

Histoires de la chimie du bois

Résumé L'histoire de la chimie du bois ne commence véritablement qu'en 1838 avec l'identification, par Anselme Payen, de la cellulose puis de la lignine. Il faudra attendre le XX^e siècle pour que se développe une étude systématique. Cet article présente quelques aspects de la connaissance du bois en relation avec ses applications.

Mots-clés Bois, histoire, cellulose, lignine, Payen, distillation, méthanol, tannin, nitrocellulose, enseignement.

Abstract History of wood chemistry

The foundation of wood chemistry really begins in 1838 when Anselme Payen identified cellulose and then lignin. Nonetheless, the systematic study of wood chemistry did not begin until the early 1900s. This paper presents various aspects of wood chemistry in relation to its applications.

Keywords Wood, history, cellulose, lignin, Payen, distillation, methanol, tannin, nitrocellulose, teaching.

Le bois est la ressource la plus ancienne et la plus familière de l'homme qui en a tiré chauffage, éclairage, outils, abri, alimentation et moyens de transport [1] (figure 1). C'est aussi la plus importante pour l'industrie des produits forestiers. L'usage du bois est attesté dans le bâtiment et les charpentes de navire depuis plus de cinq mille ans. Au XVI^e siècle, la demande de grands fûts de chêne pour la construction navale était si forte que ce type de population forestière fut décimé. Aux XVII^e et XVIII^e siècles, la plus grande partie de l'Europe a subi une déforestation complète à cause de la consommation croissante de bois.

En 1899, Julien Lefèvre distinguait cinq sortes de bois :

- les bois blancs ou légers (peuplier, pin, sapin...) : mauvais combustibles, ils servent pour la menuiserie, les emballages, les allumettes, les charbons de bois, pour la poudre et la pâte à papier ;
- les bois durs ou lourds (chêne, châtaigniers...), employés par les menuisiers, ébénistes, charrons, pour le chauffage et la fabrication de charbon ;
- les bois de travail (acajou, palissandre...), durs, exotiques, odorants, pour l'ébénisterie ;
- les bois de teinture (bois du Brésil, bois de campêche...), généralement exotiques, riches en matière colorante extraite pour la teinture ;
- les bois résineux (cèdre, mélèze, cyprès...), qui résistent bien aux agents atmosphériques [2] (voir encadré 1).

Les constituants chimiques du bois

Le bois peut être considéré comme un biopolymère composite tridimensionnel : sa matière sèche est constituée à 95 % de trois principales structures polymériques – la cellulose, les hémicelluloses et la lignine –, dans les proportions 2/1/1. Les deux premiers constituants (70 % du bois) sont des glucides complexes, et la lignine (20 à 30 %), appelée matière incrustante par Anselme Payen (1795-1871) et Paul Schützenberger (1829-1897) est un polymère polyphénolique [3]. Les extractifs (1 à 10 %) constituent une fraction économiquement importante mais non structurale de la biomasse du bois. Le premier a reconnu dans les tissus végétaux la présence d'une fraction résistante (44 % de carbone, 6 % d'hydrogène et 46 % d'oxygène), appelée plus tard cellulose [4]. Reconnue d'une importance capitale par les scientifiques américains, et comme la principale contribution scientifique de Payen,



Figure 1 - Sarcophages en bois stuqué polychrome d'époque ptolémaïque : à gauche Khonsou-Mès, à droite Tent-Amon (XXI^e dynastie). Musée d'archéologie méditerranéenne de la Vieille Charité à Marseille. (Rvalette, CC BY-SA 4.0).

la découverte de la cellulose démontrait l'unité de composition chimique du monde végétal. Walter Norman Haworth (1883-1950) détermina ensuite la structure du glucopyranose monomère sans comprendre le mode d'assemblage (mélange ou macromolécule). Hermann Staudinger (1881-1965), lauréat du prix Nobel de chimie 1953, établit la nature bétaglucosidique de la liaison polymérique [5]. Insoluble dans l'eau, la cellulose n'est pas hydrolysée dans le système digestif. Le chimiste suisse Matthias Eduard Schweizer (1818-1860) découvrit en 1857 qu'elle était soluble dans une solution bleue, obtenue par oxydation du cuivre à l'air en présence d'ammoniaque, appelée liqueur de Schweitzer.

Encadré 1

Ce que les cernes du bois révèlent



Cerne de *Taxodium distichum* (James St John, CC BY 2.0).

La croissance en diamètre des arbres est due à la division des cellules du cambium, couche située sous l'écorce interne. L'examen de la section transversale d'un tronc d'arbre montre des cernes : de l'extérieur vers l'intérieur, on trouve l'écorce plus ou moins riche en liège, puis le cambium dont les cellules produisent le bois nouveau vers l'intérieur, l'aubier et le cœur ou duramen. Les événements de la vie d'un arbre laissent des traces dans sa structure, dans l'aspect et le nombre des cernes ; on a pu ainsi dater (dendrochronologie) les productions humaines comportant du bois (habitat, bateaux) et reconstituer les variations climatiques subies par des arbres (dendroclimatologie).

La structure des hémicelluloses, polymères branchés, a été étudiée par Tore Timell : elles contiennent d'autres oses (pentoses et hexoses) que le glucose [6]. On s'est beaucoup intéressé à celles contenant du rhamnose parce qu'elles résistent à l'hydrolyse alcaline responsable de la dégradation de la pâte de bois.

La structure des lignines, étudiée par Karl Freudenberg à Heidelberg [7], a été confirmée par des recherches intensives par RMN ¹³C [8]. On croit aujourd'hui que la lignine des bois tendres est constituée principalement d'unités guaiacyles provenant de l'alcool *trans*-coniférylique, tandis que la lignine des bois durs est constituée d'unités guaiacyles et syringyles dérivées des alcools *trans*-coniférylique et *trans*-sinapylique [9].

Le terme extractif désigne des substances organiques du bois solubles dans l'eau ou des solvants organiques, réparties en terpénoïdes et stéroïdes, graisses et cires, et composés phénoliques [10].

Un point sur la constitution chimique du bois, destiné à la formation de futurs ingénieurs et enseignants, biochimistes et agronomes français, a été établi en 1980 par Bernard Monties [11].

La science du bois

Outre une connaissance de la chimie du bois, la science du bois impliquait celle de la mécanique des arbres et des performances des bois (mécaniques, acoustiques, esthétiques, stabilité à la lumière...), celle de la sylviculture (entretien et création des forêts) [12] et des technologies de mise en œuvre (abattage, séchage [13], débit, écorçage, sciage, transport, adhésifs, pâte à bois, papier, traitements adaptatifs et protecteurs [14]).

Pour répondre aux besoins de formation d'agents forestiers, une École royale forestière fut créée à Nancy en 1824 [15].

Le bois a longtemps été le principal combustible en même temps qu'un matériau de construction jusqu'à l'émergence des combustibles fossiles. Son usage excessif entraînant la déforestation, la rareté du bois devint le moteur d'innovations mécaniques et minières, et d'inventions technologiques pour le remplacer. Au XX^e siècle, avec l'électrification des outils et du transport, de nouveaux modes d'utilisation du bois ont vu le jour – contreplaqués, lamellés, agglomérés, stratifiés –, avec ce qui était considéré jusque-là comme déchets bons à être brûlés (sciure, copeaux, chutes).

