

CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DE LA LIGNINE, DE LA CELLULOSE ET DE QUELQUES UNS DE SES DERIVES ETHERIFIES

J. Kaloustian, A. M. Pauli, J. Pastor

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, 27, Bd. J. Moulin, 13385 Marseille Cédex 5, France

(Reçu le 4 Février 1995)

Abstract

Cellulose and its derivatives (methyl cellulose, sodium carboxymethyl cellulose, hydroxymethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose) used as excipients in pharmaceutical industry can be characterised by simultaneous thermoanalytical (DTA and TG) methods, based on the temperatures of exothermic peaks. Lignine cellulose can be identified by taking into account the difference in temperature between the first exothermic DTA peak and the corresponding DTG peak.

Keywords: cellulose, DTA-TG, etherified cellulose derivatives, lignine

Introduction

La cellulose et ses dérivés sont de plus en plus utilisés dans l'industrie pharmaceutique à cause principalement de leur caractère neutre et de leur non toxicité [1]. Ils se différencient les uns des autres grâce, entre autre, à une dizaine de tests chimiques [2, 3].

L'analyse thermique peut être utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour déterminer le polymorphisme [4], la pureté [5], mais également pour caractériser les excipients [6], ainsi que les matériaux plastiques dans les différents systèmes de distribution du principe actif [7].

L'analyse thermique différentielle (ATD), sous air, de la cellulose présente deux pics exothermiques: le premier grand vers 320°C, le deuxième petit vers 460°C [8]. Le premier est attribué à la libération de produits volatils issus de la décomposition de la cellulose (principalement des gaz permanents, des alcools, des aldéhydes, des cétones et des acides) [9-11], avec une formation simultanée de résidu carbonneux. Ce dernier subira une combustion ménagée entraînant l'apparition du deuxième pic exothermique. La lignine présente une courbe ATD proche de celle de la cellulose, avec cependant une décomposition plus lente [12].

Le but de notre travail a été de déterminer, grâce à l'analyse thermique simultanée ATD-ATG, les paramètres de différenciation de la cellulose et de la lignine, mais également ceux de la cellulose et de quelques uns de ses dérivés étherifiés: hydroxypropylcellulose, hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose sodique, méthylcellulose.

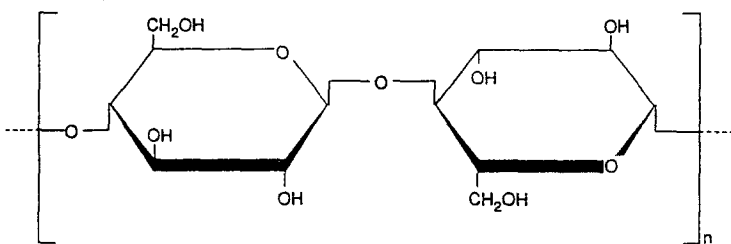
Appareillage – méthodologie – échantillons

Nous avons utilisé un appareil ATD-ATG simultané (SETARAM 92) avec des thermocouples platine. Le chauffage est réalisé avec une vitesse de $2 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 800°C , sous circulation d'air ($0,5 \text{ l/h}$) ou d'azote (5 l/h). La prise d'essai (PE) est comprise entre 20 et 32 mg.

En fonction du temps on enregistre les courbes:

- de la température ($^\circ\text{C}$),
- du ΔT (Heat Flow en microvolt),
- de la perte de poids ou pdp (TG en %),
- de la dérivée de la perte de poids (DTG en $\%/mn$) c'est à dire la vitesse de décomposition.

La cellulose est composée de maillons d'unités de cellobiose. Celles-ci sont composées de deux unités d'anhydroglucose reliées par des liaisons glucosidiques 1-4.



Structure de la cellulose

Les dérivés étherifiés (selon la Pharmacopée Française) sont obtenus par substitution des hydrogènes des fonctions hydroxyyles par des groupes R (Tableau 1).

La cellulose analysée provient de différentes origines: poudre de cellulose et cellulose microcristalline (selon Pharmacopée), coton hydrophile (selon Pharmacopée), papier filtre (ordinaire et Whatmann), tissu, cellulose extraite des végétaux (Pin d'Alep, Chêne Kermes) selon la méthode Afnor [13] et selon la méthode Kurschner-Hoffner [14].

La lignine est extraite selon la norme américaine TAPPI [15] à partir des végétaux (Pin d'Alep et Chêne Kermes).

Tableau 1 Dérivés étherifiés de la cellulose

Echantillon analysés	Groupes R
Hydroxypropylcellulose	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
Hydroxyéthylcellulose	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Carboxyméthylcellulose sodique	$-\text{CH}_2-\text{COONa}$
Méthylcellulose	$-\text{CH}_3$

Partie expérimentale

Nous comparons successivement les courbes d'analyse thermique, d'une part de la cellulose et de la lignine, et d'autre part de la cellulose et de ses dérivés étherifiés.

Comparaison des courbes d'analyse thermique de la cellulose et de la lignine

Nous présentons ci-après les essais réalisés sous circulation d'air. Les figures 1 et 2 correspondent respectivement à la cellulose (coton hydrophile) et à la lignine extraite selon la méthode TAPPI à partir du Chêne Kermes. Les courbes ATD et DTG de la cellulose sont enregistrées avec une expansion d'échelle plus grande que pour la lignine.

