

ETUDE DES POSSIBILITÉS D'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DES ALIMENTS EXTRUDÉS À L'AIDE DE L'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE PROCHE INFRAROUGE

ROCZEN LIONEL (2014). *Etude des possibilités d'évaluation de la qualité des aliments extrudés à l'aide de l'analyse par spectroscopie proche infrarouge*. Travail de fin d'études. ISla Huy, 75 p., 15 tabl., 49 fig

RÉSUMÉ

La production d'aliments composés et, plus particulièrement les extrudés, demande un système de contrôle qualité efficace et qui permet une réaction quasi immédiate sur le process. La spectroscopie infrarouge peut en être l'outil.

L'instrument proche infrarouge retenu par la société Dumoulin pour l'acquisition des spectres est un spectromètre Polytec utilisant un système à barrette de diodes. Une application on-line et une application laboratoire ont été testées.

Pour réaliser cette étude, 54 échantillons représentant la gamme d'aliments extrudés produits par Dumoulin ont été analysés.

Dans une première étape, une solution pour réduire le nombre d'analyses de référence afin de diminuer les coûts et l'impact environnemental a été évaluée.

Ensuite, pour les deux applications de laboratoire et on-line, des équations de calibration ont été établies pour les teneurs en humidité, protéines et matières grasses. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation en usine peut être envisagée.

Enfin, l'influence de la gamme spectrale sur la calibration a été étudiée.

MOTS CLES : Aliments, extrudé, SPIR, analyse, on-line, barrette à diodes, calibration.

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier l'entreprise Dumoulin pour m'avoir permis d'effectuer mon stage dans leur entreprise, mais aussi pour l'accueil chaleureux que j'ai pu recevoir.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à :

Mon maître de stage, Monsieur Werner REUTER, directeur du département Recherches et Développement, pour sa disponibilité et son suivi.

Mon promoteur, Monsieur Mohamed BOUKHARTA, pour son aide, ses bons conseils mais aussi sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Monsieur Denis BIEMAR, Responsable de la qualité, pour sa disponibilité et son aide lors de la réalisation de ce travail.

Monsieur Bernard LECLER du C.R.A.W. pour son aide précieuse, sa disponibilité et son amabilité.

Monsieur Philippe VERMEULEN du C.R.A.W. pour son aide lors de la rédaction de ce travail.

Tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin et surtout, mes remerciements vont à mes parents et à tous mes proches pour le soutien qu'ils m'ont toujours témoigné.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	1
Remerciements	2
Table des matières	3
INTRODUCTION	6
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	9
CHAPITRE 1 : LES EXTRUDÉS	10
1.1. INTRODUCTION	10
1.2. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ	10
1.3. EFFETS DE L'EXTRUSION	11
1.4. AVANTAGES DE L'EXTRUSION	12
1.5. QUELQUES VALEURS ALIMENTAIRES DES EXTRUDÉS	13
CHAPITRE 2 : LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE	14
2.1. INTRODUCTION ET HISTORIQUE	14
2.2. PRINCIPES DE LA SPECTROMETRIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE	15
2.2.1. LOIS FONDAMENTALES DE L'INFRAROUGE	16
2.2.2. Types de mouvements vibratoires	18
2.2.3. Les subdivisions du spectre infrarouge	19
CHAPITRE 3 : L'APPAREILLAGE	21
3.1. PRINCIPE INSTRUMENTAL	21
3.1.1. La source lumineuse	21
3.1.2. Sélecteurs de longueurs d'onde	21
3.1.2.1. Les monochromateurs	21
3.1.2.2. Les systèmes à filtre	22
3.1.2.3. Les systèmes à barrettes de diodes	23
3.1.2.4. Les systèmes à filtres acoustico-optiques modulables (AOTF)	24
3.1.2.5. Les interféromètres à transformée de Fourier	26
3.1.3. Les détecteurs	27
3.2. CONFIGURATION DES INSTRUMENTS	28
CHAPITRE 4 : LE TRAITEMENT DES DONNEES	29
4.1. PRETRAITEMENT DES SPECTRES	29
4.1.1. Utilisation de la moyenne spectrale	29
4.1.2. Les traitements	29
4.1.3. Les dérivées spectrales	29
4.2. ASPECTS QUALITATIFS	31
4.3. ASPECTS QUANTITATIFS	31
4.3.1. Le calibrage	31
4.3.2. Méthodes d'obtention d'une équation de calibration	31
4.3.2.1. La régression multiple (MLR)	31
4.3.2.2. La régression par composantes principales	32
4.3.2.3. La régression par moindres carrés partiels (PLS)	33

4.3.3. Paramètres d'appréciation du calibrage	33
4.3.3.1. L'écart-type de calibrage (Standart Error of calibration, SEC)	33
4.3.3.2. Le coefficient de détermination (R^2)	34
4.3.3.3. Le RMSEP (root mean square error of prediction) ou écart-type de prédiction	34
4.3.3.4. RPD	35
4.3.3.5. Le coefficient de variation CV ou écart type relatif	35
4.4. LA VALIDATION	35
4.4.1. L'écart-type de validation ou de validation croisée (SEV ou SECV)	35
4.4.2. Le biais	36

PARTIE EXPERIMENTALE **37**

CHAPITRE 1 : LES ECHANTILLONS **38**

CHAPITRE 2 : EVALUATION DES PREDICTIONS DU SPECTROMETRE FOSS XDS **40**

2.1. OBJECTIF	40
2.2. MATERIEL ET METHODES	40
2.3. RESULTATS	41
2.3.1. L'humidité	41
2.3.2. Les protéines	43
2.3.3. Les matières grasses	45
2.4. CONCLUSIONS	47

CHAPITRE 3 : CALIBRATION POUR L'APPLICATION ON-LINE DE POLYTEC **48**

3.1 OBJECTIF	48
3.2. MATERIEL ET METHODES	48
3.3. RESULTATS	50
3.3.1. L'Humidité	52
3.3.2. Les protéines	53
3.3.3. Les matières grasses	55
3.4. CONCLUSIONS	56

CHAPITRE 4 : CALIBRATION DE L'APPLICATION LABO DE POLYTEC **57**

4.1. OBJECTIF	57
4.2. MATERIEL ET METHODES	57
4.3. RESULTATS	58
4.3.1. L'humidité	60
4.3.2. Les protéines	61
4.3.3. Les matières grasses	63
4.4. CONCLUSIONS	65

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA GAMME SPECTRALE SUR LA CALIBRATION **66**

5.1. OBJECTIF	66
5.2. MATERIEL ET METHODES	66
5.3. RESULTATS	67
5.4. CONCLUSIONS	68

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **69**

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>71</u>
<u>TABLE DES FIGURES</u>	<u>73</u>
<u>TABLE DES TABLEAUX</u>	<u>75</u>

INTRODUCTION

Introduction

Dans un contexte où les performances de nos animaux d'élevage ne cessent de s'améliorer, des fabricants d'aliments composés, comme la société Dumoulin, ont développé des produits alimentaires ayant subi des traitements hydro-thermiques comme le floconnage, l'extrusion ou le toastage pour couvrir les besoins liés aux performances animales.

Pour tout aliment produit dans ses usines la société Dumoulin garanti à ses clients les caractéristiques suivant :

- les valeurs alimentaires (protéines, sucre et amidon, matière grasse, niveau énergétique, teneurs en fibres et en minéraux,...) ;
- leur conservation (taux d'humidité, absence de moisissures,...) ;
- leur aspect physique (granulométrie pour les farines, dureté et durabilité des granulés, etc.) ;
- l'absence de résidus chimiques et d'autres contaminants.

La maîtrise de la qualité du produit fini passe par l'acquisition de matières premières répondant à des critères de qualités bien définis et la maîtrise des étapes de production, de manutention et de stockage en se basant sur les principes du GMP et du HACCP.

La clé de cette approche est le contrôle qualité. Il est basé sur le suivi des stocks de matières premières et additifs, l'analyse de rapports de fabrication, des contrôles visuels et olfactifs, et surtout la prise systématique d'échantillons de matières premières et de produits finis (Chez Dumoulin, plus de 100.000 échantillons saisis par an).

Une partie des échantillons sont repris pour le plan d'analyse imposé par le GMP à tout fabricant d'aliments.

En plus de cette obligation, la société Dumoulin réalise des analyses supplémentaires à des fins de contrôles de qualité internes ou à des fins de recherche sur de nouveaux produits.

Un petit nombre d'analyses peut être réalisé au sein de l'usine, comme par exemple : la détermination du taux d'humidité, de l'activité de l'eau, du poids spécifique, ou encore de dureté et de durabilité pour des granulés. Cependant, la majorité des analyses sont sous-traitées à des laboratoires spécifiques.

Bien que cette approche qualité ait fait ses preuves pour les aliments conventionnels (farines, granulés), elle se révèle être insuffisante pour les produits ayant subi un traitement hydro-thermique tels que les extrudés. De plus, la société Dumoulin exportant ses extrudés vers des destinations lointaines et en partie tropicales, elle ne peut pas se permettre des écarts par rapport aux normes de conservation.

La fabrication sur commande et les grandes quantités de matières grasses contenues dans les extrudés rendent leur production délicate, car les outils ne peuvent pas tourner avec des réglages prédéfinis. Afin de pouvoir assurer la qualité de ses produits, la société Dumoulin veut se doter d'une méthode d'analyse rapide pouvant engendrer une réaction quasi-immédiate sur le process.

La spectroscopie infra-rouge peut constituer un outil essentiel pour la maîtrise de la qualité de la production des extrudés et ainsi assurer la croissance future de cette activité.

Mais avant d'être opérationnel en usine, cet outil demande la mise au point d'équations de calibration spécifiques aux extrudés. C'est dans ce contexte que la société Dumoulin participe depuis septembre 2013 et pour une durée de 2 ans à un projet first entreprise (Projet 7047), financé par la Région wallonne, en partenariat avec le CRA-W pour son expertise en développement de solutions analytiques basées sur la spectrométrie infrarouge. Une partie de cette recherche a été réalisée dans le cadre de mon travail de fin d'étude.

Avant de présenter les résultats obtenus lors de la calibration, il est opportun de décrire les extrudés et leur process de fabrication ainsi que les fondements théoriques de la spectroscopie dans le proche infrarouge.

Dans la partie expérimentale, après avoir défini les échantillons dans un premier chapitre, nous allons d'abord tester une piste pour diminuer l'utilisation des analyses faites au laboratoire lors de la calibration. Les deux chapitres suivants reprendront les résultats de calibrations obtenus pour le Polytec on-line et le Polytec labo (appareils choisis par la société Dumoulin).

Dans le dernier chapitre, l'impact du domaine de longueur d'onde utilisé sur la calibration sera également mis en évidence.

Enfin ce travail se terminera par les conclusions et les perspectives.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : LES EXTRUDÉS

1.1. INTRODUCTION

Les extrudés sont essentiellement utilisés comme aliments secs pour chiens et chats. Chez les bovins, volailles et les porcs, ils sont utilisés comme produits spéciaux par exemple, pour apporter plus de matières grasses. L'extrusion est un procédé de fabrication qui consiste à réaliser une cuisson sous pression afin d'avoir une meilleure digestibilité. Chez Dumoulin, les extrudés se composent principalement de graines de lin et de céréales comme le froment.



FIGURE 1 : PHOTO D'UN EXTRUDÉ

1.2. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

Le procédé commence par le dosage des matières premières qui seront ensuite broyées afin d'obtenir une farine.

Juste avant d'entrer dans l'extrudeur, la farine est dirigée vers le conditionneur. Le conditionneur se compose de deux axes avec des pales qui mélangent la farine avec les liquides que l'on veut incorporer : eau, de la vinasse ou un sous-produit de l'amidonnerie. Il va y avoir une montée en température grâce à l'injection de vapeur d'eau, la matière doit avoir atteint une température de l'ordre de 100°C en sortie de conditionneur. Le temps de séjour de la matière est d'environ 4 à 5 min.

L'extrusion proprement dite consiste à forcer un produit à s'écouler à travers un orifice de petite taille ou une filière. La forme des orifices de la filière peut être adaptée en fonction de la forme que l'on veut donner au produit.

La matière est comprimée et cisailée à la sortie de la filière sous l'action de pressions très élevées obtenues par l'action d'une vis d'Archimède à spire variable (figure 2).

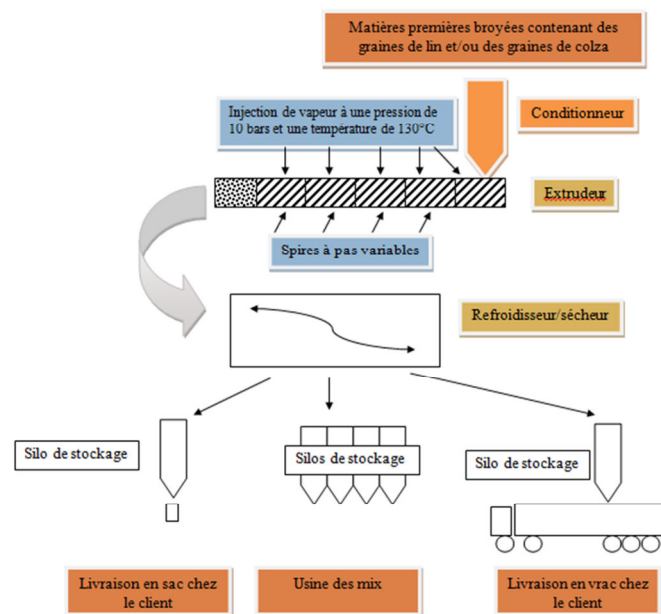


FIGURE 2 : SCHEMAS DE FRABRICATION DES EXTRUDÉS CHEZ DUMOULIN

Après cette phase qui dure entre 30 et 60 secondes, la matière est forcée à passer au travers d'une filière qui comprend un ou plusieurs petits orifices.

