



## Rapport de stage

### **Nouvelle approche de l'utilisation de la spectroscopie infrarouge comme nouvel indicateur de qualité du caoutchouc naturel.**

Maitre de stage : Jérôme Sainte-Beuve

Elève stagiaire : Charlotte Martin

Dates : Du 31/01/11 au 25/02/11

CIRAD-DIST  
Unité bibliothèque  
Lavalette

Soutenu le 25 février 2011



## Remerciements

Je remercie chaleureusement toute l'équipe de l'UMR IATE La Gaillarde pour son accueil et tout particulièrement Jérôme Sainte-Beuve pour m'avoir ouvert les portes de son équipe de recherche. Un grand merci à Karim Chelbi pour m'avoir accompagné dans mes expériences et à toute l'équipe de thésards pour leur aide et leur bonne humeur.

Je remercie également M. Collet de l'UMR IAM de l'université Montpellier pour m'avoir permis de manipuler dans ses laboratoires sur IR-ATR et pour le temps qu'il m'a consacré. Ma reconnaissance va également à M. Davrieux de l'UMR QUALISUD Lavalette pour les nombreuses informations qu'il m'a fournies et pour m'avoir permis de manipuler sur NIRS et à M. Flori de l'UPR Génétique Palmier pour son aide précieuse en statistique.

Pour finir je remercie aussi Mme. Fontez de l'UMR CNRS IMEP pour m'avoir aidé à traiter les données statistiques obtenues.

# Sommaire

<b>Remerciements .....</b>	<b>2</b>
<b>Introduction et état de l'art .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Etude de l'homogénéité intra-échantillon par IR-ATR.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Etude spectroscopique du caoutchouc : description de la méthode et spectre obtenu.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.1 Principe de fonctionnement de la spectroscopie IRTF en mode ATR .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.2. Signaux caractéristiques d'un spectre de caoutchouc en IR-ATR. ....</b>	<b>8</b>
<b>1.2. Etude de la répétabilité du système de mesures par IR-ATR. ....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.1. Matériel et protocole mis en œuvre. ....</b>	<b>8</b>
<b>1 .2.1.1. Matériel utilisé. ....</b>	<b>8</b>
<b>1.2 .1.2.Protocole mis en œuvre. ....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.2. Les résultats bruts et les traitements statistiques utilisés. ....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.2.1. Résultats bruts. ....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.2.2. Traitement statistique des résultats bruts obtenus. ....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.3. Interprétation des résultats bruts. ....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.3.1. Résultats obtenus .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2 .3.2. Interprétation des résultats. ....</b>	<b>10</b>
<b>2. Utilisation de l'IR-ATR comme outil de discrimination du caoutchouc de différents clones et issus de différents process.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1. De la pertinence de l'emploi de l'IR-ATR pour l'étude interclonale. ....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.1. Matériel et protocole mis en œuvre.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.2. Les résultats bruts et les traitements statistiques utilisés sur le spectre d'exclusion. ....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 .2.1. Interprétation des résultats bruts par ANOVA. ....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 .2.1.1. Résultats du test obtenu.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 .2.1.2. Interprétation des résultats. ....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2 .2. Interprétation des résultats bruts par ACP sous R.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2 .2. 1. Résultats du test obtenu.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2 .2. 2. Interprétation des résultats. ....</b>	<b>14</b>
<b>2 .1.3 Analyse multivariée sur différents domaines d'étude. ....</b>	<b>14</b>

2.1.3.1. Résultats obtenus par ANOVA.....	14
2.1.3.2. Résultats obtenus par ACP.....	16
2.1.3.3. Interprétation des résultats obtenus par ACP. ....	18
2.1.4 Conclusion pour l'étude interclonale.....	18
2.2. De la pertinence de l'emploi de l'IR-ATR pour l'étude interprocess. ....	19
2.2.1. Protocole et traitements statistiques utilisés. ....	19
2.2.2. Résultats des tests obtenus.....	19
2.2.2.1. Résultats de l'ANOVA.....	19
2.2.2.2. Résultats de l'ACP. ....	20
2.2.3. Interprétation des résultats.....	20
2.2.4. Conclusion pour l'étude interprocess. ....	21
2.3. Conclusion sur l'utilisation pertinente de l'IR-ATR comme outil de discrimination. ....	21
3. L'IR-ATR, un outil de mesure discriminant : applications et limites. ....	21
3.1. Une étude nécessairement localisée sur un intervalle de mesure. ....	21
3.1.1. Le principe : étude du diagramme de distribution des variances.....	21
3.1.2. Les résultats obtenus.....	22
3.1.3. Conclusion : détermination d'une zone de mesure pertinente.....	22
3.2. Application en mesure routine : détermination du nombre de prise de mesure par DOE pour une vision globale de l'échantillon. ....	23
3.2.1. Le principe : application de DOE sous JMP. ....	23
3.2.2. Résultats et analyse.....	23
3.3. L'IR NIRS : outil supplémentaire ou alternative à l'IR-ATR ? ....	23
3.3.1. La NIRS : généralités. ....	23
3.3.2. Protocole expérimental suivi et résultats. ....	24
3.3.2.1. Etude de l'homogénéité intra-échantillon.....	24
3.3.2.2. Etude de l'homogénéité inter-clones. ....	25
3.3.3. Conclusion sur l'utilisation de la NIRS comme outil de discrimination ....	28
Conclusion .....	29
Bibliographie .....	30
Annexes.....	31

## Introduction et état de l'art

Le caoutchouc naturel est un polyisoprène issu de la coagulation du latex produit par l'hévéa. Utilisé à près de 75% par l'industrie automobile, il est acheté conditionné par les industriels de la seconde transformation. (Cf. *Annexe 1*) C'est en usine de première transformation qu'a lieu le passage du stade latex au stade caoutchouc selon différents process et sur des latex issus de différents clones d'hévéa. La classification des différents caoutchoucs vendus sur le marché est régie par des normes internationales dont la norme ISO2000. (Cf. *Annexe 2*) Présentant 8 classes de caoutchouc évaluées selon 6 à 8 critères (taux de cendre, plasticité ...), cette norme constitue un moyen de communication commun entre producteurs et acheteurs de caoutchouc. Inchangée depuis près de 60 ans, une remise en cause progressive de cette norme apparaît depuis quelques années, dressant le bilan de critères de qualité communs mais non pertinents et ne répondant plus aux exigences des industriels. Les défaillances de la classification actuelle poussent industriels et laboratoires de recherche publics et privés à trouver de nouveaux indicateurs de qualité, à la fois fiables, mesurables à l'usine de première transformation et répondant au plus juste à la demande de l'aval. La spectroscopie par infrarouge (IR) constitue une des pistes de recherche envisagée. Dans cette optique, l'étude suivante propose un diagnostic de sa pertinence d'utilisation comme outil de discrimination et de ses possibles applications futures en mesures de routine.

A ce jour, la plupart des travaux scientifiques menés utilisent la technique de l'IR non pas comme moyen de discrimination des caoutchoucs entre eux mais souvent comme un moyen de mesure des modifications moléculaires ayant lieu au sein du matériau au cours de tel ou tel procédé industriel. C'est ainsi un bon outil en ce qui concerne l'étude des impacts des processus industriels (malaxage, addition de noir de carbone...) <sup>1 2</sup> ou naturel (durcissement au stockage) <sup>3</sup>. A ces études se rajoute bien sûr celles concernant l'étude intrinsèque du matériau et l'établissement de corrélations entre ses propriétés rhéologiques et sa structure. Dans ces dernières, l'IR s'est montré de toute première utilité tant pour les études qualitatives (mise en évidence des interactions gel /fraction soluble...<sup>4</sup>) que quantitatives (variation de concentration de composés <sup>2</sup>).

L'infrarouge n'est nullement évoqué comme possible outil de discrimination des différents types de caoutchoucs à l'usine de première transformation ou chez les industriels et ce, qu'il s'agisse de différences clonales ou de process en amont. L'enjeu de cette technique serait de pouvoir, à terme, et sous réserve d'obtention de résultats probants, de pouvoir utiliser l'infrarouge comme technique de routine, fiable et simple d'utilisation. Cette étude s'intéresse à deux méthodes de mesures spectroscopiques à savoir l'IR-ATR et la NIRS et à leurs potentialités d'application en étudiant leur fiabilité (répétabilité des mesures), leur pertinence (discrimination aussi bien interclonale qu'interprocess) mais aussi leur possible mises en application à l'usine par détermination de spectres d'étude optimaux. On s'intéressera aussi au nombre de prises de mesure nécessaires par échantillon. Enfin elle se propose de comparer (avantages /inconvénients) les deux méthodes étudiées.

## **1. Etude de l'homogénéité intra-échantillon par IR-ATR.**

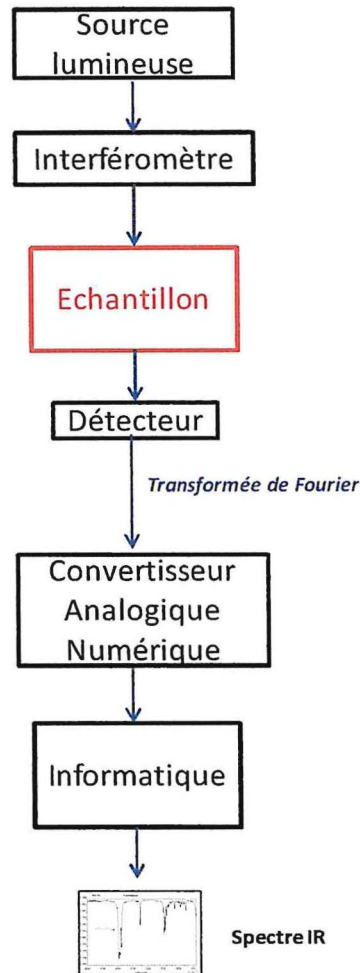
Avant de pouvoir commencer à utiliser une nouvelle méthode de mesure comme outil de discrimination, il est essentiel de s'assurer de la répétabilité des mesures réalisées. Dans ce dossier cela se traduit par une étude préalable de l'homogénéité des échantillons de caoutchouc par comparaison systématique des différents spectres obtenus au sein de ces derniers. On souhaite savoir à l'issue de cette première étude qui-du caoutchouc brut, homogénéisé ou en plaque (Cf. Annexe 3) - présente la plus grande homogénéité. L'étude suivante se fait sur des échantillons de caoutchouc naturel de type TSR 5CV (Constant Viscosity), la constance de la viscosité contribuant à assurer le maintien de certaines propriétés du caoutchouc. La technique de mesure utilisée est celle de l'IRTF en mode ATR décrite en 1.1.1.

### **1.1. Etude spectroscopique du caoutchouc : description de la méthode et spectre obtenu.**

#### **1.1.1 Principe de fonctionnement de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR (Attenuated Total Reflection).<sup>5 6 7</sup>**

L'IRTF repose sur la mesure de l'absorption des rayonnements infrarouges par l'échantillon analysé. Lorsque l'énergie apportée par un faisceau IR est proche de l'énergie de vibration des molécules constituant un matériau, celles-ci peuvent en absorber une partie et modifier leur mode de vibration. Cette absorption d'énergie est caractéristique des groupements fonctionnels contenus dans l'échantillon. La comparaison du spectre d'absorption obtenu avec un spectre témoin (obtenu par un faisceau n'ayant pas traversé l'échantillon) permet de mesurer l'énergie absorbée et d'obtenir un spectre d'absorption propre à chaque matériau. La spectroscopie IR permet ainsi l'identification mais aussi le dosage de ces groupements. L'IRTF intègre à cette technique l'utilisation d'un interféromètre qui permet une vitesse d'acquisition des données plus grande et ceci tout en ayant une plus grande sensibilité par modulation de chaque longueur d'onde du faisceau infrarouge à des fréquences différentes.

A la sortie du détecteur, on obtient un interférogramme qui n'est autre que la somme de toutes les fréquences du rayonnement transmis. L'opération de Fourier permet alors sa résolution sous forme de spectre IR.



**Figure 1 : Principe de fonctionnement de l'IRTF**

Par rapport à une méthode classique de spectroscopie par dispersion, l'IRTF présente l'avantage de fournir des informations rapidement (1s contre 30 min) et ce de manière parfaitement reproductible.

Il existe deux modes d'utilisation de l'IRTF : par transmission/absorption ou par ATR.

L'utilisation du mode ATR est tout particulièrement adaptée aux matériaux dont la densité ne permet pas d'obtenir de rayons transmis avec d'autres méthodes spectroscopiques et présente l'avantage de pouvoir être utilisée sur des matériaux n'ayant été soumis à aucune préparation au préalable.

Cette technique a pour caractéristique d'intégrer un cristal d'indice de réfraction élevé (comme le diamant) sur la trajectoire du rayon incident.

En effet, selon la loi de Descartes, le passage du rayon d'un milieu d'indice de réfraction élevé (le diamant) à un milieu d'indice plus faible (l'échantillon) se traduit par une réflexion totale du rayon à l'interface diamant-échantillon qui se dirige alors vers le détecteur. Cette réflexion se traduit également par la formation d'une onde évanescente qui pénètre dans l'échantillon d'environ 2  $\mu\text{m}$  et atténue l'onde réfléchi dont l'intensité est alors mesurée.

L'IRTF en mode ATR permet l'obtention rapide de spectres allant de 650 à 4000 nm<sup>-1</sup> et peut être utilisée sur des matériaux particulièrement denses, pour lesquels tous les rayons incidents auraient été totalement absorbés par l'échantillon en mode transmission/absorption.