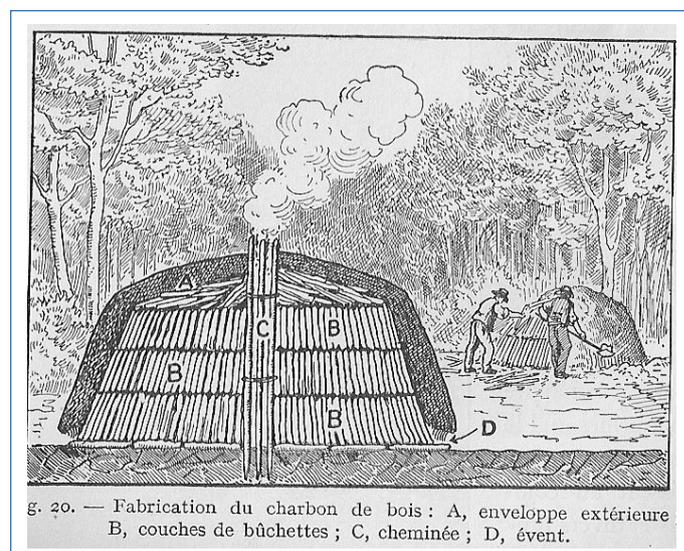
La distillation du bois

Georges Dupont trace l'historique suivant [16] : « L'obtention du charbon par combustion incomplète du bois remonte aux temps les plus reculés de la civilisation humaine et l'on peut dire au jour même où l'homme utilisa le feu pour ses usages domestiques. La préparation industrielle du charbon de bois, par carbonisation en meules ou en fosses (voir figure 2), est aussi ancienne que l'usage des métaux à la préparation desquels le charbon de bois était indispensable. La distillation en vase clos, pour l'obtention des goudrons et du pyroligneux, était déjà connue des Égyptiens qui utilisaient ces produits à l'embaumement de leurs morts.

Les procédés de carbonisation ne subirent que peu de retouches et d'améliorations jusqu'aux temps modernes, et ceci tient à ce que, longtemps, le charbon de bois seul trouva son utilisation dans l'industrie pour laquelle, jusqu'à la découverte de la houille, il est resté le combustible et le réducteur par excellence.

C'est donc le procédé par combustion partielle (procédé à la meule) qui, jusque vers 1800, fut à peu près uniquement utilisé. Les fonderies et les forges s'établissaient généralement dans les régions boisées, et autour d'elles s'effectuait l'exploitation active et méthodique de la forêt. Les gros bois étaient généralement utilisés par l'usine pour le chauffage des fours et tout le petit bois, brûlé en meule, fournissait le charbon nécessaire pour de nombreuses fabrications, en particulier pour la préparation du fer.

Ce n'est qu'après 1800 que les progrès de la Chimie permirent d'étudier les produits de la distillation et d'en réaliser l'utilisation industrielle.



g. 20. — Fabrication du charbon de bois : A, enveloppe extérieure ; B, couches de bûchettes ; C, cheminée ; D, évent.

Figure 2 - Meule pour préparation du charbon de bois.

Le Français Philippe Lebon, fut le premier (en 1798) à effectuer industriellement la distillation du bois en cornue et le but qu'il poursuivait était l'utilisation du gaz de bois pour l'éclairage et le chauffage. Il créa au Havre une usine qui fut la première usine à gaz. La mort prématurée de Lebon, l'indifférence des Français pour cette invention dont ils ne surent pas voir la grande portée, laissa tomber cette industrie entre les mains des Anglais.

Pour la préparation du gaz d'éclairage, le bois fut, d'ailleurs, rapidement remplacé par la houille qui fournit un gaz plus riche et plus éclairant.

Dans le pyroligneux, Glauber avait, dès 1658, reconnu la présence de l'acide acétique et, en 1824, Jasmeyer indiquait le moyen d'en extraire industriellement de l'acide acétique bon goût, susceptible d'être utilisé pour la fabrication du vinaigre comestible. Ce n'est qu'en 1835 que Dumas et Péligot indiquèrent la présence, dans le pyroligneux, de deux autres « esprits », l'esprit de bois et l'acétone.

A la même époque Reichenbach publiait le résultat de ses recherches sur le goudron et en établissait la composition.

Cet ensemble de découvertes ouvrit, pour les produits liquides de la distillation du bois, des débouchés qui rendirent intéressante leur récolte et incita au remplacement des fosses et des meules, généralement utilisées, par des fours clos.

Le développement et le succès de ces industries subirent d'ailleurs, dans le cours de la dernière moitié du dix-neuvième siècle, des fluctuations importantes du fait des rapides transformations de l'industrie chimique. »

Le jus pyroligneux

La distillation du bois donnait quatre produits : du gaz de bois (majoritairement des oxydes de carbone) – (voir encadré 2), du charbon de bois à près de 90 % de carbone, du goudron de bois provenant de la transformation des glucides, de la lignine et des résines, et une solution aqueuse brune appelée « jus pyroligneux » contenant surtout de l'acide acétique et du « méthylène ». En 1800, Nicolas Vauquelin (1763-1829) et Antoine Fourcroy (1755-1809) montrèrent que le jus pyroligneux, ou vinaigre de bois, était de l'acide acétique impur. En 1808, Fourcroy se félicitait de cette découverte devenue « un produit de l'art et un procédé de fabrique » pour l'obtention d'acide acétique pur que l'on ne retirait jusque-là que du vinaigre de vin [18]. Le méthylène était constitué à 80 % de méthanol – appelé esprit de bois et reconnu dans le méthylène par l'entrepreneur britannique Philip Taylor (1786-1870) en 1812 –, d'acétone à 15 %, – reconnue dans le jus pyroligneux par le chimiste français Jean-Jacques Colin (1784-1865) –, d'alcool allylique, de diverses amines et impuretés. Le méthanol a été utilisé dans l'industrie des matières colorantes et la préparation du chlorure, du sulfate et des esters de méthyle. En 1868, August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) préparait l'aldéhyde formique (méthanal) en faisant passer un courant d'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique (méthanol) sur une spirale de platine rouge.

La carbonisation en meule avait lieu sur place dans la forêt ; la distillation du bois se faisait grâce à la chaleur produite par la combustion d'une partie de la charge. Les produits volatils partaient en fumée dans l'atmosphère. Le nettoyage des forêts par les charbonniers était utile pour prévenir les incendies.

Les meules ont été remplacées par des fours qui ont permis de recueillir les goudrons et les jus pyroligneux en plus du charbon de bois pour le chauffage. Des fours mobiles ont été brevetés pour aller traiter en forêts.

Encadré 2

Le gaz de bois

Philippe Lebon (1767-1804), élève puis professeur de l'École des Ponts et Chaussées, a été le promoteur du gaz d'éclairage. Les premières rues de Londres ont été éclairées en 1807, mais la Compagnie Winsor n'installa le gaz, mal accepté à Paris, qu'en 1816 [17]. Le 6 vendémiaire an VIII (1799), Lebon prenait un brevet d'invention avec la description d'une « thermolampe » productrice de gaz d'éclairage, de goudron de bois et d'acide pyroligneux.

À la fin du XIX^e siècle se sont développés largement des fours à distillation en vase clos, surtout pour les bois durs : le bois est chauffé par un foyer indépendant, à une température convenable pour provoquer la distillation, sans que les gaz du foyer se mélangent à ceux de la distillation. Ceux qui peuvent l'être sont condensés, les autres sont rejetés dans l'atmosphère ou brûlés ; les goudrons sont décantés, l'acide acétique des jus pyroligneux est fixé par la chaux. Le méthanol est séparé par distillations fractionnées.

Esprit de bois et chimie organique

Après ceux de Payen sur la cellulose du bois, les travaux d'Eugène Melchior Péligot (1811-1890) sur l'esprit de bois eurent une grande importance pour la chimie organique [19]. Péligot et Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) constatèrent que l'esprit de bois, entrevu par Boyle dès le XVII^e siècle et isolé par Taylor dans les produits liquides de la distillation du bois, « ressemble singulièrement à l'alcool ordinaire [...], toutes les réactions caractéristiques de l'esprit-de-vin étant reproduites par l'esprit-de-bois [...], l'existence de deux alcools différents faisait soupçonner l'existence d'un plus grand nombre. [...] Chevreul avait extrait du blanc de baleine un principe défini particulier, qu'il avait appelé éthal ; Dumas et Péligot reconnurent que l'éthal constitue un troisième corps capable de donner les mêmes réactions et les mêmes dérivés que l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique, c'est-à-dire un troisième alcool ».