La chute brutale de pression conduit spontanément à une transformation de l'humidité en vapeur qui donne à la matière une structure aérée, expansée. A la sortie de l'extrudeur un couteau rotatif à vitesse variable découpe le produit en petits morceaux.

Le produit est ensuite refroidit et séché. Le séchage et le refroidissement sont des étapes importantes car un produit humide aura tendance à se dégrader plus vite et peut poser des problèmes en cas d'exportation vers des pays lointains.

Enfin, le produit est soit dirigé vers les silos de stockage en vue d'être soit mis en sac ou incorporer dans un mix ou encore livré tel quel en vrac.

1.3. EFFETS DE L'EXTRUSION

Gélatinisation de l'amidon

L'amidon est la principale réserve en glucides des plantes et la principale source d'énergie alimentaire.

L'amidon se compose de deux fractions :

- ✓ l'amylose (chaînes linéaires de molécules de glucose)
- ✓ l'amylopectine (chaînes de glucoses comportant de nombreuses ramifications)

L'amidon est insoluble dans l'eau froide.

Il se présente dans les cellules végétales sous forme de grains à stries concentriques autour d'un point appelé « hile ».

Une augmentation de la température provoque une dilatation du grain d'amidon qui va absorber l'eau. Ce phénomène est d'abord réversible, puis les liaisons secondaires qui lient l'ensemble des chaînes sont rompues. La structure cristalline va disparaître, le processus est devenu irréversible.

On parlera alors d'amidon gélatinisé.

Les chaînes de glucoses ainsi déployées sont accessibles aux enzymes amylolytiques.

1.4. AVANTAGES DE L'EXTRUSION

- ✓ Augmentation de la vitesse de digestion de l'amidon

L'augmentation de la vitesse est due au fait que l'amidon gélatinisé est plus sensible à l'attaque enzymatique. Ceci se traduit par une hydrolyse importante dans l'estomac et une digestion plus rapide dans l'intestin grêle.

- ✓ Insolubilisation des protéines

L'extrusion diminue la solubilité des protéines rendant leur dégradation plus difficiles par les micro-organismes du rumen (réactions de Maillard).

- ✓ Effet de stérilisation

L'extrusion permet d'obtenir une stérilisation par sa température élevée (100-140°C). Elle détruit donc les micro-organismes bactériens ou fongiques présents dans les matières premières.

- ✓ Inactivation des facteurs antinutritionnels

Des facteurs antinutritionnels sont naturellement présent dans les matières premières comme les glucosinolates du colza, les glycosides cyanogènes du lin, les facteurs antitrypsiques du soja et ils peuvent interférer avec l'appétit de l'animal.

L'extrusion permet d'inactiver la plupart de ces facteurs antinutritionnels.

- ✓ Effets sur les matières grasses

Suite à l'extrusion, des études, chez le porc notamment, ont mis en évidence que la digestibilité des matières grasses est améliorée chez les monogastriques. Pour les ruminants, la matière grasse n'est pas solubilisée dans le rumen parce qu'elle est protégée par l'amidon pendant l'extrusion.

1.5. QUELQUES VALEURS ALIMENTAIRES DES EXTRUDÉS

Dans le tableau 1 sont présentés quelques valeurs alimentaires des extrudés produits par DUMOULIN SA.

TABLEAU 1 : QUELQUES VALEURS ALIMENTAIRES DES EXTRUDÉS.

Protéines	10 à 52%
Matière grasse	4 à 32.5%
Amidon	5 à 30%
Cendres brutes	4 à 10%
Cellulose brute	6 à 14%

2.1. INTRODUCTION ET HISTORIQUE

L'histoire de la spectroscopie dans le proche infrarouge (SPIR) a pour origine I. Newton (1642-1727) qui a découvert que la lumière peut être décomposée par un prisme en un spectre allant du rouge au violet. Au début du 19^{ème} siècle, l'astronome F.W. Herschel a constaté, en déplaçant un thermomètre le long du spectre, la présence d'un maximum dans un domaine se trouvant au-delà du visible : L'INFRAROUGE.

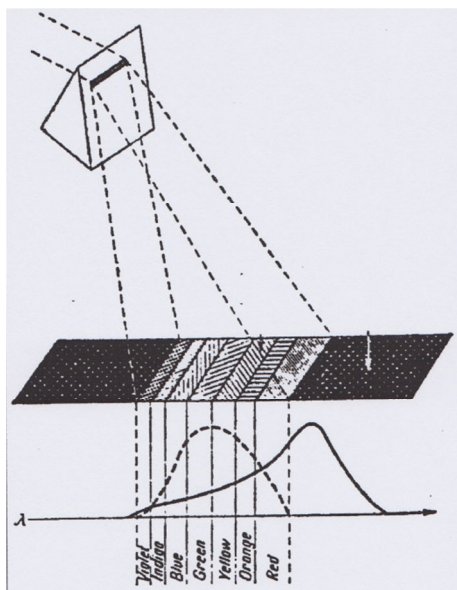


FIGURE 3 : EXPÉRIENCE DE HERCHEL

L'analyse des produits agricoles et agroalimentaires a fait ses débuts à la fin du 19^{ème} siècle. L'analyse débute par la séparation des composés ou des mélanges pour en déterminer la nature et les proportions de leurs constituants. Les méthodes utilisées étaient basées sur des techniques provenant de la chimie traditionnelle. Ces techniques chimiques sont onéreuses, lourdes, encombrantes et demandent beaucoup de temps. Ceci constitue souvent un obstacle pour l'analyse en grandes séries d'échantillons et de matières premières, pour le suivi de la production et pour l'évaluation de la qualité des produits finis.

Face à une demande croissante d'analyses rapides et à bas prix, un grand nombre de techniques instrumentales, basées sur des propriétés physiques des échantillons, ont été développées. Si un dispositif pouvait analyser les propriétés physiques et la composition chimique d'un échantillon, il résoudrait bien des problèmes (SHENK et WESTERHAUS, 1993). K. Norris et ses collaborateurs ont orientés leurs travaux dans cette direction. En 1962, les premiers essais de l'application SPIR pour évaluer la maturité des fruits ont été publiés (NORRIS, 1962). En 1971, les premiers instruments utilisant la SPIR basés sur le principe développé par K. Norris font leur entrée sur le marché pour l'analyse des teneurs en humidité, en matière grasse et en protéines de graines de soja (NORRIS et HART, 1965).

En plus d'être moins coûteuse et plus rapide que les techniques chimiques traditionnelles, la SPIR présente d'autres avantages :

- Cette méthode est non-destructive ;
- Elle est précise ;
- Elle demande peu ou pas de préparation de l'échantillon ;
- Elle est utilisable sur la ligne de fabrication directement ;
- Elle évite l'utilisation de réactifs chimiques dangereux pour l'homme et l'environnement ;
- Elle donne simultanément la teneur de plusieurs constituants.

L'inconvénient majeur de cette technique, c'est le fait qu'il s'agit d'une méthode indirecte qui demande un calibrage par rapport aux méthodes de références ou aux méthodes classiques des laboratoires.

Cette technique est actuellement très utilisée pour des analyses qualitatives et quantitatives dans les industries alimentaires, chimiques et pharmaceutiques.

2.2. PRINCIPES DE LA SPECTROMETRIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

La spectrométrie dans le proche infrarouge est une méthode physique qui se base sur la propriété qu'ont les molécules organiques, dont celles qui constituent la majorité de la matière vivante, d'absorber de l'énergie d'un rayonnement dont la longueur d'onde se trouve dans le proche infrarouge (c'est-à-dire une longueur d'onde comprise entre 700 et 2500 nanomètres).

Lors de l'analyse, l'échantillon va être soumis à un rayonnement proche infrarouge, ce rayonnement va être en partie réfléchi et l'autre partie sera absorbée. Les instruments se composent de trois parties principales :

- Une source lumineuse (lampe au tungstène, ...)
- Un dispositif qui permet de sélectionner des longueurs d'ondes (monochromateur, filtres,...),
- Des détecteurs qui vont mesurer la quantité de lumière transmises ou réfléchi par l'échantillon analysé.

Le signal ainsi obtenu par le détecteur est amplifié, numérisé et enregistré sur un support magnétique.

Aux différentes longueurs d'onde, l'absorption d'énergie par l'échantillon va dépendre de sa composition chimique. Chaque constituant va absorber à des longueurs d'onde déterminées, celles qui correspondent aux fréquences de vibrations caractéristiques de liaisons chimiques. L'énergie absorbée par le constituant sera proportionnelle à la concentration de celui-ci dans l'échantillon.

2.2.1. LOIS FONDAMENTALES DE L'INFRAROUGE

La radiation électromagnétique s'exprime en termes de fréquence (ν), de longueur d'onde (λ) ou de nombre d'onde (σ) (cm^{-1}).

La lumière étant un phénomène ondulatoire, la longueur d'onde peut être définie comme étant la distance parcourue par la lumière pendant un cycle complet (DARDENNE, 1990).

Le rayonnement se déplaçant dans le vide à la vitesse de la lumière (L) ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), la longueur d'onde (exprimée en nm dans le SPIR) est liée à la fréquence ν , égale au nombre de cycle par seconde (exprimé en Hertz, Hz, s^{-1}).

$$\lambda = \frac{L}{\nu} \quad \text{ou} \quad \nu = \frac{L}{\lambda}$$

Lorsque nous abordons des phénomènes d'absorption d'énergie par des molécules, il convient de voir les radiations lumineuses comme des flux de grains élémentaires d'énergie appelés photons. La quantité d'énergie que contient un photon étant donnée par l'équation (MEURENS, 1988) :

$$E = h \cdot L \cdot \sigma = h \cdot \frac{L}{\lambda} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{1}{\lambda}$$

$$E = h \cdot \nu$$

Où :

E = Energie (en J) et h = constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

Dans la région du proche infrarouge, la longueur d'onde va s'exprimer en nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) et dans la région du moyen infrarouge, elle va s'exprimer en micromètre ou micron ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) (DARDENNE, 1990).

La méthode d'analyse instrumentale SPIR se base sur l'absorption par la matière d'une radiation électromagnétique dont la longueur d'onde appartient au domaine. Deux lois fondamentales régissent l'intensité de la lumière transmise par les matières absorbantes : la loi de BEER et la loi de BOUGUER - LAMBERT (SZYMANSKY, 1964).

- ✓ La loi de BEER : **$\log(I_0/I) = K' C$** ;
- ✓ La loi de BOUGUER – LAMBERT : **$\log(I_0/I) = K P$** .

Avec :

- I_0 = Intensité de la lumière incidente ;
- I = Intensité de la lumière transmise ;
- K = Constante fonction de l'échantillon ;
- P = Epaisseur du matériel absorbant ;
- K' = Constante fonction de l'échantillon ;
- C = Concentration en matière absorbante dans l'échantillon.

Les deux lois combinées donnent :

$$A = \log(1/T) = K'' P C \quad \text{avec } T = I_0/I$$

Avec :

- A = Absorbance ou densité optique ;
- T = Transmittance ;
- P = Epaisseur du matériel absorbant ;
- K'' = Constante fonction de l'échantillon ;
- C = Concentration de la nature absorbante.

La mesure de l' I_0 dans les instruments d'analyse se fait à travers une cellule contenant tous les réactifs à l'exception du constituant que l'on veut doser ou à travers l'air (OSBORNE et FEARN, 1986).

L'équation donnant l'absorbance devient alors :

$$A = \log\left(\frac{1}{T_{éch}}\right) - \log\left(\frac{1}{T_{std}}\right) = \log\left(\frac{T_{std}}{T_{éch}}\right)$$

Avec :

- $T_{éch}$ = Transmittance de l'échantillon ;
- T_{std} = Transmittance de l'air ou des réactifs.

Lorsque nous travaillons en réflexion, la mesure R std correspond à une mesure réalisée sur une céramique de référence. Nous trouvons par analogie que l'absorbance est le rapport des réflexions.

$$A = \log\left(\frac{R_{std}}{R_{éch}}\right)$$

2.2.2. TYPES DE MOUVEMENTS VIBRATOIRES

L'absorption de la lumière entraîne la vibration de certaines liaisons moléculaires. Il en existe de deux types :

- ✓ Les vibrations d'élongation ;
- ✓ Les vibrations de déformation (ou de flexion).

Les vibrations d'élongation, ou élongation de valences (ou stretching), sont des vibrations dans lesquelles deux atomes s'éloignent ou se rapprochent l'un par rapport à l'autre le long de leur axes de liaison. Elles sont soit symétriques soit asymétriques (DARDENNE, 1990).

Lors des vibrations de déformation (ou bending), les angles des liaisons sont modifiés de façon périodique. Il est possible de distinguer plusieurs types d'étirement et de pliage. Dans la littérature les termes cisailier, balancer, hacher ou encore tordre sont souvent usités afin de décrire l'origine des bandes IR.

Des exemples de vibrations atomiques sont repris à la figure 4.