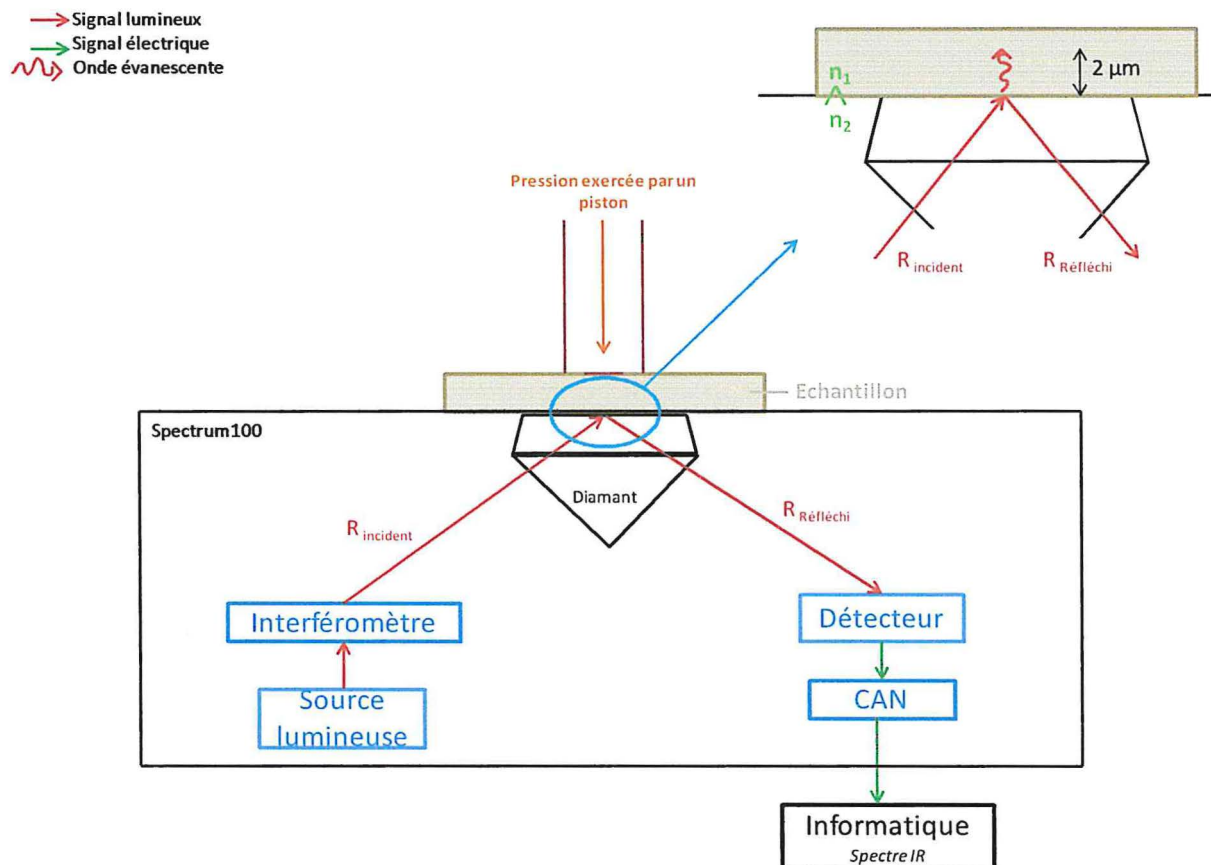


Figure 2: Principe de fonctionnement de l'IRTF en mode ATR

### 1.1.2. Signaux caractéristiques d'un spectre de caoutchouc en IR-ATR.

Le spectre IR du caoutchouc a été établi avec précision par différents travaux en consensus autour d'un certain nombre de grands groupes fonctionnels et dont on a ici réalisé une liste non-exhaustive. A ceux-ci sont ajoutés d'autres groupements fonctionnels moins clairement identifiés ou mesurés de manière isolés en laboratoire (Cf. Annexes 4)

## 1.2. Etude de la répétabilité du système de mesures par IR-ATR.

### 1.2.1. Matériel et protocole mis en œuvre.

#### 1.2.1.1. Matériel utilisé.

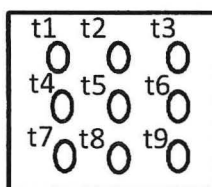
Toute cette étude porte sur plusieurs échantillon de caoutchouc produits par quatre clones d'hévéa et issus d'un même process à savoir TSR 5CV. Toute cette première partie portera sur les caoutchoucs M095, M160, M192 et M180. La description des caoutchoucs utilisés est la suivante :



	Clones			
Grades	PR107	RRIC101	PB217	GT1
TSR 10				I438
Date de fabrication				
Date de réception				08/07/2002
TSR5CV	M160	M191	M180	M095 (CV60)
Date de fabrication	26/10/2006	23/11/2006	20/11/2006	19/10/2005
Date de réception	04/12/2006	04/12/2006	04/12/2006	06/12/2005
USS Feuille				GT-2/010
Date de fabrication				20/05/2004
Date de réception				17/06/2004

*Figure 3: Caoutchoucs utilisés.*

Cette étude porte sur 3 formes différentes pour chacun des clones considérés, soit les formes brute, plaque et homogénéisée. Pour chacune de ces formes on réalise successivement un total de 9 spectres dont la mesure se fait suivant un gabarit de dimensions 8,2 x 6, 8 cm, les points de mesures étant répartis sur 3 lignes parallèles comme présenté en figure 4. Soit  $t_N$  la Nième prise de mesure.



*Figure 4 : Gabarit de prise de mesure.*

Les mesures sont faites sur *Spectrum 100, FT-IR Spectrometer Perkin Elmer* à l'UMR IAM (université Montpellier 2). Le domaine d'étude s'étend de 650 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **1.2 .1.2. Protocole mis en œuvre.**



On positionne successivement les différents échantillons sur la cellule du spectromètre avec application d'une pression par piston pour assurer un contact optimal entre l'échantillon et la cellule de mesure. Les mesures sont faites en mode absorbance pour faciliter le traitement de données ultérieur. Une prise de mesure correspond à un spectre moyen obtenu à partir de 4 spectres mesurés successivement par le spectromètre. Un blanc est réalisé entre prises de mesure et permet l'obtention d'un spectre de référence pour la mesure de l'échantillon suivant.

Les résultats apparaissent sous forme spectrale et on réalise une normalisation des spectres obtenus avec ajustement des lignes de base à 3900  $\text{cm}^{-1}$  (nombre d'onde présentant un minimum d'intensité) et ajustement des pics sur la bande passante située de 1300 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  (bande passante pour

laquelle le pic maximal est enregistré). L'enregistrement des données se fait alors sous forme matricielle, le pas d'enregistrement des longueurs d'onde étant de 1.

### **1.2.2. Les résultats bruts et les traitements statistiques utilisés.**

#### **1.2.2.1. Résultats bruts.**

Les matrices des absorbances mesurées sont rassemblées sous formes de tableaux Excel pour chaque forme de caoutchouc. Les mesures prises correspondent aux individus étudiés et les longueurs d'ondes aux variables de telle sorte que des tableaux à 9 colonnes et 3351 lignes soient obtenus. On peut réaliser la superposition des spectres de chaque individu à partir de ce tableau sur l'intervalle du nombre d'onde étudié. On propose ici l'exemple du caoutchouc m160 en plaque (Cf. Figure 4).

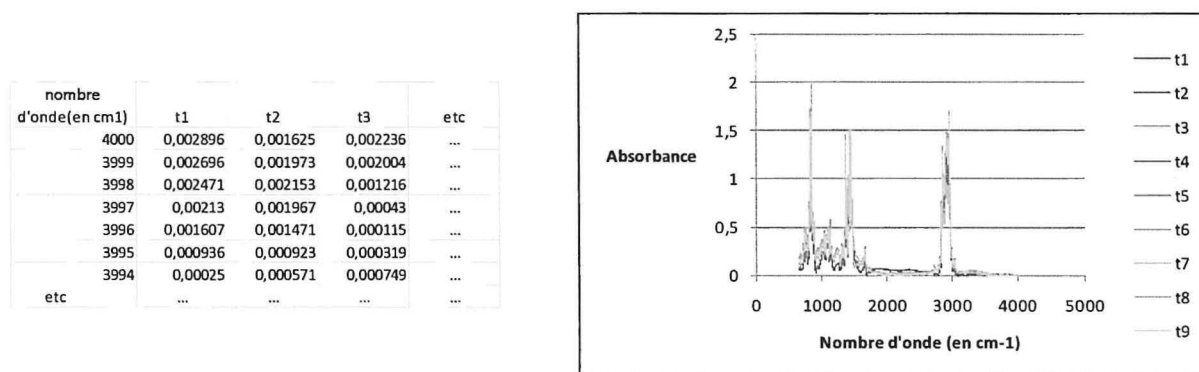


Figure 5: Exemple de résultats obtenus (ici m160 en plaque) (Cf. Annexe 5)

#### **1.2.2.2. Traitement statistique des résultats bruts obtenus.**

Afin d'étudier l'homogénéité des échantillons on choisit d'étudier la moyenne des variances observées pour chaque nombre d'onde sur le modèle d'une étude de la moyenne quadratique des échantillons ou Root Mean Square (RMS). (Cf. Annexe 6) Cette méthode statistique repose sur la mesure des écarts entre les spectres mesurés et le spectre moyen calculé. Elle permet donc de quantifier l'homogénéité des mesures prises au sein d'un échantillon : plus la valeur du RMS est faible plus la répétabilité de la mesure est grande et donc l'échantillon considéré comme homogène.

### **1.2.3. Interprétation des résultats bruts.**

#### **1.2.3.1. Résultats obtenus.**

	brut	homogénéisé	plaque
<b>m095</b>	0,001	0,002	0,0004
<b>m160</b>	0,002	0,0008	0,0005
<b>m180</b>	0,004	0,004	0,0003
<b>m192</b>	0,01	0,004	0,001

Figure 6: Moyenne des variances calculées sur 9 prises d'échantillons pour 3550 nombres d'onde.

#### **1.2.3.2. Interprétation des résultats.**

Cette méthode nous permet de quantifier l'homogénéité des échantillons. On peut ainsi observer que les formes homogénéisées ne sont pas forcément plus homogènes que les formes brutes. Par contre c'est bien le cas pour la forme plaque qui apparaît comme celle la plus homogène de toutes et ce quel que soit le clone considéré.

**Les résultats de cette partie nous amènent à restreindre notre étude à la forme présentant la plus grande homogénéité, soit ici la forme plaque.**

## **2. Utilisation de l'IR-ATR comme outil de discrimination des différents clones et des différents process.**

### **2.1. De la pertinence de l'emploi de l'IR-ATR pour l'étude interclonale.**

#### **2.1.1. Matériel et protocole mis en œuvre.**

On considère dans cette étude les 4 échantillons de caoutchouc désignés en partie 1. Le choix d'un caoutchouc à viscosité constante est fait dans le but de s'affranchir de la variable « âge des caoutchoucs ». Tous les travaux ci-contre sont menés sur du caoutchouc à l'état de plaque, la première partie de cette étude ayant montrée que cette forme garantissait une variabilité intra-échantillon minimale.

On réalise la même étude que celle réalisée précédemment avec 9 spectres par échantillon (suivant le même gabarit qu'en 1) et ceci sur le même spectromètre. La normalisation et l'enregistrement des données se fait selon les mêmes modalités qu'en 1.2.1.2.

#### **2.1.2. Les résultats bruts et les traitements statistiques utilisés sur le domaine d'exclusion.**

Les résultats bruts se présentent sous la même forme que ceux obtenus en 1.2.2.1. On obtient ici un total de 4 tableaux similaires à ceux décrits précédemment. Pour chacun de ces tableaux on calcule un spectre moyen et les 4 spectres moyens obtenus peuvent alors être comparés.

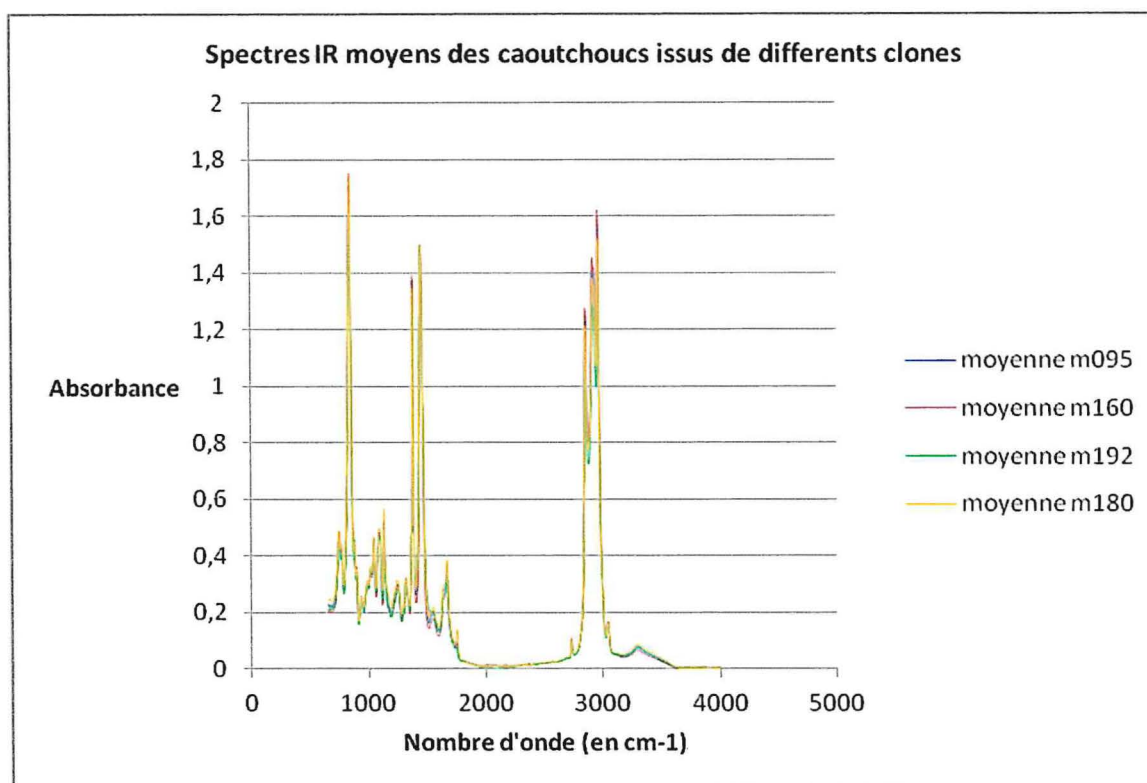


Figure 7 : Spectres moyens des différents caoutchoucs de l'étude interclonale.

