier.

Caséine. — Cette substance albuminoïde, tirée du lait — dont elle constitue près de 5 0/0 en poids — est largement utilisée comme agent de collage dans le couchage des papiers. Son usage dans la pile est basé sur ce fait qu'on peut l'ajouter sous forme de solution concentrée, d'où elle est complètement précipitée par l'alun. Elle procure de la fermeté et une bonne main au papier terminé. Son emploi est limité par son prix qui, au cours actuel, est de 86 à 108 francs les 100 kilogrammes, ce qui dépasse considérablement le prix de vente de la plupart des papiers ordinaires.

PROPRIÉTÉS DES MATIÈRES EMPLOYÉES AU COLLAGE. — Nous indiquons ci-après les points les plus importants qui déterminent la valeur de ces matières, celles que l'on doit choisir de préférence, leur mode d'emploi, etc.

Soude (carbonate) se présente sous différentes formes :

Cristaux de soude ($\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$), c'est la soude ordi-
[106] [180]

naire des blanchisseuses. Sa forme cristalline est une garantie de pureté. On voit par sa formule qu'elle contient seulement $\frac{106}{286} \times 100 = 37$ 0/0 de carbonate, et que le reste est de l'eau. C'est donc une forme de soude relativement coûteuse à employer.

Cristaux monohydratés ($\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$). — Ce produit a été mis dans le commerce, il y a quelques années, par MM. Gaskell, Deacon et C^o. Il a sur le carbonate anhydre, ou sel de soude, l'avantage de se dissoudre facilement et sans avoir de tendance à s'agréger en morceaux.

Sel de soude (Na^2CO^3 , anhydre et presque pur). — Avant la découverte du procédé Solvay et la soude dite à l'ammoniaque, le sel de soude était une forme impure du carbonate. En raison de cette impureté, la proportion de carbonate

variait dans les qualités ordinaires de 83 à 90 0/0. Ce produit avait des inconvénients pour la fabrication de la colle; mais nous avons maintenant, dans la soude à l'ammoniaque mentionnée ci-dessus, un produit remarquablement pur, dans lequel la proportion de carbonate s'élève à 97 ou 98 0/0, et qui satisfait à tous les besoins de la préparation de la colle.

SOLUTIONS DE CARBONATE DE SODIUM.

POIDS SPÉCIFIQUES DE SOLUTIONS DE CARBONATE DE SODIUM,
A 15° C. = 60° F.

DEGRÉS TWADDLE 1° = 0,005 du poids sp.	POURCENTAGE EN POIDS		DEGRÉS TWADDLE 1° = 0,005 du poids sp.	POURCENTAGE EN POIDS	
	Na ₂ O	Na ₂ CO ₃		Na ₂ O	Na ₂ CO ₃
1	0,28	0,47	16	4,42	7,57
2	0,56	0,95	17	4,70	8,04
3	0,84	1,42	18	4,97	8,51
4	1,11	1,90	19	5,24	8,97
5	1,39	2,38	20	5,52	9,43
6	1,67	2,85	21	5,79	9,90
7	1,95	3,33	22	6,06	10,37
8	2,22	3,80	23	6,33	10,83
9	2,50	4,28	24	6,61	11,30
10	2,78	4,76	25	6,88	11,76
11	3,06	5,23	26	7,15	12,23
12	3,34	5,71	27	7,42	12,70
13	3,61	6,17	28	7,70	13,16
14	3,89	6,64	29	7,97	13,63
15	4,16	7,10	30	8,24	14,09

Alun, sulfate d'alumine. — La base des aluns est le *sulfate normal d'aluminium* Al³SO⁴; le sulfate pur est acide au tournesol.

*Solutions de sulfate d'alumine*¹. — La solubilité du sulfate

1. *Dic. Chem. Sol.*, A. M. Coney. London, 1896, Macmillan.

anhydre ($\text{Al}^2\text{3SO}^4$) dans l'eau a été déterminée comme suit :

A la température de ° C....	0°	10°	20°	30°	45°	50°
100 parties d'eau dissolvent } parties de $\text{Al}^2. 3\text{SO}^4$	31,3	33,5	36,2	40,4	45,7	52,1.

Les nombres suivants sont les poids spécifiques, à 15°, de solutions à divers états de concentration :

$\text{Al}^2\text{3SO}^4$ 0/0.....	5	10	15	20	25
Poids spécifique...	1,0569	1,1071	1,1574	1,2074	1,2572

Alun cristallisé ($\text{Al}^2.\text{K}^2.4\text{SO}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$). — Ce sel est un sulfate double d'aluminium et de potassium, le sulfate de potassium est inerte et sert seulement à faciliter la cristallisation du sulfate d'alumine, qui est le sulfate « actif » et dont le double sel contient 36,1 0/0. On peut regarder le double sel comme une forme pure, mais diluée de sulfate d'alumine. Il est encore employé dans certaines usines, mais remplacé le plus souvent par l'alun en pains.

Voici une table des degrés de concentration d'une solution d'alun à 17° C. :

Pourcentage de $\text{Al}^2\text{K}^2 \text{SO}^4/4. 24\text{H}^2\text{O}$.	Poids spécifique.	Degrés Twaddle.
1.....	1,0065	1,3
2.....	1,0110	2,2
3.....	1,0166	3,3
4.....	1,0218	4,4
5.....	1,0269	5,4
6.....	1,0320	6,4

Alun en pains. — Il y a déjà bien des années qu'un alun en pains ou « alun concentré », fabriqué par MM. Pochin, a été employé dans les papiers anglais. Les produits de ce genre ont maintenant remplacé presque entièrement l'alun cristallisé. On les fabrique en faisant agir de l'acide sulfa-

rique sur de la bauxite ou des argiles exemptes de fer. Les analyses ci-dessous, de produits commerciaux, montrent le degré de pureté que l'on obtient maintenant :

Aluminium (Al_2O_3)....	14,84	14,70	14,95	14,85	16,00	16,20
Oxyde ferrique (Fe_2O_3).	0,06	0,12	0,05	trace	néant	trace
Acide sulfurique (SO_3).	35,00	34,60	36,09	34,94	38,00	38,00
Acide sulfurique libre.	0,32	0,40	néant	0,29	néant	néant
Chaux (CaO).....	0,11	0,11	0,17	0,14	0,16	0,14
Eau	49,42	49,95	48,72	49,60	45,50	45,43
	<u>99,75</u>	<u>99,88</u>	<u>99,98</u>	<u>99,82</u>	<u>99,66</u>	<u>99,77</u>

Ces formes de sulfate d'alumine ont sur l'alun en cristaux l'avantage : 1° d'être plus concentrées ou de contenir une plus forte proportion de sulfate ; et 2° d'être plus facilement solubles dans l'eau ; en effet, le sulfate est soluble dans deux fois son poids d'eau froide, tandis que l'alun potassique en exige 18 parties pour se dissoudre complètement.

Outre les formes pures de sulfate, il existe dans le commerce de nombreux produits contenant plus ou moins de matières insolubles, représentant des résidus du minéral primitif ou alumineux, non attaqués par l'acide sulfurique.

La quantité d'alun ou de sulfate d'alumine ajoutée à une pâte est largement en excès sur la quantité nécessaire à la précipitation du savon de résine ; mais, en réalité, dans le cas des pâtes d'alfa ou de paille, pour le blanchiment desquelles on a employé des quantités considérables de chlorure de chaux, et qui contiennent, par conséquent, une certaine quantité de chaux basique, ainsi que du chlorure de calcium, on obtient une précipitation complète de la colle, sans ajouter d'alun. Il en faut aussi une certaine quantité pour précipiter la fécule. L'excès d'alun paraît cependant nécessaire, non seulement pour donner plus d'éclat au papier, mais aussi pour le rendre capable de résister à l'action de l'encre. Des expériences faites par les auteurs ont montré

qu'une partie de résine exige 2,9 parties d'alun pour se précipiter complètement de sa solution dans la soude. Une partie de fécule exige 0,40 partie d'alun.

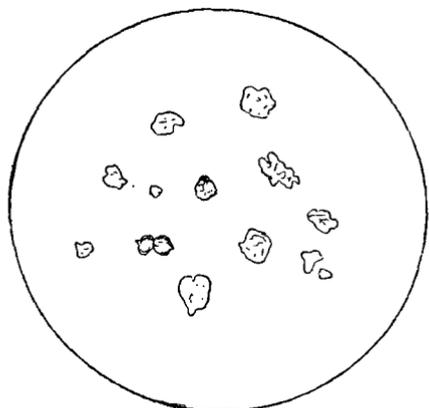


FIG. 41.

Charge minérale et matières servant à charger les papiers. — Il est d'habitude, excepté dans le cas de papiers de qualité tout à fait supérieure, d'ajouter à la pâte une certaine quantité de

quelque matière minérale lourde et d'un prix relativement peu élevé, telle que du kaolin ou, pour certaines qualités de papier, du « pearl hardening » ou sulfate de chaux artificiel. On ne peut guère considérer l'addition du kaolin, en quantité modérée, comme une falsification, puisqu'il sert à remplir les pores du papier, et donne une feuille de texture plus serrée,

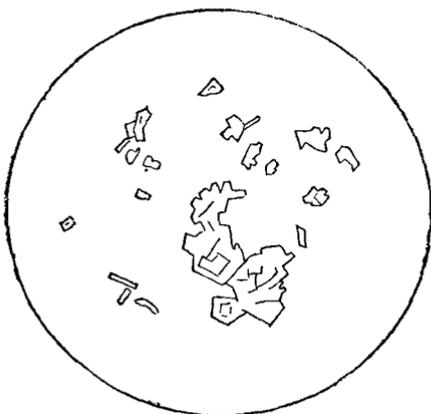


FIG. 42.

ayant une surface plus lisse et absorbant mieux l'encre d'imprimerie, en même temps qu'il permet au papier de

prendre une surface plus belle dans les opérations subséquentes du calandrage. Il augmente aussi l'opacité, ce qui est un point très important pour les papiers destinés à l'impression des livres. Il permet, en outre, au fabricant de satisfaire aux demandes de papiers à bon marché avec quelque chance de rémunération pour lui. Si on l'ajoute en grande quantité, il

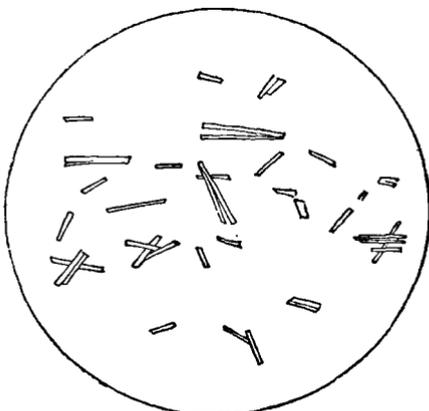


FIG. 43.

tend naturellement à affaiblir le papier. Le kaolin se vend

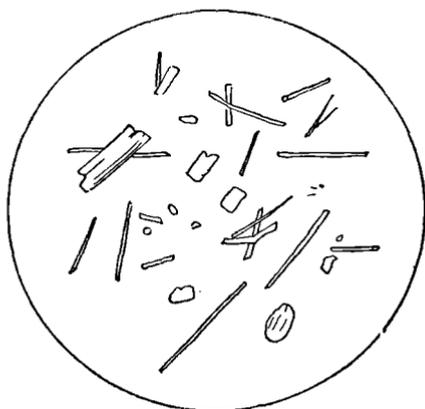


FIG. 44.

sous forme de gros morceaux blancs ou d'un blanc jaunâtre. Il se forme par suite de la désagrégation graduelle du feldspath, sous l'influence de l'air et de l'eau, et se compose essentiellement d'un silicate d'aluminium. Sa qualité dépend de sa blancheur, et de l'absence dans sa masse, de particules

micacées plus grossières. On le prépare ordinairement à être mélangé avec la pâte en le réduisant, avec de l'eau, en crème

fine, dans un récipient pourvu d'agitateurs ; on lui fait ensuite traverser un tamis fin, pour en séparer toutes les impuretés qu'il peut contenir, après quoi on le verse dans la raffineuse. On met ordinairement le kaolin et les autres charges dans la raffineuse, dès que cette dernière est chargée de pâte, de façon que pendant le temps nécessaire à l'opération du raffinage, le mélange de kaolin et de pâte puisse s'effectuer parfaitement.

Le sulfate de chaux artificiel ou « pearl hardening » est ordinairement assez pur pour pouvoir être mis directement dans la pile. On le prépare en décomposant une solution de chlorure de calcium au moyen de sulfate de soude, et il se précipite à l'état de poudre fine d'un blanc éclatant, composée de $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

On trouve dans le commerce deux formes distinctes de sulfate de calcium précipité, elles diffèrent entre elles par leurs caractères microscopiques, l'une se composant de cristaux plats tabulaires (*fig. 42*), l'autre de fines aiguilles (*fig. 43*). On vend aussi une autre forme, appelée à tort « sulfate de chaux précipité », et qui se compose du minéral naturel finement moulu. Ces sulfates présentent, à l'emploi, le désavantage d'être solubles dans l'eau — ce qui occasionne une perte sur la machine. Cette perte se réduit naturellement à son minimum quand la machine marche longtemps, parce que l'eau ramenée dans la pâte arrive à se saturer de sulfate.

Quelques-unes des plus belles qualités de papier se font sans addition d'aucune charge, mais ces papiers sont naturellement l'exception. La proportion de kaolin ou d'autre matière que peut retenir une fibre dépend, jusqu'à un certain point, de la nature de cette fibre, et du degré de finesse auquel on la réduit dans la raffineuse. La quantité ajoutée par des fabricants différents varie considérablement, de 2 ou 3 à 20 0/0, et même à 30 0/0, dans des cas peu nombreux.

On a, de temps en temps, mis dans le commerce d'autres

charges minérales possédant certains avantages sur le kaolin ou le sulfate de calcium. L'agalite est un minéral ayant la nature et les propriétés chimiques de l'amiante : elle se compose de silicate de magnésium presque pur. Sa structure est plus ou moins fibreuse, comme celle de l'amiante, qui, comme on le sait bien, peut se filer, se tisser et même se transformer en papier. Si donc on l'ajoute à un papier, elle en devient partie intégrante. On prétend même qu'elle aide à retenir quelques-unes des fibres les plus fines, qui finissent invariablement par se faire jour à travers les mailles de la toile métallique, et l'on dit que les 90 centièmes de la quantité mise dans la pile se retrouvent dans le papier. Il est bien connu, dans le cas du kaolin, que souvent la pâte ne retient réellement que 40 à 60 0/0 de cette matière. Les figures 41, 42, 43 et 44 montrent l'aspect du kaolin, du sulfate de chaux obtenu par précipitation et de l'agalite, quand on les examine sous le microscope avec un grossissement de 200 fois. La nature de l'agalite fait qu'elle aide le papier à prendre un bel apprêt. Cela est probablement dû à sa nature « savonneuse », caractère qui distingue l'amiante, la craie de France, « la pierre à savon » (stéatite), et d'autres silicates de magnésium.

On peut citer les analyses suivantes de kaolin :

Alumine.....	39,74	33,44
Oxyde de fer.....	0,27	1,04
Calcium.....	0,36	1,01
Magnésium.....	0,44	0,16
Silice.....	46,32	42,72
Eau.....	12,67	20,93

Poids spécifique variant de 2,5 à 2,8.

Voici une analyse d'agalite :

Magnésie.....	32,12	30,70
Oxyde de fer.....	0,10	—
Alumine.....	0,31	—

Silice.....	62,01	61,90
Eau	4,30	—

Poids spécifique variant de 2,6 à 2,8.

Quand des papiers d'écriture contiennent des quantités de kaolin aussi exagérées que 15 et 20 0/0, cela ne peut être à l'avantage du consommateur et doit être considéré comme une sophistication.

Détermination analytique de la charge. — C'est une chose assez importante que de pouvoir déterminer rapidement et exactement la quantité de matière minérale contenue dans un papier. La méthode usuelle consiste à calciner une quantité pesée du papier dans un creuset de platine, jusqu'à ce que la cendre ainsi obtenue soit blanche ou d'un gris très pâle. D'après le poids de cette cendre, on calcule aisément la proportion de matière minérale.

Dans certains cas, il peut être nécessaire de tenir compte en même temps de la cendre normale du papier et de celle due à l'addition d'une matière minérale étrangère. Cela demande une étude analytique de la totalité de cendre obtenue, et une interprétation raisonnée des résultats. Nous pouvons seulement noter ici que les procédés de traitement ajoutent principalement des *sels de chaux*, que l'on obtient en majeure partie dans la cendre sous forme de carbonate.

On peut opérer l'ignition dans une capsule découverte, en platine, et pour hâter la combustion complète des résidus charbonneux, on doit couvrir la capsule d'un morceau de feuille de platine, courbé au milieu pour laisser un libre accès à l'air.

On substitue quelquefois à la capsule ou au creuset une cage en fil de platine, ou un fil de platine roulé en spirale serrée.

On peut opérer les pesées sur une balance quelconque suffisamment délicate pour le degré de précision nécessaire.

Une balance spirale de la forme imaginée par Joly, et décrite en détail dans la première édition de ce livre, est un instrument convenable pour un travail rapide.

Dans les papiers goudron ou de couleurs, on emploie différentes *charges minérales colorées*; telles que les ocres, qui sont principalement des oxydes de fer, et les jaunes de chrome, composés surtout de chromate de plomb.

L'*outremer* s'emploie en assez grande quantité, dans les papiers bleus lourds, pour avoir un certain effet de « charge ».

Ces substances ou les produits de leur décomposition s'obtiennent dans la cendre. Si des terres ou autres agents de charge sont aussi présents, la proportion de charge colorante peut s'estimer approximativement, par séparation de ses éléments caractéristiques, en opérant sur la cendre un traitement analytique convenable.

Si le papier contient du sulfate de calcium, la cendre obtenue peut se composer partiellement de sulfure de calcium, dû à l'action réductrice du carbone qui se trouve en ignition, et la quantité ne représentera pas exactement celle qui aura été ajoutée. Il convient d'humecter cette cendre avec quelques gouttes d'acide sulfurique, et de la calciner de nouveau, afin de ramener le sulfure à l'état de sulfate. Il convient aussi de se rappeler que le sulfate de chaux existe dans le papier à l'état de combinaison avec deux atomes d'eau $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, et que chaque partie de sulfate de calcium obtenue représente 1,26 partie de « pearl hardening » existant réellement dans le papier.

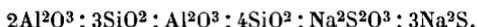
Coloration. — La coloration du papier s'obtient, pendant la fabrication, au moyen de pigments ou de solutions de matières colorantes ajoutés à la pâte dans la raffineuse. La coloration au moyen de pigments, ou couleurs fixes, est naturellement une opération purement mécanique. On doit cependant se rappeler que certaines couleurs fixes employées

par le fabricant de papier sont des composés susceptibles de réaction chimique, et qui peuvent être détruits ou modifiés, par l'action des substances présentes dans la raffineuse, et telles que la colle de résine et l'alun, en subissant une perte d'intensité ou une altération de nuance. Il faut donc faire attention à la composition chimique des couleurs fixes, pour profiter de tout leur pouvoir colorant, et le conserver dans le papier d'une manière durable. Les teintures solubles sont, pour la plupart, des produits artificiels de constitution chimique bien définie. Une application intelligente de ces produits par le fabricant de papier présuppose une connaissance intime des principes généraux de l'art du teinturier. Nous pouvons cependant noter, à ce propos, que les fabricants de papiers de couleur sont relativement peu nombreux, bien qu'il y ait peu de papiers qui ne reçoivent pas, lors de leur fabrication, quelque addition de matière colorante. C'est ainsi que toutes les pâtes blanchies conservent une teinte jaune résiduelle plus ou moins prononcée ; or, dans les papiers blancs, le jaune a besoin d'être neutralisé ou corrigé par une addition de bleu et de rouge, qui produisent un blanc « neutre » ou teinté. En réalité, ces blancs teintés sont gris, mais la compensation ou neutralisation de la couleur donne l'impression illusoire de la blancheur. En raison de leur importance généralement plus grande, nous traiterons d'abord des matières colorantes et des procédés employés à la production de ces blancs teintés.

1° Voici quelles sont les plus importantes matières colorantes :

BLEUS. — *Outremers* de différentes nuances tendant d'une part aux tons rouges et de l'autre aux tons verts du bleu. Les outremers modernes sont des produits artificiels, essentiellement composés de silice, d'alumine, de soude et de soufre, et se préparent en fondant ensemble des mélanges de matières premières qui fournissent ces composants. La ma-

tière colorée elle-même peut être regardée comme un silicate de soude et d'alumine, uni à un polysulfure de sodium, ou bien à un polysulfure et un polythionate. Ces relations sont exprimées par la formule suivante :



Le composé est attaqué par les acides minéraux qui mettent du sulfure d'hydrogène en liberté; il est aussi attaqué rapidement par le chlore et les oxydes du chlore. La décomposition est synonyme de destruction de la couleur.

Smalts. — Le smalt est un pigment bleu pur obtenu en réduisant un verre de cobalt au plus fin degré de division. Le verre est essentiellement un silicate de potasse et de cobalt.



avec des proportions variables d'alumine et d'oxyde de fer comme impuretés accidentelles. Les variétés de couleur foncée contiennent 6 à 7 0/0 de CoO ; 70 à 72 0/0 de SiO² ; 17 à 21 K²O (avec Na²O). Cette couleur fixe est extrêmement permanente et résistante aux actions chimiques ; mais, à cause de son prix élevé, elle ne s'emploie que dans des papiers de la plus belle qualité.

Matières colorantes solubles. — Les bleus et violets servant à teinter les blancs sont principalement des dérivés de l'aniline. Les *bleus solubles* sont les acides sulfoniques de rosanilines phénylées. Les *violetts méthyles* sont des rosanilines méthylées. La classe induline des bleus se compose de couleurs d'un bleu grisâtre, de différents tons, obtenues comme sous-produits dans la fabrication de la rosaniline. Ce sont des produits d'oxydation de l'aniline. Ce groupe comprend les nigrosines, le bleu Blackley, etc.

Le *bleu méthylène* est un bleu solide, d'une grande utilité, de nuance pure, et que l'on obtient de la diméthylparaphéni-

lène-diamine par l'action des sulfures suivie d'une oxydation. Elle contient du soufre comme élément essentiel.

ROUGES. — Les rouges fixes où de la classe des laques sont rarement employés pour teinter les blancs.

Matières colorantes solubles. — Une des plus importantes de ces couleurs est la matière colorante de l'insecte connu sous le nom de cochenille. On peut préparer un liquide colorant au moyen de la matière brute, soit en l'épuisant par l'eau bouillante, soit en la faisant tremper pendant longtemps dans une solution aqueuse et concentrée d'ammoniac, en vase clos. Cette dernière méthode est la plus convenable. Après avoir trempé dans le liquide, la masse est jetée dans un sac conique en flanelle, que l'on suspend ensuite dans un récipient d'eau. Par diffusion, suivie de pression et de lavage, on épuise complètement la matière colorante. 5 kilogrammes de matière ainsi traitée donneront 100 litres de teinture de cochenille, concentrée comme elle l'est ordinairement pour le travail.

Parmi les couleurs du goudron de houille, le fabricant de papier emploie : 1° le groupe des rosanilines, avec les divers magentas ; 2° les safranines qui sont des dérivés de poly-anilines ; 3° les couleurs azoïques dérivées de la benzidine, particulièrement la benzo-purpurine ; et 4° les éosines, qui diffèrent essentiellement des trois groupes précédents, en ce qu'elles ne contiennent pas d'azote : ce sont des dérivés de résorcine phénique du goudron de houille, mais elles ne proviennent pas des bases nitrogènes.

Applications. — L'usage des couleurs ci-dessus dans les papiers blancs suppose, pour des raisons évidentes, des proportions très petites. Il suffit pour les couleurs bleues fixes, de 0,1 0/0 du poids de la pilée ; 0,01 à 0,02 0/0 de cochenille, calculés sur la cochenille brute suffisent pour 100 kilogrammes de pâte. Les couleurs de goudron, qui ont un pouvoir colorant plus considérable, sont employées en propor-

tion encore moindre. On ne peut indiquer de règles générales au sujet du moment du raffinage qui convient pour ajouter la couleur. Si, cependant, la matière colorante n'est pas affectée par la colle à la résine, il est préférable de l'ajouter au contenu de la raffineuse, pendant que cette colle le rend alcalin. Il ne faut pas ajouter les couleurs solubles à l'état dans lequel on les conserve ordinairement, c'est-à-dire en solution pouvant contenir de 2 à 5 0/0 de matière colorante dissoute. Cette solution doit être diluée considérablement avant d'être versée dans la raffineuse, et il faut bien la répartir en la versant.

2° Les *papiers de couleur*, ainsi qu'on les appelle pour les distinguer des blancs — qui sont des blancs teintés — et des papiers colorés par eux-mêmes, se font avec des proportions plus grandes de matières colorantes. A celles qui servent à teinter les blancs, nous avons à ajouter d'autres bleus et rouges, et aussi les substances qui donnent des jaunes, des bruns et des verts. Les suivantes sont les plus importantes :

Bleus de Prusse de différentes qualités : ces bleus sont les ferrocyanures ferroso-ferriques formés par décomposition d'un mélange de sel ferreux et ferrique en dissolution, au moyen d'un ferrocyanure soluble. Ces bleus se vendent sous forme de pâte, et portent différents noms dans le commerce. On les reconnaît à ce que les alcalis caustiques les décolorent immédiatement, en laissant l'oxyde basique de fer à l'état de résidu brun.

On produit souvent ces bleus en mettant les sels mentionnés ci-dessus en contact dans la raffineuse, où l'on verse d'abord un mélange de sulfates ferreux et ferrique (couperose et liqueur de rouille), après quoi on ajoute la quantité équivalente de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune). Pour colorer ainsi au bleu de Prusse, on opère quand le collage est complètement effectué. On peut noter ici que toute pâte à papier contient des composés de fer constituant une

impureté plus ou moins importante, et dont on peut profiter dans certains cas pour les convertir en ferrocyanures bleus, au moyen d'une addition des sels de potassium, dans la raffineuse, en proportion convenablement réduite.

Bois de Campêche. — Sa décoction aqueuse, ou les extraits concentrés vendus dans le commerce, servent, ordinairement en mélange avec le bleu de Prusse, à produire les nuances de bleu les plus foncées ; ainsi qu'un grand nombre de nuances mélangées et foncées, ou des noirs.

Alizarine (garance). — Cette couleur rouge très importante ne s'emploie pas directement dans la coloration des papiers. Elle se présente sous forme de pigments ou de laques insolubles, qui sont des composés de la matière colorante avec de l'alumine, etc.

Les cotons imprimés à l'alizarine et les chiffons « rouge turc » peuvent, après le traitement alcalin, se raffiner à l'état de pâte colorée.

Les couleurs fixes d'oxyde de fer comprennent une série étendue de gradations de couleur, depuis les rouges jusqu'aux bruns (les ocres brunes), et de celles-ci aux jaunes des « ocres jaunes ».

JAUNES. — Dans la classe des couleurs fixes, c'est le brillant chromate de plomb qui a le plus d'importance. On le produit ordinairement dans la raffineuse, par l'action réciproque de l'acétate de plomb et des bichromates alcalins.

Les jaunes les plus importants, parmi ceux que l'on tire du goudron de houille, sont : l'*auramine*, couleur basique dérivée de l'aniline diméthyle ; le jaune *naphtol*, qui est le sel alcalin de la di-nitro-naphtaline ; la *primuline*, un dérivé de la toluidine contenant du soufre ; ainsi qu'un grand nombre de dérivés azo et amido-azoïques, tels que les tro-paeolines et chrysoïdines.

VERTS. — Les pigments minéraux verts ne sont guère employés par le fabricant de papier ; mais on se sert de mé-

langes de pigments bleus et jaunes, tels que du bleu de Prusse et du chromate de plomb. Les couleurs de goudron les plus importantes sont le vert malachite, dérivé de la rosaniline, et les « acides », qui sont les acides sulfoniques du groupe des verts malachite ou de benzaldéhyde.

BRUNS. — Dans les colorations en brun le fabricant de papier emploie de nombreux pigments du groupe des oxydes de fer.

Un groupe important de matières colorantes solubles est fourni par les astringents « naturels » ou dérivés du tannin, tels que le cachou. La décoction de cachou se prépare en faisant bouillir, pendant deux ou trois heures, la matière finement pulvérisée avec 3 à 5 fois son poids d'eau. A la décoction refroidie, on ajoute une solution de sulfate de cuivre calculé à 6 0/0 du poids du cachou. Quand on se sert de ces matières colorantes au tannin, on emploie du bichromate de soude pour développer le brun ou lui donner de l'intensité, et des sels de fer pour foncer ou noircir les nuances.

On obtient un brun moyen avec 4 parties de cachou 0/0 de matière fournie dans la pile, et l'on « développe » avec du bichromate, à raison de 1/6 du poids du cachou. Les couleurs du goudron de houille donnent un grand nombre de bruns. Les bruns Bismarck, bien connus, sont des sels de tri-amido-azo-benzène.

Applications. — La coloration des pâtes à papier dans la pile est un art dont on peut dire que la possession nécessite l'étude intelligente de tous les facteurs qu'il implique. Pour cela, il faut tenir compte de tout ce qui a été avancé dans les premiers chapitres au sujet de la constitution des celluloses et de leur inertie générale, accompagnées de graduations dans leurs aptitudes aux réactions chimiques, graduations qui ont une action évidente sur les rapports des celluloses avec les matières colorantes, la combinaison des celluloses avec ces matières étant indubitablement un phénomène chimique. Il

faut, par conséquent, tenir compte aussi de la constitution des matières colorantes elles-mêmes. Enfin l'inertie des celluloses et plus spécialement de celles du groupe coton limite la teinture du coton à un nombre relativement restreint de colorants ou de groupes de colorants qui se combinent directement avec la fibre : les opérations de cette teinture exigeant, pour la plupart, l'assistance de substances intermédiaires connues sous le nom de *mordants*, — composés qui se combinent directement avec la substance de la fibre et la matière colorante, et qui, par conséquent, étant combinées avec la première, lui permettent de prendre et fixer la couleur à l'état insoluble.

Les progrès de l'industrie des couleurs du goudron de houille, et l'esprit d'entreprise des fabricants de ces couleurs, ont certainement épargné au fabricant de papier beaucoup de tracas ; puisque, maintenant, il dispose d'une série de couleurs presque infinie, dont on lui indique les méthodes d'emploi, en signalant les particularités relatives aux mordants nécessaires. En raison de l'étendue de ce sujet spécial, nous nous abstenons de le traiter en détail. L'étudiant devra se reporter aux traités spéciaux, tels que les suivants :

1° Pour les principes généraux de la teinture : *The Dyeing of Textile Fabrics*, par J.-J. Hummel (London, Cassell and C°) ;

2° Pour la constitution des matières colorantes : *The Chemistry of the Coal Tar Colours*, par Benedikt et Knecht (London, G. Bell and Sons) ;

Et 3° quant aux formules pratiques de coloration de la pâte dans la pile, celles contenues dans l'ouvrage de J. Dunbar, *The Practical Paper-Maker* (London, 1887, Spon), sont utiles et donnent des exemples d'un grand nombre d'effets.

Les personnes qui colorent du papier peuvent travailler par

des moyens purement empiriques, c'est-à-dire au moyen de recettes et d'indications qui leur sont fournies ; mais elles peuvent aussi, par leurs propres investigations, imaginer des combinaisons infinies pour produire des effets particuliers, ou produire les effets ordinaires par des moyens particulièrement économiques. Dans ces deux cas, on peut signaler que, la régularité des colorations étant de la plus grande importance, l'uniformité des conditions de préparation et de traitement doit être strictement maintenue.

Pour juger des couleurs, il faut tenir compte de l'état de la pâte dans la raffineuse et des changements de nuance qui se produisent pendant la transformation de la pâte en papier : 1° par suite des variations accidentelles dans la composition des eaux qui tombent de la table de machine, et 2° par l'effet de la chaleur des cylindres sécheurs. On essaie ordinairement les colorations en faisant à la forme une feuille de papier avec la pâte des raffineuses, et en séchant cette feuille, après l'avoir pressée, sur un cylindre chaud ou un tuyau de vapeur. L'examen de la couleur, par comparaison avec l'échantillon, demande du soin et de l'attention. On doit choisir une bonne lumière « blanche », et de préférence celle du jour du côté du nord. Pour colorer la nuit, il faut que la lumière artificielle soit d'une pureté exceptionnelle.

Pendant le temps que prennent les opérations de charge, collage et coloration, la pâte a subi continuellement l'action du cylindre et, si ces opérations durent un temps considérable, cette pâte se trouve probablement dans un état convenable pour sa transformation en papier. La durée du raffinage dépend, comme nous l'avons établi plus haut, de la nature de la fibre et aussi, jusqu'à un certain point, de la nature du papier auquel elle est destinée. Le « gouverneur de raffineuses » examine de temps en temps la pâte en en prenant dans la pile une portion qu'il met dans une jatte à manche contenant de l'eau : d'après son aspect quand elle est délayée

dans l'eau, il peut juger du temps pendant lequel il peut être nécessaire de continuer la désagrégation. Dès que celle-ci est complète, la pâte est en état d'être descendue dans les caisses à pâte, ordinairement placées à un niveau inférieur à celui des raffineuses, afin que la pâte puisse y couler en vertu de son poids. A cet effet on ouvre la valve disposée au fond de la pile; pour déloger les dernières portions de pâte, il est nécessaire de rincer la pile avec de l'eau.

CHAPITRE IX.

MACHINES A PAPIER, PAPIER A LA MAIN.

La pâte, telle qu'elle sort des raffineuses, est en état d'être transformée en papier. Nous considérerons d'abord brièvement la fabrication du papier à la main.

On le fait sur une forme en toile métallique, ayant un cadre mobile en bois, appelé « couverte », qui s'adapte à l'extérieur de la forme, et s'étend légèrement au-dessus de sa surface.

La toile métallique est généralement supportée par une autre toile métallique beaucoup plus grosse, ou par des fils métalliques épais, supportés à leur tour par des pièces en bois taillées en couteaux, dont le bord mince est adjacent à la toile.

Pour former une feuille de papier, l'ouvrier plonge la forme, avec la couverte à sa place, dans une cuve contenant la pâte préparée et délayée dans de l'eau. Il puise juste assez de cette pâte pour faire une feuille de l'épaisseur nécessaire. Dès que la forme est sortie de la cuve, l'eau commence à s'égoutter à travers la toile métallique, en laissant les fibres sur la surface de la forme, à l'état de feuille cohérente de papier. Le feutrage ou entrelacement des fibres est aidé par un mouvement latéral dans les deux sens que l'ouvrier donne à la forme. La couverte mobile est ensuite enlevée, et la forme, avec la feuille de papier, est donnée à un autre ouvrier, appelé le « coucheur », qui la retourne et la presse

contre un feutre, en faisant par ce moyen passer la feuille de la toile sur le feutre. Pendant ce temps, l'« ouvrier » s'occupe de faire une autre feuille avec une seconde forme.

Un certain nombre de feuilles ainsi faites, et alternant avec des pièces de feutre, forme une pile, et quand on a obtenu un nombre de feuilles suffisant, on soumet le tout à une forte pression, pour expulser l'eau. Les feutres sont ensuite retirés et les feuilles pressées de nouveau, puis séchées.

On les colle ensuite, si cela est demandé, en les plongeant dans une solution de gélatine : après quoi on les presse encore, mais légèrement, et on les suspend sur des cordes ou des perches pour les sécher. Ce papier est dit « séché à l'étendoir ».

Quand elles sont sèches, les feuilles de papier sont satinées (Voir chap. x), entre plaques ou apprêtées de quelque autre manière.

La fabrication du papier à la main nécessite une très grande dextérité de la part de l'ouvrier ; elle est relativement peu pratiquée aujourd'hui, en raison de la grande dépense de main-d'œuvre nécessaire, comparativement aux machines à papier ; pourtant, certaines sortes de papier, telles que les billets de banque, divers papiers à dessin, et des papiers d'impression destinés à la production d'éditions très soignées se font de cette manière.

On obtient sur le papier tout dessin ou nom désiré au moyen d'un modèle en saillie sur la toile métallique de la forme : il se loge en effet moins de pâte à cet endroit, et le papier, proportionnellement plus mince, montre la contrepartie exacte du modèle. Ces modèles sont connus sous le nom de filigranes (Voir aussi p. 264).

