

ETUDE COMPARATIVE DE CINQ VEGETAUX MEDITERRANEENS PAR ANALYSES THERMIQUE ET CHIMIQUE

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

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

(Reçu le 4 Juillet 1997)

Abstract

The comparative thermal and chemical study was done on five mediterranean plants: *Acacia dealbata*, *Quercus coccifera*, *Rosmarinus officinalis*, *Thymus vulgaris*, *Ulex parviflorus*. Results were independent of the drying way of samples (110°C, 60°C or lyophilisation). The correlation between the maximum decomposition rate at about 300°C and the content of cellulose was confirmed. The samples cut on the same foot of *Ulex parviflorus*, in spring, produced, for the thorns and sprigs, a minimum in cellulose content, and a maximum in lignine content. The results were inverse in winter.

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

Introduction

Les incendies de forêts sont souvent entretenus par l'inflammation de produits volatils émis lors de la pyrolyse des végétaux. Certes l'huile essentielle peut être un facteur déclenchant, mais elle ne représente au maximum que quelques millilitres pour 100 grammes de matière sèche. Nous nous sommes davantage intéressés à la cellulose, qui peut représenter jusqu'à la moitié de la matière sèche. La décomposition de la cellulose vers 300°C en produits volatils inflammables (alcools, aldéhydes, cétones, ...) se fait avec près de 80%.

L'objet de ce travail a été d'étudier pour cinq végétaux méditerranéens (Argéras, Chêne kermès, Mimosa, Romarin, Thym) d'une part le comportement lors du chauffage par analyse thermique et d'autre part le dosage chimique des principaux constituants des échantillons. Dans tous les cas, ces derniers sont desséchés, broyés et tamisés (la poudre est acceptée pour le tamis de 1,00 mm de côté). Les analyses portent sur les poudres.

Nous montrerons tout d'abord que le mode de dessiccation (110°C, 60°C, ou lyophilisation) est sans influence sur les analyses thermiques et chimiques. Nous

présenterons ensuite l'étude menée sur le Mimosa, le Chêne kermès, le Romarin, le Thym, dont les échantillons ont été cueillis sur des sites différents et à un an d'intervalle. Enfin pour l'Argéras, nous indiquerons les résultats obtenus sur les échantillons cueillis sur le même pied, et tout au long d'une année.

Matériaux, procédure, appareillage

Les végétaux étudiés ont été récoltés dans la région de Marseille:

- Ajonc de Provence ou Argéras (*Ulex parviflorus*)
- Chêne kermès (*Quercus coccifera*)
- Mimosa (*Acacia dealbata*)
- Romarin (*Rosmarinus officinalis*)
- Thym (*Thymus vulgaris*).

Après la cueillette des parties vertes: feuilles et rameaux (de diamètre inférieur à 5 mm) et des fleurs, on réalise tout d'abord sur une partie de l'échantillon frais la détermination des huiles essentielles, selon la Pharmacopée Française (Xème édition); le reste est mis à sécher (à poids constant) soit à 110°C pendant une quinzaine d'heures, soit à 60°C pendant une quarantaine d'heures, soit lyophilisé. On détermine alors la perte de poids à la dessiccation. Ces échantillons sont ensuite broyés, puis tamisés. Nous déterminons sur ces poudres les cendres minérales, la cellulose et les matières extraites par Soxhlet. Nous avons aussi réalisé le dosage de l'azote présent dans ces échantillons (azote total selon la méthode de Kjeldahl et l'azote ammoniacal). Sur le résidu d'extraction de ces poudres après la méthode de Soxhlet on dose la lignine et l'holocellulose [1]. Tous les résultats seront exprimés par rapport à la matière sèche brute (%/MS).

L'analyse thermique est effectuée sur les poudres brutes. Nous avons disposé d'un appareil ATD-ATG Setaram 92 avec des thermocouples platine. Le chauffage est réalisé avec une vitesse de 2°C min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 650°C, sous circulation d'air (0,5 l h⁻¹). 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. Grâce au traitement des données on enregistre les courbes de la température (T en °C), du ΔT (heat flow en microvolts), de la perte de poids (TG en %), de la dérivée de la perte de poids (DTG en % min⁻¹).

Une partie des résultats provient d'un rapport de stage [2].