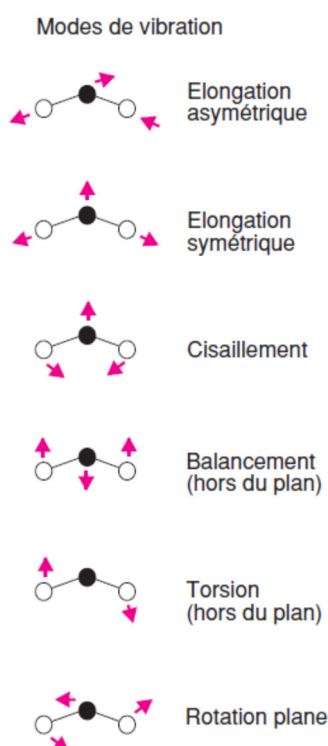


FIGURE 4 : EXEMPLE DE VIBRATION ATOMIQUE (BERTRAND, 2002)

Il est important de préciser que la matière organique est faite d'atomes qui sont principalement le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, l'azote, le phosphore, le soufre et d'autres éléments en plus faibles quantités. Les liens covalents unissant ces atomes peuvent absorber une radiation et la molécule se met alors à vibrer. Mais la longueur d'onde de l'infrarouge étant trop grande pour exciter les électrons, ce sont les liaisons chimiques qui font vibrer la molécule.

2.2.3. LES SUBDIVISIONS DU SPECTRE INFRAROUGE

Lorsque les molécules sont irradiées par une source d'énergie externe IR, elles acquièrent une augmentation de leur énergie interne se traduisant par un accroissement de l'amplitude de vibration ou de rotation. Les radiations dont la longueur d'onde est supérieure à 25 000 nm (IR lointain) sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Les radiations dont la longueur d'onde est comprise entre 1 000 et 25 000 nm (IR proche et IR moyen) modifient l'énergie de vibration des molécules compte tenu de leur quantification. Le proche infrarouge s'étend de 750 à 2 500 nm, alors que l'infrarouge moyen va de 2 500 à 25 000 nm. Le tableau 2 reprend les subdivisions du spectre infrarouge. (SINNAEVE, 1997)

TABEAU 2 : SUBDIVISIONS DU SPECTRE INFRAROUGE

Région	Type de transition d'énergie	Domaine de longueur d'onde (nm)
Infrarouge proche	Harmoniques	750 – 2 500
Infrarouge moyen	Vibrations – rotations	2 500 – 25 000
Infrarouge lointain	Vibrations du squelette - rotation	25 000 – 100 000

La figure 5 reprend le spectre électromagnétique.

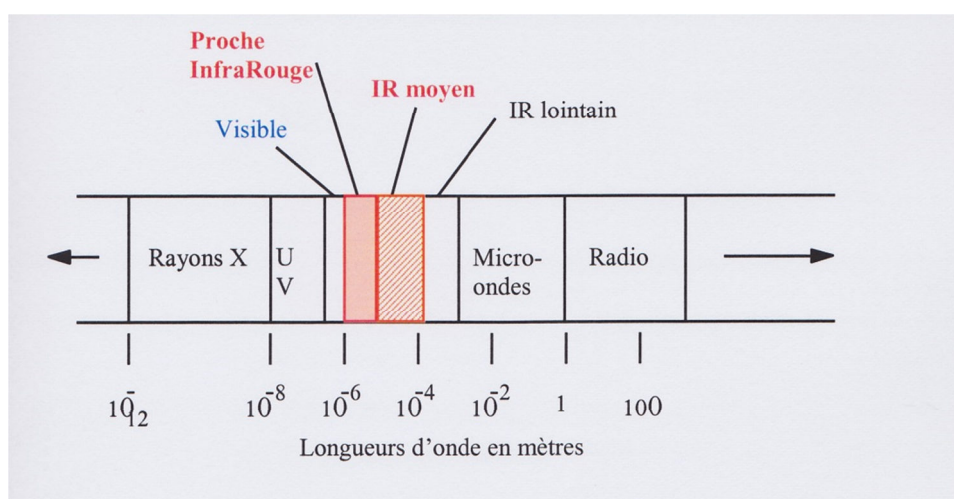


FIGURE 5 : LE SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE (LES LONGUEURS D'ONDES SONT EXPRIMÉES EN MÈTRE)

La région spectrale du PIR est le domaine des bandes harmoniques et des bandes de combinaisons. Les groupements chimiques présentant une absorption dans la région du PIR sont principalement de la forme H-X, où X correspond aux atomes de carbone, d'oxygène ou d'azote et H désigne l'atome d'hydrogène (BERTRAND, 2002)

La figure 6 reprend les localisations des bandes d'absorption dans le proche infrarouge.

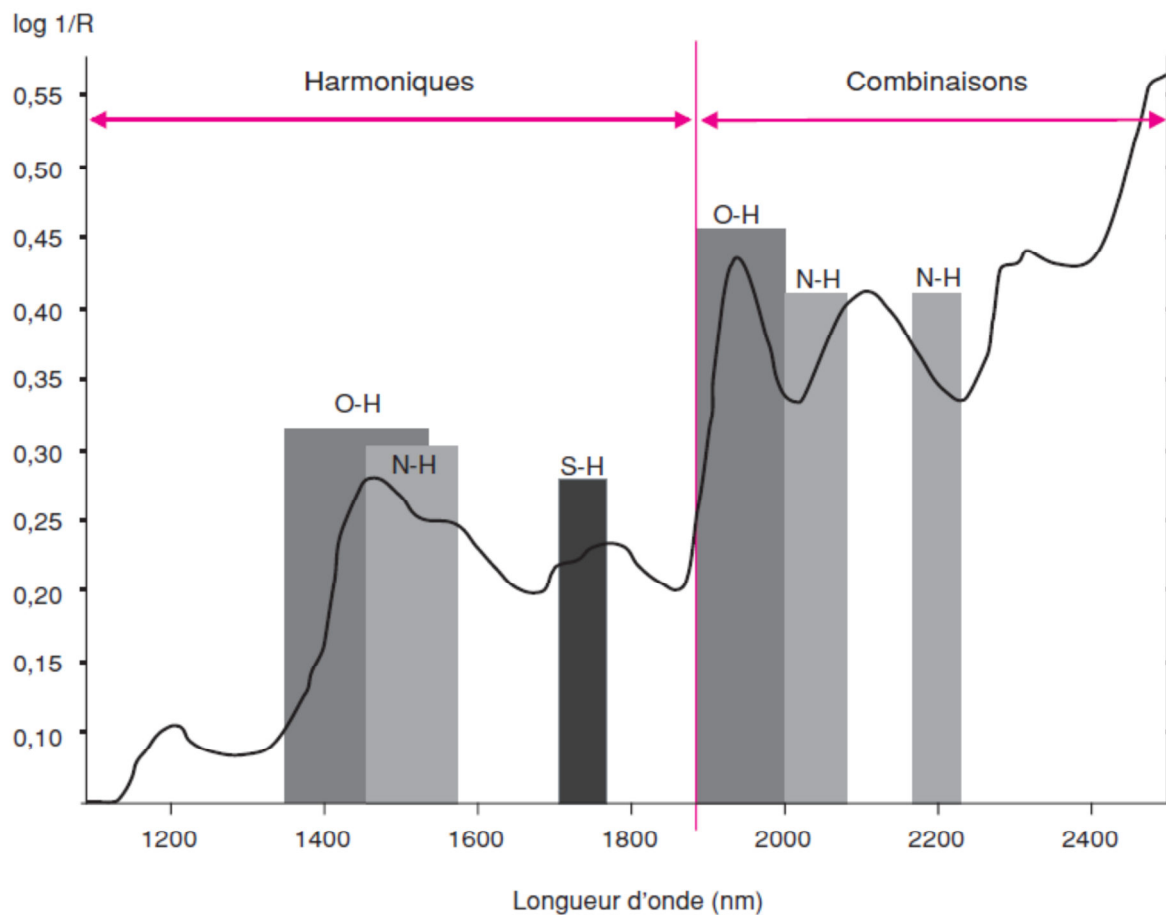


FIGURE 6 : BANDES D'ABSORPTION DANS LE PROCHE INFRAROUGE (BERTRAND, 2002)

NB : Les liaisons C-H sont à l'origine de bandes d'absorption dans toute cette région spectrale

CHAPITRE 3 : L'APPAREILLAGE

3.1. PRINCIPE INSTRUMENTAL

Dans l'infrarouge proche et moyen, tous les spectromètres sont basés sur le même principe.

Ils comprennent :

- Une source de radiation lumineuse ;
- Un système de sélection de longueur d'onde ;
- Des détecteurs mesurant la quantité de lumière transmise ou réfléchi par l'échantillon ;
- Un enregistreur.

Le signal analogique issu du détecteur est amplifié, numérisé et enregistré sur un support magnétique (DARDENNE, 1990).

3.1.1. LA SOURCE LUMINEUSE

Il s'agit le plus souvent d'une lampe halogène avec un filament de tungstène émettant un rayonnement de longueur d'onde situé dans l'infrarouge.

3.1.2. SÉLECTEURS DE LONGUEURS D'ONDE

3.1.2.1. LES MONOCHROMATEURS

Le monochromateur est un dispositif qui sépare un rayonnement polychromatique en ses composantes monochromatiques et les amène l'une après l'autre au détecteur. Ce type de spectromètre permet d'obtenir des spectres presque continus et il se compose d'un monochromateur formé d'un réseau holographique, c'est-à-dire un miroir poli sur lequel on a gravé de nombreuses raies parallèles. Il y a environ 10 000 raies par cm. Ce réseau est monté sur un système pivotant qui permet de sélectionner la longueur d'onde. Dans son domaine d'application, un appareil à réseau permet de faire une lecture tous les 2nm. Le point faible de ce type d'appareil, c'est sa fragilité due aux nombreuses pièces mobiles. Il n'est donc pas le plus adapté pour des applications en milieu industriel.

Le schéma du monochromateur est repris à la figure 7.

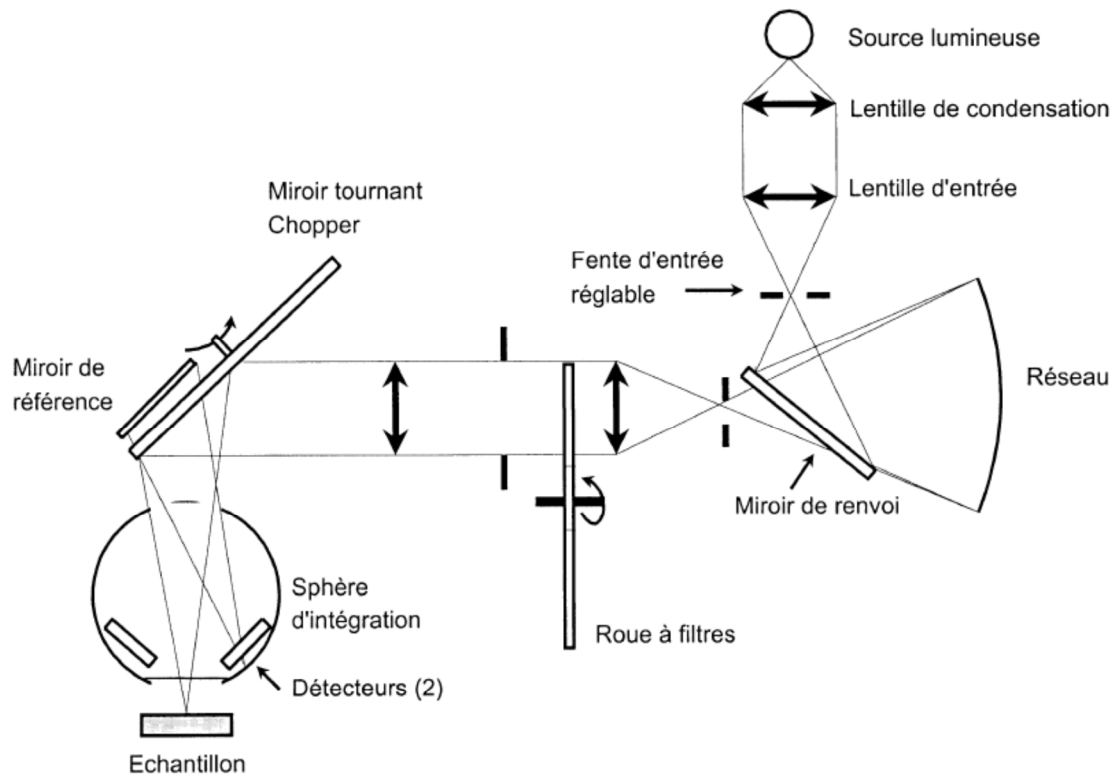


FIGURE 7 : PRINCIPE D'UN SPECTROMÈTRE À MONOCHROMATEUR (BERTRAND, 2002)

3.1.2.2. LES SYSTÈMES À FILTRE

- Les systèmes à filtre fixe : les longueurs d'onde désirées sont obtenues par le passage de la lumière au travers de filtres interférentiels placés sur une roue tournant perpendiculairement au faisceau lumineux. Le nombre de filtres varie de six à vingt pour les appareils de routine les plus répandus (DARDENNE, 1990).
- Les systèmes à filtre tournant : le spectre est obtenu en faisant tourner les filtres interférentiels à travers le faisceau de lumière polychromatique (DARDENNE, 1990).

Le principe d'un spectromètre à filtre est présenté à la figure 8.