L'aspect visuel ne nous permet pas de conclure sur de quelconques différences entre les caoutchoucs issus des différents clones.

### **2.1 .2.1. Interprétation des résultats bruts par ANOVA.**

L'étude sur le spectre tout entier ayant révélé des cas de vraisemblance infinie, on choisit de se focaliser pour toute l'étude suivante sur le spectre défini en partie 3.

Pour chacun des tableaux obtenus, on calcul un spectre moyen correspondant à un clone pour une forme donnée, soit ici la plaque. On peut alors réaliser une ANOVA à plusieurs facteurs (de 2 à 4 suivant le nombre de clones comparés) à données répétées (soient les 3350 nombres d'onde étudiés). Soit  $H_0$  l'hypothèse « Les clones ont des spectres identiques » et  $\alpha=5\%$  le risque d'erreur considéré. Les clones peuvent être considérés comme différents si  $p < 0,05$  (avec un risque d'erreur de 5 %).

#### **2.1 .2.1.1. Résultats du test obtenu.**

Soit  $p$  la probabilité que  $H_0$  soit vraie. Les résultats sont ici présentés pour des comparaisons de population par groupe de 4, 3 ou 2. Le surlignage indique que les groupes comparés sont différents.

Par groupe de 4 :  $p=0,007$

Par groupe de 3 :

	m180/192	m095/160	m160/180	m160/192
m095	0,003		0,01	
m180				0,006
m192		0,35		

Par groupe de 2 :

	m180	m192	m160
m180			
m192	0,002		
m095	0,03	0,14	0,24
m160	0,01	0,98	

#### **2.1 .2.1.2. Interprétation des résultats.**

Les résultats ici obtenus nous permettent d'affirmer qu'il existe bien des différences significatives (avec un risque d'erreur de 5%) entre clones étudiés mais que ces différences ne sont pas identiques entre clones. En effet, deux groupes semblent se démarquer à en juger par les séries de comparaisons par groupes de 3. On peut constater qu'il n'existe pas de différence significative entre les clones m192, m095 et m160 ce qui laisse penser que la proximité entre ces trois clones est forte. Le clone m180 apparaît être plus éloigné de ce groupe de 3 et donc plus différent de ces 3 clones que ces derniers ne le sont entre eux. Enfin on peut aussi quantifier ces différences : le clone 180 est plus différent de m192 qu'il ne l'est de m095 ou de m160.

#### **2.1.2 .2. Interprétation des résultats bruts par ACP sous R.**

On choisit de visualiser la répartition des individus appartenant aux différents clones en maximisant leur dispersion sur un diagramme ACP (Analyse en Composantes Principales). Cette étude statistique est menée sur l'intervalle de nombre d'onde déterminé par l'étude du diagramme des variances proposée en partie 3. Elle compare tous les clones entre eux sous forme de plaque à raison de 9 prises de mesures par échantillon.

##### **2.1.2 .2. 1. Résultats du test obtenu.**

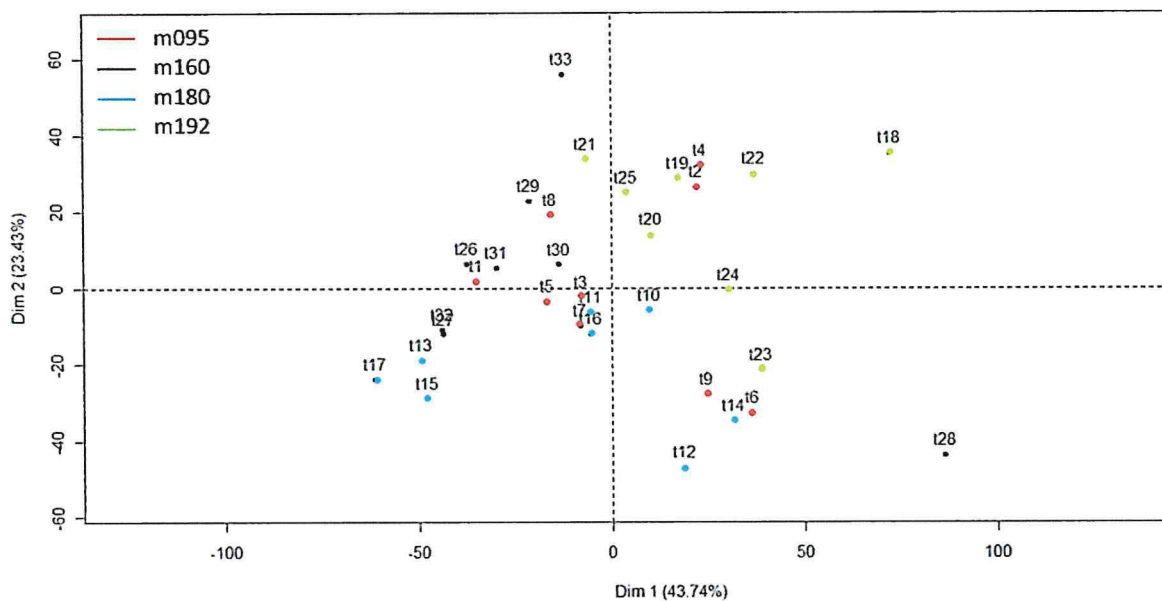


Figure 8 : Diagramme des individus de l'ACP interclonale sur le domaine d'exclusion.

### 2.1.2 .2. 2. Interprétation des résultats.

On peut ici observer les mêmes résultats que ceux obtenus par ANOVA. La dispersion des points sur le plan indique ainsi des différences très fortes entre les caoutchoucs m180 et m192 tandis que m160 et m095 ont des positions plus intermédiaires. Les deux axes de l'ACP représentent 68 % de la dispersion constatée sur l'ensemble des mesures ce qui est satisfaisant.

### 2.1.4 Analyse multivariée sur différents domaines d'étude.

On souhaite s'intéresser plus en détail aux différences entre clones. Pour ce faire on se focalise sur plusieurs fonctions d'intérêt correspondant à des intervalles de nombre d'onde bien précis. Ainsi, on fait une étude statistique sur l'intervalle 1510-1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux fonctions amides, -NH et  $\text{COO}^-$ , à l'intervalle 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux fonctions amides et C=C et enfin à l'intervalle 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la fonction C=O. Nous réalisons la même étude statistique que précédemment avec une ANOVA et une ACP sur les 4 clones précédents sur les trois intervalles ainsi définis.

#### 2.1.4.1. Résultats obtenus par ANOVA.

**Intervalle d'étude : 1510-1600  $\text{cm}^{-1}$  (fonctions amides, -NH et  $\text{COO}^-$ )**

Par groupe de 4 :  $p=0,0005$ .

Par groupe de 3 :

	m180/192	m095/160	m160/180	m160/192
m095	<b>0,15</b>			<b>0,008</b>
m180		<b>0,0004</b>		
m192			<b>0,0002</b>	

Par groupe de 2 :

	m180	m192	m095	m160
m180				
m192	<b>0,1</b>			
m095	<b>0,1</b>	<b>0,90</b>		
m160	<b>0,0002</b>	<b>0,006</b>	<b>0,01</b>	

On se situe ici sur un intervalle proche d'une zone de variance critique. On peut constater qu'alors que les résultats de l'ANOVA par groupe de quatre amènent à la même conclusion que celle menée sur le domaine d'exclusion défini en 3. , ce n'est pas le cas pour les comparaisons faites par groupe de 3 ou de 2. Ainsi la division en deux groupes (m180 isolé du groupe formé par les trois autres clones) précédemment observée n'apparaît plus ici ce qui souligne l'importance de choix de domaines d'étude pertinents sous peine de voir le « bruit de fond » imputable à la variance intra échantillon masquer des différences spectroscopiques réelles.

### **Intervalle d'étude :1600-1700 (fonctions amides et C=C)**

Par groupe de 4 :  $p= 3,3 \times 10^{-6}$ .

Par groupe de 3 :

	m180/192	m095/160	m160/180	m160/192
m095	<b>0,0003</b>			<b>0,003</b>
m180		<b><math>4,6 \times 10^{-6}</math></b>		
m192			<b><math>4,2 \times 10^{-6}</math></b>	

Par groupe de 2 :

	m180	m192	m095	m160
m180				
m192	<b>0,0003</b>			
m095	<b>0,04</b>	<b>0,03</b>		
m160	<b><math>2,9 \times 10^{-6}</math></b>	<b>0,22</b>	<b>0,0008</b>	

Cette ANOVA permet d'observer des différences entre m180 et les autres comme c'est le cas pour le domaine d'exclusion mais aussi entre m095 et deux autres clones. De fortes différences apparaissent donc sur ce pic entre clones étudiés.

### **Intervalle d'étude :1700-1800 (fonction C=O)**

Les résultats obtenus sont les suivants :

Par groupe de 4 :  $p=1,4 \times 10^{-5}$ .

Par groupe de 3 :

	m180/192	m095/160	m160/180	m160/192
m095	4,3x10 <sup>-5</sup>			0,32
m180		2,2 x10 <sup>-5</sup>		
m192			3,3x10 <sup>-5</sup>	

Par groupe de 2 :

	m180	m192	m095	m160
m180				
m192	0,0001			
m095	0,0003	0,17		
m160	7,8 x10 <sup>-5</sup>	0,8	0,2	

Cette étude sur le pic correspondant à la fonction cétone nous amène exactement aux mêmes résultats que ceux obtenus sur le domaine d'exclusion considéré en entier mais avec des différences encore plus marquées entre clones. La distinction m180 /m160 est encore plus importante(7,8 x10<sup>-5</sup>.)

**Bilan** : Différences observées sur les intervalles de nombre d'ondes considérés.

	1510-1600	1600-1700	1700-1800
m180/m192	-	++	++
m180/m160	++	+++	+++
Tous les clones	++	+++	+++

- Pas de différence significative
- ++ Différents
- +++ Très différents

#### **2.1.4.2. Résultats obtenus par ACP.**

On réalise une série d'ACP sur les intervalles définis précédemment ce qui nous permet de quantifier de manière visuelle les différences entre clones.

#### **Intervalle d'étude :1510-1600 cm<sup>-1</sup>**

La réalisation d'une ACP sur l'intervalle 1510-1600 cm<sup>-1</sup> nous amène au diagramme des individus suivant :



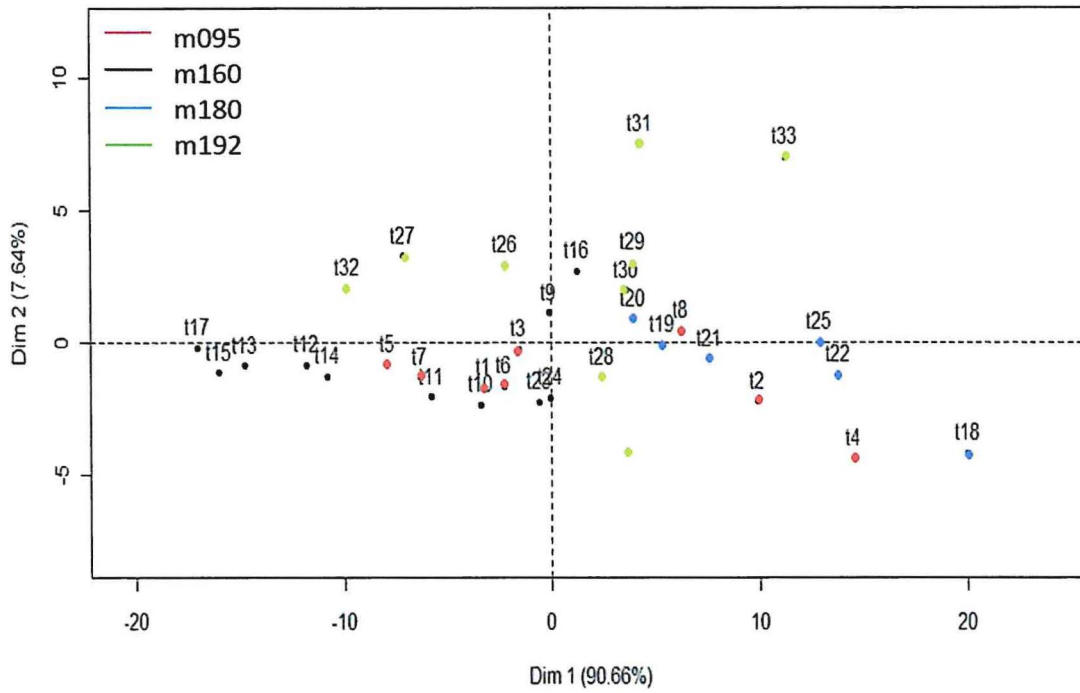


Figure 9 : Diagramme des individus de l'ACP interclonale sur le domaine 1510-1600  $\text{cm}^{-1}$ .

