

Quantifier les extractibles dans le bois de pin maritime (*P. pinaster*) : utilisation de la relaxométrie, et de l'analyse en composantes indépendantes couplée à la régression linéaire multiple

RUBINI Morandise¹, CHARRIER Bertrand¹

¹University of Pau and the Adour Region, E2S UPPA, CNRS, Institute of Analytical and Physicochemical Sciences for the Environment and Materials (IPREM-UMR 5254), 371 Rue du Ruisseau, 40004, Mont de Marsan, France

morandise.rubini@univ-pau.fr

Mots clefs : Extractibles ; *P. pinaster* ; Méthodes multivariées

Contexte et objectifs

Les teneurs en extractibles sont des paramètres qualité importants du bois. Bien que les extractibles soient des constituants non structuraux, ils influencent la plupart des propriétés du bois : stabilité dimensionnelle, propriétés physiques et mécaniques et dégradation biologique. Les techniques habituelles d'analyse en laboratoire peuvent être fastidieuses or, des méthodes fiables et simples permettent de quantifier les extractibles dans le bois. Ainsi, la spectroscopie proche infrarouge a déjà été étudiée en tant qu'outil rapide, fiable et non destructif pour quantifier les extractibles, et bien d'autres propriétés physico-chimiques du bois [1]. De même, la relaxométrie pourrait être une alternative. En effet, elle a déjà été utilisée pour quantifier les différentes formes d'eau (eau liée et libre) dans le bois. De plus, les travaux de Nicole LABBE ont montré que la relaxométrie permet de quantifier les extractibles dans le bois. L'approche univariée, et les résultats de ses travaux indiquent qu'il est possible de discriminer l'eau liée et libre dans le bois, en plus des extractibles [2 – 4].

Afin d'étudier l'intérêt de la relaxométrie sur la mesure des composés extractibles, nous avons réalisé, un plan d'expériences (plan de mélanges centrés) pour générer des échantillons, et utilisé une méthode multivariée (Analyse en Composantes Indépendantes couplée à la régression linéaire multiple) afin de créer des modèles mathématiques de quantification de l'eau, et des extractibles (essence de térébenthine et colophane) dans le bois.

Matériels et méthodes

Des échantillons à base de poudre de pin maritime ont été préparés en laboratoire à partir des propositions de mélanges générées par un plan de mélanges centrés (*Simplex-centroid designs*). Cette approche permet de générer des échantillons avec différents niveaux de concentration pour les constituants d'intérêts (eau, essence de térébenthine, colophane). Ainsi, 16 échantillons sont préparés (Voir Tab. 1). Chaque échantillon est constitué d'une proportion de bois fixe (60 %) et de différentes proportions d'eau distillée, d'essence de térébenthine et de colophane. Les échantillons du plan d'expériences sont réalisés en triplicat, et dans des conditions de reproductibilité. En plus des échantillons créés avec le plan de mélanges centrés, des échantillons additionnels, qui contenaient, aux mêmes niveaux, uniquement de l'eau, ou de l'essence de térébenthine, ou de la colophane ont été préparés.

En ce qui concerne les constituants, l'essence de térébenthine, et la colophane sont issues de la résine de pin maritime ; et, pour le bois, de l'aubier de pin maritime (*P. pinaster*) a été soigneusement sélectionné, avant d'être broyé. La poudre de bois a été séchée dans une étuve à 103°C pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau libre et liée. Par la suite, la poudre de bois a été placée dans un dessiccateur, avant la préparation des échantillons. Une balance de

précision (Precisa XT 120A, France) a été utilisée pour peser tous les constituants (bois, eau, essence de térébenthine, colophane).

Pour la relaxométrie, l'appareil utilisé est le DIASPEC (ARTEC System, France) qui est équipé d'un aimant permanent néodyme-fer-bore (intensité de champ de 0,44 Tesla, équiv. 20 MHz en proton) maintenu à 28 °C. L'aimant correspond à un cylindre, d'axe perpendiculaire au champ, d'un diamètre de 18 mm et d'une hauteur de 20 mm. Les courbes de décroissance ont été obtenues par la séquence d'impulsions Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Pour la séquence d'impulsions CPMG, les temps des impulsions $\pi/2$ et π étaient respectivement de 5,6 et 10,8 μ s, 1000 échos (τ) de 1000 secondes ont été utilisés, et enfin, une accumulation de 32 scans a permis d'améliorer le rapport signal sur bruit. L'analyse des échantillons a été effectuée à température ambiante. Des tubes à essai (\varnothing externe : ~ 20 mm) contenant les échantillons ont été insérés dans l'aimant sans autre traitement.

Pour l'analyse de données, l'analyse en composantes indépendantes (ICA) a été utilisée. C'est une technique où les données sont transformées linéairement en composantes qui sont au maximum indépendantes les unes des autres. Cela peut être déduit de la non-gaussianité, c'est pour cela que l'algorithme *Joint Approximation Diagonalization of Eigen-matrices* a été utilisé.

Tab. 1 : Résultats du plan de mélanges centrés

	Bois (%)	Eau (%)	Essence de térébenthine (%)	Colophane (%)	Total (%)
	60,0	33,2	6,8	0,0	100
	60,0	33,2	6,8	0,0	100
	60,0	36,0	0,0	4,0	100
	60,0	36,0	0,0	4,0	100
	60,0	24,2	10,0	5,8	100
	60,0	29,2	3,3	7,5	100
	60,0	17,8	10,0	12,2	100
	60,0	25,7	0,0	14,3	100
	60,0	18,9	4,1	17,0	100
	60,0	18,9	4,1	17,0	100
	60,0	18,9	4,1	17,0	100
	60,0	8,8	10,0	21,2	100
	60,0	16,0	0,0	24,0	100
	60,0	10,0	0,0	30,0	100
	60,0	1,5	8,5	30,0	100
	60,0	1,5	8,5	30,0	100
MIN	60,0	1,5	0,0	0,0	
MAX	60,0	36,0	10,0	30,0	

Résultats et discussion

Quelques courbes de relaxation des échantillons sont présentées dans la Fig. 1. L'amplitude, la caractéristique principale de ces courbes est différente : celle de l'essence de térébenthine est beaucoup plus importante comparée à celle de l'eau.