Partie expérimentale

Influence du mode de dessiccation

A titre d'exemple nous présentons (figure 1) trois essais réalisés par analyse thermique sur trois poudres d'épines d'Argéras obtenues après dessiccation res-

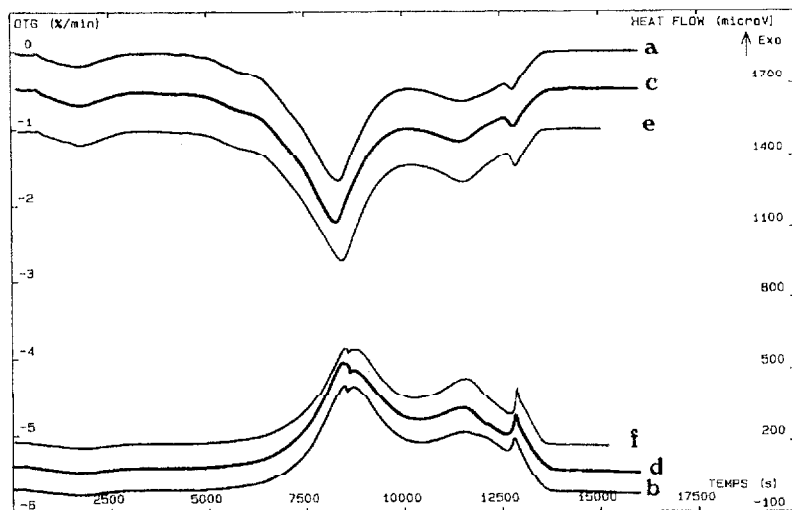


Fig. 1 Analyse thermique de poudres d'épinés d'Argéras desséchées: -110°C ($PE=26,0$ mg), a=DTG, b=ATD -60°C ($PE=26,2$ mg), c=DTG, d=ATD; - lyophilisées ($PE=24,1$ mg), e=DTG, f=ATD (les courbes présentées sont décalées les unes par rapport aux autres)

pectivement à 110°C , 60°C et lyophilisation. Les courbes ATD et ATG sont semblables dans les trois cas.

Nous avons étudié pour ce lot d'Argéras les échantillons desséchés d'épinés, de rameaux et de fleurs. Nous présentons les résultats (Tableau 1) avec les températures des pics exothermiques en ATD ($^{\circ}\text{C}$). Nous mentionnerons aussi, pour le minimum de la courbe DTG (entre 275 et 295°C) d'une part la température ($^{\circ}\text{C}$) et d'autre part la vitesse de décomposition ($\% \text{ min}^{-1}$). Les paramètres: différences de température entre les maximums des pics ATD et DTG ($DT=ATD-DTG$ en $^{\circ}\text{C}$) et la perte à la volatilisation vers 300°C (EXO/MS en $\%$), ont été définis précédemment [1].

On ne constate pas de différences significatives dans les résultats et pouvant être attribuées aux modes de dessiccation utilisés pour chaque échantillon, sauf pour la vitesse de décomposition (DTG en $\% \text{ min}^{-1}$) abaissée dans le cas de la lyophilisation.

On observe, par contre, une différence entre d'une part le groupe des épinés et des rameaux, et d'autre part les fleurs, respectivement:

- pour le pic DTG entre 288 et 293°C contre 277 à 280°C , et $1,53$ à $1,73\% \text{ min}^{-1}$ contre $1,17$ à $1,48\% \text{ min}^{-1}$;
- pour DT ($ATD-DTG$) de $4,5$ à $10,0^{\circ}\text{C}$ contre $10,0$ à $12,0^{\circ}\text{C}$;
- pour EXO/MS de $69,9$ à $71,8\%$ contre $79,8$ à $83,2\%$.

Pour les fleurs, un pic exothermique grand et fin en ATD, vers 430°C , accompagné d'une perte brutale de poids, ainsi qu'un petit décrochement sur la courbe

Tableau I Analyse thermique des échantillons de poudres d'Argéas

Echantillons	Essais	1er pic		Pic DTG % min ⁻¹	DT/ ATD-DTG		2ème pic		3ème pic	
		EXO/ATD °C	°C		°C	EXO/MS %	EXO/ATD °C	°C	EXO/ATD °C	°C
Epines	110°C	297,5	293	1,69	4,5	70,1	397	439		
	60°C	296,5	290	1,72	6,5	71,0	395	439,5		
	lyophil.	300	292	1,64	8,0	70,3	394	439		
Rameaux	110°C	294	290	1,70	4,0	69,9	392,5	436		
	60°C	295	289	1,73	6,0	71,8	390	435		
	lyophil.	298	288	1,53	10,0	71,0	399	441		
Fleurs	110°C	287,5	277,5	1,48	10,0	81,0	428	430		
	60°C	288	277	1,38	11,0	83,2	430	435		
	lyophil.	292	280	1,7	12,0	79,8	431,5	épaulement		