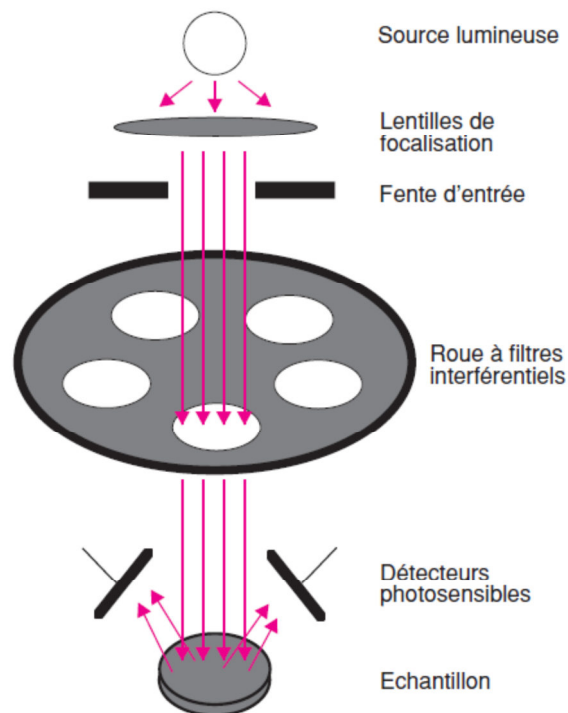


FIGURE 8 : PRINCIPE D'UN SPECTROMÈTRE À FILTRE (BERTRAND 2002)

3.1.2.3. LES SYSTÈMES À BARRETTES DE DIODES

Dans des instruments à barrette de diodes, l'échantillon est illuminé par un rayon polychromatique. La lumière transmise ou réfléchiée est alors dispersée au moyen d'un monochromateur. Une rangée de diodes photosensibles est placée dans le plan de dispersion de ce monochromateur. Chaque diode enregistre donc l'intensité de la lumière correspondant à une longueur d'onde donnée. La barrette inclut typiquement plusieurs centaines de diodes photosensibles. Les diodes les plus courantes sont des semi-conducteurs indium-gallium-arsénide (InGaAs), sensibles entre 900 et 1700 nm. Ces détecteurs à semi-conducteurs présentent une sensibilité satisfaisante jusqu'à 2200 ou à 2400 nm. Les barrettes de diode sont souvent équipées de dispositif de refroidissement à effet Peltier, ce qui permet d'améliorer le rapport signal/bruit. Les spectromètres commerciaux à barrette de diodes couvrent la plage de longueurs d'onde entre 400 et 1700 nm, avec une résolution spectrale de ± 5 nm, ce qui est suffisant pour la plupart des applications analytiques. Comme ces spectromètres n'ont aucune pièce mobile, ils sont robustes et bien adaptés au contrôle « en ligne », même dans un environnement agressif (BERTRAND, 2002).

Un autre avantage de ce type d'instrument, c'est sa rapidité. Le spectromètre de la marque POLYTEC qui est basé sur ce système réalise un spectre en 10 millisecondes.

Le système à barrette de diodes est repris à la figure 9

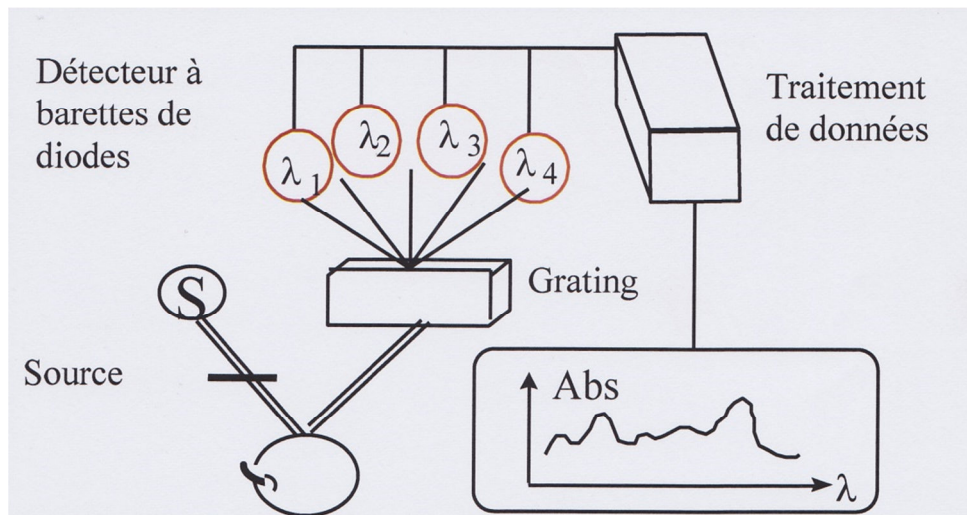


FIGURE 9 : SYSTÈME À BARETTE DE DIODES (MOONS ET DARDENNE, 1999)

3.1.2.4. LES SYSTÈMES À FILTRES ACOUSTICO-OPTIQUES MODULABLES (AOTF)

Ces systèmes acoustico-optiques sont basés sur la modification de l'indice de réfraction d'un matériau sous l'effet d'ultrasons, ce qui crée un réseau de diffraction capable de diffracter une partie de la lumière incidente.

Comme le montre la figure 10, le dispositif comprend un transducteur acoustique fixé sur une des surfaces du cristal. Lorsque le transducteur est excité par un signal en fréquence radio, des ondes acoustiques sont générées par le cristal, ce qui a pour effet de modifier son indice de réfraction.

Il résulte de cette interaction acoustico-optique une séparation (diffraction) du faisceau polychromatique, arrivant sur le cristal en trois faisceaux :

- Le faisceau de lumière centrale non modifié qui traverse tel quel le cristal faisceau d'ordre 0
- Deux nouveaux faisceaux monochromatiques polarisés perpendiculairement.

Ce sont ces deux derniers faisceaux qui seront utilisés comme source de lumière monochromatique à des fins analytiques (KEMENY, 1992).

A la figure 12 est repris le principe du spectromètre à filtres acoustico-optiques modulables (AOTF)

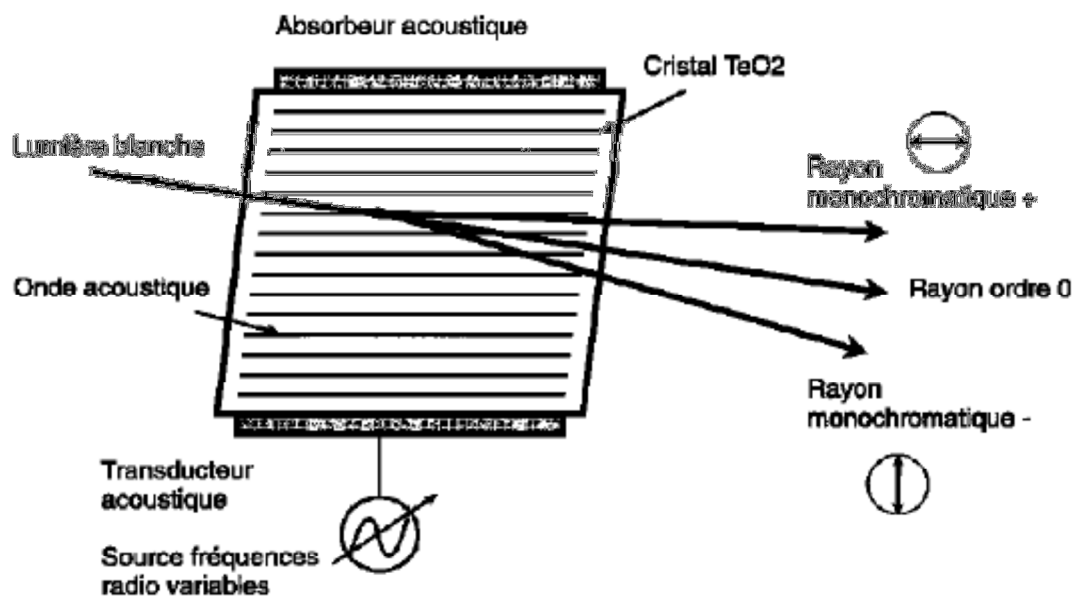


FIGURE 10 : FILTRE ACOUSTICO-OPTIQUE ACCORDABLE (BERTRAND, 1998)

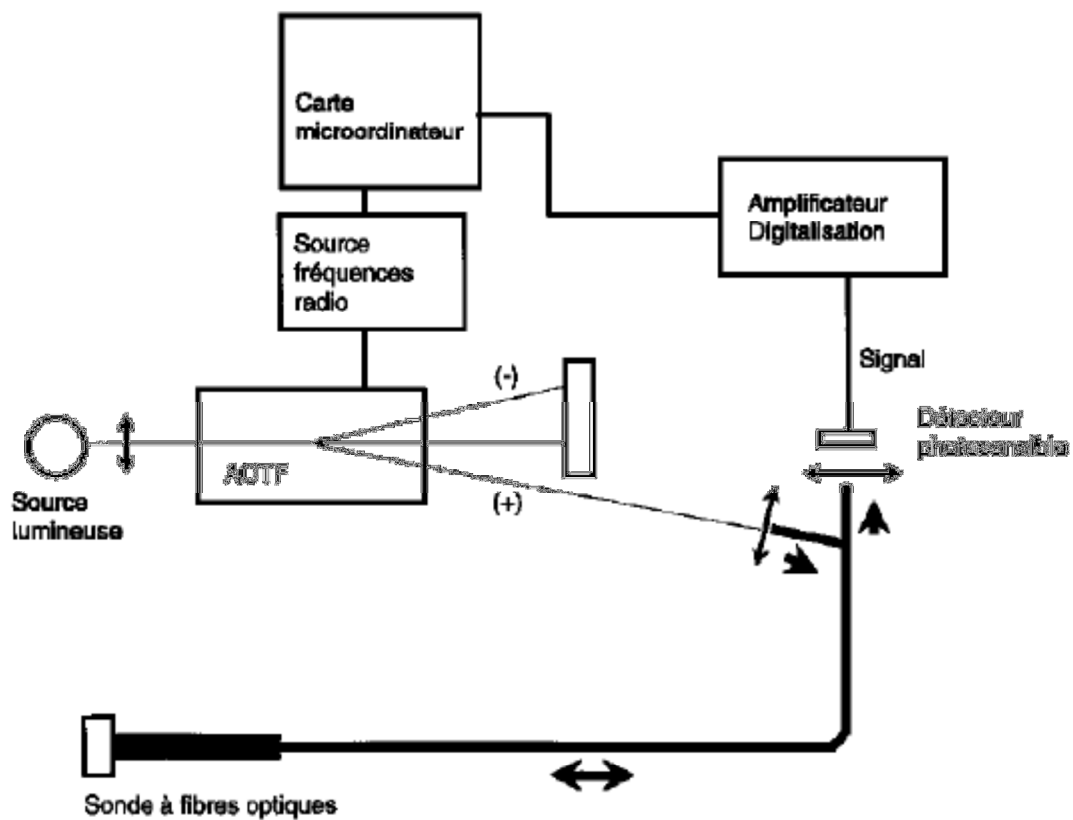


FIGURE 11 : PRINCIPE DU SPECTROMÈTRE À FILTRES ACOUSTICO-OPTIQUES MODULABLES (AOTF) (BERTRAND, 1998)

3.1.2.5. LES INTERFÉROMÈTRES À TRANSFORMÉE DE FOURIER

Initialement conçus pour le travail de recherche et la plage spectrale de l'infrarouge moyen, les spectromètres à transformée de Fourier peuvent de nos jours concurrencer les appareils séquentiels même dans le domaine des applications industrielles. Le dispositif principal de ces appareils est l'interféromètre de Michelson.

Dans ce système, le rayon lumineux peut prendre deux trajets optiques différents, ce qui crée une interférence. La lumière est d'abord dirigée vers une séparatrice, qui est conçue de telle manière que la moitié de la lumière soit réfléchi (trajet A), et l'autre moitié transmise (trajet B). Le rayon correspondant au trajet B atteint alors un miroir fixe, il est renvoyé sur la séparatrice et parvient finalement au détecteur. Le rayon associé au trajet A atteint le miroir mobile puis est transmis au détecteur à travers la séparatrice. On peut voir que le déplacement du miroir mobile permet de changer la longueur du trajet optique A. Quand le miroir mobile est dans une position telle que le trajet A et le trajet B soient de longueurs égales, l'interférence est constructive. Pour un rayon monochromatique de longueur d'onde λ , l'interférence est également constructive quand la différence des deux trajets, désignée par δ , est un multiple entier de λ tel que $2\lambda, 3\lambda \dots$. Au contraire, les rayons interfèrent de manière destructive lorsque $\delta = \lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2 \dots$. L'échantillon est placé dans le trajet des rayons lumineux, à proximité du détecteur. Si le miroir mobile se déplace à une vitesse constante, un rayon lumineux monochromatique est à l'origine, par l'intermédiaire du détecteur, d'un signal électrique sinusoïdal. De la même manière, pour une lumière polychromatique, le signal enregistré, appelé interférogramme, est la somme de fonctions sinusoïdales. Pour $\delta = 0$, toutes les longueurs d'onde interfèrent positivement, et l'interférogramme prend sa valeur la plus élevée. Au contraire, quand la différence de trajet optique δ est grande, la valeur de l'interférogramme est proche de 0. Ainsi, l'interférogramme est la somme de fonctions sinusoïdales et sa transformée de Fourier donne des intensités en fonction des fréquences, ce qui est la présentation habituelle des spectres.

L'avantage principal des spectromètres à transformée de Fourier est que les longueurs d'onde sont repérées avec précision, sans aucun décalage (BERTRAND, 2002).

La figure 12 reprend le principe de l'interféromètre de Michelson.