La méthode ICA_by_Blocks a été utilisée pour estimer le nombre optimal de variables latentes (Composantes Indépendantes = ICs). Le résultat est présenté dans la Fig. 1. Avec les 2 blocs choisis, la méthode ICA_by_Blocks fonctionne comme suit : (1) répartition des n individus de $X(n, p)$ en $B = 2$ blocs représentatifs de $X(B_1(n/2, p), \text{ et } B_2(n/2, p))$; (2) pour

chaque bloc, F_{max} modèles mathématiques sont calculés avec $nF = 1, 2, 3, \dots, F_{max}$ ICs ; (3) calcul des corrélations entre les ICs extraites ; (4) le modèle donnant le plus grand nombre d'ICs corrélées indique le nombre optimal d'ICs.

Avec ces données, 2 composantes indépendantes sont retenues (Voir Fig. 1). Cela suggère qu'il existe deux types de signaux à l'intérieur des données. En accord avec le principe de la relaxométrie, l'allure des deux ICs étaient celles d'exponentielles décroissantes (données non montrées).

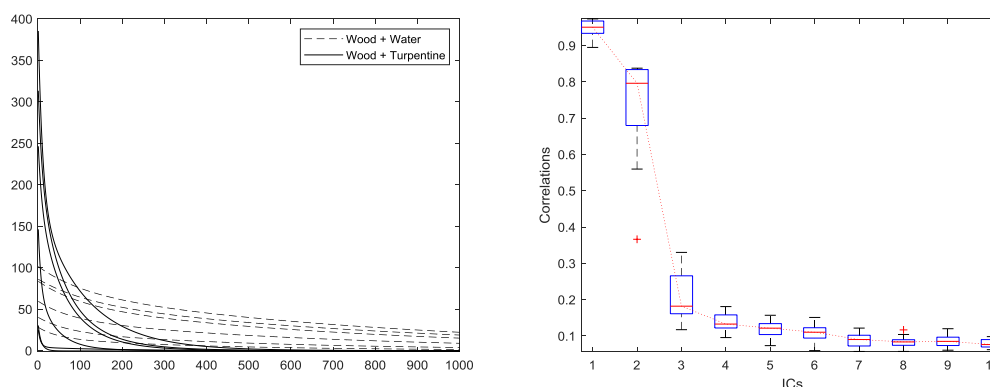


Fig. 1 : (à gauche) Sélection de quelques données de relaxométrie (en abscisse, les 1000 variables correspondent à 400 ms de temps de relaxométrie) ; (à droite) Résultats de ICA_by_blocks pour sélectionner le nombre optimal de composantes indépendantes

Pour l'analyse de données, les scores associés aux deux ICs ont été combinés pour la régression linéaire multiple (MLR). Les résultats des modèles ICA + MLR sont présentés dans le Tab. 2. Dans les cas de l'eau, et de l'essence de térébenthine, les statistiques des modèles sont excellentes, les coefficients de détermination sont très élevés, et les erreurs sont relativement faibles par rapport aux valeurs modélisées. Dans le cas de la colophane, le modèle ICA + MLR n'est pas un succès. Cela pourrait s'expliquer par le fonctionnement du relaxomètre.

Tab. 2 : Résultats des modèles mathématiques ICA + MLR

	Cross-Validation			Validation		
	Nombre d'échantillon	R_{CV}^2	Standard-Error (%)	Nombre d'échantillon	R_{Val}^2	Standard-Error (%)
Eau	64	0,99	0,28	32	0,99	0,28
Essence de térébenthine	44	0,99	0,30	22	0,99	0,33
Colophane	56	0,18	14,71	28	0,44	14,76

Conclusion et perspectives

Sur la base des résultats obtenus, l'utilisation du modèle ICA + MLR dans l'analyse des courbes de relaxation serait une bonne méthodologie pour quantifier de manière fiable et rapide l'eau, et l'essence de térébenthine dans le bois.

L'approche présentée est « théorique », la prochaine étape sera de mettre en place des expériences complémentaires en laboratoire sur des échantillons réels afin de confirmer cette approche.

Références

[1] Rubini, M., Feuillerat, L., Cabaret, T., Leroyer, L., Leneveu, L., & Charrier, B. (2021). Comparison of the performances of handheld and benchtop near infrared spectrometers:

Application on the quantification of chemical components in maritime pine (*Pinus Pinaster*) resin. *Talanta*, 221. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121454>

[2] Labbé, N. (2002) 'Mise au point d'une nouvelle méthode de dosage de l'eau dans le bois et caractérisation des composés organiques du pin maritime par résonance magnétique nucléaire domaine temps', p. 233.

[3] Labbé, N. et al. (2002) 'Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field ¹H NMR', *Holzforschung*, 56(1), pp. 25–31. doi: 10.1515/HF.2002.005.

[4] Labbé, N. et al. (2006) 'Time-domain ¹H NMR characterization of the liquid phase in greenwood', *Holzforschung*, 60(3), pp. 265–270. doi: 10.1515/HF.2006.043.