

# **ETUDE COMPARATIVE PAR ANALYSES THERMIQUE ET CHIMIQUE 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

## **Abstract**

Thermal analysis can be used for the behaviour of plants during heating and most particularly in the risk prevention of forest fire. Cellulose, holocellulose and lignin are the most important compounds determined by analytical procedures in six mediterranean vegetals: *Acacia dealbata*, *Pinus halepensis*, *Quercus coccifera*, *Rosmarinus officinalis*, *Thymus vulgaris*, *Ulex parviflorus*. TG-DTA is applied to the powders obtained after drying (110°C), pounding and sifting. The rate of pyrolysis about 300°C allows a semi-quantitative estimate of the cellulose present in the vegetal and its flammability.

**Keywords:** cellulose, chemical analysis, DTA-TG, flammability, plants

## **Introduction**

La prévision des risques d'incendies de forêts tient compte de trois facteurs: l'agent initiateur (souvent d'origine humaine), le combustible (dépendant de la composition chimique du végétal et donc du pouvoir de libération des produits gazeux inflammables lors de la pyrolyse) et l'agent accélérateur (le vent) ou l'agent retardateur (les précipitations et les retardants projetés lors des incendies) [1].

L'analyse thermique peut être une technique simple à mettre en oeuvre pour apprécier la facilité d'inflammation des végétaux [2]. En Analyse Thermique Différentielle (ATD), les végétaux présentent souvent deux ou trois pics exothermiques [3]. Le premier vers 300°C, serait dû à la pyrolyse suivie de l'oxydation de composés volatils inflammables, alors que le deuxième vers 450°C à la combustion ménagée du résidu charbonneux [4].

Nous avons déjà montré, pour quelques végétaux, la présence de ces pics exothermiques par ATD et déterminé la vitesse maximale de décomposition ainsi que la perte à la volatilisation vers 300°C grâce à l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) [5].

L'étude que nous présentons dans ce mémoire concerne les végétaux suivants: Ajonc de Provence, Chêne Kermès, Mimosa, Pin d'Alep, Romarin, Thym. Les échantillons (différentes parties aériennes) sont desséchés, après la cueillette, à 110°C, puis broyés et tamisés. Nous réalisons sur ces poudres d'une part l'analyse thermique simultanée ATD-ATG et d'autre part le dosage des principaux constituants: lignine, cellulose, holocellulose, huile essentielle, cendres minérales, substances extractibles par le mélange benzène/alcool avec l'appareil de Soxhlet.

Nous voulions essayer d'établir la relation entre les courbes d'analyse thermique et la composition chimique des végétaux.

### Appareillage - Procédure - Échantillonnage

Nous avons utilisé un appareil ATD-ATG (Sétaram 92) avec des thermocouples platine. Le chauffage est réalisé avec une vitesse de 2°C min<sup>-1</sup>, de la température ambiante jusqu'à 650°C, sous circulation d'air (0,5 l h<sup>-1</sup>). 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 (°C);
- du DT (Heat Flow en microvolts);
- de la perte de poids ou pdp (TG en %);
- de la dérivée de la perte de poids (DTG en % min<sup>-1</sup>), c'est à dire la vitesse de décomposition.

Les végétaux étudiés ont été récoltés à Marseille et dans sa proche périphérie:

- Ajonc de Provence ou Argéras (*Ulex parviflorus*);
- Chêne kermès (*Quercus coccifera*);
- Mimosa (*Acacia dealbata*);
- Pin d'Alep (*Pinus halepensis*);
- Romarin (*Rosmarinus officinalis*);
- Thym (*Thymus vulgaris*).

Les analyses chimiques [6] ont porté sur les parties vertes: feuilles et rameaux (de diamètre inférieur à 5 mm), et sur les fleurs ou les fruits.

On réalise tout d'abord sur une partie de l'échantillon frais la détermination des huiles essentielles, selon la Pharmacopée (X<sup>ème</sup> édition), le reste est mis à sécher à 110°C pendant une quinzaine d'heures. On détermine alors la perte de poids à la dessiccation. Ces échantillons sont ensuite broyés, puis tamisés (tamis AFNOR n°27). La poudre est acceptée par le tamis de 1,00 mm de côté.