**Intervalle d'étude :1600-1700  $\text{cm}^{-1}$**

La réalisation d'une ACP sur l'intervalle 1600-1700 nous amène au diagramme des individus suivant :

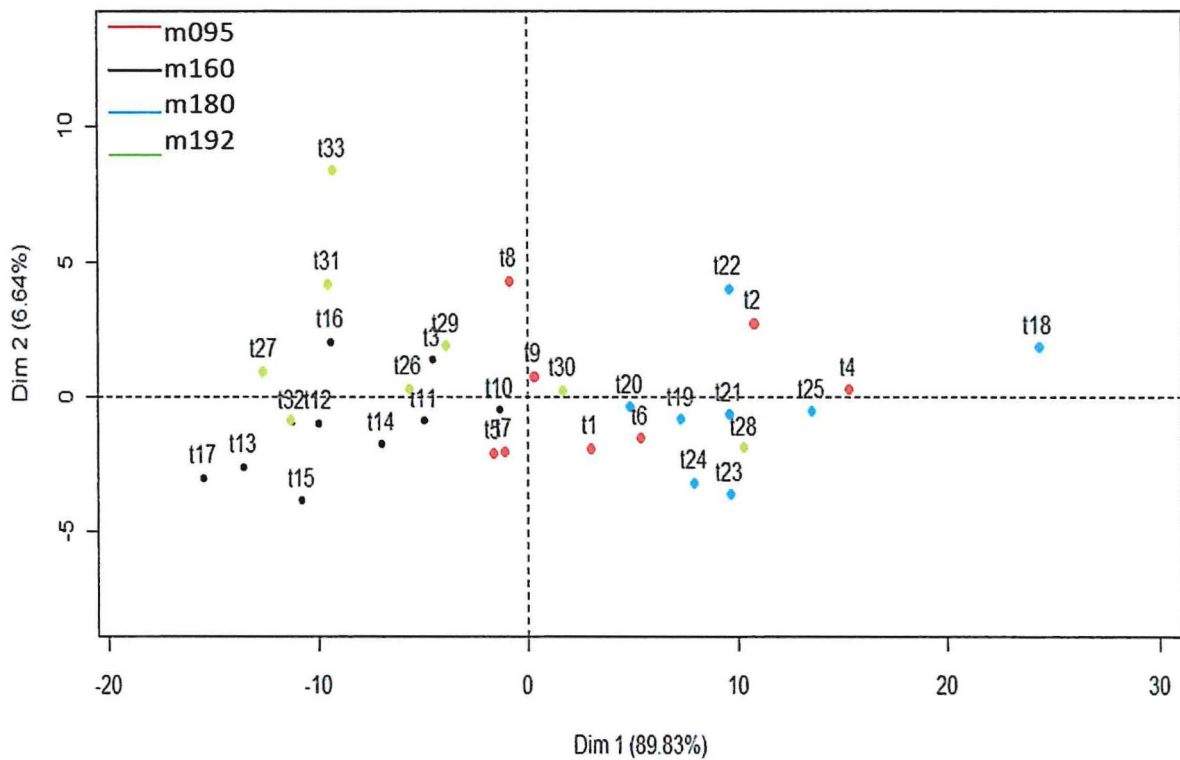
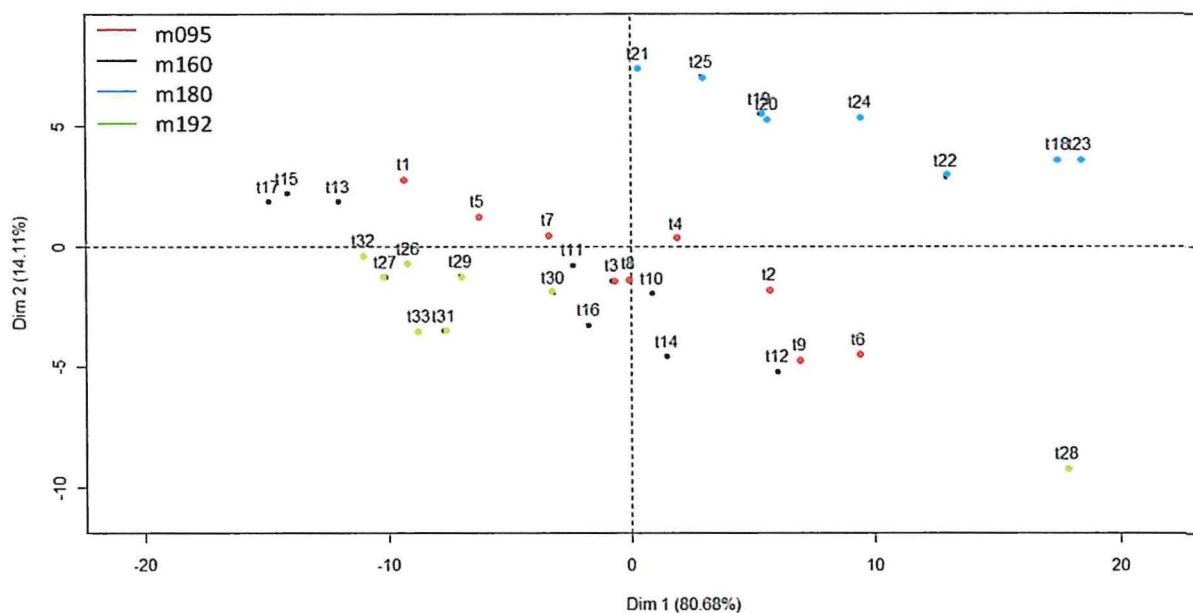


Figure 10 : Diagramme des individus de l'ACP interclonale sur le domaine 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

## Intervalle d'étude :1700-1800 cm<sup>-1</sup>

La réalisation d'une ACP sur l'intervalle 1700-1800 nous amène au diagramme des individus suivant :



*Figure 11 : Diagramme des individus de l'ACP interclonale sur le domaine 1700-1800 cm<sup>-1</sup>.*

### 2.1.4.3. Interprétation des résultats obtenus par ACP.

On peut observer que de 1510 à 1700 cm<sup>-1</sup>, ce sont les clones m180 et m160 qui paraissent les plus éloignés. Par contre, à partir de 1700 cm<sup>-1</sup>, une distinction s'établit clairement entre m180 et les trois autres clones.

### 2.1.4 Conclusion pour l'étude interclonale.

L'utilisation de l'IR-ATR paraît donc bien pertinente pour distinguer les clones de caoutchoucs utilisés. Les différences spectroscopiques observées sur le domaine d'exclusion entre m180 et m192 pourraient se justifier d'un point de vue chimique dans la mesure où bien qu'ayant des taux de protéines très proches, leurs taux de lipides (extraction acétonique) diffèrent totalement.<sup>8</sup> Ce point est de toute première importance en ce qui concerne l'élaboration de latex concentré nécessitant une haute stabilité du latex. Étant donné que la classification actuelle des caoutchoucs n'indique nullement aux industriels de seconde transformation l'identité des clones dont est issue la matière première industrielle utilisée, l'emploi de la spectroscopie comme nouvel indicateur de qualité est une voie d'étude à approfondir.

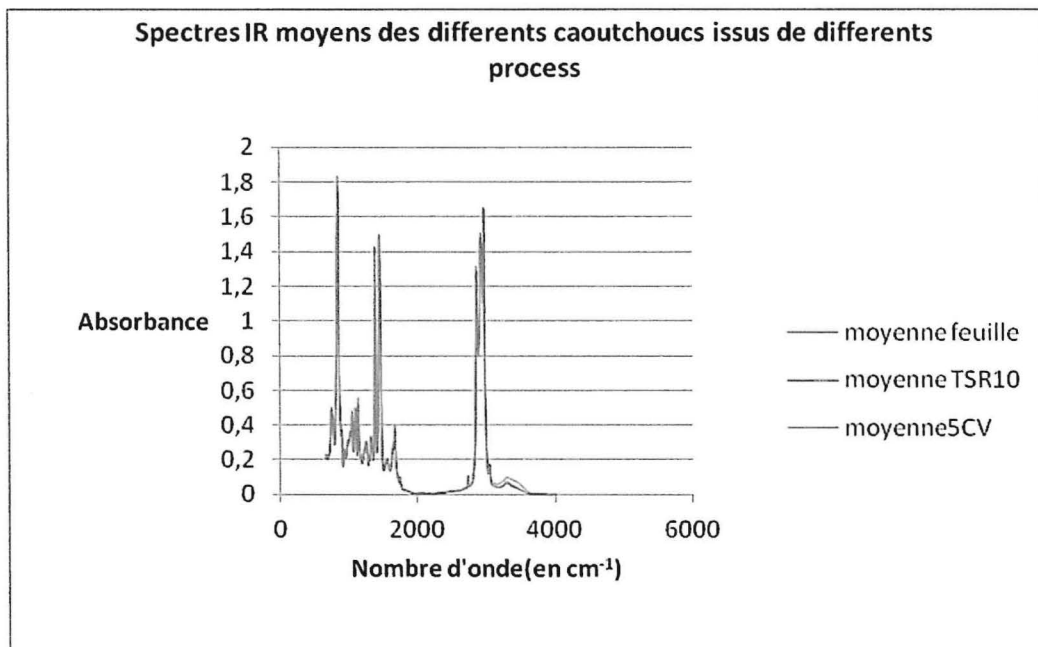
De plus, cette étude fait apparaître le caoutchouc m180 comme un cas à part ce qui avait déjà été évoqué par des travaux antérieurs ayant mis en évidence un comportement rhéologique unique et une composition anormale dans certaines classes de lipides. La spectroscopie permet donc la confirmation de ces résultats et ceci nécessiterait une prospection permettant d'identifier en détail les signaux chimiques impliqués.

Enfin, l'étude de ces quelques intervalles de nombre d'onde indique toute l'importance du choix de l'intervalle d'étude pour tâcher d'identifier l'origine des différences entre clones.

## **2.2. De la pertinence de l'emploi de l'IR-ATR pour l'étude interprocess.**

### **2.2.1. Protocole et traitements statistiques utilisés.**

Une étude similaire est réalisée sur des caoutchoucs issus d'un même clone (GT1), ayant subis 3 process différents (5CV, Feuille et TSR10) et présentés sous la forme de plaque. La représentation graphique des spectres moyens obtenus est présentée ci-contre.



*Figure 12 : Spectre des différents caoutchoucs de l'étude interprocess.*

L'aspect visuel ne nous permet pas de conclure sur de quelconques différences entre les caoutchoucs issus des différents clones.

Comme précédemment on compare ces 3 caoutchoucs par une double étude statistique avec une ANOVA et une ACP dont les résultats sont présentés ci contre.

### **2.2.2. Résultats des tests obtenus.**

#### **2.2.2.1. Résultats de l'ANOVA**

L'étude des spectres est ici envisagée sur un intervalle de nombre d'onde déterminé par l'étude du diagramme des variances proposée en partie 3.

Pour chacun des tableaux obtenus, on calcul un spectre moyen correspondant à un clone pour une forme donnée soit ici la plaque .On peut alors réaliser une ANOVA à plusieurs facteurs (de 2 à 4 suivant le nombre de clone comparés) à données répétées (soient les 3351 nombres d'onde étudiés). Soit  $H_0$  l'hypothèse « Les caoutchoucs issus des différents process ont des spectres

identiques » et  $\alpha=5\%$  le risque d'erreur. Les clones peuvent être considérés comme différents si  $p < 0,05$  (avec un risque d'erreur de 5 %).

Soit  $p$  la probabilité que  $H_0$  soit vraie. Les résultats sont ici présentés pour des comparaisons de population par groupe de 3 ou de 2. Le surlignage indique que les groupes comparés sont différents.

Par groupe de 3 :  $p=0,002$

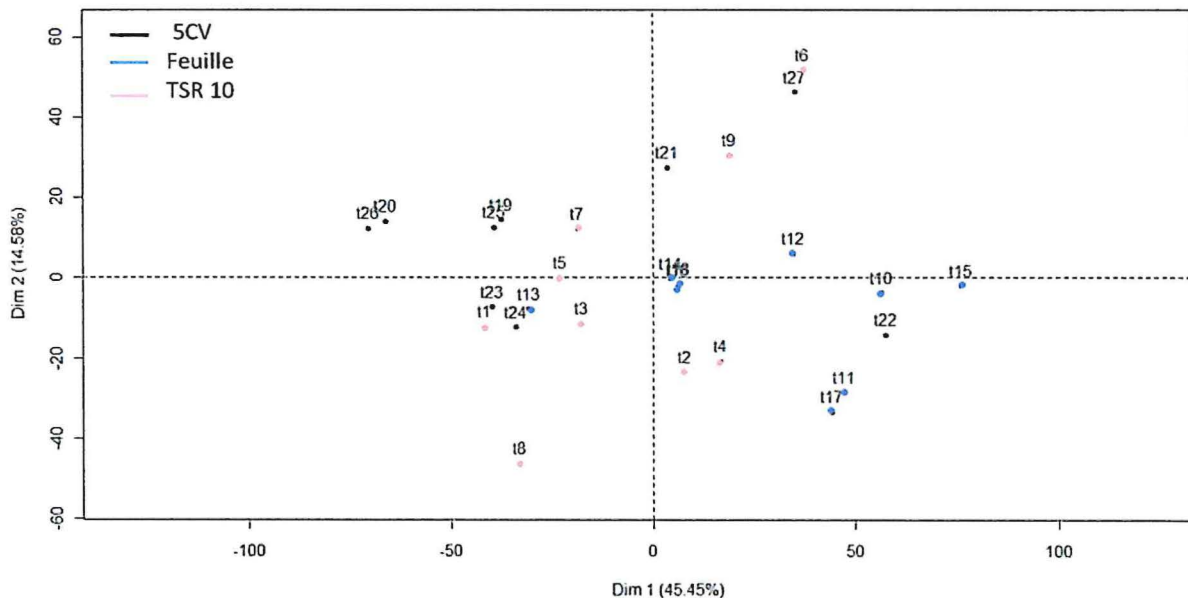
Par groupe de 2 :

	5CV	TSR10
5CV		<b>0,35</b>
feuille	<b>0,004</b>	<b>0,004</b>

Les résultats de cette étude nous amène à déceler une différence significative entre les feuilles et les caoutchoucs issus des deux autres process sans que ce soit le cas pour ces deux derniers entre eux.

