

## **ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DE QUELQUES VEGETAUX MEDITERRANEENS**

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

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

(Reçu le 22 Février 1995)

### **Abstract**

Thermal analysis can be used for the study of the behaviour of plants during heating, and most particularly in the risk prevention of forest fire.

Simultaneous thermal analysis (DTA-TG) of some mediterranean vegetals (needles of *Pinus halepensis*, leaves of *Quercus coccifera*; leaves of *Rosmarinus officinalis*; prickles, flowers and branches of *Ulex parviflorus*; leaves and branches of *Acacia dealbata*; leaves of *Cistus albidus*) shows the presence of several exothermic peaks. The first one, about 300°C, is responsible for a brutal ignition of the evolved gas. We compare the different samples by using the DTA and DTG peak temperatures and the weight loss by volatilization at 300°C.

**Keywords:** DTA-TG, flammability, plants

### **Introduction**

Dans le cadre de la prévention des risques et notamment dans le domaine des incendies de forêts, l'analyse thermique permet l'étude des caractéristiques thermiques des végétaux ainsi que de leur comportement à la chaleur.

En Analyse Thermique Différentielle (ATD), les végétaux subissent, à l'air, des réactions d'oxydation et de combustion, traduisant l'apparition de pics exothermiques, principalement un premier vers 300°C et un deuxième plus grand vers 450°C [1]. Le premier serait dû à la pyrolyse suivie de l'oxydation de composés volatils inflammables, alors que le deuxième à une combustion ménagée du résidu carbonneux [2]. L'inflammation du végétal sous flux de chaleur radiatif intervient aux environs de 300°C [3]. Cette inflammation serait due essentiellement à la combustion des produits volatils issus de la cellulose [4, 5]. Nous avons déjà observé la présence de ces pics exothermiques, dans le cas des constituants caractéristiques des végétaux tels que la cellulose et la lignine, accompagnés d'une vitesse de décomposition plus grande pour la cellulose que pour la lignine [6].

La perte à la volatilisation au cours de la pyrolyse est déterminée par Analyse Thermogravimétrique (ATG) [7].

Notre étude a consisté à comparer le comportement thermique de quelques végétaux méditerranéens (Pin d'Alep, Chêne kermès, Romarin, Argéras, Mimosa et Ciste Cotonneux) par analyse thermique ATD-ATG simultanée. Nous avons également déterminé l'influence de la nature du gaz de balayage, de la division du végétal et enfin de l'état de dessiccation de ce dernier, sur les courbes d'analyse. Une partie des résultats provient de rapports de stage [8-10].

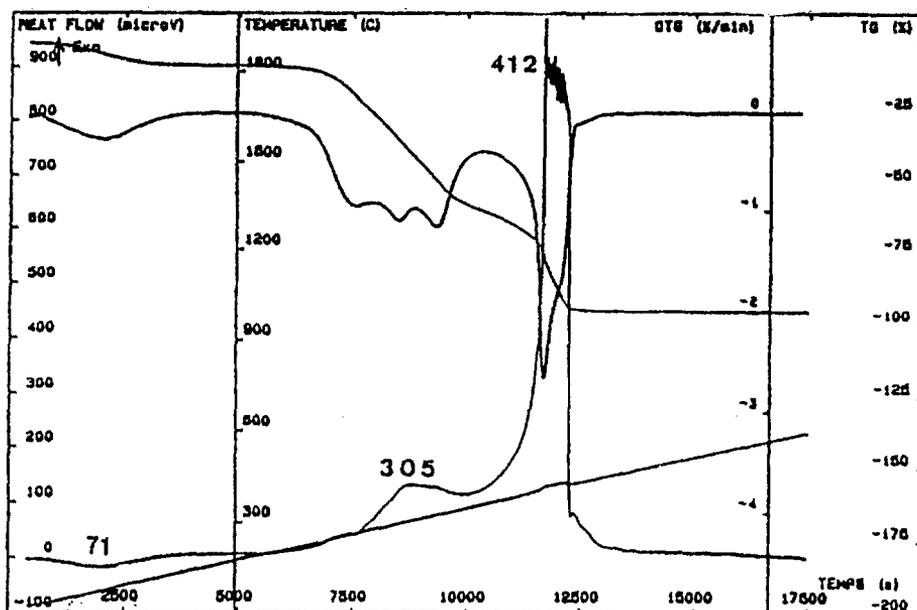


Fig. 1 Courbes ATD-ATG de rameau d'Argéras sec; PE=29,0 mg; Air 0.5 l/h

### Appareillage – procédure – échantillonnage

Nous avons utilisé un appareil ATD-ATG simultané (SETARAM 92) avec des thermocouples platine. Le chauffage est réalisé avec une vitesse de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  de la température ambiante jusqu'à  $650^{\circ}\text{C}$ , sous circulation d'air ou d'azote (0,5 l/h). La prise d'essai (PE) est comprise entre 20 et 30 mg, les creusets sont en platine, le produit de référence thermiquement inerte est le kaolin.

En fonction du temps on enregistre les courbes:

- de la température ( $^{\circ}\text{C}$ );
- du  $\Delta T$  (Heat Flow en microvolt);

- de la perte de poids ou pdp (TG en %);
- de la dérivée de la perte de poids (DTG en %/min), c'est à dire la vitesse de décomposition.

Les végétaux étudiés ont été récoltés à Marseille et dans sa proche périphérie. On indiquera pour chaque échantillon analysé le temps de conservation en heures (H) ou en jours (J) après la cueillette. L'échantillon sec provient de la litière. Les végétaux analysés sont: aiguilles de Pin d'Alep (*Pinus halepensis*); feuilles de Chêne kermès (*Quercus coccifera*); feuilles de Romarin (*Rosmarinus officinalis*); épines, fleurs et rameaux d'Argéras ou Ajonc de Provence (*Ulex parviflorus*); feuilles et rameaux de Mimosa (*Acacia dealbata*); feuilles de Ciste cotonneux (*Cistus albidus*).