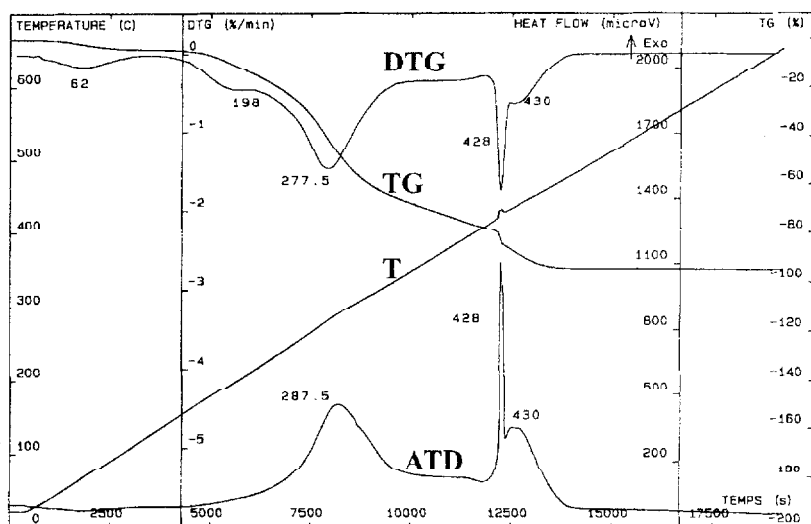


Fig. 2 Analyse thermique de poudre de fleurs d'Argéras desséchée à 110°C ($PE=28,9$ mg)

des températures sont attribués à une combustion brutale (inflammation, figure 2) [3].

Pour ne pas surcharger ce mémoire, les résultats des dosages chimiques sont présentés sous forme d'histogrammes (figure 3). Mais cependant nous donnerons à titre d'exemple, ceux correspondant à la cellulose (%/MS):

- Epines – 110°C (36,5); 60°C (37,1); lyophil. (33,9);
- Rameaux – 110°C (36,3); 60°C (33,1); lyophil. (31,6);
- Fleurs – 110°C (26,6); 60°C (25,1); lyophil. (22,7).

L'huile essentielle est absente dans tous les cas.

Il ne semble pas y avoir une différenciation nette selon le mode de dessiccation sauf pour les échantillons lyophilisés qui présentent une teneur légèrement plus faible en cellulose et en holocellulose.

On peut cependant constater que les valeurs sont très proches pour les épines et les rameaux. Pour les fleurs, les teneurs en cellulose, lignine et hémicellulose, sont plus faibles, par contre les cendres minérales sont plus élevées ainsi que les matières extraites. Le total des constituants dosés représente à peine les 2/3 pour les fleurs. Le reste pourrait être notamment attribué aux sucres [4], aux protéines [5], ...

Nous avons également dosé l'azote ammoniacal et l'azote total. L'azote ammoniacal est compris entre 0,098 et 0,102% dans les épines, 0,110 à 0,134% dans les rameaux, et 0,176 à 0,179% dans les fleurs. L'azote total est compris entre