### 2.2.2.2. Résultats de l'ACP.

On suit les mêmes modalités d'étude qu'en 2.1.2.2. On représente ici les caoutchoucs issus des 3 process étudiés précédemment.



*Figure 13 : Diagramme des individus de l'ACP interprocess.*

### 2.2.3. Interprétation des résultats.

Que se soit dans le cas de l'étude par ANOVA ou par ACP, l'étude interprocess nous amène à conclure à l'existence de fortes différences entre la forme feuille et les autres formes ici étudiées.

### 2.2.4. Conclusion pour l'étude interprocess.

Ainsi la spectroscopie a bien permis de déceler des différences entre caoutchoucs issus des différents process mais ceci de manière sélective. Ainsi, seule une discrimination entre la forme feuille et les autres formes a pu être établie. La différence mise en exergue ici peut être expliquée par la connaissance des processus de fabrication en amont. En effet, il existe des différences de traitement chimique, thermique et mécanique entre les formes feuille et 5 CV. Contrairement à la forme 5 CV, les feuilles sont fabriquées à basse température, sans traitement chimique et à lavage modéré, 3 facteurs contribuant à la préservation des éléments non caoutchoucs.

On peut cependant constater que la classification actuelle (selon les critères de la norme ISO2000) et la classification issue de cette étude spectroscopique ne se recoupent pas, ce qui laisse supposer le fort potentiel de la spectroscopie en tant qu'indicateur de qualité supplémentaire à ceux déjà préexistant.

### **2.3. Conclusion sur l'utilisation pertinente de l'IR-ATR comme outil de discrimination.**

Alors que de fortes attentes pèsent sur l'utilisation de la spectroscopie en distinction interclonale, son utilisation en tant qu'outil de discrimination interprocess est plus secondaire. Concrètement, l'utilisation de la spectroscopie pourrait permettre de prédire le comportement de caoutchoucs issus de clones d'hévéas différents mais étiquetés sous une même dénomination à l'heure actuelle et ainsi d'éviter des pertes de lots chez l'industriel ou encore l'utilisation de la technique de mélangeage, solution utilisée à défaut d'une classification fiable et extrêmement couteuse en énergie.

## **3. L'IR-ATR, un outil de mesure discriminant : applications et limites.**

### **3.1. Une étude nécessairement localisée sur un intervalle de mesure.**

#### **3.1.1. Le principe : étude du diagramme de distribution des variances.**

On s'intéresse aux spectres obtenus sur plaque pour différents clones et différents process. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'évolution de la variance le long des spectres obtenus. Par cela, on souhaite savoir s'il existe des intervalles de nombres d'onde pour lesquelles la variance serait particulièrement élevée ce qui au final se traduirait par une mauvaise répétabilité des mesures faites dans cet intervalle. Ces intervalles pourraient alors être écartés du spectre d'étude pour une variance globale et donc une fiabilité des mesures ainsi rendue optimale.

Pour ce faire, on étudie un par un les différents spectres obtenus pour les plaques de caoutchouc en commençant par réaliser une étude du diagramme de distribution des variances par un logiciel de statistique (JMP de SAS). Ce diagramme nous permet de mettre en évidence des zones de variance critique. On définit ces zones comme celles présentant une variance spectrale supérieure à celle mesurée pour 90% des nombres d'ondes étudiées.

Le croisement de ces différentes zones critiques observées entre plaques nous amène à trouver un consensus sur des intervalles particuliers pour lesquels la prise de spectre n'est pas pertinente.

On s'intéresse ici aux plaques issues des 4 clones de la partie 2.1.

#### **3.1.2. Les résultats obtenus.**

CIRAD-DIST  
Unité bibliothèque  
Lavalette

A l'issue de l'étude des diagrammes de distribution des variances des 4 clones de caoutchouc étudiés précédemment, différentes zones de variances critiques sont observables. La synthèse des différentes zones mises en évidence font apparaître 4 zones de nombre d'onde à exclure du domaine d'étude infrarouge en raison de la non-répétabilité des résultats obtenus.

Ces zones sont les suivantes :

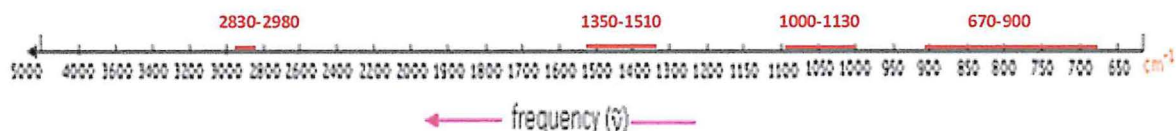


Figure 14 : Spectre d'exclusion de l'étude inter clone (en rouge, les zones exclues)

L'exclusion de ces zones du spectre IR se justifie par le fait que ces zones de grande variabilité intra-échantillon « perturbent » la mesure de la variabilité inter-échantillon. En effet, la réalisation d'ANOVA inter clones sur le spectre IR tout entier se traduit par des cas de vraisemblance infinie alors que la restriction du test statistique aux zones où la variabilité intra-échantillon est moindre permet bien de discriminer les différents types de caoutchouc étudiés.

Une étude similaire est menée sur les diagrammes de distribution des variances des 3 caoutchoucs de process différents étudiés précédemment. On obtient un spectre d'exclusion quasi identique avec extension de la zone d'exclusion correspondant aux nombres d'ondes les plus faibles. On appellera domaine d'exclusion l'intervalle de nombre d'onde allant de 650 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  privé des zones définies ci-contre.

Soient les fonctions correspondantes aux zones d'exclusion :

Zones d'exclusion	Fonctions associées
670-900	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$
1000-1130	$\text{CH}_2, \text{CH}_2, \text{CH}_3$
1350-1510	$\text{CH}_2, \text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CH} \end{array}$
2830-2980	$\text{CH}_2, \text{CH}_3$

Figure 15 : Fonctions situées dans les zones d'exclusion

Comme dans le cas précédent, l'ANOVA interprocess réalisé sur ce spectre d'exclusion permet bien la discrimination des différents caoutchoucs étudiés.

### **3.1.3. Conclusion : détermination d'une zone de mesure pertinente.**

A l'issue de cette étude une seule zone de mesure apparaît pertinente à savoir celle correspondant à un certains nombre de signaux caractéristiques du caoutchouc et n'incluant pas de zones de variance critique. On peut ainsi proposer l'intervalle situé de **1520 à 2800  $\text{cm}^{-1}$** .

## **3.2. Application en mesure routine : détermination du nombre de prise de mesure par DOE pour une vision globale de l'échantillon.**

### **3.2.1. Le principe : application de DOE sous JMP.**

L'utilisation de la fonction DOE (Design Of Experiment) de JMP nous permet de connaître pour les 2 populations étudiées le nombre minimal de prise d'échantillon nécessaire pour avoir une vision la plus globale possible des caoutchoucs étudiés. Toute cette étude se fait sur le domaine d'exclusion définis précédemment ce qui permet de minimiser la variabilité intra-échantillon et donc d'optimiser les résultats de la fonction DOE obtenus.

On s'intéresse dans toute cette partie aux caoutchoucs issus des différents clones et process utilisés en 1. et 2. Soient les 2 populations de caoutchouc suivantes.

- Population Clone : ensemble des spectres moyens des caoutchoucs m160, m192, m180 et m095 sous forme de plaque.
- Population Process : ensemble des spectres moyens des caoutchoucs de clone GT1 de process 5CV, feuille et TSR10 sous forme de plaque.

On commence par calculer les différences d'absorbance entre spectres moyen pour chaque longueur d'onde avant de trouver la valeur maximale de différence observée pour chacune des populations étudiées.

Les maxima des différences d'absorbance observées sont les suivantes pour les domaines d'exclusion interclones et respectivement interprocess :

- Population clone : 0,07.
- Population process : 0,04.

L'utilisation de la fonction DOE (Design Of Experiment) de JMP nous permet de connaître pour les 2 populations étudiées le nombre minimal de prise d'échantillon nécessaire pour avoir une vision la plus globale possible des caoutchoucs étudiés.

### **3.2.2. Résultats et analyse.**

Que l'on considère la population clone ou la population process, les résultats obtenus sont identiques soit un total de **3 prises de mesures nécessaires** pour avoir une vision globale de l'échantillon.

## **3.3. L'IR NIRS : outil supplémentaire ou alternative à l'IR-ATR ?**

### **3.3.1. La NIRS : généralités.**

La NIRS ( Near Infrared Spectroscopy ) , repose sur l'utilisation d'une technique de mesure proche de l'IR-ATR et ayant pour différences l'emploi de proche infrarouge (de 800 à 2500 nm<sup>-1</sup>) et d'un prisme ou d'un réseau dispersif à la place du diamant propre à l'IR-ATR. Utilisée en mesure de routine par le CIRAD depuis les années 2000, cette technique sert notamment à l'analyse de produits agroalimentaires (détection de contaminants dans les fruits et la viande, dosage de composés ...). Aucune étude portant sur son application en mesure de routine dans le domaine du caoutchouc n'a été menée jusqu'ici.

La comparaison de ces deux méthodes de mesures met en évidence que l'IR-ATR présente trois avantages principaux face à la NIRS, à savoir : absence de préparation spécifique de l'échantillon notamment dans le cas des solides, spectre beaucoup plus riche en information et méthodes de résolution très efficaces malgré un spectre plus confus. Cependant, il est de première importance de préciser que les mesures faites en IR NIRS sont considérablement plus rapides à prendre qu'en IR-ATR ce qui représente un argument de taille dans la recherche d'un outil de mesure routinière.

### **3.3 .2. Protocole expérimental suivi et résultats.**

On refait sous NIRS l'ensemble des mesures précédemment effectuée en 1. et en 2.1.

#### **3. 3.2.1. Etude de l'homogénéité intra-échantillon.**

Cette étude porte sur les caoutchoucs utilisés en 1. et considérés sous 3 formes : brut, homogénéisé et en plaque. Chacune de ces formes est soumise à 9 séries de mesures sur un même point de l'échantillon (décalage d'un quart de tour de l'échantillon entre chaque prise de mesure)

Une valeur de RMS est obtenue pour chacune de ces séries. Les résultats sont présentés ci-contre.

<b>Echantillon</b>	<b>RMS</b>
M160H	517
M160P	<b>152</b>
M160B	460
M095B	624
M095H	263
M095P	<b>176</b>
M180B	212
M180P	<b>183</b>
M180H	243
M192P	<b>180</b>
M192B	195
M192H	208

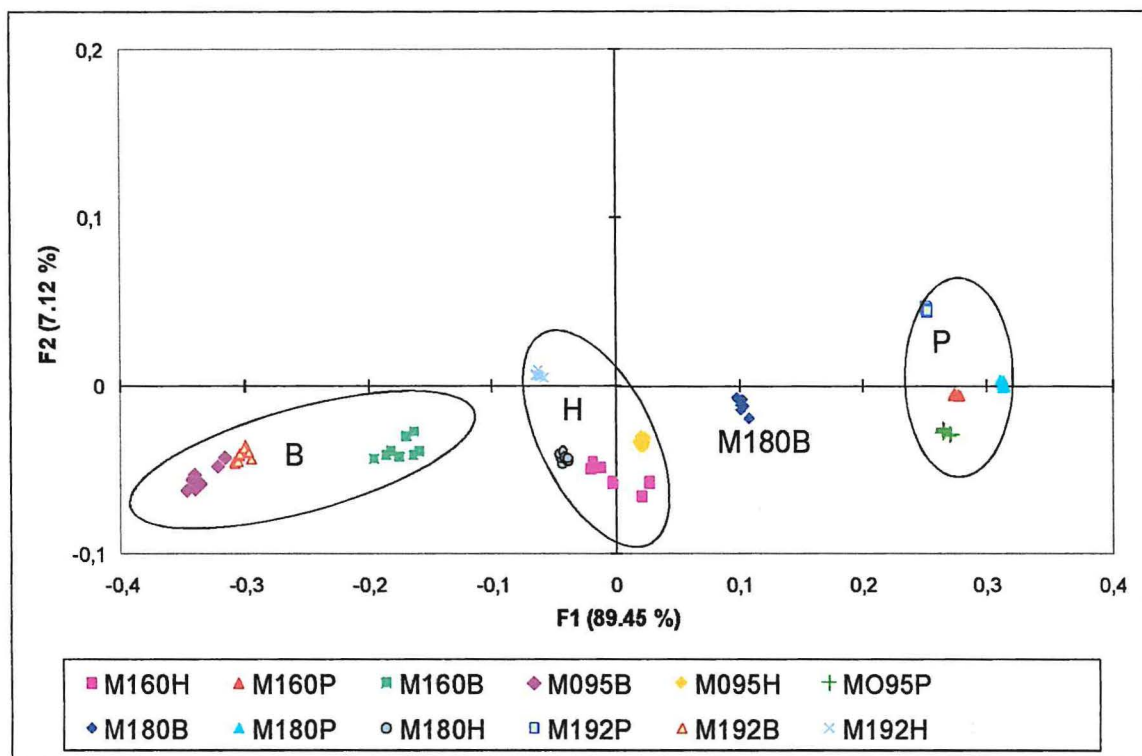
*Figure 16* : Résultats de l'étude des RMS intra-échantillon.

On peut constater que la moyenne des RMS obtenues est de 273 ce qui est une valeur assez basse révélant la bonne reproductibilité des manipulations et ce quelque soit la forme considérée.

On observe également que les valeurs de RMS les plus faibles sont obtenues pour les caoutchoucs pris dans leur forme plaque ce qui confirme les résultats obtenus en 1.