Comme le dit Georges Darzens, c'était la naissance de la notion de fonction en chimie organique. En effet, dans l'introduction de son cours de chimie organique en 1932 [20], il définit quatre points : le domaine de cette chimie, ses relations avec la chimie minérale, son rôle dans l'évolution de la théorie atomique, et son rôle économique et social. Une première partie traite des théories générales et la seconde est intitulée *Etude particulière des corps organiques*. Arrivé aux alcools (p. 145), « La notion très importante de fonction alcool, dit-il, fut introduite dans la science par DUMAS et PELIGOT en 1835, à la suite de leurs recherches sur l'esprit de bois. Ils montrèrent que ce corps devait être rapproché de l'alcool de vin dont il reproduisait les propriétés et, pour cette raison, le nommèrent alors méthylique ($\mu\epsilon\theta\nu$, vin ; $\nu\lambda\eta$, bois). Quelques années plus tard, l'éthal de CHEVREUL fut caractérisé comme alcool éthérique et l'huile de pomme de terre comme alcool amylique (CAHOURS).

KOLBE prédit l'existence des alcools secondaires et tertiaires : FRIEDEL réalisa les premiers en 1862 et BUTLEROW les seconds (1864) ».

Le tannin

Naturellement imputrescible, le bois de châtaignier (figure 3), résistant aux insectes xylophages et répulsif pour les araignées, se retrouve dans les charpentes et parquets de

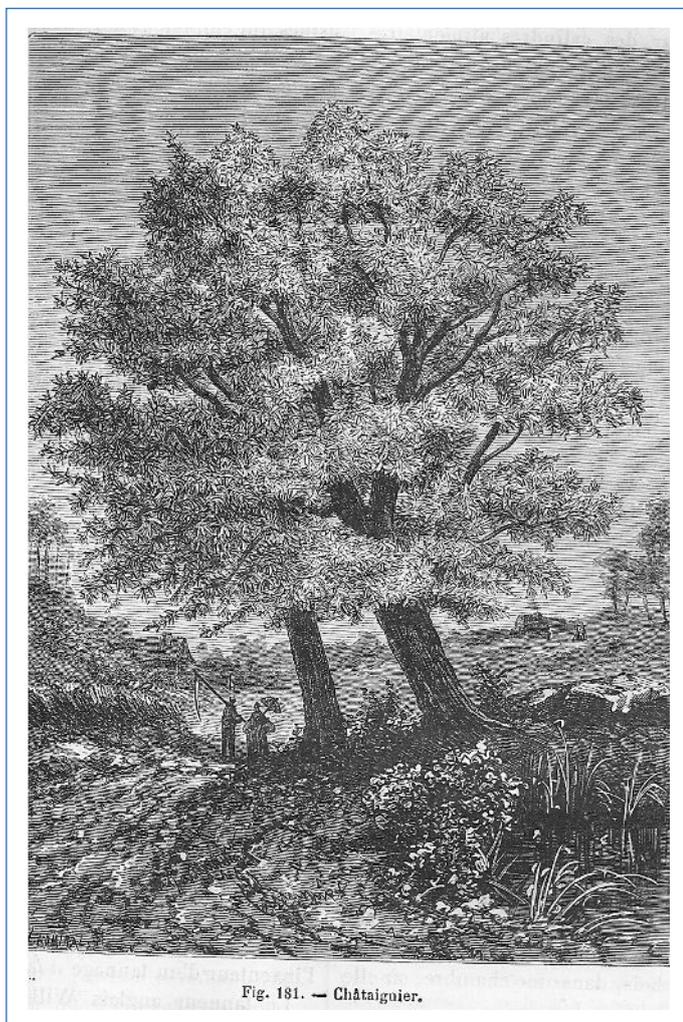


Fig. 181. — Châtaignier.

Figure 3 - Le châtaignier fut aussi exploité pour son tannin.

châteaux anciens. Rustique, l'arbre s'accommodait des terrains ingrats de Bretagne, Savoie, Auvergne, Périgord, Ardèche, Corse... La farine de châtaigne nourrissait les habitants pauvres de ces régions sans qu'il soit besoin de beaucoup de soins. À la fin du XIX^e siècle, la direction des Eaux et Forêts s'inquiéta de la destruction des châtaigneraies provoquée par la surexploitation et par la maladie de l'encre due à un champignon parasite. En 1875, il n'existait en France que sept fabriques de tannins ; en 1906, on en dénombrait vingt-six [21]. En dehors du bois en effet, l'un des produits les plus exploités de l'arbre depuis l'Ancien régime était le tannin. L'exploitation du tannin de chêne produit dans l'écorce a précédé celle du tannin de châtaignier produit par le cœur. Le 21 germinal an 8, Nicolas Vauquelin et Guyton de Morveau (1737-1816) établissaient un rapport sur un mémoire de Joseph Louis Proust (1754-1826) [22]. Proust exposait un procédé pour obtenir le tannin pur d'une infusion de noix de galle. Une galle est une excroissance tumorale sphérique provoquée par un parasite sur divers organes de végétaux (chêne, érable, peuplier...). Le 6 brumaire an 14 [23], Vauquelin et Nicolas Deyeux (1745-1837) faisaient un rapport à l'Académie des sciences sur un mémoire de Bouillon Lagrange (1764-1844) sur le tannin : « C'est à M. Seguin que l'on doit les connaissances les plus exactes et les plus importantes sur les propriétés du tannin. C'est lui qui a trouvé que ce principe immédiat des végétaux pouvoit se combiner à diverses substances animales, et qu'ainsi il étoit nécessaire pour le tannage des peaux. En démontrant qu'il étoit seul capable de précipiter la solution de colle forte, il a donné un moyen aussi

Encadré 3

L'analyse du liège

Tout au long du XIX^e siècle, chimistes et pharmaciens se sont employés à dresser un inventaire des espèces chimiques organiques ; ils ont développé des méthodes douces d'analyse fondées sur l'usage de solvants [24]. Le 10 janvier 1814, l'Institut prenait connaissance d'une communication de Chevreul (1786-1889), qui présentait un nouvel appareil qu'il appelait *digesteur distillatoire*. Selon le principe de la marmite de Papin, l'appareil de Chevreul permet d'extraire les constituants d'une substance en dissolution dans un solvant, à chaud et sous pression. Il l'a utilisé pour faire l'analyse immédiate du liège [25]. Oubliée, la technique de Chevreul est réapparue dans les laboratoires français en 1996, développée sous le nom d'« accelerated solvent extraction » (ASE).

certain que facile d'en reconnoître l'existence dans tout le règne végétal, et de le distinguer des autres corps de la même origine. « M. Proust s'est ensuite occupé à rechercher les moyens de séparer et d'obtenir à l'état de pureté, le tannin de la noix de galle [...] ». Humphry Davy (1778-1829) avait cherché le tannin dans les écorces de chêne, de saule, de châtaignier... Plus près de nous, en 1976, les ormes utilisés en ébénisterie, atteints par la graphiose due à un champignon disséminé par un petit insecte (scolyte), ont disparu de l'ouest de la France. On ne disposait pas alors de moyens de lutte, ni contre le champignon, ni contre l'insecte (voir encadré 3).

Colorants, résines, huiles essentielles et gommés

Le bois a été aussi source de colorants [26] (figure 4).

Un grand nombre d'arbres donnent des résines. Hormis l'ambre et le copal, la résine de pin seule a eu une importance industrielle jusqu'au XX^e siècle [27]. C'est Jules Pelouze (1807-1867) qui a extrait le bornéol (ou camphol) du bois de *Dryobalanops camphora* en 1840 [28].

