

Comportement des souches N et B dans l'échelle des températures

Ensemencées sur le milieu gélosé à base de lait digéré par la trypsine, les deux souches ont été maintenues à diverses températures.

A 7° C., on n'a noté qu'un très léger départ de végétation vers le 5^e jour et la culture n'a pas évolué.

A 12° C., le départ se produit vers le 2^e jour et la culture évolue normalement, bien qu'assez lentement.

A 21° C., la croissance est notable dès le 2^e jour et progresse rapidement avec jaunissement dès le 5^e jour.

A 23° C., le développement est encore plus rapide.

A 30-37 et 45° C., les moisissures ne poussent plus du tout.

La zone optima est donc comprise entre 21 et 23° C., elle est très voisine de la température maxima (30° C.).

Conclusion

La présence constante du *Sporotrichum aureum* dans la maturation des fromages du type Saint-Nectaire autorise à penser que cette moisissure joue un rôle important dans l'affinage de ces fromages.

Après l'identification morphologique de cet organisme, l'étude biologique que nous avons entreprise avait pour but de mettre en évidence l'existence d'une « race » de *Sporotrichum aureum* spécialement adaptée à la vie sur les fromages. Or, les ressemblances physiologiques que nous avons relevées entre les souches N et B ne nous permettent pas, pour le moment, de retenir cette manière de voir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. GUITTONNEAU, P. SAJOUS et P. DE PEET. Recherche d'un milieu de culture approprié à la bactériologie fromagère. *Le Lait*, 1930, juin-juillet, p. 614 ; août-septembre, p. 750.
- [2] LINK. Observationes in ordinis plantarum naturales. Dissertatio I dans *Magaz. Gesamter Naturforschung Freunde*, Berlin III, 13, 1809.

UN PROCÉDÉ AMÉRICAIN POUR LA FABRICATION DE LA LAINE DE CASÉINE

par

G. GÉNIN.

Ingénieur E. P. C.

A la suite des premières recherches de MILLAR [1] et de TODTENHAUPT [2] sur la fabrication de la laine artificielle, en partant de caséine, on sait que c'est en Italie, grâce aux travaux de FERRETTI [3],

que cette fabrication a été mise au point et rendue possible industriellement. Depuis la découverte du Lanital, cette fibre synthétique a rencontré un certain succès et de nombreux pays d'Europe ont acquis les licences de l'inventeur italien, en particulier la France.

Or, parallèlement aux recherches effectuées en Italie vers 1936, deux auteurs américains, E. O. WHITTIER et S. P. GOULD, ce dernier décédé le 12 décembre 1939, avait également entrepris dans les Laboratoires du Ministère américain de l'Agriculture des recherches sur la fabrication de la laine artificielle à base de caséine. Certains des brevets pris par ces auteurs ont été publiés, d'autres sont en discussion, mais une partie des travaux qui ont été effectués aux Etats-Unis a été publiée [4] et voici en particulier certaines précisions concernant le procédé de fabrication conseillé par les auteurs de Washington.

La fabrication de la fibre de caséine consiste essentiellement à transformer la protéine constituée par la caséine en une fibre, en procédant tout d'abord à une dissolution de la protéine dans une solution alcaline, puis à un filage de la solution ainsi obtenue au moyen de filières dont l'extrémité débouche dans un bain de précipitation de réaction fortement acide.

On voit donc qu'en principe la fabrication de la fibre de caséine est extrêmement simple, mais, pour que la fibre ainsi obtenue puisse satisfaire l'industrie textile, il est indispensable qu'elle possède certaines propriétés concernant, par exemple, sa résistance mécanique, sa flexibilité, sa souplesse et son insolubilité. Les principales difficultés qu'ont rencontrées les chercheurs dans la fabrication de la laine de caséine provenait de ce qu'il était souvent impossible, par les moyens jusqu'alors admis, d'obtenir pour ces fibres un ensemble de qualités les rendant aptes à être utilisées dans l'industrie textile.

Il est d'ailleurs probable que les progrès qui ont été enregistrés, au cours de ces dernières années, dans la fabrication des fibres de protéines, permettront d'étendre l'application des nouveaux procédés à d'autres matières premières, ce qui permettra, par exemple, de fabriquer des fibres artificielles en utilisant les protéines du soja, de l'arachide, des déchets de soie, des déchets de poisson, ou encore des déchets des abattoirs.