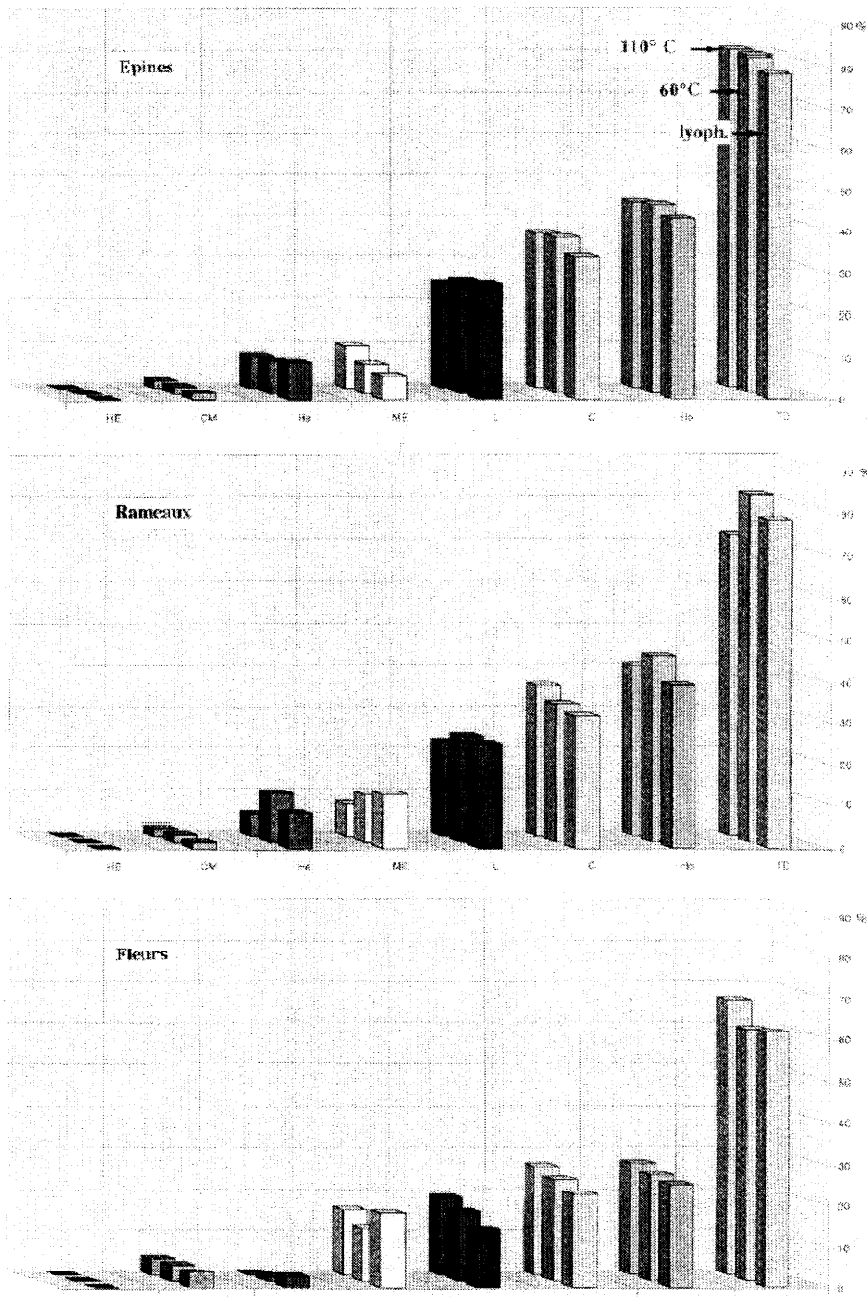


Fig. 3 Analyse chimique (%/MS) des poudres d'Argos (épines, ramcaux, fleurs) desséchées: HE=huile essentielle; CM=cendres minérales; He=hémicellulose; ME=matière extraite; L=lignine; C=cellulose; Ho=holocellulose; TD=total dosé

1,37 et 1,56% dans les épines, 1,31 à 1,46% dans les rameaux et 2,09 à 2,17% dans les fleurs.

D'après ces résultats (analyses thermique et chimique) on ne pourrait différencier les échantillons desséchés par des techniques différentes, par contre les fleurs se caractérisent aisément du groupe constitué par les épines et les rameaux d'Argéras. Notre choix s'est porté sur la technique de dessiccation à l'étuve à 110°C, même si quelques erreurs peuvent apparaître par suite de décomposition toujours possible à cette température de constituants de ces végétaux.

Etude du Chêne kermès, du Mimosa, du Romarin et du Thym

Plusieurs échantillons du même végétal ont été cueillis sur un ou plusieurs sites différents et à un an d'intervalle. Les analyses thermique et chimique ont été effectuées sur les poudres après tamisage, broyage et dessiccation à 110°C.

Nous avons constaté en Analyse Thermique une grande reproductibilité des courbes pour chaque végétal et pour chaque partie analysée.

A titre d'exemples nous présenterons un essai réalisé sur ces végétaux: figure 4 – Fleurs de Mimosa; figure 5 – Feuilles et rameaux de Mimosa; figure 6 – Feuilles et rameaux de Chêne kermès; figure 7 – Feuilles et rameaux de Thym.

Comme pour la fleur d'Argéras, la fleur de Mimosa (figure 4) présente en ATD un pic exothermique grand et fin à 442°C responsable d'une inflammation et deux autres à 303 et 380°C. Par contre le premier pic DTG est légèrement

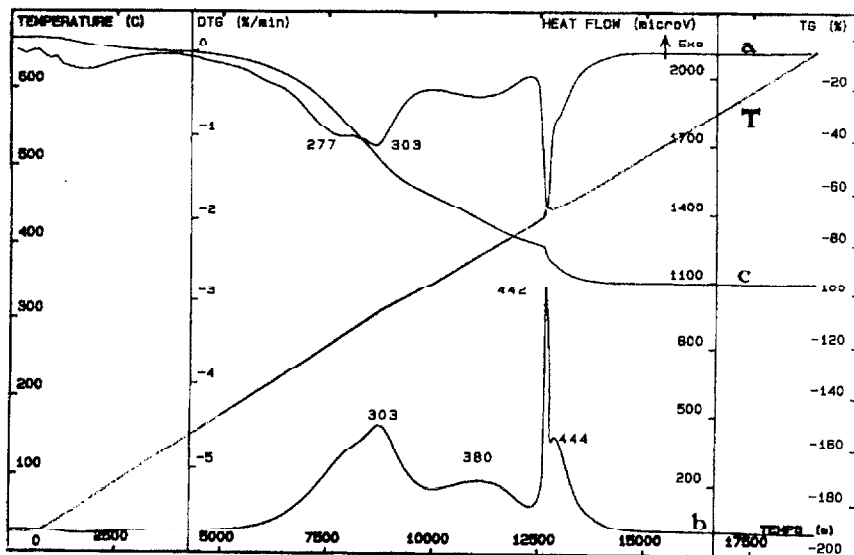


Fig. 4 Analyse thermique de poudre de fleurs de Mimosa ($PE=26,4$ mg; a=DTG; b=ATD; c= ATG; T=température)