Le caoutchouc est une gomme produite par l'hévéa (figure 5) : Charles Marie de la Condamine (1701-1774) semble avoir été l'un des premiers à s'intéresser aux propriétés du latex en Amazonie sans avoir identifié l'arbre qui le produisait ; ce fut l'affaire de l'ingénieur François Fresneau, en 1747, qu'il rencontra en Guyane. L'importation de graines du Brésil et la culture de l'hévéa en Asie par H. Wickham, William et Joseph Hooker, attendirent le dernier quart du XIX^e siècle, et l'exploitation de l'hévéa à Ceylan et en Malaisie le XX^e siècle [29]. En 1823, Charles MacIntosh (1766-1843) découvre l'imperméabilisation des tissus par une dissolution du caoutchouc dans le naphte. En 1839, Charles Goodyear découvre la vulcanisation par le soufre. En 1852, Payen présente à l'Académie des sciences ses observations sur la composition élémentaire, l'effet des dissolvants et du soufre, et les altérations du caoutchouc et de la gutta-percha. Dans son *Précis de chimie industrielle*, il consacre 44 pages au caoutchouc et quinze à la gutta-percha de Sumatra [30]. En 1879, Apollinaire Bouchardat (1842-1918) réussit la synthèse de caoutchouc synthétique par polymérisation de l'isoprène, suivi par Fritz Hofmann (1866-1856) en 1909. En 1886, les frères André et Edouard Michelin (1859-1940) rachètent et relèvent à Clermont-Ferrand une manufacture auvergnate productrice de courroies de frein pour charrettes. Le 18 juin 1891, Edouard dépose un brevet pour un pneu de bicyclette démontable. En juin 1895, lors de la course Paris-Bordeaux AR, les deux frères pilotent une automobile équipée de pneus. Ils installent

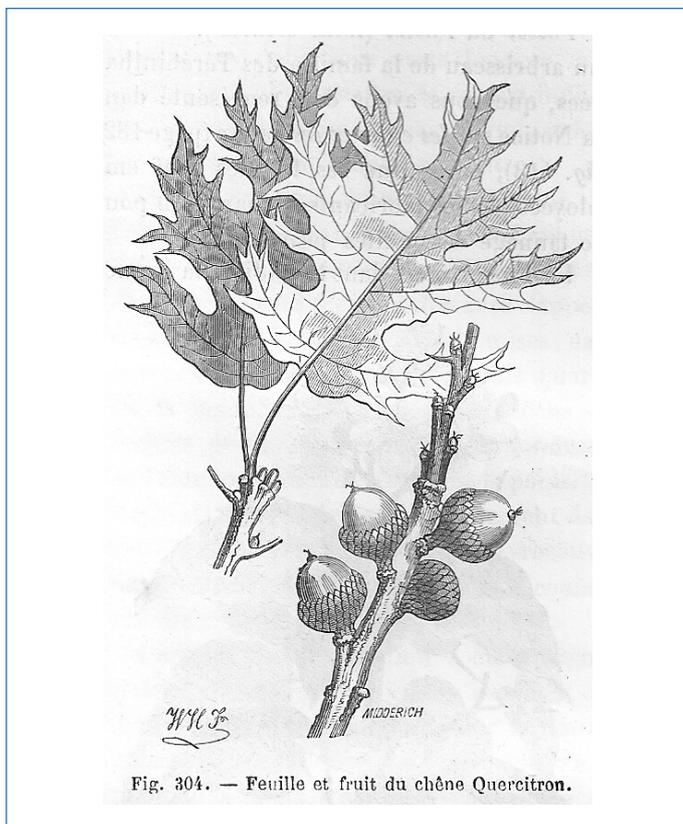


Fig. 304. — Feuille et fruit du chêne Quercitron.

Figure 4 - Le chêne Quercitron, un bois colorant.

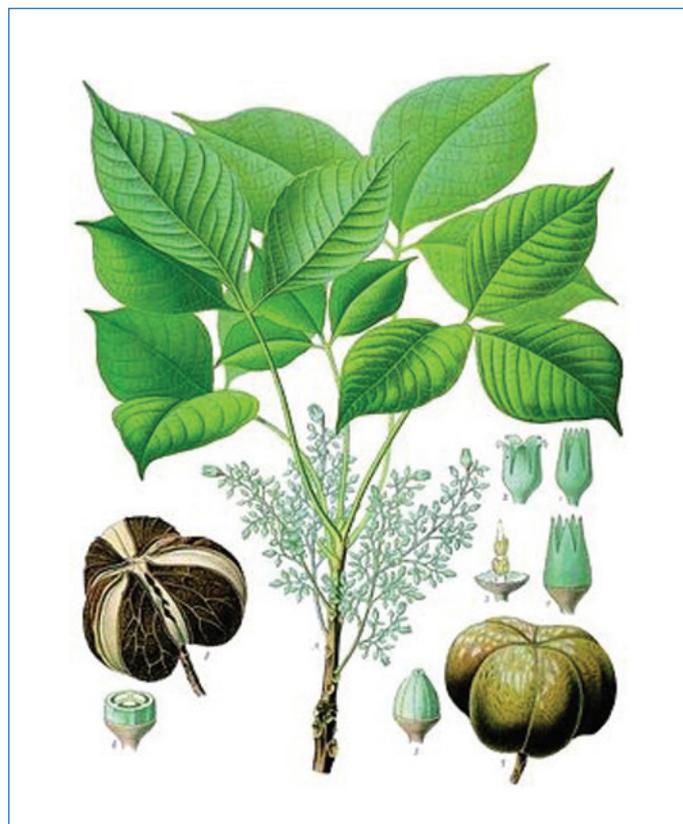


Figure 5 - Hevea brasiliensis.

en 1906 leur première usine à Turin. En 1925, Michelin achète deux plantations d'hévéas au Vietnam. En 1949, le succès du pneu radial (Michelin X) entraîne une forte expansion. En 2020, Michelin est leader mondial dans la fabrication de pneumatiques [31].

La conservation des bois

La conservation des bois (bois de construction, traverses de chemins de fer, poteaux, bois archéologiques, tonneaux, bateaux) est un sujet de préoccupation qui a retenu l'attention des chimistes. Ils ont concouru à la prévention de leurs altérations par les agents atmosphériques (air, eau, exposition à la lumière) et biologiques (champignons et moisissures, insectes xylophages...), et de leur destruction par le feu. De nombreuses substances ont été proposées en couverture et en injections : sulfates de fer et de cuivre, chlorures de zinc et de mercure, alun, corps gras, bitume, vernis de colophane. Ainsi le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale* publiait en 1839 un *Procédé pour garantir le bois de toute espèce d'altération, et principalement de la pourriture sèche*, breveté en Angleterre le 19 janvier 1835, par Louis Moll (1809-1880), chimiste et agronome [32] qui opérait par injection d'eupione et de créosote (tirées des goudrons de bois) dans les bois de charpente. Louis Melsens (1814-1886), élève belge de Jean-Baptiste Dumas, préconisant l'emploi de goudron, s'est particulièrement intéressé aux procédés d'incorporation des substances conservatrices [33].

La soie artificielle

Le 12 mai 1884, le comte de Chardonnet (1839-1924) déposait à l'Académie des sciences un pli cacheté, qui sera ouvert à sa demande le 7 novembre 1887, intitulé *Sur une matière textile*

artificielle ressemblant à la soie. Le 17 novembre Chardonnet prend un premier brevet d'invention (n° 165.349) sous le titre de *Fabrication des soies artificielles par la filature des liquides* : « La cellulose purifiée, provenant des pâtes chimiques de bois et de paille, de cotons, de chiffons, des rognures de papier à filtrer, est traitée par des procédés habituels, pour la transformer en dérivés nitrés solubles dans le mélange alcool-éther. On fait dissoudre 3 grammes de pyroxyle dans 80 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. D'autre part, on prépare une solution dans 20 centimètres cubes d'alcool, de 3 décigrammes d'un protochlorure réducteur de fer, de chrome, de manganèse, de quelques milligrammes d'une base organique oxydable, de la quantité convenable de matière colorante [...]. Toutes proportions variant selon les pyroxyles traités, l'élasticité du produit à obtenir. On mélange les deux solutions et on laisse reposer, on obtient ainsi la « solution mère » de la soie artificielle. Cette solution est filée sous une pression de plusieurs atmosphères dans des tubes capillaires débouchant dans l'eau, au contact de laquelle les fils se solidifient [...] ». Le coton nitré est le coton-poudre ou pyroxyle ; sa dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther était connue sous le nom de collodion. En 1918, le collodion introduit dans des presses hydrauliques s'écoule dans des tubes capillaires ; il se coagule à l'air en formant un filament ténu. Les filaments réunis sont enroulés sur une bobine analogue à celles en usage pour les soies naturelles. La soie artificielle sera renommée rayonne.

La longue histoire de la mise au point et de l'industrialisation de la soie de Chardonnet est relatée par Auguste Demoment [34] (figure 6). Le textile artificiel cellulosique le plus répandu aujourd'hui est la viscose. La première a été préparée en 1891 par les chimistes anglais Cross, Bevan et Beadle.