On observe en ATD les deux pics exothermiques à 322 et 444°C pour la cellulose, 301 et 449°C pour la lignine. Pour le coton, les pics ATD sont grands et fins (combustion brutale) alors que pour la lignine ils sont élargis (combustion ménagée). Les vitesses de décomposition sont plus grandes pour la cellulose.

Le programme de calcul permet de déterminer la dérivée de la courbe de thermogravimétrie. Nous en déduisons la vitesse maximale de décomposition qui correspond au minimum de cette dérivée.

Afin d'évaluer la répétabilité, il a été réalisé 12 essais [16, 17] sur chacun de ces deux échantillons (Tableau 2).

Le coefficient de variation pour les températures des différents pics est inférieur à 1%, alors que ceux des pertes de poids (1,30 à 5,06%) et de la vitesse de décomposition pour le premier pic (3,37 à 5,23) sont plus élevés.

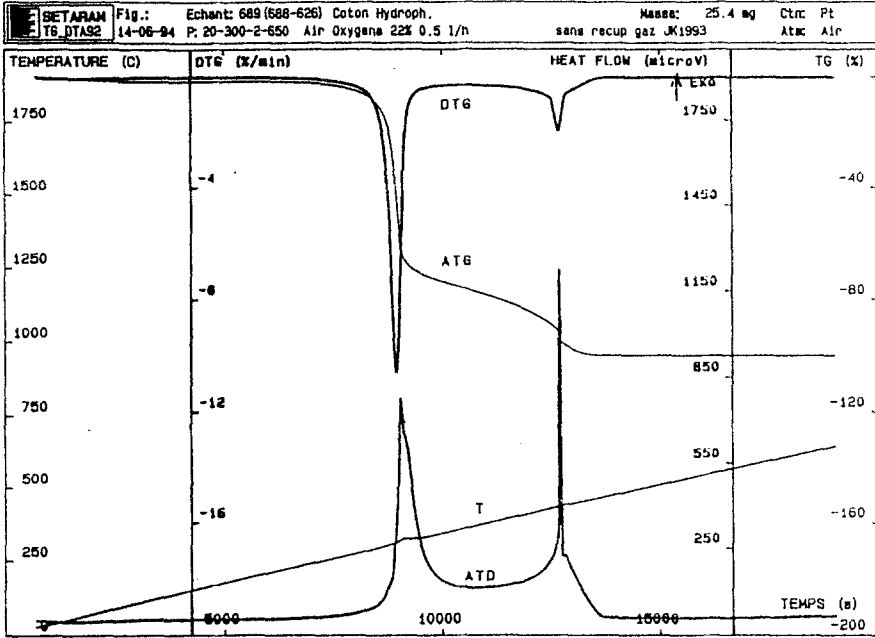


Fig. 1 Courbes ATD-ATG de la cellulose (coton hydrophile); PE = 25.4 mg; air 0.5 l/h