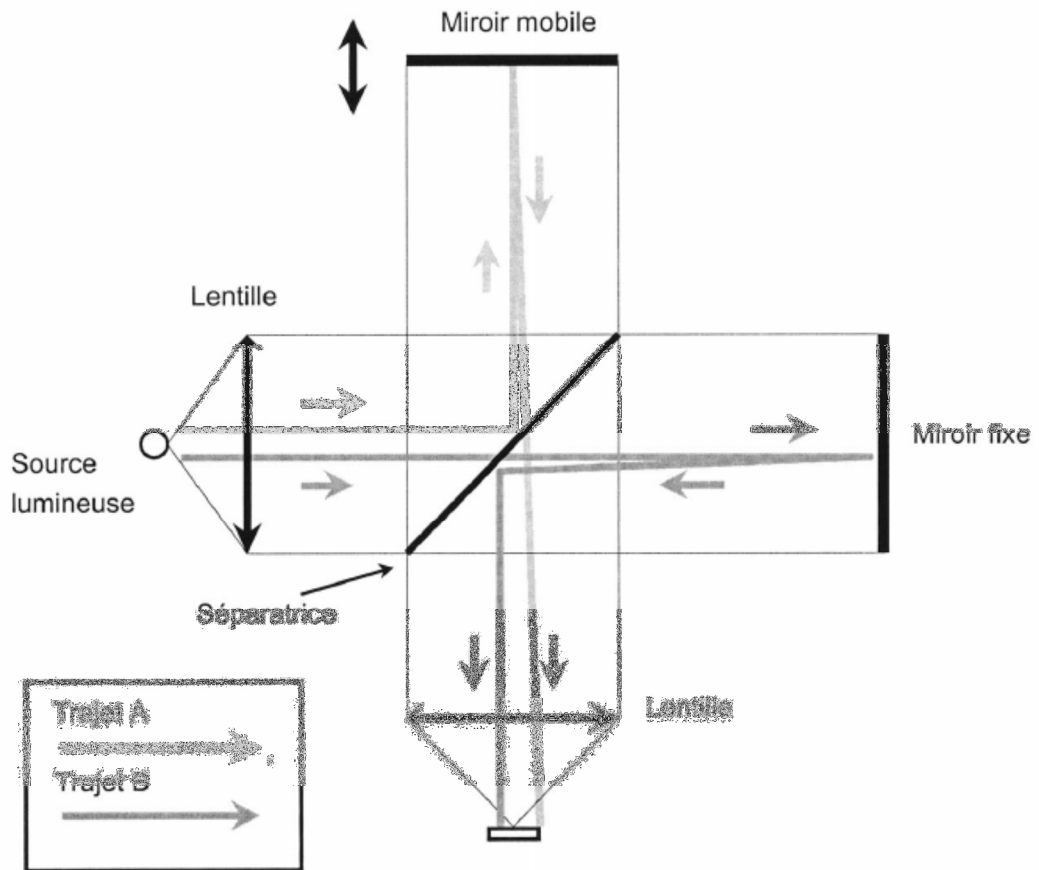


FIGURE 12 : PRINCIPE D'UN INTERFEROMÈTRE DE MICHELSON (SPECTROMÈTRE À TRANSFORMÉE DE FOURIER)

3.1.3. LES DÉTECTEURS

Ils se composent de semi-conducteurs dont la résistance diminue lorsque l'énergie incidente augmente. Dans le proche infrarouge, ce sont des photodétecteurs au silicium qui sont le plus souvent utilisés.

Trois paramètres de base les caractérisent :

- Leur réponse spectrale doit être linéaire : le courant débité doit être proportionnel au flux d'énergie reçu ;
- La rapidité de réponse ;
- La sensibilité : en infrarouge proche, c'est un paramètre important car les absorptions sont faibles.

3.2. CONFIGURATION DES INSTRUMENTS

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu le principe général de l'appareillage même si des composants peuvent être différents d'un instrument à l'autre, la configuration de ceux-ci pouvant être la transmission ou la réflexion.

La figure 13 montre la configuration en transmission.

La figure 14 décrit la configuration en réflexion.

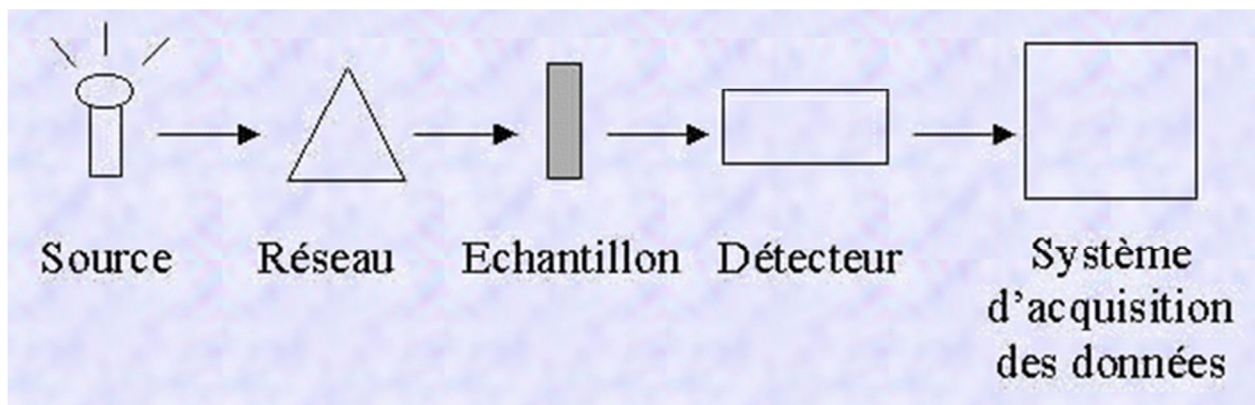


FIGURE 13 : LA TRANSMISSION

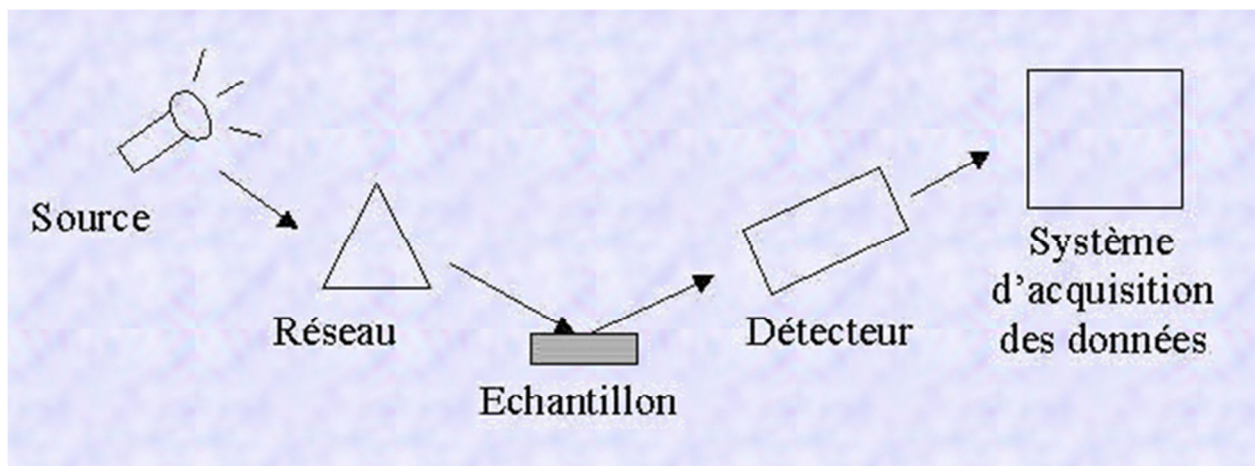


FIGURE 14 : LA RÉFLEXION

CHAPITRE 4 : LE TRAITEMENT DES DONNEES

4.1. PRETRAITEMENT DES SPECTRES

L'utilisation des données spectrales brutes acquises par un spectromètre n'est jamais aisée car leur forme n'est pas forcément des plus adaptées aux traitements ultérieurs.

Afin d'améliorer la précision et la qualité de l'analyse, il est possible d'appliquer plusieurs traitements aux données spectrales. Le choix qu'on fera parmi ces traitements dépendra principalement des améliorations que l'on veut apporter.

4.1.1. UTILISATION DE LA MOYENNE SPECTRALE

Cette technique consiste à obtenir plusieurs spectres d'un échantillon et à en faire ensuite la moyenne. Ceci afin de réduire la bruit de fond et de diminuer l'impact de certaines variations aléatoires de présentation de l'échantillon. La réduction du bruit de fond permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit.

4.1.2. LES TRAITEMENTS

Afin de corriger les spectres, on applique principalement deux traitements : le SNV (Standart Normal Variate) et le DETREND :

- Le SNV est utilisé afin de supprimer l'effet de diffraction de la lumière dans les spectres. Lors de ce traitement, on normalise chaque spectre en divisant la différence entre la transmission et la transmission moyenne par la déviation standard de la transmission (CHAMINADE et al, 1998) ;
- Le DETREND permet d'éliminer la courbure linéaire et quadratique de chaque spectre.

4.1.3. LES DERIVEES SPECTRALES

L'utilisation des dérivées a pour but de réduire les interférences (entre autres les déviations de la ligne de base) mais aussi de faire apparaître plus de variations dans les spectres et de mettre en évidence les différences spectrales entre composés. Mais ce traitement peut amener une augmentation du bruit (BOURGEOIS, 1999).

La dérivée première est obtenue classiquement en remplaçant la valeur de réflexion à une longueur d'onde par la différence de réflexion aux longueurs d'onde les plus proches. La dérivée seconde peut être obtenue en appliquant le même traitement à la dérivée première.

Une méthode utilisée pour le calcul de la dérivée est appelée « Gap segment ». Pour expliquer cette méthode de calcul de la dérivée, prenons trois segments égaux et contigus du spectre correspondant chacun à X longueurs d'onde (X étant défini par l'opérateur et devant être obligatoirement un nombre impair). Sur le premier et le troisième (séparé par le deuxième), nous allons calculer la dérivée, ce qui nous donnera deux points.

Ces deux points seront reliés à l'aide d'une interpolation avec une équation du second degré. Cette procédure est répétée tout au long du spectre.

La dérivée seconde permet d'éliminer trois types d'interférences :

- Le chevauchement de deux bandes d'absorption ;

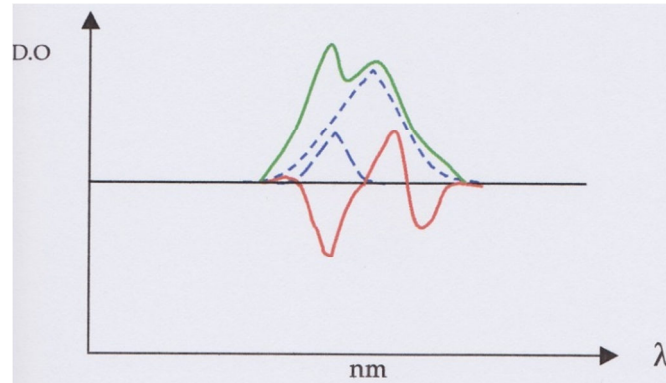


FIGURE 15 : REPRESENTATION DE DEUX COURBES DE GAUSS, LEUR SOMME ET LA DÉRIVÉE SECONDE DE LEUR SOMME (BOURGEOIS, 1999)

- Les différences d'ordonnées d'un spectre dues à la variation de granulométrie par exemple ;

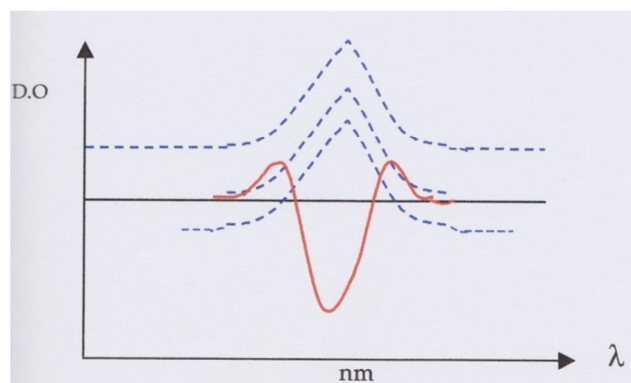


FIGURE 16 : REPRÉSENTATION DE TROIS COURBES DE GAUSS IDENTIQUES, DE POSITION DIFFÉRENTE ET LEUR DÉRIVÉE SECONDE IDENTIQUE (BOURGEOIS, 1999)

- La déviation de la ligne de base.

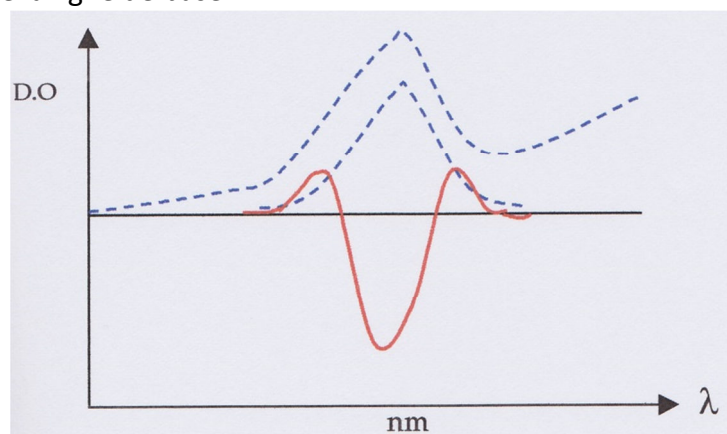


FIGURE 17 : REPRÉSENTATION DE DEUX COURBES DE GAUSS IDENTIQUES AYANT UNE LIGNE DE BASE DIFFÉRENTE ET LEUR DÉRIVÉE SECONDE IDENTIQUE (BOURGEOIS, 1999)

4.2. ASPECTS QUALITATIFS

Dans le cadre d'une analyse qualitative, les données spectrales obtenues en IR peuvent également être utilisées dans le cas où on veut faire une reconnaissance spectrale (caractérisation d'échantillon), de la classification ou de la détection d'échantillons aberrants. Une méthode mathématique est à la base de cet aspect : l'analyse en composantes principales (ACP).

L'ACP est une méthode mathématique couramment utilisée en vue de réduire les données (les absorbances) par un nombre inférieur de variables non corrélées entre elles permettant d'expliquer les causes de variabilité dans les données multidimensionnelles. Elle part donc du principe que l'information contenue dans un grand nombre de variables (les spectres en IR) peut être représentée par quelques données dites latentes (ou encore appelées en loading, facteurs, ou vecteurs) car non directement visibles (BOULON, 1998).