Machines à papier. — La machine à papier actuelle, avec tous ses perfectionnements ingénieux, ne diffère que peu, en

principe de la machine primitive de Robert, perfectionnée par Fourdrinier. Elle se compose essentiellement d'une forme sans fin, en toile métallique, sur laquelle coule la pâte préparée, pour se transformer en feuille continue de papier. Cette feuille passe ensuite entre une série de rouleaux et sur un certain nombre de cylindres chauffés, qui la sèchent complètement.

Les planches I et II représentent, en élévation latérale et en plan, une machine à table plate ou, comme on dit en Angleterre, une machine Fourdrinier.

La pâte, en quittant les raffineuses, passe dans un grand récipient appelé caisse à pâte; chaque machine a un ou plusieurs de ces récipients. Quand on vide la raffineuse, on y fait couler de l'eau pour la rincer et entraîner le reste de la pâte, cette eau de lavage va aussi dans les caisses à pâte. On peut faire ces dernières en bois ou en fer, et elles doivent être pourvues, chacune, d'un agitateur dont l'arbre vertical, muni de bras, reçoit d'une commande convenable un mouvement de rotation. Les bras ont pour but de tenir la pâte parfaitement mélangée, et ils ne doivent travailler qu'à une vitesse modérée; autrement, ils pourraient exposer la pâte à former de petits nœuds ou pâtons. La pâte est puisée dans les caisses par les pompes A, et envoyée dans une caisse régulatrice (non représentée). L'objet de cette caisse est de fournir à la machine une quantité de pâte régulière et constante. Elle se compose d'un récipient cylindrique, ayant deux tuyaux de trop-plein près de son sommet, et un tuyau de décharge près de son fond. La pâte, envoyée par la pompe, arrive au fond de la caisse, par une soupape à boule, en quantité plus grande qu'il n'est nécessaire, et l'excédent retourne aux caisses à pâte par les deux tuyaux de trop-plein. On maintient ainsi la caisse régulatrice constamment pleine et, conséquemment, la pâte qui s'écoule par le tuyau du fond est toujours soumise à la même pression. Elle sort

de ce tuyau en quantité que l'on peut régler, au moyen d'un robinet, suivant l'épaisseur de papier demandée, et va directement aux sabliers. Ceux-ci peuvent être de dimensions et formes diverses, mais il faut qu'ils soient assez larges pour que la pâte puisse passer sur eux en peu de temps. Ils se composent de longs chéneaux étroits, généralement de forme sinueuse. Leur fond est quelquefois couvert de feutre ou de minces lames de bois placées en travers de la direction du courant de pâte, et ayant une faible inclinaison. Ces feutres ou lames servent à retenir les particules de sable ou d'impuretés qui ont pu échapper lors des divers traitements subis par la pâte, et qui sont assez lourds pour tomber au fond des sabliers, pendant le passage de la pâte sur ces derniers. Dans quelques usines où l'on opère avec beaucoup de soins, on fait couler la pâtes sur des sabliers de 200 mètres de longueur. Comme la pâte, au sortir des caisses de dépôt, ne contient pas toute l'eau nécessaire à la fabrication du papier, on la mélange, à son arrivée sur les sabliers, à une certaine quantité d'eau provenant du bac placé sous la toile (Voir p. 262). Cette eau arrive de la caisse B, placée à un niveau plus élevé.

Dans quelques usines, au lieu d'envoyer la pâte, au moyen d'une pompe, dans la caisse régulatrice, on la fait couler dans un petit récipient placé au-dessous des caisses à pâte et on l'élève jusque sur les sabliers au moyen d'écofes fixées sur la circonférence d'une roue.

En quittant les sabliers, la pâte passe aux épurateurs, composés de fortes plaques en laiton ou en bronze, dans lesquelles sont taillées de nombreuses fentes très fines, en forme de V, dont l'extrémité la plus étroite est à l'extérieur.

Épurateurs. — Les épurateurs servent à retirer de la pâte tous les pâtons formés par l'entrelacement des fibres, et tous les morceaux de fibre incuite, qui, si on les laissait passer, produiraient des inégalités ou des taches foncées sur

la surface du papier. Les fentes sont étroites en haut et s'élargissent graduellement, afin de ne pas être exposées à s'obstruer. Elles ne laissent passer que les fibres individuelles et leur largeur varie suivant la qualité du papier.

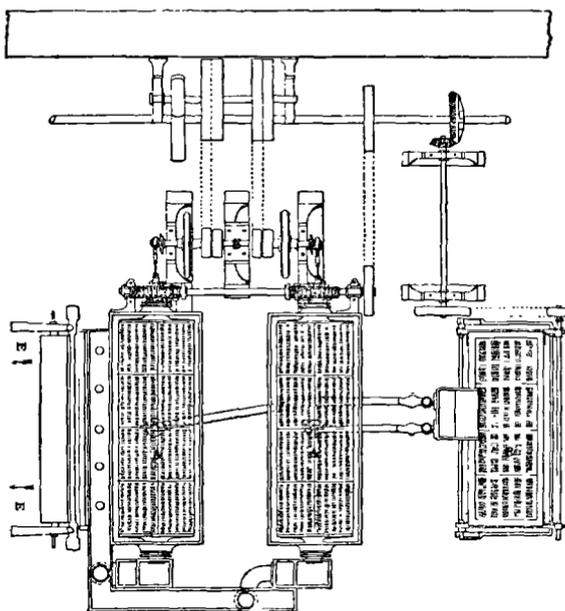


Fig. 43.

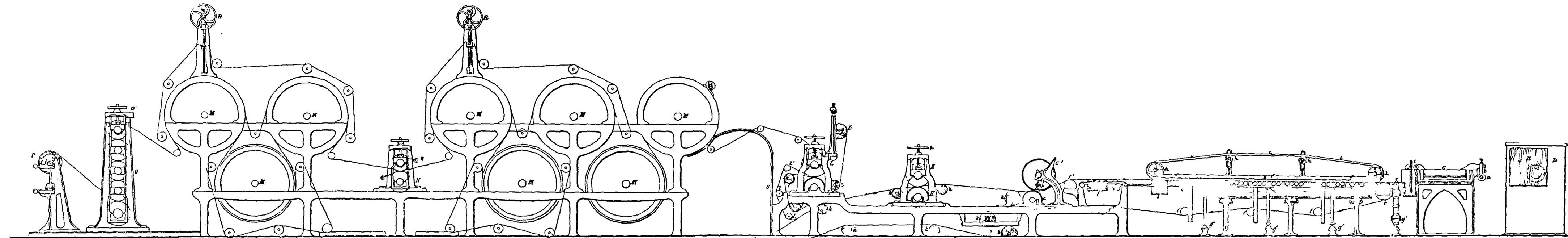
Elles ont de 50 à 75 millimètres de longueur, et leur largeur varie de 0^{mm},18 à 1^{mm},25. Elles sont espacées de 6 à 6,5 millimètres. Plusieurs plaques, percées chacune d'environ 500 fentes, sont boulonnées ensemble et forment un épurateur. L'épurateur tout entier reçoit un mouvement violent de secousse, pour faciliter le passage de la pâte à travers les fentes. Sur la machine représentée, on voit deux de ces épurateurs en C. Le mouvement de secousse est produit par la

roue à rochets ou à cames *a* agissant sur le marteau *b*. On a inventé, il y a une trentaine d'années, un type perfectionné d'épurateur dit « tournant ». Généralement, la pâte traverse d'abord un de ces épurateurs, et passe ensuite dans les épurateurs ordinaires, dits « plats ». On voit en D un épurateur tournant. Il se compose d'une boîte rectangulaire dont les côtés sont formés de plaques percées de fentes. A l'intérieur de cette boîte, on produit un faible vide au moyen d'un soufflet en caoutchouc mu par une manivelle adaptée à l'arbre *d*. Le vide a pour but de suppléer aux secousses des épurateurs de type ordinaire. La boîte tourne lentement dans une cuve qui contient la pâte et celle-ci, après son épuration, coule dans la caisse D' et va ensuite sur les épurateurs plats.

On a pris de temps en temps des brevets pour des épurateurs plats, opérant au moyen d'un vide produit sous les plaques par le mouvement de disques en caoutchouc ou en métal mince. La figure 45 montre en plan une série d'épurateurs, tels que les construisent MM. G. et W. Bertram et semblables à ceux de la planche II, mais représentés un peu plus en détail.

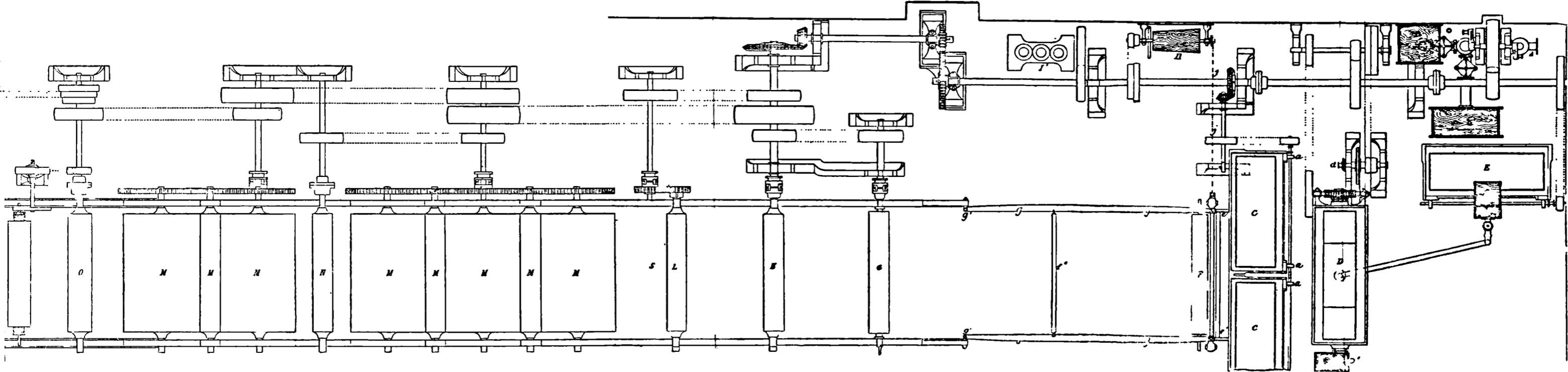
La pâte traverse d'abord l'épurateur plat B, et va ensuite aux deux épurateurs tournants A. De ceux-ci elle coule, en suivant les chéneaux placés latéralement, jusque sur la machine à papier, en E.

La figure 46 montre un épurateur plat breveté, agissant par le vide et construit par la même maison. Cet appareil peut aussi servir à épurer la paille ou l'alfa avant leur passage sur un *presse-pâte*. La pâte arrive sur l'épurateur en *a*, et sort par les tuyaux en fonte *f*. La soupape *g* sert à l'évacuation des résidus de pâte. Les plaques ont une pente d'environ 25 millimètres sur leur longueur. Les plus rapprochées de l'arrivée de la pâte ont des fentes plus larges, parce que le mouvement de la pâte pousse les nœuds en avant. Les



MACHINE A PAPIER, A TABLE PLATE.

In face de la page 256.



MACHINE A PAPIER, A TABLE PLATE.

En face de la page 256.

· pompes qui produisent le vide sont actionnées par les bielles *d*, commandées par l'arbre *e*. On peut, au moyen des tubes

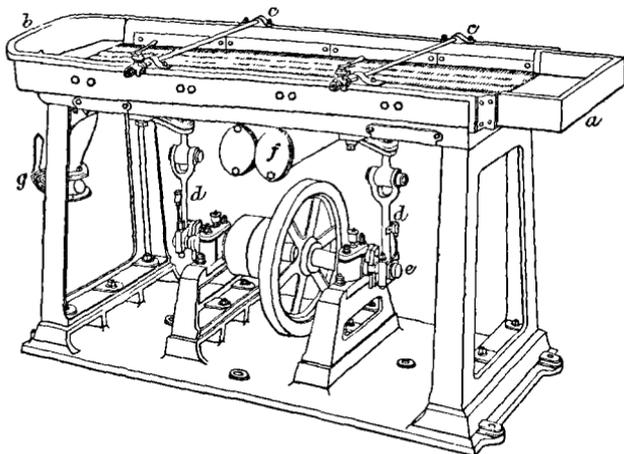


FIG. 46.

c, envoyer de l'eau sur les plaques, pour entraîner les particules de fibre les plus grossières, et entretenir la propreté des

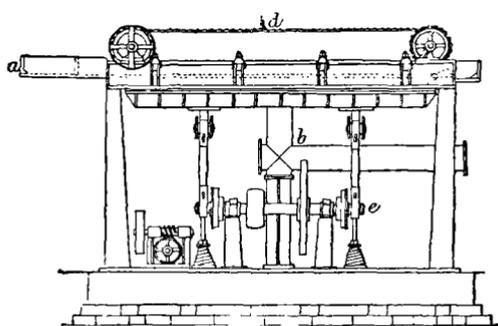


FIG. 47.

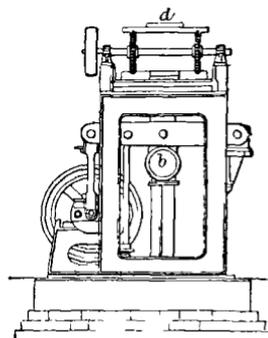


FIG. 48.

fentes. Il suffit de quelques minutes pour enlever les plaques.

Les figures 47 et 48 montrent, en élévation latérale et par

CROSS ET BEVAN. — Papier.

17

bout, l'épurateur breveté de MM. Masson, Scott et Bertram, à nettoyage automatique. Sa nouveauté consiste en un dispositif au moyen duquel la surface supérieure des plaques est continuellement débarrassée des parties de pâte qui ne peuvent traverser les fentes.

Les racloirs *d* sont en caoutchouc vulcanisé, et une chaîne sans fin les pousse continuellement en avant ; les nœuds, etc., s'amoncellent à l'extrémité de l'épurateur. La pâte arrive en *a* et s'échappe par le tuyau *b*. Les pompes sont commandées par l'arbre *e*.

L'épurateur de MM. C.-H. et F.-L. Roeckner (brevet anglais n° 7932, 1885) se compose d'une série de tubes cylindriques, ouverts à une extrémité et percés de fentes. Ils sont placés dans une cuve où arrive la pâte. A l'intérieur des cylindres, des plaques au nombre de deux, trois ou plus, sont fixées aux arbres qui supportent les cylindres, et s'étendent jusqu'à la circonférence de ces derniers. Ces plaques forment une sorte d'écran qu'une bielle et des manivelles font osciller avec les cylindres. Ce mouvement d'oscillation sert à faire passer la pâte par les fentes et, en même temps, à maintenir propre l'extérieur des cylindres. Le démontage de ceux-ci est facile.

Avec le temps, les fentes des plaques s'élargissent, parce que le frottement constant des fibres use le métal ; or, comme ces plaques sont très chères, des tentatives diverses ont été faites pour trouver des moyens d'en refermer partiellement les fentes. Le martelage peut produire ce résultat, mais il est sujet à briser les plaques. Annandale de Beltonford, a imaginé de refermer les fentes des plaques, au moyen d'une forte pression agissant sur de petits rouleaux d'acier qui se meuvent de chaque côté d'une fente, dans laquelle on place une petite feuille de métal dont l'épaisseur est exactement égale à la largeur désirée.

Une autre méthode de fermeture des fentes consiste à les

remplir de cuivre ou d'un autre métal déposé par l'électricité; on peut ensuite retailer les plaques de la manière ordinaire.

Dans le cas d'épurateurs tournants, tout ce qui ne peut traverser les fentes tombe au fond de la cuve, que l'on met ordinairement en communication avec un épurateur auxiliaire, représenté en E. Toutes les fibres qui traversent cet épurateur, du type plat ordinaire, à mouvement de secousse, vont dans une caisse voisine E', appelée caisse basse, dans laquelle tombe l'eau du bac placé sous la toile métallique et appelé, en Angleterre, le « ramasse-tout » (Voir p. 262).

Après avoir traversé les épurateurs, la pâte devrait être parfaitement exempte de nœuds et d'impuretés, et dans un état convenable pour sa transformation en papier. Sur la machine représentée, elle passe directement du dernier épurateur sur la toile, et son écoulement est réglé par une vanne mobile *e*. Dans certains cas, cependant, elle va d'abord dans une petite cuve, au centre de laquelle tourne un arbre portant des palettes dont l'usage est de tenir la pâte dans un état convenable d'agitation. Cette pâte est conduite sur la toile par le tablier, pièce de toile, d'étoffe huilée ou de caoutchouc en feuille, dont une extrémité se fixe à la planche de tête *e'*, tandis que l'autre pose sur la toile qu'elle couvre sur une étendue d'environ 35 à 40 centimètres. Les bords du tablier sont roulés et relevés pour empêcher la pâte de passer au-dessus d'eux. En quittant le tablier, la pâte coule sous une « règle », faite de deux pièces de bronze qui se recouvrent mutuellement au centre, et sont boulonnées ensemble. Cette disposition permet d'allonger ou de raccourcir la règle suivant la largeur du papier; on peut aussi varier la hauteur de la règle au-dessus de la toile métallique, en l'ajustant au moyen de vis, de manière à assurer l'uniformité d'épaisseur de la feuille de papier. Les extrémités des deux pièces qui forment la règle sont fixées au châssis *f*

lesquelles elles tournent. Pour changer la largeur du papier, il est nécessaire d'arrêter l'arrivée de la pâte sur la toile, et cela non seulement exige beaucoup de temps, mais oblige à un nettoyage partiel de la machine. On a cependant fait plusieurs tentatives pour combiner un dispositif permettant d'effectuer ce changement pendant que le papier se fabrique. Plusieurs appareils ont été proposés dans ces derniers temps; tous ressemblent à celui que montrent les figures 49 et 50.

Sur ce chariot, le châssis *f* qui porte la courroie-guide, est disposé de manière à pouvoir glisser le long des tiges *e*, sous l'impulsion du petit volant *b* et celle d'une

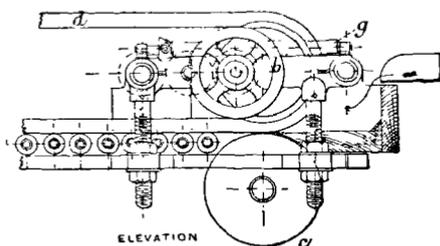


Fig. 50.

commande semblable établie à l'autre extrémité et agissant en même temps. Le tablier mobile *l* (fig. 49) s'enroule autour du rouleau *g*, et est tenu relevé par les cordes *m*, reliées aux ressorts *n*. À mesure que l'on rapproche les courroies-guides, on enroule l'excédent du tablier, que l'on déroule de nouveau quand on écarte ces courroies. L'écoulement de la pâte est régularisé par deux règles *aa*, maintenues en position par les vis *h*. Tout l'appareil est solidement boulonné au châssis de la machine; *c* (fig. 50) représente le rouleau de tête, et correspond à F des planches I et II.

On règle l'épaisseur du papier en modifiant l'arrivée de la pâte sur la toile métallique, et la vitesse à laquelle travaille la machine. Cette vitesse peut varier de 18 à 150 mètres par minute.

La toile est un tissu sans fin, fait de fil métallique très tenu, et sa finesse dépend beaucoup de la qualité du papier

demandé. Le nombre des fils varie de 60 à 70 et même plus au pouce. La toile n'est pas tissée sans fin, mais a une jonction obtenue au moyen d'une couture très soignée au fil métallique. Sa largeur varie considérablement, on fait des toiles qui ont jusqu'à 3^m,20; la longueur est généralement de 10 à 12 mètres. Elle est portée par le rouleau de tête F, le rouleau inférieur G de la presse humide, et les petits rouleaux *f*, ainsi que par de nombreux petits rouleaux *f''*. Ces derniers et le rouleau de tête sont supportés par le châssis *g*, tandis que les petits rouleaux *f'* le sont par de petites consoles fixées à ce châssis. Le parcours de la toile est indiqué par les flèches. Le châssis *g* oscille sur deux montants *g'*, et reçoit un mouvement de branlement d'un côté à l'autre, au moyen de la bielle *j* reliée à une manivelle commandée par deux tambours coniques H. Les supports *g''* sont aussi articulés à leur extrémité inférieure, pour pouvoir se prêter au mouvement de branlement, qui a pour but d'enchevêtrer ou d'entrelacer les fibres. On peut déplacer un ou plusieurs des rouleaux *f'* sur leurs supports tant en montant qu'en descendant, afin de tendre la toile. Il existe ordinairement un grand nombre de petits rouleaux *f''*, car on a reconnu par expérience que, probablement en raison de l'attraction capillaire, ils aident l'eau à quitter la pâte. Bien qu'une grande quantité d'eau traverse ainsi le tissu métallique, il est nécessaire de faciliter ce passage par des moyens mécaniques. Cela se fait au moyen des caisses aspirantes I, communiquant par des tuyaux avec les pompes I'.

Cette partie de la machine, que l'on appelle la table de fabrication, a sur toute sa longueur une légère inclinaison, environ 25 millimètres; l'extrémité la plus basse est celle qui est voisine des épurateurs.

Sous la toile métallique est placé un bac K, appelé, en Angleterre, le « ramasse-tout » (*save all*), ce bac communique avec la caisse E'. L'eau qui traverse la toile métallique

contient une quantité considérable de fibres très fines, ainsi que de la colle, de l'alun, du kaolin et des matières colorantes, qui sont passés au travers de la toile et seraient perdus sans le dispositif actuellement adopté partout. L'eau arrive dans la caisse E', et est envoyée par une pompe, en même temps que la pâte qui a traversé l'épurateur E (Voir p. 259), dans la caisse supérieure B, d'où le mélange s'écoule sur les sabliers, pour servir de nouveau à diluer de nouvelle pâte venant des caisses de dépôt. Les nombres suivants donneront une certaine idée de la nature et de la quantité de

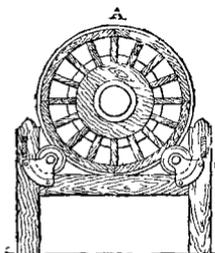


FIG. 51.

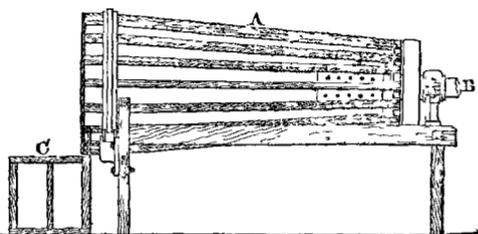


FIG. 52.

fibres, etc., qui traversent la toile. Le papier était fait avec de la paille et de l'alfa et collé avec de la résine et de la fécule. Il contenait 12 0/0 de kaolin.

	Grammes par litre d'eau résiduelle.
Fibre.....	0,490
Kaolin.....	0,529
Fécule.....	0,020

Il est presque impossible d'utiliser toute l'eau qui traverse la toile de la manière décrite plus haut. Dans quelques usines, on fait passer une partie de cette eau dans un ramasse-pâte, comme celui représenté sur les figures 51 et 52. Il se compose d'un tambour conique A, dont la cir-

conférence est couverte de toile métallique, et qu'une commande convenable fait tourner lentement. L'eau entre par le tuyau B, et passe au travers des mailles de la toile métallique, tandis que la pâte avance graduellement jusqu'à l'extrémité la plus large, où elle tombe dans la caisse C. On peut la renvoyer ensuite aux raffineuses.

On peut aussi se servir du ramasse-pâte pour récupérer la fibre contenue dans d'autres eaux résiduelles, comme les eaux de lavage des piles défileuses et raffineuses, mais on peut aussi l'employer à débarrasser la pâte blanchie de son eau, dans les cas où l'on n'a pas recours à l'égouttage ou à la pression hydraulique.

Si quelque dessin ou nom est demandé dans le papier, on l'obtient au moyen d'un léger rouleau dit « égoutteur », dont la périphérie perméable porte des fils métalliques en saillie et formant le tracé désiré. Ce rouleau se place entre les caisses aspirantes et presse légèrement sur le papier encore humide. Le papier s'amincit aux endroits où il est pressé par le dessin en fil métallique, et l'on produit ainsi une marque dite filigrane. L'autre côté du papier porte l'empreinte de la toile métallique ; en se servant d'un rouleau égoutteur couvert de toile métallique, on peut obtenir un papier dont les deux côtés sont à peu près identiques, et qui est connu sous le nom de « vélin ».

Le papier dans lequel on produit une série de lignes parallèles est appelé papier vergé.

On produit certains filigranes au moyen d'un rouleau égoutteur sur lequel le dessin est formé par des dépressions de la surface. Le papier devient ainsi *plus épais* aux endroits où se forme le dessin que sur le fond. De la Rue (brevet anglais n° 8348, 1884) a pris un brevet pour l'emploi de rouleaux égoutteurs façonnés de manière à produire simultanément sur le papier les effets de l'épaississement et de l'amincissement.

On peut produire des imitations de filigranes sur le papier terminé, en le soumettant à une pression pendant qu'il est en contact avec des plaques sur lesquelles le dessin a été produit en relief. On peut, de cette manière, obtenir de très beaux résultats (Voir le brevet anglais n° 13455, 1884).

Il arrive quelquefois que la toile métallique glisse légèrement sur un côté. Le conducteur de machine peut obvier à cet inconvénient en biaisant, au moyen de vis, un des rouleaux pourvu, à cet effet, d'un coussinet mobile, jusqu'à ce que son axe forme un petit angle avec les axes des autres rouleaux. On a inventé, pour cet usage, un appareil automatique. Deux plaques de laiton sont fixées, de chaque côté de la toile métallique, à une longue tige reliée, par un mécanisme convenable, aux vis qui agissent sur le coussinet mobile, de façon que, si la toile vient appuyer contre l'une ou l'autre de ces plaques, son déplacement se trouve corrigé par un biais du rouleau.

Le papier qui, même après son passage sur les caisses aspirantes, est encore humide, va avec la toile métallique entre les cylindres GG' de la presse humide. Ces cylindres, en cuivre rouge ou en laiton, sont creux et couverts d'un manchon sans fin, en feutre, très serré sur leur périphérie. On peut aussi les faire en bois (sycomore ou acajou) ou en fer, ou en fer couvert de laiton. On peut, au moyen de vis ou de leviers, régler la pression du cylindre de dessus sur celui de dessous. Ces cylindres servent à exprimer l'eau du papier et à faciliter sa séparation de la toile métallique. Les ouvriers de machine font habilement passer le papier sur le feutre sans fin qui circule sur les rouleaux k, dans la direction des flèches. Ce feutre est connu sous le nom de feutre « coucheur »; le papier qu'il porte passe entre deux cylindres K, en fonte, appelés rouleaux de première presse, dont l'objet est d'en chasser l'eau par pression. Ces rouleaux sont quelquefois couverts d'une mince enveloppe de laiton

et celui de dessus est pourvu d'un dispositif appelé « docteur », destiné à le tenir propre, et à le débarrasser des fragments de papier qui peuvent s'être collés à lui. Le rouleau inférieur de la presse est quelquefois couvert d'une chemise en caoutchouc. Le « docteur » est une sorte de couteau portant sur toute la longueur du rouleau et appuyant sur lui à tous les points de contact. On peut régler la pression des rouleaux au moyen de leviers ou, comme le montre la planche I, à l'aide de vis *k'*. On comprendra facilement que la face inférieure du papier, encore humide et en contact avec le feutre, en prend jusqu'à un certain point l'empreinte, tandis que la face supérieure est comparativement lisse, par suite de la pression du rouleau supérieur de première presse. Pour rendre les deux côtés du papier aussi semblables que possible, on le fait passer entre une autre paire de rouleaux L, dits de seconde presse. Cette fois, il est retourné et arrive derrière les rouleaux ; de façon que son autre côté se trouve en contact avec le métal ; il est conduit dans la presse par le feutre (dit de seconde presse) qui passe sur les petits rouleaux *l*. Le papier, après avoir quitté le feutre coucheur et avant d'être reçu par le feutre de seconde presse, circule sur les rouleaux *l'*. Le feutre de seconde presse est nécessaire, parce que le papier est trop tendre pour résister, sans être soutenu, à la pression des rouleaux.

Après être passé entre les rouleaux de seconde presse, le papier circule sur les cylindres sécheurs M, dont le nombre est assez variable. Sur la machine représentée, il y a en tout huit de ces cylindres. On en emploie quelquefois douze et plus. Entre les rouleaux de seconde presse et les cylindres sécheurs, un passage S procure un facile accès de l'autre côté de la machine. Le papier passe généralement seul sur les deux premiers sécheurs, qui ne sont chauffés que faiblement ; il est ensuite conduit sur les autres par des feutres, comme le montre le dessin. Les appareils représentés en R

ont pour but de tendre les feutres. Les cylindres sont chauffés à la vapeur et généralement divisés en deux séries, entre lesquelles est une paire de rouleaux N, fondus en coquille et parfaitement polis, que l'on appelle rouleaux « lisseurs », dont le nom explique suffisamment la fonction, et qui sont aussi chauffés à la vapeur. On donne généralement aux cylindres sécheurs des diamètres légèrement décroissants, afin de permettre au papier de se retirer en séchant.

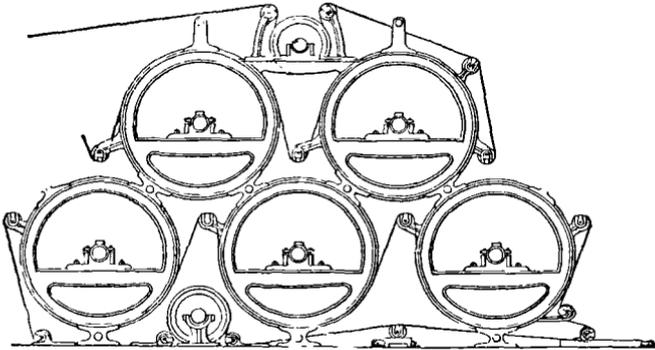


FIG. 53.

MM. G. et W. Bertram installent sur certaines de leurs machines un ou deux petits cylindres sécheurs, sur lesquels passe le feutre de seconde presse, et dont l'objet est de chasser une partie de l'humidité que ce feutre prend au papier. On dit que ce dispositif donne d'excellents résultats et procure une économie considérable sur les feutres ; il est représenté sur la figure 53. Il est particulièrement utile sur les machines marchant à une grande vitesse, ou sur celles dont la puissance de séchage est limitée. En quittant les cylindres sécheurs, le papier qui doit être tout à fait sec est conduit dans les apprêteuses, dont certaines machines ont jusqu'à trois, bien que les planches n'en montrent qu'une

seule. Ces apprêteuses ont des rouleaux semblables aux lisseurs précédemment décrits. La pression leur est donnée par les vis O', ou par des leviers et des poids. Le frottement des rouleaux chauffés, sur le papier sec, développe une grande quantité d'électricité, qui se décharge quelquefois en brillantes étincelles.

Il est d'usage, dans quelques usines, de refroidir le papier

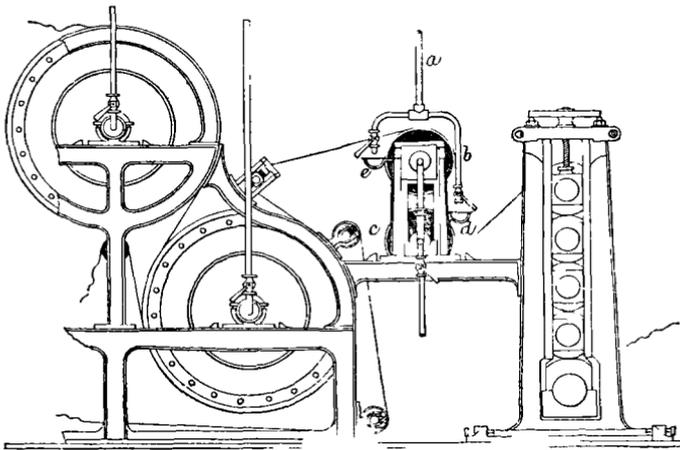


FIG. 54.

avant de l'engager dans les apprêteuses. On y parvient en le faisant passer sur un cylindre en cuivre, traversé par un courant d'eau froide.

Le degré de douceur ou d'apprêt que les apprêteuses peuvent donner au papier dépend, en grande partie, du degré d'humidité que ce papier contient. A sa sortie du dernier sécheur, il est parfaitement sec, c'est-à-dire qu'il contient seulement la quantité d'eau toujours présente, quelle qu'en soit la source, dans la cellulose. Cette quantité varie légèrement avec la nature de la cellulose, la plante dont elle a été

isolée, et aussi avec l'état de l'atmosphère ; elle est plus grande pendant les jours humides. Il serait impossible de régler l'action des cylindres sécheurs de manière à laisser toujours dans le papier la quantité d'eau nécessaire ; il est donc préférable de sécher le papier aussi complètement que possible et d'y ajouter ensuite de l'eau, par des moyens artificiels, au moment de l'engager dans les apprêteuses. Cette méthode a, en outre, l'avantage d'humecter seulement la surface du papier.

La figure 54 montre un appareil humecteur construit par MM. James Bertram et Fils. Le papier, en quittant le dernier cylindre sécheur, passe sur deux cylindres en cuivre *c*, remplis d'eau froide. De la vapeur qui traverse le tube *a*, sort par de nombreux petits trous percés dans un tube faisant un angle droit avec la direction que suit le papier, et tout près de lui. La vapeur se condense sur le papier et sur la surface des cylindres, d'où le papier la prend par absorption. On peut régler l'arrivée de la vapeur au moyen des robinets représentés sur le dessin. Les cuvettes *d* emportent tout excès d'eau condensée.

Entre autres méthodes qui ont été proposées, celle d'Annandale consiste à réduire des jets d'eau en brouillard très fin, au moyen d'un courant d'air.

Après son passage dans les apprêteuses, le papier s'enroule sur les dévidoirs P. La planche II montre la transmission qui commande toute la machine.

Il arrive quelquefois que l'accroissement de tension provenant de la contraction pendant le séchage, fait casser le papier. Il est donc nécessaire de modifier la vitesse de quelques-uns des cylindres pour compenser cet accroissement de tension. Un procédé grossier, mais très employé, consiste à coller, au moyen d'un mélange de résine et de suif, un morceau de feutre sur l'une ou l'autre des poulies (pl. II), on modifie ainsi la vitesse.

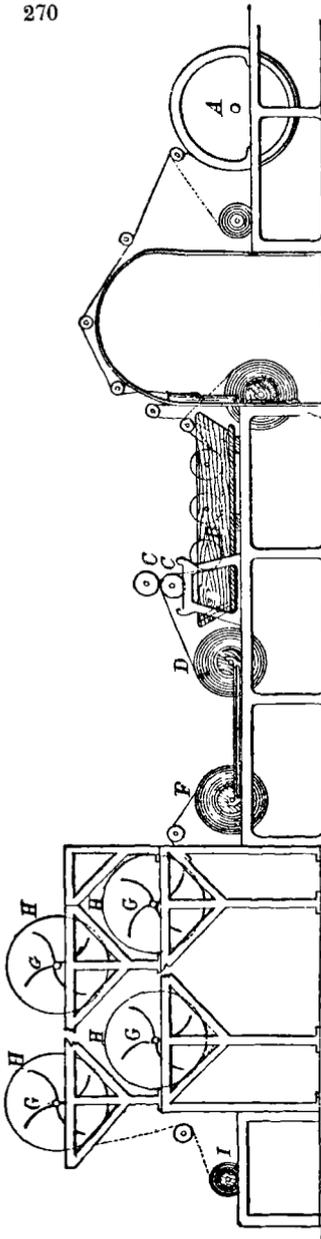


FIG. 55.