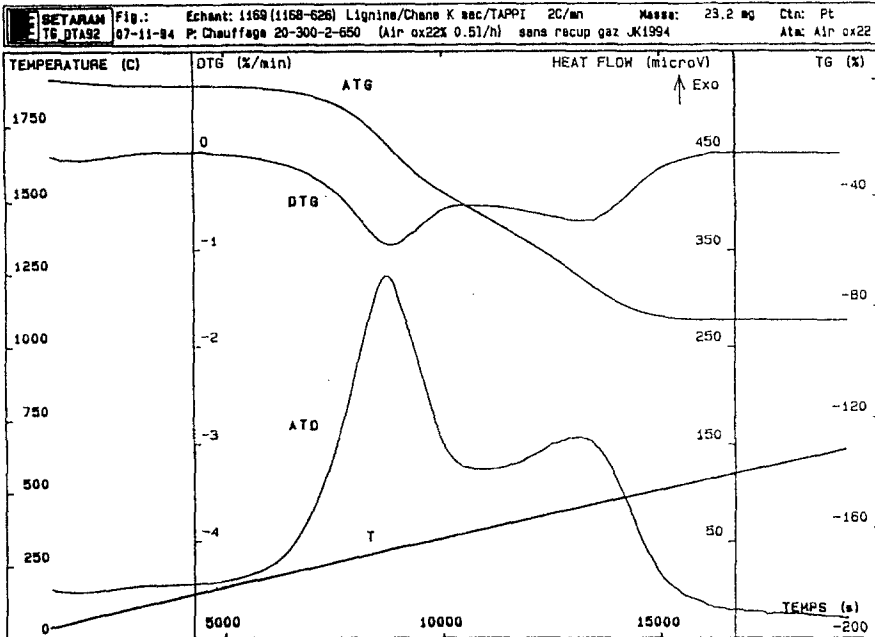
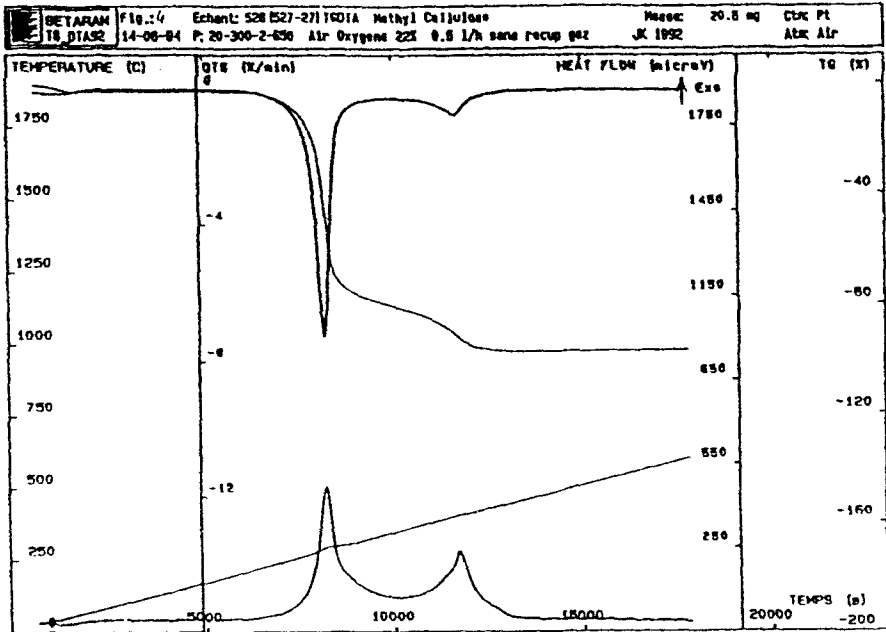
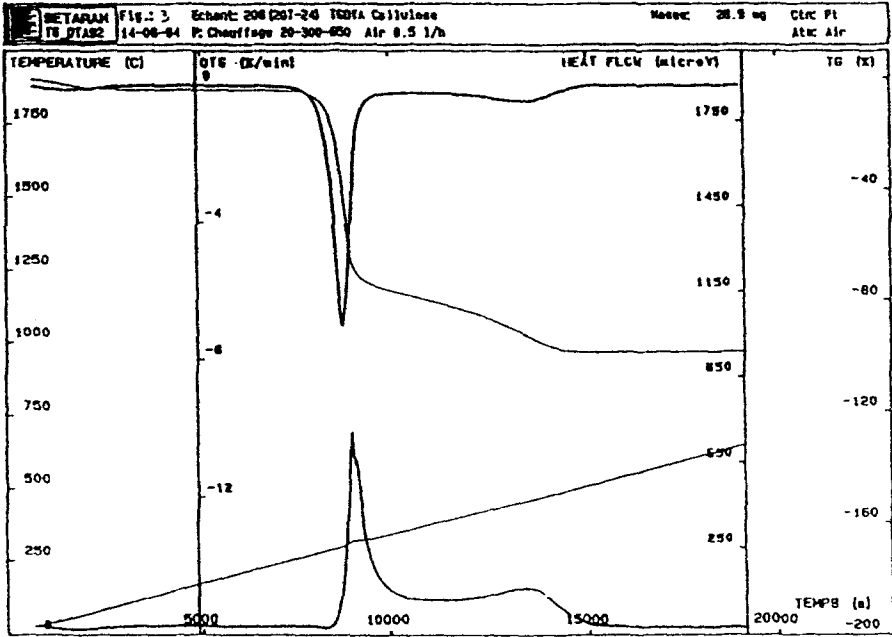


Fig. 2 Courbes ATD-ATG de la lignine; PE = 23.2 mg; air 0.5 l/h

Tableau 2 Comparaison des résultats d'analyse thermique (répétabilité): Cellulose (Coton hydrophyle), lignine (TAPPI, Chêne Kermes sec) [16, 17]

Echantillon	Premier pic exothermique						Deuxième pic exoth.		
	ATD		DTG		Vitesse de		ATD ou DTG		
	T / °C	pdp / %	T / °C	pdp / %	décomp. / %/min	T / °C	pdp / %	pdp / %	
CELLULOSE									
Moyenne	322	63.0	311	39.5	9.79	445	92.7		
Ecart-type	1.46	1.79	1.13	1.78	0.330	4.43	1.20		
Coefficient de variation / %	0.453	2.83	0.363	4.50	3.37	1.00	1.30		
LIGNINE									
Moyenne	301	22.6	303	23.7	0.96	446	70.1		
Ecart-type	0.95	1.14	1.96	1.13	0.050	2.35	2.31		
Coefficient de variation / %	0.316	5.06	0.647	4.78	5.23	0.527	3.29		