La cellulose traitée par une lessive de soude conduit à plusieurs produits dénommés alcali-celluloses. Avec l'une des alcali-celluloses, riche en soude, le sulfure de carbone donne

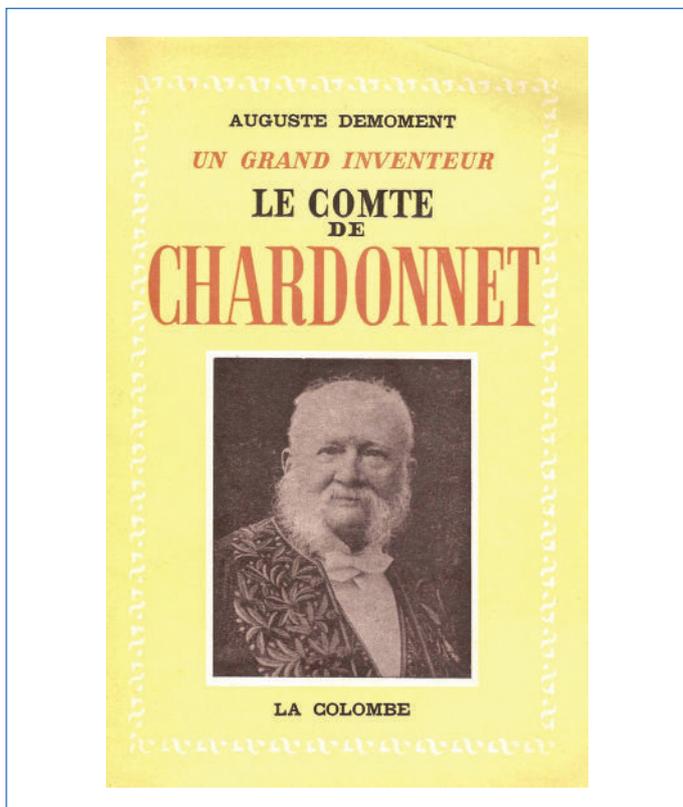


Figure 6 - Une histoire de la mise au point et de l'industrialisation de la soie de Chardonnet.

un xanthogénate de cellulose visqueux qui, après diverses opérations de mûrissage, peut être filé [35].

Les explosifs

Le charbon de bois était nécessaire pour la fabrication de la poudre noire, poudre de guerre, constituée pour environ 75 % de salpêtre ou nitre (nitrate de potassium), le reste étant formé à parts égales de soufre et de charbon de bois. Il faut aussi de la poudre avec des dosages un peu différents pour la chasse et pour les mines [37]. La décapitation de Louis XVI, le 21 janvier 1793, a déclenché une coalition armée de l'Europe contre la France. Avant la Révolution, plus de la moitié du salpêtre provenait d'Inde par l'entremise d'importateurs anglais. Cette source était désormais interdite. La province d'Angers était la plus productive. Le pharmacien Joachim Proust (1751-1819), frère du chimiste auteur de la loi des proportions définies, Joseph Louis (1754-1826), fut chargé de la récolte du salpêtre dans le district d'Angers [38]. Le 4 nivôse an II, la France était divisée en huit arrondissements parcourus par huit inspecteurs commissionnaires. L'Anjou dépendait du territoire attribué au commissaire inspecteur Nicolas Vauquelin. À côté du nitrate de potassium, les matériaux salpêtrés contiennent d'autres sels (nitrates et chlorures de calcium et magnésium, chlorure de sodium) ; ils sont broyés et lessivés plusieurs fois. Les eaux de lessivage sont additionnées d'eaux de lessive de cendres riches en carbonate de potassium et chauffées. Les proportions et temps de chauffage sont déterminés par les résultats de mesures à l'aréomètre. Les carbonates de calcium et magnésium précipitent, et il reste en solution les nitrates et chlorures de potassium et de calcium. Le chlorure de sodium n'est pas beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. On concentre par évaporation en chauffant la solution appelée cuite. Par refroidissement, on recueille ensuite le nitrate de potassium moins soluble à froid qu'à chaud [39].

Le charbon de bois reconnu le meilleur pour la poudre est celui du bois de bourdaine. Dès brumaire an II, les municipalités sont sollicitées par les administrateurs du district pour livrer des cendres, du bois de bourdaine réduit en charbon de bois, du parchemin pour les cartouches et des chaudières en cuivre pour accroître la capacité de production des salpêtriers.

Pendant ce temps, Joseph Louis Proust était en Espagne, chargé de la chaire de chimie et métallurgie à l'Académie militaire des cadets d'artillerie de Ségovie, où il faisait des recherches. À son retour en France, ayant récupéré quelques documents qu'il avait dû abandonner à cause de la guerre franco-espagnole, il publia ses travaux sur la poudre à canon en neuf mémoires dans le *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle*. Ces travaux ont été analysés par H. Mauskopf [40]. Proust s'était fixé un programme rationnel en cinq points : quels facteurs déterminent la force d'une poudre ; quel est le meilleur charbon de bois ; quel est le meilleur rapport du charbon au nitre ; quel est le rôle du soufre ; quelle est la composition du mélange gazeux résultant de la combustion ? Ce travail est considéré comme la première étude de cinétique chimique. En faisant au moins chaque fois trois essais, il compara seize échantillons avec des charbons de bois différents, maintenus dans des conditions aussi identiques que possible. C'est le charbon de bois de la tige de chanvre dépouillée de sa filasse qui lui donna les meilleurs résultats ; le chanvre n'exigeant pas de plus d'écorçage et le charbon de bois de bourdaine coûtant 28 fois plus cher. En 1808, Proust fut chargé par l'Administration impériale des Poudres et salpêtres de France de présider à des essais comparatifs à Essonne dans le but de décider du remplacement du bois de bourdaine par celui de chanvre. Enfin, les deux frères témoignaient de préoccupations très actuelles, en s'inquiétant de l'épuisement des forêts dû à l'usage intensif du charbon de bois par les fabriques.

Autour de 1840, plusieurs chercheurs en quête de poudre plus énergique que la poudre noire s'intéressaient aux produits de nitration de la cellulose [41].

En 1833, Henri Braconnot (1780-1855) avait nitré de l'amidon par le mélange d'acides nitrique et sulfurique. En 1838, Pelouze, continuant les recherches de Braconnot, appliquait le procédé au papier et au coton. En 1846, Christian Friedrich Schönbein (1799-1868), à Bâle, et Böttger à Francfort annonçaient la préparation de nitrocellulose, apte à remplacer la poudre noire. Mais selon Pelouze, Schönbein « *n'indiqua ni sa nature ni son mode de préparation ; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable* » [42]. Schönbein l'appela fulmi-coton ou coton-poudre ; Edme Fremy (1814-1894) le nomma pyroxyle ou pyroxyline. Faustino Malaguti (1802-1878) [43] rapporte ses propriétés étudiées par Antoine Bechamp (1816-1908) [44]. Il consacre au bois, à ses constituants et à ses applications 48 pages. La liaison entre les hydroxyles de la cellulose et l'azote nitrique C-O-NO₂ ne fut connue qu'au siècle suivant. La liaison O-NO₂, plus longue et plus fragile que les autres, se brise pour engendrer du peroxyde d'azote très agressif qui déclenche des réactions en chaîne toutes exothermiques, et, en milieu fermé permet d'atteindre la température d'auto-inflammation de la poudre. Asciano Sobrero (1812-1888), ancien élève de Pelouze, poursuivant les recherches de son maître, découvrit la nitroglycérine à Turin en 1847 ; il en soulignait l'instabilité et la dangerosité et redoutait les usages qui pourraient s'ensuivre. La poudre noire continua à être préférée jusqu'après 1870. Marcellin Berthelot (1827-1907) s'intéressa, comme Proust, à la cinétique

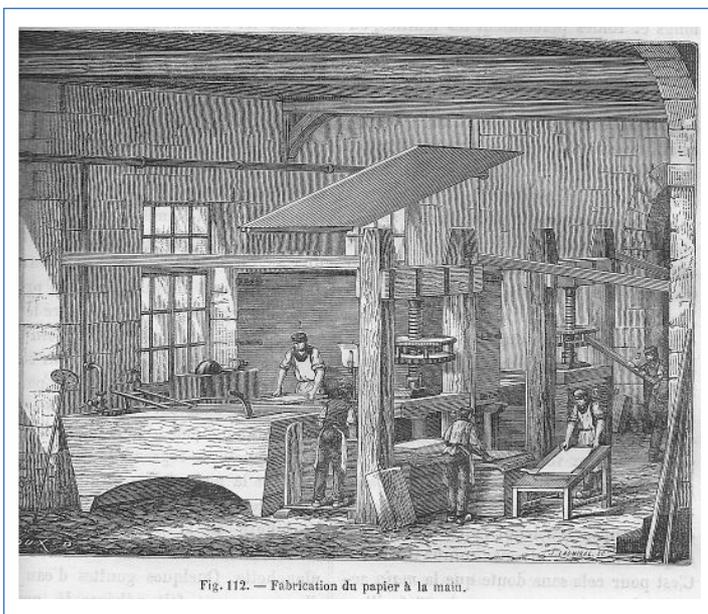


Fig. 112. — Fabrication du papier à la main.