Nous déterminons sur ces poudres:

- les cendres minérales après passage à 650°C pendant une heure;
- la cellulose par gravimétrie après attaque par le mélange réactif: alcool à 95°/acide nitrique (4/1) [7];
- les matières extraites par Soxhlet en utilisant le solvant d'extraction: benzène/alcool à 95° (2/1) [8].

Sur le résidu d'extraction de ces poudres après Soxhlet, on dose la lignine et l'holocellulose. La lignine est dosée par gravimétrie après attaque par l'acide sulfurique 24,0 N [8]. L'holocellulose (cellulose + hémicellulose) est également dosée par gravimétrie après attaque par le chlorite de sodium en milieu tampon acétate à pH 4,9 [7].

Tous les résultats seront exprimés par rapport à la matière sèche brute.

Dans la partie expérimentale nous présenterons d'abord, à titre d'exemple, les résultats des analyses chimique et thermique concernant l'Ajonc de Provence puis l'étude comparative des six végétaux méditerranéens évoqués précédemment.

Une partie des résultats provient d'un rapport de stage [9].

## Partie expérimentale

### Analyse chimique de l'Ajonc de Provence

Les épines et les rameaux d'Ajonc de Provence présentent, deux heures après la cueillette (du 31/08/95) respectivement 40,2% et 40,4% de perte de poids à la dessiccation à 110°C.

**Tableau 1** Analyse Chimique de l'Ajonc de Provence

Échantillon	Huile essentielle	Cendres minérales	Matières extraites	Lignine	Cellulose	Holo-cellulose	Hémi-cellulose	Total dosé
Épines	0	2,21	9,39	25,6	38,8	55,0	16,2	92,2
Rameaux	0	2,65	5,06	25,2	36,6	58,9	22,3	91,8

Nous présentons dans le tableau 1 les résultats de l'analyse chimique. Les valeurs moyennes (m) sont calculées à partir de plusieurs essais sur le même échantillon et par rapport à la matière sèche brute. L'hémicellulose correspond à la différence entre l'holocellulose et la cellulose.

Pour évaluer la répétabilité dans le cas de l'holocellulose, neuf essais ont été réalisés pour calculer l'écart-type ( $SD=0,980$ ) et le coefficient de variation ( $CV=1,78\%$ ), dans le cas des épines.

Le total dosé n'atteint pas 100%, à cause de la présence en faible quantité de dérivés azotés [10], de sucres [11]...

La composition chimique est proche pour les deux échantillons avec cependant pour les épines une valeur plus faible pour l'hémicellulose et une valeur plus élevée pour les matières extraites.

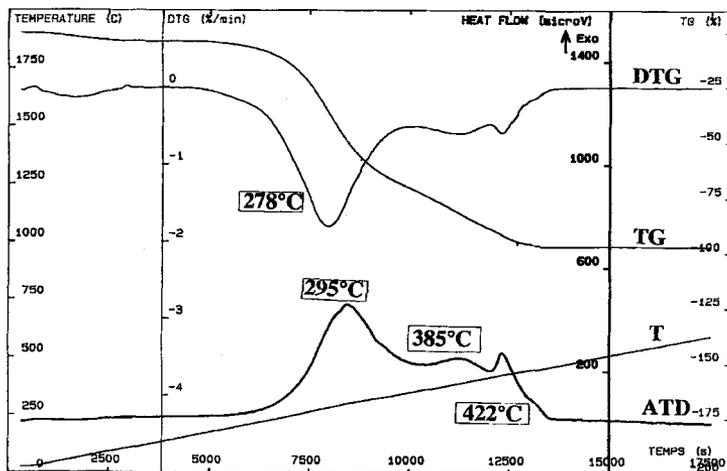


Fig. 1 Courbes ATD-ATG de la poudre brute d'épines d'Ajonc de Provence; PE=25,3 mg