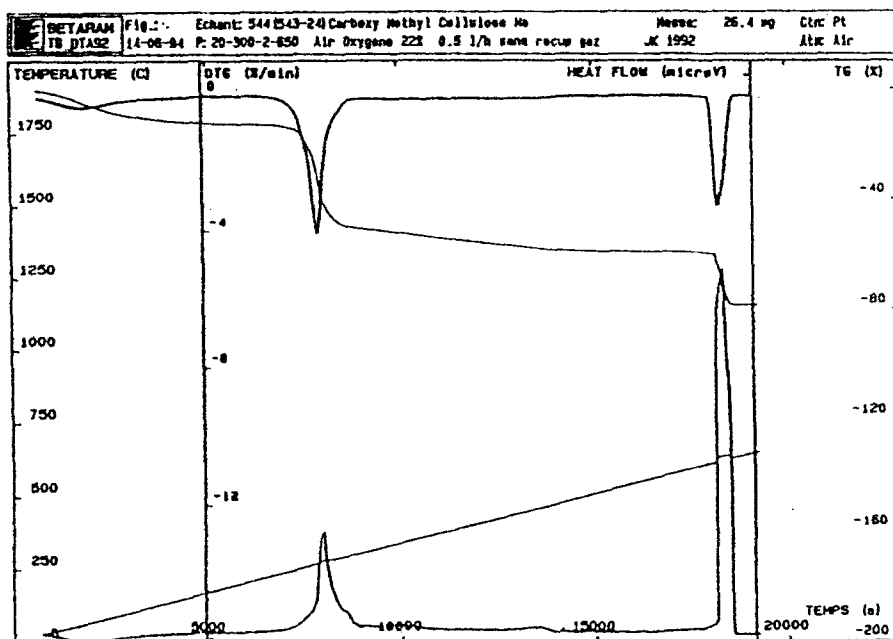


Fig. 5 Courbes ATD-ATG de la carboxyméthylcellulose sodique; PE = 26.4 mg; air 0.5 l/h

Comparaison des courbes d'analyse thermique de la cellulose et de ses dérivés étherifiés

Un essai réalisé sur chacun des échantillons d'excipient en poudre utilisé en Pharmacie est présenté: figure 3 – cellulose microcristalline, figure 4 – méthylcellulose, figure 5 – carboxyméthylcellulose sodique, figure 6 – hydroxyéthylcellulose, figure 7 – hydroxypropylcellulose.

Pour la cellulose microcristalline les températures des pics ATD (318 et 453°C) et DTG (301 et 453°C) sont proches de celles du coton, avec cependant une vitesse de décomposition plus faible.

La méthylcellulose présente les pics ATD à des températures plus faibles (294 et 402°C).

La carboxyméthylcellulose sodique se différencie des autres grâce à la température et la forte exothermicité du deuxième pic (premier pic à 276°C, deuxième pic à 634°C).

Les deux pics de l'hydroxyéthylcellulose se situent respectivement à 257 et 722°C.

Pour l'hydroxypropylcellulose on constate un premier petit pic exothermique à 166°C et un dernier à 448°C, ainsi que plusieurs formations exothermiques entre ces deux. Nous ne considérerons que le premier et le dernier pic exothermique car ils sont reproductibles. Nous avons déjà choisi ces deux paramètres