Figure 7 - Fabrication du papier.

et aux produits de la combustion. C'est son élève Paul Vieille (1854-1934) qui présenta, en 1884, la poudre B, sans fumée, à base de nitrocelluloses, introduisant de nouvelles méthodes d'étude des explosifs [45].

Le papier

La première des fabrications engendrée par le bois est le papier [46] (figure 7). En 1950 déjà, il existait une variété de papiers adaptés à de nombreux usages : papier journal, papier pour lithographie, pour affiches, papier-support pour couchages, pour photographies, papier carbone, papier kraft, papier à cigarettes, à tapisser, papier buvard, papiers d'écriture, papier filtre... ainsi qu'une variété de transformations : papier sulfurisé inventé en 1846 [47], papier couché, ondulé, glacé, papier chromo, satiné, papier pour illustrations, cartons.

La papeterie de Condat-Le Lardin, en Dordogne, fait partie depuis 2010 du groupe Lecta qui possède des centres de fabrication en Espagne, France et Italie. En 1830, Cyrien Prosper Brard (1786-1838), ingénieur civil des mines, présentait à l'Académie de Bordeaux un système de fabrication de papier et de carton « à partir de bois de pin pourri ». Devenu concessionnaire des Houillères de Dordogne en 1816, il installa plusieurs fabriques au Lardin (fours à chaux, clouterie, briqueterie, verrerie). Vers 1900, la demande de cuir avait augmenté, pour le harnachement des chevaux, les garnitures de wagons et automobiles, le remplacement des sabots par des chaussures en cuir. En 1907, les descendants de François Gillet (1813-1895), teinturier de Lyon, et fabricants de textiles artificiels fondaient au Lardin une usine d'extraits tannants de châtaigniers. Pendant la Première Guerre mondiale, l'intendance militaire fonda, à Brive, le *Comptoir du châtaignier* chargé d'approvisionner les usines de tannin dispersées. Le commerce du bois résineux pour la production de pâte à papier, venu par voie maritime des pays du Nord, souffrait de la réquisition des navires marchands. Après la guerre, la Société Gillet, possédant des usines de produits chimiques à Pont-de-Claix, où elle avait fabriqué du gaz asphyxiant, eut l'idée d'utiliser le bois de châtaignier, au lieu de le brûler après extraction du tannin, pour produire de la cellulose.

Le 11 septembre 1920, l'usine de Condat passait à la Société Progil. Associée aux frères Montgolfier d'Annonay, Progil fondait à Condat, en 1924, une usine pilote de cellulose de bois de châtaignier, à fibres courtes, adaptée au papier à impression et écriture (voir [48] pour l'histoire de cette production et celle de l'usine de Condat).

L'enseignement du bois

Pendant toute la Troisième République, le bois était enseigné de l'école primaire à l'université. Nous examinons ici trois volumes en remarquant combien, sous l'effet des changements d'échelle et des procédés de l'industrialisation, l'enseignement s'est éloigné des objets sensibles du quotidien.

L'ouvrage d'Honoré Regodt, destiné à l'enseignement primaire supérieur et enseignement spécial (formation des maîtres) [49], en est, en 1889, à sa 30^e édition. Le chapitre III de la partie Chimie organique porte sur les « composés neutres » dont font partie le caoutchouc, la gutta-percha, les résines, les essences, la cellulose, le bois, le goudron et ses dérivés, le papier, les bitumes et le pétrole.

« La cellulose forme le ligneux ou les fibres de tous les végétaux. Quand elle est pure, elle est blanche et diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles, les acides fortement hydratés ; mais l'acide sulfurique concentré la change en dextrine, puis en glucose, et l'acide azotique concentré la change en un composé explosif, le coton-poudre. La cellulose est donc en grande partie la base du bois comme aussi des tissus qu'on obtient par les fibres du lin, du chanvre, du coton, etc., et même du papier, qu'on fabrique avec les vieux morceaux de linge ou de coton. »

« Le bois est plus dense que l'eau : s'il flotte, c'est à cause de l'air qu'il referme entre ses pores. Il est plus ou moins dense et contient plus ou moins de matières étrangères à la cellulose, suivant son espèce. On le divise en bois blanc, comme le peuplier et le bouleau ; bois dur, comme le chêne, l'acacia et le buis ; bois de travail ou d'ébénisterie, comme l'acajou, le palissandre et l'ébène ; bois résineux, comme le pin et le cèdre. Il est altéré par l'humidité et l'air, qui le changent en humus, et par les termites, qui le rongent. On le conserve par l'injection de liquides tels que le tannin, le sulfate de cuivre, le chlorure de zinc, etc., qu'on lui fait absorber par les racines, ou dont on l'imprègne quand il vient d'être coupé. Le même procédé le colore en bleu par l'azotate de cuivre, en vert par l'acétate de cuivre, en noir par la noix de galle et le sulfate de fer, en rouge ou en violet par le rocou, la garance et l'orseille.

Le bois altéré à la surface de la terre ou enfoui dans son sein donne l'humus, le terreau, la tourbe, le lignite, la houille, l'antracite, le bitume [...] ».

Dans le petit ouvrage de R. Lespieau et Ch. Colin, destiné à l'enseignement primaire supérieur [50], trois chapitres portent sur l'extraction, la préparation, les propriétés et les usages des produits du bois : l'essence de térébenthine (voir encadré 4), le caoutchouc (latex, caoutchouc normal, caoutchouc mastiqué en feuilles, caoutchouc vulcanisé et ébonite) et la cellulose (état naturel, papier, propriétés physiques et chimiques, coton hydrophile et mercerisé, parchemin végétal, nitrocelluloses, soies Chardonnnet et viscosse, celluloïd (voir encadré 5) et acétate de cellulose).

Dans les *Leçons de sciences* de Boulet et Chabanas [51], la vingtième leçon, intitulée *Les combustibles*. - *Le carbone*, consacre une page (p. 99) aux charbons artificiels : le charbon de bois, « corps noir, sonore, assez friable ; il garde encore la forme du bois qui a servi à le préparer ». Le paragraphe

Encadré 4

Sur l'essence de térébenthine



FIG. 21. — PIQUAGE DES QUARRES.

« **Extraction.** - I. Quand, au tronc de divers **pins** (en France, surtout dans les Landes: *Pinus maritima*), on fait des entailles, appelées quarres, il s'écoule des gouttes visqueuses, réfringentes comme des pierres précieuses, d'où le nom de **gemme** donné à ce qu'on recueille dans des pots en terre (1^l,5 à 2^l par quarre et par an).

II. Pour enlever les copeaux, les aiguilles de pin, on fond la gemme vers 100° et l'on obtient la **térébenthine**.

III. Soumise à la distillation avec de l'eau (la vapeur d'eau entraîne l'essence bien qu'elle bouille à 156°) la térébenthine se scinde 1° en un liquide volatil, l'essence de térébenthine, qui se condense avec de l'eau, et le mélange est recueilli dans des récipients appelés récipients florentins où se fait la séparation des deux liquides; 2° en un résidu solide, appelé colophane, arcanson, brai, qui reste dans l'alambic, (et) est utilisé dans la confection des mastics à greffer et à luter, de la cire à cacheter les bouteilles.