Collage en cuve. — La description qui précède s'applique à une machine pour la fabrication de papiers collés dans la pile; quelques légères modifications sont nécessaires dans le cas de papiers qui sont collés en cuve sur la machine. Dans la fabrication des qualités les plus ordinaires de papiers ainsi collés, le papier, après avoir été partiellement séché sur un petit nombre de cylindres, passe dans un récipient contenant une solution de gélatine (Voir p. 274). Il va ensuite entre une paire de rouleaux qui en expriment l'excès de colle et passe de nouveau sur des cylindres sécheurs. Le récipient ou cuve contenant la colle en reçoit en excès, d'un réservoir placé à un niveau plus élevé; le trop plein tombe dans un récipient inférieur, d'où il est remonté par une pompe dans le réservoir. La chaleur de la colle est entretenue par un serpentin dans lequel passe la vapeur et qui est placé dans l'un ou l'autre des récipients qui contiennent cette colle. Le papier s'engage dans une paire de rouleaux placés dans une cuve et plongeant dans la colle. On peut faire arriver celle-ci par

un tuyau percé de nombreux trous et la faire couler directement sur la feuille de papier. L'autre méthode qui est peut-être la plus usitée, du moins pour les qualités supérieures, consiste à enrouler le papier immédiatement après qu'il a quitté le dernier cylindre sécheur A (*fig.* 55), et à le coller plus tard ; mais on peut aussi le faire plonger directement dans la cuve B contenant la colle. Après son passage entre les rouleaux presseurs C, on l'enroule généralement, comme on le voit en D ; et, après l'avoir laissé en repos pendant quelque temps, pour permettre à la colle de pénétrer uniformément le papier, on déroule ce dernier de dessus le dévidoir F, et on le conduit sur les cylindres H, dont le nombre peut être très grand puisque certaines machines en ont plus de 300. Ces cylindres sont faits de légères barres de bois, et contiennent des ventilateurs G, tournant rapidement dans une direction opposée à celle de la rotation de ces mêmes cylindres, sur lesquels le papier ne sèche qu'avec lenteur. On pense obtenir par ce moyen un collage plus parfait, et une augmentation de ténacité. Le papier s'enroule de nouveau sur des dévidoirs en I. Le premier et les deux derniers tambours sont seuls indiqués sur la figure. On a inventé ce procédé dans le but d'imiter, autant que possible, le mode de séchage du papier à la main. Malgré cela, on colle encore à la main du papier fabriqué à la machine, après l'avoir coupé en feuilles, et ce collage ressemble beaucoup à celui du papier à la main.

Préparation de la colle. — On peut actuellement se procurer de la gélatine très pure sous forme de feuilles incolores. Il est cependant plus économique, pour le fabricant de papier, de préparer sa colle ; aussi est-ce ce qu'il fait dans la majorité des cas. Un grand nombre de substances animales, telles que les rognures de peaux, les cornes, les os, etc., donnent de la gélatine quand on les chauffe avec de l'eau. On peut utiliser toutes ces substances ; mais les peaux constituent la principale matière première. On les ramollit d'abord

en les faisant tremper dans l'eau froide pendant quelques jours : on les nettoie ensuite en les lavant dans un courant d'eau. L'opération suivante est celle de la cuisson dans l'eau ; elle s'exécute ordinairement dans des récipients en fer ou en cuivre, pourvus d'un double fond ou d'une enveloppe extérieure, dans lesquels on peut faire passer de la vapeur. Les rognures de peau sont couvertes d'eau, et la masse est portée peu à peu à une température d'environ 85° C. En dix à quinze heures, presque toutes les rognures se trouvent dissoutes à l'état de gélatine. On tire alors cette solution et toutes les substances insolubles qu'elle contient en suspension en sont séparées par décantation ou filtration. Les peaux contiennent une certaine quantité de graisse, qui se rassemble à la surface de la solution. Ce qui reste dans la chaudière est de nouveau chauffé avec de l'eau, et la nouvelle solution est ajoutée à la première. Il est de la plus grande importance d'éviter une température trop élevée ; car la gélatine est sujette, quand on la chauffe fortement avec de l'eau, à perdre son pouvoir gélatinisant.

A la solution filtrée de gélatine qui, si elle est convenablement préparée, doit être de couleur pâle, on ajoute une certaine quantité de solution d'alun. L'effet de l'alun sur la gélatine est très remarquable. Si on l'ajoute lentement, on trouve qu'il épaisit graduellement la gélatine, jusqu'à un certain point où la masse devient presque solide ; mais une nouvelle addition lui rend sa fluidité. On peut, quand elle est dans cet état, s'en servir pour le collage. La quantité d'alun nécessaire pour produire cet effet est d'environ 20 0/0 du poids de la matière première. L'alun sert aussi à empêcher la décomposition de la gélatine ; mais sa principale caractéristique est de donner à cette substance plus d'efficacité comme matière collante. Il n'est pas douteux qu'en dehors de son action sur la gélatine elle-même, l'alun agisse considérablement sur la cellulose. Il est de la plus grande importance

que ce sel, ou le sulfate d'alumine qu'on peut lui substituer, ne contienne pas d'acide libre. Cela est particulièrement nécessaire dans le cas de papiers de chiffons, dans le blanchiment desquels on s'est servi d'un acide, dont l'effet est d'éliminer toutes les substances basiques résultant des opérations du lessivage ou du blanchiment. Dans le cas de l'alfa et des fibres semblables, il existe dans la pâte une quantité considérable de substances de ce genre, qui neutralisent en grande partie l'acide libre de l'alun, et préviennent ses effets nuisibles.

Ces effets de l'acide libre se manifestent par l'affaiblissement du papier et la destruction des surfaces métalliques avec lesquelles il se trouve en contact. On trouvera, à la page 15, une description plus complète de l'effet de l'acide sur la cellulose.

Beaucoup de fabricants de papier ajoutent à la gélatine une certaine quantité de savon, qui rend le papier susceptible de prendre un bel apprêt. Les savons employés doivent être blancs et fermes, mais ne doivent pas contenir de résine. Quelques fabricants de savon en préparent un spécial pour la fabrication du papier. Ces savons se font ordinairement avec du suif, ou bien avec un mélange de cette matière avec une petite quantité d'huile de noix de coco.

Si l'on ajoute une solution de savon à une solution d'alun, il se produit immédiatement une double décomposition, et les acides gras sont précipités en combinaison avec l'alumine, pendant que la soude se combine avec l'acide sulfurique. Si, cependant, on mêle préalablement la solution de savon avec une solution de gélatine, il ne se produit pas de précipité, et le mélange forme une émulsion ayant un peu l'aspect d'un lait clair.

On a fait de temps en temps diverses tentatives pour coller le papier dans la pile avec de la gélatine, en précipitant cette dernière dans la pâte, par un procédé analogue à celui

du collage à la résine; mais aucune des méthodes inventées n'a encore réussi.

Machines à un seul cylindre sécheur. — On a modifié la forme de la machine ordinaire, à table plate, afin de satisfaire à des nécessités diverses. La figure 56 représente une machine à un seul sécheur, dite machine Yankee, qui convient à la fabrication des papiers très minces, ou qui ne doivent être satinés que d'un seul côté.

Jusqu'aux rouleaux de presse humide A et B, cette machine

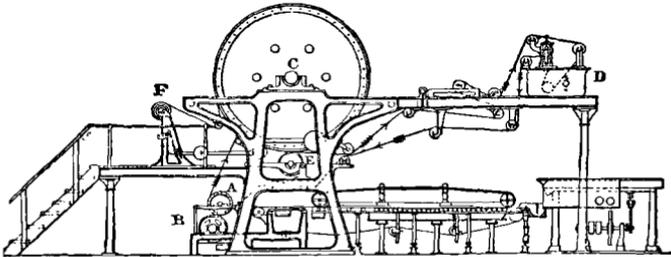


FIG. 56.

ressemble à la machine plate ordinaire. Le papier est détaché de la toile métallique par un feutre sans fin qui entoure le rouleau supérieur A de la presse humide et suit la direction des flèches. Il est ensuite détaché du feutre par le gros cylindre sécheur C, qui a environ 3 mètres de diamètre et est chauffé à la vapeur. Ce cylindre est soigneusement tourné et poli, de manière à donner beaucoup de lustre à la surface du papier avec laquelle il est en contact. Quelquefois la machine est, en outre, pourvue de rouleaux apprêteurs.

L'appareil représenté en D a pour but de laver le feutre. Cela est nécessaire pour le refroidir et en ouvrir le tissu après son passage entre le rouleau presseur E qui est froid, et le cylindre chaud.

Après son passage sur la plus grande partie de la surface du cylindre sécheur, le papier suffisamment sec s'enroule en F.

La figure 57 représente une machine très différente des types ordinaires. La pâte, après son passage dans l'épurateur A, entre dans la cuve B, au centre de laquelle tourne un grand tambour ou cylindre C, couvert de toile métallique et sur lequel se fait le papier. Pendant la rotation du tambour, les

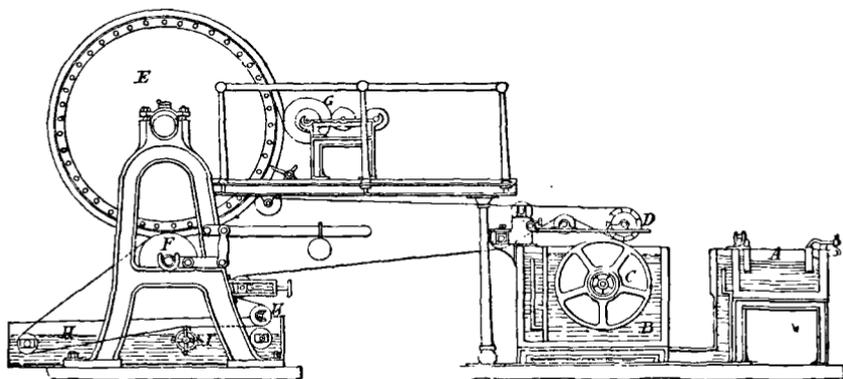


FIG. 57.

fibres s'attachent à la toile dont l'eau traverse les mailles. Ce passage de l'eau est facilité par une pompe. La feuille de papier ainsi formée est emportée par le feutre sans fin qui passe autour du rouleau coucheur D, et chemine avec lui jusqu'au gros cylindre sécheur E, chauffé à la vapeur. Elle quitte le feutre en F, se colle au cylindre et, après en avoir fait le tour, se trouve assez essorée pour pouvoir s'enrouler en G. Pendant son trajet de retour, le feutre traverse le laveur H, dans lequel il est nettoyé et débarrassé des particules adhérentes par le batteur I. Les rouleaux K le pressent ensuite pour le débarrasser de l'eau en excès. Le papier fait sur une semblable machine est moins solide que celui fabriqué de la

manière ordinaire, parce que l'on n'a pas trouvé le moyen de donner au cylindre C un mouvement de secousse, ce qui fait que les fibres ne sont qu'imparfaitement feutrées.

Une modification de cette machine s'emploie pour la fabrication des cartons, avec cette différence qu'elle n'a pas de cylindre sécheur. Le feutre qui porte le papier passe entre deux rouleaux presseurs, qui en expriment l'eau. On laisse la feuille de papier s'enrouler sur le rouleau supérieur de la presse jusqu'à ce que l'on ait obtenu l'épaisseur nécessaire. Cela fait on coupe le rouleau avec un couteau. Les feuilles épaisses ainsi produites sont séchées à l'air ou dans une chambre chauffée à cet effet.

CHAPITRE X.

SATINAGE, COUPE, ETC.

Le papier, tel qu'il sort de la machine, est insuffisamment satiné pour beaucoup d'usages, et il est, par conséquent, nécessaire de lui faire subir une nouvelle opération d'apprêt. Cela peut se faire de plusieurs manières.

Une des méthodes, appelée «satinage en continu», consiste à faire passer le papier entre de nombreux rouleaux, alternativement en fonte polie et en papier ou en coton très fortement comprimés. On comprendra la construction d'une machine ou calandre de ce genre, si l'on se reporte aux figures 58 (élévation en bout) et 59 (élévation de face).

Le rouleau de papier, tel qu'il arrive de la machine, est représenté en A (*fig.* 58), et son trajet sur les rouleaux est indiqué par des flèches. Après son passage sur le rouleau du bas, le papier s'enroule sur un cylindre B en bois ou en fer creux (*fig.* 58), que commande la roue dentée C, représentée en pointillé et calée sur le même arbre que la roue D, commandée par la roue E, calée sur l'axe du rouleau inférieur. Toute la machine est commandée par une large roue dentée F (*fig.* 58 et 59), qui reçoit elle-même son mouvement de la petite roue G, calée sur l'arbre principal H.

Les rouleaux en papier sont marqués P, et les rouleaux en fonte I. On verra qu'il y a deux rouleaux en papier au milieu, ils ont pour but de retourner le papier et d'en rendre les deux faces semblables. La pression est appliquée aux rou-

leaux au moyen des vis K, et du poids L (*fig. 58*) agissant sur le levier composé M. Le frein qui se compose d'une

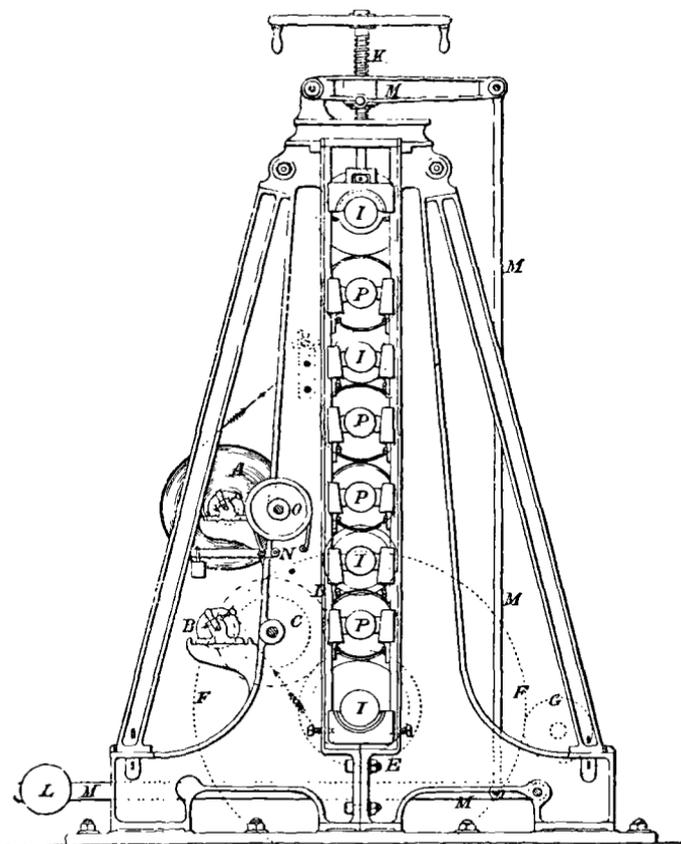


FIG. 58.

bande de cuir appuyant, au moyen du poids et du levier N, sur la circonférence de la roue O, reliée par des roues dentées au cylindre A sur lequel le papier s'enroule, sert à

empêcher le papier de quitter le cylindre trop rapidement. Faute de ce dispositif, le papier serait sujet à se plisser. Les

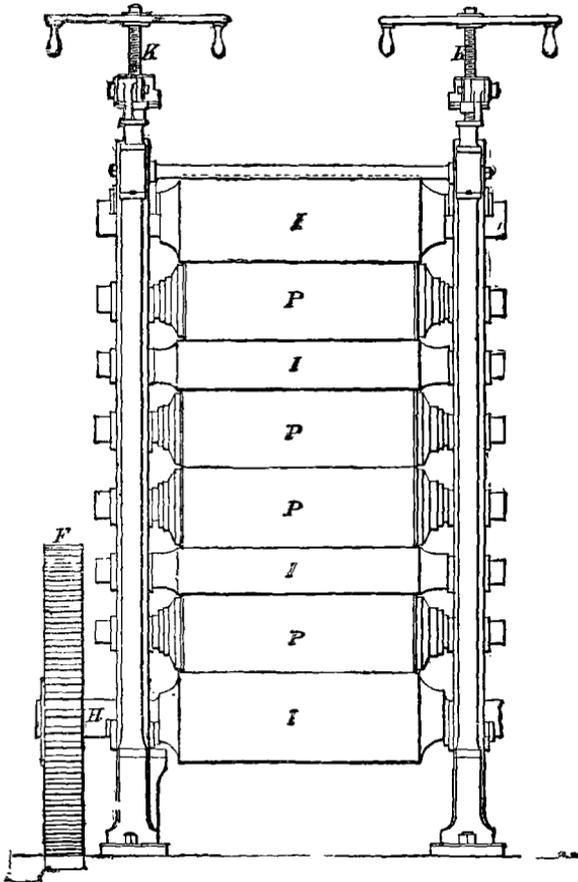


FIG. 59.

rouleaux en papier ont un noyau en fer, couvert seulement d'une épaisseur de 12 à 13 centimètres de papier. Les rouleaux

de fonte de la calandre sont creux et chauffés par une conduite de vapeur qui les réunit.

Une autre méthode, connue sous le nom de « glaçage à friction », est employée pour donner au papier un très fort apprêt, généralement d'un seul côté. Elle consiste à faire passer la feuille entre un gros rouleau de papier et un rou-

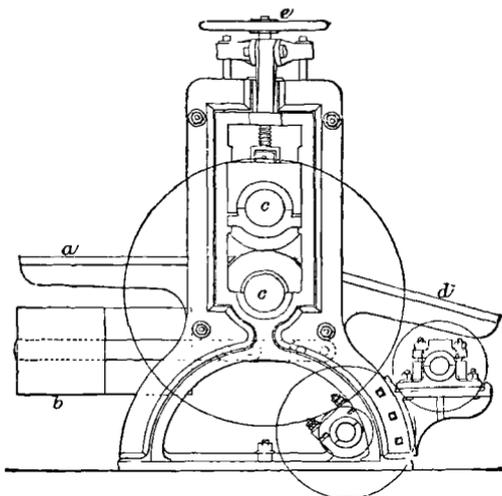


FIG. 60.

leau plus petit, en fonte, qui tourne à une vitesse beaucoup plus grande que celle du premier. On peut, par ce moyen, obtenir une surface très lisse. On facilite quelquefois le travail en frottant le petit rouleau de fonte avec un peu de cire. Les méthodes mentionnées ci-dessus s'appliquent au satinage du papier continu. Le papier coupé en feuilles peut aussi se traiter de la même manière. On a imaginé plusieurs modifications de ces calandres; mais elles n'impliquent l'application d'aucun principe spécial. Le satinage à la plaque, procédé qui a été appliqué au papier à la main, et aux papiers

de qualités supérieures, consiste à soumettre à une forte pression des feuilles placées entre des plaques polies de cuivre ou de zinc. Les plaques de métal et les feuilles de papier sont mises en paquets et passées ensemble entre deux forts rouleaux, que l'on soumet à une forte pression obtenue au moyen de vis, ou de leviers et de poids agissant sur les tourillons du rouleau supérieur.

La figure 60 représente une lisse de ce genre. Le paquet de plaques et de papier passe sur la table *a*, puis entre les rouleaux *c*, et glisse le long de la table inclinée *d*, où il est reçu par un ouvrier. La pression sur les rouleaux est réglée par le volant *e* et les poids *b*.

En faisant passer le papier entre des rouleaux sur lesquels ont été gravés des dessins, on obtient les papiers « bâtonnés » et autres papiers analogues.

Les rouleaux de calandres construits de la manière ordinaire, et sur les tourillons desquels s'exerce la pression, sont sujets à prendre une forme légèrement courbe, dont l'effet est de produire sur le papier une surface irrégulière, les parties extérieures de la feuille recevant un apprêt plus fort que le centre.

On obvie en grande partie à ce défaut, au moyen des rouleaux antidéflexion brevetés par Schurmann

(fig. 61). Le rouleau proprement dit se compose d'une enveloppe extérieure *a*, traversée au



FIG. 61.

centre par un noyau *c*, auquel cette enveloppe est solidement fixée en *b*, les extrémités de ce noyau tournent dans des coussinets, et sont soumises de la manière ordinaire à une pression qui se communique à l'enveloppe extérieure au point de contact *b*, il résulte de cette construction que le parallélisme des surfaces des rouleaux étant maintenu, le papier tend à recevoir un apprêt égal dans toute son étendue.

Coupe. — A moins qu'il soit destiné à des usages particuliers, comme par exemple à l'impression sur une machine continue, le papier est ordinairement expédié des fabriques

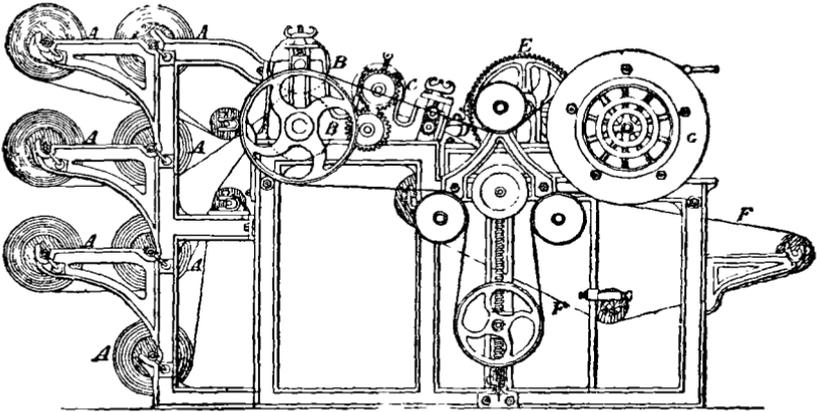


FIG. 62.

sous forme de feuilles. Le type de coupeuse, généralement employé est représenté sur la figure 62. Le papier venant des dévidoirs A, est entraîné par les rouleaux B, puis fendu en bandes de largeur convenable au moyen de deux couteaux circulaires dont l'un, celui de dessus, est visible en C. Le

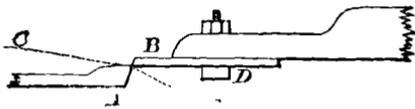


FIG. 63.

Le papier passe de nouveau entre deux rouleaux au sortir desquels il rencontre un couteau D, fixé au tambour tournant E,

et portant contre un couteau fixe non représenté. Les feuilles coupées tombent ensuite sur le feutre sans fin mobile F. On comprendra l'action des couteaux en se reportant à la figure 63. On voit, en A et B, les taillants des deux lames. Le couteau B a une fente, dans laquelle glisse le boulon D

et est maintenu en place au moyen d'un ressort qui le laisse glisser légèrement en arrière, quand il rencontre le couteau fixe A. La ligne pointillée C, montre la position du papier. Le couteau C n'est pas monté tout à fait horizontalement sur le tambour, afin que l'une de ses extrémités rencontre le couteau fixe un peu avant l'autre, et agisse ainsi, à tous égards, comme une paire de ciseaux. La figure 64 représente une paire de couteaux circulaires. Le couteau supérieur A est maintenu en position contre le couteau inférieur B par

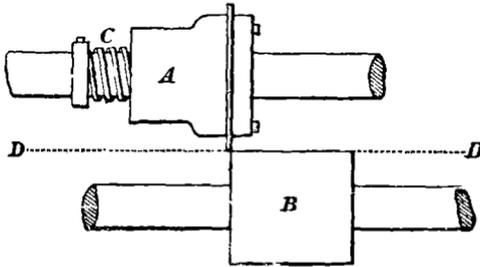


FIG. 64.

le ressort C. Les surfaces coupantes sont légèrement creusées, de façon à avoir un bord plus aigu. Le papier est figuré par la ligne pointillée D. En changeant les vitesses relatives du tambour E et des rouleaux B, au moyen de la poulie extensible G, on peut couper des feuilles de tout format désiré. On incline quelquefois les couteaux, par rapport aux rouleaux de traction B, de façon que la feuille, au lieu d'être coupée en rectangle, le soit en losange. Ce papier sert principalement à la fabrication des enveloppes, parce que sa forme réduit le déchet au découpage de ces dernières.

Coupeuse à feuille unique. — Il est quelquefois nécessaire, comme dans le cas du papier ayant un filigrane, de couper la feuille avec une grande exactitude, afin que le dessin se trouve exactement au centre. On ne peut, pour cela, compter

sur la coupeuse ordinaire, et on la remplace par une machine dite « coupeuse à feuille unique » (*fig. 65*), qui se compose essentiellement d'un gros tambour en bois A, fixé sur un axe horizontal, et sur lequel le papier est conduit par une paire de rouleaux d'appel B. Le papier est maintenu contre le couteau fixe par une pince actionnée par le bras C. La coupe

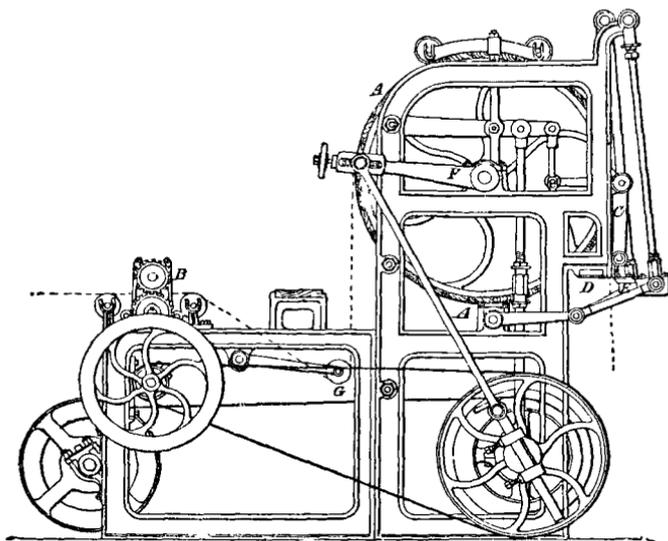


FIG. 65.

est produite par la rencontre du couteau E et du couteau fixe D. Après la coupe, le tambour décrit une portion de cercle, mais le papier reste maintenu, de manière à ne pouvoir reculer avec lui. Dès que le tambour a suffisamment tourné en arrière, la pince se desserre et le tambour tourne de nouveau en avant, en entraînant le papier.

La longueur de l'arc décrit par le tambour et, par conséquent, la dimension de la feuille, sont réglées par la longueur du bras manivelle F. Si, pour une cause quelconque, la coupe

n'a pas lieu en temps convenable, l'ouvrier surveillant peut, en appuyant sur la pince, retarder le mouvement du papier, et ramener la coupe à la place convenable. Le petit rouleau G sert à maintenir le papier constamment tendu.

Coupeuse à guillotine. — Il est quelquefois nécessaire d'ébarber les feuilles de papier, ou de les diviser en feuilles

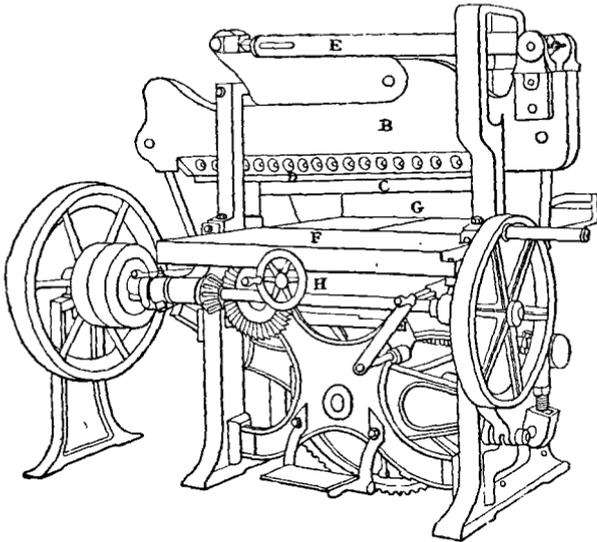


FIG. 66.

plus petites. Cela se fait au moyen d'une coupeuse à guillotine, dont la figure 66 représente un modèle perfectionné, construit par Salmon, de Manchester, et appelé coupeuse « Victory ».

Le papier à couper est placé sur la table F, contre le butoir G, que l'on peut avancer ou reculer au moyen de la manivelle H, pour régler la dimension des feuilles.

On met la machine en mouvement au moyen du levier A, qui agit sur un manchon à friction dépendant de la trans-

mission, et fait descendre la barre porte-couteau B et la presse C. Cette dernière s'arrête quand elle rencontre le papier, mais le couteau D continue à descendre en passant au travers des feuilles de papier. Des mortaises taillées derrière le porte-couteau obligent la lame à suivre une course diagonale. La presse continue à appuyer sur le papier pendant l'opération de la coupe, grâce à un puissant ressort contenu dans le tube E.

Triage. — Les feuilles de papier sont maintenant en état d'être examinées, avant d'être finalement expédiées de l'usine. Cet examen s'opère dans la « salle d'apprêt » ; il est ordinairement exécuté par des femmes qui rejettent les feuilles inférieures ou endommagées. Ces feuilles se vendent à prix réduit sous le nom de retriés.

Le papier se vend en feuilles de formats déterminés, et se met, en Angleterre, en rames de 480 à 516 feuilles. Aux divers formats correspondent, dans le commerce, des noms tels, par exemple, que ceux de couronne, demy, royal, impérial, etc., très usités en Angleterre. Le poids par rame est ordinairement indiqué avec le nom, ainsi on dit : demy de 14 livres, double couronne de 18 livres, etc. Cela permet au consommateur de comparer approximativement l'épaisseur des différentes sortes de papier.

Pendant la fabrication, le devoir du conducteur de machine est d'examiner et de peser de temps en temps une feuille du format désiré, afin d'assurer l'uniformité du poids. On peut se procurer des balances spéciales à levier, montrant au premier coup d'œil le poids par rame de différents nombres de feuilles.

Voici quelques-uns des formats généralement admis pour les papiers d'écriture et d'impression :

	Ecriture.		Impression.	
Foolscap.....	337 ^{mm}	433 ^{mm}	337 ^{mm}	433 ^{mm}
Post.....	388	477	—	—
Demy.....	—	—	457	573
Royal.....	—	—	508	636

C'est surtout quand nous avons affaire à des quantités telles que ces dimensions et poids de papier, que nous nous rendons compte de la nature arbitraire et incommode de nos poids et mesures anglais. Nous n'avons pas à discuter la question de la supériorité du système métrique, mais à l'admettre. A part la simplicité des calculs basés sur le système d'unités décimales, il existe une simplification d'idées encore plus importante dans une notation basée sur des quantités qui se rapportent entre elles. C'est ainsi que la tonne du système métrique est le poids du mètre cube d'eau. La tonne anglaise, par contre, a autant de rapports avec le yard ou unité de longueur, pour tous les besoins de la pratique, que les dimensions d'un navire en ont avec les noms du personnel de l'équipage.

Dans la spécification du poids et de la mesure des papiers d'après le système métrique, le poids en grammes au mètre carré est une mesure de laquelle nous passons, par une opération instantanée, à l'épaisseur relative de tous les papiers ayant le même poids spécifique : ou, en mesurant directement l'épaisseur, aux poids spécifiques de papiers qui diffèrent à cet égard.

Dans son usine, le fabricant de papier devrait adopter un système uniforme de poids et mesures — de préférence le système métrique — ayant seulement rapport aux constantes physiques du papier considéré comme tel. Les poids et mesures, arbitraires et conventionnels, du commerce du papier peuvent se calculer en termes de l'étalon systématique qui donnerait une expression universelle, directe et simple, à l'épaisseur et au poids spécifique.

CHAPITRE XI.

SOUDE CAUSTIQUE, SOUDE RÉCUPÉRÉE, ETC.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la chaux et la soude caustique sont les seuls alcalis que le fabricant de papier emploie généralement pour le lessivage des matières premières fibreuses; les cas spéciaux dans lesquels s'emploient le carbonate et le sulfure de sodium ont été mentionnés à la place qui leur convenait.

Chaux. — Cet oxyde du métal calcium, ou CaO , se prépare avec des « pierres calcaires » de qualité variable et est aussi, par conséquent, un produit assez variable. Les impuretés inévitables sont l'eau, l'acide carbonique, des matières siliceuses et des résidus du charbon ayant servi à la « cuisson » de la pierre calcaire.

La chaux doit se déliter facilement et l'hydrate résultant ($\text{CaO.H}^2\text{O}$) doit former une poudre impalpable et volumineuse.

La préparation d'un lait de chaux n'a guère ou pas besoin d'être décrite, car cette opération simple nous est assez familière. Avant son emploi, il faut passer le lait de chaux dans un tamis fin, pour retenir le sable, le charbon et les impuretés semblables, invariablement contenues dans la chaux.

Soude caustique. — Les fabricants qui opèrent d'après le système Leblanc la préparent sous diverses formes, différant entre elles de force alcaline, de couleur, et naturellement

de prix. La qualité la plus inférieure est celle que l'on connaît sous le nom de « fonds » caustiques : elle se compose de la partie restant au fond du creuset, quand on a enlevé, à la cuiller, la soude caustique claire après sa fusion. Il se trouve dans les fonds une quantité considérable d'oxyde de fer et d'autres impuretés insolubles. Ils ont une couleur brun rougeâtre foncé, et contiennent 50 à 60 0/0 d'alcali (Na^2O). On ne peut en recommander l'emploi dans la fabrication du papier, excepté pour la préparation des qualités de pâte les plus inférieures. On doit en laisser reposer la solution, afin que la matière insoluble puisse se précipiter.

La qualité suivante est connue sous le nom de soude caustique crème, à cause de sa couleur chamois clair. Elle se vend ordinairement sous forme de masse assez friable, ayant une structure cristalline et contenant 60 0/0 d'alcali. C'est un produit qui convient aux fabricants de papier.

Vient ensuite ce que l'on appelle soude caustique blanche à 60 0/0. Cette soude est en masses blanches et dures, et il faut beaucoup de force pour la casser. Bien que plus blanche, en apparence que la soude caustique crème, elle est en réalité moins pure, parce qu'elle contient une quantité considérable de sel. On l'obtient en poussant l'évaporation de la solution caustique plus loin que pour la soude caustique crème, ce qui a pour résultat d'en chasser toute l'eau. On ajoute alors une petite quantité de nitre pour oxyder les sulfures et autres composés qui colorent la soude crème. On ajoute ensuite du sel ordinaire, pour réduire la force à 60 0/0, de manière à satisfaire aux exigences du commerce, qui tient à avoir un article d'une concentration bien déterminée. La soude caustique blanche est, pour cette raison, un peu inférieure à la soude crème et est, en outre, plus chère.

Une qualité supérieure est la blanche à 70 0/0. Elle ressemble, pour l'aspect, à la soude caustique blanche à 60 0/0, mais est beaucoup plus pure et plus chère.

Les analyses suivantes de différents types de soude caustique et leurs prix relatifs pourront avoir de l'intérêt :

	(DAVIS)	(DAVIS)	(MORRISON)
	Blanche (70 0/0 Na ² O)	Blanche (60 0/0 Na ² O)	Crème (60 0/0 Na ² O)
Hydrate de sodium	89,60	75,25	70,00
Carbonate —	2,48	2,53	5,00
Chlorure —	3,92	17,40	7,00
Sulfate —	3,42	4,40	2,00
Sulfure —	0,02	0,03	»
Silicate —	0,30	0,30	»
Aluminate —	trace	trace	»
Eau	néant	néant	18,80
Matière insoluble.....	néant	néant	0,20

Leurs prix relatifs par 1000 kilogrammes, franco sur navire à Liverpool, étaient, en décembre 1886 : blanche à 70 0/0, 204 fr. 80 ; blanche à 60 0/0, 180 francs ; crème à 60 0/0, 173 fr. 75.

Voici les résultats d'analyses plus complètes, exécutées dans le laboratoire des auteurs, sur des échantillons du commerce :

SOUDE CAUSTIQUE PROVENANT DE MM. SPICERS (HUNT ET C^{ie})

NaOH.....	72,39 = Na ² O	56,11
Na ² CO ³	6,25 = Na ² O	3,63
Na ² S.....		
Na ² S ² O ³	2,90	50,76
Na ² SO ³	1,13	
Na ² SO ⁴	1,00	
NaCl.....	9,44	
Na ² SiO ³	1,08	
Na ² Al ² O ⁴	0,99	
Fe ² O ³	0,21	
CaSO ⁴	0,27	
MaO.....	0,03	
H ² O.....	4,31	
	<hr/>	
	100,00	

SOUDE CAUSTIQUE PROVENANT DE LA N. W. PAPER C^o (MUSPRATTS ,
FÉVRIER 1889

NaOH.....	72,155 ¹
Na ² CO ³	8,225 ²
NaCl	8,470
Na ² SO ⁴	2,378
Na ² SO ³	3,340
SiO ²	0,200
Al ² O ³	2,780
Fe ² O ³	0,180
Eau, etc. (par différence	2,272
	<hr/>
	100,000

FONDS PROVENANT DE MAC MURRAY, 31 MARS 1890

Tournesol....	63,8		Al ² O ³	5,0
Phtaléine	63,4		Na ² SO ³	0,3

Toutes les sortes de soude caustique mentionnées ci-dessus se présentent sous forme de masses plus ou moins dures, et sont contenues dans des tambours en tôle mince, que l'on remplit avec la soude caustique à l'état de fusion. Pour sortir la soude du tambour, on brise ce dernier avec un ciseau et un marteau. On peut mettre directement les morceaux de soude caustique dans le lessiveur; mais il est préférable de les dissoudre préalablement dans de l'eau, et de laisser toutes les impuretés insolubles se déposer au fond de la solution.