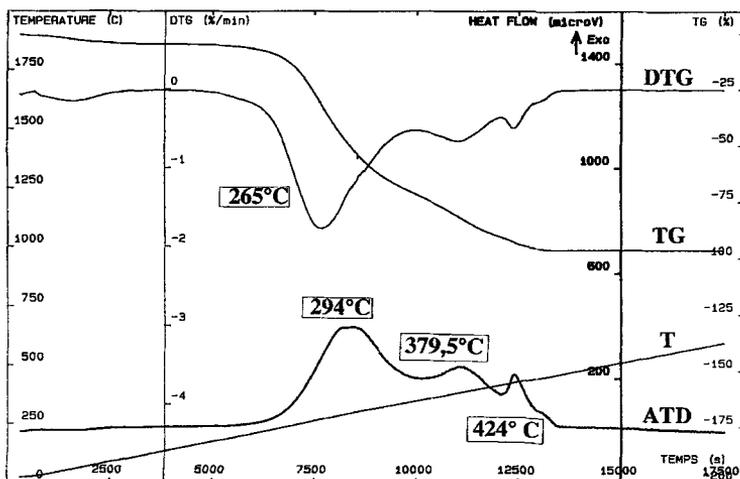


Fig. 2 Courbes ATD-ATG de la poudre débarassée des matières extractibles, d'épines d'Ajonc de Provence; PE=24,1 mg

### Analyse thermique de l'Ajonc de Provence

Nous présentons ci-après les essais d'analyse thermique réalisés respectivement sur la poudre brute d'épines (Fig. 1), sur la poudre d'épines après Soxhlet (c'est à dire débarrassée des matières extractibles) (Fig. 2) et sur le résidu d'évaporation de l'extrait par Soxhlet (Fig. 3).

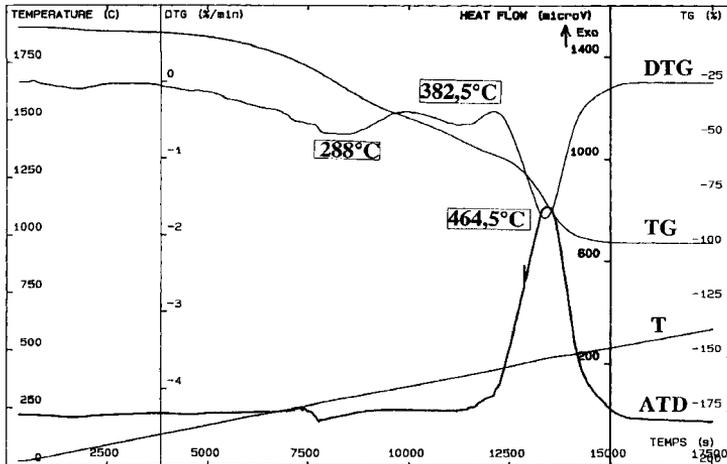


Fig. 3 Courbes ATD-ATG du résidu d'évaporation de l'extrait par Soxhlet de la poudre d'épines d'Ajonc de Provence;  $PE=28,3$  mg

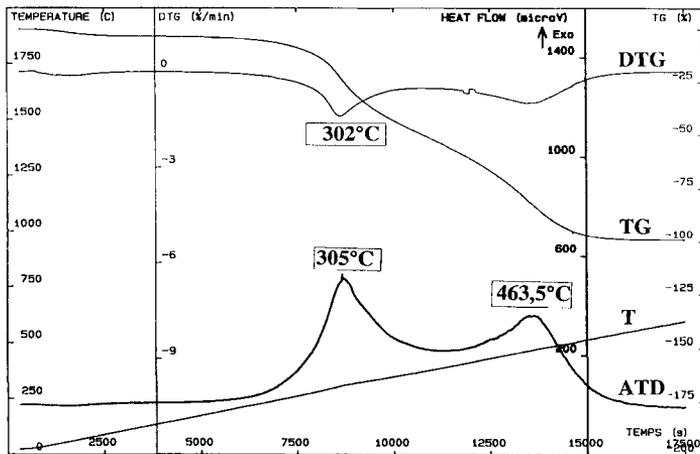


Fig. 4 Courbes ATD-ATG de la lignine extraite de la poudre d'épines d'Ajonc de Provence;  $PE=27,7$  mg