4.3. ASPECTS QUANTITATIFS

Dans le cadre de la méthode d'analyse par SPIR, deux étapes distinctes apparaissent :

- Le calibrage ;
- la validation.

4.3.1. LE CALIBRAGE

Calibrer un appareil consiste à établir une relation mathématique entre des valeurs de référence obtenues par les méthodes d'analyses de référence (ou méthodes directes) et les valeurs spectrales.

Afin d'avoir une équation qui fonctionne pour tous les nouveaux échantillons, le set d'échantillons utilisé pour établir le modèle doit contenir un maximum de variabilité afin de bien représenter la population visée.

4.3.2. METHODES D'OBTENTION D'UNE EQUATION DE CALIBRATION

4.3.2.1. LA REGRESSION MULTIPLE (MLR)

Cette régression permet de relier la concentration d'un constituant (variable dépendante) aux absorbances à plusieurs longueurs d'onde (variables indépendantes). Le principe de cette méthode consiste à trouver une relation qui puisse estimer l'influence d'un changement de concentration du constituant sur l'absorption à des longueurs d'onde particulières du spectre (SINNAEVE, 1997).

L'équation obtenue par régression multiples est du type :

$$y = a + b_1 x_1 (\lambda_1) + b_2 x_2 (\lambda_2) + \dots + b_{ix} x_i (\lambda_i).$$

Avec :

- y : variable dépendante ;
- a : ordonnée à l'origine ;
- x : valeur de l'absorbance ou sa transformée mathématique ;
- b : pente de la droite.

La régression débute par le calcul de toutes les corrélations de Y avec les différentes longueurs. La longueur d'onde, pour laquelle les valeurs d'absorbance de tous les échantillons présentent la meilleure corrélation avec la valeur de référence de laboratoire, est ajoutée à l'équation. On recherche ensuite, parmi les longueurs d'onde restantes, une deuxième susceptible d'améliorer l'explication de la variation de Y . D'autres longueurs sont successivement ajoutées jusqu'au moment où il y a redondance. La redondance se traduira pour une augmentation du paramètre de cross-validation (SECV).

Mettre au point un modèle de calibrage revient donc à sélectionner les longueurs d'onde les plus adaptées et à trouver les constantes de régression (a et b_i) de l'équation de calibrage. L'équation la plus robuste est celle qui comporte le moins de termes tout en conduisant à la même précision que celle qui utilise tous les termes (SINNAEVE, 1997).

4.3.2.2. LA REGRESSION PAR COMPOSANTES PRINCIPALES

La régression par composantes principales réside essentiellement dans une réduction de données dans laquelle les coordonnées de l'ACP peuvent être utilisées comme variables indépendantes. Pour rappel, cette régression débute par le calcul des composantes principales sur base unique des données des longueurs d'onde. Ces PCs sont les nouvelles coordonnées et les scores remplacent alors les données des longueurs d'onde initiales utilisées pour la régression MLR. Elles sont utilisées dans une régression PCR comme le sont les données de longueurs d'onde dans une régression MLR et elles correspondent donc aux termes de la régression MLR (OSBORNE et FEARN, 1993).

La première étape de PCR est donc une PCA, ensuite une régression multiple (MLR) entre la matrice des scores et les valeurs des constituants. Donc PCR essaye d'établir une corrélation entre les scores des spectres et leurs propriétés correspondantes (CHAMENADE et al., 1998).

Il existe un inconvénient majeur avec cette méthode de calibrage. Les composantes principales peuvent très bien ne contenir aucune information importante sur les constituants que l'on veut doser. C'est pour ce motif que la PLS est plus souvent utilisée.

4.3.2.3. LA REGRESSION PAR MOINDRES CARRES PARTIELS (PLS)

La régression par la méthode des moindres carrés partiels (Partial Least Square) est une méthode qui utilise toutes les données spectrales disponibles pour la calibration. La régression PLS s'apparente à la régression PCR, à ceci près que les termes (vecteurs propres) de l'équation sont calculés en tenant compte de toutes les variables X (longueurs d'onde), comme pour la PCR, mais aussi de la variable Y (valeur de référence de laboratoire) (SHENK et WESTERHAUS, 1993).

La méthode des moindres carrés réduit les données spectrales en des combinaisons d'absorption qui, non seulement, représentent une large part des données spectrales (variabilité maximale), mais se rapportent entre autres aux valeurs de référence des échantillons (SINNÆVE, 1997).

Pour le reste, PLSR est similaire à PCR : un petit nombre de facteurs sont construits comme combinaison linéaire des données des spectres originaux et la régression des scores des facteurs sont utilisée pour donner l'équation de prédiction. Les facteurs sont construits et ajoutés à la régression un à la fois jusqu'à ce qu'il y ait une redondance se traduisant par une augmentation du SCEV.

La PLS et la PCR présentent un avantage par rapport à une MLR car elles réduisent l'influence du bruit du fait qu'elles prennent en considération que les variations significatives et importantes pour construire le modèle. De plus, ces deux techniques sont beaucoup plus simples d'utilisation ; il suffit de définir le nombre de facteurs (PCs) optimal. (CHAMINADE, 1998).

4.3.3. PARAMETRES D'APPRECIATION DU CALIBRAGE

Afin d'évaluer la qualité du calibrage, plusieurs paramètres peuvent être utilisés.

4.3.3.1. L'ECART-TYPE DE CALIBRAGE (STANDARD ERROR OF CALIBRATION, SEC)

Le SEC est un paramètre qui est la moyenne quadratique des écarts entre les points et la droite estimée.

La formule suivante donne la valeur du SEC :

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p - 1}}$$

Avec :

- y_i : valeur de référence
- \hat{y}_i : valeur prédite NIR
- n : le nombre d'échantillons
- p : le nombre de variables introduites dans le modèle (le nombre de termes dans l'équation)

On va considérer que la calibration est acceptable quand le SEC est faible et quand il est au maximum égal à 2 fois l'erreur de la méthode de référence.

4.3.3.2. LE COEFFICIENT DE DETERMINATION (R^2)

Ce coefficient R^2 permet d'exprimer les variations dans les valeurs de référence qui sont expliquées par l'équation. Plus la part de variation dans les données mesurées est expliquée, plus le coefficient de détermination sera proche de 1.

La relation suivante permet de déterminer ce paramètre :

$$R^2 = \frac{SDy^2 - SEC^2}{SDy^2}$$

Avec :

- SDy^2 = la variance totale de la variable dépendante (constituant que l'on veut doser)

Lorsque l'on fait la racine carrée du coefficient de détermination, on obtient le coefficient de corrélation (R). Il permet de déterminer l'étroitesse de la relation entre les valeurs de référence et les valeurs prédites par l'équation de calibration. La valeur de coefficient se trouve toujours en 0 et 1 avec 1 qui montre une corrélation parfaite. Il n'a pas d'unité et dans la pratique on essaie d'avoir une valeur pour R toujours supérieure à 0.7.

Un bon R^2 ne permet pas de montrer que les valeurs prédites sont égales aux valeurs de références, c'est pour quoi on va utiliser la pente de la droite (slope en anglais) car elle permet de mieux visualiser la correspondance entre les valeurs prédites et les valeurs de références. Idéalement, cette valeur doit tendre vers 1.

4.3.3.3. LE RMSEP (ROOT MEAN SQUARE ERROR OF PREDICTION) OU ÉCART-TYPE DE PRÉDICTION

Cet écart-type permet de quantifier l'erreur moyenne quadratique entre la valeur de laboratoire et la valeur prédite. Il est donné par la formule suivante :

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (obs - pred)^2}$$

La correction des prédictions par un biais permet de calculer le SEPC. (L'équivalent du RMSEP mais pour les prédictions desquelles on a retiré le biais)

$$SEPC = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (obs - préd - biais)^2}$$

4.3.3.4. RPD

C'est le rapport écart-type des valeurs (prédiction ou référence) sur le SEP.

$$RPD = \frac{\sigma}{RMSEP}$$

On peut aussi calculer un RPD _{biais cor} en divisant l'écart type par le SEPC.

Le RPD doit avoir une valeur >3.

4.3.3.5. LE COEFFICIENT DE VARIATION CV OU ÉCART TYPE RELATIF

Il est défini comme étant le rapport de l'écart type (σ) et de la moyenne (μ).

$$CV = \sigma/\mu$$

4.4. LA VALIDATION

La validation est l'étape où on va valider les équations de calibrage sur une nouvelle série d'échantillons. Ces échantillons seront différents de ceux utilisés lors du calibrage afin d'évaluer la précision de la méthode de calibrage et la robustesse de l'équation. Ces nouveaux échantillons de validation devront être mesurés par la méthode SPIR et également être analysés avec les méthodes de référence.

Il est aussi possible de valider les équations par « validation croisée ». Dans ce cas, le set de calibrage va être subdivisé en plusieurs groupes. Tous les groupes sauf un vont être utilisés pour établir l'équation et le groupe restant va quant à lui être prédit. Une erreur de standard de validation va être calculée sur ce dernier groupe. Cette procédure va être répétée jusqu'à ce que chaque échantillon ait été prédit une fois. Toutes les erreurs standard de validation pour chaque groupe sont moyennées pour arriver à une erreur standard de validation croisée.

4.4.1. L'ECART-TYPE DE VALIDATION OU DE VALIDATION CROISEE (SEV OU SECV)

L'écart type résiduel de validation ou de validation croisée (SEV ou SECV, Standard Error of Validation or Cross Validation) c'est la moyenne quadratique des écarts entre les valeurs de référence et les valeurs prédites. Sa valeur est donnée par la formule suivante :

$$SEV \text{ ou } SECV = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

On va considérer que le calibrage est bon lorsque la valeur du SECV est du même ordre de grandeur que la valeur du SEC. Dans le cas où on a une différence marquée entre ces deux paramètres, c'est que le calibrage n'est pas correct.

4.4.2. LE BIAIS

Une erreur de prédiction se compose de deux parties :

- une composante fortuite
- une composante systématique appelée aussi biais qui est donnée par la relation suivante :

$$Biais = \frac{\sum(y - \hat{y})}{n} = y - \hat{y}$$

L'origine d'un biais peut être une méthode de référence qui a été modifiée ou encore un changement au niveau de la réponse optique de l'instrument. Un ajustement de l'équation de calibrage permet d'éliminer ce biais.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1 : LES ECHANTILLONS

54 échantillons sont présents dans notre set d'échantillons, ils ont été sélectionnés afin d'avoir un maximum de variabilité au niveau des paramètres étudiés. Pour la teneur en protéines, matières et humidité, le tableau 3 reprend pour chaque échantillon la teneur visée par la formulation et la prédiction ainsi que des valeurs laboratoires pour 19 échantillons.

TABLEAU 3 : DESCRIPTIF DES ÉCHANTILLONS

Numero DQ	Libellé	Proteines			Matières grasses			Humidité	
		Référence formulation	Labo	Prédiction (FOSS XDS) (%)	Référence formulation	Labo	Prédiction (FOSS XDS) (%)	Labo	Prédiction (FOSS XDS) (%)
DQ/14/0270-61	Dumoulin plaquettes	27,00		26,53	9,00		9,91		9,51
DQ/14/0270-62	Glycofeed	17,00	18,60	19,23	5,98	6,80	6,59	7,00	6,91
DQ/14/0270-63	Glycofeed	17,00	19,10	20,44	5,98	7,80	6,59	7,40	7,03
DQ/14/0270-64	Glycostart Extrudé	17,00		19,39	6,00		9,73		5,94
DQ/14/0270-65	Glycostart Extrudé	17,00		20,08	6,00		7,07		6,08
DQ/14/0270-66	Glycostart Extrudé	17,00		19,83	6,00		7,91		5,63
DQ/14/0270-67	Hormega	28,00		25,91	15,00		15,35		8,38
DQ/14/0270-68	Linamix	14,36	16,40	16,88	20,00	22,60	23,76	5,90	6,01
DQ/14/0270-69	Linamix	14,36	17,50	16,66	20,00	20,60	22,39	6,30	6,09
DQ/14/0270-70	Linamix	14,36		16,55	20,00		22,51		7,19
DQ/14/0270-71	Megalin	24,50		22,35	20,00		20,95		8,21
DQ/14/0270-72	Nutex 68 RTB	20,53		19,50	27,00		30,56		5,82
DQ/14/0270-73	Nutex 69 SWEET PG	18,67		21,08	27,00		15,93		6,67
DQ/14/0270-74	Nutex 69 SWEET PG	18,67	20,50	18,12	27,00	30,00	30,29	5,60	3,99
DQ/14/0270-75	Nutex 69 SWEET PG	18,67	23,70	18,32	27,00	24,60	29,89	6,90	5,78
DQ/14/0270-76	Nutex 69 SWEET PG	18,67	21,00	18,39	27,00	29,40	29,83	6,50	5,69
DQ/14/0270-77	Nutex 69 SWEET PG	18,67		18,66	27,00		30,75		5,39
DQ/14/0270-78	NUTEX BDP	24,00		24,25	11,00		11,50		9,37
DQ/14/0270-79	Nutex Compact	21,20	22,30	20,83	23,00	25,80	25,07	7,90	7,33
DQ/14/0270-80	Nutex Compact	21,20	20,20	19,61	23,00	24,40	23,91	9,50	9,18
DQ/14/0270-81	Nutex DLR	17,86		18,60	17,50		18,26		6,47
DQ/14/0270-82	Nutex DLR	17,86		18,23	17,50		17,69		6,08
DQ/14/0270-83	Nutex DLR	17,86	19,20	18,07	17,50	19,10	18,43	7,10	6,39
DQ/14/0270-84	Nutex DLR	17,86	19,70	18,36	17,50	19,10	18,23	6,90	6,50
DQ/14/0270-85	Nutex DLR	17,86		16,99	17,50		19,42		5,50
DQ/14/0270-86	Nutex DLR	17,86		16,73	17,50		18,66		7,23
DQ/14/0270-87	Nutex elite	24,50		23,72	19,69		22,91		6,01
DQ/14/0270-88	Nutex elite	24,50	24,80	23,54	19,69	22,40	21,37	8,40	8,67
DQ/14/0270-89	Nutex elite	24,50	24,90	23,06	19,69	22,70	23,71	8,10	7,64
DQ/14/0270-90	Nutex elite	24,50		22,83	19,69		19,65		9,96
DQ/14/0270-91	Nutex elite	24,50		23,67	19,69		20,45		7,21
DQ/14/0270-92	Nutex elite	24,50		23,35	19,69		22,65		7,75
DQ/14/0270-93	Nutex Excell	19,81		18,14	22,50		23,15		6,11
DQ/14/0270-94	Nutex Excell	19,81	19,70	18,30	22,50	24,70	24,39	5,60	3,64
DQ/14/0270-95	Nutex Excell	19,81	19,40	17,83	22,50	25,70	24,80	6,80	5,74
DQ/14/0270-96	Nutex Excell	19,81		18,30	22,50		24,97		5,43
DQ/14/0270-97	Nutex Excell	19,81		18,07	22,50		24,10		4,12
DQ/14/0270-98	Nutex intense unique	17,00		18,66	11,51		12,07		6,11
DQ/14/0270-99	Nutex Méga	22,90	21,80	22,37	11,54	12,60	12,32	8,20	8,27
DQ/14/0270-100	Nutex Méga	22,90		23,06	11,54		11,33		9,13
DQ/14/0270-101	Nutex Pro	22,00	21,00	23,04	10,00	10,10	9,45	8,20	8,45
DQ/14/0270-102	Nutex Pro	22,00	22,70	23,71	10,00	11,50	11,07	8,50	9,03
DQ/14/0270-103	Nutex Sweet	22,00		22,33	10,00		11,25		6,40