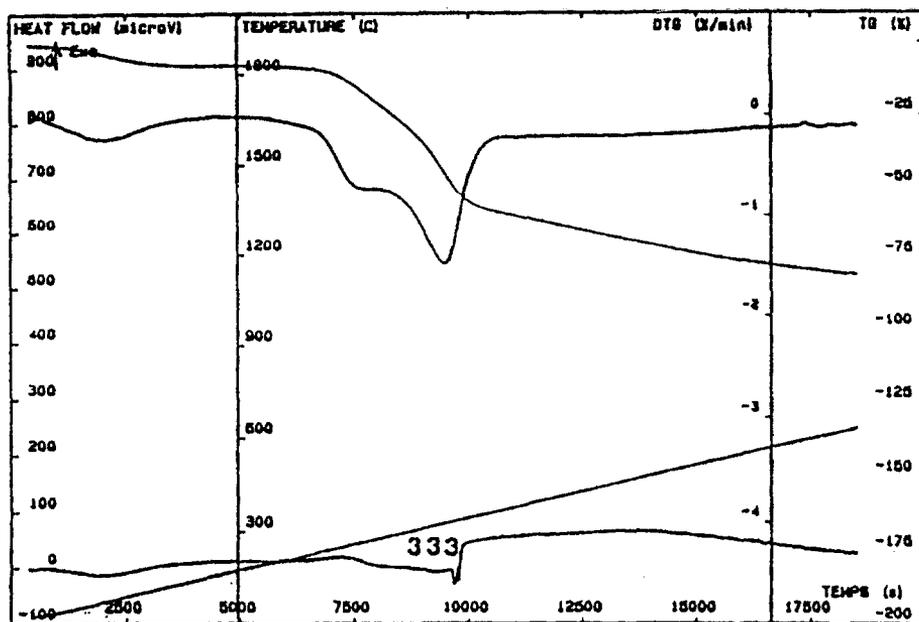


Fig. 2 Courbes ATD-ATG de rameau d'Argéras sec; PE=27,2 mg; Azote 0,5 l/h

## Influence de quelques paramètres sur les courbes d'analyse thermique

### Nature du gaz de balayage

L'analyse thermique a été réalisée le plus souvent sous circulation d'air afin de se rapprocher des conditions des feux de forêts. Cependant, plusieurs essais ont été réalisés sous azote.

A titre d'exemple nous présentons sur la figure 1 l'analyse effectuée sur un gros rameau d'Argéras sec, d'une part sous circulation d'air, et d'autre part sous azote (figure 2).

On constate sous air la présence des deux pics exothermiques respectivement à 305 et à 412°C, accompagnée de cendres minérales blanches à 650°C, et leur absence sous azote mais avec un résidu charbonneux noir. Dans ce dernier cas une déformation endothermique apparaît vers 333°C. Ceci avait déjà été constaté pour la cellulose [6, 7]. L'inflammation des végétaux vers 300°C [3], ne peut être observée en ATD car les produits volatils inflammables sont entraînés vers l'extérieur du four [2]. Nous avons cependant, dans quelques cas, mis en évidence l'inflammation au niveau du deuxième pic exothermique vers 430°C. A titre d'exemple nous présentons un essai effectué sur les fleurs d'Argéras (figure 3).

On constate simultanément vers 430°C:

- un pic exothermique grand et fin en ATD;
- une augmentation brutale de la température de l'échantillon suivie d'une diminution;
- une perte de poids en ATG;
- une augmentation suivie d'une diminution de la vitesse de décomposition (DTG).

### *Influence de la division du végétal*

Nous avons étudié le comportement du végétal à l'état de poudre de granulométries différentes. Nous présentons, à titre d'exemples, les courbes réalisées sur les aiguilles de Pin d'Alep, l'échantillon sec a été pulvérisé puis tamisé: figures 4 à 7.

Le premier pic exothermique en ATD augmente inversement avec la granulométrie. Il en est de même pour le pic DTG et la perte de poids correspondants. Lorsqu'on diminue la granulométrie de la poudre, on favorise la dégradation et l'oxydation vers 300°C. Un troisième petit pic exothermique apparaît vers 457°C pour la poudre la plus fine.

Pour éviter cette influence de l'état de division, l'échantillon sera découpé grossièrement (environ 4 mm) et introduit tel quel dans le creuset d'analyse.

### *Temps de conservation après la cueillette*

Nous présentons ci-après (figures 8 à 11) les essais réalisés sur les feuilles de Chêne kermès (même lot) soumises à la dessiccation à température, pression et hygrométrie normales dans le laboratoire. La figure 12 concerne un échantillon desséché à 105°C.