Dans la fabrication de la fibre de caséine, la qualité du produit dont on part a une influence considérable sur les propriétés de la fibre. C'est ainsi que FERRETTI a constaté, au cours de ses travaux, qu'en soumettant la caséine au cours de sa préparation à l'action de solutions plus fortement concentrées en acide que celles qu'on utilise normalement, on obtient une caséine donnant des fibres beaucoup plus souples que celles qu'on aurait obtenues en partant d'une caséine préparée par les procédés normaux. Mais cette sou-

plasse est, par contre, obtenue aux dépens de la résistance mécanique. De même, on a constaté que les caséines que l'on obtient par précipitation par l'acide sulfurique ou par l'acide lactique, donnent des fibres plus résistantes que celles obtenues en partant de caséines précipitées à l'acide chlorhydrique. La caséine qui a été préparée par précipitation à chaud donne également des fibres plus résistantes que celles préparées à plus basse température. Par contre, les solutions de ces caséines préparées à chaud sont plus visqueuses que les autres et il faut donc opérer au moment du filage sur des solutions plus diluées, de telle sorte que l'avantage de plus grande résistance provenant de la caséine elle-même se trouve compensé par le fait qu'il faut opérer à une plus grande dilution, ce qui affaiblit la fibre.

Enfin, WHITTIER et GOULD ont constaté que toutes choses égales d'ailleurs, les fibres que l'on obtient en filant des solutions de concentration élevée, sont plus résistantes que celles obtenues en partant de solutions de plus faible concentration. C'est ainsi, par exemple, que ces deux auteurs ont obtenu des fibres convenables en opérant sur des solutions comprises entre 8 et 12 % de concentration, la concentration de 10 % étant celle qui donne les meilleurs résultats pour une température de 50° C.

Préparation de la dissolution de caséine.

D'après les deux auteurs américains, on peut utiliser pour la dissolution de la caséine les produits suivants :

Solutions de soude caustique, de phosphate trisodique, d'ammoniaque, de pentasulfure de sodium, ou encore triéthanolamine, ces produits étant employés en très léger excès, par rapport à la proportion juste nécessaire pour obtenir la solution complète. On peut également utiliser des solutions de borax, à condition que ce produit soit compatible avec les autres substances que l'on emploie pour la préparation des solutions de caséine. De même, on peut utiliser également la baryte et la chaux, à condition d'ajouter à la dissolution des substances destinées à éviter la précipitation de caséinate de baryum ou de calcium. Néanmoins, il n'y a pas d'intérêt à utiliser comme solvant essentiel et unique ces produits. Enfin, il semble que le sulfure de sodium, ainsi que les mélanges de soude caustique et de sulfure de carbone, ne présentent pas d'intérêt comme solvants éventuels. De même, le cymène sulfonate de sodium et la formamide, qui sont des solvants de la caséine, ne doivent pas être employés dans le cas de la préparation des fibres, par suite de l'action défavorable qu'ils exercent sur les qualités de ces dernières.

Les auteurs américains ont également constaté que les solutions de caséine destinées au filage doivent contenir au moins deux autres constituants indispensables, l'un destiné à augmenter les qualités

mécaniques de la fibre, l'autre à améliorer sa flexibilité. Comme agents destinés à renforcer la fibre, on peut utiliser certains composés d'aluminium, de calcium, de baryum ou, à défaut, de magnésium. La proportion de ces produits doit être toujours faible. Lorsqu'on utilise des composés de calcium ou de baryum, il est indispensable d'ajouter au mélange des sulfates ou sulfonates d'alcool, des matières grasses sulfonées ou des produits aromatiques également sulfonés, avec ou sans addition d'hexamétaphosphate de sodium, afin d'éviter toute précipitation prématurée de caséinate de baryum ou de calcium. Parmi les substances que l'on peut employer dans ce but, le laurylsulfate, ainsi que l'oléylsulfate de sodium sont particulièrement indiqués. Enfin, il existe d'autres substances renforçatrices, mais dont l'efficacité est moindre ; citons le silicate de sodium, le chromate de sodium, le tungstate de sodium ou le stannate de sodium. Certains composés tels que le formiate de calcium, le sulfocyanure de calcium et le titanate de sodium ne présentent aucun intérêt.