Actuellement, la préparation de solutions concentrées de soude caustique constitue une industrie considérable. Ces solutions contiennent de 30 à 40 0/0 de NaOH. C'est ainsi qu'une « liqueur pure », à 90° Tw (à peu près 45°B.), est cotée aujourd'hui (31 décembre 1898) 93 fr. 10 les 1000 kilo-

1. Ce nombre trouvé à l'essai au tournesol comprend $\frac{1}{2}$ Na²O, à l'état de Na²SO³, et aussi du Na²O à l'état de silicate.

2. Différence entre l'essai au tournesol et celui à la phtaléine phénique.

grammes. Il se vend aussi des qualités de soude caustique solide beaucoup plus pures, comme celles que l'on fabrique en caustifiant de la « soude à l'ammoniaque ». Nous pouvons noter, comme ci-dessous, leurs prix courants relatifs :

Soude caustique, à 77 0/0...	189 ^f ,20	les 1000 kilogrammes.
— — à 74 0/0...	183,00	— —

Au lieu d'acheter directement de la soude caustique, quelques fabricants de papier ont coutume d'en préparer pour eux-mêmes avec du carbonate de soude, que l'on peut maintenant se procurer sous différentes formes, dont quelques-unes ont une grande pureté.

On trouve le carbonate à l'état de sel dit caustique, contenant à peu près 40 0/0 de soude à l'état de carbonate, et à peu près 10 0/0 de soude caustique ; de sel de soude, contenant près de 52 0/0 d'alcali total, presque tout entier à l'état de carbonate ; il y a aussi du sel de soude raffiné, contenant 57 à 58 0/0 d'alcali à l'état de carbonate. Certaines sortes de carbonate de soude, comme, par exemple, celles que l'on fabrique par le « procédé à l'ammoniaque » (procédé Solvay), ont une pureté encore plus grande. La méthode de conversion du carbonate de sodium en soude caustique sera décrite subséquemment ¹.

A moins que l'on dispose d'installations très parfaites pour le lavage et l'égouttage des boues de chaux, il est probablement moins coûteux, pour le fabricant de papier, d'acheter directement sa soude caustique.

Procédé de caustification par l'oxyde ferrique. — Le principe de ce procédé est l'expulsion de l'acide carbonique du carbonate de sodium par de l'oxyde ferrique à des tempéra-

1. Pour une discussion plus complète de ces questions, voir *The Economy of pure Caustic Soda*, mémoire publié par les auteurs dans le *J. Soc. Chem. Ind.*, 1889.

tures élevées ; cet oxyde jouant le rôle d'un acide faible, et formant avec la soude une combinaison peu stable, que l'eau détruit dans l'opération subséquente de la lixiviation, l'oxyde ferrique est alors régénéré, tandis que l'on obtient une solution de soude caustique.

L'oxyde ferrique est donc continuellement utilisable. Les principaux caractères du procédé, à part la question d'économie commerciale, sont : 1° qu'il ne laisse pas de sous-produits dont il faille se débarrasser ; 2° qu'il permet au fabricant de produire directement, et sans évaporation, une lessive caustique très concentrée.

Récupération de la soude. — Autrefois, les liquides dans lesquels on avait lessivé des chiffons, de l'alfa ou d'autres matières premières de la fabrication du papier, étaient versés dans le cours d'eau le plus voisin ; mais maintenant, tant à cause de la loi de 1876 sur la pollution des rivières, qu'en raison du bénéfice que l'on peut réaliser, tous ces liquides sont conservés et l'on utilise la soude qu'ils contiennent. La méthode adoptée consiste en une évaporation à siccité, suivie de la combustion du résidu. Pendant l'opération du lessivage, la soude s'empare d'une grande quantité d'éléments non-cellulose de la fibre, et les dissout à l'état de composés résineux, que l'évaporation et l'ignition convertissent en carbonate de sodium. D'après ce que nous avons dit précédemment de l'opération du lessivage, on peut voir que souvent la moitié de la matière organique existant à l'origine se dissout dans la lessive alcaline. La valeur calorifique de cette matière organique est considérable, et sa combustion dans des conditions réglées peut, par conséquent, fournir la plus grande partie de la chaleur nécessaire à la concentration du liquide jusqu'au point d'inflammation. Beaucoup de matières premières, et surtout l'alfa et la paille, contiennent beaucoup de silice dont la soude dissout une grande partie sous forme

de silicate de sodium, qui se retrouve dans la soude récupérée.

L'appareil servant à opérer l'évaporation varie presque pour chaque usine. Dans quelques papeteries il est très primitif et grossier, et se compose parfois uniquement d'un four pour incinérer le résidu, et d'une chaudière découverte, placée au-dessus de ce four et dans laquelle on verse le liquide, qui est chauffé et évaporé par la chaleur du four. Il est évident

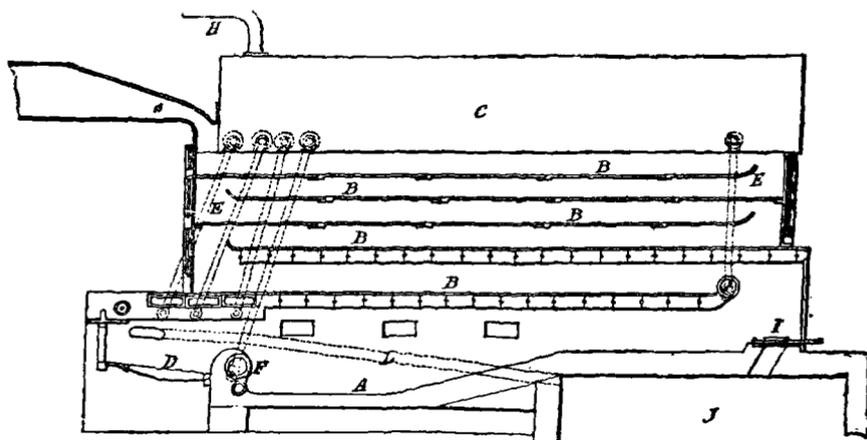


FIG. 67.

qu'avec une installation semblable, on doit perdre une grande quantité de chaleur. Pour en perdre le moins possible, on a proposé différents appareils. Celui de Rœckner, de Newcastle, semble avoir beaucoup d'efficacité. Il se compose, en pratique, d'une série de bacs peu profonds B (*fig. 67*) placés dans une chambre en briques, et alternés de façon à permettre à l'air chaud, provenant du foyer placé au bas, de passer successivement sur la surface de chacun des bacs, pendant son trajet vers la cheminée avec laquelle tout le système est en communication. Au-dessus de la chambre qui contient

ces bacs est un grand réservoir C, contenant une réserve du liquide à évaporer, placé en cet endroit pour procurer une nouvelle économie de chaleur, et duquel le liquide se rend dans les bacs. Le four A est du type ordinaire, à réverbère; au-dessous de lui, et communiquant avec lui par une sorte de soupirail à registre, est une grande chambre J, où l'on met refroidir le résidu calciné sortant du four, afin d'éviter toute incommodité provenant de l'odeur de la masse brûlante. Cette chambre est pourvue d'un tuyau L, par lequel les vapeurs vont dans le four. Plusieurs tuyaux E, partant de ce dernier, traversent le réservoir pour aider à chauffer le liquide. Le résidu refroidi est sorti, par des portes, de la chambre placée au-dessous du four. Rœckner a imaginé un appareil (fig. 68), composé d'une petite chambre contenant une série de tubes, A, constamment parcourus par un courant d'eau froide, et communiquant avec le carneau de son évaporateur, dans le but de condenser les substances volatiles et d'éviter, jusqu'à un certain point, la contamination de l'air environnant.

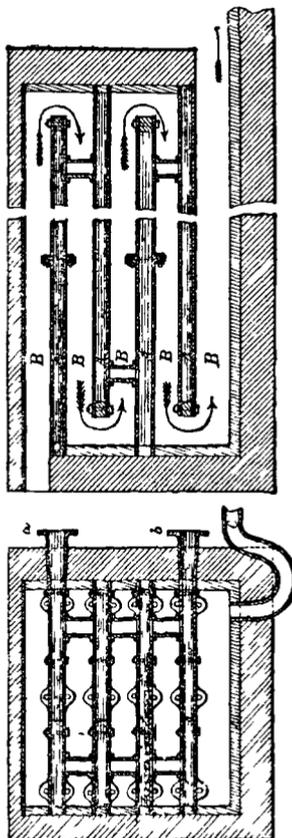


FIG. 68.

Un distillateur français nommé Porion a inventé un système très économique d'évaporateur, auquel il a donné son nom, et que les figures 69 et 70 représentent en coupe, élé-

vation et plan. Cet appareil est très employé sur le continent et aussi en Angleterre et en Écosse. Il se compose d'une grande chambre *k*, dont le sol est légèrement incliné à partir de la cheminée, et par laquelle passent les gaz chauds provenant du foyer *a*.

On fait arriver le liquide à évaporer, et venant du réservoir placé au-dessus de la chambre *c*, à l'extrémité la plus

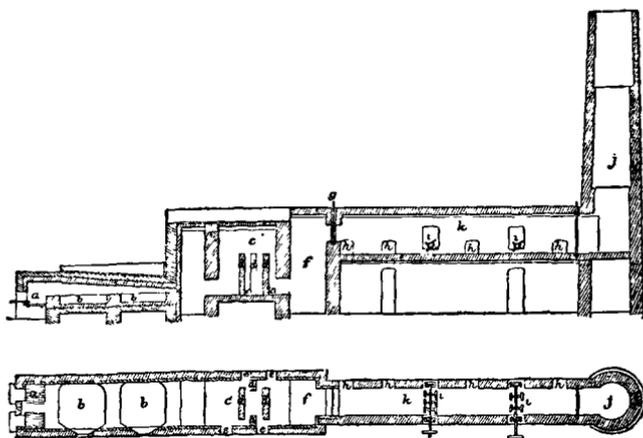


FIG. 69 et 70.

rapprochée de la cheminée. Plusieurs agitateurs en fonte *i* plongent dans le liquide et tournent avec rapidité, ordinairement à la vitesse de 300 tours par minute, en produisant un brouillard très fin qui remplit la chambre et présente une très grande surface d'évaporation.

Entre le foyer et l'évaporateur sont placées les chambres *c* et *f*. Plusieurs cloisons en briques *d* sont disposées en *c*, de manière à gêner et briser le courant des flammes venant du foyer. L'objet de cette disposition est de donner à tous les produits de la combustion le temps de se brûler complètement, ce qui n'aurait pas lieu sans le « destructeur

d'odeurs », ainsi que l'on nomme ces chambres. Cette partie est une addition à l'évaporateur primitif, et a été imaginé par MM. Menzies et Davis. Après avoir été concentré dans la chambre *k*, le liquide coule dans une cuvette placée le long des portes *a* et va sur l'une ou l'autre des soles *b*, où il subit une nouvelle concentration, et où le résidu est embrasé par les flammes des feux *a*. On peut régler le tirage au moyen d'un registre *g*, et d'un autre registre placé près de la cheminée *j*. Les portes *e*, de la chambre de destruction des odeurs, servent aux nettoyages. Les agitateurs *i* sont commandés par une petite machine à vapeur, non représentée sur le dessin. Cet évaporateur, convenablement réglé, peut donner d'excellents résultats. La température des gaz près de la cheminée ne doit pas dépasser 85° C., environ. Il est possible de réduire encore plus la température des gaz en faisant tourner les agitateurs à une très grande vitesse, ce qui montre la perfection de l'évaporation.

On peut faire à cet évaporateur l'objection que la totalité du soufre contenu dans la houille employée pour les foyers arrive dans la soude récupérée. Il se combine avec l'alcali pour former du sulfite de soude, dont une partie se décompose dans le four avec formation de sulfate, de sulfure de sodium et d'autres composés de soufre. La même objection s'applique naturellement, bien peut-être qu'à un degré moindre, à tous les autres systèmes d'évaporation dans lesquels la flamme est en contact avec le liquide à évaporer.

L'installation et l'entretien de l'évaporateur Porion sont très peu dispendieux. Il est capable de produire 750 kilogrammes de soude récupérée par 1000 kilogrammes de houille, avec des liquides de concentration ordinaire. Il s'est montré le plus économique, peut-être, des évaporateurs existants.

On a installé, il y a quelque temps, dans le Lancashire, un évaporateur inventé et breveté par M. Alfred Chapman.

Cet appareil est représenté sur les figures 71, 72, 73 et 74. L'évaporation s'effectue à basse température dans trois chaudières à vide E, et avec ce résultat inaccoutumé que le liquide concentré se gélatinise en quittant la troisième chau-

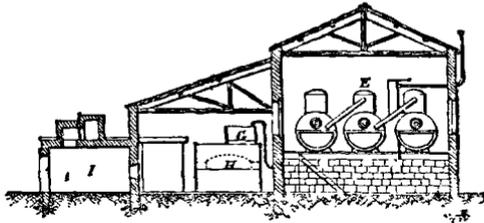


FIG. 71.

dière à vide, au lieu de prendre la forme ordinaire des produits concentrés des autres évaporateurs. On dit que cet évaporateur donne un produit excellent, avec une grande économie de main-d'œuvre et d'eau, et sans qu'aucun liquide sale sorte des bâtiments. Des observations prolongées pendant plus de trois mois ont prouvé qu'il évapore 22 kilo-

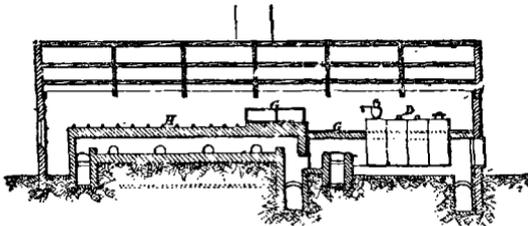


FIG. 72.

grammes d'eau du liquide résiduel, par kilogramme de houille employée sous la chaudière; mais son installation est très coûteuse.

Le liquide résiduel est envoyé dans le réservoir A, d'où il

est tiré par la pompe à vapeur B qui le refoule, à travers le réchauffeur d'alimentation C, dans la chaudière D, qui re-

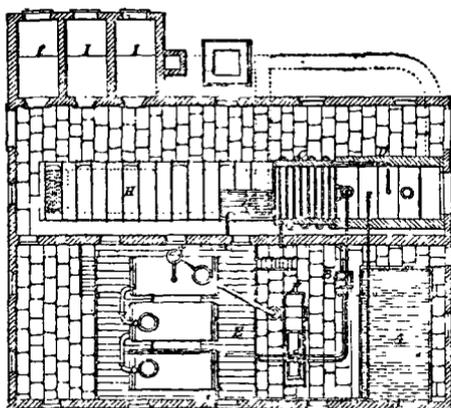


FIG. 73

çoit la chaleur du four d'incinération H et, en cas de besoin, d'un foyer auxiliaire représenté sur le plan au-dessous du

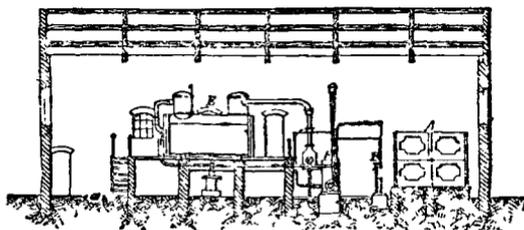


FIG. 74.

réchauffeur de liquide d'alimentation. La vapeur produite en D est reçue par la première chaudière à vide, en E, et en chauffe le contenu, pendant que les produits de l'évaporation

passent dans les tubes de la seconde chaudière ; celle-ci, à son tour, envoie ses produits d'évaporation à la troisième, d'où ils vont au condenseur de la pompe à vide F. La chaleur du four H est ainsi utilisée pour l'incinération, sur sa sole, des produits de la concentration du liquide, pour chauffer le liquide envoyé dans les tubes du réchauffeur, et pour transformer en vapeur le liquide lui-même dans la chaudière ; finalement cette vapeur fait fonctionner la pompe et la machine à produire le vide, et produit l'évaporation dans les trois chaudières E, à chauffer dans le vide. Un avantage de cet appareil consiste à évaporer le liquide à l'abri du contact des gaz du four.

Évaporation par effet multiple. — Des méthodes d'évaporation, basées sur l'idéal d'une utilisation complète de la chaleur dépensée sur les liquides à concentrer, ont pris beaucoup d'extension dans ces dernières années. Le principe de ces méthodes est celui des « effets multiples », qui peut s'expliquer brièvement comme suit : Un liquide est converti en vapeur dans les conditions ordinaires de l'ébullition, en ayant à vaincre la pression de l'atmosphère sur sa surface. La quantité de chaleur nécessaire à la vaporisation, comme aussi la température de l'ébullition, seront moindres à mesure que la pression à vaincre diminuera. D'autre part, la vapeur qui se produit constamment emporte avec elle une quantité de chaleur qui est sa chaleur de condition ou chaleur latente. Elle abandonne cette chaleur à tout corps plus froid qu'elle (à une nouvelle quantité du même liquide par exemple, avec lequel on la met en contact direct ou indirect ; si la quantité de ce dernier est relativement petite, elle en élèvera la température à peu près jusqu'à celle de l'ébullition du premier liquide). Si maintenant la pression (atmosphérique) sur la surface de ce dernier est légèrement réduite, par un moyen quelconque, il se mettra à bouillir.

La vapeur qu'il produit pourra être utilisée pour faire bouillir une troisième quantité du liquide, sous une pression encore plus réduite.

Les effets successifs, dans une évaporation économique, consistent donc dans l'utilisation de la chaleur latente d'une vapeur dégagée d'un liquide sous une certaine pression (telle que celle de l'atmosphère) pour vaporiser une nouvelle quantité du liquide sous une pression maintenue, par des moyens mécaniques, au-dessous de la première. Dans certaines méthodes, la vapeur accomplit sa tâche dans les effets successifs, en passant dans des systèmes de tubes avec lesquels le liquide à chauffer est en contact extérieurement. Dans le système Yaryan, par contre, la disposition est inverse. Le liquide à évaporer traverse les systèmes de tubes, qui sont chauffés extérieurement par les vapeurs. A l'extrémité de chaque effet, le liquide est obligé de frapper, dans une chambre spéciale, sur un disque : on obtient de cette manière une séparation complète du liquide et de la vapeur, et chacun d'eux passe alors à l'effet suivant, le premier par le système de tubes, la seconde par la chambre qui contient ces tubes. L'écoulement du liquide est maintenu par une pompe foulante, et la réduction de pression par une pompe à vide convenablement disposée. Ce système diffère de celui décrit à la page 298, en ce que l'évaporation est continue, les liquides dilués entrant dans l'appareil, comme les liquides très concentrés en sortent, en courant ininterrompu. La vitesse de l'écoulement est telle que l'évaporation des liquides caustiques provenant du lessivage du bois, de 8 ou 10° à 80° Tw. (5,4 ou 6,7 à 44, 2° B.), dans un quadruple effet, demande seulement quelques minutes. A ce dernier degré de concentration, le liquide est en état de subir l'incinération, qui s'effectue aussi d'une manière continue, au moyen d'un four tournant, comme celui de J.-W. Hammond, de la maison S.-D. Waren et C°. On a reconnu, en outre,

que l'excès de chaleur provenant de cette opération suffit pour l'évaporation ¹.

Quelle que soit la méthode d'évaporation ou de concentration du liquide, le traitement final dans les fours se ressemble beaucoup dans tous les cas. On peut considérer les fours représentés figures 69 et 70, comme types de la forme ordinaire. Le liquide concentré est versé sur l'une des soles *b*, où les dernières portions d'eau sont éliminées par la chaleur des foyers *a*, et la masse résiduelle est brûlée jusqu'à ce que toute la matière organique contenue dans les liquides soit carbonisée et la soude convertie en carbonate de soude. Cela dure environ quatre heures, suivant le degré de concentration du liquide versé dans les fours. L'introduction de ce liquide doit se faire avec beaucoup de soin, car il se produit quelquefois des explosions, par suite du dégagement subit de la vapeur sur le liquide qui vient au contact des soles chaudes. On doit laisser la charge dans le four jusqu'à ce qu'elle soit entièrement carbonisée et que toutes les matières volatiles s'en soient dégagées, autrement il pourrait se dégager des odeurs incommodes pendant l'exposition à l'air de la masse encore brûlante. L'évaporateur de Røeckner est pourvu d'une chambre spéciale dans laquelle on tire la charge (*J. fig. 67*).

La composition de la soude récupérée varie avec la nature des liquides dont elle provient et, comme nous l'avons déjà indiqué, avec la forme d'évaporateur employé. Elle consiste essentiellement en carbonate de soude, avec une certaine quantité de silicate de soude, si le produit récupéré provient de liquides dans lesquels on a lessivé de la paille ou de l'alfa, en chlorure de sodium, sulfate de soude, sulfite de soude, sulfure de sodium, et d'autres composés de soufre, le reste

¹ Griffin et Little donnent une description complète de ces méthodes, (*loc. cit.*, pp. 165 à 170). L'étudiant peut aussi consulter un traité de J. Foster, *Evaporation by the Multiple System* (London : Simpkin, Marshall, and Co, 1890).

se composant de carbone et d'impuretés insolubles. La quantité de soude varie de 33 à 43 0/0 (Na²O). L'analyse suivante donnera une idée de la composition d'une soude récupérée :

Carbonate de sodium ¹	72,33	≈ 42,306
Hydrate de sodium.....	1,93	≈ 1,497
Chlorure de sodium.....	8,30	—————
Sulfate de sodium.....	3,95	43,803
Sulfite de sodium.....	0,63	
Silice.....	7,09	
Carbone.....	4,70	
Oxydes de fer et d'aluminium.	0,50	
Autres éléments (par diff.)...	0,57	
	<hr/>	
	100,00	

Toute la soude présente à l'état de composés de soufre n'est pas perdue ; elle se trouve en grande partie sous forme de sulfite de sodium, dont l'opération de la caustification convertit la majeure partie en soude caustique.

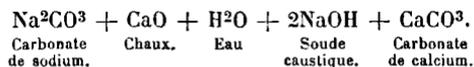
Une certaine quantité de soude est emportée, tant mécaniquement que par volatilisation, dans le carneau qui conduit à la cheminée. Elle s'y accumule et peut, de temps en temps, être retirée sous forme de fine poussière. Elle contient, en outre du carbonate de soude, beaucoup de sulfate et de chlorure. Dans deux échantillons différents examinés par les auteurs, les quantités de soude (Na²O) présentes ont été 23,0 et 27,4 0/0.

Caustification. — L'opération suivante consiste à convertir en soude caustique le carbonate de sodium de la soude récupérée.

Cette opération est connue sous le nom de « caustification » et consiste à chauffer une solution de cette soude avec de la

1. Une certaine quantité de potasse provenant des éléments minéraux de l'alfa et de la paille se trouve toujours dans la soude récupérée.

chaux. La décomposition qui a lieu est représentée par l'équation suivante :



Il convient de se rappeler que cette réaction est réversible et que la soude caustique attaquera le carbonate de calcium dans certaines conditions de concentration et de température pour reformer du carbonate de sodium et de la chaux. De là résultent des limites de décomposition, qui ont été déterminées par G. Lunge, comme suit :

O/O Na ₂ CO ₃ dans le liquide.	Poids sp. avant la caustification.	O/O de soude caustifiée.
2.....	1,022.....	99,4
5.....	1,052.....	99,0
10.....	1,107.....	97,2
12.....	1,127.....	96,8
14.....	1,150.....	94,5
16.....	—.....	93,7
20.....	—.....	90,7

On devrait dissoudre la soude récupérée dans des récipients séparés. La meilleure forme d'appareil est peut-être une série de réservoirs de lixiviation, comme ceux employés pour dissoudre l'alcali de la soude brute. On peut, en l'employant, effectuer un épuisement presque parfait de la masse, avec un minimum de main-d'œuvre. On fait quelquefois, pour cet usage, des récipients spéciaux pourvus d'agitateurs mécaniques.

Il est essentiel de dissoudre la soude récupérée à une température élevée, car autrement une partie de la soude présente à l'état de silicate de soude serait perdue, ce dernier sel, difficilement soluble, ayant besoin d'être chauffé avec de l'eau pendant assez longtemps. L'appareil employé, quelle qu'en soit la forme, doit être disposé de façon qu'après

en avoir décanté le liquide concentré, on puisse traiter de nouveau le résidu insoluble par l'eau. Dans le cas des cuves mentionnées ci-dessus, cette opération devient continue, de l'eau pure entrant à une extrémité, tandis que du liquide concentré sort par l'autre. Si l'on se sert d'autres formes d'appareil, on peut, après avoir laissé déposer le liquide, le décanter au moyen d'un tuyau passant par le fond où le côté du récipient, près du fond, et composé de deux parties, une longue et une courte. La partie courte est fixe, et est reliée à la partie longue au moyen d'un joint coudé mobile, permettant de l'incliner. Quand le liquide s'est déposé suffisamment, on abaisse l'extrémité mobile au-dessous de la surface, et l'écoulement a lieu par le tuyau. On descend ce dernier peu à peu, à mesure que la surface du liquide s'abaisse. On peut, de cette façon, décanter le liquide clarifié, sans troubler le résidu déposé au fond. L'extrémité ouverte du tuyau est ordinairement couverte d'une grosse toile métallique, pour retenir les impuretés insolubles. Avec de la soude récupérée que l'on a convenablement calcinée, la solution doit être claire et presque incolore. Si elle est tant soit peu brune, et si elle a une odeur empyreumatique, cela indique une calcination imparfaite. Ce qui reste dans les récipients de dissolution se compose principalement de matière charbonneuse, avec de la soude, de la matière insoluble, etc.

Le liquide est alors en état d'être caustifié. Cela peut se faire dans un récipient séparé; mais il est d'usage, dans beaucoup d'usines, d'exécuter cette opération dans le récipient qui a servi à dissoudre la soude. On peut réaliser une bonne forme de caustificateur, avec un vieux lessiveur, en forme d'œuf, que l'on coupe en deux suivant sa longueur.

La chaudière doit être pourvue d'au moins deux tuyaux de vapeur verticaux, aboutissant, près du fond, à un tube horizontal percé de nombreux trous. Les tuyaux verticaux de vapeur doivent être munis d'injecteurs, au moyen desquels

on introduit de l'air que la vapeur refoule par les trous du tube horizontal. Le double objet du courant d'air est d'agiter parfaitement le liquide et d'oxyder tout le sulfure de sodium contenu dans la soude récupérée. Avant la caustification il faut réduire la concentration du liquide à 20 ou 23° Tw. (13 à 16° B.), ce qui peut se faire avec l'eau de lavage du résidu de la soude récupérée, ou l'eau qui a servi à laver subséquentement les boues de chaux.

Ce degré de concentration ne doit jamais être dépassé, sans quoi la conversion en soude caustique serait imparfaite. Cela tient à ce que les solutions concentrées de soude caustique réagissent sur le carbonate de calcium, en formant du carbonate de sodium et de l'hydrate de calcium, par une réaction inverse de celle indiquée dans l'équation ci-dessus. Si les liquides sont très chargés de carbonate de soude, et comparativement exempts de sulfate, il ne faut pas les caustifier beaucoup au-dessus de 20° Tw. (13° B.), s'ils contiennent beaucoup de sulfate et conséquemment moins de carbonate, on peut adopter en toute sécurité une concentration plus élevée.

Le récipient de caustification doit être pourvu d'une cage ou d'un panier solides, en fer, dans lesquels on met la chaux, et qui doivent être solidement assujettis au récipient. Cette cage ou ce panier doivent plonger dans le liquide.

Après avoir convenablement dilué ce dernier, on le chauffe au moyen des tuyaux de vapeur, et l'on met la chaux dans sa cage. On doit l'employer en morceaux. Dès que le liquide atteint le point d'ébullition, la réaction progresse rapidement et la chaux disparaît peu à peu ; il faut en ajouter de nouveaux morceaux si cela est nécessaire. Si le liquide est suffisamment échauffé, la caustification est complète au bout de deux ou trois heures. Le liquide doit être essayé de temps en temps, et l'est ordinairement par un ouvrier qui en prélève un échantillon et, après avoir laissé le carbonate de calcium se déposer, verse une partie du liquide clarifié

dans un vase en verre. Il ajoute ensuite un excès d'acide sulfurique ou hydrochlorique. S'il se produit une effervescence, due à un dégagement d'acide carbonique, l'ouvrier sait que la caustification n'est pas complète et qu'il faut, par conséquent, continuer à chauffer. Il est difficile, à moins d'une dépense excessive de temps et de vapeur, de caustifier toute la soude ; mais la caustification doit être assez parfaite pour qu'il ne se produise, à l'essai, qu'une très légère effervescence. Il est très facile de caustifier jusqu'à 95 0/0 de la soude, ou même plus (Voir p. 304). On ne peut déterminer exactement la quantité convertie qu'au moyen d'une analyse soignée du liquide.

La quantité de chaux employée dépasse généralement un peu la quantité théorique ; 106 parties de carbonate de sodium ($\text{Na}^2 \text{CO}^3$) exigent 56 parties de chaux (CaO) ; mais il est nécessaire d'en ajouter environ 60 parties. Une très bonne manière d'opérer consiste à exécuter deux où même trois caustifications dans le même récipient, sans le nettoyer ou en retirer le carbonate de calcium, mais en se servant d'un grand excès de chaux lors de la première opération. Quand la caustification est complète, on laisse déposer le carbonate de calcium et l'excès de chaux, et l'on décante le liquide clair au moyen d'un dispositif comme celui déjà décrit à propos de la dissolution de la soude. On introduit ensuite de la solution non caustifiée, et l'on chauffe toute la masse pendant quelque temps, jusqu'à ce que l'excès de chaux converti en carbonate. On ajoute ensuite de nouvelle chaux si cela est nécessaire, jusqu'à ce que la conversion du carbonate de soude soit complète. On laisse ensuite déposer le liquide, et on le décante comme précédemment : on peut répéter cette opération encore une fois.

Le résidu de carbonate de calcium, ou « boue de chaux », comme on l'appelle dans les fabriques de soude, est ensuite lavé une fois ou deux ; pour cela on le mélange avec de l'eau,

on fait bouillir, on laisse déposer, et l'on décante le liquide clarifié. Si ces liquides sont trop peu concentrés, pour servir au lessivage des fibres, on peut s'en servir pour étendre une solution qui vient d'être préparée avec de la soude récupérée, avant la caustification, ou pour dissoudre la soude.

Il est bon de prendre quelques dispositions pour extraire de la boue de chaux, avant de la jeter ou d'en tirer parti autrement, le plus possible de liquide. Le mieux pour cela est de jeter cette boue sur un filtre composé de couches de pierres, de scories et de sable, au-dessus desquels on met des plaques de fer perforées. Le filtre communique avec une pompe à vide. On obtient ainsi un égouttage très parfait, et la boue forme une masse dure sur la surface du filtre, d'où on peut l'enlever facilement avec des bèches. Sous cette forme, la boue ne contient plus que 50 à 60 0/0 d'eau. Si elle a été convenablement lavée, elle ne doit contenir dans cet état que 2 0/0, environ, d'alcali (Na^2O). On peut même réduire cette quantité en opérant avec soin.

On ne saurait trop insister sur l'importance d'un lavage complet de la boue. Si l'on ne dispose pas de moyens convenables pour l'égouttage, il faut opérer un lavage plus parfait. La boue de chaux se compose principalement de carbonate de chaux, avec du silicate, de la chaux libre, etc. L'analyse suivante est celle d'une boue obtenue en caustifiant de la soude récupérée provenant de liquides dans lesquels on avait lessivé de l'alfa et de la paille :

Carbonate de calcium.....	40,02
Hydrate de calcium.....	5,13
Silice.....	4,01
Hydrate de sodium.....	2,13
Oxyde de fer et alumine.....	0,30
Eau.....	48,10
Autres éléments.....	0,31
	<hr/>
	100,00

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, les liquides contiennent une certaine quantité de soude à l'état de sulfure de sodium et d'autres composés de soufre. La présence du premier, s'il existait en grandes quantités, aurait des inconvénients, parce que ce sulfure peut ternir les fibres dans les liquides qui le contiennent. Il est donc préférable de s'en débarrasser. C'est ce que l'on peut faire d'une manière convenable en insufflant de l'air dans les liquides pendant la caustification : cet air a pour effet d'oxyder le sulfure et de le transformer en sulfate desoude, forme sous laquelle il n'est plus nuisible.

On peut naturellement insuffler l'air dans le liquide au moyen d'une pompe ; mais le moyen le plus économique consiste à adapter au tuyau de vapeur un injecteur construit sur le principe de ceux qui servent à l'alimentation des chaudières et à d'autres usages. On refoule par ce moyen un fort courant d'air qui, arrivant avec la vapeur au fond du liquide, le traverse en nombreux petits jets.

Si la quantité de sulfure présente est très considérable, il peut être nécessaire de prolonger l'oxydation au-delà du terme nécessaire à une caustification complète.

Dans beaucoup d'usines, on opère la caustification dans des récipients pourvus d'agitateurs mécaniques. Ces appareils, plus coûteux que celui, fort simple, dont nous avons donné la description, ne possèdent pas d'avantages particuliers. L'emploi de caustificateurs dépourvus de moyens d'agitation mécanique ou par l'air, fait perdre énormément de main-d'œuvre, de temps, de vapeur et de soude. La boue de chaux se dépose au fond à l'état de masse dure, d'une manipulation très difficile.

CHAPITRE XIII.

ESSAI DES PAPIERS.

Il existe deux points de vue auxquels on peut essayer un papier : 1° celui de ses propriétés physiques ou mécaniques ; 2° celui de sa composition matérielle. C'est conformément à cette division que nous considérerons ce sujet.

1° Les fabricants anglais exécutent rarement des mesures quantitatives de résistance à la rupture et au déchirement. En Allemagne, au contraire, ce sujet a été étudié très à fond, conjointement aux travaux de l'Institut royal d'essais techniques, à Berlin, dont une division a été organisée exclusivement pour l'essai des papiers, grâce à l'intervention et à l'influence du professeur Sell et de C. Hoffmann. Beaucoup de praticiens et de commerçants de ce pays reconnaissent que les résultats des essais procurent des indications certaines au sujet de la qualité des papiers. Il importe donc de donner un aperçu de la méthode employée.

La détermination de l'effort ou du poids qu'un papier est capable de supporter est une mesure bien évidente de la résistance de ce papier. Les fabricants de papiers font quelquefois des observations sur l'effort limite ou poids de rupture, mais la méthode et l'appareil employés sont ordinairement très imparfaits. Le moyen le plus simple consiste à pincer le papier, — une bande de longueur et largeur fixes, arbitrairement choisies, à une extrémité, la pince étant solidement maintenue par un support fixe, à fixer l'autre extré-

mité, au moyen d'une pince semblable, à un plateau ordinaire de balance, et à suspendre le tout verticalement. On met des poids dans le plateau jusqu'à ce qu'ils déterminent la fracture de la bande. Il n'est guère nécessaire de faire remarquer que les erreurs d'expérience sont très grandes avec une telle méthode : on a même reconnu qu'elles ne sont pas sans importance avec l'appareil perfectionné que nous allons décrire ; mais on est arrivé à en déterminer la valeur, à la suite de recherches très approfondies basées sur la « loi des erreurs » et un opérateur soigneux peut, par conséquent, obtenir des résultats dignes de confiance. L'appareil en question est la machine Hartig-Reusch¹, dont les figures 75 et 76 donnent l'élévation en coupe et le plan.

On en saisira facilement le principe à l'inspection du diagramme figure 77, qui en représente les parties principales. La bande de papier est tenue horizontalement par les pinces *a* et *b*, dont la première est maintenue par le support fixe A, et la seconde par le charriot mobile B. Ce dernier est relié, par un anneau, au ressort spiral F, qui, à son tour, est relié de même à la vis que la roue D fait tourner. Si donc on fait tourner cette roue, on peut tendre le ressort et communiquer un effort correspondant au papier par l'intermédiaire de B et de *b*. Sous cet effort, le papier subit un certain allongement et le charriot se meut, en conséquence, de droite à gauche. On continue à tourner la vis et à tendre le spiral jusqu'à ce que le papier se brise. A ce point on a besoin de déterminer : 1° l'allongement du spiral qui est la mesure de l'effort de rupture ; et 2° la distance parcourue par le charriot dans son mouvement, c'est-à-dire l'allongement du papier. Ces deux effets sont communiqués au crayon C, le dernier directement, puisque le porte-crayon est réuni à B par une connexion rigide, le premier par l'intermédiaire de la tige I,

1. Le *Civil Engineer* de 1879 a donné une description complète de cette machine.

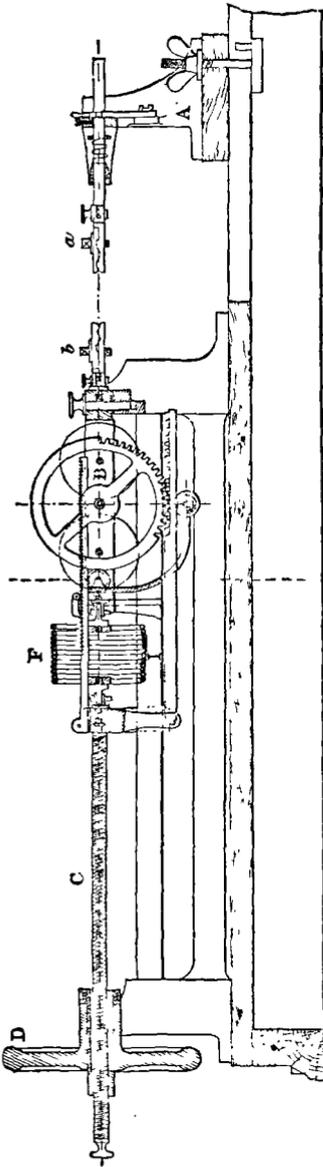


FIG. 77.