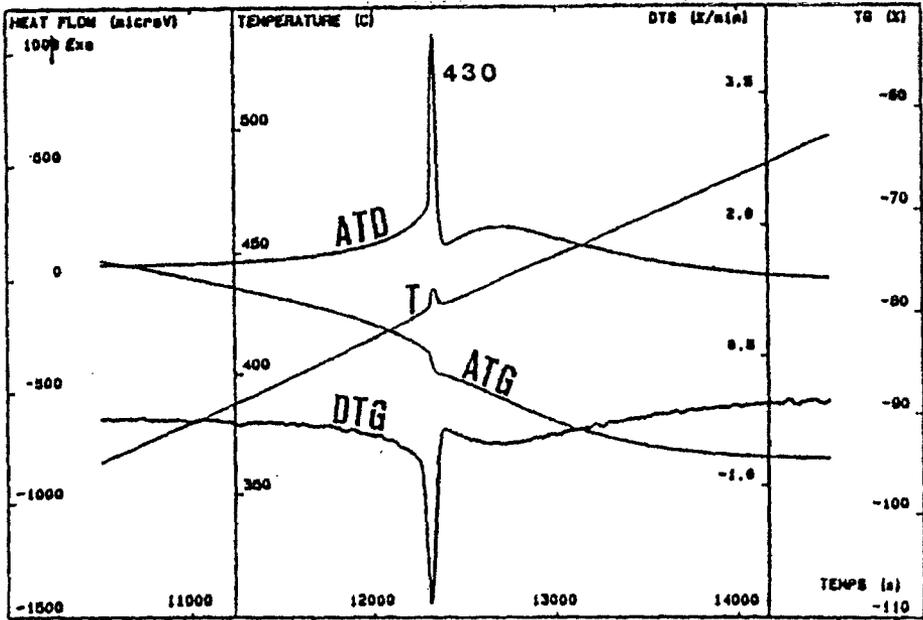


Fig. 3 Courbes ATD-ATG de fleurs d'Argéras H 42; PE=26,6 mg; Air 0,5 l/h

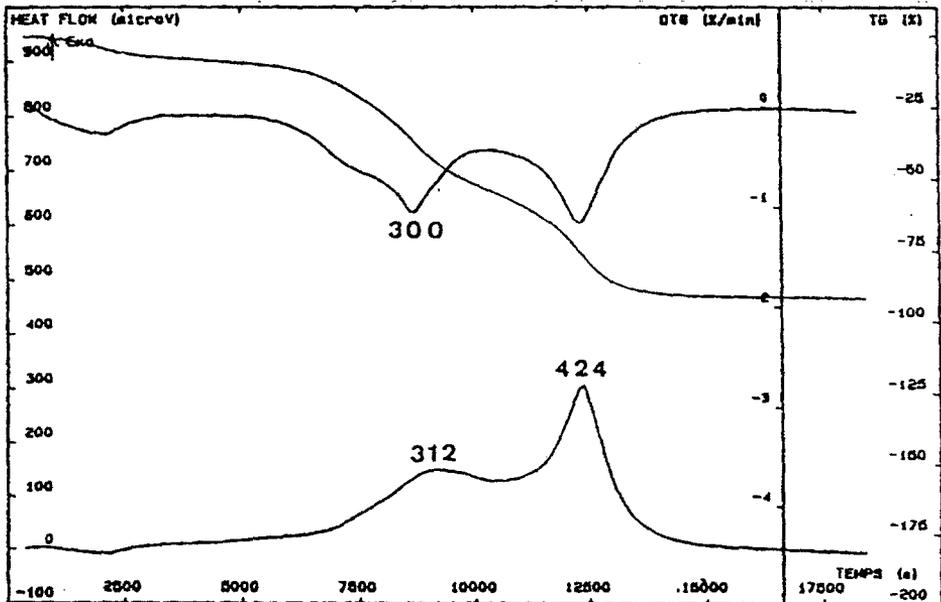


Fig. 4 Courbes ATD-ATG d'aiguilles de Pin d'Alep coupées grossièrement; PE=22,6 mg; Air 0,5 l/h

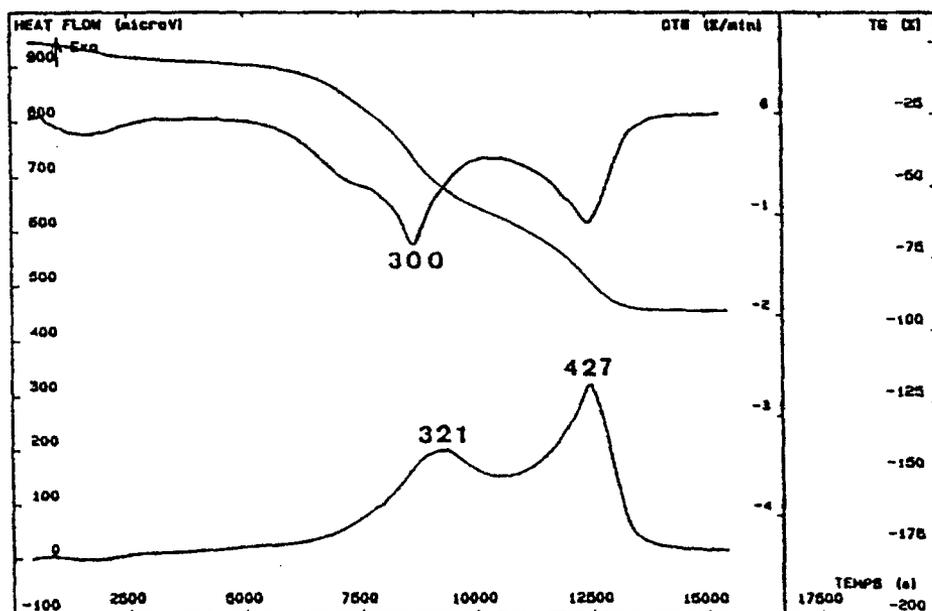


Fig. 5 Courbes ATD-ATG d'aiguilles de Pin d'Alep - poudre refusée pour le tamis de 1,00 mm de côté; PE=20,5 mg; Air 0,5 l/h

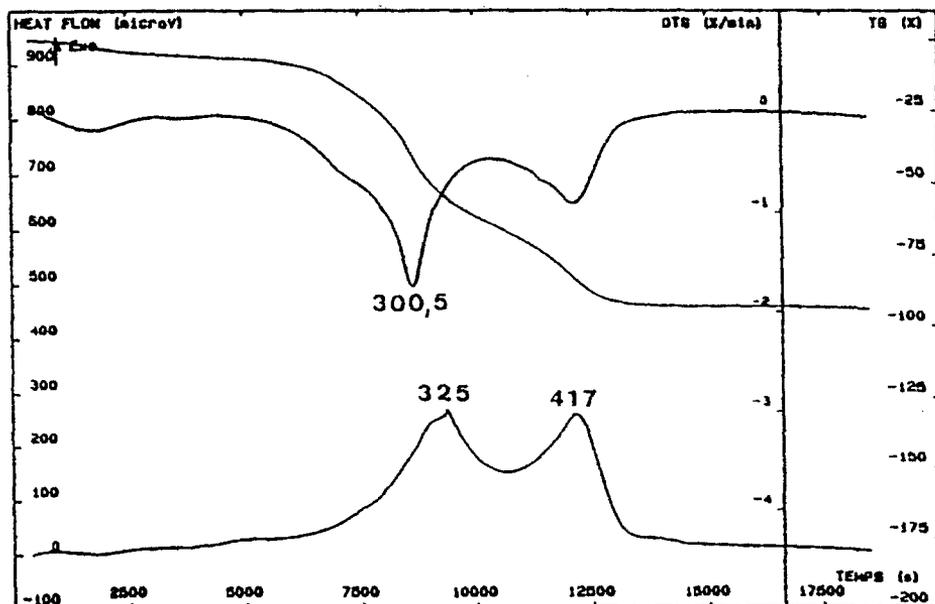


Fig. 6 Courbes ATD-ATG d'aiguilles de Pin d'Alep - poudre acceptée pour le tamis de 1,00 mm de côté et refusée pour le tamis de 0,40 mm de côté; PE=19,9 mg; Air 0,5 l/h

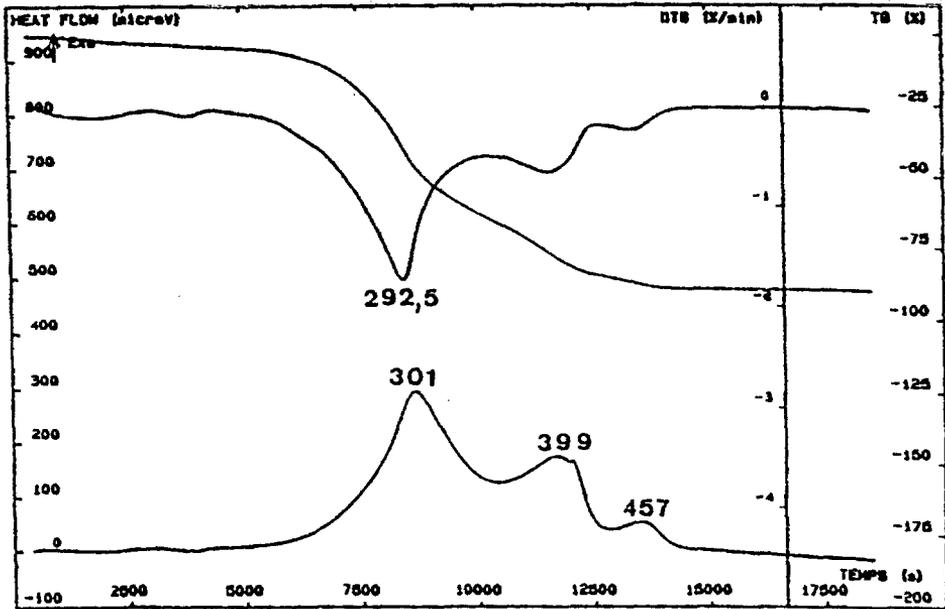


Fig. 7 Courbes ATD-ATG d'aiguilles de Pin d'Alep - poudre acceptée pour le tamis de 0,20 mm de côté; PE=20,3 mg; Air 0,5 l/h