Ce résultat est également confirmé par la réalisation d'une ACP entre forme de caoutchoucs. Elle montre clairement une nette distinction possible entre les différentes formes de caoutchouc et que la forme plaque est bien la plus homogène à en juger par la dispersion des points sur le plan. De plus la distinction entre caoutchouc m180 et le reste des caoutchoucs apparaît déjà ici et ce même sous forme brute.





*Figure 17 : Digramme des individus de l'ACP entre caoutchoucs de différentes formes.*

Les RMS sont également calculées entre caoutchoucs d'une même forme mais appartenant à différents clones. Cette étude révèle que les différences entre clones sont plus faibles que celles observées entre formes.

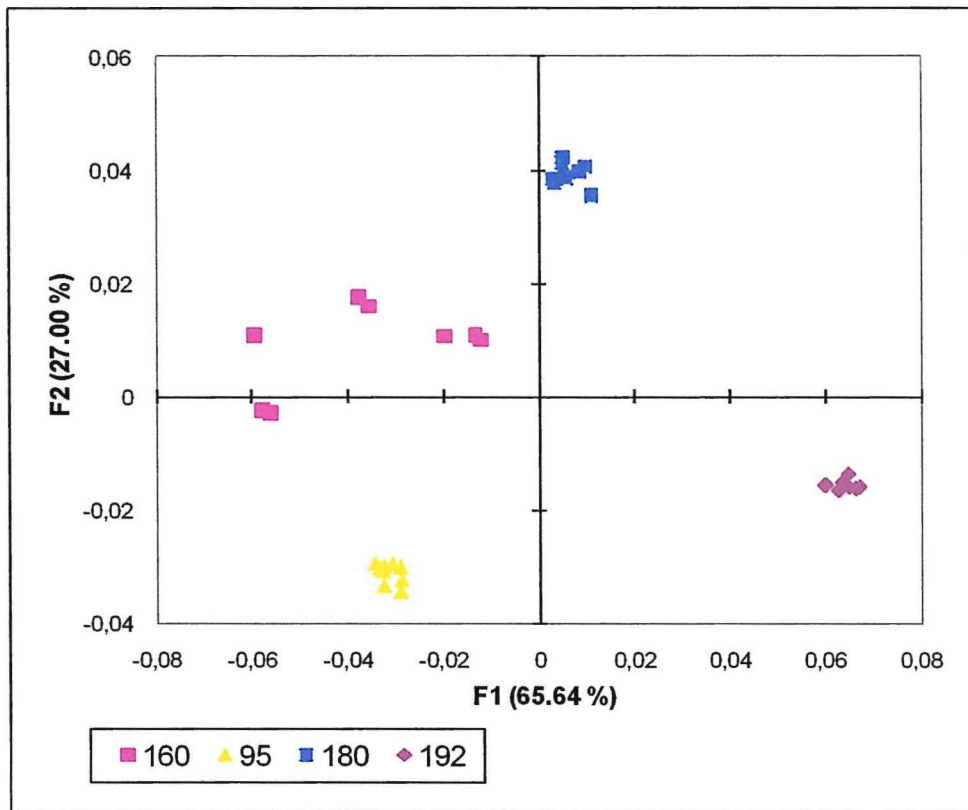
Par exemple dans le cas du caoutchouc m160.

$RMS_{inter\ clone} = 1074.$

$RMS_{inter\ forme} = 1129.$

### **3. 3.2.2. Etude de l'homogénéité inter-clones.**

Afin de se rapprocher des conditions industrielles et par gain de temps (la forme plaque étant plus longue à préparer que la forme homogénéisée), la suite de cette étude se fera sur forme homogénéisée. On réalise une ACP pour les 4 clones étudiés. Le résultat est présenté ci contre.



*Figure 18: Diagramme des individus de l'ACP entre caoutchoucs homogénéisés de différents clones.*

On observe ici que la dispersion des points est variable selon le clone considéré (Cf. m160) mais qu'une dispersion très nette existe entre les différents clones étudiés. La NIRS apparaît donc bien comme un moyen de discrimination efficace et ceci sans même devoir définir des intervalles d'exclusion de nombre d'onde comme ce fut nécessaire sous IR-ATR. De plus le pourcentage de représentation de la réalité sur le plan atteint près de 93 %, ce qui est très satisfaisant.

L'ACP précédente nous a permis de montrer l'existence de différences significatives entre groupes de clones. On souhaite maintenant quantifier ces différences entre clones et pour ce faire on utilise une AFD (Analyse Factorielle Discriminante) qui permet d'identifier des groupes homogènes au sein d'une population sur les composantes extraites de l'ACP. Le résultat de cette étude est présenté ci-contre.

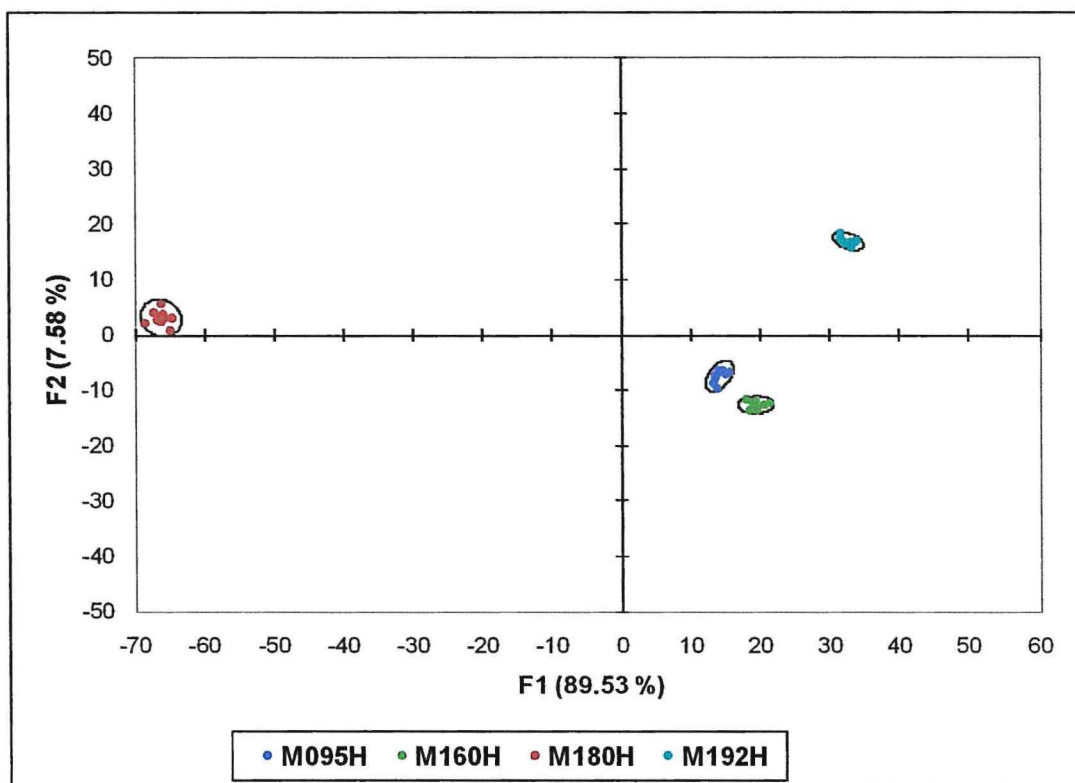


Figure 19 : AFD inter clones sur les 2 composantes de l'ACP précédente.

Comme le montre ce graphique, on peut quantifier les différences entre groupes observés. Les 4 groupes d'étude ne sont pas autant distincts les uns des autres en terme de différence. On observe ainsi des similarités plus grandes entre les clones m160, m192 et m095 qu'entre n'importe lequel de ces clones et m180. Ce dernier clone se démarque en effet ici clairement de tous les autres, confirmant les résultats trouvés par IR-ATR.

Cette interprétation est corroborée par calcul des distances de Mahalanobis qui permettent de quantifier les similarités entre populations et dont on propose les résultats ci-contre. Les valeurs maximales et donc les différences les plus importantes sont toujours observées pour des comparaisons entre m180 et les autres clones.

	M095H	M160H	M180H	M192H
M095H	0	431,663	6699,977	1091,491
M160H	431,663	0	7626,922	1102,724
M180H	6699,977	7626,922	0	9980,879
M192H	1091,491	1102,724	9980,879	0

Figure 20 : Distances de Mahalanobis entre clones.

### **3.3.3. Conclusion sur l'utilisation de la NIRS comme outil de discrimination.**

L'étude NIRS a au final permis d'aboutir aux mêmes conclusions que celle par IR-ATR et ce en désignant la forme plaque comme la plus homogène et en isolant le caoutchouc m180 des autres caoutchoucs issus de différents clones. Cependant, on est arrivé à ces mêmes conclusions après utilisation d'une technique de mesure beaucoup plus rapide et pratique, sans avoir à définir de spectre d'exclusion et avec discrimination par l'emploi de méthodes multivariées seulement visuelles (ACP et AFD) et non quantitatives (comme l'ANOVA). La NIRS a permis d'obtenir les mêmes résultats que l'IR-ATR et ce même par étude sur caoutchouc homogénéisé pour des résultats au final plus clairs et avec un bruit de fond restreint. C'est donc au final l'outil à privilégier pour les mesures spectroscopiques futures.

## Conclusion

En conclusion, cette étude a permis d'éclaircir un certain nombre de points concernant les possibilités d'application de la spectroscopie infrarouge en tant que nouvel indicateur de qualité du caoutchouc naturel. Elle a permis d'identifier le matériel et les méthodes les plus pertinents à prendre en compte pour une éventuelle utilisation en mesure de routine. Ainsi on a restreint l'utilisation de la spectroscopie infrarouge sur IR-ATR à la forme présentant la plus grande homogénéité intra échantillon, à savoir les plaques. Toutefois, une autre piste d'étude sera à envisager concernant des mesures sur pastille, forme déjà utilisée par les industriels pour un certain nombre de mesures rhéologiques.

D'autre part, les résultats obtenus ont permis de constater que la spectroscopie était bien un outil de discrimination tant inter clonal qu'interprocess et que son utilisation en complément d'indicateurs de qualité préexistants semblait pertinent et ceci particulièrement pour la différenciation entre clones. L'utilisation de ce nouvel outil en mesure de routine ne pourra se faire sans de solides études en laboratoire puisque la réalité offre des cas d'étude bien plus complexes incluant des mélanges clonaux par exemple.

Et enfin, cette étude a surtout permis d'appuyer par des résultats expérimentaux le choix d'une méthode spectroscopique particulière soit ici la NIRS dont la fiabilité, la praticité et le traitement statistique simple se sont montrés supérieurs à l'IRTF-ATR ce qui en fait un outil à privilégier pour des études futures. Les conclusions de cette étude permettent de justifier l'investissement qui sera nécessaire à la mise en place d'une base de données NIRS et dont l'interprétation ne pourra se faire sans la complète collaboration des industriels de seconde transformation.

## **Bibliographie**

<sup>1</sup> Patrice De Monte, 1990-*Etude du caoutchouc naturel : influence de la plastification et de la vulcanisation sur l'oxydabilité et sur les propriétés physiques*. Mémoire d'ingénieur CNAM en chimie industrielle.

<sup>2</sup> E.T.G. Lutz, H.J. Luinge, J.H. van des Maas, R van Agen, 1994-*Analysis of carbon black-filled rubber materials by external reflection FT IR spectrometry*, Analytical Molecular Spectroscopy, volume 48.

<sup>3</sup> Eng Aik Hwee, Yasuyuki Tanaka and Gan Seng Neon, 1992-*Short communication, FTIR Studies on amino groups in purified hevea rubber*, Journal of NR Research, volume 7.

<sup>4</sup> F.J. Lu and S.L. Hsu, 1987- *A vibrational spectroscopic analysis of the structure of natural rubber*, University of Massachusetts

<sup>5</sup> <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>

<sup>6</sup> <http://ebureau.univ-reims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exl-doc/GED00000629.pdf>

<sup>7</sup> Mohammed Essendoubi, 2007-*Identification et typage par spectroscopie IRTF des levures du genre Candida d'origine clinique*. Thèse de l'unité de formation et de recherche de pharmacie de l'université de Reims.

<sup>8</sup> E. Yip, 1990- *Clonal characterization of latex and rubber properties*. Journal of natural rubber research, vol5, n°1, pp52-80.