En ce qui concerne les substances dont l'addition est destinée à améliorer la flexibilité des fibres de caséine, en voici une liste : acide oléique, huile de lin (sous forme d'acides gras extraits de l'huile), huile pour rouge turc, glycérophosphate de sodium, tartrate de sodium, phtalate de glycol, glycolate d'éthyle, tartrate de butyle, lactate d'amyle, maléate de sodium et urée. Ces substances doivent être ajoutées dans la proportion d'environ 1%. Par contre, voici certains produits qui n'ont aucune action sur la flexibilité des fibres ou qui même peuvent la réduire : latex, aniline, alcool octylique, triacétyle, stéarate de butyle, éther monobutylique de l'éthylglycol et o-toluidine.

Bain de coagulation.

Parmi les différents produits que l'on peut utiliser pour la coagulation de la solution de caséine à sa sortie de la filière, nous citerons l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide acétique, l'anhydride acétique, le phosphate monocalcique et l'acide sulfamique, ces produits étant employés en solution de concentration variant de 0,5 à 10%. On a également signalé l'emploi possible du chlorure de calcium. Il semble que l'intérêt de ce produit dépende surtout des autres constituants du bain de coagulation ; il facilite la rétention du calcium par les fibres. A signaler que l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique ont l'inconvénient de diminuer les qualités mécaniques de la fibre.

Pour activer la prise de la fibre, lors de sa coagulation, autrement dit sa déshydratation, les produits les plus actifs sont les sucres et plus particulièrement le glucose à la concentration de 20%. On

peut utiliser dans ce but les sulfates de métaux alcalins. Le sulfate de zinc présente également une certaine efficacité, mais s'il augmente la résistance mécanique de la fibre, cet avantage est trop acquis aux dépens de la flexibilité. L'alcool éthylique, la glycérine, l'acétone ont également la propriété de déshydrater les fibres, mais ces substances ont l'inconvénient d'exercer une certaine action dissolvante sur la fibre.

Parmi les produits que l'on peut utiliser pour améliorer les qualités mécaniques de la fibre de caséine et pour augmenter son insolubilité au moment du passage dans le bain de coagulation, ou au cours des traitements ultérieurs, on a signalé l'emploi de certaines aldéhydes, telles que, par exemple, la formaldéhyde, l'acétaldéhyde, la crotonaldéhyde, la butylaldéhyde et l'heptaldéhyde. Ces produits sont utilisés dans la concentration d'environ 5%. D'autres substances ont été essayées, mais sans grand succès, comme par exemple l'acide tannique, la furfuraldéhyde et les bichromates.

Enfin, les fibres de caséine sont souvent soumises, après le filage proprement dit, à un traitement complémentaire destiné à améliorer leurs qualités. C'est ainsi que, par exemple, pour améliorer la souplesse et la flexibilité des fibres, on les fait passer dans des émulsions à 5% de certaines huiles sulfonées, déjà employées pour le traitement de la soie artificielle.

Les indications qui précèdent ne font figurer qu'un nombre réduit, parmi les nombreuses substances qui ont été essayées par les deux auteurs américains. Certaines de ces substances présentent un grand intérêt, mais, malheureusement, leur emploi est parfois incompatible avec d'autres indispensables. C'est ainsi qu'on a constaté que des solutions de caséine contenant des composés de calcium et de baryum sont souvent instables en présence de certains produits dont, par ailleurs, l'emploi présenterait de nombreux avantages.

Pour conclure, nous avons reproduit ci-dessous un certain nombre de formules pratiques choisies parmi celles qui ont été examinées par WHITTIER et GOULD et qui ont donné les meilleurs résultats.

Procédé n° 1.

La solution destinée à être filée est une solution aqueuse contenant :

	%
Caséine	10
Acide oléique	1
Soude caustique	0,27
Aluminate de sodium	0,80

On laisse la caséine gonfler pendant une demi-heure dans environ la moitié de la totalité de l'eau nécessaire à la préparation de la solution. On ajoute alors la soude caustique, sous forme d'une solution à 8% et on agite jusqu'à ce que l'on obtienne une solution homogène. On ajoute alors l'acide oléique, agite à nouveau de façon à bien homogénéiser, puis l'aluminate de sodium sous forme d'une solution de ce produit dans le reste de l'eau.