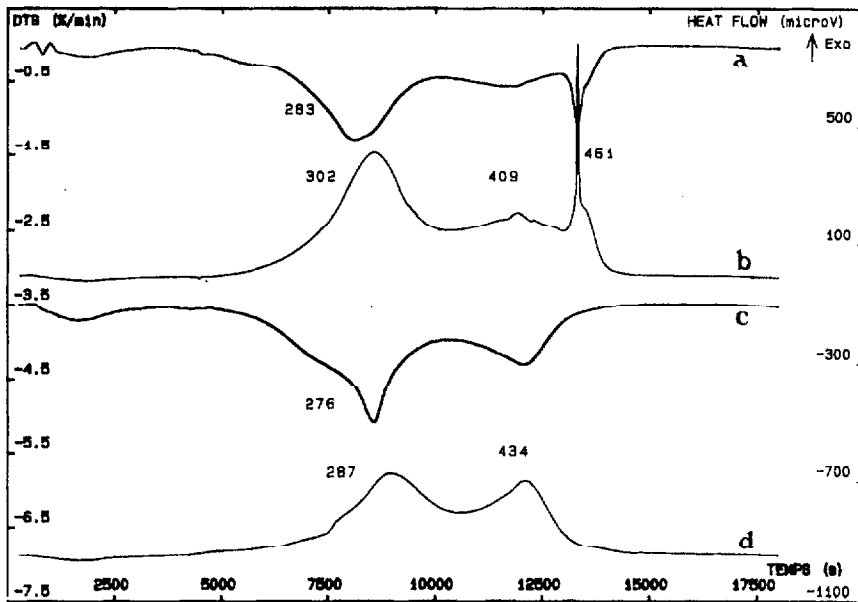


Fig. 5 Analyse thermique de poudre de feuilles de Mimosa ($PE=26,3$ mg; a=DTG; b=ATD) et de rameaux de Mimosa ($PE=27,8$ mg; c=DTG; d=ATD)

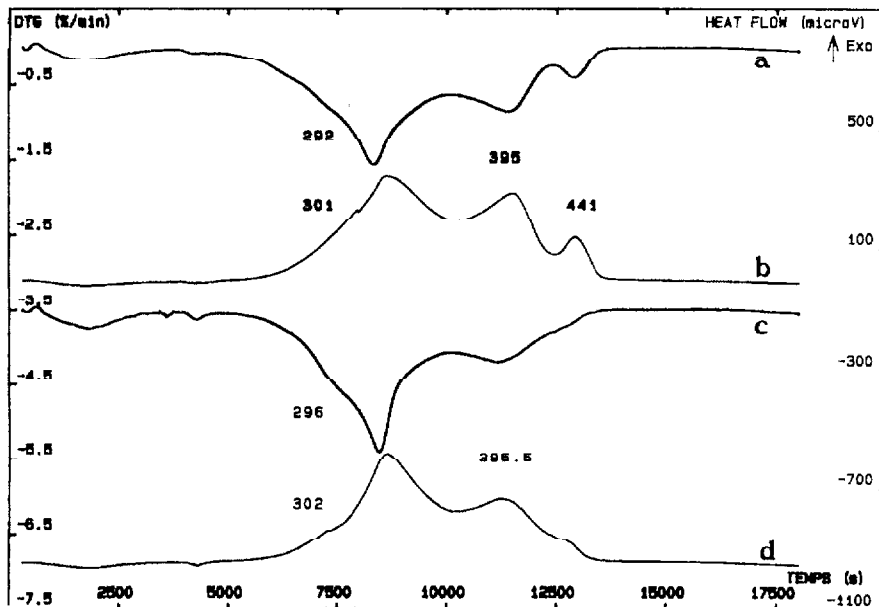


Fig. 6 Analyse thermique de poudre de feuilles de Chêne kermès ($PE=23,0$ mg; a=DTG; b=ATD) et de rameaux de Chêne kermès ($PE=21,3$ mg; c=DTG; d=ATD)