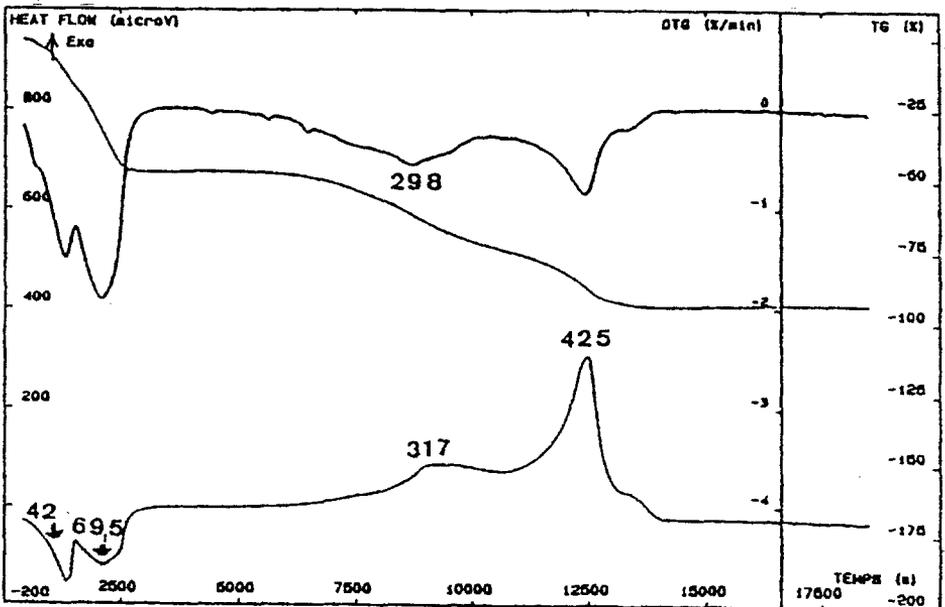


Fig. 8 Courbes ATD-ATG d'une feuille de Chêne kermès H 3,5; PE=23,0 mg; Air 0,5 l/h

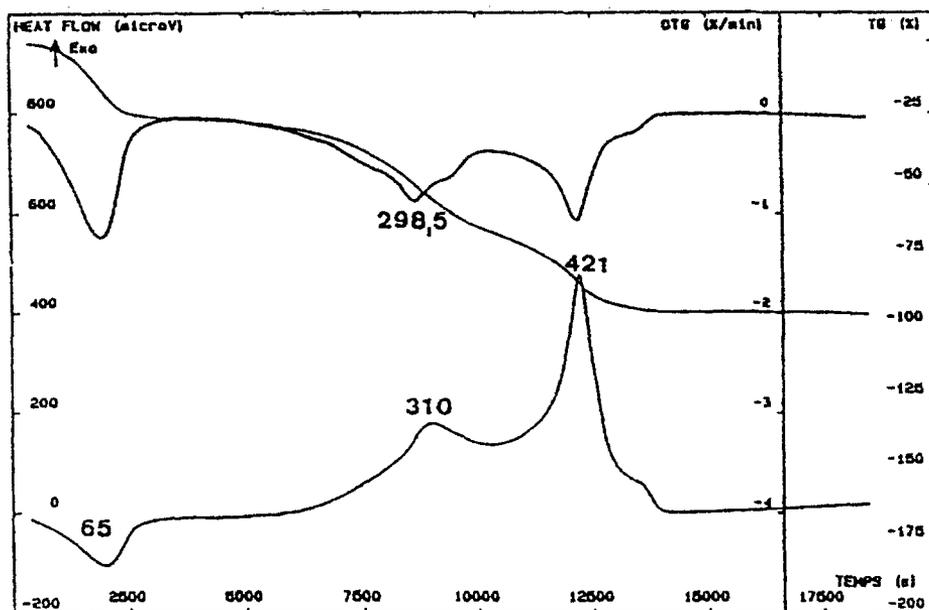


Fig. 9 Courbes ATD-ATG d'une feuille de Chêne kermès H 27; PE=28,9 mg; Air 0,5 l/h

En fonction du temps de conservation, on constate jusqu'à environ 125°C, la diminution du pic endothermique, ainsi que du pic DTG et de la perte de poids correspondants, dus à l'eau présente dans le végétal. On observe pour l'échantillon fraîchement coupé du Chêne kermès, mais également pour le Romarin et le Pin d'Alep, la présence d'un pic endothermique supplémentaire entre 40 et 70°C, pouvant être attribué à la présence d'eau interstitielle et/ou de produits volatils (essence). Le premier pic exothermique est relativement plus petit que le second; un épaulement apparaît vers 460°C.

Nous avons comparé la perte de poids par ATG (de la température ambiante jusqu'à environ 125°C), la perte de poids à la dessiccation à 105°C (étuve) et le dosage de l'eau par entraînement azéotrope. Ces analyses ont été réalisées simultanément sur trois échantillons d'aiguilles de Pin d'Alep; les résultats (en %) sont rapportés par rapport aux produits de départ (Tableau 1).

Tableau 1 Résultats des trois échantillons d'aiguilles de Pin d'Alep

Echantillons	pdp ATG/ % (20 à 125°C)	pdp (105°C)/ % Dessiccation	Eau entraînement azéotrope/ %
H 15	48,7	51,0	51,2
J 4	34,8	29,7	30,3
Sec	7,80	7,99	8,08
Prise d'essai moyenne	20-30 mg	1 g	25-30 g