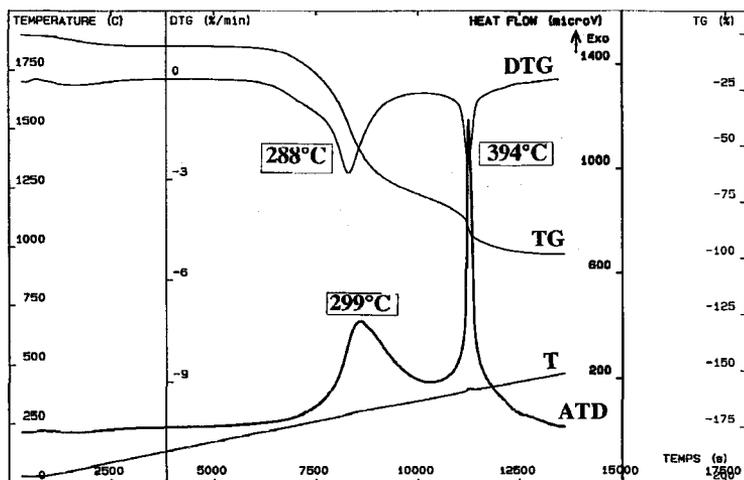


Fig. 5 Courbes ATD-ATG de l'holocellulose extraite de la poudre d'épines d'Ajonc de Provence;  $PE=25,5$  mg

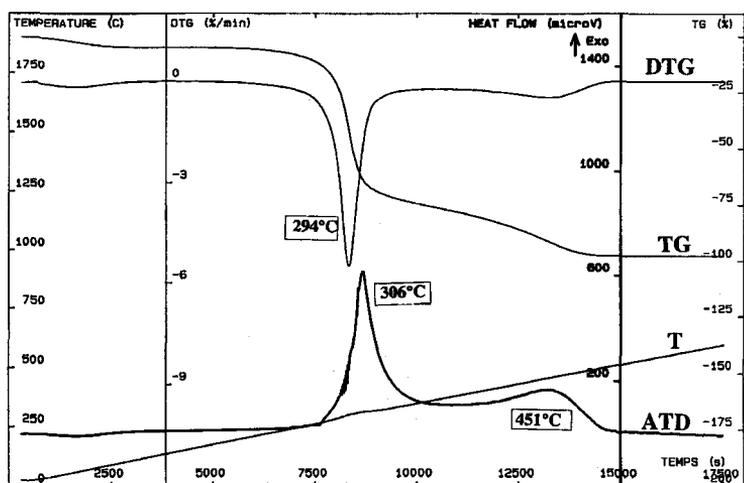


Fig. 6 Courbes ATD-DTG de la cellulose extraite de la poudre d'épines d'Ajonc de Provence;  $PE=29,2$  mg

Les Figs 1 et 2 ont des allures très proches avec un premier pic exothermique en ATD plus grand que les deux autres; il en est de même pour les pics DTG. Le pic DTG de la Fig. 1 présente une température à  $278^{\circ}\text{C}$  légèrement supérieure à celle  $265^{\circ}\text{C}$  de la Fig. 2, à cause probablement de la présence de moins de 10% de matières extracibles dans les épines. Dans le cas du résidu d'évaporation de l'ex-

trait par Soxhlet, on observe un pic exothermique très important à 464,5°C (Fig. 3).

Il avait déjà été montré que les gaz dégagés lors de la pyrolyse des végétaux entre 175 et 350°C, étaient responsables de l'inflammation [2, 12].

Ainsi, il est probable que le risque majeur de l'inflammation dépend de la présence et de l'intensité du pic ATD et du pic DTG vers 300°C.

