

Spectroscopie proche infrarouge « low-cost » et analyses de données multivariées pour prédire le taux de rétention des produits de préservation du bois

RUBINI Morandise¹, DULUCQ Pauline¹, CHARRIER Bertrand¹

¹ CNRS / Université de Pau & des Pays de l'Adour, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux - Xylomat, UMR5254, 40004, Mont de Marsan, France

morandise.rubini@univ-pau.fr

Mots clés : taux de rétention ; préservation du bois ; pin maritime ; proche infrarouge ; chimiométrie

Contexte et objectifs

La caractérisation rapide des produits de préservation du bois est un enjeu industriel important. La spectroscopie proche infrarouge pourrait être un outil de mesure performant permettant d'identifier les produits biocides dans le bois.

Le but de ce travail est de démontrer qu'un spectromètre proche infrarouge « low-cost » (*SCiO*, Consumer Physics), couplé avec de l'analyse de données multivariées, peut être utilisé pour quantifier le taux de rétention des produits de préservation dans le bois. Ce spectromètre présente l'avantage d'être portable, facile à utiliser, et de faire des mesures de manière rapide et non destructive.

Cinq produits de préservation du bois ont été étudiés. Différents modèles d'étalonnage ont été créés en utilisant la régression des moindres carrés partiels (PLS). On montre que ces modèles peuvent être utilisés pour quantifier les taux de rétention des produits de préservation du bois.

Matériels et méthodes

Imprégnation du bois

Les imprégnations sont réalisées avec 5 produits de préservation différents (Tab. 1) à 5 concentrations différentes (10, 30, 50, 70, 100 %). Au final, 26 plaquettes de bois sont utilisées pour chaque concentration, ce qui fait un total de 130 plaquettes par produits de préservation.

Tab. 1 : Caractéristiques des produits de préservation du bois utilisées.

Produits de préservation	Nom dans ce résumé	Molécules actives dans le produit de préservation
Produits commerciaux « professionnels »	GRI	3,38 % de propiconazole, et 1,25 % de perméthrine
	MAR	16,3 % de carbonate de cuivre, 3,5 % de bis-(N-Cyclohexyldiazeniumdioxy)-cuivre, et 5,0 % d'acide borique
	VER	
Produits commerciaux « grand public »	3V3	0,645 % perméthrine
	XYL	0,1 % cyperméthrine, 0,15 % propiconazole, 0,05 % tébuconazole, et 0,05 % IPBC

Des planches de bois de pin maritime (*Pinus Pinaster*) non traitées, et principalement constituées d'aubier ont été gracieusement fournis par la Scierie Labadie (Roquefort, France).

Les planches de bois ont été découpées, à l'aide d'une scie circulaire, en plaquettes de dimensions ~ 50 mm x ~ 25 mm x ~ 8 mm (L x l x h).

Les imprégnations sont réalisées selon la norme NF EN 350 (2016) avec quelques modifications pour faciliter la mise en œuvre des expériences en laboratoire.

Spectroscopie proche infrarouge et analyse de données spectrales

Toutes les plaquettes de bois ont été scannées en utilisant un spectromètre portable (SCiO, Consumer Physics). La gamme spectrale d'acquisition est comprise entre 740 et 1070 nm. Les spectres sont acquis en réflexion diffuse. Pour chaque échantillon, six spectres sont acquis sur chacune des deux faces radiales, puis, une médiane est calculée sur ces douze spectres pour avoir un spectre représentatif de l'échantillon.

Les données spectrales sont prétraitées pour mettre en évidence des informations « cachées » et corriger les effets de la diffusion de la lumière. Différents algorithmes de prétraitement (*Preprocessing*) ont été utilisés. Les prétraitements sont retenus sur la base des performances pour l'étalonnage du modèle.

Une autre étape importante dans la création d'un modèle est le partitionnement du jeu de données initial. L'objectif de cette étape est d'obtenir deux jeux de données indépendants : un premier sous-jeu de données qui va permettre d'étalonner le modèle (calibration), puis, un second sous-jeu de données qui va permettre de valider les performances du modèle sur des données non-connues par le modèle (validation). Pour ce faire, l'algorithme Duplex est utilisé : 70 % des données sont placées dans le sous-jeu de calibration ; 30 % des données sont placées dans le sous-jeu de validation.