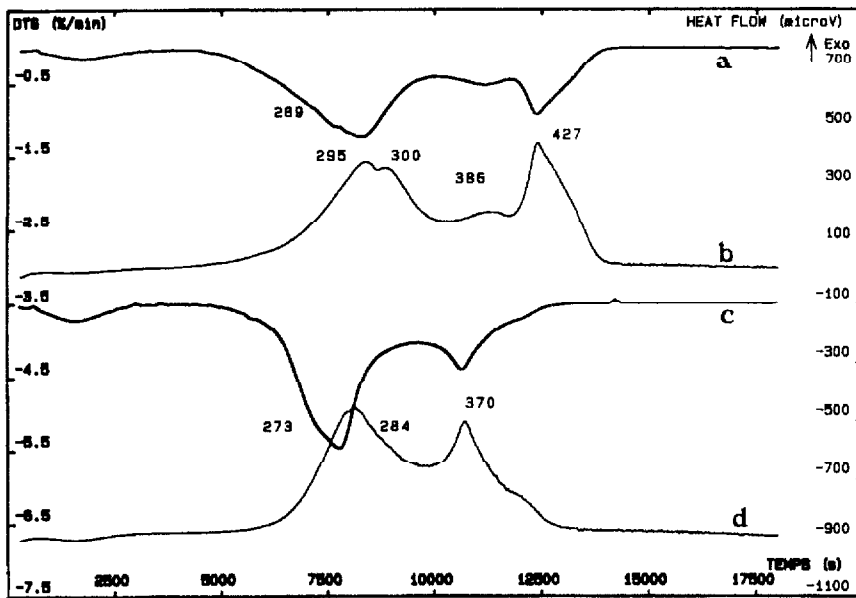


Fig. 7 Analyse thermique de poudre de feuilles de Romarin ($PE=24,5$ mg; a=DTG; b=ATD) et de rameaux de Romarin ($PE=26,7$ mg; c=DTG; d=ATD)

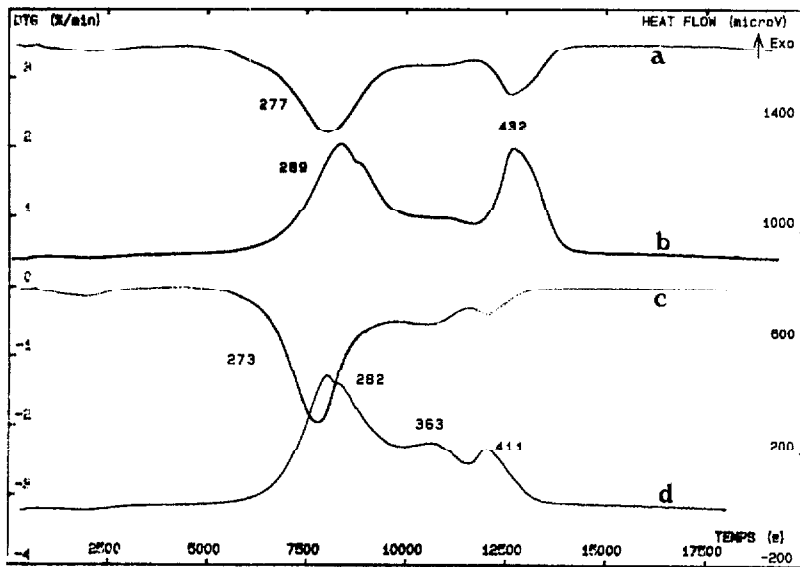


Fig. 8 Analyse thermique de poudre de feuilles de Thym ($PE=29,1$ mg; a=DTG; b=ATD) et de rameaux de Thym ($PE=27,1$ mg; c=DTG; d=ATD)

dédoublé (277 et 303°C). Pour les feuilles et les rameaux de Mimosa on observe respectivement trois et deux pics exothermiques. Il en est de même pour le Chêne kermès (figure 6): 301, 395 et 441°C pour les feuilles, 302 et 385,5°C pour les rameaux. Pour le Romarin (figure 7) le premier et le troisième pic exothermique sont bien marqués, alors que le deuxième semble à peine visible. Pour le Thym (figure 8) on observe deux pics exothermiques (289 et 432°C) pour les feuilles et trois pics exothermiques (282, 363 et 411°C) pour les rameaux.

Dans le cas du Thym et du Romarin, lorsqu'on analyse les sommités fleuries (décrites par la Pharmacopée française comme le mélange de feuilles et de fleurs), on constate que le troisième pic exothermique en ATD vers 430–440°C présente, comme précédemment un pic grand et fin attribué à une inflammation. Ces différents échantillons de végétaux peuvent être plus ou moins caractérisés les uns des autres principalement par la présence des deux ou trois pics exothermiques en ATD, mais également par la température au maximum de ces pics. Ainsi nous constatons que les rameaux présentent pour leur dernier pic une température toujours inférieure à celle attribuée au pic dans le cas des feuilles.

Pour les échantillons présentés dans les figures 4 à 8 nous compléterons par quelques résultats dans le tableau 2: vitesse de décomposition vers 300°C (DTG en % min⁻¹), perte à la volatilisation (EXO/MS en %) et cellulose (en %/MS).