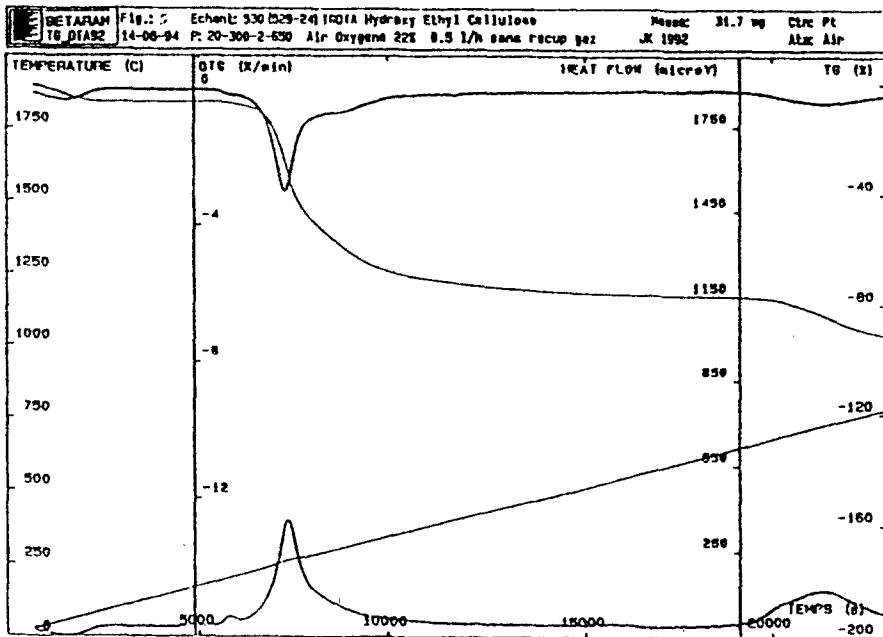


Fig. 6 Courbes ATD-ATG de l'hydroxyéthylcellulose ; PE = 31.7 mg ; air 0.5 l/h

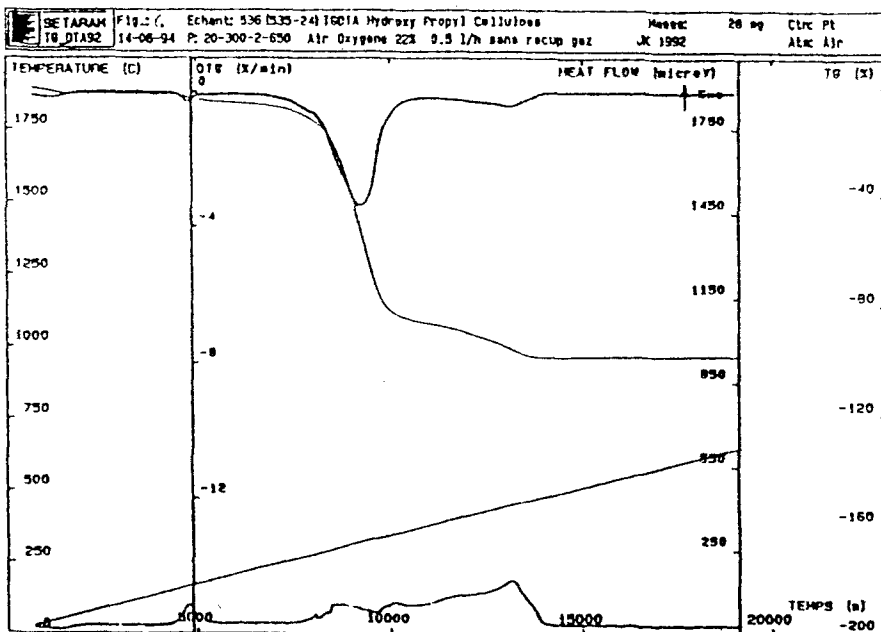


Fig. 7 Courbes ATD-ATG de l'hydroxypropylcellulose ; PE = 28.0 mg ; air 0.5 l/h

dans le cas de l'identification des matières plastiques [18]. En DTG apparaissent trois pics nets respectivement à 166, 297 et 448°C.

Résultats

Nous avons tout d'abord déterminé à partir de tous les essais réalisés sur les différents échantillons de cellulose et de lignine, les moyennes des températures (°C) des pics ATD et DTG, ainsi que celles des pertes de poids (%) et enfin de la vitesse de décomposition (%/min) dans le cas du premier pic (Tableau 3). Nous avons associé les écart-types et les coefficients de variation (%). Nous avons rajouté la différence de température entre le premier pic exothermique ATD et le pic DTG correspondant DT (ATD-DTG) en °C.

Si l'on veut différencier la cellulose et la lignine, grâce aux paramètres déterminés par l'analyse thermique simultanée, on pourrait, par exemple, calculer les intervalles de confiance: moyenne ± 2 écarts types et s'assurer qu'il n'y a pas de chevauchement pour la cellulose et la lignine.

On constate que la cellulose et la lignine peuvent être différenciées grâce à la différence de température entre le premier pic exothermique ATD et le pic DTG correspondant DT (ATD-DTG).

Nous rappelons que le pic DTG est le minimum de la dérivée de la courbe ATG.

Cellulose moyenne ± 2 écart-types = 5,8 à 21,5°C

Lignine moyenne ± 2 écart-types = -5,4 à 1,55°C

Il en sera de même si l'on considère la perte de poids au sommet du premier pic exothermique ATD et la vitesse maximale de décomposition correspondant au sommet du premier pic DTG.

La différenciation de la cellulose avec ses dérivés éthérifiés est aisée si l'on tient compte des températures des pics ATD et éventuellement des pics DTG ainsi que des pertes de poids correspondants.

Nous présentons les résultats dans le tableau 4.

Analyse thermique sous gaz inerte (azote)

Afin de vérifier que le premier pic exothermique apparu sous atmosphère d'air était dû à un phénomène d'oxydation, nous avons réalisé un essai sous gaz inerte (azote 5 l/h) sur chacun de ces produits. Si le pic exothermique ATD observé sous air était dû à une oxydation, on devrait sous azote constater son absence ou bien la présence de pic endothermique de décomposition. Nous reproduisons ces essais (figure 8 à figure 13) dans les mêmes conditions d'analyse.

En DTG on observe le maximum de décomposition entre 270 et 348°C, sauf pour la lignine (le tracé DTG n'est pas net).

En ATD on constate pour la cellulose un pic endothermique à 341°C (figure 8). Par contre la lignine (figure 9), la méthylcellulose (figure 10) et l'hyd-

Tableau 3 Résultats ATD-ATG (circulation d'air) comparatifs de la cellulose et de la lignine

Echantillon	Nombre d'échant. différents	total d'essais	ATD						DTG						DT (ATD-DTG) °C
			1er pic exo		2ème pic exo		1er pic		2ème pic		DTG		°C	%	
			T / pdp	%	T / pdp	%	T / pdp	%	T / pdp	%	Vitesse / %·min ⁻¹				
CELLULOSE	12	35	316	62.8	449	91.1	302	39.6	7.31	449	91.1	13.6			
Moyenne			6.37	3.40	9.29	3.11	8.58	3.33	2.13	9.29	3.11	3.92			
Ecart-type			2.02	5.41	2.07	3.41	2.84	8.43	29.1	2.07	3.41	28.7			
Coeff. de variation / %															
LIGNINE	5	21	302	24.8	446	74.2	304	25.7	1.03	446	74.2	-1.93			
Moyenne			3.09	3.02	2.90	5.34	3.16	2.74	0.090	2.90	5.34	1.74			
Ecart-type			1.03	12.2	0.652	7.20	1.04	10.6	8.78	0.652	7.20	90.1			
Coeff. de variation / %															

Tableau 4 Résultats ATD-ATG (circulation d'air) comparatifs de la cellulose et de ses dérivés étherifiés