Une régression des moindres carrés partiels (PLS) a par la suite été appliquée sur les spectres prétraités du sous-jeu de calibration. La validation croisée (15 blocs) du modèle a permis de sélectionner un nombre optimal de variables latentes (LVs) en se basant sur l'erreur quadratique moyenne la plus faible (*RMSECV*). Une fois le modèle développé, les valeurs des taux de rétention sont régressées contre les valeurs prédites par le modèle, les coefficients de détermination (R_{Cal}^2) et les erreurs quadratiques moyennes (*RMSEC*) ont été calculées pour évaluer les performances du modèle sur le sous-jeu de calibration. De même pour le sous-jeu de validation, les valeurs des taux de rétention sont régressées contre les valeurs prédites par le modèle, les coefficients de détermination (R_{Val}^2) et les erreurs quadratiques moyennes (*RMSEP*) ont été calculées pour évaluer les performances du modèle sur des données non-connues par le modèle. De plus, une autre statistique, la RPD, est utilisée pour évaluer la robustesse et la pertinence du modèle pour des applications : $2,5 \leq RPD < 3,0$ indique que le modèle quantitatif fait des prédictions approximatives (*screening*) ; $3,0 \leq RPD < 3,5$ indique de bonnes prédictions quantitatives (*quality control*) ; $3,5 \leq RPD < 4,1$ suggère de très bonnes prédictions quantitatives (*process control*) ; et $RPD \geq 4,1$ indique un excellent modèle prédictif.

Le traitement des données a été réalisé sur Matlab R2019a (Massachusetts, USA).

Résultats et discussion

Description des spectres

La Fig. 1 montre des spectres du bois brut (BRU), et des bois imprégnés avec différents produits d'imprégnation (GRI, MAR, VER, 3V3 et XYL).

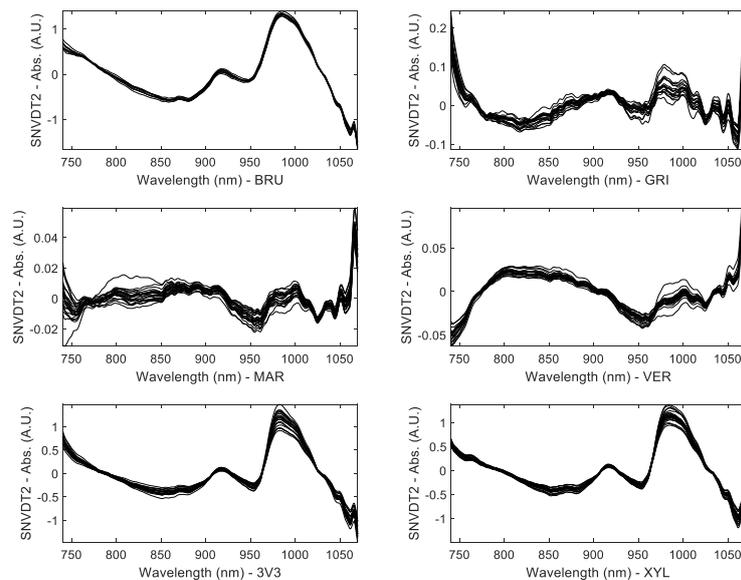


Fig. 1 : Spectres du bois brut (BRU), et des bois imprégnés avec différents produits d'imprégnation (GRI, MAR, VER, 3V3 et XYL). Le prétraitement appliqué sur ces spectres est une combinaison de deux prétraitements « SNV + DT2 ». Ces prétraitements permettent de centrer et normaliser les spectres, en plus de corriger leur ligne de base.

En proche infrarouge, les spectres sont constitués d'une multitude de superpositions de bandes d'absorption (Zahri 2007). Ces bandes proviennent des modes de vibration des liaisons chimiques (harmoniques, combinaisons). Sur les spectres BRU, 3V3 et XYL, des motifs de type méthyl, méthylène sont observables vers 972 nm et 942-955 nm ; vers 969-980 nm, et 985-1006 nm, ce sont des motifs liés à la bande de l'eau (motifs de type alcool). Dans le cas des produits GRI, MAR, VER, les motifs spectraux semblent masqués. En effet, les intensités relatives sont très faibles en comparaison avec les spectres de BRU. Cela semble provenir de la composition des produits de préservations inorganiques (MAR, VER), et de la couleur sombre de ces mêmes produits (GRI, MAR, VER) (Feldhoff et al. 1998, So et al. 2004, Taylor et Lloyd 2007). Des tests statistiques complémentaires confirment cette observation (Résultats en cours de publication).