D'après le tableau 2, on observe pour chaque végétal des résultats plus élevés pour les rameaux que pour les feuilles. Nous avons déjà montré que la cellulose pure extraite de l'Argéras se décomposait avec une vitesse de 5,57 % min⁻¹ et que la perte à la volatilisation était de 77,5% pour EXO/MS [1, 6].

Tableau 2 Résultats obtenus sur quatre végétaux méditerranéens

Echantillons	DTG	EXO/MS	Cellulose
	% min ⁻¹	%	%/MS
Fleurs de Mimosa	1,12	62,3	11,9
Feuilles de Mimosa	1,28	64,4	12,9
Rameaux de Mimosa	1,46	67,4	21,8
Feuilles de Chêne kermès	1,56	67,9	17,9
Rameaux de Chêne kermès	1,89	72,2	24,9
Feuilles de Romarin	1,22	64,4	15,3
Rameaux de Romarin	2,00	73,9	39,2
Feuilles de Thym	1,30	70,3	23,4
Rameaux de Thym	1,97	74,9	32,8

Lors d'une recherche de corrélation entre les paramètres de l'analyse thermique et la composition chimique, nous avons remarqué que la meilleure corrélation était observée entre, d'une part la vitesse de décomposition (DTG en % min⁻¹) vers 300°C et, d'autre part la teneur en cellulose exprimée par rapport à la matière sèche. Ainsi une simple détermination de cette vitesse de décomposition, grâce à l'ATD-ATG, permettrait une évaluation semi-quantitative de la cellulose présente dans l'échantillon de végétal et donc de la facilité à l'inflammation [1].

Pour les végétaux présentés dans ce travail, nous obtenons une corrélation, pour 31 échantillons étudiés, entre la DTG (Y) et la cellulose (X) avec l'équation de la droite de régression:

$$Y = 2,920 \cdot 10^{-2} \cdot X + 0,9314$$

avec $r=0,6708$; $p<0,001$ → corrélation très hautement significative.

Evolution de l'Argéras au cours d'une année

Nous avons réalisé les prélèvements d'échantillons de Mars 1995 à Février 1996 sur le même pieds d'Argéras: Printemps 27.03.95; Eté 31.08.95; Automne 06.11.95 et 18.12.95; hiver 10.02.96. L'échantillon a été chaque fois, analysé selon la procédure décrite plus haut.

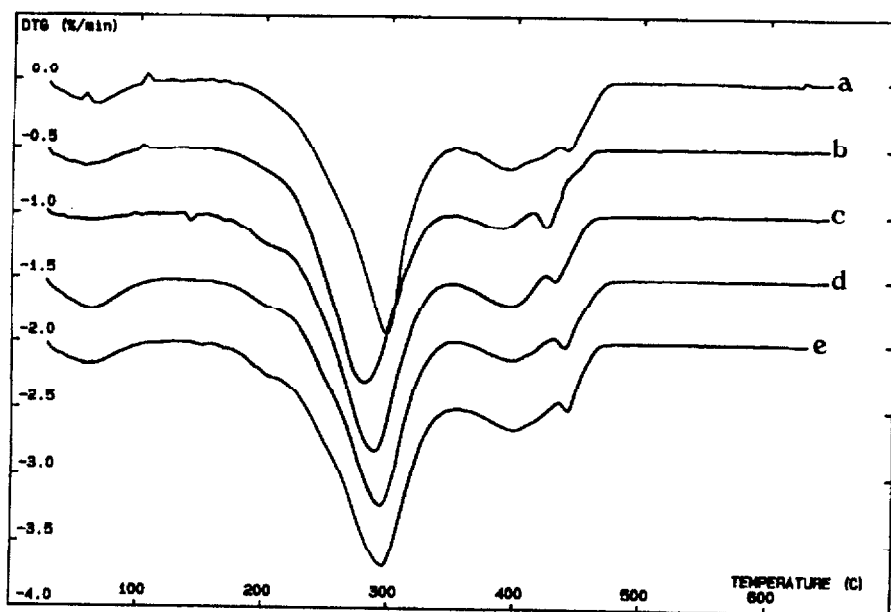


Fig. 9 Courbes DTG de poudres d'épines d'Argéras (a=27.03.95; b=31.08.95; c=06.11.95; d=18.12.95; e=10.02.96), (PE=25 mg)