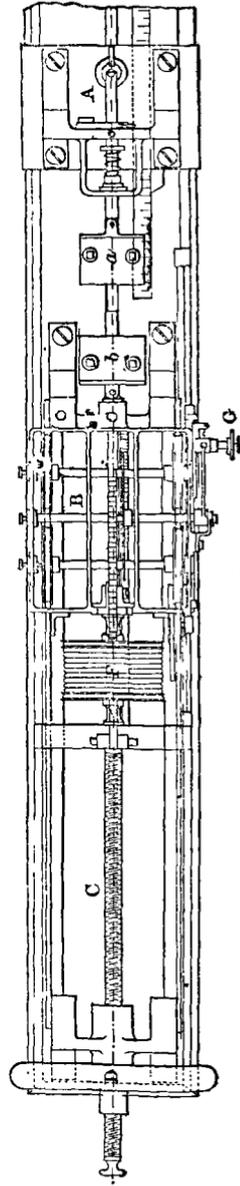
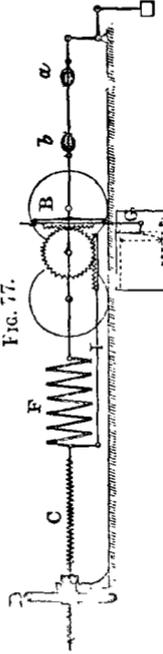


FIG. 75 et FIG. 76.

dont un dispositif spécial convertit le mouvement horizontal du crayon en mouvement vertical. Le crayon trace en conséquence une courbe dont les ordonnées représentent les efforts, et les abscisses les allongements du papier produits par ces efforts.

L'échelle que l'on voit sur la figure 76 indique la position exacte de la pince A.

Les valeurs pour le ressort spiral — c'est-à-dire la flexion pour une charge donnée — ayant été déterminées par des observations préalables dans un appareil spécial, la courbe obtenue donne en même temps une mesure et une trace permanente des facteurs cardinaux constitués par l'effort de rupture et l'élasticité. Comme tous les autres instruments de ce genre, l'appareil enregistreur donne lieu à certaines erreurs qui cependant, par une étude attentive et des modifications en raison des résultats de l'expérience, ont été réduites au minimum. Néanmoins le Dr Martens directeur de l'Institut royal de Charlottenbourg, a récemment adopté un instrument plus simple, tout à fait semblable en principe, mais basé sur une lecture directe des deux mouvements, lecture dans laquelle ces erreurs ne peuvent naturellement se manifester. L'instrument enregistreur est cependant le plus instructif pour l'élève, et c'est ce qui nous a engagés à le décrire de préférence ici, d'autant plus qu'il ne comporte pas de différence dans ses parties essentielles.

Les personnes qui désirent poursuivre l'étude de ce sujet, et entrer dans les détails très intéressants des recherches auxquelles il a donné lieu, peuvent se reporter aux mémoires publiés par l'Institut pour 1883. Le comité constitué par la Society of Arts pour l'étude de la « détérioration du papier » a fait un résumé utile de ces mémoires, et l'a publié dans son rapport à ce sujet ¹.

1. *Journ. Soc. Art.*, 1898.

Quand on essaie la résistance des papiers au moyen de cette machine ou d'autres semblables, il est important d'observer l'état hygrométrique de l'atmosphère au moment où se font les essais; on a trouvé, en effet, qu'il exerce une influence considérable sur les résultats, un papier étant d'autant plus fragile que l'atmosphère est plus humide.

Les résultats des expériences s'expriment dans les termes suivants : L'allongement est donné directement en centièmes de la longueur primitive, pour laquelle on prend uniformément 180 millimètres, dimension adoptée après de laborieuses recherches, comme réduisant au minimum les erreurs d'expérience; en d'autres termes, comme donnant une valeur moyenne avec le minimum de variation. On est arrivé à trouver, pour l'effort de rupture, une ingénieuse expression, celle de la longueur du papier qui, suspendu verticalement, avec une de ses extrémités pendant librement tandis que l'autre est fixe, déterminerait la rupture à l'extrémité fixe. Comme l'effort de rupture est susceptible de varier avec l'épaisseur, les nombres obtenus en unités de force ou poids, pour des bandes de largeur constante, aurait besoin d'être corrigés pour pouvoir devenir exactement comparables entre eux. En substituant une expression en valeur du papier lui-même — étant donné qu'un papier d'épaisseur plus grande et dont la rupture nécessite conséquemment une force proportionnellement plus grande, a, par unité de surface, un poids qui augmente dans la même proportion — tous les nombres relatifs aux efforts de rupture deviennent strictement comparables entre eux. Ce moyen permet aussi de négliger la question de largeur.

Un autre essai mécanique, constituant une partie du plan de recherches, est la résistance du papier au froissement. Cette épreuve est tout à fait empirique, comme la courte description qui suit le montrera : un morceau de papier, d'environ 15×15 centimètres, est saisi entre le pouce et

l'index de chaque main, à une distance de 8 à 10 centimètres et chiffonné au moyen de plissures successives dans deux sens à angle droit. On le frotte ensuite sur lui-même, entre les pouces, un nombre de fois donné (sept est le nombre choisi), et on le présente à la lumière. Si l'on n'y voit pas de trous, on froisse le papier de nouveau. Le nombre de fois qu'il est nécessaire de répéter le froissement jusqu'à l'apparition des trous est la mesure de la résistance. On a observé dans les résultats de cette épreuve une assez grande régularité pour qu'elle puisse servir de base à une classification des papiers au point de vue de leur résistance à ce genre de désagrégation ; on les divise comme suit en sept groupes, en commençant par le plus inférieur :

Extrêmement faible... 0	Modérément résistant. 4
Très faible..... 1	Résistant..... 5
Faible..... 2	Très résistant..... 6
Moyennement résistant 3	Extrêmement résistant. 7

On ne saurait exposer plus clairement la classification des papiers basée sur les résultats de ces essais que le fait le tableau suivant, d'après lequel on enregistre officiellement ces résultats :

<i>Classe.....</i>	1	2	3	4	5	6
a. Longueur moyenne de rupture (en mètres), non inférieure à	6000	5000	4000	3000	2000	1000
b. Allongement moyen (0'0) à la rupture non inférieure à	4,5	4	3	2,5	2	1,5
c. Résistance au froissement	6	6	5	4	3	1

Cette classification est basée sur les résultats de plusieurs centaines d'observations. Il est intéressant de noter les différences observées dans les nombres pour *a* et *b*, suivant le

sens dans lequel le papier est coupé pour l'essai, c'est-à-dire dans le sens de sa marche sur la machine à papier, ou dans le sens perpendiculaire, c'est-à-dire en travers de la feuille continue. On peut considérer comme rapport moyen des longueurs de rupture (efforts) 1 : 1,6, le papier est donc de 40 0/0 plus faible¹, environ, en travers de la feuille continue ; par contre, l'allongement pour un effort donné est à peu près double.

On peut signaler que la résistance à des efforts appliqués comme ils le sont sur la machine à essayer les papiers, n'est pas une mesure parfaite de la résistance que présente un papier en service réel. C'est ainsi que la machine ne donne pas la valeur complète de l'influence des longueurs de fibres, qui constitue un facteur important de la résistance au cisaillement ou au déchirement. L'expert en papiers mesure approximativement cette qualité en déchirant la feuille dans les deux sens, en notant l'aspect de la déchirure, et la force qu'il emploie pour la produire.

Il est également intéressant de noter l'influence de l'opération du satinage (p. 277) sur la qualité du papier, telle qu'elle est déterminée par ces essais.

Nous devons premièrement tenir compte de l'influence du traitement sur la substance du papier elle-même. La réduction moyenne d'épaisseur est de 23 0/0. D'autre part, la réduction de poids, calculé par unité de surface (mètre carré) est de 6,7 0/0, d'où nous pouvons conclure qu'il se produit, dans l'opération, un accroissement de surface, par aplatissement. Ces quantités, mais plus particulièrement la dernière, varient sans doute avec les diverses méthodes de satinage et les matières qui composent le papier.

Les longueurs (efforts de rupture) présentent un accroisse-

1. En donnant les résultats, on indique la moyenne des nombres obtenus dans les deux sens.

ment moyen d'environ 8 0/0 ; mais, par contre, l'allongement diminue de 6 0/0.

On peut voir, dans le livre intitulé *Paper*, par Richard Parkinson, une discussion intéressante de la question des résistances relatives des papiers à la machine et à la main.

On peut déterminer l'épaisseur d'un papier au moyen d'un micromètre ordinaire, comme celui représenté figure 78.

On place le papier dans les mâchoires de l'instrument, et l'on fait avancer la vis jusqu'à ce qu'elle touche le papier. On lit alors l'épaisseur sur



FIG. 78.

l'échelle. On vend d'autres formes d'appareils pour le même usage. En déterminant l'épaisseur d'un papier, il est nécessaire de prendre la moyenne d'une série d'observations à différents points de la feuille, car l'épaisseur peut varier un peu.

Le produit obtenu en multipliant la surface par l'épaisseur détermine le volume ou la dimension cubique de la substance du papier ; or, le poids de l'unité de volume étant le poids spécifique, il est facile d'en déduire cette constante. Par l'expression courante de « volume spécifique », on entend l'inverse du poids spécifique, c'est-à-dire le volume par unité de poids. Dans toute usine, il importe de se rappeler les nombres qui expriment cette qualité.

Papiers spéciaux. — Les papiers employés en raison de quelque propriété spéciale sont particulièrement essayés au point de vue de cette propriété. C'est ainsi que les papiers buvards sont essayés pour leur aptitude relative à absorber et transmettre les fluides. On coupe des bandes du papier, de longueur constante et égale, et on les suspend verticalement. On en introduit ensuite les extrémités inférieures dans un

vase contenant de l'eau, et l'on note le temps que l'eau met à s'élever d'une hauteur constante, on note aussi la hauteur extrême à laquelle l'eau s'élève par transmission capillaire.

Détermination de la composition des papiers. — 2° L'analyse d'un papier se divise naturellement en deux parties : a) La détermination de la nature de la matière fibreuse dont il se compose ; et b) l'identification des matières adventives telles que la colle et la charge.

a) Cette partie se divise à son tour en deux séries d'observations — microscopiques et chimiques.

On fait tremper pendant assez longtemps, ou l'on fait bouillir pendant peu de temps un fragment de papier dans une solution alcaline étendue, on le désagrège ensuite avec soin au moyen d'une paire d'aiguilles, et l'on en met des fragments sur une lamelle de verre, avec une goutte de glycérine étendue d'eau. On les recouvre ensuite d'une autre lamelle de verre, sur laquelle on appuie légèrement de manière à étaler les fibres en couche mince.

Les caractères microscopiques des différentes fibres ont été déjà décrits, il suffit donc maintenant de résumer les caractéristiques principales des fibres les plus importantes.

Coton. — Fibres en forme de rubans plats, fréquemment tordues sur elles-mêmes. Les extrémités semblent généralement formées de lames. Ces fibres sont fréquemment couvertes de nombreuses marques fines (Voir le frontispice).

Lin. — Fibres cylindriques, semblables à la fibre corticale typique (Voir fig. 6). Les extrémités se terminent fréquemment en nombreuses fibrilles (Voir le frontispice).

Alfa. — La pâte d'alfa se compose d'un assemblage de fibres corticales et de cellules épidermiques. Ces cellules dentelées sont, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, caractéristiques de l'alfa, de la paille et de fibres semblables. Il existe certaines différences entre celles d'alfa et de paille, et

même entre les différentes espèces de paille, ce qui permet à l'observateur au microscope d'identifier leur source. Le caractère principal de la pâte d'alfa est la présence de nombreux poils fins qui couvrent la surface intérieure de la feuille (*e*, *fig.* 10), et dont quelques-uns ne manquent pas de résister aux opérations du lessivage et du défilage, bien que la majeure partie d'entre eux passe à travers la toile métallique des tambours laveurs de défileuses. On peut considérer la présence de ces poils comme une preuve concluante de la présence de l'alfa.

Paille. — Par ses caractères microscopiques, la pâte de paille ressemble beaucoup à celle de l'alfa; elle est cependant dépourvue des poils mentionnés ci-dessus. Par contre, on trouve toujours, dans le papier de paille, de nombreuses cellules plates et ovales (*b*, *fig.* 13). Il convient toutefois de faire observer que la pâte de bambou et d'autres semblables contiennent aussi ces cellules.

Bois (chimique). — Fibres plates rubannées, présentant des extrémités non brisées (Voir les photographies du frontispice). La présence des vaisseaux creusés de cavités (frontispice et *a*, *fig.* 15) caractérise éminemment une pâte préparée avec du bois de pin. Les fibres d'autres bois ne sont pas suffisamment caractérisées. Elles ressemblent beaucoup à celles du bois de pin, avec cette différence que les vaisseaux à cavités sont absents.

Bois (mécanique). — On peut reconnaître la pâte mécanique de bois à la configuration particulière des extrémités déchirées des fibres, et à ce que ces dernières, rarement séparées, sont généralement plus ou moins agglomérées (Voir le frontispice). Naturellement une pâte de pin montre les vaisseaux creusés de cavités que nous avons mentionnés plus haut. Ils sont ordinairement plus distincts que dans la pâte de bois chimique. On rencontre parfois des fragments réunis à des parties des rayons médullaires.

On donne une très grande certitude à l'identification de la lignocellulose en colorant l'échantillon avec une couleur basique d'aniline, ou avec le réactif phloroglucol (p. 103), ou encore avec une solution d'un sel d'aniline ou de diméthylparaphénylène diamine.

L'examen microscopique d'un papier est une opération d'une très grande difficulté et demande beaucoup de pratique. Il est recommandé à l'élève de faire, pour lui-même, une étude très approfondie des caractères microscopiques de pâtes obtenues de spécimens authentiques.

On peut obtenir une mesure assez exacte de la proportion relative des différentes fibres présentes dans un papier, au moyen d'un examen microscopique fait avec soin.

Vétilart ¹ a été le premier à soutenir qu'une détermination quantitative est possible, dans des conditions d'exactitude assez satisfaisantes.

Le degré de précision que l'on peut atteindre dépend : 1° du genre de mélange soumis à l'examen, et 2° de l'expérience de l'observateur.

En examinant un papier sous le microscope, on doit observer si les fibres apparaissent à l'état de fragments, ou si elles se composent de cellules entières (de liber) dont on aperçoit les extrémités en pointes.

En raison de la grande longueur de leurs fibres ultimes le coton et le lin donnent, quand ils sont raffinés, des fragments montrant à quel endroit la fracture s'est produite. D'après l'aspect de cette fracture, il est possible de vérifier si l'opération du raffinage a été convenablement conduite. Si les lames du cylindre étaient trop tranchantes, ou si on les a abaissées trop rapidement sur la platine, les fractures apparaîtront sous forme de coupes nettes, tandis que, si l'opération a été convenablement conduite, la fracture sem-

1. *Études sur les fibres végétales textiles*. Paris, 1876 (Firmin Didot).

blera produite par déchirement et arrachement. L'importance de ce fait, au point de vue de la résistance du papier terminé, est considérable.

L'alfa, la paille et le bois, dont les fibres ultimes n'excèdent pas 1 à 2 millimètres, devraient, dans la majorité des cas, se présenter à l'état de fibres corticales complètes, avec leurs deux extrémités en pointe; le raffinage, quand il est convenablement conduit, devant se borner à la séparation de ces fibres ultimes.

b) Pour l'identification chimique des fibres dans les papiers d'écriture et d'impression, les réactions les plus utiles sont celles que l'on obtient avec une solution de sulfate d'aniline. Les fibres (celluloses) des groupes du chiffon et du bois ne donnent pas de réaction, mais les celluloses de paille et d'alfa et la pâte de bois mécanique peuvent se reconnaître au moyen de cette solution. Les auteurs ont reconnu que, si l'on traite pendant quelque temps un papier contenant de la paille ou de l'alfa, par une solution à 1 0/0 de sulfate d'aniline à l'ébullition, il se produit une couleur rouge. L'alfa donne cette réaction avec plus d'intensité que la paille. On peut, de cette manière, découvrir avec certitude la présence d'une très petite quantité de ces pâtes. Comme la cellulose d'alfa et de paille donne, par l'ébullition avec l'acide hydrochlorique à 1,06 de poids spécifique, de grandes quantités de furfurol, une détermination de ce corps donne très approximativement la proportion de ces celluloses dans un papier ne contenant, en outre de celles d'alfa et de paille, que des celluloses de lin et de coton. On obtient la proportion en centièmes en multipliant par 8 le nombre qui exprime la quantité de furfurol¹.

Si on traite de la pâte mécanique de bois par une solution de sulfate d'aniline, il se développe, même à froid, une cou-

1. Pour des détails sur l'estimation du furfurol, voir *Cellulose*.

leur jaune foncé. Si l'on examine sous le microscope un papier contenant de la pâte mécanique de bois et ainsi traité, on voit les fragments de bois prendre une couleur foncée, tandis que les autres fibres restent incolores ou peu s'en faut. Il convient cependant de noter que la cellulose obtenue de fibres lignifiées donnera, pour peu que les opérations du lessivage et du blanchiment n'aient pas été poussées assez loin, une coloration jaune plus ou moins intense avec le sulfate d'aniline. On a proposé, pour l'identification de la pâte mécanique de bois, divers autres réactifs, tous basés sur la production d'une couleur avec la lignose. Le plus important de ces réactifs est la solution de la base du goudron de houille, la diméthyl-paraphénylène-diamine, dont les réactions ont été précédemment décrites.

La réaction de la lignose avec le chlore et le sulfite de sodium, déjà mentionnée page 66, peut aussi servir à déceler la pâte mécanique de bois dans un papier. Des pâtes imparfaitement lessivées ou blanchies donnent quelquefois faiblement cette réaction.

Estimation quantitative de la pâte mécanique de bois. — La détermination de la quantité de pâte mécanique de bois présente dans un papier est quelquefois un sujet d'une certaine importance et n'est pas sans présenter quelque difficulté. On peut se faire une idée générale de la quantité présente en observant l'intensité de la couleur jaune produite avec du sulfate d'aniline, ou la vivacité de la réaction magenta au moyen du chlore et du sulfite de sodium. Les réactions colorées de Wurster (Voir plus haut) sont plus prononcées, et les quantités que l'on trouve en se basant sur elles sont généralement acceptées comme donnant une approximation suffisamment exacte. On peut se procurer chez Schuchardt, à Görlitz (Allemagne), des papiers d'épreuve contenant la base de diamine, ainsi qu'une échelle de couleurs correspondant

aux diverses proportions, en centièmes, de lignocellulose. Il est aussi possible de calculer approximativement la proportion de lignocellulose, d'après celle de cellulose contenue dans le spécimen. On peut admettre que la pâte mécanique de bois (pin) contient 60 0/0 de cellulose. Si, donc, un papier que l'on sait contenir une cellulose pure ajoutée à cet élément donne 75 0/0 de cellulose à l'essai ordinaire, on peut admettre qu'il s'y trouve environ 62,5 0/0 de pâte mécanique de bois.

Les auteurs ont proposé, pour estimer la quantité de pâte mécanique de bois présente dans un papier, une méthode basée sur l'absorption de l'iode, en proportions définies, par du bois à l'état de fine division, dans des conditions strictement réglées. Après avoir soigneusement réduit le papier en pâte fine, on le laisse en contact avec une solution normale d'iode dans l'iodure de potassium. Au bout de vingt-quatre heures, on détermine la quantité d'iode libre par titration au moyen du thiosulfate de sodium, et cette quantité d'iode, déduite de celle prise à l'origine, indique la quantité absorbée. Comme cette dernière, dans des conditions strictement comparables, correspond toujours à une quantité définie de pâte mécanique de bois, il est facile de calculer la quantité présente.

Charge, matières collantes, etc. — La détermination de la quantité de charge contenue dans un papier a été déjà décrite (p. 240). On ne peut arriver à l'identification de la matière qu'au moyen d'une analyse chimique faite avec soin. Les principales charges sont le kaolin, le sulfate de calcium artificiel et, dans les papiers couchés dits papiers d'art, le sulfate de barium. La cendre provenant d'un papier qui contient du kaolin est insoluble dans l'acide hydrochlorique dilué, à l'ébullition; celle provenant d'un papier contenant du sulfate de calcium est soluble: la solution dépose en refroidissant de longs cristaux, en forme d'aiguilles, de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20,93 0/0)

et donne, avec le chlorure de barium, un abondant précipité de BaSO_4 (sulfate de barium) insoluble dans les acides; avec de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque, on obtient de cette solution un précipité d'oxalate de calcium. Pour rechercher le sulfate de barium dans la cendre, on la fait fondre avec un mélange de carbonates de sodium et de potassium. On dissout ensuite la masse dans l'eau bouillante.

Il est facile de vérifier la présence de la fécule dans le papier, d'après la manière dont il se comporte en présence d'une solution d'iode. S'il contient de la fécule, il y a production de la couleur bleue, bien connue, du composé d'iode et de fécule. La détermination de la quantité de fécule présente est assez difficile, et les détails de cette opération dépassent un peu le but de cet ouvrage. Elle est basée sur la conversion de la fécule en sucre, que l'on estime au moyen de la solution de Fehling.

Les auteurs ont étudié l'élimination de la fécule par l'action de la salive. L'action amylolytique de cette sécrétion est favorisée par une réaction légèrement alcaline, et une température de 30 à 40° C. On traite le papier par l'eau bouillante et, après refroidissement à 40°, on ajoute un peu de bicarbonate de sodium, jusqu'à réaction faiblement alcaline, puis une petite quantité de salive. On laisse la digestion s'opérer avec cette dernière pendant quatre à cinq heures à 30 ou 40°, puis on lave. La fécule s'estime d'après la perte de poids subie.

On peut reconnaître, de la manière suivante, la nature de la matière avec laquelle un papier est collé :

L'échantillon, coupé en petits fragments, est chauffé pendant quelques minutes avec de l'alcool absolu contenant quelques gouttes d'acide acétique. On laisse refroidir l'alcool et l'on y verse quatre à cinq fois son volume d'eau distillée. S'il se produit un précipité ou un nuage, cela indique que le

papier a été collé avec de la résine. L'alcool dissout la résine qui, étant insoluble dans l'eau, se précipite au moment de la dilution. L'alcool employé peut se préparer avec de l'esprit-de-vin du commerce, dans lequel on immerge quelques morceaux de chaux vive et que l'on distille au bain-marie.

Après l'avoir traité par l'alcool, il faut faire bouillir le papier pendant quelques minutes avec de l'eau; on laisse reposer la solution, puis on la filtre. Au liquide filtré, on ajoute quelques gouttes de solution d'acide tannique et, si le papier a été collé à la gélatine, il se forme un précipité blanc cailleboté.

L'estimation de la quantité de matière collante dans un papier est une opération très compliquée et qui demande, pour être bien conduite, une grande expérience des manipulations chimiques.

Il est préférable de déterminer la quantité de gélatine présente d'après la quantité d'azote mis en liberté par la combustion avec de la soude et de la chaux, on en déduit ensuite, par le calcul, la quantité de gélatine. La gélatine pure contient 18,16 0/0 d'azote (Muntz). La comparaison d'un papier avec un autre, dans le but de vérifier leur degré relatif de collage, s'opère ordinairement d'une manière plus ou moins imparfaite, mais rapide, en humectant les échantillons avec la langue pendant un certain temps, et en observant, le degré de transparence produit, degré naturellement inverse de celui de la « dureté » de collage. Une méthode plus exacte consiste à placer, sur le papier, une goutte d'un mélange d'alcool et d'eau contenant une matière colorante en dissolution, et à déterminer le temps nécessaire à la couleur pour faire son apparition de l'autre côté. On peut, de cette manière, opérer des comparaisons plus dignes de confiance.

Matières colorantes. — Les caractéristiques chimiques des principales matières colorantes ont déjà été décrites. On

obtiendra les pigments minéraux dans la cendre, dans certains cas sans changement chimique (smalts, oxydes de fer, etc.), dans d'autres cas sous la forme de l'élément caractéristique des pigments originaux. C'est ainsi que le bleu de Prusse laisse un résidu d'oxyde de fer, et que les chromates peuvent se « réduire » plus ou moins en oxyde de chrome. Les couleurs du goudron de houille et les teintures solubles se reconnaissent à leurs réactions caractéristiques, au sujet desquelles on peut consulter les traités spéciaux.

CHAPITRE XIII.

ANALYSE CHIMIQUE GÉNÉRALE A L'USAGE DES FABRICANTS DE PAPIER.

Une connaissance des méthodes ordinairement employées pour l'analyse, qualitative et quantitative, des diverses substances chimiques qui se rencontrent dans la fabrication du papier est d'importance considérable. Les bornes de cet ouvrage ne nous permettront pas d'entrer dans tous les détails de manipulation nécessaires; nous renverrons pour eux le lecteur aux traités spéciaux d'analyse: nous lui indiquerons seulement les méthodes.

Chaux. — Outre l'oxyde de calcium actif, elle contient, sous ses formes commerciales, de l'eau et de l'acide carbonique, en combinaison avec la chaux, et des substances insolubles dans les acides et provenant, en partie, de la pierre calcaire originelle, et en partie du charbon employée à sa « cuisson ».

La chaux fournie par les pierres calcaires magnésiennes contient, naturellement, de la magnésie.

Ces faits indiquent les méthodes d'analyse à suivre pour apprécier un échantillon de chaux. On peut estimer conjointement l'eau et l'acide carbonique d'après la perte de poids subie par la chaux quand on la calcine à la chaleur blanche, dans un récipient en platine, jusqu'à ce que le poids reste constant; les impuretés terreuses, telles que le sable, en traitant la chaux par un acide dilué en léger excès, en fil-

trant et en pesant la matière insoluble. Pour déterminer exactement la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la magnésie, il faut suivre la méthode systématique ordinaire de séparation.

Dans la pratique réelle, on a coutume d'estimer la chaux par une méthode volumétrique directe, en ajoutant une solution titrée d'acide oxalique à la chaux préalablement éteinte et amenée à l'état de « lait de chaux ». On emploie la phtaléine phénique comme indicateur. La réaction s'opère dans une bouteille bouchée, que l'on agite vigoureusement de temps en temps. On ajoute la solution d'acide oxalique jusqu'à ce que la couleur rose de la phtaléine soit déchargée.

Soude caustique, carbonate de soude, soude récupérée, etc.

— Ces substances s'évaluent toujours d'après la quantité d'alcali réel (Na^2O) qu'elles contiennent, et que l'on détermine par titrage au moyen d'un liquide acide normal.

Pour l'épreuve de la soude récupérée, il est nécessaire de faire *bouillir* la cendre, finement pulvérisée, avec de l'eau pendant quelque temps ; si on ne le faisait pas, il est probable que la quantité d'alcali estimée serait trop faible, une partie de la soude se trouvant à l'état de silicate difficilement soluble.

Il est quelquefois désirable de déterminer non seulement l'hydrate, mais aussi le carbonate de sodium dans un échantillon d'alcali. A cet effet, on ajoute une solution de chlorure de barium à une solution contenant une quantité connue de la substance à examiner, et l'on amène le mélange à un volume défini. On le filtre ensuite, et l'on titre une partie aliquote du liquide filtré au moyen d'une solution alcaline normale. Le produit filtré ne contient que l'alcali originellement présent à l'état d'hydrate, le carbonate de soude ayant formé, avec le chlorure de barium, du carbonate de barium insoluble et du chlorure de sodium.

Chlorure de chaux en poudre. — La valeur du chlorure de chaux en poudre dépend de la quantité de « chlore utili-

sable » qu'il contient. On détermine cette quantité au moyen d'une solution normale d'acide arsénieux, que l'on prépare en dissolvant de l'acide arsénieux pur (As^2O^3) dans une solution de carbonate de sodium. Pour essayer la poudre, on en prend un peu, soit 5 grammes que l'on broie soigneusement dans un mortier avec une petite quantité d'eau ; on augmente ensuite la quantité de cette dernière, et on laisse déposer les parties les plus grossières pendant quelques secondes. On verse alors le liquide laiteux dans une bouteille graduée ; le résidu est de nouveau broyé avec de l'eau, et les opérations sont répétées jusqu'à ce que toute la poudre soit passée dans la bouteille. On remplit alors celle-ci jusqu'à la marque convenable, on agite avec soin, et l'on prend aussi rapidement que possible une partie aliquote du liquide. Il est nécessaire de prendre à la fois les parties solubles et insolubles, afin d'obtenir des résultats uniformes. On verse ensuite de la solution normale d'acide arsénieux jusqu'à ce que la solution cesse de produire une couleur bleue avec l'iodure de potassium et les papiers à la fécule.

Une méthode très rapide et satisfaisante consiste à faire mettre en liberté, par le chlorure de chaux, son équivalent d'iode pris dans de l'iodure de potassium en présence d'acide hydrochlorique, et en employant un excès d'iodure suffisant pour dissoudre complètement l'iode titré. On opère ensuite le titrage de l'iode de la manière ordinaire, avec une solution normale de thiosulfate de sodium.

La méthode d'estimation de la quantité de chlore utilisable dans le chlorure de chaux en poudre, par détermination du sulfate ferreux qu'il est capable d'oxyder est trompeuse, puisque le chlorate de calcium est, par ce moyen, compris dans le résultat.

Pour les chlorures de chaux en poudre n'ayant que peu de force, cette épreuve acquiert cependant une certaine valeur, comme mesure de la décomposition spontanée de la poudre,

décomposition qui cause une perte de « chlore utilisable ». On peut considérer la proportion de « chlorate » comme la différence entre les nombres trouvés pour la totalité du chlore oxydant, et la quantité de chlore utilisable ou à l'état d'hypochlorite.

Le chlorure de chaux en poudre doit contenir environ 33 0/0 de chlore utilisable, mais cette proportion descend fréquemment au-dessous de cette valeur, surtout par un temps chaud.

On doit mettre beaucoup de soin à la prise des échantillons de chlorure de chaux, comme du reste de tous les produits chimiques, de manière à s'assurer d'un résultat moyen. Il faut prendre de petites portions dans différentes parties de l'ensemble ; il faut ensuite mélanger soigneusement le tout et, si cela est nécessaire, le réduire en poudre. On prend des parties du mélange, on les pile, et on les mélange de nouveau. En répétant cette opération une fois ou deux, on obtiendra un échantillon parfaitement uniforme.

Alun, sulfate d'alumine, alun en pains, etc. — Les points à considérer dans un examen de ceux de ces produits qui sont parfaitement solubles dans l'eau sont : 1° la proportion d'alumine qu'ils contiennent ; 2° la proportion de fer ; et 3° la quantité d'acide sulfurique libre présent.

1° On estime l'alumine à part, en la précipitant par l'ammoniaque. L'oxyde ferrique est précipité en même temps que l'alumine et doit, en conséquence, se déduire de la quantité du mélange d'oxydes obtenu.

2° La proportion d'oxyde de fer présent se détermine de la manière suivante. On dissout dans l'eau une quantité considérable de l'échantillon à examiner, et à sa solution bouillante on ajoute un grand excès de solution de potasse caustique. Cet alcali précipite à la fois les hydrates d'alumine et de fer, mais le premier se redissout. On filtre la

solution, on lave le précipité d'hydrate ferrique, on le dissout dans l'acide hydrochlorique dilué, et on le précipite de nouveau au moyen d'un excès de potasse caustique. On le jette encore sur un filtre, on le lave, on le dissout de nouveau dans l'acide hydrochlorique, et on le précipite encore une fois par l'ammoniaque. On l'obtient ainsi exempt d'alumine¹.

Une autre méthode, que l'on peut recommander quand le fer est présent en proportion plus grande, est la méthode volumétrique par le permanganate; l'oxyde ferrique est alors réduit en oxyde ferreux par réduction au moyen du zinc en présence d'un acide, on opère ensuite la réoxydation quantitative de l'oxyde ferreux par la solution titrée de permanganate.

3° *Acide libre*. — On peut l'estimer indirectement, c'est-à-dire d'après la quantité d'alumine et d'oxyde ferrique, en calculant combien il faut d'acide sulfurique pour donner une combinaison avec ces oxydes, et en déduisant cette quantité de la quantité totale d'acide sulfurique estimé. Dans le cas d'alun, il est naturellement nécessaire de tenir compte de la présence du sulfate de potasse ou d'ammoniaque. L'acide sulfurique se détermine à l'état de sulfate de barium, de la manière ordinaire.

Il existe une méthode approximative d'estimation de l'acide libre consistant à immerger une quantité pesée de l'échantillon finement pulvérisé dans de fort alcool. Ce liquide dissout l'acide libre, que l'on peut titrer dans la solution au moyen d'une solution normale d'alcali.

On peut découvrir l'acide libre au moyen d'une solution de rouge Congo, que l'acide libre fait virer au bleu, ce que le sulfate d'alumine pur ne fait pas.

Matière insoluble. — Beaucoup d'aluns en pains du commerce en contiennent une proportion plus ou moins grande.

1. Pour une méthode permettant d'estimer de minimes quantités de fer dans les aluns, voir *Journ. Soc. Chem. Ind.*, avril 1887, p. 276.

Ces composants sont naturellement dépourvus de toute valeur, en tant qu'*aluns*. On les estime en faisant bouillir l'échantillon avec de l'eau, en recueillant, lavant, séchant et pesant le résidu non dissous.

Essai par collage. — Griffin et Little ont recommandé une mesure directe du sulfate d'alumine d'après la quantité de colle de résine précipitée. Voici les détails pratiques de cette épreuve, tels qu'ils les ont donnés dans leur *Chemistry of Paper-making* (pp. 381, 382).

On prépare une solution normale de colle en dissolvant environ 25 grammes de bonne résine ordinaire dans environ 250 centimètres cubes de fort alcool. On filtre ensuite la solution pour en séparer la matière insoluble, et on la dilue avec un mélange de 500 centimètres cubes de fort alcool avec 300 centimètres cubes d'eau, de manière à avoir à peu près 1000 centimètres cubes. On ajoute ensuite un peu de phthaléine phénique en solution, puis on verse goutte à goutte une solution normale de soude, en agitant après chaque addition, jusqu'à ce que l'on observe une pâle coloration rose dans la solution. Cette coloration montre que tous les acides résineux sont combinés avec la soude, et que l'on a affaire à une solution de résinate neutre de soude, ou bien à une colle neutre de résine. On amène alors la solution au volume de 1000 centimètres cubes au moyen de l'alcool étendu mentionné plus haut, et, si elle n'est pas entièrement claire, on la filtre de nouveau ou on la laisse reposer jusqu'à ce qu'elle soit clarifiée. La solution alcoolique clarifiée constitue la solution normale de colle.

Il s'agit ensuite de déterminer la valeur de cette solution, le mieux est pour cela d'employer une solution d'alun ammoniacal cristallisé et pur, dont une partie précipite, comme nous l'avons vu, 2,46 parties de colle neutre de résine.

A cet effet, il convient d'écraser dans un mortier les cristaux clairs et incolores, de manière à obtenir une poudre

grossière que l'on presse entre deux feuilles de papier à filtrer, pour en enlever toute humidité accidentelle. On pèse ensuite soigneusement 5 grammes, que l'on dissout dans 500 centimètres cubes. Chaque centimètre cube de cette solution contiendra donc 0^{er},01 d'alun.

On remplit ensuite deux burettes, l'une avec la solution de colle, l'autre avec la solution d'alun.