DQ/14/0270-104	Nutex Sweet	22,00	22,20	22,21	10,00	12,00	12,28	6,70	6,57
DQ/14/0270-105	Nutex Sweet	22,00		22,23	10,00		10,99		6,82
DQ/14/0270-106	Nutex Sweet	22,00		17,89	10,00		30,58		4,01
DQ/14/0270-107	Nutex Sweet	22,00		21,56	10,00		10,37		6,14
DQ/14/0270-108	Nutex Sweet	22,00	22,30	22,40	10,00	10,80	10,02	6,60	6,51
DQ/14/0270-109	Nutex Sweet	22,00		21,91	10,00		10,45		7,31
DQ/14/0270-110	Nutex Sweet	22,00		21,75	10,00		11,34		6,94
DQ/14/0270-111	Nutex Sweet	22,00	22,30	21,22	10,00	14,10	14,42	7,20	6,84
DQ/14/0270-112	Nutex Sweet	22,00		21,10	10,00		9,40		7,75
DQ/14/0270-113	Sweet 25	10,48	11,60	14,14	6,39	22,00	5,42	7,90	7,92
DQ/14/0270-114	Sweet 25	10,48		12,40	6,39		4,40		9,58

CHAPITRE 2 : EVALUTION DES PREDICTIONS DU SPECTROMETRE FOSS XDS

2.1. OBJECTIF

Notre objectif était de vérifier la possibilité d'utiliser les valeurs NIR obtenues à partir des équations que possèdent le CRAW pour son spectromètre FOSS XDS comme valeurs de référence (ou laboratoire). Ce travail a été effectué sur trois paramètres : la protéine, la matière grasse et l'humidité.

2.2. MATERIEL ET METHODES

19 échantillons d'extrudés ont été mesurés en double sur le FOSS XDS du CRAW et envoyés au laboratoire FFQ (Food & Feed Quality) de Merksem afin de réaliser les analyses de référence.

Les 19 échantillons ont été choisis afin d'avoir un maximum de variabilité au niveau de la teneur en protéine et en matière grasse.

La méthode de référence pour l'obtention de l'humidité est la mise en étuve pendant 4 heures à 103°C.

La teneur en protéine a été déterminée avec la méthode de DUMAS.

En ce qui concerne la matière grasse, c'est la méthode de Soxhlet (extraction à l'éther de pétrole) qui a été utilisée.

A l'aide des données spectrales et des équations que le CRAW possède, nous avons prédit la teneur en protéines, l'humidité ainsi que la teneur en matière grasse des 19 échantillons.

Une étude statistique a été effectuée.

Le spectromètre FOSS XDS

Le FOSS XDS est un spectromètre, utilisé en recherche, présentant une efficacité accrue et travaillant en réflexion diffuse. Son système optique permet d'avoir des performances analytiques excellentes.

Spécification du FOSS XDS :

- Gamme spectrale 400-2500nm ;
- Température 5 – 35°C ;
- Humidité 10 – 90% relatif ;
- Détecteur Silicium (400-1100nm) Pbs (1100-2500) ;
- Vitesse d'acquisition 64/min ;
- Résolution 2 nm ;
- Précision < 0.05nm ;
- Dimension 457 x 572 x 387 mm.

2.3. RESULTATS

2.3.1. L'HUMIDITE

Le tableau 4 reprend les résultats obtenus avec l'équation du CRAW et les résultats de FFQ pour les 19 échantillons utilisés.

TABLEAU 4 : RÉSULTATS DES ANALYSES NIR ET FFQ POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ.

Sample name	NIR	REF	Difference	Remove
DQ140270-062	7.43	7.00	-0.43	
DQ140270-063	7.35	7.40	0.05	
DQ140270-069	6.56	6.30	-0.26	
DQ140270-074	4.87	5.60	0.73	
DQ140270-075	6.86	6.90	0.04	
DQ140270-076	6.62	6.50	-0.12	
DQ140270-079	7.93	7.90	-0.03	
DQ140270-080	9.70	9.50	-0.20	
DQ140270-083	7.17	7.10	-0.07	
DQ140270-084	7.01	6.90	-0.11	
DQ140270-088	9.12	8.40	-0.72	
DQ140270-089	8.33	8.10	-0.23	
DQ140270-094	4.65	5.60	0.95	
DQ140270-095	7.28	6.80	-0.48	
DQ140270-101	8.20	8.20	0.00	
DQ140270-102	8.68	8.50	-0.18	
DQ140270-104	6.56	6.70	0.14	
DQ140270-108	6.21	6.60	0.39	
DQ140270-113	8.66	7.90	-0.76	

Nous constatons que les écarts entre les valeurs de référence et NIR sont acceptables.

TABLEAU 5 : RÉSULTATS DE L'ÉTUDE STATISTIQUE POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ

STATISTICS OF CALCULATION			
	NIR	REF	
No. Samples	19	19	
Min	4.65	5.60	
Max	9.70	9.50	
Average	7.33	7.26	
SD	1.31	1.02	
RPD_{Real}	3.12	2.42	
RPD_{Bias_Cor}	3.08	2.39	
CV	0.18	0.14	
R²	0.93		
Bias	-0.07		
t bias	-0.7	Data is not biased	
Slope	0.75		
Intercept	1.79		
t slope	5.15	Data is SLOPED	
RMSEP	0.42	Accuracy (not adjusted)	
SEPC	0.43	Accuracy (bias adjusted)	
RSD	0.27	Accuracy (bias and slope adjusted)	

Pour l'humidité, nous constatons (voir tableau 5) :

- les valeurs minimum et maximum prédites et déterminées par le laboratoire ainsi que la moyenne, l'écart-type et le CV, restent similaires ;
- Une pente (slope) faible ce qui traduit une sous-estimation ;
- une bonne corrélation entre les valeurs laboratoires et les prédictions suivant des équations du FOSS XDS ($R^2 = 0,93$) ;
- Aucun biais n'est également constaté ;
- Le RPD est inférieur à 3 ce qui permet de définir au maximum deux groupes d'humidité.

La figure 18 montre la corrélation entre les valeurs laboratoires et les valeurs prédites par le FOSS XDS.

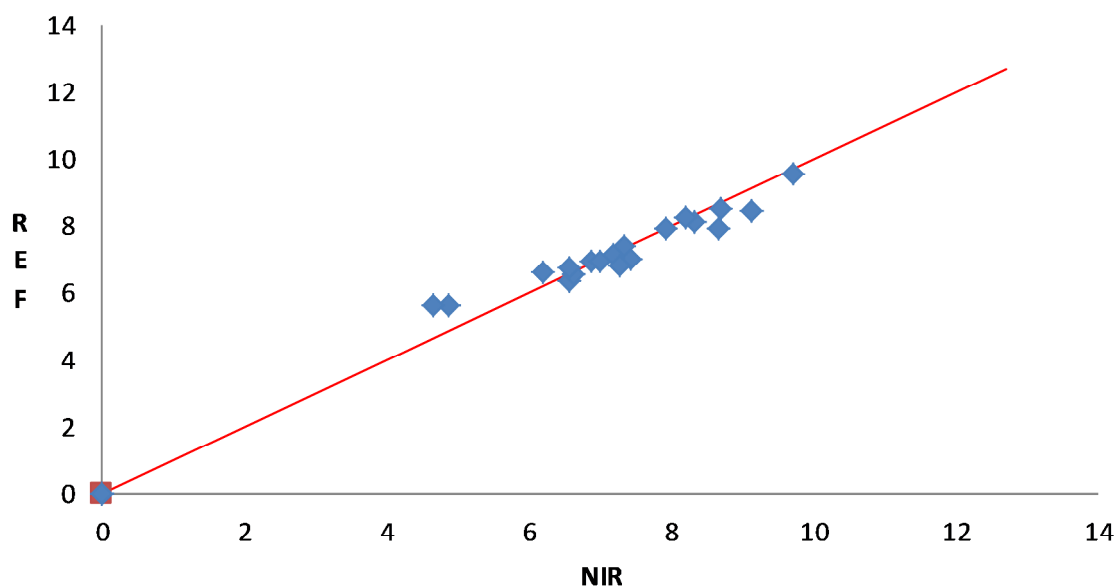


FIGURE 18 : CORRÉLATION ENTRE LES VALEURS DE REFERENCE ET LES VALEURS PRÉDITES POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ

2.3.2. LES PROTEINES

Le tableau reprend les résultats obtenus pour la teneur en protéines avec l'équation du CRAW et les analyses de FFQ pour les 19 échantillons utilisés. Un échantillon a été retiré suite à une erreur de mesure NIR ou laboratoire.

TABLEAU 6 : RÉSULTATS DES ANALYSES NIR ET FFQ POUR LA TENEUR EN PROTÉINES

Sample name	NIR	REF	Difference	Remove
DQ140270-062	18.40	18.60	0.20	
DQ140270-063	18.43	19.10	0.67	
DQ140270-069	17.44	17.50	0.06	
DQ140270-074	20.50	20.50	0.00	
DQ140270-075	22.85	23.70	0.85	
DQ140270-076	20.23	21.00	0.77	
DQ140270-079	21.85	22.30	0.45	
DQ140270-080	20.22	20.20	-0.02	
DQ140270-083	19.54	19.20	-0.34	
DQ140270-084	19.81	19.70	-0.11	
DQ140270-088	24.74	24.80	0.06	
DQ140270-089	24.16	24.90	0.74	
DQ140270-094	20.44	19.70	-0.74	
DQ140270-095	19.39	19.40	0.01	
DQ140270-101	21.89	21.00	-0.89	
DQ140270-102	23.08	22.70	-0.38	
DQ140270-104	22.48	22.20	-0.28	
DQ140270-108	23.06	22.30	-0.76	
DQ140270-113	13.84	11.60	-2.24	x

Nous constatons que les écarts entre les valeurs de référence et NIR sont acceptables.

TABLEAU 7 : RÉSULTATS DE L'ÉTUDE STATISTIQUE POUR LA TENEUR EN PROTÉINES

STATISTICS OF CALCULATION			
	NIR	REF	
No. Samples	18	18	
Min	17.44	17.50	
Max	24.74	24.90	
Average	21.03	21.04	
SD	2.08	2.12	
RPD _{Real}	4.02	4.09	
RPD _{Bias_Cor}	3.91	3.98	
CV	0.10	0.10	
R ²	0.94		
Bias	0.02		
t bias	0.1	Data is not biased	
Slope	0.99		
Intercept	0.33		
t slope	0.23	Data is not sloped	
RMSEP	0.52	Accuracy (not adjusted)	
SEPC	0.53	Accuracy (bias adjusted)	
RSD	0.55	Accuracy (bias and slope adjusted)	

Pour la teneur en protéines, nous constatons :

- les valeurs minimum et maximum prédites et déterminées par le laboratoire ainsi que la moyenne, l'écart-type et le CV, restent similaires ;
- une pente (slope) presque parfaite ;
- une bonne corrélation entre les valeurs laboratoires et les prédictions suivant des équations du FOSS XDS ($R^2 = 0,94$) ;
- aucun biais n'est également constaté ;
- RPD correcte, il permet de définir 4 classes de protéine.

La figure 19 montre la corrélation entre les valeurs laboratoires et les prédictions du FOSS XDS.