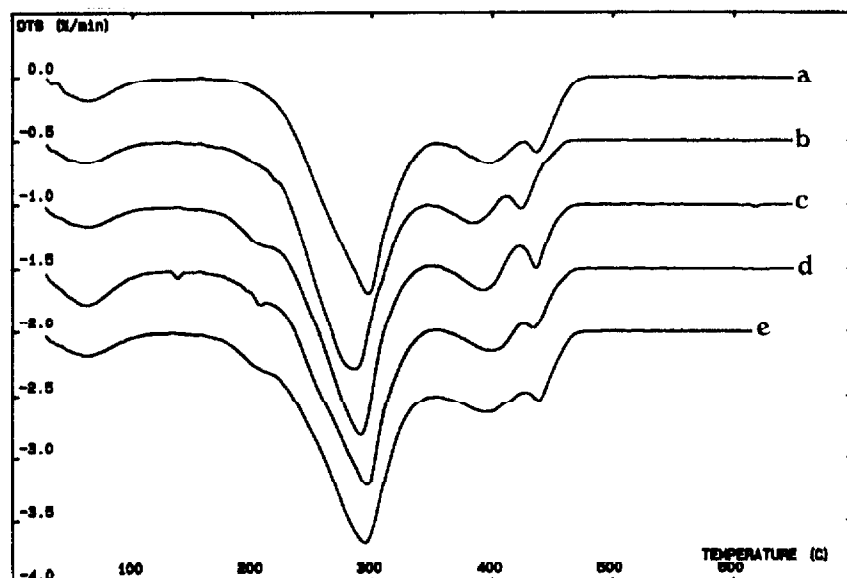


Fig. 10 Courbes DTG de poudres de rameaux d'Argéras (a=27.03.95; b=31.08.95; c=06.11.95; d=18.12.95; e=10.02.96); (PE=25 mg)

Les épines et les rameaux présentent des courbes d'analyse thermique, semblables quelle que soit la date de la cueillette.

A titre d'exemple nous présenterons, pour chacun des échantillons, uniquement les courbes DTG en fonction de la température (figure 9 épines, figure 10 rameaux).

Par contre nous constatons de légères différences dans la composition chimique. Nous ne présenterons que les résultats concernant la cellulose et la lignine (Tableau 3).

Au printemps, la cellulose est au minimum dans les épines et les rameaux d'Argéras, alors que la lignine est au maximum. Par contre, pendant la période

Tableau 3 Analyse chimique de l'Argéras

Echantillons	Cellulose en %/MS		Lignine en %/MS	
	Epines	Rameaux	Epines	Rameaux
Printemps; 27.03.95	31,6	32,2	31,4	32,2
Eté; 31.08.95	38,8	34,7	25,6	25,2
Automne, 06.11.95	39,1	36,6	26,2	23,6
Automne; 18.12.95	40,1	36,8	24,8	22,7
Hiver; 10.02.96	36,5	36,3	24,7	22,2

froide (décembre) la cellulose, qui apparaît pendant la période de croissance végétale, est au maximum dans les épines et les rameaux, alors que la lignine est au minimum (entre décembre et février).

Ce constat paraissait prévisible car l'analyse thermique ne permettait pas une différenciation aussi nette entre les différents échantillons. La reproductibilité des dosages chimiques de la cellulose et de la lignine est inférieure à 2% dans nos conditions de travail.

Conclusion

L'étude comparative thermique et chimique a été réalisée sur cinq végétaux méditerranéens: Argéras, Chêne kermès, Mimosa, Romarin, Thym.

Le mode de dessiccation des plantes fraîches (étuve à 110°C, ou à 60°C, et lyophilisation) ne semble pas entraîner une différenciation tant en Analyse Thermique, qu'en Analyse Chimique. Ainsi le choix de 110°C pour la dessiccation sera plus facile et plus rapide à mettre en œuvre.

A partir des différents lots de ces végétaux étudiés, on confirme la corrélation entre la vitesse de décomposition vers 300°C et la teneur en cellulose.

Enfin, si l'analyse thermique est une technique relativement aisée à mettre en œuvre pour l'étude du comportement à la chaleur des végétaux, il n'en demeure pas moins que l'analyse chimique reste néanmoins une méthode plus précise quant à l'étude de l'évolution annuelle du végétal.

* * *

Remerciements à Mesdames A. CRESTIN, M.F. VERGNES et P. MONINO pour leur collaboration technique, ainsi qu'à Monsieur G. BOUDON pour la lyophilisation.

Bibliographie

- 1 J. Kaloustian, A.M. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, 50 (1997) 795.
- 2 C. Mallet, *Ulex parviflorus*: dosage de ses constituants et comportement thermique, Rapport de stage M.S.T. Méthodes et Valorisation de la Chimie Fine, Marseille 1996.
- 3 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, 46 (1996) 1349.
- 4 T. Vo Hong Khanh, Etudes biologiques des lectines d'*Ulex parviflorus* Pourr., Thèse es Sciences Pharmaceutiques, Montpellier, 1974.
- 5 C. Ballini, Contribution à l'étude écologique des groupements à *Ulex parviflorus* Pourr. en Provence calcaire: régénération, structure, productivité et dynamique des bioéléments. Thèse de l'Université d'Aix-Marseille I, 1993.
- 6 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, 46 (1996) 91.