Echantillon	Nombre d'éch. différ.	total d'essais	ATD						DTG					
			1er pic exo		dernier pic exo		1er pic		2ème pic		3ème pic			
			T	pdp	T	pdp	T	pdp	T	pdp	T	pdp		
CELLULOSE	12	35	316	62.8	449	91.1	302	39.6	449	91.1	-			
Méthylcellulose	1	2	289	48.0	401	93.3	289	48.0	401	93.3	-			
Carboxyméthylcellulose sodique	2	4	276	38.4	645	72.0	274	36.0	645	71.0	-			
Hydroxyéthylcellulose	1	2	257	29.9	723	84.2	257	29.9	723	84.2	-			
Hydroxypropylcellulose	3	6	167	3.9	452	94.5	167	3.9	326	58.2	452	94.5		

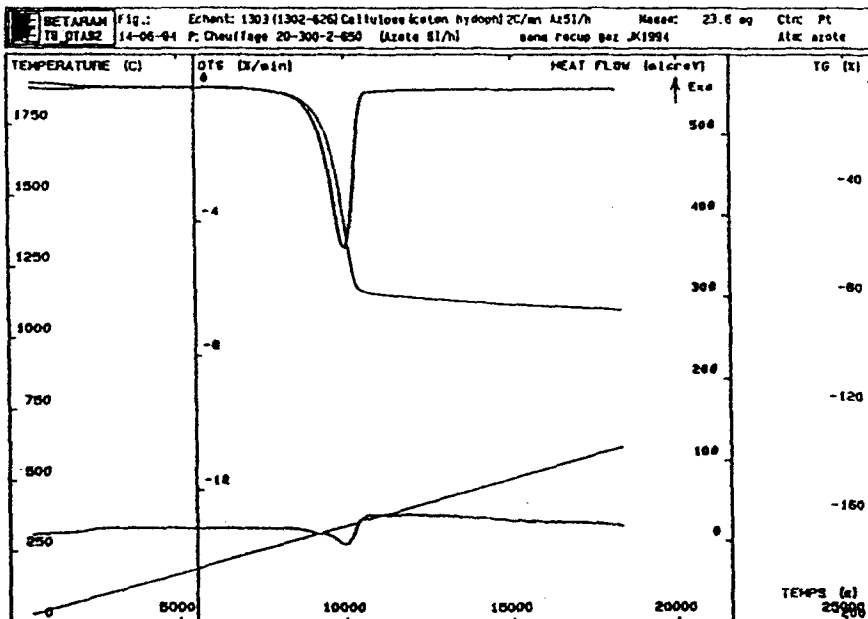


Fig. 8 Courbes ATD-ATG de la cellulose (coton hydrophile); PE = 23.6 mg; azote 5 l/h