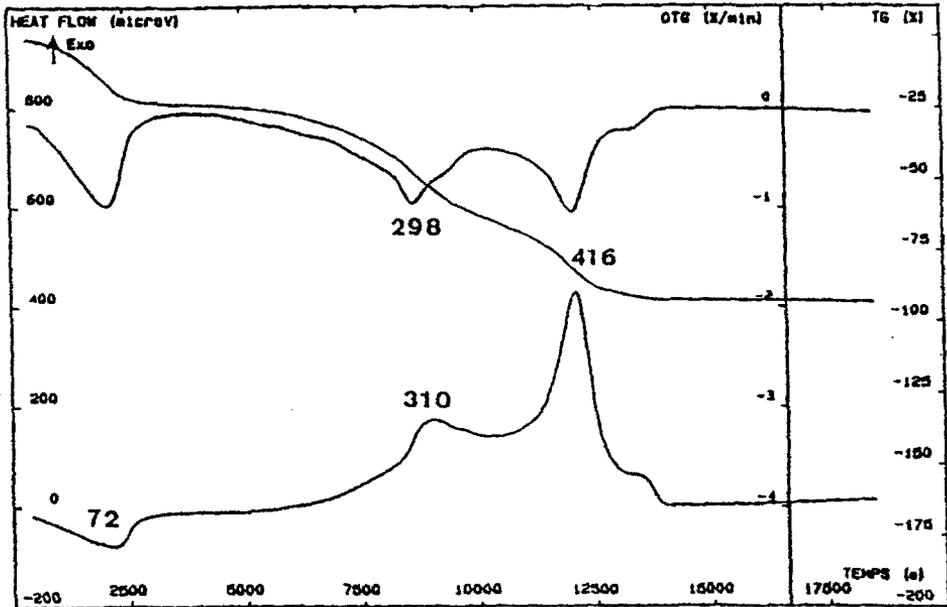


Fig. 10 Courbes ATD-ATG d'une feuille de Chêne kermès H 50,5; PE=30,5 mg; Air 0,5 l/h

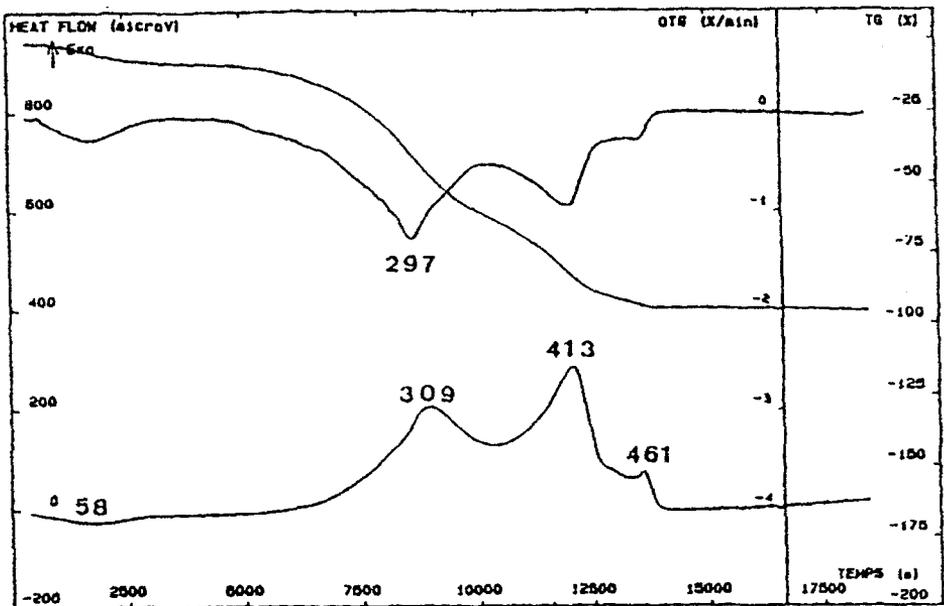


Fig. 11 Courbes ATD-ATG d'une feuille de Chêne kermès J 7; PE=22,3 mg; Air 0,5 l/h

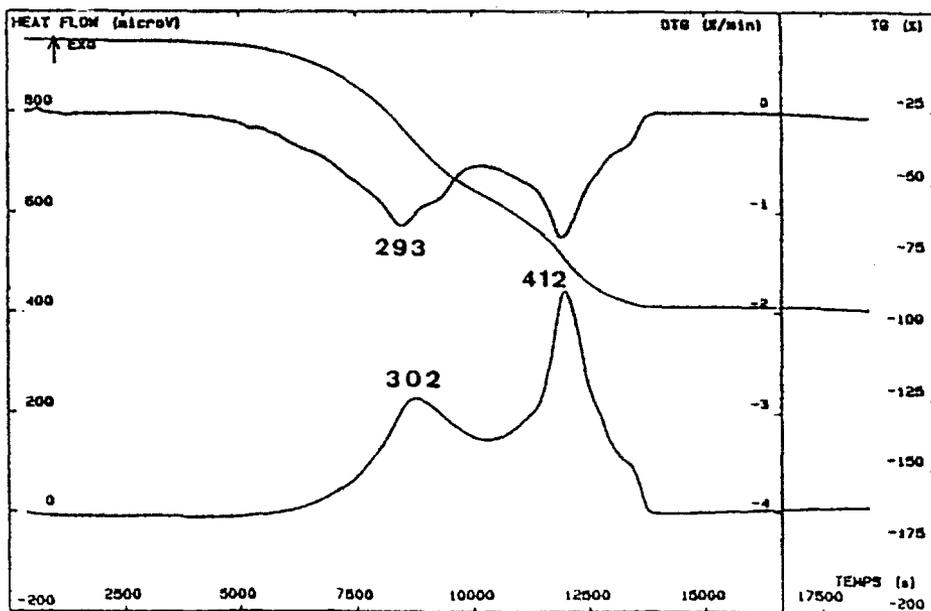


Fig. 12 Courbes ATD-ATG d'une feuille de Chêne kermès séchée à 105°C; PE=22,5 mg; Air 0,5 l/h

Les écarts observés dans le cas de l'ATG pourraient s'expliquer par la faible prise d'essai.

Il avait été préconisé d'analyser la matière sèche issue de la dessiccation du végétal à 105°C [3, 7] car, il est difficile, pour des raisons techniques, d'analyser l'échantillon de végétal toujours au même temps après la cueillette.

Nous avons cependant réalisé neuf essais d'analyse thermique sur quatre lots différents d'aiguilles de Pin d'Alep (partie basale) et à différents temps de conservation (H 15 à J 14) ainsi que d'échantillons desséchés à 105°C. Les résultats (moyenne, écart-type SD, coefficient de variation CV%) sont exposés dans le tableau 2:

- la température du pic endothermique ATD (°C);
- les températures du premier pic exothermique ATD et du pic DTG correspondant (°C) ainsi que leur différence DT (ATD-DTG);
- la perte à la volatilisation, correspondant au premier pic exothermique ATD, par rapport à la matière sèche EXO/MS (%);
- la température du deuxième pic exothermique ATD (°C).

Pour calculer cette perte à la volatilisation (EXO/MS), nous avons d'abord déterminé la perte de poids (en %) respectivement:

- de la température ambiante jusqu'à environ 125°C (a);
- de 125°C jusqu'à environ 350°C (b) (la limite de 350°C correspond au maximum de la courbe DTG);
- de 350°C jusqu'à environ 500°C (c) (la limite de 500°C correspond au retour à la ligne de base pour les courbes ATD, ATG et DTG).