Propriétés physiques. - L'essence de térébenthine est un liquide incolore, fluide, à odeur forte et caractéristique; elle est moins dense que l'eau, et ne s'y dissout pas; elle bout à 156°.

Elle dissout les résines, les corps gras. Elle donne sur le papier buvard une tache qui disparaît par évaporation. Tout ceci explique, avec sa résinification, son emploi dans la peinture, dans la fabrication des vernis à l'essence.

Propriétés chimiques. - L'essence de térébenthine est formée surtout par le carbure $C^{10}H^{16}$ appelé **pinène**, liquide incolore, mobile, odorant. Aussi elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme rougeâtre fuligineuse. (Enflammer une tige de verre trempée dans l'essence.)

A la température ordinaire, elle absorbe peu à peu l'**oxygène** de l'air, devient plus foncée et se résinifie. »

S'ensuivent une dizaine de questions dont les réponses font appel à l'observation, la sécurité et la réflexion.

« Comment on le prépare » décrit la fabrication: « On le fabrique en brûlant incomplètement du bois qu'on laisse ensuite s'éteindre à l'abri de l'air. Dans les forêts, les charbonniers carbonisent du bois qu'ils ont empilé de façon à en faire des meules qu'ils recouvrent de terre [...]. Dans des usines, on calcine le bois

Encadré 5

Le celluloid



Poupée en celluloid (Høger Ellgaard, CC BY-SA 3.0).

Le celluloid, composé de nitrocellulose et de camphre, dont l'invention est attribuée aux frères Hyatt, a été la matière de jouets, balles de tennis de table, pellicules cinématographiques. Apparue en 1856 et considérée comme la première matière plastique, il est très inflammable et aujourd'hui abandonné [36].

dans des vases clos dénommés cylindres : c'est ainsi que procède le boulanger qui enferme dans un étouffoir la braise rouge de son four. Dans les forêts, les charbonniers carbonisent du bois qu'ils ont empilé de façon à en faire des meules qu'ils recouvrent de terre. Dans des usines, on calcine le bois dans des vases clos dénommés cylindres. On obtient ainsi, outre le charbon de bois, des produits liquides importants, tel que l'alcool de bois et le vinaigre de bois ». On propose deux « expériences » : « Le charbon de bois est un excellent combustible, il brûle sans flamme; à poids égal, il donne deux fois plus de chaleur que le bois. » et « Les eaux corrompues ont souvent une mauvaise odeur d'ammoniacale ou d'œuf pourri due aux gaz qui s'en dégagent; elles perdent leur odeur si on les filtre sur de la poudre de charbon de bois.

Conclusion : Le charbon de bois a la propriété d'absorber les gaz.
Application. - En médecine, on fait prendre du charbon de bois en poudre pour absorber les gaz qui se dégagent dans l'estomac ou l'intestin. »

L'ouvrage revient sur le bois à propos du chauffage, de l'éclairage et de la forêt.

Un nombre illimité d'applications

À la diversité des essences de bois s'est ajoutée une diversité de technologies pour concevoir des produits à base de bois en nombre quasi illimité, permettant de répondre à la plupart des cahiers des charges et d'utiliser même les déchets de scieries et de forêts pour d'autres usages que le chauffage.

Les avancées majeures dans la chimie du bois sont postérieures à la Seconde Guerre mondiale et elles ont été considérables.