Un flacon de 150 à 200 centimètres cubes de capacité est rempli à peu près aux deux tiers avec de l'eau, et l'on y verse 20 centimètres cubes de solution de colle prise dans la burette. On verse ensuite la solution d'alun par quelques gouttes à la fois et, fermant son goulot avec le pouce, on agite vigoureusement le flacon après chaque addition d'alun, puis on laisse reposer jusqu'à ce que le précipité floconneux formé soit monté en laissant le liquide clair, ce qui ne prend que quelques moments. Il faut continuer à ajouter de la solution d'alun jusqu'à ce que le précipité, en s'élevant, laisse la solution entièrement claire, sans la moindre trace d'apparence laiteuse ou d'opalescence.

Le nombre de centimètres cube d'alun $\times 0,01$ égale la quantité d'alun ammoniacal nécessaire pour précipiter la colle dans les 20 centimètres cubes de colle normale employée. Ce nombre multiplié par le facteur pour l'alun ammoniacal, comme ci-dessus, égale la quantité en grammes de colle neutre contenue dans 20 centimètres cubes de la solution normale.

L'épreuve réelle d'un alun s'opère exactement de la même manière ; on emploie une solution de 5 grammes de l'alun dans 500 centimètres cubes et, s'il est nécessaire, on filtre sur un filtre sec avant de titrer. On emploie toujours 20 centimètres cubes de la solution normale de colle et, après avoir déterminé comme ci-dessus la quantité réelle de colle neutre qu'elle contient, il est aisé de calculer, d'après les données fournies par le titrage, la quantité de colle qu'une partie de l'alun essayé précipitera.

Cette épreuve donne évidemment la puissance absolue de précipitation de l'alun, sans faire de distinction entre les sulfates d'alumine, de fer, ou d'autres oxydes qui peuvent se trouver présents, elle n'en fait pas non plus pour l'acide libre, toutes ces substances ayant le pouvoir de précipiter la colle.

Antichlore, Thiosulfate de sodium, Sulfite de sodium, etc.

— On peut estimer le thiosulfate de sodium au moyen d'une solution normale d'iode dans l'iodure de potassium. L'opération doit s'exécuter en solution diluée (Voir p. 218).

La même solution sert aussi à estimer l'acide sulfureux dans les sulfites de sodium ou autres.

Fécules. — Après avoir opéré avec soin l'examen microscopique de l'échantillon, il convient d'en déterminer l'humidité, en le séchant à 100° C., et la matière minérale en le calcinant dans un creuset de platine et en pesant le résidu. L'eau ne doit pas excéder 18 0/0, et la cendre 0,50 0/0. Les échantillons doivent être soigneusement examinés au point de vue de la matière insoluble, par dissolution dans l'eau et filtration. Il est également utile, quand on compare divers échantillons de fécule, de les convertir en empois dans des conditions exactement semblables.

Il convient de comparer la « raideur » de ces empois après leur complet refroidissement. Cela peut se faire en notant leur résistance relative à des poids placés sur leur surface. On trouve des renseignements à ce sujet dans un mémoire de M. Thomson publié dans le *Journ. Soc. Chem. Ind.* (mars 1886).

L'identification des fécules d'après leur aspect sous le microscope est assez simple, chaque espèce particulière possédant des différences caractéristiques.

Gélatine. — Les échantillons de gélatine doivent être

examinés au point de vue de l'eau et de la cendre. L'eau ne doit pas excéder 16 0/0 et la cendre 2,7 0/0. On doit aussi comparer les forces relatives des gelées qu'ils forment avec de l'eau. Cela peut se faire de la manière indiquée ci-dessus pour les féculs.

On peut de même examiner les matières premières destinées à la préparation de la gélatine. Elles donnent toute leur gélatine quand on les chauffe avec de l'eau. Il ne faut pas oublier l'effet d'un chauffage prolongé sur une solution de gélatine. La quantité de résidu laissé après traitement par l'eau doit être soigneusement déterminée.

Savons. — Les savons dont l'emploi convient le mieux dans la fabrication du papier, sont ceux connus sous les noms de savon blanc dur et de savon marbré, le premier s'emploie principalement pour les qualités fines. Les savons doivent être examinés avec soin au point de vue de l'alcali libre et de la graisse non saponifiée. On trouvera des renseignements complets dans le *Treatise on Soapmaking* de Lant Carpenter.

Teintures, pigments, charges, etc. — La meilleure manière d'étudier ces substances au point de vue physique et tinctorial, est de les comparer à des spécimens de pureté et de supériorité indubitables.

L'examen chimique est difficile et assez trompeur. Un examen microscopique jettera souvent beaucoup de lumière sur leur composition.

Pour comparer le pouvoir tinctorial des pigments, il convient de les broyer avec de la fécule ou quelque autre poudre blanche. On facilite ainsi beaucoup la comparaison de l'intensité de couleur.

CHAPITRE XIV.

EMPLACEMENT CONVENABLE POUR UNE PAPETERIE, ALIMENTATION EN EAU, PURIFICATION DE L'EAU.

Dans le choix d'un emplacement pour construire une papeterie, le fabricant doit prendre en considération plusieurs circonstances très importantes. La principale est d'avoir à sa disposition une grande quantité d'eau. Non seulement il en faut beaucoup, mais il faut qu'elle soit exempte d'impuretés, telles que des matières en suspension et du fer soluble. On peut, il est vrai, se débarrasser des premières par décantation et filtration; mais on ne peut faire de même pour le dernier, qui est sujet à nuire à la blancheur du papier. Il est, en outre, au point de vue de l'économie dans la fabrication, avantageux d'avoir une force hydraulique convenable; aussi est-ce pour cette raison, ainsi que pour la précédente, que les papeteries sont ordinairement situées sur le bord d'un cours d'eau. Il est probable aussi que les fabricants de papier sont influencés, pour le choix d'un emplacement de ce genre, par ce fait qu'un cours d'eau procure un moyen facile de se débarrasser des impuretés. Dans les usines bien conduites, et qui emploient des appareils convenables pour évaporer les liquides dans lesquels on a lessivé les matières premières, le cours d'eau ne peut être souillé d'une manière tant soit peu importante. En général, plus la pollution est grande, plus le fabricant perd de matières utiles. Il est évident que l'emplacement d'une usine

doit aussi être choisi en tenant compte de sa proximité de moyens de transport pour les matières premières et les produits fabriqués.

La disposition des différentes parties d'une papeterie dépend naturellement de la nature du papier que l'on a l'intention de faire et, en grande partie aussi, de conditions locales. La figure 79 donne une idée de la disposition générale d'une usine pour la fabrication du papier d'alfa.

Purification de l'eau. — Arnot, dans ses *Cantor lectures* sur la technologie de l'industrie du papier, établit qu'il faut de 135000 à 180000 litres d'eau pour la fabrication de 1000 kilogrammes de papier. L'importance d'une alimentation en eau pure et abondante est donc bien évidente.

Les impuretés de l'eau sont de deux genres, insolubles et solubles. On peut facilement se débarrasser des premières par les procédés de décantation et de filtration. A cet effet, la plupart des papeteries sont pourvues

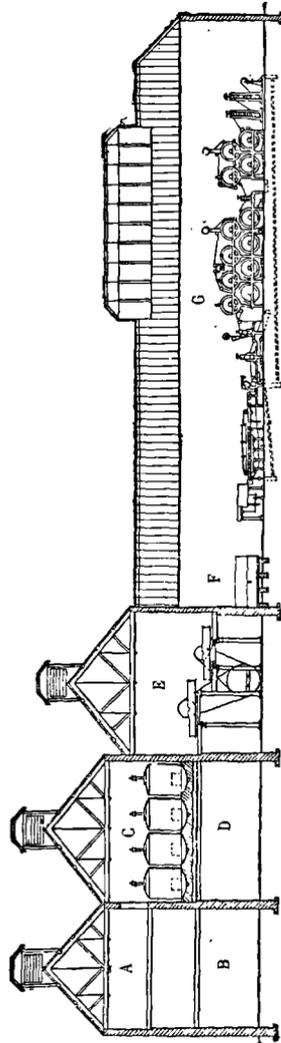


Fig. 79. — A, atelier de triage et de coupage; B, approvisionnement; C, lessiveuses pour alfa ou fibres; D, plancher de l'atelier de triage des matières humides; E, piles défileuses et raffineuses; F, caisses à pâte; G, machine à papier.

de grands étangs capables de contenir la quantité d'eau nécessaire pour plusieurs jours. Souvent on établit, en outre, des filtres à sable. On peut aussi se débarrasser des impuretés insolubles en faisant passer l'eau dans des filtres presses.

On a, dans ces dernières années, inventé de nombreux filtres qui, tout en occupant beaucoup moins de place que les étangs de décantation et les filtres ordinaires à sable, éliminent réellement la plus grande partie, sinon la totalité des impuretés insolubles.

Nous décrirons brièvement quelques types de ces nouveaux filtres.

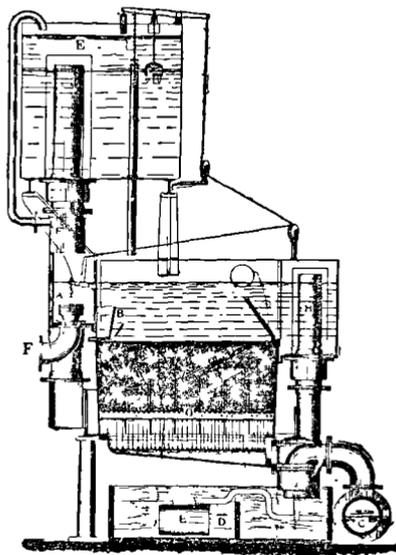


FIG. 80. — E, réservoir de chasse; F, entrée du filtre; G, conduite maîtresse d'eau filtrée.

Beaucoup d'entre eux sont disposés de façon qu'on puisse les nettoyer

facilement et en retirer les impuretés insolubles qu'ils ont recueillies.

Le filtre breveté de Wilson, à nettoyage automatique, construit par MM. Masson, Scott et Bertram en est un exemple.

La figure 80 montre une élévation latérale, en coupe, du filtre et de son mécanisme automatique. Le filtre proprement dit est un récipient en fonte, ouvert au sommet et contenant la matière filtrante. Au-dessus de lui est un réservoir de chasse contenant l'eau qui nettoie la matière filtrante et la débarrasse des impuretés qui se sont arrêtées et accumulées

dans sa masse, à des intervalles variant avec l'état de l'eau que l'on filtre.

Arrivant par la caisse A, qui contient une valve de réglage, l'eau passe sur la planche de distribution B, qui suit toute la longueur du filtre, et sert à distribuer uniformément l'eau qui entre, sur toute cette longueur. Après avoir traversé la matière filtrante, elle se décharge dans la conduite maîtresse du filtre C. La filtration continue jusqu'à ce que la matière filtrante soit remplie d'impuretés empêchant l'eau à filtrer de passer librement. L'eau dont le passage est ainsi gêné s'accumule jusqu'à ce qu'elle monte à un certain niveau, à partir duquel elle se déverse par un tube qui en conduit une partie dans la chambre à flotteur D, en quantité suffisante pour soulever le flotteur E.

Le flotteur ainsi soulevé ferme les valves d'introduction et de sortie, et agit sur une valve contenue dans le réservoir de chasse, et au moyen de laquelle le contenu de ce réservoir se vide par le gros tuyau siphon F', et traverse de bas en haut la matière filtrante, grâce à une série de tubes perforés. L'air qui remplit ces tubes et les vides du fond cellulaire au-dessous de la couche filtrante est refoulé par l'afflux de l'eau descendante, et opère une fonction très importante en aérant et agitant la matière filtrante, de manière à en séparer les impuretés qui, plus légères que cette matière, viennent flotter au-dessus d'elle et s'échappent par le gros tube siphon H, qui les conduit dans la caisse à flotteur d'où elles s'échappent pour aller dans un égout.

Quand toutes les impuretés ont été éliminées et se sont échappées de la chambre à flotteur, le flotteur tombe, ce qui fait reprendre aux différentes valves leur position normale ; le filtre recommence alors à fonctionner de la manière ordinaire.

Ce nettoyage du filtre, automatique depuis le commencement jusqu'à la fin, prend de deux et demie à trois minutes.

La quantité d'eau employée pour cette opération est, quand l'eau à filtrer contient une quantité moyenne de matière en suspension, égale à 5 0/0 environ de la quantité totale purifiée ; mais, quand les eaux à filtrer sont relativement pures, cette quantité excède rarement 3 0/0. Comme l'intervalle de temps entre les lavages dépend de la quantité d'impuretés contenue dans l'eau, ces filtres conviennent très bien pour traiter des eaux provenant de sources sujettes à des pollutions soudaines et fréquentes, et aussi pour épurer des liquides résiduels provenant d'usines qui ont à satisfaire aux exigences de la loi concernant la pollution des rivières.

L'appareil filtrant de Greig (n° 29070, 1897) se compose d'une série de réservoirs de dépôt fermés, reliés entre eux au sommet par des tubes et dont les fonds, en forme de trémies, servent à recueillir les impuretés insolubles, que l'on peut extraire de temps en temps au moyen de robinets débourbeurs. La dernière série de réservoirs de dépôt communique avec un réservoir de filtration pourvu de nombreux compartiments remplis de scories qui servent de matière filtrante. On peut enlever ces compartiments et les remplacer par d'autres contenant des scories n'ayant pas encore servi.

Ce filtre se prête aussi au traitement des eaux résiduelles.

Le filtre breveté de Reeve, construit par MM. Mather et Platt, limited, de Salford, est un autre exemple de la classe des filtres à nettoyage automatique.

La figure 81 représente le clarificateur breveté de Roekner.

Les cylindres C descendent au-dessous de la surface de l'eau à purifier, qui est contenue dans le réservoir A ; ils sont ouverts à leurs extrémités inférieures, mais fermés en haut par les dômes D. Ceux-ci communiquent avec la pompe I au moyen des tubes H. Quand on fait fonctionner la pompe, l'eau monte lentement dans les cylindres. Dès qu'elle atteint le niveau du sommet, on cesse de faire agir la pompe et l'on

ouvre les robinets K, l'eau commence alors à descendre par les tuyaux G, qui forment avec les cylindres une espèce de siphon. Si le réservoir A est maintenu plein, on peut faire agir les siphons continuellement. Comme l'écoulement de

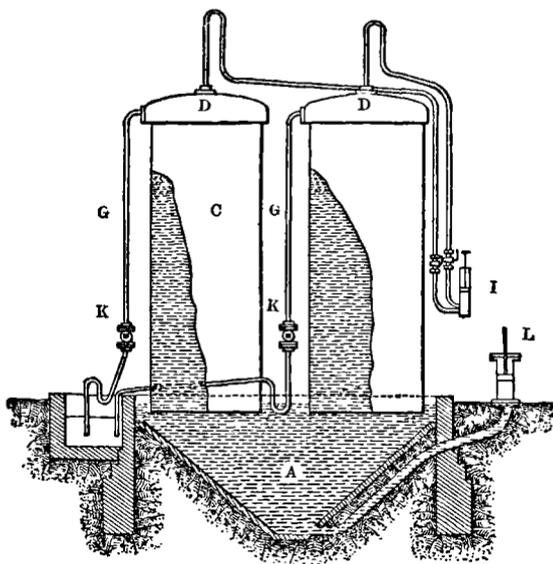


FIG. 81.

l'eau est lent, les impuretés insolubles ont le temps de se déposer.

On peut enlever de temps en temps les impuretés au moyen de la petite pompe L, en communication avec le fond du réservoir.

On peut aussi se servir du clarificateur pour la purification de l'eau résiduelle des papeteries.

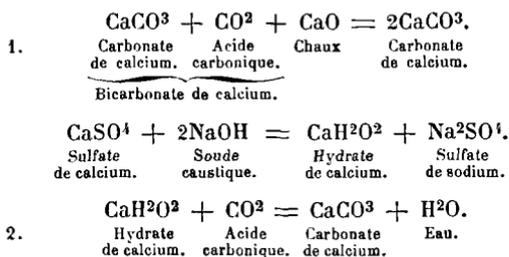
Les impuretés solubles de l'eau se composent principalement de carbonate et de sulfate de calcium et de magnésie,

avec des traces de fer et de matière organique. Les fabricants de papier ne sont pas d'accord sur la question de savoir si la présence des deux premiers dans une eau a ou n'a pas d'inconvénients. Pour le lessivage et le blanchiment, il est indubitable que ces sels, mêlés à des liquides contenant de la soude caustique ou du chlorure de chaux donnent des précipités qui adhèrent, à l'état d'incrustation dure, aux parois intérieures des lessiveurs, des raffineuses et des blanchisseuses, et que cette incrustation, toujours sujette à se détacher, finit par se retrouver dans le papier fabriqué. En outre, les carbonates de calcium et de magnésie sont précipités dans la fibre et entraînent avec eux une certaine quantité de matière colorante dont il est ensuite difficile de se débarrasser.

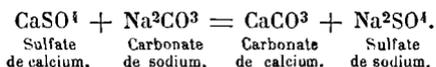
Bien qu'à peu près insoluble dans l'eau pure, le carbonate de calcium est soluble dans celle qui contient de l'acide carbonique. Si l'on neutralise cet acide carbonique par la chaux ou la soude, le carbonate se précipite. La chaux n'agit pas sur le sulfate de calcium, mais la soude le convertit en chaux libre et en sulfate de sodium.

La chaux neutralise ensuite l'acide carbonique libre contenu dans l'eau, et forme du carbonate de calcium qui, naturellement, se précipite.

On peut représenter ces réactions au moyen des équations suivantes :



Si l'on se sert de carbonate de sodium au lieu de soude caustique, la décomposition se produira comme suit :



On peut voir, d'après l'équation ci-dessus, que pendant l'opération du lessivage les sels de chaux se séparent de l'eau moyennant la perte d'une quantité équivalente de soude caustique. La même observation s'applique aux sels de magnésie. La quantité ainsi décomposée n'est peut-être pas assez grande pour que l'on puisse conseiller la purification de l'eau à ce point de vue ; mais elle est cependant assez petite pour que des procédés de purification, basés sur l'emploi de la chaux et de la soude caustique, soient maintenant très employés, la dépense en produits chimiques excédant rarement 2 centimes par mètre cube. Cependant, pour les raisons que nous avons indiquées ci-dessus, et aussi parce qu'il sert à éliminer le fer en dissolution et la matière organique contenue dans l'eau, un semblable procédé de purification peut être conseillé dans certains cas.

Les procédés actuellement en usage consistent, comme nous l'avons indiqué, à ajouter à l'eau de la chaux, de la soude caustique ou du carbonate de soude, dont on règle les quantités d'après la dureté de l'eau et les proportions relatives des carbonates et sulfates de calcium et de magnésium.

Le procédé d'élimination des carbonates contenus dans l'eau, au moyen d'une addition de chaux, est dû à feu le D^r Clark, d'Aberdeen, dont il porte encore le nom. Il est en usage, sous sa forme primitive, dans beaucoup d'endroits. L'installation nécessaire se compose simplement d'une cuve pour mélanger l'eau et la chaux, et de grandes cuves de dépôt dans lesquelles se précipitent les carbonates de calcium et de magnésium.

On a proposé diverses modifications de ce procédé, prin-

ÉLEVATION DE FACE.

ÉLEVATION DE COTÉ.

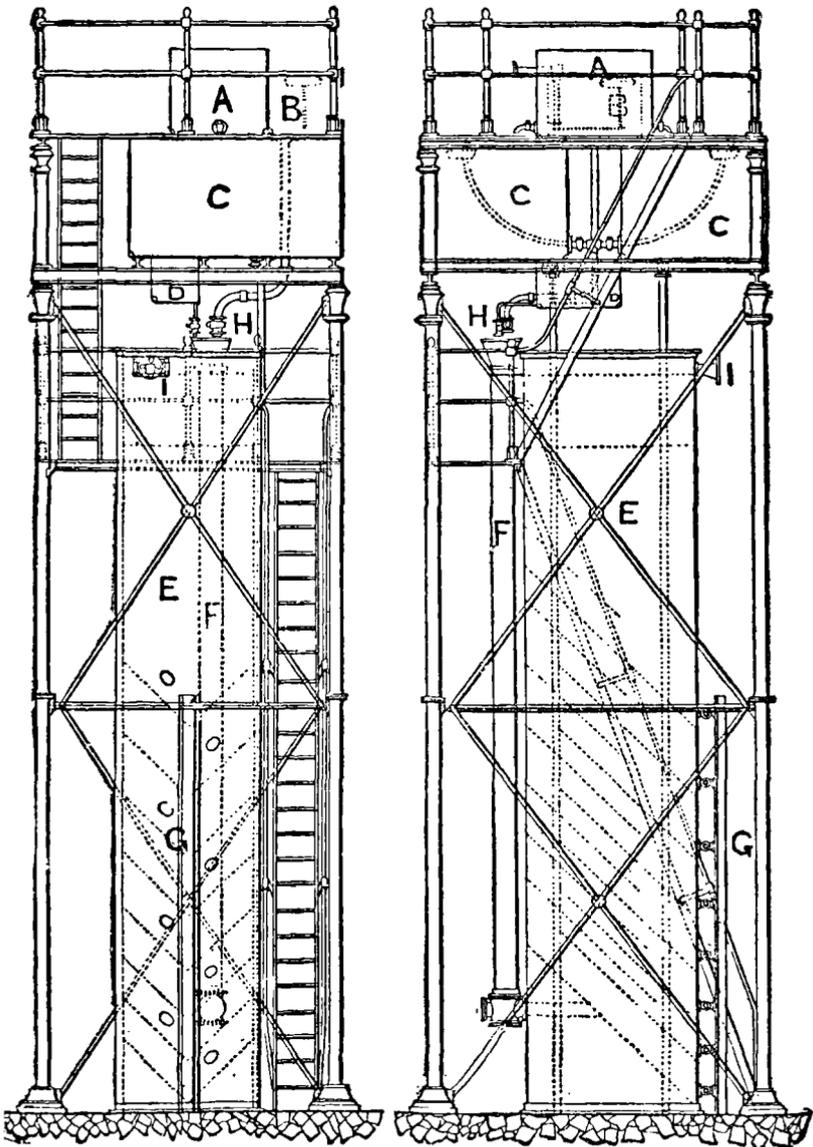


FIG. 82.

cipalement dans le but d'améliorer l'installation nécessaire.

Le procédé Porter-Clark élimine le précipité en faisant passer l'eau (après addition de la chaux sous forme d'eau de chaux) dans un filtre-presse.

La figure 82 montre le purificateur Stanhope, très employé pour l'adoucissement de l'eau. Les détails suivants en feront clairement comprendre l'action : A est une cuve contenant en réserve une solution de soude caustique. B est une autre cuve dans laquelle coule l'eau à traiter, maintenue à un niveau constant, au moyen d'une valve à flotteur. C et C sont deux réservoirs qui servent alternativement et dans lesquels on prépare de l'eau de chaux. On ajoute une quantité déterminée de soude caustique prise dans la cuve A ; ce mélange forme le réactif au moyen duquel s'opère l'adoucissement de l'eau, D est une petite cuve servant à maintenir le réactif à un niveau constant. Le réactif et l'eau se mêlent dans le tube F, et leurs quantités sont réglées par les robinets représentés en H. Le tube F aboutit dans le récipient E, pourvu de nombreuses tablettes en forme de V, placées à un angle de 45° et rivées alternativement sur les côtés opposés du récipient. Cette disposition fait suivre à l'eau un trajet en serpentif. La position des tablettes est indiquée par des lignes pointillées.

Dès que le mélange d'eau et de réactif descend dans le tube F, et entre dans le récipient E, les carbonates de calcium et de magnésium commencent à se précipiter et à se déposer sur les tablettes en forme de V. Au sommet de la cuve est placée, comme le montrent les lignes pointillées, une couche de copeaux de bois, enfermée dans un réseau en toile métallique. Cette couche agit comme filtre, et intercepte toutes les particules qui ont pu rester en suspension. L'eau purifiée et clarifiée sort par le tuyau I.

Le précipité qui s'amasse sur les plaques en forme de V est évacué, de temps en temps, par les robinets représentés en G ; cela peut se faire sans interrompre le fonctionnement

de l'appareil. S'il n'est pas douteux que l'emploi d'une eau douce soit avantageux dans les opérations du lessivage, du lavage et du blanchiment et aussi, naturellement, pour l'alimentation des chaudières à vapeur, il y a probablement avantage à se servir d'eau dure pour diluer la pâte avant de l'envoyer sur la machine.

Les procédés continus d'adoucissement de l'eau, comme celui que nous venons de décrire, sont sujets à une sérieuse objection ; on leur reproche de donner fréquemment lieu à des résultats inégaux, par suite de changements dans la composition de la solution de produits chimiques ou de l'eau elle-même.

On obvie à cet inconvénient par le procédé de MM. Archbutt et Deeley, pour lequel MM. Mather et Platt, de Salford, construisent des appareils composés de deux grandes cuves, dans l'une desquelles on traite l'eau, pendant que l'autre se vide. Le précipité formé par l'action de la chaux et de la soude servant à adoucir l'eau s'accumule jusqu'à un certain point dans les cuves ; mais on a reconnu qu'au moyen d'un ingénieux système d'agitation, par une injection de vapeur ou d'air, le précipité nouvellement formé est entraîné avec assez de rapidité pour que l'on puisse obtenir de l'eau suffisamment claire au bout d'une demi-heure environ. On réalise, par ce moyen, une économie considérable sur l'emplacement nécessaire aux cuves. On peut titrer chaque cuvée d'eau et régler la quantité convenable de produits chimiques, de manière à obtenir une composition uniforme de l'eau adoucie.

Dans le cas de papiers chargés de sulfate de calcium sous l'une quelconque de ses formes (précipité ou pulvérisé), l'emploi d'eau très douce a des inconvénients, parce que cette eau dissout une certaine quantité de sulfate de calcium. Cela n'a pas lieu dans une aussi forte mesure avec de l'eau déjà chargée de sulfate et de carbonate de calcium.

L'élimination du fer soluble contenu dans une eau s'obtient par les procédés d'adoucissement décrits ci-dessus.

CHAPITRE XV.

ACTION DE L'AMMONIURE DE CUIVRE SUR LA CELLULOSE.

PRÉPARATION DU PAPIER WILLESSEN.

L'action d'une solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque sur la cellulose a déjà été mentionnée (Voir p. 10). Les celluloses, et aussi certaines lignocelluloses, se gélifient graduellement et finalement se dissolvent, quand on les traite par une semblable solution. En évaporant la solution à siccité, on obtient une masse gommeuse amorphe, contenant la cellulose mélangée d'oxyde de cuivre.

Si la cellulose est en excès, ce qui a lieu quand la solution s'évapore à la surface du papier, du calicot, etc., simplement immergés dans le liquide, il n'y a souvent aucune formation d'oxyde de cuivre, mais il se produit une masse verte, analogue à un vernis, de cellulose combinée avec l'oxyde de cuivre, qui couvre la surface des filaments et les soude et cimente entre eux. Cette sorte de ciment, que l'on peut appeler cupro-cellulose, est insoluble dans l'eau et communique à la matière ainsi traitée ses propriétés de résistance à ce liquide : en outre, la présence du cuivre rend cette matière moins susceptible qu'avant d'être attaquée par les insectes et la moisissure, aussi les organismes animaux et végétaux de nature parasitique, ainsi que les végétations cryptogamiques, ne s'observent-ils que rarement, si tant est

qu'ils s'observent, sur cette matière même quand elle est maintenue dans des conditions où les vers, les fourmis, la pourriture et la moisissure, l'attaqueraient probablement.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué (p. 10), la solution d'hydroxyde d'ammonium de cuivre est préférable à une solution contenant des sels d'ammonium de cuivre; non seulement l'action sur la cellulose est plus énergique, mais on obtient divers autres avantages.

Préparation de la solution de cuivre. — La solution d'ammonium de cuivre se prépare conformément au brevet du D^r C.-R. Alder Wright (n^o 737, 1883).

Une série de tours en fonte, de 60 à 90 centimètres de diamètre, et de 3 mètres à 3^m,60 de hauteur, est disposée de façon qu'un courant d'air injecté par une puissante machine, parcourt successivement toutes les tours de cette série. Ces tours sont à peu près remplies de fragments de cuivre métallique (débris de feuilles, rognures, etc), et d'une solution d'ammoniac; quand on introduit le courant d'air, l'oxydation du cuivre et la dissolution de l'oxyde ainsi produit, s'effectuent avec rapidité.

La solution ammoniacale employée est préalablement chargée d'une quantité considérable de cuivre; pour cela on fait passer un courant d'eau sur des débris de cuivre contenus dans des tours semblables, dans lesquelles on refoule en même temps un courant de gaz ammoniac mêlé d'une proportion convenable d'air. Le liquide qui vient de passer dans une tour est employé de nouveau, au lieu d'eau, pour alimenter une seconde tour, et ainsi de suite en passant par toute la série: finalement ce liquide est amené, avec tout le cuivre qu'il est susceptible d'absorber, dans la série de tours décrite plus haut.

L'air qui sort des tours emporte avec lui une quantité notable d'ammoniac, que l'on arrête au moyen d'une

chambre d'épuisement contenant du cuivre et bien alimentée d'eau, on obtient ainsi une solution d'ammoniaque et de cuivre relativement faible, dont on peut se servir au lieu d'eau dans la première série de tours.

Pour produire le maximum d'effet sur la cellulose, la solution doit contenir de 100 à 150 kilogrammes d'ammoniaque, et de 20 à 25 kilogrammes de cuivre par 1000 litres.

En décomposant une solution d'ammoniaque de cuivre au moyen de zinc métallique, on peut obtenir une solution correspondante d'hydroxyde d'ammoniaque de zinc. Cette solution est aussi capable de gélatiser la cellulose, mais pas autant que la solution de cuivre. On peut cependant l'employer avec avantage dans certains cas, conjointement avec une solution de cuivre. Il est commode de préparer une solution de ce genre en substituant du laiton au cuivre dans les tours de dissolution. Bien que le zinc ait, comme nous l'avons vu, la propriété de remplacer le cuivre dans une solution d'ammoniaque de cuivre, il est bon de noter que le fer n'a aucune action, malgré la facilité que l'on a de le substituer au cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. Ce fait a une très grande importance industrielle, puisqu'il permet au manufacturier de se servir de récipients et de machines en fer.

Les articles « Willesden » peuvent se diviser en deux classes. Ceux de la première, tels que les cordes, cordages, filets, etc., se préparent en trempant simplement les objets fabriqués dans un bain de solution d'ammoniaque de cuivre, moyennant certaines précautions relatives au mode d'immersion, à sa durée et à la concentration de la solution. En séchant ensuite les produits immergés, on les obtient recouverts et imprégnés de cupro-cellulose qui non seulement forme ainsi une sorte d'apprêt superficiel analogue à un vernis, mais donne, en outre, un supplément de résistance aux fibres, en les cimentant ensemble plus ou moins intimement.

Les articles de la seconde classe constituent un groupe beaucoup plus important, auquel la Compagnie Willesden consacre à présent son attention d'une manière plus spéciale. Ce groupe est essentiellement composé de trois genres : la toile, l'étamine et le papier Willesden. Les deux premières se préparent d'une manière analogue à celle décrite ci-dessus, sauf que le tissu à traiter se déroule ordinairement d'un mandrin pour s'enrouler sur un autre, après être passé dans le bain et sur une série de cylindres sécheurs.

Papier Willesden. — Ce papier peut se diviser en deux catégories : 1° le papier Willesden non soudé ; 2° le papier Willesden soudé. La première sorte se prépare avec une seule épaisseur de papier qu'on lamine et qu'on sèche après l'avoir fait passer dans le bain. Certaines variétés communes fournissent une matière imperméable d'un excellent usage pour envelopper des paquets, etc. Les qualités plus fines fournissent des enveloppes et des articles de papeterie, possédant la précieuse propriété de ne pas souffrir du contact de l'eau. Des lettres écrites sur ce papier resteraient parfaitement lisibles, même après une immersion prolongée. Il peut être intéressant d'indiquer ici que la solution d'ammoniaque de cuivre offre un moyen très simple de fermer les enveloppes de manière qu'elles soient à l'épreuve de toute tentative de décollage. La méthode consiste à employer, comme matière adhésive, une solution concentrée de ce composé ; l'enveloppe est ensuite fermée et repassée avec un fer chaud, ce qui convertit la cellulose gélatinisée en cupro-cellulose insoluble, et l'enveloppe est fermée si sûrement que le seul moyen de l'ouvrir est de déchirer le papier.

Articles Willesden soudés. — On les prépare en trempant

simultanément deux feuilles de papier ou plus, et en pressant ces feuilles superposées, pendant que leurs surfaces sont encore à l'état gélatineux, de manière à obtenir une seule feuille compacte et homogène. On produit ainsi une bande continue extrêmement durable, et sur laquelle l'eau est presque sans action, même si l'on chauffe le produit dans cette eau, pendant plusieurs semaines, à une pression de 4 kilogrammes par centimètre carré.

Comme le séchage des objets traités par une solution d'ammoniaque de cuivre volatilise toute l'ammoniaque contenue dans la solution absorbée par eux, il est nécessaire, pour rendre l'opération économique, de recueillir cette ammoniaque et de l'employer de nouveau. C'est ce que l'on fait en exécutant le séchage dans des chambres closes, d'où le gaz ammoniaque est tiré par des appareils convenables pour être récupéré.

En sus des avantages déjà mentionnés, on peut établir que le papier Willesden est beaucoup moins inflammable que le papier ordinaire.

Parmi les nombreux usages auxquels on peut appliquer les articles Willesden, on peut citer les suivants : toitures et hangars, huttes et tentes ; cloisons ; cuves et tuyaux ; fondations à l'épreuve de l'humidité ; applications sur lesquelles on pose des ardoises, voiles, tendelets, etc., etc.

CHAPITRE XVI.

STATISTIQUE.

L'étude statistique de la fabrication du papier peut s'étendre, pour le spécialiste, jusqu'à des limites très éloignées, et embrasser tous les documents numériques concernant les matières premières, aussi bien que la production, la distribution et la consommation du papier.

Parmi ces documents, il en est seulement quelques-uns qui peuvent être regardés comme indispensables au fabricant de papier, savoir : 1° les *documents généraux*, comprenant des nombres comme ceux que publie le *Board of Trade* (Ministère du Commerce), pour le Royaume-Uni, relativement aux matières premières et aux produits fabriqués ; 2° les *documents spéciaux*, qui sont pour chaque usine les données numériques montrant la dépense en quantités et valeurs, pour l'ensemble ou l'unité de production du papier fabriqué.

Dans la première catégorie de statistiques générales, nous conservons celles qui ont été préparées pour la première édition de cet ouvrage ; car elles n'ont pas perdu leur signification générale et ont une valeur permanente comme documents relatifs à l'industrie du papier pendant ces quinze dernières années. En les comparant aux nombres correspondants pour l'époque actuelle, qui ont été ajoutés, on peut arriver à quelques conclusions utiles, relativement aux tendances générales de la fabrication et de la consommation du papier.

Matières premières. — La statistique concernant le commerce des matières premières pour la fabrication du papier n'a pas été publiée sous forme détaillée, toutes les différentes sortes de fibres, etc., y sont groupées sous deux désignations, celle de chiffons (de lin et de coton) et celle d'alfa (qui embrasse d'autres fibres, et probablement les pâtes de bois). Les nombres relatifs aux dernières années figurent sur les tableaux suivants :

a) IMPORTATIONS DE CHIFFONS DE COTON ET DE LIN :

1880	1881	1882
30116 tonnes.	27201 tonnes.	21539 tonnes.
41393942 francs.	9994030 francs.	7650046 francs.
1883	1884	1885
29000 tonnes.	36813 tonnes.	36038 tonnes.
40136473 francs.	42303981 francs.	41775924 francs.

b) ALFA ET AUTRES MATIÈRES :

1880	1881	1882
232238 tonnes.	241852 tonnes.	255720 tonnes.
41434014 francs.	41027896 francs.	44994447 francs.
1883	1884	
293166 tonnes.	264713 tonnes.	
49020921 francs.	41324584 francs.	

Mais une partie de ces importations a été réexportée, les nombres se modifient comme suit :

a) EXPORTATIONS DE CHIFFONS ET AUTRES MATIÈRES PROPRES A LA FABRICATION DU PAPIER, PRODUITS DANS LE ROYAUME-UNI :

1880	1881	1882
56683 tonnes.	51296 tonnes.	50142 tonnes.
16986250 francs.	14210461 francs.	13279692 francs.