A ce moment, on poursuit l'agitation avec soin, et on chasse toutes les bulles d'air susceptibles d'être contenues dans la solution, en maintenant celle-ci dans un récipient dans lequel on a fait le vide. La solution est alors prête à être filée.

Le bain de coagulation est également constitué par une solution aqueuse contenant :

	%
Acide sulfurique	2
Formaldéhyde	5
Glucose	20

Pour procéder au filage, il importe de prendre certaines précautions. C'est ainsi que les deux solutions : la solution de caséine et le bain de coagulation doivent être portées à la même température, par exemple 50°C. On utilise une filière analogue à celles utilisées pour la fabrication de la soie artificielle, et le fil, après passage dans le bain de coagulation, est enroulé sur une bobine. On l'immerge ensuite dans une solution à 5% de formaldéhyde pendant 16 heures, puis dans une émulsion à 5% d'huile. On le sèche ensuite.

Procédé n° 2.

La solution de caséine contient, en solution aqueuse :

	%
Caséine	8
Laurylsulfate de sodium	1,6
Ca(OH) ²	0,8

On fait gonfler la caséine dans la moitié de l'eau pendant environ une demi-heure, puis on ajoute le laurylsulfate de sodium. Quant à la chaux, on la mélange préalablement avec le reste de l'eau et on l'ajoute lentement au mélange contenant la caséine, en agitant avec soin de façon à obtenir une dispersion uniforme. On chasse également les bulles d'air contenues dans la solution.

Le bain de coagulation est constitué d'une solution aqueuse contenant :

	%
Acide phosphorique	5
Phosphate monohydraté	10
Formaldéhyde	5
Glucose	20

Le filage s'effectue comme dans l'exemple 1 et la présence d'acide phosphorique et de phosphate monocalcique dans le bain de coagulation permet de faire absorber par la fibre une plus forte proportion de calcium que si on avait utilisé l'acide sulfurique comme coagulant.

RÉFÉRENCES

- [1] A. MILLAR. Brevet anglais : 6.700 du 19 avril 1899.
 [2] F. TODTENHAUPT. Brevets allemands : 170.051 du 28 avril 1906, 183.317 du 5 avril 1907 et 203.820 du 2 novembre 1908. — Brevet français : 356.404 du 3 octobre 1905.
 [3] A. FERRETTI. Brevet français : 813.427 du 1^{er} juin 1937. — Brevets anglais : 483.731, 483.807 à 483.810, 21 avril 1938.
 [4] WHITTIER et GOULD. Brevets américains : 2.140.274 du 13 décembre 1938, 2.167.202 du 25 juillet 1939, 2.169.690 du 15 août 1939 (autres brevets en cours de discussion).— *Ind. Eng. Chem.*, t. XXXII, p. 906. 1940,

BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE

JOURNAUX, REVUES, SOCIÉTÉS SAVANTES

PHYSIQUE

JACK (E. L.). — **La sorption d'eau des constituants solides du lait. I. L'effet des manipulations sur la contraction de volume.** *Journal of Dairy Science*, vol. XXII, n° 5, mai 1939, p. 353-362.

J. qualifie la sorption d'eau : l'assimilation d'eau par les substances colloïdes et sa rétention avec un certain degré de force. La sorption comporte l'absorption, un phénomène intramicellaire et l'adsorption, un rapport de surface ou intermicellaire. Elle est considérée comme synonyme d'hydratation, mais peut être différente de la manifestation « eau en liaison », telle que celle-ci est généralement mesurée. La sorption d'eau se manifeste par une chaleur positive de réaction, en contraste avec la solution qui est endothermique, par une baisse de la pression de la vapeur d'eau se manifestant par un gonflement de la substance colloïdale et par une contraction de volume du système entier.

J. mesure la contraction de volume, qui s'était produite dans les poudres de lait préparées par différents procédés au moyen d'un dilatomètre, qu'il décrit brièvement. L'appareil est constitué par un ballon de verre à tubulures latérales qui permettent de le remplir. Au goulot s'adapte un tube capillaire calibré et gradué. Dans le ballon on pèse une quantité déterminée de la substance à examiner, dans ce cas de poudre de lait, on ajoute quelques gouttes de toluène comme préservatif et on ajuste le capillaire sur le goulot du ballon. Si on veut utiliser une quantité déterminée d'eau, on ajoute cette quantité par la tubulure latérale et on recouvre la surface d'une huile non miscible,