- [1] *The International Book of Wood*, Mitchell Beazley Publishers Ltd, Londres, **1976**, adaptation française Fernand Nathan, 1977.
- [2] J. Lefèvre, *Dictionnaire de l'Industrie*, J.-B. Baillière et fils, **1899**, article Bois, p. 99-102.
- [3] A. Payen, *Précis de chimie industrielle*, 4^e éd., t. 2, L. Hachette et Cie, **1859**, p. 3 ; P. Schützenberger, article Bois, in A. Wurtz, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, t. 1, première partie A-B, Hachette et Cie, **1874**, p. 640-644.
- [4] P. Vigreux, Payen Anselme, in *Les professeurs du Conservatoire national des arts et métiers, dictionnaire biographique 1794-1955*, C. Fontanon, A. Grelon (dir.), t. 2, L-Z, INRP et CNAM, **1994**, p. 357-371 ; Rapport sur un Mémoire de M. Payen, relatif à la composition de la matière ligneuse, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 14 janv. **1839**, p. 51-53 ; Dossier aux archives de l'Académie des sciences ; A. Payen, 3^e et 4^e Mémoires sur les développements des végétaux, Mémoires présentés par divers savants, **1846**, p. 1-76.
- [5] Hermann Staudinger, in *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992*, L.K. James, ACS CHF, **1993**, p. 359-367 ; *Cellulose, Structure, Modification and Hydrolysis*, R.A. Young, R.M. Rowell (eds), Wiley-Interscience, **1986**.
- [6] T.E. Timell, Wood hemicelluloses, *Adv. Carb. Chem. Biochem.*, **1964**, 19, p. 247-302 et 20, **1965**, p. 409-483.
- [7] K. Freudenberg, A.C. Neish, *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, **1968**.
- [8] J.R. Obst, J. Ralph, Characterization of hardwood lignin: investigation of syringyl/guaiacyl composition by ¹³C nuclear magnetic resonance spectrometry, *Holzforschung*, **1983**, 37, p. 297-302.
- [9] A. Sakakibara, Chemistry of lignin, in *Wood and Cellulosic Chemistry*, D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, Marcel Dekker, **1991**, p. 113-175.
- [10] E. Sjöström, *Wood chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, **1993**.
- [11] B. Monties et al., *Les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotés*, Gauthier-Villars, **1980**.
- [12] M. de Mainville, Extrait d'un mémoire sur les plantations et semis d'arbres résineux [...], *Bull. de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 46^e année, janv. **1847**, p. 133-138, <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSPI.46/146/60/817/8/741>
- [13] C. Millet, Recherches sur les bois, *Bull. de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 46^e année, août **1847**, p. 436-437, <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSPI.46/465/70/817/8/741>
- [14] A. Teischinger, The development of wood technology and technology developments in the wood industries – From history to future, *Eur. J. Wood Prod.*, **2010**, 68, p. 281-287.
- [15] M. Lorentz, *Cours élémentaire de culture des bois créé à l'Ecole forestière de Nancy, complété et publié par A. Parade*, 3^e éd., **1855** ; Ch. Guyot, *L'enseignement forestier en France, L'Ecole de Nancy*, Crepin-Leblond Nancy, **1898**.
- [16] G. Dupont, *Distillation du bois*, *Encyclopédie Léauté*, Gauthier-Villars & Cie et Masson & Cie, **1924**, p. 60-61.
- [17] L. Fiquier, *Les merveilles de la science*, vol. 4, Furne, Jouvet et Cie, p. 93, 97-109, 336-337 ; A. Fayol, Philippe Lebon, inventeur du gaz d'éclairage, *Les Publications techniques et artistiques*, **1943**.
- [18] Fourcroy et Vauquelin, Sur l'identité des acides pyromuqueux, hypotartreux et pyrologneux, *Ann. Chim.*, **1800**, 35, p. 161 ; *Rapport de Berthollet, Fourcroy et Vauquelin sur un mémoire présenté à l'Institut par J.B. Mollerat sur la distillation du bois et de l'emploi de ses produits*, Paris, **1808** ; P. Jobert, Jean-Baptiste Mollerat (1772-1855) Un pionnier de la chimie française, *Histoire, Economie et Société*, **1991**, 10-2, p. 245-268, www.persee.fr/doc/hes_0752-5702_1991_num_10_2_1576
- [19] E. Roth, E. Peligot, in *Les professeurs du Conservatoire national des arts et métiers, dictionnaire biographique 1794-1955*, t. 2, L-Z, INRP et CNAM, **1994**, p. 372-381 ; Mémoire sur l'esprit de bois et les différents composés éthers qui en proviennent (en commun avec Dumas), *Ann. Chim.*, 2^e série, t. 58, p. 5 ; Dossier Peligot aux archives de l'Académie des sciences ; M.E. Jungfleisch, Notice sur Eugène Melchior Peligot, *Bull. Soc. Chim. Paris*, **1891**, 5, p. XXI-XLVII.
- [20] G. Darzens, *Cours de 1^{ère} division à l'Ecole polytechnique, 1932-1933*, cours de chimie organique.
- [21] P. Dumesny, J. Noyer, *L'industrie chimique des bois, leurs dérivés et extraits industriels*, Librairie Bernard Tignol, **1906**.
- [22] « Sur différents points de chimie », *Archives de l'Académie des sciences, Procès verbal des séances*, t. II, p. 133-138.
- [23] *Archives de l'Académie des sciences, Procès verbal des séances*, t. III, p. 263-266 ; *Encyclopédie Roret, Fabrication des encres*, **1856**.
- [24] S. Tomic, *Aux origines de la chimie organique*, PUR, **2010**.
- [25] M. Chevreul, De l'action de l'acide nitrique sur le liège, *Ann. Chim.*, **1807**, LXII, p. 323-333 ; *Procès-verbal des séances de l'Académie des sciences*, **1812-1815**, 5, p. 300 et 346-347 ; M.E. Chevreul, Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier, *Ann. Chim.*, **1815**, 96, p. 141-189 ; J. Fournier, L'ASE... en 1815, *L'Act. Chim.*, **2005**, 289, p. 51-54.
- [26] M.E. Chevreul, Recherches chimiques sur le bois de campêche et sur la nature de son principe colorant, *Ann. Chim.*, **1812**, LXXXI, p. 53-86, 126-147, 158-160 ; P. Schützenberger, Bois de teinture, in *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, A. Wurtz, t. 1, 1^{ère} partie A-B, Hachette et Cie, **1874**, p. 644-651.
- [27] E. Grimaux, Résines, in *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, A. Wurtz, t. 2, 2^e partie P-S, Hachette et Cie, **1876**, p. 1325-1327 ; E. Charabot, J. Dupont, L. Pillet, préface d'E. Grimaux, *Les Huiles essentielles*, Libr. polytechnique, Ch. Béranger, **1899** ; V. Schweizer, *La distillation des résines et les produits qui en dérivent*, trad. H. Muraour, H. Dunod et E. Pinat, **1906**.
- [28] P. Arnaud, Théophile-Jules Pelouze (1807-1867). Un pharmacien pionnier de la chimie organique, *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, **2015**, 385, p. 79-100 ; M. Pelouze, Extrait d'un Mémoire sur les huiles essentielles, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **1840**, 11, p. 365-371 ; M. Biot, Expériences sur l'essence liquide qui m'a été remise par M. Pelouze comme secrétée par la plante jeune qui donne le camphre de Bornéo, *ibid.*, p. 371-377.
- [29] P. Bary, *Le caoutchouc*, Dunod, 2^e éd., **1936** ; R. Bouvier, *Le caoutchouc. Brillante et dramatique histoire de l'hévéa*, Flammarion, **1947**.
- [30] A. Payen, Mémoire sur le caoutchouc et la gutta-percha, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **1852**, 34, p. 2-8 ; Extrait d'un Mémoire sur la gutta-percha : ses propriétés, son analyse immédiate, sa composition élémentaire et ses applications, *ibid.*, 35, p. 109-119 ; A. Payen, *Précis de chimie industrielle*, 4^e éd., t. 1, L. Hachette et fils, **1859**, p. 139-183 et 184-198 ; J.-C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, D. Reyx, Le caoutchouc naturel, chimie d'un hydrocarbure polymère, *L'Act. Chim.*, **2002**, 258, p. 45-51.
- [31] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Michelin>
- [32] *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 38^e année, janv. **1839**, p. 36-37, <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSPI.38/44/70/616/12/468>
- [33] P. de Heen, Notice sur Louis-Henri-Frédéric Melsens, *Annuaire de l'Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique*, **1893**, p. 483-506, www.academieroyale.be/academie/documents/MELSENSLouisHenriFredericARB_189348156.pdf ; *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 47^e année, janv. **1848**, p. 666 <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSPI.47/726/50/896/13/793>
- [34] A. Demoment, *Un grand inventeur, Le comte de Chardonnet*, La Colombe, **1953**.
- [35] M.M. Clément et Rivière, Matières plastiques Soies artificielles, *Encyclopédie de chimie industrielle*, dir. M. Matignon, J.-B. Baillière et fils, **1924** ; P. Baud, *Chimie industrielle*, **1922**, p. 526-529 ; P. Baud, *Traité de chimie industrielle*, t. III, Masson et Cie, **1951**, p. 331-334.
- [36] J.-M. Michel, La découverte du celluloid, *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*, https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2021/05/a_1_321_000.vfx2_sav.pdf ; <https://new.societechimiquedefrance.fr/groupes/groupe-histoire-de-la-chimie/contribution-a-lhistoire-industrielle-des-polymeres-en-france-par-jean-marie-michel>
- [37] J.J.A. Bottée, J.R. Riffault des Hêtres, *Traité de l'art de fabriquer la poudre à canon : contenant l'extraction du salpêtre, son raffinage, la fabrication du Salin sa calcination, la fabrication du charbon par divers procédés*, **1811**.
- [38] J. Fournier, Les pharmaciens et la récolte du salpêtre sous la Convention : l'exemple de Joachim Proust (1751-1819), *Revue d'Hist. Pharm.*, **2003**, 337, p. 79-102 ; J. Fournier, Joseph Louis et Joachim Proust : recherches sur les explosifs, *Mémoires de l'Académie d'Angers*, t. XVII, **2002**, p. 29-52.
- [39] P. Bret, *Lavoisier et l'Encyclopédie méthodique : le manuscrit des régisseurs des Poudres et salpêtres pour le dictionnaire de l'artillerie (1787)*, Florence, L.S. Olschki, **1997**.
- [40] H. Mauskopf, Chemistry and cannon: J.L. Proust and gunpowder analysis, *Technology and Culture*, **1990**, XXXI/3, p. 398-426.
- [41] J. Akhavan, *The chemistry of explosives*, RCS Paperbacks, The Royal Society of Chemistry, **1998**.
- [42] J. Pelouze, E. Fremy, *Traité de chimie générale*, t. IV, 2^e éd., Libr. Victor Masson, **1855**, p. 525.
- [43] F. Malaguti, *Leçons élémentaires de chimie*, 2^e éd., 2^e partie, Dezobry, E. Madeleine et Cie, **1860**.
- [44] A. Bechamp, Recherches sur la pyroxyline, Thèse de chimie présentée à la Faculté des sciences de Strasbourg, **1853**, G. Silbermann.
- [45] Instrumentation, expérimentation et expertise des matériaux énergétiques, du XVI^e siècle à nos jours, *Actes des 3^e journées scientifiques Paul Vieille*, 19-20 oct. 2000, Centre de recherche en histoire des sciences et des techniques (CRHST) et Association des amis du patrimoine poudrier et pyrotechnique (A3P).
- [46] J.-A. Porphyre, *L'industrie papetière*, J.-B. Baillière et fils, **1953** ; P. Schützenberger, Fabrication du papier, in *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, A. Wurtz, t. 2, 1^{ère} partie, H.-P., Hachette et Cie, **1873**, p. 749-764.
- [47] M.M. Poumarède et L. Fiquier, Mémoire sur le ligneux et sur les produits qui l'accompagnent dans le bois, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **1846**, XXIII, p. 59, 918-920 et 1159.
- [48] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/histoire-metiers/extraits-tannants-chataignier/page09.htm> ; F. Vitoux, *La Vèzère coule depuis longtemps en Europe - Histoire des papeteries de Condat*, Exé productions, Paris, **1989**.
- [49] H. Regodt, *Notions de chimie applicables aux usages de la vie*, Imprimerie et librairie classiques, Delalain Frères, **1889**.
- [50] R. Lespieau, Ch. Colin, *Cours et Expériences, Chimie Troisième année*, Hachette, **1922**, p. 59-71.
- [51] V. Boulet, A. & C. Chabanas, *Leçons de sciences, cours moyen et supérieur - certificat d'études - des Ecoles de filles*, Hachette, **1932**.

Josette FOURNIER,
Professeur honoraire des Universités.

* josette.fournier4@orange.fr