La perte à la volatilisation (EXO/MS) est le pourcentage de perte de poids, correspondant au premier pic exothermique vers 300°C, par rapport à la matière sèche, soit:

$$\text{EXO/MS (en \%)} = \frac{b}{b + c} 100$$

Si l'on excepte le pic endothermique ATD (car la température est fonction de la quantité d'eau présente dans la prise d'essai), et quelque soit l'état de dessiccation du végétal, les variations de température pour le premier pic exothermique ATD et le pic DTG correspondant restent faibles (respectivement de 0,677% et 0,288%). Nous avons remarqué que les différences DT (ATD-DTG) étaient respectivement pour la cellulose de +13,6°C et pour la lignine de -1,9°C [6].

Tableau 2 Résultats des aiguilles de Pin d'Alep (Partie basale)

9 Essais	Pic endo	1er Pic	Pic	DT	EXO/MS	2ème Pic
	ATD	Exo ATD	DTG	(ATD-DTG)	%	Exo ATD
	°C					°C
moyenne	76,3	314,4	300,8	13,6	60,8	427,9
SD	4,77	2,13	0,866	2,21	2,07	7,13
CV%	6,25	0,677	0,288	16,3	3,40	1,67

Même si le coefficient de variation de EXO/MS (3,40%) est plus élevé que dans le cas des températures, ce paramètre permettrait néanmoins de donner une indication sur la perte à la volatilisation vers 300°C et surtout quelque soit l'état de dessiccation de l'échantillon de végétal analysé.

Nous avons ainsi poursuivi l'étude sur les six végétaux décrits précédemment.

## Comportement thermique de quelques végétaux méditerranéens

### Présentation des courbes d'analyse thermique

A titre d'exemple nous présentons un essai réalisé sur chacun des végétaux suivants: aiguilles de Pin d'Alep, partie terminale (figure 13); feuilles de Roma-

rin (figure 14); épines d'Argéras (figure 15); fleurs d'Argéras (figure 16); feuilles de Mimosa (figure 17); feuilles de Ciste cotonneux (figure 18).

Pour les trois premiers échantillons (aiguilles de Pin d'Alep, feuilles de Romarin, épines d'Argéras) ainsi que pour les feuilles de Chêne kermès (figures 8 à 12), on constate la présence de deux pics exothermiques en ATD; par contre pour les fleurs d'Argéras, les feuilles de Mimosa et de Ciste cotonneux, un troisième petit pic exothermique apparaît.

### *Résultats et discussions*

Nous indiquons dans le tableau 3 les moyennes déterminées à partir de plusieurs essais sur des lots différents de végétaux et à des temps de conservation différents:

- des températures du pic endothermique ATD ( $^{\circ}\text{C}$ ), du premier pic exothermique ATD ( $^{\circ}\text{C}$ ) et du pic DTG correspondant ( $^{\circ}\text{C}$ );
- de la différence de température DT (ATD-DTG) en  $^{\circ}\text{C}$ ;
- de la perte à la volatilisation, vers  $300^{\circ}\text{C}$ , EXO/MS en %;
- de la température du deuxième pic exothermique ATD en  $^{\circ}\text{C}$ .

Le pic endothermique ATD est compris entre  $60$  et  $80^{\circ}\text{C}$ .

Les échantillons ont été classés par ordre décroissant de la température du premier pic exothermique, qui correspondrait d'après la bibliographie à l'oxydation des produits volatils dégagés lors de la pyrolyse vers  $300^{\circ}\text{C}$ .

On constate une certaine analogie avec la température du pic DTG sauf principalement pour les épines d'Argéras à  $312^{\circ}\text{C}$ ; on constate dans ce cas une différence de température DT (ATD-DTG) de  $-3,4^{\circ}\text{C}$ .

La perte à la volatilisation vers  $300^{\circ}\text{C}$  pourrait être considérée comme l'un des paramètres spécifiques du comportement thermique des végétaux, même si la répétabilité est moins bonne que dans le cas des températures.

Le deuxième pic exothermique ATD est compris entre  $428$  et  $435^{\circ}\text{C}$  sauf pour les feuilles de Chêne kermès ( $410,5^{\circ}\text{C}$ ) et de Ciste cotonneux ( $389,5^{\circ}\text{C}$ ). Il correspond, d'après nous, d'avantage à un processus qui permettrait la propagation de la flamme (c'est à dire la combustion) en cours d'incendie, alors que le premier pic exothermique à un début d'inflammation (processus brutal lorsque les pressions partielles de gaz volatils combustibles et d'air, ainsi que la température, atteignent un seuil critique).

On peut déduire de ces quelques résultats et dans la mesure où l'on utilise la même procédure d'analyse, qu'il y a une possibilité de classement de ces végétaux en fonction de la température du premier pic exothermique ATD ou éventuellement en fonction du pic DTG correspondant.

Ce travail pourrait entrer dans un cadre plus général englobant un nombre plus élevé de végétaux méditerranéens.

Tableau 3 Résultats des végétaux

Echantillons	Nombre total d'essais	Pic Endo		1er pic		Pic DTG	DT (ATD-DTG)	EXO/MS %	2ème pic	
		ATD	Exo ATD	Exo ATD	Exo ATD				Exo ATD	Exo ATD
Aiguilles de Pin d'Alep (partie terminale)	9	79,3	316,8	305,8	11,0	305,8	11,0	55,9	432,3	432,3
Aiguilles de Pin d'Alep (partie basale)	9	76,3	314,4	300,8	13,6	300,8	13,6	60,8	427,9	427,9
Epines d'Argéras	8	61,1	308,9	312,3	-3,4	312,3	-3,4	59,4	435,1	435,1
Feuilles de Mimosa	2	75,9	305,0	292,8	12,2	292,8	12,2	60,8	434,6	434,6
Feuilles de Chêne kermès	20	64,2	304,6	295,2	9,4	295,2	9,4	60,4	410,5	410,5
Feuilles de Romarin	5	74,2	304,6	294,4	10,2	294,4	10,2	55,1	434,5	434,5
Rameaux de Mimosa	4	67,9	302,3	294,8	7,5	294,8	7,5	51,5	430,4	430,4
Fleurs d'Argéras	9	65,0	296,7	285,7	11,0	285,7	11,0	66,2	429,7	429,7
Feuilles de Ciste Cotonneux	4	66,8	292,6	283,9	8,7	283,9	8,7	67,0	389,5	389,5