CROSS ET BEVAN. — Papier.

23

FABRICATION DU PAPIER

1883	1884
52114 tonnes.	61898 tonnes.
12681902 francs.	14196414 francs.

b) EXPORTATIONS DES MÊMES ARTICLES PRODUITS A L'ÉTRANGER
ET DANS LES COLONIES :

1880	1881	1882
7046 tonnes.	10346 tonnes.	7116 tonnes.
2585015 francs.	3684667 francs.	2131468 francs.

1883	1884
11746 tonnes.	26922 tonnes.
3074773 francs.	6927026 francs.

Les proportions relatives de matières premières fournies par les diverses contrées en 1884 (date du dernier rapport disponible) sont indiquées sur les tableaux ci-après.

a) IMPORTATIONS DE CHIFFONS DE LIN ET DE COTON EN 1884 :

Provenance.	Tonnes.	Francs.
Allemagne.....	21620	7436949
Hollande.....	4476	1425863
Belgique.....	2913	875462
Turquie.....	2069	409270
France.....	1905	709514
Russie.....	1813	839649
Iles Normandes.....	287	100174
Norwège.....	265	83168
Danemarck.....	201	76164
Colonie anglaise du Sud Afrique..	135	40730
Australie.....	115	56619
Iles Canaries.....	98	26304
Espagne.....	95	25447
République Argentine.....	65	32282
Autres contrées.....	757	164384
	<hr/>	<hr/>
	36814	12303979

b) IMPORTATIONS D'ALFA ET D'AUTRES FIBRES EN 1884 :

Provenance.	Tonnes.	Francs.
Algérie.....	89771	12994151
Espagne.....	40802	7942459
Tripoli.....	34473	4344952
Tunis.....	20854	2960172
Autres contrées.....	1050	144712
	<u>186950</u>	<u>28386446</u>

c) IMPORTATIONS D'AUTRES MATIÈRES, Y COMPRIS LES PÂTES
DE CHIFFONS ET DE BOIS, EN 1884 :

Provenance.	Tonnes.	Francs.
Norwège.....	48690	6965865
Belgique.....	7284	1472419
Hollande.....	6588	1162743
Suède.....	5261	1223750
Allemagne.....	3792	922598
France.....	2162	369902
Danemark.....	1224	336233
Indes Anglaises.....	1063	195077
Égypte.....	884	124410
Autres contrées.....	817	165040
	<u>77765</u>	<u>12938037</u>

Une exportation considérable de matière première pour la fabrication du papier se fait aussi des ports anglais ; les nombres, comprenant les chiffons et les autres matières, sont les suivants pour 1884 :

a) EXPORTATIONS DE CHIFFONS ET D'AUTRES MATIÈRES PREMIÈRES
PROPRES A LA FABRICATION DU PAPIER ET DE PRODUCTION ANGLAISE
EN 1884 :

Destination.	Tonnes.	Francs.
États-Unis.....	60170	13894303
Hollande.....	659	68170
Amérique Anglaise.....	396	107311
Allemagne.....	266	42193
Autres contrées.....	407	84437
	<u>61898</u>	<u>14196414</u>

b) EXPORTATIONS, EN 1884, DES MÊMES MATIÈRES QUE CI-DESSUS, MAIS DE PRODUCTION ÉTRANGÈRE :

I. — Chiffons de lin et de coton.

Destination.	Tonnes.	Francs.
États-Unis.....	14418	4231941
Autres contrées.....	522	139189
	<hr/> 14940	<hr/> 4371130

II. — Alfa et autres fibres.

Destination.	Tonnes.	Francs.
Toutes contrées.....	142	17679

III. — Pâtes et autres matières.

Destination.	Tonnes.	Francs.
États-Unis.....	11471	2461976
Autres contrées.....	369	76240
	<hr/> 11840	<hr/> 2538216

Nos importations de « chiffons et d'autres matières propres à la fabrication du papier », provenant de Norvège, sont montées de 23839 tonnes, valant 3482832 francs, en 1880, à 48970 tonnes et 7053304 francs, en 1884, ce qui tient surtout au développement de l'industrie de la pâte de bois. Les nombres qui suivront présenteront probablement une augmentation semblable. Les mêmes articles provenant du Danemarck sont montés de 363 tonnes, 85899 francs, en 1880, à 1423 tonnes et 412397 francs, pour la même cause. La statistique allemande a même eu une tendance plus forte à l'accroissement : 11772 tonnes, 4944406 francs, en 1880, contre 199188 tonnes et 8362725 francs, en 1884. Nos entrées d'alfa d'Algérie se montrent en progrès, peu marqué il est vrai puisqu'elles sont de 61382 tonnes et 10624270 en 1880, et 89771 tonnes pour 12994151 francs, en 1884. Par contre, les expéditions de la même fibre faites par l'Espagne présentent une diminution de 32236

tonnes, 11467862 francs, en 1880, à 40802 tonnes et 7942459 francs, en 1884, et celles du Maroc sont tombées de 2925 tonnes, 459786 francs, en 1880, à 264 tonnes, 32534 francs, en 1884 ; pendant que les nombres relatifs à Tunis et Tripoli montrent aussi une disposition à reculer, bien que dans une proportion moins rapide.

L'industrie de la pâte de bois en Norvège présente, pour l'année 1886, un très grand progrès, comparativement aux nombres de quelques années précédentes, bien que les prix soient tombés très bas. Cette dernière circonstance n'est pas tant attribuée à une surproduction qu'à une concurrence excessive entre les vendeurs de cet article. La quantité exportée pendant l'année 1886 est d'environ 122000 tonnes ; après avoir été de 109373 tonnes en 1885, de 89632 tonnes en 1884, de 71591 tonnes, en 1883, de 59826 tonnes, en 1882, de 42869 tonnes en 1881, et de 26472 tonnes, en 1880. Plusieurs des anciennes usines ont augmenté leur production pendant l'année dernière, et plusieurs nouveaux établissements se montent en ce moment ; aussi la production de cette année s'élèvera-t-elle probablement à plus de 150000 tonnes de pâte de bois contenant 50 0/0 d'eau. La Norvège exporte la plus grande partie de sa pâte de bois en Angleterre, en France et en Belgique ; en Russie, l'augmentation des droits a arrêté les affaires, et l'on peut en dire autant pour l'Allemagne. L'Amérique aussi a pris une partie de son approvisionnement en Norvège ; mais on ne s'attend pas à une continuation de ses achats.

Les importations de matières premières pendant les dix dernières années sont données dans les rapports ci-après, publiés officiellement par le *Board of Trade*. (Tableau de la page 358.)

AN ACCOUNT OF THE REGISTERED QUANTITIES AND VALUES OF EACH KIND OF PAPER-MAKING MATERIALS
imported into the United Kingdom during each year from 1887 to 1898 inclusive.

RELEVÉ DES QUANTITÉS ET VALEURS ENREGISTRÉES POUR TOUTES LES "SORTES DE MATIÈRES PREMIÈRES,
PROPRES A LA FABRICATION DU PAPIER,
importées dans le Royaume-Uni pendant chacune des années de 1887 à 1898 inclusivement.

ANNÉES	CHIFFONS DE LIN ET DE COTON		ALFA ET AUTRES FIBRES VÉGÉTALES		PATE DE BOIS		AUTRES MATIÈRES ET PATE DE CHIFFONS	
	Quantité (tonnes)	Valeur (francs)	Quantité (tonnes)	Valeur (francs)	Quantité (tonnes)	Valeur (francs)	Quantité (tonnes)	Valeur (francs)
1887	38885	41750732	203318	24262876	80806	42896676	61082	8379912
1888	42122	41892895	252817	32137374	412135	47179183	70050	9263054
1889	43122	40751741	220732	27436308	124134	17419252	47023	7730863
1890	35447	8935597	220500	26373109	440042	19339730	49172	7444591
1891	33349	8008737	210069	26075916	459115	21472031	37693	6523607
1892	23401	5398719	216374	25974403	194001	24741450	26789	5455439
1893	21090	5022689	188447	21952270	219375	29867163	30844	5823821
1894	21266	4850459	187919	20661863	284244	36123128	35217	6686276
1895	25434	5791647	189390	49954972	301849	39703896	25439	4582802
1896	21392	5214790	190274	20092345	332313	42486797	24492	3773769
1897	25738	6293694	207852	20811418	394517	48920773	20651	3421169
1898 ¹	21193	4887712	200498	19588606	411304	47774952	"	"

1. Pendant cette année, le *Board of Trade* a commencé à appliquer aux pâtes de bois une classification par genres, et la quantité totale donnée dans la table se composait de *pâtes mécaniques*, 228.922 tonnes (valeur, 46.854.576 francs), et de *pâtes chimiques*, 182.382 tonnes (valeur, 30.927.376 francs).

Environ 60 0/0 des premières sont importées de Scandinavie; cette contrée fournit à peu près moitié des pâtes chimiques.

Les caractères les plus frappants de ces nombres sont : 1° le grand progrès relatif de la pâte de bois, avec un accroissement correspondant en valeur ; 2° la constance comparative des affaires en alfa et en chiffons, accompagnée toutefois d'une diminution des valeurs qui, dans le cas des chiffons, est remarquablement grande.

Depuis que les pâtes de bois sont passées à l'état de demi-pâtes, il est évident que la tendance principale des fabricants de papier du Royaume-Uni est d'employer de plus en plus ces demi-pâtes, et d'abandonner le traitement chimique des matières premières.

Industrie du papier dans le Royaume-Uni. — La classification suivante de la production pourra présenter de l'intérêt. Elle donne les résultats d'un calcul exécuté avec beaucoup de soin d'après la statistique de l'année 1893.

Goudrons	20
Gris (emballages).....	23
Impressions (journaux).....	16
— (fines).....	21
Écriture.....	20
	<hr/>
	100

Il est intéressant de noter que ces cinq classes principales de papier se produisent en quantité approximativement égales.

Produits fabriqués. — Notre commerce d'importation en produits fabriqués a augmenté pendant ces dernières années comme le montreront les nombres suivants :

IMPORTATIONS DE PAPIER ET DE CARTON DE TOUS GENRES,
EXCEPTÉ LES PAPIERS DE TENTURE :

1880	1881	1882
51915161 kilog.	54148330 kilog.	55784394 kilog.
29246272 francs.	28724142 francs.	30337264 francs.

1883	1884
58933283 kilog.	73524618 kilog.
31420614 francs.	21394907 francs.

En même temps, nos exportations de papiers fabriqués, bien que se montant, à peu près à un tiers seulement du poids des papiers importés, ont une valeur totale presque aussi élevée, et ont augmenté à peu près dans la même proportion, pendant les années correspondantes. Ainsi :

EXPORTATIONS DE PAPIERS DE TOUS GENRES, CEUX DE TENTURE
EXCEPTÉS :

1880	1881	1882
23986144 kilog.	28205125 kilog.	29715308 kilog.
27918439 francs.	31347502 francs.	32912731 francs.
1883	1884	
30374488 kilog.	34074608 kilog.	
32404220 francs.	34662166 francs.	

Les nombres ci-dessus se rapportent au papier fabriqué dans le Royaume-Uni. Il s'est fait, en outre, des réexportations de papier fabriqué à l'étranger et dans les colonies, pour les quantités suivantes :

RÉEXPORTATIONS DE PAPIER FABRIQUÉ A L'ÉTRANGER :

1880	1881	1882
3497224 kilog.	3498199 kilog.	2560472 kilog.
2734504 francs.	2552188 francs.	2079742 francs.
1883	1884	
2515921 kilog.	2614524 kilog.	
1932356 francs.	1896958 francs.	

Si nous prenons l'année 1884, la dernière dont nous ayons à notre disposition la statistique détaillée, nous trouvons que les importations de papier ont été faites par les pays étrangers dans les proportions suivantes :

IMPORTATIONS DE PAPIER EN 1884

a) Papier d'écriture ou d'impression :

Provenance.	Kilos.	Francs.
Allemagne.....	4708195	3256205
Belgique	2140661	1724291
Suède.....	1409548	923120
Hollande	1346556	879774
France.....	328320	729489
Autriche	274269	234899
Norwège	218440	120325
Autres contrées.....	161239	142619
	<hr/>	<hr/>
	10587228	8012722

b) Sortes non énumérées :

Provenance.	Kilos.	Francs.
Allemagne	7069125	5294082
Suède.....	5917590	3046399
Belgique	4178960	3139285
Hollande	2773375	2136109
Norwège.....	1640535	675013
France.....	981862	1759423
États-Unis.....	557784	786889
Autriche	301092	302943
Espagne.....	37389	102367
Japon	21387	119442
Autres contrées.....	180188	151194
	<hr/>	<hr/>
	23659287	17513146

c) Cartons de pâte et de collage :

Provenance.	Kilos.	Francs.
Hollande	22339249	5091767
Allemagne.....	11971426	2930186
Belgique.....	2602738	639327
Suède.....	1642415	510478
Norwège.....	419608	144410
France.....	165710	485712
Autres contrées.....	136957	67461
	<hr/>	<hr/>
	39278103	9869041

Les exportations de papier fabriqué dans le Royaume-Uni se sont réparties comme suit pendant la même année :

EXPORTATIONS PENDANT L'ANNÉE 1884, DE PAPIER FABRIQUÉ
DANS LE ROYAUME-UNI

a) Papiers d'écriture, d'impression et d'enveloppes :

Destination.	Kilos.	Francs.
Australie	14225219	13765833
France	2256892	2368228
Bengale et Birmanie.....	1725320	1811653
Bombay et Scinde.....	1512164	1619805
Colonie anglaise du sud de l'Afrique.....	858520	833294
Colonie anglaise du nord de l'Amérique.....	755447	1122567
Madras.....	535026	646918
République Argentine.....	441096	780660
États-Unis.....	354838	800029
Suède et Norvège.....	309931	299361
Belgique	303835	351214
Allemagne.....	303225	357821
Indes occident ^{les} anglaises...	239065	338225
Ceylan.....	237134	275387
Autres contrées.....	1594968	2356910
	<hr/>	<hr/>
	25652680	27927905

b Cartons pâte et de collage :

Destination.	Kilos.	Francs.
Australie	738734	523845
Bengale et Birmanie.....	261468	115735
Bombay et Scinde.....	232258	104259
France.....	50140	58233
Autres contrées.....	283007	337116
	<hr/>	<hr/>
	1565607	1139188

c) *Produits non énumérés et articles fabriqués comme papier :*

Destination.	Kilos.	Francs.
Australie.....	3186735	2052530
Colonie anglaise du sud de l'Afrique.....	474523	297823
Bombay et Scinde.....	363017	262014
République Argentine.....	319176	204610
Allemagne.....	261468	287357
Belgique.....	260198	284986
France.....	256642	409522
Bengale et Birmanie.....	254305	468419
États-Unis.....	245923	369927
Colonie angl ^{se} d'Amérique....	189840	496741
Hollande.....	122428	139441
Autres contrées.....	922122	921715
	<hr/>	<hr/>
	6856377	5595082

Les réexportations de papiers fabriqués à l'étranger et dans les colonies, pendant la même période, ont eu les destinations suivantes :

RÉEXPORTATIONS DE PAPIER ÉTRANGER EN 1884

a) *Papier d'impression et d'écriture :*

Destination.	Kilos.	Francs.
Inde Anglaise.....	532790	369296
Australie.....	249326	494068
Autres contrées.....	164389	190512
	<hr/>	<hr/>
	946505	753876

b) *Produits non énumérés :*

Destination.	Kilos.	Francs.
Inde Anglaise.....	297282	185468
Égypte.....	262484	495480
Australie.....	408255	410918
Russie.....	79248	197447
Autres contrées.....	430018	399407
	<hr/>	<hr/>
	1177287	4088420

c) *Cartons pâte et de collage :*

	Kilos.	Francs.
Toutes contrées.....	490728	144662

2° **Statistique spéciale.** — Des relevés méthodiques du travail d'une papeterie, et de ses divers ateliers, sont tout aussi nécessaires à un contrôle parfait de la fabrication que les « livres de comptabilité » et la feuille périodique de balance le sont à la bonne marche des « affaires » de l'usine. Ces relevés s'appliquent évidemment aux catégories principales de matières premières, main-d'œuvre, produits chimiques et vapeur. Leurs subdivisions tiendront compte des diverses sections ou parties de l'usine : c'est ainsi qu'elles traiteront séparément des ateliers de lessivage ou de défilage, de blanchiment, de raffinage et de machines. Dans une fabrique de papier d'alfa, il y aura une comptabilité spéciale de l'atelier de récupération de la soude, comme pour l'atelier de préparation de la solution dans une usine à bisulfite. La comptabilité des chaudières et de la production de vapeur sera contrôlée par des essais périodiques d'évaporation dans les chaudières, et la combustion de la houille dans les foyers par l'analyse des gaz de la cheminée.

Le but de ces relevés est évidemment d'assurer « l'activité productrice et l'économie » dans toutes les parties de l'usine, d'indiquer toutes les sources de perte ou de « coulage », et ce qui est naturellement très important, de fournir un état du prix de revient de chaque sorte ou qualité de papier fabriqué. Ces considérations sont généralement admises et nous n'avons pas besoin d'insister davantage sur ce sujet. Il existe toutefois un avantage des comptes rendus statistiques que l'on perd trop souvent de vue, celui de fournir des souvenirs permanents des expériences exécutées dans une usine. Ces comptes rendus sont doublement utiles au point de vue de la pratique, en préservant des malfaçons

et en conduisant à des perfectionnements progressifs basés sur une observation ininterrompue des effets.

En ce qui concerne l'organisation et la pratique d'un système convenable de statistiques et de notes de fabrication, nous ne pouvons donner que des instructions générales. Si l'on se place au point de vue des *affaires*, le seul but est d'arriver aux prix de revient par kilo, ou par tonne ; au point de vue de la *fabrication*, on se propose de tenir compte de chaque kilo de matière mise en œuvre, comparativement aux quantités des papiers fabriqués, et en ce qui concerne la qualité, de comparer les divers éléments de cette qualité aux conditions que l'on peut réaliser dans leur production.

C'est surtout à la statistique de ce dernier genre que nous avons affaire, c'est la plus compréhensible, et elle comporte des renseignements d'après lesquels on peut calculer les dépenses en argent. Il nous sera permis de croire que l'étude attentive des précédents chapitres de cet ouvrage fournira les grandes lignes de la comptabilité nécessaire dans tous les cas particuliers. Les connaissances que nous avons tâché d'inculquer à nos lecteurs sont basées sur des quantités et des mesures et, dans la pratique, ces connaissances impliquent l'étude quantitative continue de toutes les opérations de l'usine, aussi bien que celle des matières premières et des papiers fabriqués. Pour prendre comme exemple le traitement de l'alfa, on peut faire les observations quantitatives ci-après.

Rendement en demi-pâte, y compris le rendement, après lavage, des fibres lessivées, et le rendement en pâte blanchie au sortir des blanchisseuses ou du presse-pâte ; proportion de soude caustique employée au lessivage, quantité d'eau introduite dans les lessiveurs par la condensation de la vapeur ; proportion de soude récupérée ; proportion de solution décolorante employée dans les blanchisseuses, et quantité de « chlore » résiduel pouvant encore servir au

blanchiment. Aux raffineuses, toute matière « fournie » dans les piles est soigneusement contrôlée, ainsi que les agents employés comme antichlores, colles ou colorants ; à la machine, il faut non seulement tenir compte de la quantité de papier fabriqué, mais faire des observations sur l'eau résiduelle pour déterminer combien il se perd de fibre, de charge, de colle et de couleur, non fixées par la feuille humide de papier : on doit enfin rechercher les constantes physiques du papier fabriqué ; car elles donnent conjointement aux indications obtenues sur tous les traitements qui précèdent, une histoire complète de tout ce qui contribue à la qualité.

Il n'est pas nécessaire de poursuivre l'étude de ce sujet dans ses moindres détails. Nous répétons en terminant qu'un fabricant de papier ne devient un « technologiste » dans son art qu'à la condition de baser son expérience sur des renseignements précis, et la surveillance de son usine sur ces statistiques essentielles de la production.

CHAPITRE XVII.

BIBLIOGRAPHIE.

J. Murray, *Practical Remarks on Modern Paper*. Edimbourg, 1829.

L.-S. Le Normand, *Manuel du fabricant de papiers*. Paris, 1834.

G. Planche, *l'Industrie de la papeterie*. Paris, 1853.

L. Müller, *Die Fabrikation des papiers*. Berlin, 1853.

A. Prouteaux, *Fabrication du papier et des cartons*. Paris, 1864.

C. Hofmann, *Manufacture of paper*. Philadelphie, 1873.

Hugo Müller, *Pflanzenfaser*. Leipzig, 1873.

T. Routledge, *Bamboo considered as a Paper-making Material*. Londres et New-York, 1875.

Vétillart, *Études sur les fibres végétales*. Paris, 1876.

Arnot, *Technologie of the Paper Trade (Cantor Lecture, Society of Arts)*. Londres, 1877.

J. Dunbar, *the Practical Paper-maker*. Londres, 1881.

Forestry and Forest Products (Edinburg Forestry Exhibition). Edimbourg, 1884.

C.-F. Cross and E.-J. Bevan, *Cellulose*¹. Londres 1885.

R. Parkinson, *a Treatise on Paper*. Preston, 1886.

C.-T. Davis, *Manufacture of Paper*. Philadelphie, 1887.

C.-F. Cross and E.-J. Bevan, *Cellulose*. Longmans, Londres, 1895.

1. Donne une liste d'ouvrages sur la cellulose et ses dérivés.

- Griffin and Little, *Chemistry of Paper-making*.
Tomlinson, *Manufacture of Paper*.
Paper Record. Londres, hebdomadaire.
Paper-makers' Circular. Londres.
Paper Trade, Review. Londres.
Paper-makers' Monthly Journal. Londres, depuis 1872.
Paper Trade Journal. New-York, depuis 1872.
Papier-Zeitung. Berlin, depuis 1876.

TABLE ALPHABÉTIQUE

- A**
- Acétates, 34-39.
- Acide abiétique, 221.
- acétique dans le blanchiment, 195.
 - acétique formé pendant le lessivage de l'alfa, 157.
 - action de l', sur le papier, 273.
 - arabique, 83.
 - et cellulose, 15-21.
 - dangers de son action sur le papier, 273.
 - hydrochlorique appliqué au blanchiment de la pâte, 191.
 - hydrochlorique en présence de l'eau, 21.
 - hydroxypyruvique, 38.
 - métapectique, 81-83.
 - nitrique, 25.
 - oléocutique, 92.
 - parapectique, 81.
 - pectique, 81.
 - stéarocutique, 92.
 - subérique, 93.
 - succinique, 93.
 - dans l'alun, son estimation, 331.
 - sulfureux, 165.
 - sulfurique, 22.
 - sulfurique, application technique de l', 24.
 - sulfurique et cellulose, 42.
 - sulfurique di et trihydraté, 24.
- Acmé, raffineuse, 209.
- CROSS ET BEVAN. — Papier.
- Adansonia, application de l', 172.
- digitata, 124-175.
 - écorce de l', 124.
 - fibre de l', 124.
 - son traitement par la soude, 175.
 - son traitement par la chaux, 175.
- Adipo-celluloses, 65-89.
- Agalite, son analyse, 239.
- son emploi comme charge, 239.
- Agents de blanchiment, 184.
- Aiguilles à déchiqueter, 104.
- Alcalin, traitement, des chiffons, 139.
- traitement, du China grass, 175.
 - traitement, des déchets de chanvre et de lin, 173.
 - traitement, du jute, 172.
 - traitement, de la ramie, 175.
 - traitement, de la rhea, 175.
- Alcaline, cellulose, 21.
- cellulose, soluble, 41.
 - cellulose, xanthate de, 26.
 - hydrolyse, 112.
- Alcalines, solutions, 70.
- solutions, leurs applications techniques, 20.
- Alcalins, action extrême des hydrates, 38.
- avantage des procédés, 134.
 - hydrates, et nitrates de cellulose, 38.
- Alcalis et cellulose, 12-16-20.
- Alfa, 60-86-115-127-147.

- Alfa, acide acétique formé pendant son lessivage, 157.
 — caractères chimiques généraux de l', 128.
 — caractères microscopiques, 128.
 — cellulose tirée de l', 60.
 — composition de l', 128.
 — dimensions des fibres d', 106.
 — lavage de l', 134-135.
 — lessivage de l', 147-149.
 — lessivage de l', à la soude caustique, 147.
 — lessive de soude caustique pour l', 150.
 — lessiveurs pour l', 149.
 — liquides résiduels du traitement de l', 157.
 — liquides résiduels du traitement de l', acide acétique extrait des, par le procédé Higgin, 157.
 — liquides résiduels extraits de l', leur traitement, 157.
 — manière de le reconnaître dans le papier, 318-321.
 — presse-pâte pour son traitement, 155.
 — pression pour le lessivage de l', 152.
 — proportion de cellulose dans l', 154.
 — quantité de soude nécessaire à l', 152.
 — quantité de chlorure de chaux nécessaire à l', 192.
 — raffinage de l', 200.
 — réaction microchimique de l', 128.
 — rendement de l', en cellulose, 155.
 — statistique de l', 353-355-356.
 — substances extraites de l', par la soude caustique, 156.
 — triage de l', 148.
- Alizarine, 246.
- Aloès, 115.
 — fibre d', 99.
- Aloès, fibres d', 87.
 — dimensions des fibres d', 106.
 — faisceaux fibro-vasculaires de l', 98.
- Aluminate de soude, comme agent de collage, 231.
- Alumine, considérée comme agent de collage, 228.
 — sulfate d', 233.
 — sulfate d', son avantage, 235.
 — sulfate d', son analyse, 330.
 — sulfate d', proportion nécessaire, 235.
 — sulfate d', solutions de, 253.
 — sulfate d', poids spécifique des solutions des, 234.
- Alun, 224.
 — son action sur la cellulose, 272.
 — son action sur la gélatine, 272.
 — son analyse, 330.
 — en cristaux, 234.
 — en pains, 234.
 — en pains, son analyse, 330.
 — proportion d', nécessaire, 235.
 — proportion d', nécessaire pour le collage à la gélatine, 272.
 — table des poids spécifiques des solutions d', 234.
- Ammoniacal, oxyde de cuivre, 10.
- Ammoniaque de cuivre, 347.
 — de cuivre, solution d', 10.
 — de cuivre, solution d', sa préparation, 348.
- Amyline, 18.
- Amyloïde, 24.
- Analyse de l'alun, 330.
 — de l'alun en pains, 330.
 — de l'antichlore, 334.
 — approximative des matières premières, méthode d', 111.
 — des charges, 323-335.
 — de la chaux, 327.
 — du chlorure de chaux, 328.
 — de la colle, 324.
 — des féculs, 334.
 — de la gélatine, 334.
 — du papier, 318.

- Analyse de la pâte de bois, 321.
 — des pigments, 335.
 — du savon, 335.
 — de la soude carbonatée, 328.
 — de la soude caustique, 328.
 — de la soude récupérée, 328.
 — des substances végétales, 109.
 — du sulfate d'alumine, 330.
 — du sulfite de sodium, 334.
 — du thiosulfate (hyposulfite) de sodium, 334.
 — des teintures, 335.
- Ananas**, 115.
- Aniline**, bleus d', 243.
 — solutions de couleurs d', 104.
 — solution de sulfate d', 103.
- Annandale**, sa méthode de mouillage, 269.
- Antichlore**, son analyse, 334.
 — élimination du liquide blanchissant au moyen de l', 217.
 — essai de l', 220.
 — hyposulfite de sodium comme, 217.
 — peroxyde d'hydrogène, 219.
 — proportion nécessaire pour neutraliser le chlorure de chaux, 219.
 — sulfite de sodium comme, 218-219.
 — thiosulfate de sodium comme, 218-219.
- Appareil pour la détermination de l'épaisseur du papier**, 317.
- Appareils pour les procédés aux bisulfites**, 167.
- Apprêt**, 268.
 — salle d', 286.
- Apprêteuses**, 267.
- Arabinose**, 63-83.
- Archbutt et Deeley**, leur procédé d'adoucissement de l'eau, 346.
- Aspiration**, épurateur à, 256.
- Avoine**, paille d', 159.
- B**
- Bacterium aceti**, 44.
- Bagasse**, pâte de, 173.
- Bambou**, fibre du, 130.
 — son rendement en pâte, 174.
 — tiges de, 88.
- Bambusa**, 174.
- Baobab**, 124.
 — sa fibre, 125.
- Barium**, sulfate de, sa détermination, 324.
- Benzoates**, 34.
- Bertram**, épurateur de, 256.
 — lessiveur à chiffons de, 140.
 — lisseurs de, 267.
 — cylindres humecteurs, 269.
- Bibliographie**, 367.
- Billets de banque**, papiers pour, 252.
- Bisulfite**, application des liquides résiduels du procédé au, 170.
 — digesteurs pour le procédé au, 168.
 — industrie du bois au, 165.
 — préparation de la solution de, 166.
 — procédés au, appareils pour les, 167.
 — procédé au, cuisson, 169.
 — produits du procédé au, 169.
 — rendement en cellulose de la pâte au, 170.
 — solution normale de, sa composition d'après Griffin et Little, 167.
 — temps de la cuisson dans le procédé au, 169.
- Blancheur**, amélioration de la, 194.
- Blanchiment**, 184.
 — acide acétique dans le, 195.
 — acide carbonique dans le, 196.
 — acide hydrochlorique dans le, 191.
 — l'action du, devrait se limiter aux substances non cellulose, 193.
 — agents de, 184.
 — causes de déchets dans le, au chlore gazeux, 51.
 — des chiffons au tonneau, 191.
 — des chiffons, procédé Thompson, 196.

- Blanchiment, eau nécessaire au, 191.**
 — électrolytique, 196.
 — estimation de son prix de revient, 198.
 — à l'hypochlorite de sodium, 192.
 — inconvénients du procédé Hermite de, 197.
 — du jute, 191.
 — de la pâte dans les blanchisseuses, 190.
 — des pâtes réfractaires de chiffons, 194.
 — temps nécessaire au, 193.
- Blanchisseuses pour les chiffons, 147.**
 — feutrage qui se produit dans les, 193.
 — pour la pâte, 190.
- Blé, paille de, 159.**
- Bleus de Prusse, 245.**
- Bois, blutage du, à transformer en pâte, 164.**
 — de Campêche, 246.
 — cellulose tirée des, 57-59.
 — chimique dans le papier, moyens de le découvrir, 319.
 — composition de quelques-uns des, les plus importants, 133.
 — coupage du, à réduire en pâte, 177.
 — cuisson du, à la vapeur, 179.
 — défilage du, 177.
 — désagrégation du, procédés chimiques de, 82.
 — fibre de, non blanchie, mais lavée, son analyse, 169.
 — immersion des, 179.
 — isolement de la cellulose des, au moyen de l'acide nitrique étendu, 77.
 — au moyen de l'acide sulfureux, 79.
 — au moyen des alcalis, 78.
 — au moyen des bisulfites, 79.
 — au moyen de l'eau et des acides étendus, 78.
 — au moyen des halogènes, 76.
- Bois, au moyen des halogènes et de l'acide nitrique, 77.**
 — isolement de la cellulose des, par la méthode Schultze, 77.
 — par les méthodes de laboratoire, 76.
 — par le procédé au sulfate, 79.
 — par les procédés industriels, 78.
 — mécanique dans le papier, moyen de le découvrir, 319-321.
 — estimation du, 322.
 — pâte de, chimique, 164.
 — pâte de, digesteurs à, 164-168.
 — pâte de, dimensions des fibres de, 203.
 — pâte de, lavage de la, lessivée, 164.
 — pâte de, mécanique, 177.
 — pâte de, de pin blanc, 180.
 — pâte de, quantité de chlorure de chaux nécessaire au blanchiment de la, 192.
 — pâte de, de tremble, 180.
 — pâtes de, 132.
 — pâtes de, blanchiment des, 190.
 — pâtes de, couleur des, 184.
 — pâtes de, humidité normale des, 8.
 — pâtes de, méthode Thune pour la préparation des, 180.
 — pâtes de, au bisulfite, leur rendement en cellulose, 170.
 — pâtes de, traitement des, 165.
 — préparation du, pour le traitement au bisulfite, 168.
 — pression pour le lessivage du, 164.
- Bøhmeria, cellulose de, 56.**
 — species, 87.
- Bombax heptaphyllum, fibre du, 106.**
- Brome et lignocelluloses, 67.**
- Bromoforme, 52.**
- Broussonetia kaempferia, 125.**
 — papyrifera, fibre de, 125.
- Bruns, pigments, 247.**

- Buvards, papiers, 220.
 — papiers, contenant de la fécule, 220.
 — papiers, essai des, 317.
- C**
- Calandrage, 277.
 Calandres, antidéflexion des, 281.
 Calcium, boues de carbonate de, 307.
 — hypochlorite de, moyen d'en accélérer l'action, 191.
 — sulfate de, dans la cendre du papier, 241.
 — sulfate de, employé comme charge, 238.
 — sulfate de, estimation du, 323.
 Calcination de la soude récupérée, 302.
 Calotropis, 56.
 Cannabis sativa, 56.
 Canne à sucre, 88.
 — fibre de la, 130.
 Capillaire, transmission, des liquides, 14.
 Caractères chimiques des principales matières premières, 115.
 — physiques des matières premières, 113.
 Carbone, hydrates de, à faible poids moléculaire, leur oxydation, 49.
 — proportion du, dans les fibres, 113.
 — tétrabromure de, 52.
 Carbonate de soude, 292.
 Carbonisation, fours de, 302.
 — de la soude récupérée, 302.
 — de la soude dans le four Hammond, 301.
 Carton, machine à, 276.
 Cartouches, papier dit à, 174.
 Caséine comme agent de collage, 232.
 Cassés, 176.
 — leur refonte au meuleton, 177.
 Cassés, leur utilisation, 176.
 Catalogue illustré des machines de papeterie de Bertram, 211.
- Caustification, 303.
 — appareils de, 303.
 — chaux employée pour la, 307.
 — essai du liquide servant à la, 306.
 — par l'oxyde ferrique, 292.
 Cellulaire, tissu, dans la paille, 163.
 Cellulite, 204.
 Celluloïde, 38.
 Cellulose, 5.
 — acétates de, 39.
 — et acides, 15-21.
 — et acides, applications techniques, 24.
 — et acides sulfuriques, 42.
 — action de l'alun sur la, 272.
 — et agents hydrolytiques, 12.
 — alcaline, xanthate de, 26.
 — et alcalis, 16.
 — de l'alfa, 60.
 — de l'alfa et hyposulfite de sodium et de zinc, 61.
 — benzoates de, 41.
 — benzoates de, alcaline soluble, 41.
 — benzoates de, mercerisée, 41.
 — du bois de pin, 58.
 — du calotropis, 56.
 — du chanvre, 56.
 — du chanvre de la Sonde, 56.
 — classification de la, 55.
 — composition empirique de la, 6.
 — constitution de la, 42.
 — conversion de la, 19.
 — conversion de la, en hydrocellulose, 47.
 — du coton, 55-56.
 — dans les fibres, 112.
 — décomposition de la, 45.
 — dioxithiocarbonate de, 27.
 — et eau, 7.
 — et enzymes, 17.
 — essai en vue de la déterminer dans la matière première, 109.
 — esters de, 33.