D'après l'analyse chimique, les constituants les plus importants sont la lignine, l'holocellulose et la cellulose. Un essai effectué sur chacun de ces produits isolés par gravimétrie au cours du dosage des épines de l'Ajonc de Provence est représenté: figure 4 – lignine, figure 5 – holocellulose, figure 6 – cellulose.

Nous constatons dans les trois cas la présence de deux pics exothermiques en ATD et deux pics DTG. On observe un décalage entre les températures des maxima du premier pic exothermique ATD et du pic DTG correspondant, que nous avons déjà signalé [13], alors que les maxima du deuxième pic exothermique ATD et du pic DTG correspondant sont à la même température.

Pour l'holocellulose, le deuxième pic exothermique est grand et fin; il est accompagné d'une perte de poids brutale due probablement à une inflammation.

Les analyses thermiques effectuées sur les rameaux de l'Ajonc de Provence, ainsi que sur les constituants: lignine, holocellulose, cellulose, montrent des courbes analogues à celles observées dans le cas des épines.

Nous avons réalisé plusieurs essais sur ces constituants, obtenus à partir des épines et des rameaux, afin d'étudier la répétabilité des courbes d'analyse thermique. Nous présentons ces résultats dans le Tableau 2 avec les paramètres retenus: les températures du premier pic exothermique ATD et du pic DTG correspondant (°C), ainsi que leur différence DT (ATD-DTG), la vitesse maximale de

**Tableau 2** Analyse thermique de la lignine, de l'holocellulose, de la cellulose extraites de l'Ajonc de Provence

Échantillon	Nombre total d'essais		ATD 1 <sup>er</sup> pic/ °C	DTG 1 <sup>er</sup> pic/ °C	DT*/ °C	DTG 1 <sup>er</sup> pic/ % min <sup>-1</sup>	EXO/ MS %	ATD 2 <sup>e</sup> pic/ °C	DTG 2 <sup>e</sup> pic/ % min <sup>-1</sup>
Lignine	11	<i>m</i>	302,5	298,3	4,23	1,71	51,56	436,7	1,13
		<i>SD</i>	8,83	5,80			1,60	16,76	
		<i>CV%</i>	2,92	1,95			3,11	3,84	
Holo-cellulose	12	<i>m</i>	293,3	283,1	10,26	2,82	70,80	392,0	2,14
		<i>SD</i>	5,87	5,63			1,69	8,18	
		<i>CV%</i>	2,00	1,99			2,39	2,09	
Cellulose	9	<i>m</i>	303,5	292,0	11,53	5,57	77,47	450,8	0,566
		<i>SD</i>	6,23	5,43			2,08	1,81	
		<i>CV%</i>	2,05	1,86			2,68	0,40	

\* DT=ATD-DTG

décomposition (%/min), la perte à la volatilisation (EXO/MS) qui est le pourcentage de perte de poids correspondant au premier pic exothermique vers 300°C par rapport à la matière sèche [5], et enfin la température du deuxième pic exothermique ATD (ou DTG) et la vitesse maximale de décomposition correspondant à ce deuxième pic.

Les coefficients de variation des températures des pics (ATD et DTG) sont inférieurs à 4%. La vitesse de décomposition vers 300°C (DTG), ainsi que la perte à la volatilisation (EXO/MS) augmentent respectivement lorsqu'on passe de la lignine à l'holocellulose puis à la cellulose.

La lignine présente moins d'intérêt pour le risque d'inflammation car d'après [2] les produits de pyrolyse sont, en majorité, de haut poids moléculaire et donc moins volatils que dans le cas de la cellulose.

La cellulose se dépolymérise par rupture des liaisons 1-4 glycosidiques en atmosphère d'oxygène ou d'azote en lévoglucosane; ce dernier se décompose en de nombreux produits volatils inflammables renfermant surtout des fonctions carbonyles et carboxyles [14-16], mais subit aussi des réactions de polymérisation et d'aromatisation conduisant à des résidus charbonneux [17].