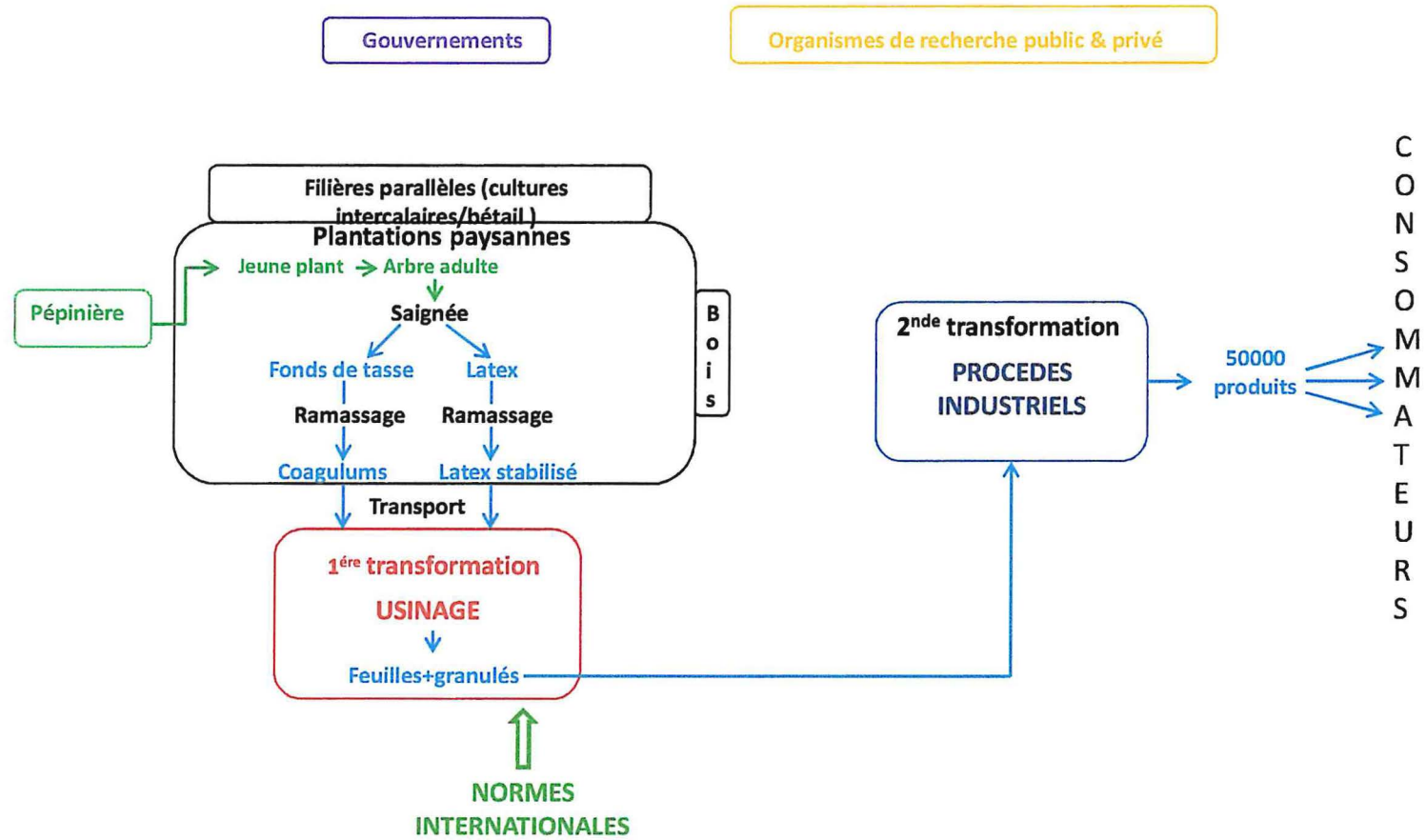
# ANNEXES

<b>Annexe 1 : Schémas de filière. ....</b>	<b>32</b>
<b>Annexe 2 : Norme ISO 2000. ....</b>	<b>33</b>
<b>Annexe 3 : Protocole de mise en forme du caoutchouc. ....</b>	<b>34</b>
<b>Annexe 4 : Signaux caractéristiques par ordre croissant du spectre IR-ATR du caoutchouc naturel brut. ....</b>	<b>35</b>
<b>Annexe 5 : Exemple de résultats graphiques obtenus sur m160 brut. ....</b>	<b>38</b>
<b>Annexe 6 : Calcul par RMS, principe et équation. ....</b>	<b>39</b>
<b>Annexe 7 : Compte rendus de réunion. ....</b>	<b>41</b>

CIRAD-DIST  
Unité bibliothèque  
Lavalette

## La filière hévéa: de la plantation au produit fini

Cas des plantations paysannes (80% du total)



Annexe 1 : Schéma de filière.



Annexe 2 : Norme ISO 2000.

Caractéristiques	Classe (voir Note 1)							
	CV	L	WF	5	10	20	10CV	20CV
Code de couleurs, marqueur	Vert	Vert	Vert	Vert	Brun	Rouge	Brun	Rouge
Teneur en impuretés retenues sur un tamis de 45 $\mu\text{m}$ , % (par masse), max.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,20	0,10	0,20
Cendres, % (par masse), max.	0,5	0,5	0,5	0,6	0,75	1,0	0,75	1,0
Teneur en azote, % (par masse), max.	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Teneur en matières volatiles, % (par masse), max.	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Plasticité initiale ( $P_0$ ), min.	N/A	30	30	30	30	30	N/A	N/A
Indice de rétention de plasticité (PRI), min.	60	60	60	60	50	40	50	40

Annexe 3 : Protocole de mise en forme du caoutchouc.


	<b>INSTRUCTION :</b>  <b>CALIBRATION DU MELANGEUR A CYLINDRES</b>	<b>VERSION : C</b>
		Date de création : 22/10/01 Revue le
		Date de mise à jour : 13/03/09 Revue le
		<b>INMAIN10</b>

TABLEAU D'EVOLUTION

Version	Date	Objet	Redaction	Vérification	Approbation
C	13/03/09	Changement des conditions d'homogénéisation suite à la nouvelle version de la norme ISO 1795	C.CHAR	C.CHAR	F.BONFILS

Date :

Vérificateur :

Date :

Approbateur :

**PARAMETRES DE CALIBRATION DU MELANGEUR A CYLINDRES SELON LES METHODES ISO 2000 ou SMR (Malaisie) :**

**1 – Ecartement des cylindres :**

Mesure de l'épaisseur d'une lame de plomb d'épaisseur initiale supérieure à 1.8 mm, après un passage à travers les 2 cylindres réglés à l'écartement voulu.

**2 – Vitesse des cylindres :**

Faire un trait au marqueur sur chaque cylindre puis compter le nombre de tour par minute à l'aide d'un chronomètre.

**3 – Température :**

Vérifier la température des cylindres à l'aide d'un thermomètre relié à une sonde à ruban.

		HOMOGENEISATION SELON ISO 1795 et 2343	HOMOGENEISATION SELON SMR
Ecartement des cylindres (mm)		1.69 ± 0.17	1.65 ± 0.16
Vitesse des cylindres (tr/min)	Avant	24 ± 1	22 ± 1
	Arrière	34 ± 1	31 ± 1
Température (°C)		27 ± 3	27 ± 3
Nombre de passes		6	6

		MISE EN PLAQUE SELON ISO 2930
Ecartement des cylindres (mm)		minimum
Vitesse des cylindres (tr/min)	Avant	27.5 ± 1
	Arrière	38.5 ± 1
Température (°C)		27 ± 3
Nombre de passes		3

U:\P-hveva\00\_point qualite\1-Documents qualite\D-Instructions\last maintenance\INMAIN10- melangeur calibration version C.doc

Annexe 4A : Signaux caractéristiques par ordre croissant du spectre IR-ATR du caoutchouc naturel brut (sources sur page suivante)

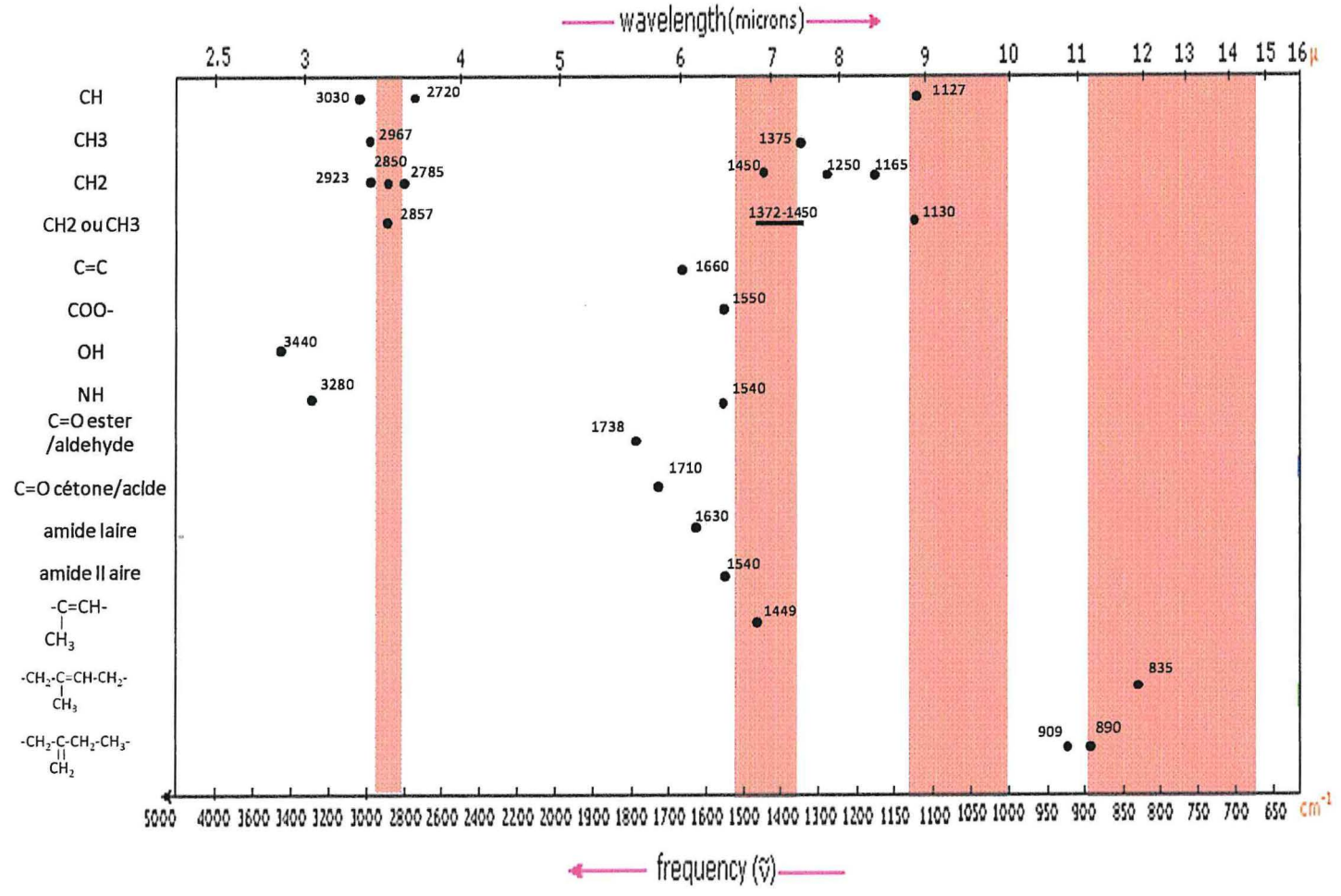
Fréquence (en cm <sup>-1</sup> )	Fonction	Sources
835	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{-} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
890	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3\text{-} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array}$	1
909	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3\text{-} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array}$	1
1040	?	8
1085	?	8
1127	CH	6
1130	CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub>	3 et 4
1165	CH <sub>2</sub>	8
1250	CH <sub>2</sub>	-
1372-1450	CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub>	1 et 2
1449	$\begin{array}{c} \text{-C=CH-} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
1450	CH <sub>2</sub>	6
1540	NH	6
1540	N=H amide II aire	6
1550	COO-	1
1630	C=O amide laire	6
1660	C=C	1
1710-1750	C=O cétone/acide	6 et 9
1738	C=O ester /aldehyde	6
2720	CH	6
2785	CH <sub>2</sub>	8
2850	CH <sub>2</sub>	6
2857	CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub>	1
2923	CH <sub>2</sub>	1
2967	CH <sub>3</sub>	1
3030	CH	6
3280	NH	6 et 7
3440	OH	6

## Sources bibliographiques correspondantes

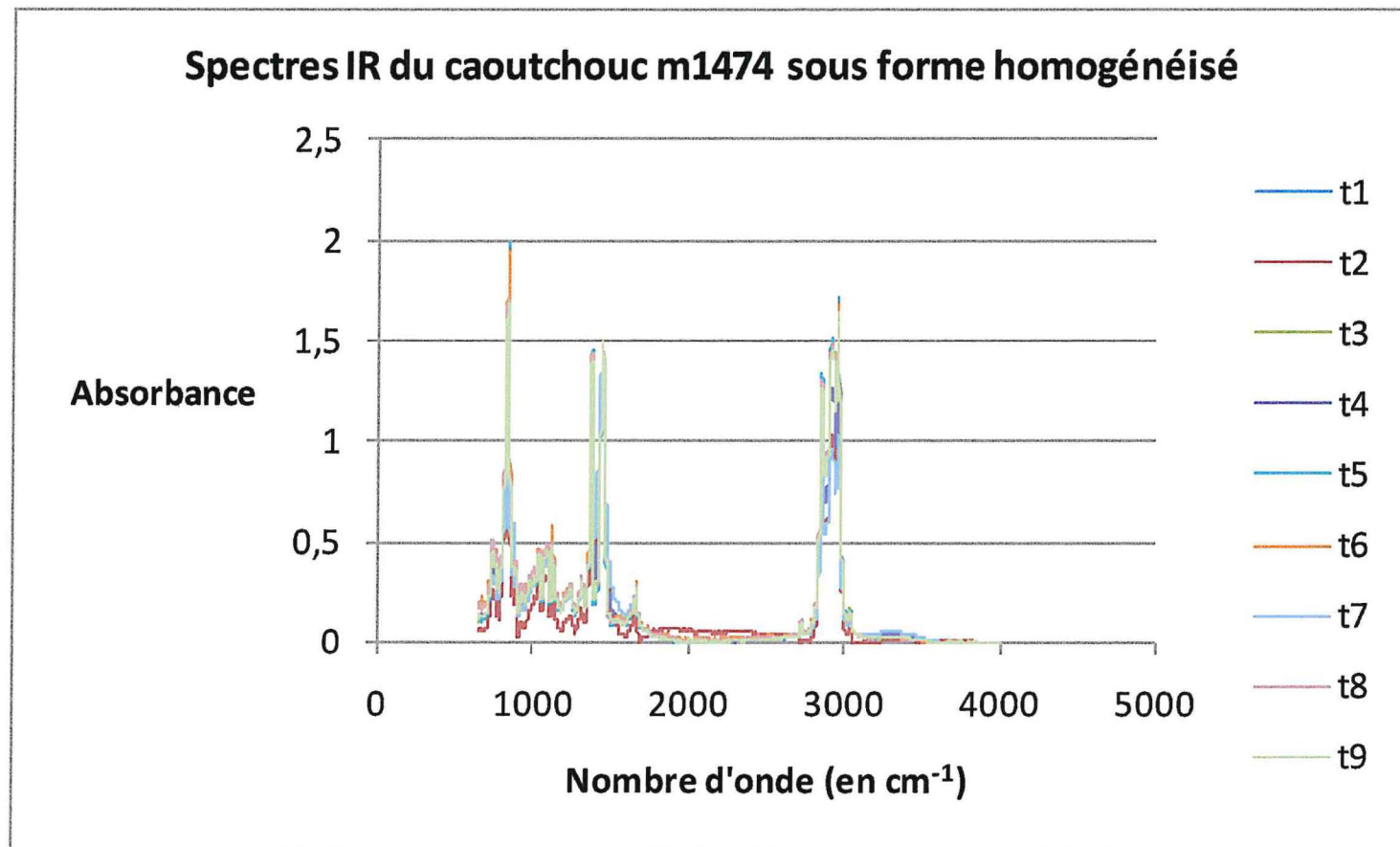
1. H.L.Dinsmore and D.C.Smith,*Analytical.Chemistry*, volume 20,1948.
2. M.PBurgova and A.A.Korotkov,*Rubber Chemistry Technology*,volume24, 1951
3. G.B.B.M.Sutherland and A.V.Jones,*Discussiion Faraday Society*,volume9,1950
4. R.A.Saunders and D.C.Smith,*J.applied Physic*,volume20,1949
5. G.Salomon and A.Chr.Van der Schee, *J.Polymer.Science*, volume 14,1954
6. Etude du caoutchouc naturel : influence de la plastification et de la vulcanisation sur l'oxydabilité et sur les propriétés physiques. Mémoire d'ingénieur CNAM en chimie industrielle, Patrice De Monte, 1990.
7. Short communication, FTIR Studies on amino groups in purified hevea rubber.Eng Aik Hwee,Yasuyuki Tanaka and Gan SengNeon, Journal of NR Research, volume 7, 1992.
8. Spectral studies on plant rubbers, K.Kishore and H.K.Pandey, 1986
9. Estudo relativo à composição química da borracha natural com interferência no PRI, PATRINI DANIELLE GALIANI, thèse Michelin