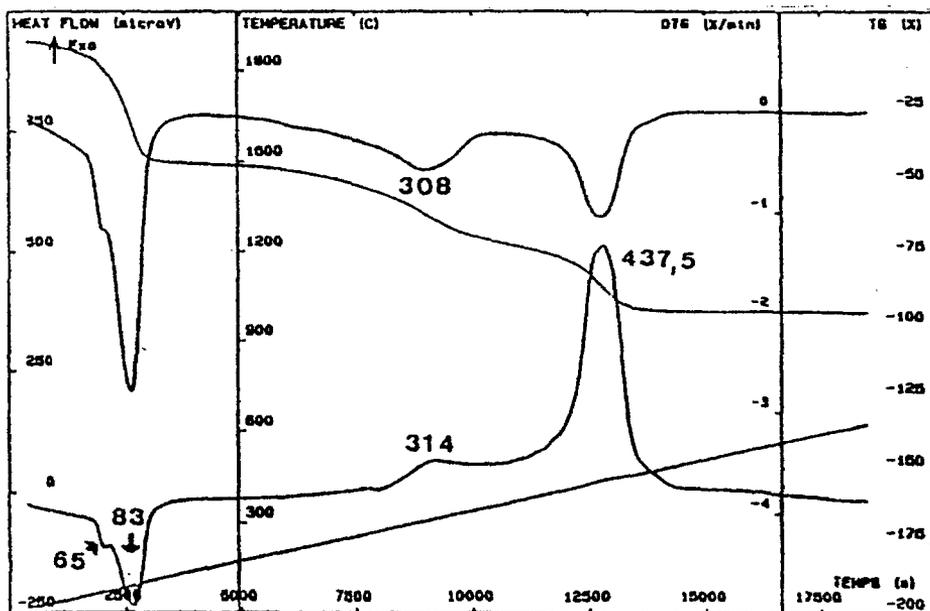


Fig. 13 Courbes ATD-ATG d'aiguilles de Pin d'Alep J 3; PE=29,3 mg; Air 0,5 l/h

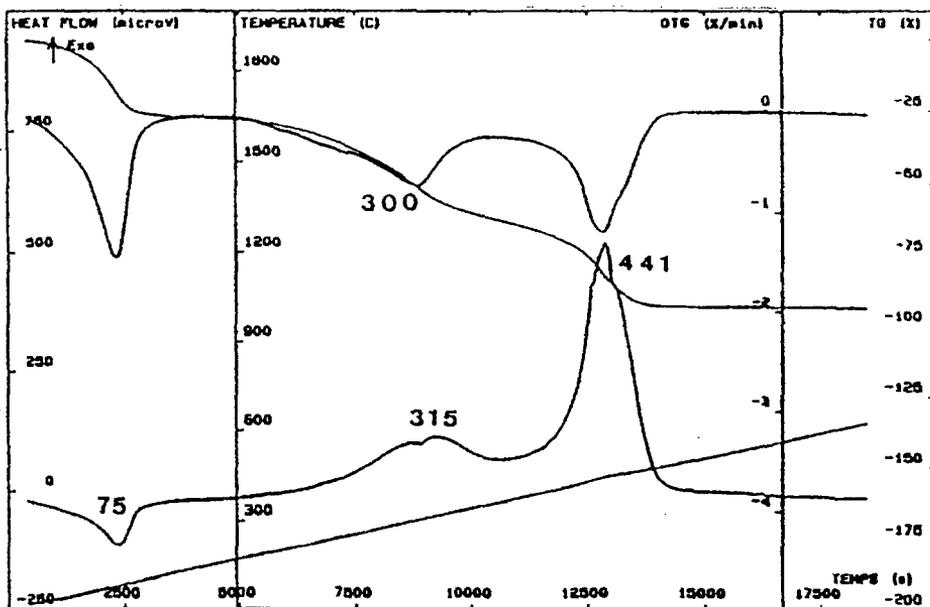


Fig. 14 Courbes ATD-ATG de feuilles de Romarin J 3; PE=28,8 mg; Air 0,5 l/h

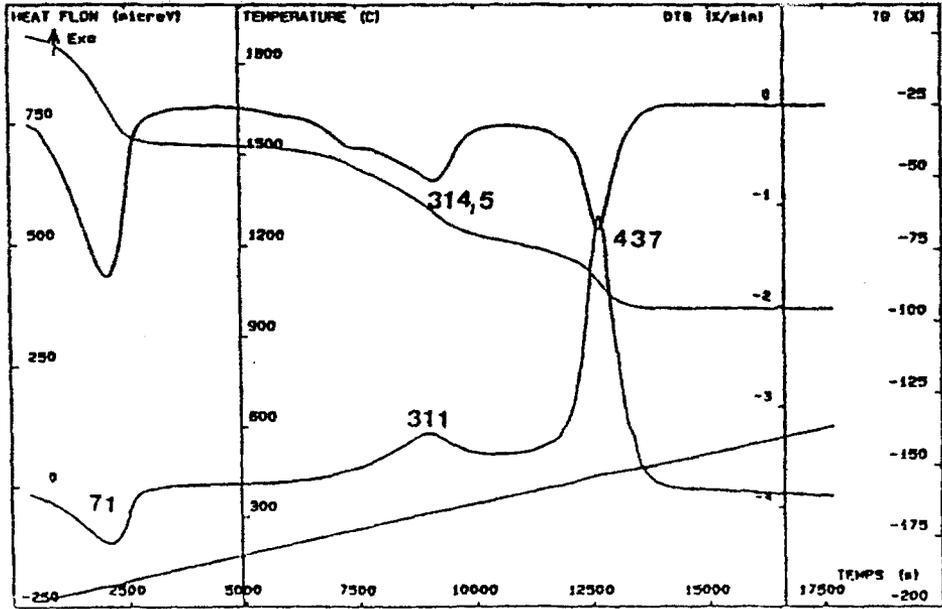


Fig. 15 Courbes ATD-ATG d'épines d'Argéras H 27,3; PE=27,3 mg; Air 0,5 l/h

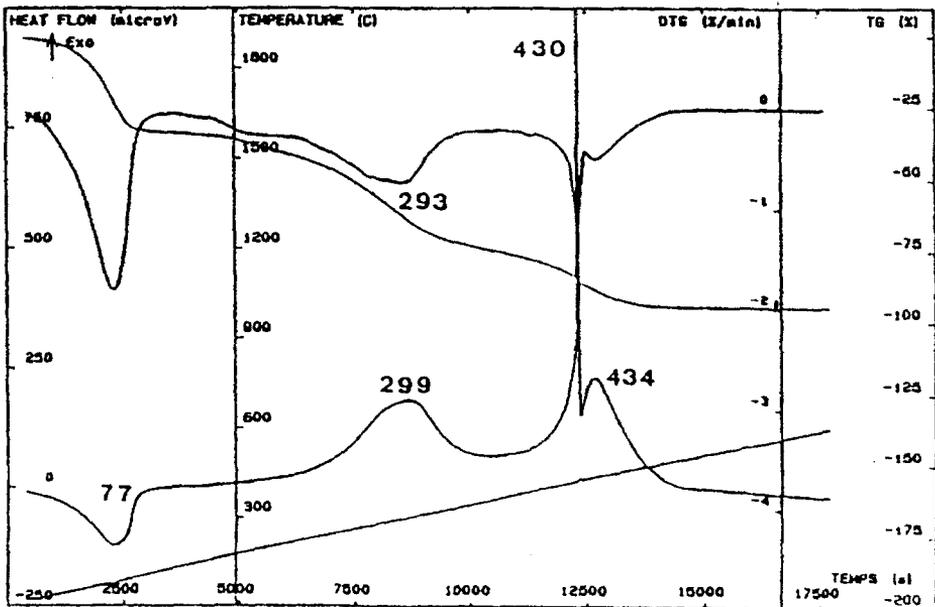


Fig. 16 Courbes ATD-ATG de fleurs d'Argéras H 42; PE=26,6 mg; Air 0,5 l/h

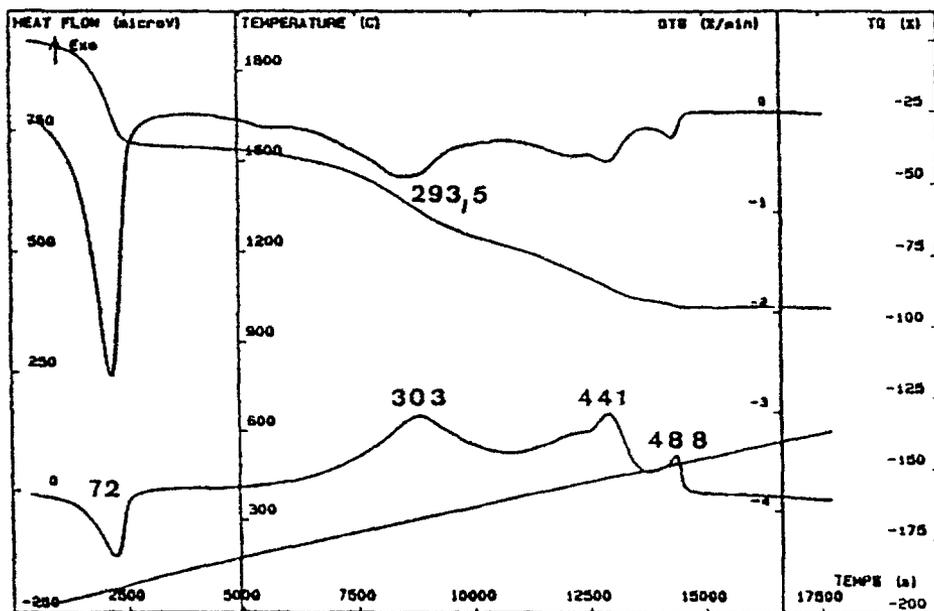


Fig. 17 Courbes ATD-ATG de feuilles de Mimosa H 5,5; PE=21,0 mg; Air 0,5 l/h

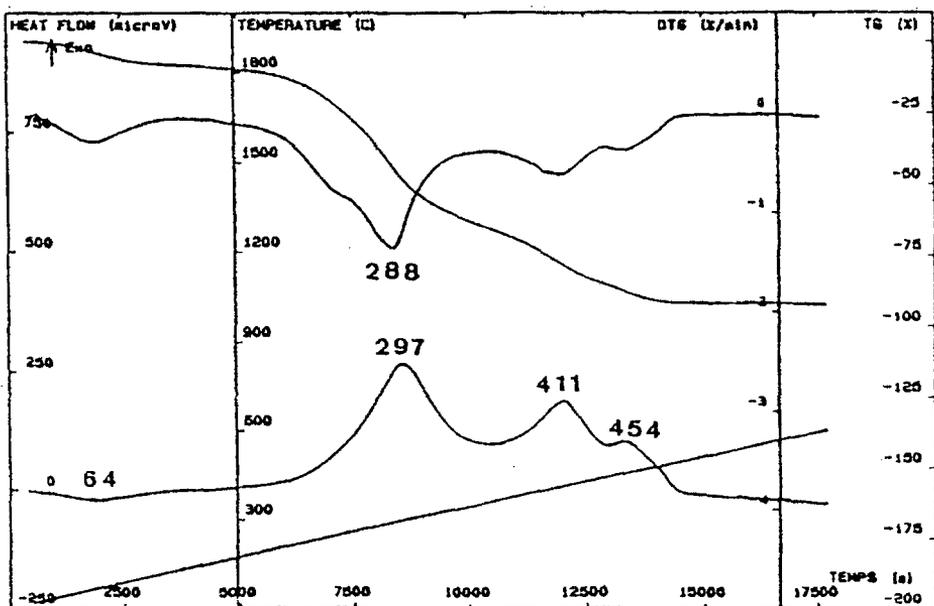


Fig. 18 Courbes ATD-ATG de feuilles de Ciste cotonneux J 6; PE=20,6 mg; Air 0,5 l/h

## Conclusion

L'analyse thermique ATD-ATG sous air de quelques végétaux méditerranéens (aiguilles de Pin d'Alep; feuilles de Chêne kermès, feuilles de Romarin; épines, fleurs et rameaux d'Argeras; feuilles et rameaux de Mimosa; feuilles de Ciste cotonneux) montre la présence de plusieurs pics exothermiques. Le premier vers 300°C, est responsable, à cause des gaz volatils dégagés, du processus brutal d'inflammation. Nous avons comparé les différents échantillons, grâce à la température des pics ATD, du pic DTG et de la perte à la volatilisation vers 300°C.