### *Étude comparative des six végétaux méditerranéens*

Nous avons déterminé pour 24 échantillons de poudre provenant des différentes parties aériennes des six végétaux étudiés...

- d'une part les courbes ATD-ATG;
- d'autre part la constitution chimique (le total dosé est compris entre 80 et 96% par rapport à la masse sèche brute);

... et avons essayé de corrélérer celles-ci.

Ainsi, nous avons recherché des corrélations possibles entre:

- d'une part les paramètres de l'analyse thermique (température du premier pic ATD, température du premier pic DTG, perte à la volatilisation, vitesse maximale de décomposition DTG);
- d'autre part avec les principaux constituants dosés par voie chimique (lignine, holocellulose, cellulose).

Pour éviter de surcharger ce mémoire de tous les résultats obtenus, nous ne mentionnerons que les deux droites de régression qui nous semblent les plus intéressantes et dont l'équation est du type  $Y=AX+B$  et le coefficient de corrélation  $r$ .

- 1)  $Y$ =vitesse maximale de décomposition DTG (% min<sup>-1</sup>);  $X$ =cellulose (%)

$$Y=3,356 \cdot 10^{-2} \cdot X+0,7916 \text{ avec } r=0,943$$

$$p<0,001 \rightarrow \text{THS}$$

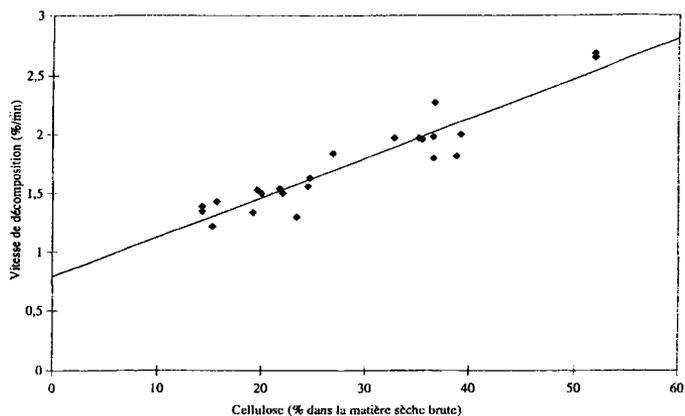


Fig. 7 Corrélation entre la vitesse de décomposition et la teneur en cellulose

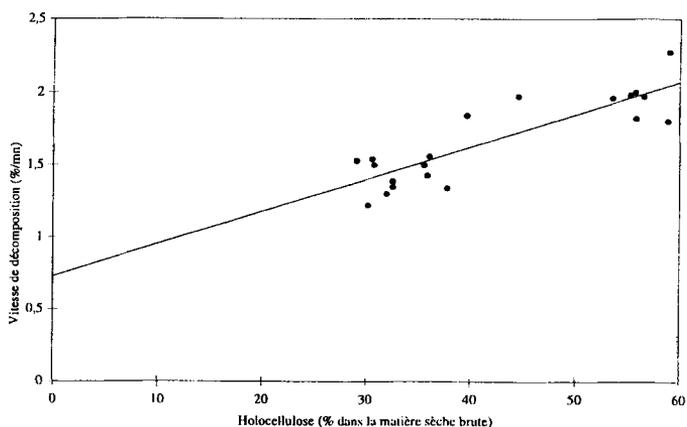


Fig. 8 Corrélation entre la vitesse de décomposition et la teneur en holocellulose

2)  $Y$ =vitesse maximale de décomposition DTG ( $\% \text{ min}^{-1}$ );  $X$ =holocellulose ( $\%$ )

$$Y=2,224 \cdot 10^{-2} \cdot X+0,7305 \text{ avec } r=0,864$$

$$p<0,001 \rightarrow \text{THS}$$

Ces deux droites sont présentées sur les Figs 7 et 8.