Annexe 4B : Bandes d'absorption caractéristiques d'un spectre IR de caoutchouc. (En rouge les zones de variance critique)

Annexe 5 :  
Exemple de  
résultats  
graphiques  
obtenus sur  
m1474  
brut.



Signaux caractéristiques d'un spectre IR de caoutchouc naturel brut



### RMS SOUS WinISI

La RMS est un outil statistique permettant d'évaluer la dispersion existante entre différents spectres. Elle peut ainsi être utilisée pour vérifier l'homogénéité d'un échantillon, d'un batch, ..

Soit :

- p le nombre de variables (longueurs d'onde)
- m le nombre d'individus
- $x_{ij}$  l'absorbance de l'échantillon i à la longueur d'onde j

1/ Calcul de la moyenne des absorbances à chaque longueur d'onde j :

Les valeurs d'absorbances maximales et minimales sont identifiées puis retirées à chaque longueur d'onde afin d'éviter de fausser la valeur moyenne par un outlier spectral (celui-ci sera identifié par le calcul de sa RMS)

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^m x_{ij}}{m-2}$$

2/ Calcul des RMS (carrés des écarts à la moyenne) à chaque longueur d'onde j pour chaque individu i :

Pour l'individu i et la longueur d'onde j :

$$RMS^2_{ij} = \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_j)^2$$

3/ Calcul de la moyenne et de l'écart type des RMS à chaque longueur d'onde j :

Calcul de la valeur moyenne des  $RMS^2_{ij}$  à chaque longueur d'onde j

$$RMS\ mean_j = moyenne (RMS^2_{ij})$$

Calcul de l'écart-type des  $RMS^2_{ij}$  à chaque longueur d'onde j

$$RMS\ STU_j = \text{ecart-type} (RMS^2_{ij})$$

4/ Calcul de la RMS de chaque individu i :

Pour l'individu i : 
$$RMS_i = 10^6 \sqrt{\sum_{j=1}^p \frac{RMS_{i,j}^2}{p}}$$

5/ Calcul des valeurs affichées dans WinISI :

La valeur **RMS Mean** disponible sous WinISI est alors :

$$RMS Mean = 10^6 * \sum_{j=1}^p \frac{RMS mean_j}{p}$$

Et la valeur **RMS STD** est :

$$RMS Mean = 10^6 * \sum_{j=1}^p \frac{RMS STD_j}{p}$$

**NB :** A ce jour le calcul de la RMS STD ne fonctionne pas sur WinISI. Le centre R&D en a été informé et travaille dès aujourd'hui à la résolution de ce bug informatique.

**Validé par :** Mathieu Jourdain  
**Le :** 15.12.2010



## Compte rendu de l'entretien du 2 février avec M. DAVRIEUX

### (Maison de la technologie CIRAD)

*Indication : IR proche (PIR : de 0,78  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ ), IR moyen (MIR : de 1,4 à 3  $\mu\text{m}$ ) et IR lointain (de 3  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ).*

Des travaux ont déjà été entrepris par le CIRAD sur l'utilisation de l'IR sur le caoutchouc. Ces travaux utilisaient la réflectance diffuse sur balles entières de caoutchouc et se sont rapidement confrontées aux problèmes de la variabilité intra balles, rendant ainsi tout usage de cet outil comme méthode discriminatoire inter lot impossible.

Toutefois des mesures menées sur des échantillons chauffés et aplatis ont permis l'obtention de mesures reproductibles et répétables.

L'IR est aujourd'hui utilisée couramment dans l'IAA comme moyen de contrôle à la fois quantitatif (dosage de l'arabica /robusta dans le café) et qualitatif (contamination des litchis au soufre).

Pourquoi utiliser l'IR-ATR ?

Il s'agit de moyen IR (couvrant de 650 à 4000 $\text{cm}^{-1}$ ), avec utilisation d'une pointe de diamant qui assure une réflexion seulement surfacique des rayons ce qui est particulièrement adapté aux matériaux solides et denses comme le caoutchouc. Ces matériaux présentent en effet une densité rendant impossible l'utilisation de spectroscopie classique. Cette technique permet aussi de se passer de solvant ce qui est à la fois économique et pratique pour une utilisation routinière.

Les spectres obtenus se révèlent être confus mais porteurs de beaucoup d'informations, ils sont par ailleurs très bien résolus.

Toutefois on retiendra les limites suivantes :

- L'échantillon doit faire plus de 13mm de diamètre.
- L'IR ne pourra être utilisé de manière quantitative que pour des composés dont la concentration est supérieure à 50 ppm.

Il est essentiel pour cette étude que les mesures soient monovariante et 3 paramètres devront être à prendre en compte : l'âge du caoutchouc, le clone, le process utilisé. Une seule de ces 3 variables devra varier à la fois.

L'IR peut tout à fait être utilisé pour des études quantitatives se basant sur l'aire des pics observés sur chaque spectre. Un certain nombre d'outils mathématiques comme la PLSR ou encore la régression linéaire multiple permettent d'établir, si tel est le cas, des corrélations entre intensité du signal observé et caractéristiques de l'échantillon. Une discrimination spectrale des clones serait donc bien envisageable.

## Compte rendu de la réunion du 16 février avec Mr DAVRIEUX.

(Maison de la Technologie CIRAD)

### NIRS :

On travaille ici en réflectance diffuse. Le NIRS a pour principe d'étudier les informations sur la lumière sortant de l'échantillon, à savoir d'établir la différence entre photons arrivant sur l'échantillon et ceux en ressortant.

Alors que le moyen IR (utilisé pour l'IR-ATR) provoque le passage des liaisons de la molécule de leur état fondamental à leur état excité, le proche IR (NIRS) fait de même entre 7 bandes énergétiques fondamentales. Ceci se traduit par l'apparition d'un « écho » sur les spectres de NIRS qui sont, par conséquent, plus durs à résoudre.

L'utilisation de la réflectance nécessite une épaisseur d'échantillon suffisante, ceci pouvant être résolu par l'emploi de réflecteurs (or) situés sur l'échantillon. Cet échantillon se devra également d'être le plus plat possible.

*Ndlr : Les manipulations réalisées sur NIRS se font sans blanc et sont beaucoup plus rapides que par IR-ATR.*

### Traitements statistiques :

L'homogénéité intra échantillon peut être étudiée par l'emploi de RMS sous WinISI . Cette méthode repose sur la comparaison des différents spectres obtenus à un spectre moyen calculé. Elle permet également de quantifier l'homogénéité : plus RMS est faible, plus l'expérience est répétable et donc plus l'échantillon est homogène.

La différence entre clone/process peut être étudiée par réalisation d'ACP. Chaque graphe devra comporter les populations à comparer. Il faut utiliser le package ade4 de R et la fonction dudi.PCA permettant de faire apparaître des ellipses de confiance.

## Compte rendu de la réunion du 17/02 avec Mr FLORI

### (Maison de la Technologie CIRAD)

#### Différenciation des caoutchoucs :

Le traitement des données statistiques débute par l'étude de la variabilité intra plaque. On se concentre ici sur la seconde étape à savoir l'étude des différences entre clones/process.

Pour cette seconde étape, calculer les espérances et les variances des 9 spectres réalisés par échantillon.

Réaliser des ANOVA au sein de groupes de clone ou de process sur les espérances obtenues.

Sous SAS, les ANOVA menées avec les 3551 longueurs d'ondes étudiées n'aboutissent pas à cause du trop grand nombre de données et laisse apparaître une vraisemblance infinie. La solution est de réduire le nombre de longueur d'ondes étudiées.

#### Détermination de zones d'intérêt :

Sous JMP, faire apparaître le graphique de distribution des variances et focaliser l'étude là où cette variance est anormalement élevée. Repérer les intervalles de longueur d'onde pour lesquelles les variances sont supérieures à la valeur fixée par le décile du diagramme de distribution précédent.

#### Exemple traités :

Pour M1474 homogénéisé : apparition de 3 zones aberrantes en  $2961\text{cm}^{-1}$ ,  $870\text{cm}^{-1}$  et de 1373 à  $1500\text{cm}^{-1}$ .

Pour M1474 plaque : apparition d'une zone de variance importante en  $1450\text{cm}^{-1}$ .

*Ndlr : attention à étudier la distribution des variances en ôtant les individus dont le spectre paraît anormal.*

Cette étude menée conjointement sur tous les spectres permettrait de mettre en évidence des zones de variance anormale. En cas de recoupement de ces zones d'un individu à l'autre, possibilité d'établir une cartographie de longueur d'onde « à éviter » pour la prise de mesures. Ceci permettrait de définir un intervalle de longueur d'onde optimale de variance minimale et donc de répétabilité idéale.

#### Détermination du nombre de spectres à réaliser par échantillon

Au sein de chaque groupe (clone ou process), on réalise 2 à 2 les différences de spectres moyens. La valeur de l'écart maximal est alors rentrée dans JMP et traité par DOE. On sait alors combien de prises de mesures sont nécessaires pour avoir une vision représentative de tout l'échantillon.

## **Résumé/Abstract**

Cette étude s'inscrit dans la démarche globale de recherche de nouveaux indicateurs de qualité utilisables par la filière caoutchouc. Elle s'interroge sur la pertinence d'utilisation de méthodes spectroscopiques telles que l'IRTF ATR (Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée) ou la NIRS (Spectroscopie en Proche Infrarouge) comme outils de discrimination inter-clonal et/ou inter-process. En premier lieu, elle s'attache à comparer les formes brute, homogénéisée et plaque sur caoutchouc 5CV (à Viscosité Constante) et arrive à la conclusion que la forme plaque présente la plus grande homogénéité intra-échantillon. Les résultats spectroscopiques obtenus ont permis, soumises à des analyses multivariées, de montrer toutes leurs potentialités d'applications sur TSR 5CV (Caoutchouc Technologiquement Spécifié à Viscosité Constante) en discrimination inter-clonale ou sur caoutchoucs issus du génotype GT<sub>1</sub> en discrimination inter-process. On retiendra ici la faiblesse de l'IRTF-ATR qui malgré un contenu informationnel supérieur au NIRS présente des zones de dispersion critique rendant nécessaire l'exclusion d'intervalles de longueurs d'onde du domaine d'étude. Complétée par une analyse des conditions d'applications envisageable en usines de première ou de seconde transformation (nombre de prise de mesure, intervalle de longueurs d'onde à considérer), cette étude conclut également à la supériorité de la NIRS face à l'IRTF-ATR tant en terme de fiabilité que de praticité. Enfin, cette étude se présente comme une porte ouverte à la réalisation d'une base de données en NIRS. Cette base de données pourra alors être mise en corrélation avec d'autres indicateurs de qualité existants et avec les observations rhéologiques fournies par les acteurs de la seconde transformation.

This study comes within the scope of a global approach concerning the research of new quality indicators for natural rubber. It compares the relevance of the use of FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and of NIRS (Near InfraRed Spectroscopy) as means of discrimination for different kinds of clones or processes. Firstly, thanks to comparison between raw, plated and homogenized TSR 5CV (Technically Specified with Constant Viscosity) rubbers, it proves that plated form has the greatest homogeneity. Submitted to multivariate analysis these two methods of analysis are useful to compare rubber between clone on TSR 5CV or between process on GT<sub>1</sub> genotype. In spite of higher quantity of information, the FTIR-ATR shows weaknesses concerning the variability of the spectrum which makes exclusions of frequencies compulsory. This study also suggests some conditions for applications in the manufactures of first and second transformations (number of measurement, frequency interval to consider), and it concludes on the superiority of NIRS because of greater reliability and easier handling. This work would also give way to a NIRS data basis. This data base could therefore establish correlations with other existing quality indicators and with rheological observations provided by second transformation actors.