- Cellulose, estimation de la, dans les fibres, 109.
- exempte d'azote, 39.
 - groupe, 55.
 - hydrates de, 8.
 - hydrates de, comme agents de collage, 228.
 - non hydrolysable, 83.
 - identité essentielle de quelques, 56.
 - isolement de la, du bois, procédés industriels, 78.
 - isolement de la, par la méthode Schultze, 77.
 - isolement de la, du liège, 90.
 - isolement de la, du lin, 85.
 - isolement par l'acide nitrique étendu, 77.
 - isolement par les acides sulfureux, 79.
 - isolement par les alcalis, 78.
 - isolement par le bisulfite, 79.
 - isolement par l'eau et les acides étendus, 78.
 - isolement par les halogènes, 76.
 - isolement par le procédé au sulfate, 79.
 - du bois, son isolement par les sulfites neutres, 82.
 - du lin, 55.
 - de la marsdenia tenacissima, 56.
 - de la ramie, 56.
 - nitrate de, hexa, 37.
 - nitrate de, penta, 37.
 - nitrate de, tétra et tri, 38.
 - nitrates de, applications techniques des, 38.
 - oxydation atmosphérique de la, 50.
 - oxydation de la, 46.
 - oxydation de la, action finale des hydrates alcalins, 53.
 - son oxydation dans les solutions acides, 46.
 - son oxydation dans les solutions alcalines, 50.
- Cellulose, son oxydation par l'acide chromique, 48.
- son oxydation par l'acide nitrique, 46.
 - son oxydation par d'autres acides, 49.
 - son oxydation par les permanganates, 52.
 - proportion de la, dans l'alfa, 155.
 - purification de la, 110.
 - purification dans le laboratoire, 56.
 - purification par le système du presse-pâte, 195.
 - redistribution de la, 54.
 - régénération quantitative de sa solution à l'état de thiocarbonate, 29.
 - régénérée, composition empirique de la, 30.
 - régénérée, humidité hygroscopique de la, 30.
 - régénérée, propriétés générales de la, 30.
 - rendement en, de l'alfa, 155.
 - rendement en, de la paille, 159.
 - rendement en, de la pâte au bisulfite, 170.
 - solutions de, 8.
 - solutions obtenues par l'action des agents hydrolytiques sous formes concentrées, 19.
 - solutions de, applications techniques des, 9-12.
 - solutions de, dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, 10.
 - sulfo-carbonates de, 25.
 - sulfo-carbonates de, leurs applications techniques, 33.
 - synthèse de la, 44.
 - tirée de l'alfa, 155.
 - tirée de l'alfa et acide hydrofluorique, 60.
 - tirée des bois, 57-59.
 - tirée des tissus lignifiés, 57-59.

- Cellulose, xanthates de, leur coagulation sous l'influence de la chaleur, 28.
 — xanthates de, leur décomposition spontanée, 27.
- Cendre dans une fibre, 112.
 — dans le papier, son estimation, 240.
- Chanvre, 115-119-171.
 — caractères chimiques généraux du, 120.
 — caractères microscopiques du, 119.
 — cellulose du, 56.
 — composition de la fibre brute du, 120.
 — coupage du, 172.
 — déchets de, 173.
 — déchets de, leur traitement alcalin, 173.
 — déchets de, leur traitement par le chlore gazeux, 173.
 — diablage du, 172.
 — fibres du, leurs dimensions, 106.
 — formes sous lesquelles on l'emploie, 120.
 — lessivage du, 172.
 — réaction microchimique du, 120.
 — sections de, 119.
 — de la Sonde, 115-120-175.
- Charge à l'agalite, 239.
 — au kaolin, 236.
 — au pearl hardening, 236.
 — au silicate de magnésium, 239.
- Charges, analyse des, 323-335.
 — colorées à l'outremer, 241.
 — estimation des, 240.
 — minérales, 236.
- Chaux, analyse de la, 327.
 — boues de, 307.
 — boues de, composition des, 308.
 — boues de, filtration des, 308.
 — caustification par la, 304.
 — lait de, 288.
 — lessivage à la, de l'Adansonia, 175.
- Chaux, lessivage à la, des chiffons, 140.
 — lessivage à la, du jute, 172.
 — pierres à, 288.
 — sulfate de, employé comme charge, 238.
- Chiffons, 135.
 — blanchiment des, au tonneau, 191.
 — blanchiment à l'acide carbonique, 196.
 — blutage des, 138.
 — celluloses de, avantages des, 165.
 — coupage des, 137.
 — diablage des, 138.
 — lessivage des, 135-139.
 — lessivage des, à la chaux, 140.
 — lessivage des, à la soude caustique, 140.
 — machine pour couper les, 137.
 — proportion d'alcali pour les, 140.
 — quantité de chlorure de chaux nécessaire aux, 192.
 — quantité d'eau pour le lessivage, 141.
 — statistique des, 353-354-355.
 — temps pour le lessivage des, 141.
 — traitement des, dans la défleuse, 146.
- Chlore, 185.
 — absorption du, par les lignocelluloses, 191.
 — comme agent de blanchiment, 195.
 — liquéfié, 195.
 — résiduel, 110.
 — en solution aqueuse, 103.
 — utilisable dans le chlorure de chaux, 187.
 — pour traiter les déchets de chanvre, 173.
 — pour traiter les déchets de lin, 173.
 — pour traiter le jute lessivé, 173.

- Chlore pour traiter la pâte de paille, 162.
- Chlorure de chaux, action du, accélérée par le bicarbonate de soude, 192.
- analyse du, 328.
 - chlore utilisable dans le, 187.
 - composition du, d'après Griffin et Little, 186.
 - concentration de ses solutions, 187.
 - conservation de ses solutions, 188.
 - sa dissolution clarifiée, 187.
 - économie des solutions électrolytiques comparées au, 197.
 - élimination du, par lavage du défilé, 217.
 - élimination au moyen d'un antichlore, 217.
 - neutralisation du, par l'hypo-sulfite de sodium, 218.
 - par le peroxyde d'hydrogène, 219.
 - par le sulfite de sodium, 218.
 - par le thiosulfate de sodium, 218.
 - en poudre, 186.
 - préparation du, 185.
- Cire, alcools de la, 93.
- dans les fibres, 111.
- Cochénille, liqueur de, 244.
- Cocos, nucifera, 63.
- Coffea arabica, 63.
- Collage, 220.
- agents auxiliaires du, 228.
 - agents auxiliaires du, aluminat de soude, 231.
 - agents auxiliaires du, alumine, 228.
 - agents auxiliaires du, caséine, 232.
 - agents auxiliaires du, fécule, 228.
 - agents auxiliaires du, gélatine, 231.
- Collage, agents auxiliaires du, hydrates de cellulose, 228.
- agents auxiliaires du, silicate de soude, 231.
 - à la gélatine, au mouilloir, 221.
 - à la gélatine, sur la machine, 270.
 - à la résine, 221.
 - alun employé pour le, 221.
 - au mouilloir, 221.
 - dans la pile, 221.
 - du papier à la main, 252.
 - essai du sulfate d'alumine par, système Griffin et Little, 332.
 - propriétés des matières servant au, 232.
 - sulfate d'alumine employé pour le, 224.
 - utilisation, comme matière propre au collage, des liquides résiduels de la fabrication des pâtes de bois au bisulfite, 170.
- Colle, analyse de la, 325.
- détermination de sa nature, 324.
 - détermination de sa quantité, 325.
 - acide, 223.
 - addition de la, à la pâte, 224.
 - diluée avec adjonction de fécule, 224.
 - acide, formule de Beadle pour, 223.
 - acide, formule de Wurster pour la diluer, 224.
 - acide, quantité de, nécessaire pour 100 kilogrammes de papier, 224.
 - à la gélatine, sa préparation, 271.
- Collodion de pyroxyline, 38.
- Colloïdes, 32.
- Colophane, 221.
- Colorantes, matières, et cellulose, 14.
- matières, proportions de, 244.
- Coloration du papier, 241.
- des pâtes, 247.

- Commande des raffineuses, 215.
 — des raffineuses par poulies à câble, 215.
 Conifères, pâte de, 132.
 Conservation du chlorure de chaux en poudre, 186.
 — de la solution de chlorure de chaux, 188.
 Conversion des degrés Twaddle en poids spécifiques, 181.
 Corchorus, 65.
 Coton, 113.
 — caractères chimiques généraux du, 116.
 — caractères microscopiques du, 116.
 — cellulose du, 55-56.
 — chiffons de, statistique des, 353-354-355.
 — chiffons de, leur traitement pour en faire du papier, 135.
 — classification du, 113.
 — composition de ses fibres brutes, 117.
 — fibres de, dimensions des, 106.
 — fibres de, manière de les découvrir dans le papier, 318.
 — fibres de, sections de, 116.
 — formes sous lesquelles il s'emploie, 117.
 — pâte de, dimensions de sa fibre, 203.
 — poudre, 37.
 Coucheur, 251.
 — feutre, 265.
 Couleurs des pâtes de bois, 184.
 — tirées du goudron de houille, 51-244-246-247.
 Coupage du bois pour pâte, 177.
 — du chanvre, 172.
 — du jute, 172.
 — du Manille, 172.
 — de la paille, 160.
 — du papier, 282.
 Coupeuse à feuille unique, 284.
 — à guillotine, 285.
 Coupeuse Salmon, 285.
 Courroies-guides, 260.
 Couteaux de coupeuses, 282-283.
 Couvertes, 251.
 Crotalaria juncea, 175.
 — juncea, cellulose de, 56.
 Cylindre, machine à, sécheur unique, 274.
 Cylindres humecteurs, 269.
 — sécheurs, 266.
- D**
- Déchets de papier, pâte faite avec des, 176.
 Défibrage du bois, 177.
 Défilé ou demi-pâte, sa définition, 146.
 — élimination de la solution blanchissante du, 217.
 — élimination de la solution blanchissante du, au moyen d'un antichlore, 217.
 — élimination de la solution blanchissante du, par lavage, 217.
 Désagrégation du bois, procédés chimiques de, 82.
 Dessins dans le papier, 252-264.
 Destructeur d'odeurs, 296.
 Dextrine, 18.
 Dextrose, 18-42.
 Diablage du chanvre, 172.
 — des chiffons, 138.
 — des déchets de lin, 172.
 — du Manille, 172.
 — du jute, 172.
 — du lin, 172.
 Diagnose des substances végétales, 109.
 Diastase, 18.
 Digesteurs, 168.
 — leur garniture intérieure en ciment, 169.
 — leur garniture intérieure en plomb, 168.
 — pour pâte de bois, 164.
 Dimensions des fibres et filaments, 105.
 Diméthyl-paraphénylène diamine, 103.

Docteur, 266.
 Doublage en plomb des piles raffinées, 205.

E

- Eau adoucie, objection qui lui est faite, 346.
 — adoucissement de l', procédé Archbutt et Deeley, 346.
 — adoucissement de l', procédé Porter-Clark, 345.
 — alimentation en, 336.
 — et cellulose, 8.
 — clarificateur d', 340.
 — impuretés solubles de l', 341.
 — purificateur d', de Stanhope, 345.
 — purification de l', 215-337.
 — proportion d', nécessaire au raffinage, 202.
 — qualité de l', nécessaire au raffinage, 215.
 — quantité d', nécessaire au lessivage des chiffons, 141.
 Economie du blanchiment électrique, 197.
 Ecorces, fibres d', 100.
 — fibres d', des dicotylédonées, 115.
 — fibres d', leurs dimensions, 106.
 — filaments d', 100.
 — tissus d', 124.
 Ecriture, papiers d', 220.
 — texture des papiers d', 220.
 Edgeworthia papyrifera, ses fibres, 125.
 Egouttage des chiffons lessivés, 142.
 — de la pâte blanche, 195.
 Electrolyse, cuve à, 196.
 Electrolytique, blanchiment, 196.
 — estimation et prix de revient du blanchiment, 197.
 Electrolytiques, solutions, leur économie par comparaison à celles de chlorure de chaux, 197.
 Emballage, papier d', 172.
 Emplacement convenable pour une papeterie, 336.
 Enzyme du malt, son influence sur la fécule, 17.
 Enzymes et cellulose, 19.
 Epaisseur du papier, réglage de l', 261.
 — du papier, sa mesure, 317.
 Epurateurs, 234.
 — à aspiration, 236.
 — à nettoyage automatique, 257.
 Essai de l'antichlore, 220.
 — du papier, 310.
 — du papier buvard, 317.
 — du papier par froissement, 314.
 Esters, 21-72.
 Estimation de la nature de la colle, 324.
 — de la pâte mécanique de bois dans le papier, 322.
 — du prix de revient du blanchiment électrolytique, 198.
 — de la quantité de colle, 325.
 Ether, traitement par l', du papier collé en pâte, 226.
 Ethers acides, 21.
 Evaporateur Chapman, 297.
 — Porion, 295.
 — Rœckner, 294-302.
 Evaporateurs, 294.
 — destructeurs d'odeurs, 296.
 Evaporation par effet multiple, 300.
 — des liquides contenant de la soude, 293.
 — système Yaryan, 301.
 Explosifs, 38.

F

- Faisceaux de fibres, 98-107.
 — incrustation des, 107.
 Fécule, analyse de la, 334.
 — considérée comme agent de collage, 228.
 — élimination de la, des chiffons, 135.
 — élimination de la, sous l'influence de l'enzyme du malt, 17.

- Fécule employée pour diluer la colle acide, 224.
 — estimation de la, 324.
 — germination des graines contenant de la), 62.
 — papier buvard contenant de la, 220.
 — pâte de, contenant de l'iodure de potassium, 188.
- Ferment, résolution destructive produite par l'action d'un, 54.
- Feuille unique, coupeuse à, 284.
- Feuilles, tissus des, 89.
- Fibres, caractères microscopiques des), 97.
 — cellulose dans les, 111.
 — cendres des, 7.
 — de China grass, 175.
 — classées d'après leur réaction avec l'iode, 115.
 — dimensions des, 106,
 — dimensions des dans la pâte, 203.
 — entrelacement des, dans la formation du papier, 97.
 — estimation de la cellulose dans les, 109.
 — estimation de la cire dans les, 111.
 — estimation de la graisse dans les, 111.
 — estimation de la résine dans les, 111.
 — humidité dans les, 111.
 — isolation des, à examiner, 104.
 — matériel pour l'examen microscopique des, 100.
 — de monocotylédones, 115.
 — nitration des, 113.
 — procédés de lessivage des, 134.
 — proportion de carbone contenu dans les, 113.
 — pureté des, 107.
 — de ramie, 175.
 — réduction de longueur des, 200.
 — de rhea, 175.
- Fibres, structure physique des, 95.
 — table des longueurs et dimensions des), 106.
 — traitement des différentes, 134.
 — traitement des, par divers réactifs, 101.
 — vulcanisées, 9.
- Fibreux (tissu), 98.
- Fibro-vasculaires (dimensions des faisceaux), 107.
- Filament, 100.
- Filaments, dimensions des, 106.
 — préparation des sections de, 105.
- Filigranes, 252-264-265.
 — imitation des, 265.
- Filtration des boues de chaux, 308.
- Filtre à eau, à nettoyage automatique, 338.
 — Reeves, 340.
- Filtres à eau, 338.
 — matières pour, 110.
 — sacs de laine servant de, 215.
 — papier à, suédois, 7.
 — traités par l'acide nitrique, 25.
- Fonds de soude caustique, 289.
- Formats des papiers, 286.
- Four tournant de Hammond, 301.
- G**
- Galactose, 63-83.
- Garance (Voir *Alizarine*), 246.
- Gaskel et Deacon, leurs cristaux de soude monohydratés, 232.
- Gélatine, action de l'alun sur la, 272.
 — additionnée de savon, 273.
 — analyse de la, 334.
 — pour le collage, 272-273.
 — colle à la, préparation de la), 271.
 — colle à la, proportion d'alun nécessaire pour la, 272.
 — considérée comme agent de collage, 231.
- Glaçage, 277.
 — continu, 277.

Glacage à friction, 280.
 — influence du, sur la résistance du papier, 316.
 — à la plaque, 280.
 Gomme arabique, 83.
 Gossypium, fibres du, 106.
 Graisse dans les fibres, 111.
 Greig, appareil filtrant de, 340.
 Griffin et Little, composition d'une solution normale de bisulfite, 167.
 Griffin et Little, composition d'un chlorure de chaux normal, 185.
 Griffin et Little, essai par collage, 332.

H

Hartig-Reusch, machine à éprouver le papier, 311.
 Hémi-celluloses, 63-64-114.
 Hermite, désavantages de son procédé de blanchiment, 197.
 — procédé électrolytique de blanchiment, 196.
 Hexoses, 65.
 Hibiscus, 115.
 Higgin, son procédé pour extraire de l'acide acétique des liquides résiduels de l'alfa, 157.
 Hollandaise, pile raffineuse, 206.
 — pil· raffineuse brevetée, de Tait, 206.
 Humide, partie, de la machine, 262.
 Humidité hygroscopique, 7.
 — dans les fibres, 111.
 Hydro-cellulose, oxydation de l', 47.
 Hydro-cellulose, 21.
 Hydrogène, peroxyde d', pour neutraliser le chlorure de chaux, 219.
 Hydrolyse, 15.
 Hygroscopique, humidité, 7.
 Hypochlorites, 73.
 — composés d', 185.
 — réactions des, 188.

I

Immersion des bois, 179.
 Incrustation des faisceaux de fibres, 107.
 Invertase, 18.
 Iode libre, 188.
 — réaction de l', détails de manipulation, 108.
 — solution d', 102.
 — essai d'une solution d', 102.
 Ivoire, noix d', ou coroso, 63.

J

Jaune, pigment, 246.
 Joly, balance de, 241.
 Jute, 115-122-172.
 — application du, 172.
 — blanchiment du, 190.
 — caractères chimiques généraux du, 123.
 — caractères microscopiques du, 123.
 — cellulose du, ses rapports de structure avec la fibre du, 69.
 — coupage du, 172.
 — déchets de leur traitement, 172.
 — diablage du, 172.
 — fibre du, 63.
 — fibre du, constantes chimiques de la, 74.
 — fibre du, dimensions de la, 106.
 — fibre du, substance de la, 65.
 — formes sous lesquelles on l'emploie, 124.
 — lignocellulose du, son traitement par le chlore, 67.
 — réaction microchimique du, 123.
 — rendement du, en pâte, 172.
 — traitement du, par la soude, 173.

K

Kaolin, 33-238-323.
 — analyse du, 239.

- Kaolin considéré comme charge, 238.
 — estimation du, 323.
- L**
- Laine, feutrage de la, 97.
 — structure de la fibre de, 96.
- Lait de chaux, 288.
- Lames de coupeuses, 282.
 — de cylindres raffineurs, 205.
 — de cylindres raffineurs, leur taille sur place, 206.
- Largeur du papier, 260.
- Lavage de l'alfa, 154-155.
 — des chiffons lessivés, 142.
 — du défilé, pour en éliminer la solution de chlorure de chaux, 217.
 — de la paille lessivée, 161.
 — de la pâte de bois lessivée, 164.
- Laveur pour la paille, 162.
- Laveuses pour les chiffons lessivés, 142.
- Lessivage du bois, 164.
 — du chanvre, 172.
 — des chiffons, 139.
 — du jute, 172.
 — du lin, 172.
 — du Manille, 172-174.
 — de la paille, 159.
- Lévulose, 44.
- Levure, 18.
- Liège, 89.
 — isolation de la cellulose du, 90.
 — résultats de son analyse élémentaire, 90.
- Lignification, 64.
- Lignocellulose et brome, 67.
- Lignocelluloses, 65.
 — et acide sulfurique, 61.
 — et acide nitrique étendu, 71.
 — et agents hydrolytiques, 70.
 — et agents oxydants, 72.
 — des bois, 74.
 — leurs composés avec les radicaux acides, 72.
 — et dissolvants de la cellulose, 70.
- Lignocelluloses, leur identification dans le papier, 61.
 — et iode, 68.
 — du jute, son traitement par le chlore, 66.
 — réaction des, 66.
 — réaction de la diméthylparaphénylène diamine sur les, 75.
 — réaction du ferrocyanure ferrique, 114.
 — réaction du sulfo-carbonate, 71.
 — similitude entre les deux groupes de, 73.
 — et soude caustique, 70-112.
 — structure des, 73.
- Lignone, utilisation des composés sulfonates de, 170.
- Lin, 84-171.
 — caractères chimiques généraux du, 118.
 — caractères microscopiques du, 117.
 — cellulose du, 55-86.
 — cellulose du, isolation de la, 85.
 — classification du, 117.
 — composition des fibres brutes du, 118.
 — déchets de, 173.
 — déchets de, diablage des, 172.
 — déchets de, traitement alcalin des, 173.
 — déchets de, traitement par le chlore des, 173.
 — dimensions des fibres du, 106.
 — formes sous lesquelles il s'emploie, 119.
 — lessivage du, 172.
 — de la Nouvelle-Zélande, 115-130.
 — de la Nouvelle-Zélande, dimension de ses fibres, 106.
 — paille de, son utilisation, 173.
 — sections du, 118.
- Linum, 117.
- Liquides, transmission capillaire des, 14.

- Loi de 1876, relative à la pollution des rivières, 293.
 Lunge, procédé de blanchiment de, 495.
 Lupinus luteus, 63.
 Lustra-cellulose, 33.
 Lygeum spartum, fibre du, 127.
- M**
- Machine à papier, 252.
 — à cylindres sécheur unique, 273.
 Malto-dextrine, 48.
 Maltose, 48.
 Manille, chanvre de, 115-131.
 — chanvre de, caractères microscopiques du, 131.
 — chanvre de, composition du, 132.
 — chanvre de, réactions microchimiques du, 132.
 — chanvre de, sections de, 131.
 Mannose, 63.
 Marsdenia tenacissima, cellulose de la, 56.
 Marshall, raffineuse continue, 211.
 Masson, Scott et Bertram, épurateur à nettoyage automatique, 258.
 Masson, Scott et Bertram, machine à nettoyer l'alfa, 149.
 Matériel pour l'examen microscopique des fibres, 100.
 Matières colorantes, 242.
 — colorantes, analyse des, 335.
 — colorantes du goudron de houille, 51-244-246-247.
 — colorantes solubles, 243.
 — pouvant servir à faire des filtres, 110.
 — premières, caractères chimiques des, 115.
 — premières, caractères physiques des, 115.
 — premières diverses, 174.
 — premières, essai pour rechercher la cellulose dans les, 109.
 — premières, plan d'analyse approximative des, 109.
- Matières premières, statistique des, 353.
 Mélange des pâtes, 203.
 Menzies et Davis, leur destructeur d'odeurs, 297.
 Mercerisation, 20-112.
 Mercerisée, cellulose, 41.
 Mesure des dimensions des fibres, 105.
 Métapectine, 81.
 Méthylène, bleu, 243.
 Meules à broyer la paille, 162.
 Meuletons à broyer les cassés, 176.
 Micromètre pour déterminer l'épaisseur du papier, 317.
 Microscope, 98.
 — caractères des fibres examinées au, 97.
 — examen du papier au, 320.
 — matériel pour l'usage du, 100.
 Mordants, 248.
 Mucilage, conversion en, 64.
 Muco-celluloses, 65-88.
 Multiple effet, évaporation par, 300.
 Mûrier à papier, 115.
 — à papier, dimensions des fibres du, 106.
 — à papier, écorce du, 125.
 Musa, 88.
 — textilis, 131.
- N**
- Nitration des fibres, 113.
 Nitrate, hexa, 37.
 — penta, 37.
 Nitrates, 34.
 — de cellulose, 34.
 — influence des hydrates alcalins sur les, 38.
 Nitriques, esters, 34.
 Nouvelle-Zélande, lin de la, 115-130.
 — lin de la, caractères chimiques généraux, 131.
 — lin de la, caractères microscopiques, 130.
 — lin de la, réaction microchimique, 131.

O

- Oculaire micrométrique, 107.
- Outremer, 242.
 - employé comme charge colorée, 241.
- Oxycellulose, 46-51.
 - des pailles de céréales, 60.
- Oxydation atmosphérique de la cellulose, 50.
 - de la cellulose, 46.
 - de la cellulose dans les solutions alcalines, 50.
 - des hydrates de carbone ayant un faible poids moléculaire, 49.
 - du sulfure de sodium, 309.
- Oxyde ferrique, procédé de caustification par l', 292.

P

- Paille, 50-115-129-159.
 - caractères chimiques généraux de la, 130.
 - caractères microscopiques, 129.
 - cellulose de, avantage de la, 163.
 - composition de la, 159.
 - coupage de la, 160.
 - laveur pour la, 161.
 - lessivage de la, 160.
 - lessivée, lavage de la, 161.
 - lessiveurs à, 159.
 - manière de la découvrir dans le papier, 321.
 - nettoyage de la, 160.
 - d'orge, 158.
 - pâte de, dimension de sa fibre, 203.
 - pâte de, égouttage de la, 161.
 - pâte de, son traitement par le chlore, 162.
 - pression pendant le lessivage de la, 10.
 - proportion de soude exigée par la, 160.

- Paille, rendement de la. en pâte, 159.
 - temps nécessaire à son lessivage, 160.
 - tissu cellulaire de la, 163.
 - son traitement aux meules, 162.
 - son traitement par la soude, 158.
- Pailles, analyse des, 130.
- Papeterie, matériel d'une, 251.
 - situation convenable pour une, 336.
- Papier, action des acides sur le, 273.
 - à la main, collage du, 252.
 - analyse du, 318.
 - bâtonné, 281.
 - cassé, 176.
 - cause des taches de résine dans le, 224.
 - cendre du, estimation de la, 240.
 - cendre du, sulfate de chaux dans la, 241.
 - classification du, d'après sa résistance, 314.
 - coloration du, 241.
 - de couleur, 245.
 - coupage du, 282.
 - collage du, 220.
 - collé dans la pile, son traitement par l'éther, 226.
 - à dessin, 252.
 - dessins dans le, 252-264.
 - d'emballage, 172.
 - épaisseur du, 261.
 - essai du, 310.
 - fabrication de, comptes rendus méthodiques du travail d'une, 364.
 - goudron, 174.
 - humectage du, 269.
 - largeur du, 260.
 - machine à, 252.
 - mesure de l'épaisseur du, 317.
 - mesure de la résistance du, 310.
 - noms dans le, 252-264.
 - parchemin, 24.
 - poids du, d'après le système métrique, 287.

- Papier, satinage du, 277.
 — séché à l'air ou dans l'éten-
 doir, 230-232.
 — vélin, 264.
 — vergé, 264.
 — triage, du, 286.
- Papiers de couleur, 245.
 — d'épreuve, manière de les es-
 sayer, 188.
 — d'épreuve, leur préparation,
 188.
- Parapectine, 81.
- Pâte, addition de la colle à la, 224.
 — addition de la fécule à la, 228.
 — analyse de la, 321.
 — blanchie, augmentation de son
 éclat, 194.
 — blanchie, élimination de l'agent
 de blanchiment, 195.
 — blanchie, teinte de la, 242.
 — coloration de la, 247.
 — égouttage de la, 195.
 — examen de la, 249.
 — fixation des acides de la résine
 sur la, 224.
 — manière d'en éliminer le chlore,
 195.
 — manière d'en éliminer l'hypo-
 chlorite de calcium, 217.
 — mécanique de bois, 177.
 — mélange de la, 203.
 — proportion de cellulose dans
 une, bien lessivée, 192.
 — réfractaire au blanchiment,
 194.
 — rendement du jute en, 172.
 — rendement de la paille en, 161.
- Pâtes mécaniques, 65.
 — pour papiers d'emballage, 171.
- Pearl hardening, 238.
 — hardening, estimation du, 323.
- Pectase, 81.
- Pectine, 81-83.
- Pecto-celluloses, 65-83-87.
 — caractères des, 84.
 — et soude caustique, 113.
- Pectose, 81.
- Pentose, 63.
- Permanganates, 52.
- Pesage des cendres de papier, 240.
- Peuplier, fibre de, 132.
- Phanérogames, 91.
- Phloroglucol employé comme réac-
 tif, 103.
- Phœnix dactylifera, 63.
- Phormium, 87-174.
 — tenax, 130.
- Pigments, 241.
 — analyse des, 335.
 — bruns, 247.
 — jaunes, 246.
 — d'oxyde de fer, 246.
 — rouges, 244.
 — verts, 246.
 — manière de les reconnaître
 dans le papier, 326.
- Pin blanc pour pâte mécanique de
 bois, 180.
 — composition du, 133.
 — fibre du bois de, 132.
- Pisum sativum, 63.
- Pite (Voir *Manille*), 171.
 — application de la, 174.
 — coupage de la, 172.
 — diablage de la, 172.
 — fibres de la, 174.
 — lessivage de la, 172-174.
- Plan d'une analyse approximative
 des matières premières, 111.
- Platines de raffineuse, 205.
 — coudées, pour raffineuses, 206.
- Pliage, papiers de, 174.
- Pochin et C^e, leur alun en pains, 234.
- Poids du papier d'après le système
 métrique, 287.
 — du papier par rame, 286.
- Poils de graines, 55-115.
 — de graines, dimensions des, 106.
- Poivre, cause du, 148.
- Porion, son évaporateur, 295.
- Porter-Clark, procédé d'adoucis-
 sement de l'eau, 345.
- Poulies à câble pour la commande
 des raffineuses, 215.

- Presse-pâte, système du, pour l'alfa, 155.
 — pour la paille, 162.
 — pour la purification de la cellulose, 195.
 Pression pour le lessivage de l'alfa, 152.
 Produits du procédé au bisulfite, 169.
 Pseudo-celluloses, 63-64.
 Purificateur Stanhope, 345.
 Purification acide des fibres, 113.
 — de la cellulose, 110.
 — de la cellulose dans le laboratoire, 56.
 — de l'eau, 215-337.
- Q**
- Quercus suber, 90.
 Quinone, chlorure de, 66.
- R**
- Radicaux acides et cellulose, 33.
 Raffinage de l'alfa, 201.
 — importance du, 203.
 — de la paille, 201.
 — de la pâte, 201.
 — de la pâte de bois, 201.
 — dans la pile hollandaise, 206.
 — qualité de l'eau pour le, 215.
 — à la raffineuse continue, 211.
 — temps nécessaire au, 202.
 Raffineuse Marshall, 211.
 — pile Acmé, 209.
 — pile hollandaise, 206.
 — pile hollandaise, système Tait, 206.
 — pile Umpherston, 214.
 Raffineuses, commande des cylindres de, 215.
 — commandes par poulies à câble, 215.
 — doublées de plomb, 205.
 — lames des cylindres de, 205.
 — lames des cylindres de, leur taille sur place, 206.
- Raffineuses, platines de, 206.
 — platines coudées, 206.
 Ramasse-tout, 262.
 Ramie, 87-121.
 — caractéristiques chimiques générales de la, 122.
 — caractéristiques microscopiques de la, 121.
 — cellulose de la, 36.
 — composition de la, 122.
 — dimensions des fibres de, 106.
 — fibres de, 175.
 — formes sous lesquelles on l'emploie, 122.
 — réaction micro-chimique de la 122.
 Réactifs pour l'examen des fibres, 101.
 Reeve, ses filtres, 340.
 Règle, 259.
 Réservoirs de dépôt, 215.
 Résinates, 225.
 Résine, acides de la, 225.
 — acides de la, leur fixation dans la pâte, 224.
 — collage à la, et à l'alun, 221.
 — collage à la, réactions qui se produisent, 225.
 — colle neutre à la, préparation d'une, 222.
 — colle à la, purification de la, 223.
 — colle à la, quantité nécessaire pour 100 kilogrammes de papier, 223.
 — commerciale, 221.
 — dans les fibres, 111.
 — libre, 223.
 — savon de, 221.
 — taches de, leur cause dans le papier, 224.
 Résistance, classement des papiers d'après leur, 314.
 — des papiers, influence du satinage sur la, 316.
 Retriés, 286.
 Rhea, 121.
 — cellulose de, 56.
 — fibres de, 175.

- Roeckner, son clarificateur d'eau, 340.
 — épurateur, 258.
 — évaporateur, 294-302.
 — lessiveur breveté, 153.
- Rouge, pigment, 244.
- Rouleau égoutteur, 264.
 — égoutteur de la Rue, 264.
- S**
- Salle, 286.
- Salmon, coupeuse Victory, 285.
- Sapin, pâte de, 180.
- Satinage du papier continu, 277.
 — aux plaques, 280.
- Savon et gélatine, 273.
 — pour fabricants de papier, 273.
 — de résine, 221.
- Schurmann, ses rouleaux de calendres, 281.
- Sections de fibres pour l'examen au microscope, 105.
- Seigle, paille de, 159.
- Silicate de soude employé comme agent de collage, 231.
- Sinclair, lessiveur breveté de, 153.
- Siphon, laveur à, pour les chiffons lessivés, 146.
- Smalts, 243.
- Sodium, carbonate de, ses solutions, 232.
 — carbonate de, solutions de, leurs poids spécifiques, 233.
 — composés de soufre et de, dans les solutions de soude, 309.
 — hypochlorite de, dans le blanchiment, 192.
 — hyposulfite de, pour neutraliser le chlorure de chaux, 218.
 — sulfite de, analyse du, 334.
 — sulfite de, réaction colorée avec le, 190.
 — sulfite de, servant à neutraliser le chlorure de chaux, 218-219.
 — sulfure de, oxydation du, 309.
 — thiosulfate de, analyse du, 334.
- Sodium, thiosulfate de, pour neutraliser le chlorure de chaux, 218-219.
- Soie artificielle, 39.
 — fibre de la, sa structure, 96.
- Soixante et soixante-dix pour cent, soudes caustiques blanches à, 289.
- Soja hispida, 63.
- Solutions d'alun en cristaux, table de leurs degrés de concentration, 234.
 — de carbonate de sodium, 233.
 — de carbonate de sodium, poids spécifiques des, 233.
 — de cellulose, 8.
 — de chlore dans l'eau, 103.
 — de chlorure de zinc, 9.
 — de chlorure de zinc et d'acide hydrochlorique, 10.
 — concentrées de soude caustique, 291.
 — de couleurs d'aniline, 104.
 — d'iode, 102.
 — de montage pour études au microscope, 101.
 — de montage neutre, 102.
 — de sulfate d'alumine, 233.
 — poids spécifique des, 234.
 — de sulfate d'aniline, 103.
- Sonde, chanvre de la, 115-120-175.
 — chanvre de la, analyse de sa fibre brute, 120.
 — chanvre de la, caractéristiques chimiques générales du, 120.
 — chanvre de la, caractéristiques microscopiques du, 120.
 — cellulose du, 56.
 — réactions microscopiques du, 120.
- Sophistication du papier, 240.
- Soude à l'ammoniaque, sa caustification, 292.
 — bicarbonate de, accélère l'action du chlorure de chaux, 192.
 — carbonate de, 232.
 — carbonate de, son analyse, 328.
 — carbonate de, préparé à l'ammoniaque, 232.
 — caustique, analyse de la, 328.

- Soude caustique, analyses de, 290-291.
 — caustique, crème, 289.
 — caustique et cuto-celluloses, 113.
 — caustique, ses formes commerciales, 289.
 — caustique, pour le lessivage de l'alfa, 147.
 — caustique, pour le lessivage des chiffons, 140.
 — caustique et ligno-celluloses, 113.
 — caustique et pecto-celluloses, 113.
 — caustique, manière de vider les tambours de la, 291.
 — caustique, prix de la, 290.
 — caustique, substances séparées de l'alfa par la, 154.
 — caustique, table des degrés de concentration des solutions de, 182.
 — cristaux de, 232.
 — cristaux monohydratés de, 232.
 — lessives de, table de leurs poids spécifiques, 182.
 — sa proportion pour la paille, 160.
 — récupération de la, 293.
 — récupérée, analyse de la, 328.
 — récupérée, carbonisation de la, 301.
 — récupérée, caustification de la, 303.
 — récupérée, composition de la, 303.
 — solution de, provenant du traitement de l'alfa, élimination des composés de sulfure de sodium qu'elle contient, 309.
 — solutions résiduelles de, leur évaporation, 293.
 — solutions résiduelles de, provenant de l'alfa, leur traitement, 157.
 — traitement de l'adansonia par la, 175.
 — traitement du jute par la, 171.
- Soude, variétés commerciales de la, 289.
 Sparte (Voir *Alfa*).
 Statistiques, 352.
 — établies dans l'usine, 364-365.
 — de l'industrie du papier, 364.
 Stipa tenacissima, 127.
 Subérine, 93.
 Subérisation, 64-94.
 Subérose (Voir *Subérine*).
 Substance incrustante et intercellulaire, 69.
 Sucre dextrogyre, 45.
 Suédois, papier à filtres, 7.
 Sulfate d'alumine, 224.
 — traitement de la pâte de bois au, 164-165.
 Sulfates, 34.
 Sulfo-carbonates de cellulose, 25.
- T**
- Table des poids spécifiques des solutions de soude caustique, 182.
 Taille des lames de cylindres raffineurs, 206.
 Tait, sa pile hollandaise perfectionnée, 206.
 Tambour, blanchiment des chiffons au, 191.
 — laveur pour les chiffons lessivés, 144.
 Télégrammes, papier pour, 172.
 Temps nécessaire au blanchiment, 193.
 — nécessaire au lessivage de la paille, 160.
 — nécessaire au raffinage de la pâte, 202.
 Tétracétate, 34.
 Texture du papier à écrire, 220.
 Thune, sa méthode de préparation des pâtes de bois, 180.
 Tiges, tissus des, 89.
 Tiliacées, 65.
 Tilia europæa, 125.
 Tilleul, écorce de, 125.