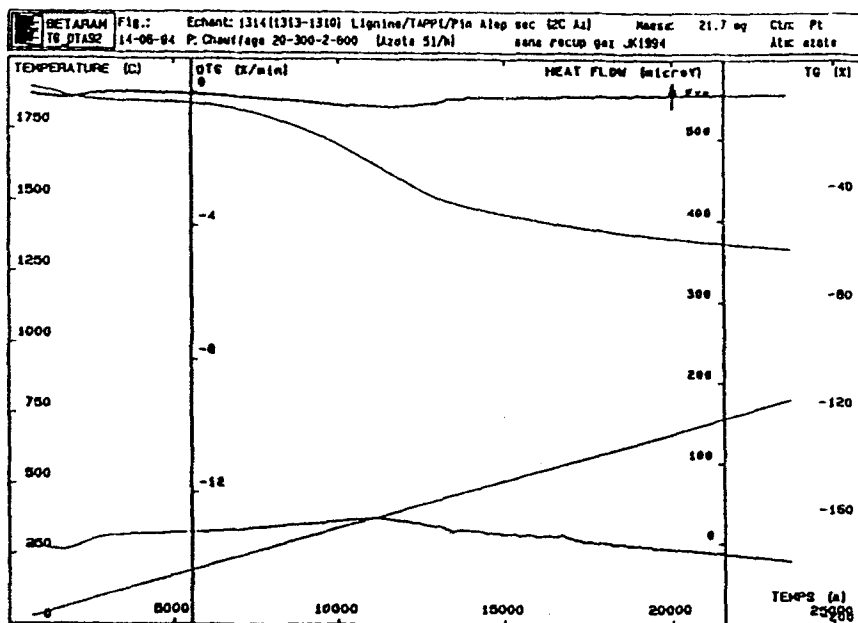


Fig. 9 Courbes ATD-ATG de la lignine; PE = 21.7 mg; azote 5 l/h

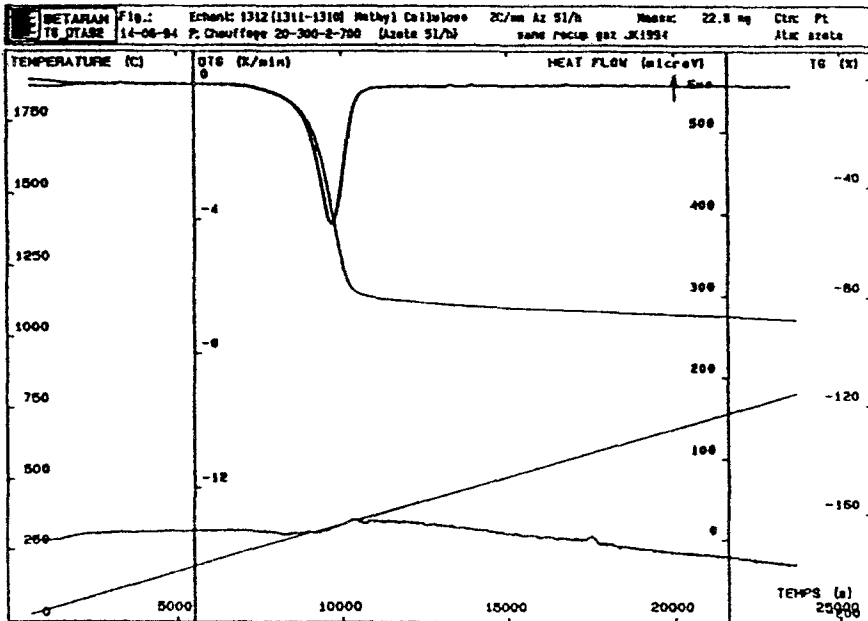


Fig. 10 Courbes ATD-ATG de la méthylcellulose; PE = 22.8 mg; azote 5 l/h

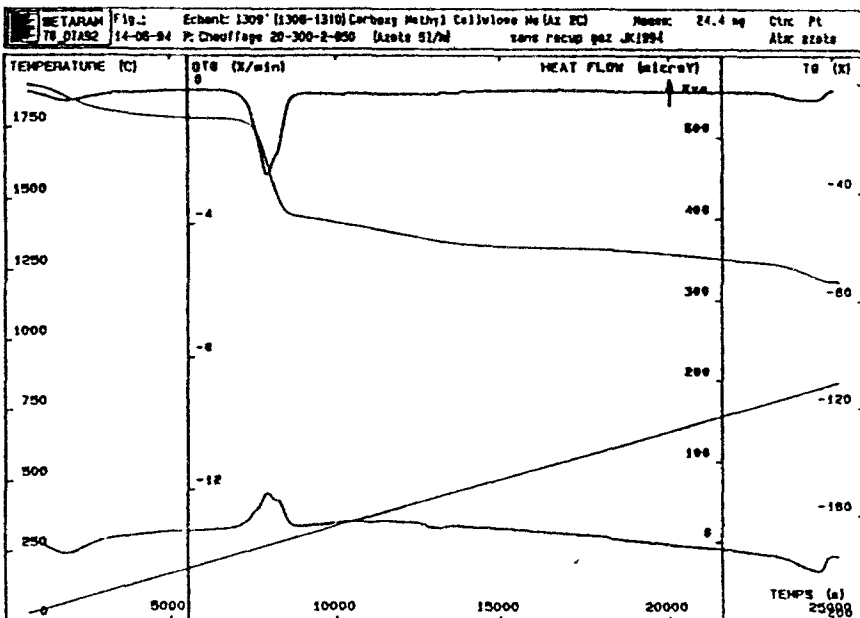


Fig. 11 Courbes ATD-ATG de la carboxyméthylcellulose sodique; PE = 24.4 mg; azote 5 l/h