## Bibliographie

- 1 B. D. Mitchell et A. C. Birnie, *Biological Materials* dans *Differential Thermal Analysis* de MacKenzie, Edition Academic Press, Londres 1970.
- 2 W. K. Tang, *Forest Products* dans *Differential Thermal Analysis* de MacKenzie, Edition Academic Press, Londres 1970.
- 3 M. Bernard et N. Nimour, *Science Technique Technologie*, 26 (1994) 24.
- 4 B. D. Mitchell, *Scient. Proc. R. Dublin Soc.*; 1960, A1, 105-114; d'après (1).
- 5 R. W. Grimshaw et A. L. Roberts, *The Differential Thermal Investigation of Clays* de R. C. MacKenzie ed., *Mineralogical Society*, Londres 1957, 404-417; d'après (1).
- 6 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, accepté pour publication.
- 7 C. W. Philpot, *Forest Science*, 16 (1970) 461.
- 8 J. Ventura, *Etude du comportement thermique de quelques végétaux méditerranéens; Rapport de stage MST Méthode et Valorisation de la Chimie Fine; Marseille 1992.*
- 9 C. Molinier, *Etude du Chêne kermès, Rapport de stage MST Méthode et Valorisation de la Chimie Fine, Marseille 1993.*
- 10 A. Thomas, *Dosage de la lignine et de quelques autres constituants dans deux végétaux; Rapport de stage MST Méthode et Valorisation de la Chimie Fine; Marseille, 1994.*