Performance des modèles

L'étalonnage a été réalisé à l'aide d'un modèle de régression PLS pour les différents produits de préservation du bois (GRI, MAR, VER, 3V3, et XYL). Les statistiques des modèles sont présentées dans le Tab. 2. Dans le Tab. 2, seuls les résultats issus des meilleurs modèles sont présentés :

- Le *Preprocessing* a un effet non négligeable sur les performances des modèles. En effet, différents *Preprocessing* permettent d'optimiser l'étalonnage pour chaque produit de préservation
- Pour chaque produit de préservation, l'étendue des taux de rétention, sélectionnée par l'algorithme Duplex, pour être modélisée (y_X) est très homogène
- Pour chaque produit de préservation, les coefficients de détermination sont assez élevés ($R_X^2 > 0,8$). Cela permet d'observer qu'il y a une bonne adéquation entre les valeurs des taux de rétention observées, et celles prédites par le modèle
- Pour chaque produit de préservation, les erreurs quadratiques moyennes (*RMSEX*) sont relativement faibles en comparaison avec les valeurs modélisées (y_X)

- De plus, les valeurs de R_X^2 et $RMSEX$ sont très homogènes, ce qui permet de savoir que le modèle est assez robuste
- Les valeurs de RPD permettent de connaître la pertinence du modèle pour des applications. On s'aperçoit que plus la concentration en substances actives est élevée, plus le modèle est performant (GRI > 3V3 > MAR > VER > XYL). Et cela, indépendamment de la composition des produits de préservation du bois (organique ou inorganique). Il en découle que certains modèles peuvent être utilisés avec de très bonnes performances quantitatives (pour par exemple, du *process control*)

Tab. 2 : Statistiques des modèles pour l'étalonnage des différents taux de rétention.

	Pre-processing	LVs	y_{cal} (kg/m ³)	y_{val} (kg/m ³)	R_{cal}^2	R_{cv}^2	R_{val}^2	RMSEC (kg/m ³)	RMSECV (kg/m ³)	RMSEP (kg/m ³)	RPD
GRI	SG1	5	1,23 – 19,75	1,25 – 18,95	0,97	0,93	0,96	0,96	1,53	1,06	3,72
MAR	DT2	8	13,75 – 108,75	14,63– 110,44	0,94	0,90	0,94	7,53	10,53	7,51	3,09
VER	SG1	6	13,90 – 73,10	14,53 – 63,74	0,92	0,90	0,92	4,57	6,73	4,63	2,45
3V3	SNV	6	0,16 – 2,44	0,15 – 2,20	0,80	0,91	0,84	0,29	0,19	0,26	3,39
XYL	SG1	7	0,08 – 1,05	0,08 – 1,10	0,91	0,74	0,90	0,10	0,17	0,10	1,97

Preprocessing indique le prétraitement qui a été appliqué aux spectres pour un produit de préservation donné ; y_X représente l'étendu des taux de rétention utilisé dans les sous-jeux de calibration et validation ; LVs est le nombre de variables latentes utilisées dans le modèle de régression PLS ; R_X^2 est le coefficient de détermination calculé entre les valeurs des taux de rétention observés et prédites par le modèle ; $RMSEX$ représente les erreurs quadratiques moyennes ; RPD représente la robustesse et la pertinence du modèle

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de montrer le potentiel d'un spectromètre proche infrarouge « low-cost » (*SCiO*, Consumer Physics) pour quantifier les taux de rétention pour des produits de préservation organiques ou inorganiques. Il a été démontré que cet objectif peut être atteint grâce à l'analyse de données multivariées, et que les modèles ont de meilleures performances quand la concentration des substances actives des produits de préservation sont élevées. Ces résultats sont encourageants, et le prochain objectif sera de comparer les performances du *SCiO* avec un appareil de paillasse qui servira de référence.

Références

- Feldhoff R., Huth-Fehre T., Cammann K. (1998) Detection of Inorganic Wood Preservatives on Timber by Near Infrared Spectroscopy, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 6(A), pp. A171–A173. doi: 10.1255/jnirs.189.
- So, C. L. et al. (2004) 'The application of near infrared (NIR) spectroscopy to inorganic preservative-treated wood', *Wood and Fiber Science*, 36(3), pp. 329–336.
- Taylor A., Lloyd J. (2007) Potential of near infrared spectroscopy to quantify boron concentration in treated wood, *Forest Products Journal*, 57(1–2), pp. 116–117.
- Zahri S. (2007) Analyse quantitative et qualitative des substances chimiques responsables des durabilités naturelle et conférée des bois de chêne européen (*Quercus robur* et *Quercus petraea*) et de pin maritime (*Pinus pinaster*) par la spectroscopie dans le proche infrarouge (<http://www.theses.fr/2007PAUU3024>).