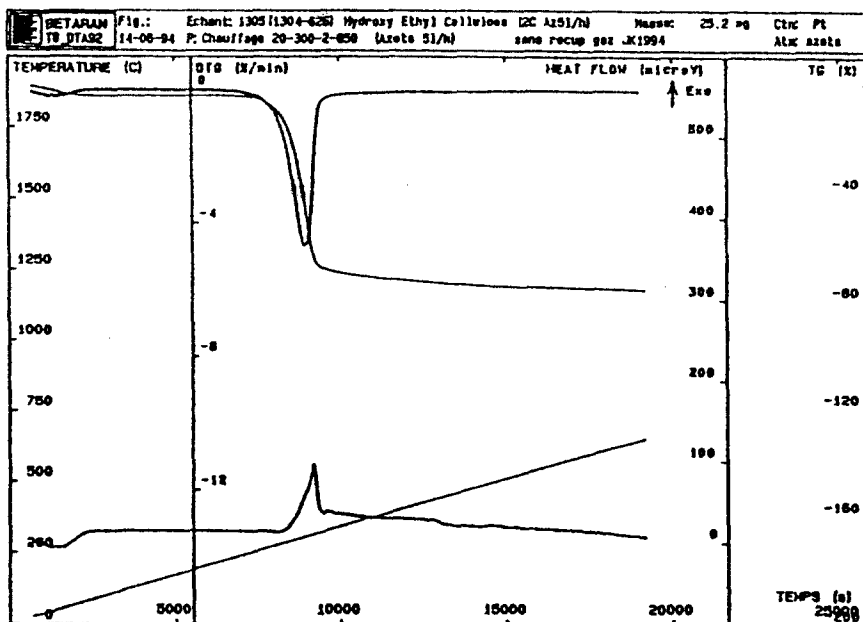


Fig. 12 Courbes ATD-ATG de l'hydroxyéthylcellulose; PE = 25.2 mg; azote 5 l/h

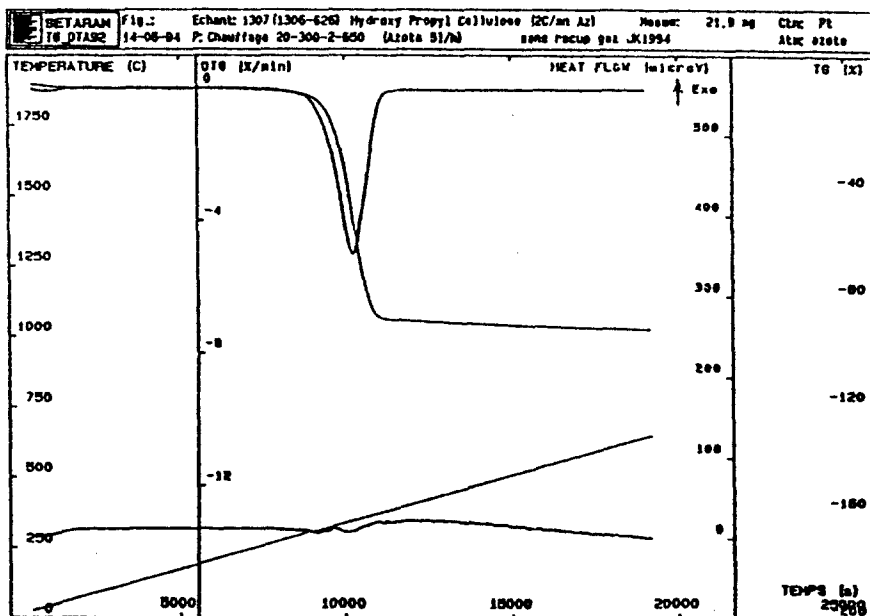


Fig. 13 Courbes ATD-ATG de l'hydroxypropylcellulose; PE = 21.9 mg; azote 5 l/h

roxypropylcellulose (figure 13) ne présentent pas de pic caractéristique. Pour ces quatre produits le premier pic exothermique apparu sous air pourrait être dû à un phénomène d'oxydation. Par contre, pour la carboxyméthylcellulose sodique (figure 11) et pour l'hydroxyéthylcellulose (figure 12) le pic exothermique apparaîtrait même sous azote.

Conclusion

Grâce aux techniques d'analyse thermique ATD-ATG simultanée on pourrait caractériser la lignine, la cellulose et quelques uns de ses dérivés étherifiés: méthylcellulose, carboxyméthylcellulose sodique, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose. Cette identification sera facilitée lorsqu'on travaille sous atmosphère d'air et si l'on tient compte des températures des pics exothermiques en ATD et éventuellement des pics DTG ainsi que des pertes de poids correspondants. Par contre pour différencier la cellulose de la lignine, il faudra tenir compte de la différence de température entre le premier pic exothermique ATD et le pic DTG correspondant, ainsi que de la vitesse de décomposition.

Bibliographie

- 1 L. Grosse, dans P. H. List et L. Hörhammer (ed.), *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis*, 4^e ed., Vol. 7 b, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1977, p. 111.
- 2 L. Grosse, *Cellulose derivatives*, STP Pharma (hors série), 1990, pp. 83-86.
- 3 G. Bartelmus et R. Ketterer, *Anal. Chem.*, 286 (1977) 161.
- 4 D. Giron, *Le polymorphisme des excipients*, STP Pharma (hors série), 1990, p. 87-98.
- 5 Pharmacopée Américaine, *Thermal Analysis*, U.S.P. XXII, 1990, pp. 1615-1617.
- 6 J. L. Ford, *Applications of Thermal Analysis to Pharmaceutical Processes and Products*, Actes du 14^e Congrès de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Udine (Italie), 1992, p. 2-8.
- 7 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *S.T.P. Pharma Pratiques*, 4 (1994) 44.
- 8 B. D. Mitchell et A. C. Birnie, *Biological Materials*, dans *Differential Thermal Analysis de MacKenzie*, Ed. Acad. Press, London 1970, tome 1 p. 673-704.
- 9 S. Glassner et A. R. Pierce, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 525.
- 10 S. B. Martin et R. W. Ramstad, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 982.
- 11 R. F. Schwenker et L. R. Beck, *J. Polym. Sci.*, Pt C, 2 (1963) 331.
- 12 C. W. Philpot, *Forest Science*, 16 (1970) 461.
- 13 AFNOR (Association Française de Normalisation); Détermination de l'indice d'insoluble dit cellulosique, Février 1977, V6-22, NF V03-040.
- 14 Kurschner-Hoffner, *Dosage de la cellulose dans un végétal*, d'après l'Ecole Française de Papèterie (Grenoble).
- 15 TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry), *Acid-insoluble lignine in wood and pulp*, 1974, T 222, OS-74.
- 16 C. Molinier, *Etude du Chêne Kermes (ATD-ATG; dosage de l'eau et de la cellulose)*, Rapport de stage, M.S.T. Méthode et Valorisation de la Chimie Fine, Marseille, 1993.
- 17 A. Thomas, *Dosage de la lignine et de quelques autres constituants dans deux végétaux*, Rapport de stage, M.S.T. Méthode et Valorisation de la Chimie Fine, Marseille 1994.
- 18 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *Analisis*, 15 (1987) 101.