Ces résultats ne sont pas surprenants, car nous avons observé dans le cas de l'Ajonc de Provence (Tableau 2) que la vitesse de décomposition de la cellulose ( $5,57\% \text{ min}^{-1}$ ) est pratiquement deux fois supérieure à celle de l'holocellulose

(2,82% min<sup>-1</sup>) qui elle-même est une fois et demie plus grande que celle de la lignine (1,71% min<sup>-1</sup>).

L'holocellulose et la lignine se présentent dans les végétaux sous forme de structure assez variées [18, 19].

A partir de ces résultats, il nous semblerait que le choix d'une part de la vitesse maximale de décomposition et d'autre part de la teneur en cellulose dans le végétal permette d'évaluer sa facilité à l'inflammation; la corrélation est très hautement significative.

## Conclusion

Dans les six végétaux méditerranéens étudiés (Ajonc de Provence, Chêne Kermès, Mimosa, Pin d'Alep, Romarin, Thym), la majorité des constituants dosés correspond à la lignine, à l'holocellulose et à la cellulose.

L'analyse thermique ATD-ATG réalisée sur les échantillons desséchés à 110°C, broyés et tamisés, a montré une variation de la vitesse de décomposition vers 300°C. A cette température la cellulose, en partie responsable de l'inflammation des végétaux à cause des gaz de pyrolyse dégagés, se décompose environ deux fois plus vite que l'holocellulose et trois fois et demie plus vite que la lignine.

Aussi, la détermination de la vitesse de décomposition vers 300°C permettrait une évaluation semi-quantitative de la cellulose présente dans l'échantillon de végétal et donc de la facilité à l'inflammation.

\* \* \*

Nous tenons à remercier, pour leur collaboration technique, mesdames J. Campocasso, A. Crestin et M. F. Vergnes.

## Bibliographie

- 1 L. Olivier, Thèse de spécialité de l'Université d'Aix-Marseille III, 1975.
- 2 C. W. Philpot, *Forest Science*, 16 (1970) 461.
- 3 B. D. Mitchell et A. C. Birnie, *Biological materials dans Differential Thermal Analysis*, de Mac Kenzie Ed., Academic Press, Londres 1970
- 4 W. K. Tang, *Forest products dans Differential Thermal Analysis*, de Mac Kenzie Ed., Academic Press, Londres 1970.
- 5 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, 46 (1996) 1349.
- 6 B. Monties, *Les Polymères végétaux*, Ed. Gautier-Villars, Paris, 1980.
- 7 R. C. Pettersen, *Chemical Composition of Wood dans The Chemistry of solid woods*, de R. M. Rowell Ed., *Advances in Chemistry series*, 207, Washington D. C. American Chemical Society, 1984.
- 8 Tappi, *Acid - insoluble lignin in wood and pulp*, Norme TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) T 222 OS-74, (1974).
- 9 Viau, F., *Analyse chimique et thermique de l'Ulex parviflorus*, Rapport de stage MST Méthode et Valorisation de la Chimie Fine, Marseille, 1995.
- 10 C. Ballini, Thèse de l'Université d'Aix-Marseille I, 1993.

- 11 T. Vo Hong Khanh, Thèse ès-Sciences Pharmaceutiques, Montpellier, 1974.
- 12 M. Bernard et N. Nimour, *Science Technique Technologie*, 26 (1994) 24.
- 13 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, 46 (1996) 91.
- 14 S. Glassner et A. R. Pierce, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 525.
- 15 F. J. Kilzer et A. Broido, *Pyroynamics*, 2 (1965) 151.
- 16 W. H. McClennen, R. M. Buchanan, N. S. Arnold, J. P. Dworzanski et H. L. C. Meuzelaar, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 2819.
- 17 R. F. Schwenker et L. R. Beck, *J. Polymer. Sci., C 2* (1963) 331.
- 18 M. Rinaudo, Constituants non protéiques et non lipidiques des graines oléagineuses: composition chimique, propriétés et caractérisation, *Revue française des corps gras*, 22 (1975) 429.
- 19 D. Robert et J. C. Roland, *Biologie végétale – Organisation cellulaire*, Ed. Doin, Paris, (1989), tome 1.