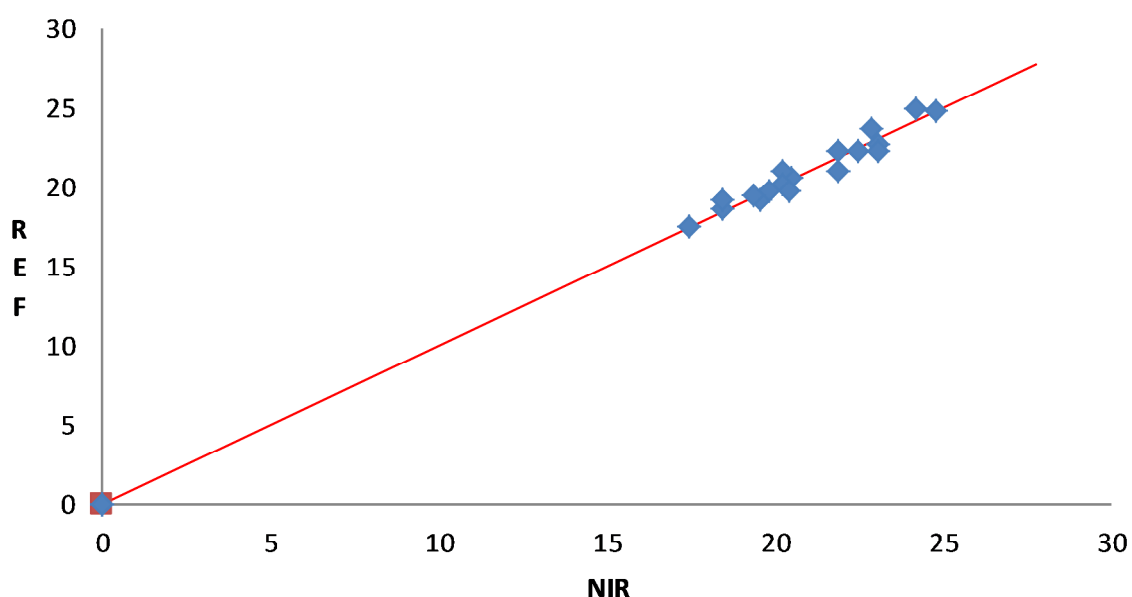


FIGURE 19 : CORRÉLATION ENTRE LES VALEURS DE REFERENCE ET LES VALEURS PRÉDITES POUR LA TENEUR EN PROTÉINES

2.3.3. LES MATIERES GRASSES

Le tableau 8 reprend les résultats obtenus pour la teneur en matières grasses avec l'équation du CRAW et les analyses de FFQ pour les 19 échantillons utilisés. Le même échantillon que précédemment a été retiré suite à une erreur de mesure NIR ou laboratoire.

TABLEAU 8 : RÉSULTATS DES ANALYSES NIR ET FFQ POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES

Sample name	NIR	REF	Difference	Remove
DQ140270-062	6.51	6.80	0.29	
DQ140270-063	7.01	7.80	0.79	
DQ140270-069	22.46	20.60	-1.86	
DQ140270-074	29.76	30.00	0.24	
DQ140270-075	24.74	24.60	-0.14	
DQ140270-076	30.28	29.40	-0.88	
DQ140270-079	25.44	25.80	0.36	
DQ140270-080	24.25	24.40	0.15	
DQ140270-083	19.11	19.10	-0.01	
DQ140270-084	19.09	19.10	0.01	
DQ140270-088	21.30	22.40	1.10	
DQ140270-089	23.82	22.70	-1.12	
DQ140270-094	24.87	24.70	-0.17	
DQ140270-095	25.28	25.70	0.42	
DQ140270-101	10.04	10.10	0.06	
DQ140270-102	11.50	11.50	0.00	
DQ140270-104	12.30	12.00	-0.30	
DQ140270-108	10.01	10.80	0.79	
DQ140270-113	3.22	22.00	18.78	x

Nous constatons que les écarts entre les valeurs de référence et NIR sont acceptables.

TABLEAU 9 : RÉSULTATS DE L'ÉTUDE STATISTIQUE POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES

STATISTICS OF CALCULATION			
	NIR	REF	
No. Samples	18	18	
Min	6.51	6.80	
Max	30.28	30.00	
Average	19.32	19.31	
SD	7.74	7.54	
RPD _{Real}	11.25	10.95	
RPD _{Bias_Cor}	10.94	10.64	
CV	0.40	0.39	
R ²	0.99		
Bias	-0.02		
t bias	-0.1	Data is not biased	
Slope	0.97		
Intercept	0.58		
t slope	1.43	Data is not sloped	
RMSEP	0.69	Accuracy (not adjusted)	
SEPC	0.71	Accuracy (bias adjusted)	
RSD	0.69	Accuracy (bias and slope adjusted)	

Pour la matière grasse, nous constatons (tableau 9) :

- les valeurs minimum et maximum prédites et déterminées par le laboratoire ainsi que la moyenne, l'écart-type et le CV, restent similaires ;
- une pente (slope) presque parfaite ;
- une bonne corrélation entre les valeurs laboratoires et les prédictions suivant des équations du FOSS XDS ($R^2 = 0,99$) ;
- aucun biais n'est également constaté ;
- RPD excellent, il permet de définir 10 classes de matières grasses.

La figure 20 montre la corrélation entre les valeurs laboratoire et les prédictions du FOSS XDS.

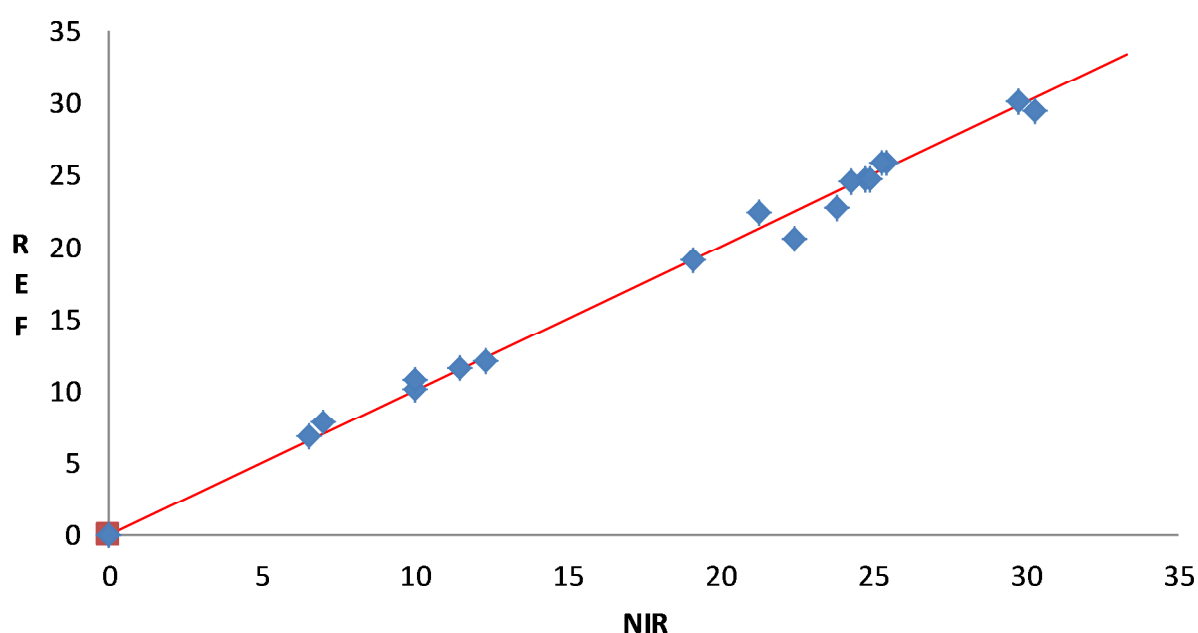


FIGURE 20 : CORRÉLATION ENTRE VALEURS DE REFERENCE ET LES VALEURS PRÉDITES POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES

2.4. CONCLUSIONS

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que des valeurs prédites en utilisant le spectromètre FOSS XDS du CRAW peuvent être intégrées à la calibration comme valeurs de référence en substitution des valeurs laboratoires, ce qui permettra d'en diminuer le coût et de minimiser l'impact environnemental.

Maintenant, si on regarde les erreurs possibles sur les mesures, en prenant comme exemple l'humidité, l'erreur de reproductibilité est pour l'humidité de 1,4% pour le laboratoire FFQ. Donc avec un produit à 12% d'humidité en moyenne, l'erreur en terme d'écart-type est $12 \times 1,4 : 100 = 0,17$.

Donc dans 95% des cas, la valeur vraie de l'échantillon sera de $12 \pm 2 \times 0,17$, soit entre 11,66 et 12,34.

Pour l'IR avec une calibration qui nous donne un SECV de 0,40 par exemple, pour calculer l'intervalle où la valeur vraie se trouvera dans 95% des cas, il faut retirer l'erreur labo du SECV et la vraie valeur sera donc comprise entre 11,2 et 12,8 dans 95% cas.

Dans un premier temps, nous pouvons dire que l'intervalle est plus important qu'avec le laboratoire, mais en IR multiplier les mesures sur un même échantillon est assez aisé et cela nous permet de diviser notre écart type par la racine carrée du nombre de répétition de mesures. Donc par exemple si on fait 16 scans sur un lot, l'erreur sur la moyenne sera divisée par 4 donc dans notre exemple, l'intervalle dans lequel nous aurons 95% des valeurs vraies sera de 11,82 à 12,18. Nous obtenons ainsi un intervalle plus petit qu'avec le laboratoire.

CHAPITRE 3 : CALIBRATION POUR L'APPLICATION ON-LINE DE POLYTEC

3.1 OBJECTIF

Pour l'application on-line de Polytec, établir les courbes afin de déterminer les teneurs en protéines, en matières grasses et en humidité des aliments extrudés.

3.2. MATERIEL ET METHODES

Le spectromètre Polytec est un spectromètre qui utilise un système à barrette de diodes. Ce système présente l'avantage d'être fort rapide. En effet, il est capable de réaliser 1.500 scan/seconde. Lors de calibration de l'application on-line, nous l'avons réglé sur 128 scans (environ 10 secondes) par échantillon et ceci pour nous permettre de réaliser un aller-retour avec le produit sur notre table (ce dispositif expérimental sera décrit plus loin). Le second avantage de ce type d'appareil, c'est qu'il est particulièrement bien adapté au milieu industriel car il ne comporte pas de pièces mobiles. Il permet de réaliser un spectre allant de 850-1.650 nm. (Figure 21)



FIGURE 21 : SPECTROMÈTRE POLYTEC AVEC SYSTÈME À BARRETTE DE DIODES

La tête de lecture, qui sera reliée par fibre optique au spectromètre, est du type on-line. Ce dispositif, pour fonctionner correctement, doit être mis en contact direct avec la matière. Avec ce matériel, on travaille en réflexion et la source lumineuse est une lampe au tungstène-halogène. (Figure 22)



FIGURE 22 : TÊTE DE LECTURE POLYTEC POUR L'APPLICATION ON-LINE

Comme ici nous travaillons sur une application on-line, nous avons dû pouvoir imiter le déplacement du produit dans une conduite. C'est pourquoi, nous avons une table spéciale construite par le CRAW. Le principe de cette table est assez simple : elle se compose d'une rigole dans laquelle on fait déplacer une cellule contenant l'échantillon. La tête de lecture du Polytec étant fixée dans le fond de la rigole. Les figures 23 à 25 illustrent le principe expérimental.



FIGURE 23 : SCHEMAS DU DISPOSITIF EXPÉRIEMENTAL POUR L'APPLICATION ON-LINE



FIGURE 24 : DISPOSITIF EXPÉRIEMENTAL POUR L'APPLICATION POLYTEC ON-LINE 1

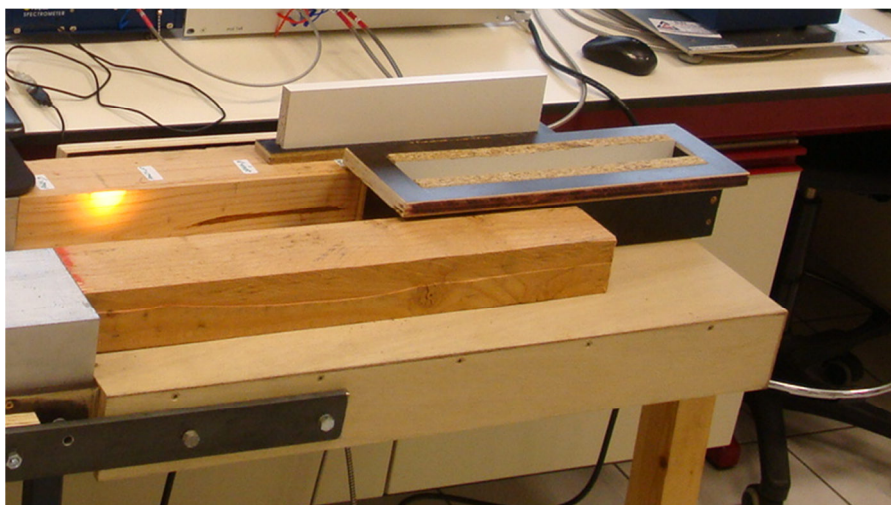


FIGURE 25 : DISPOSITIF EXPÉRIEMENTAL POUR L'APPLICATION POLYTEC ON-LINE 2

Pour la calibration, nous avons utilisé la méthode PLS (décrite dans la partie bibliographique). Comme prétraitement des spectres, nous avons appliqué une dérivée première qui a été calculée par la méthode « Gap-segment ».

54 échantillons ont été mesurés.

Le logiciel Unscrambler a été utilisé pour réaliser la calibration.

3.3. RESULTATS

La figure 26 présente les spectres obtenus par le Polytec on-line. En ordonnée c'est $\log(1/R)$ en abscisse ce sont les longueurs d'onde.

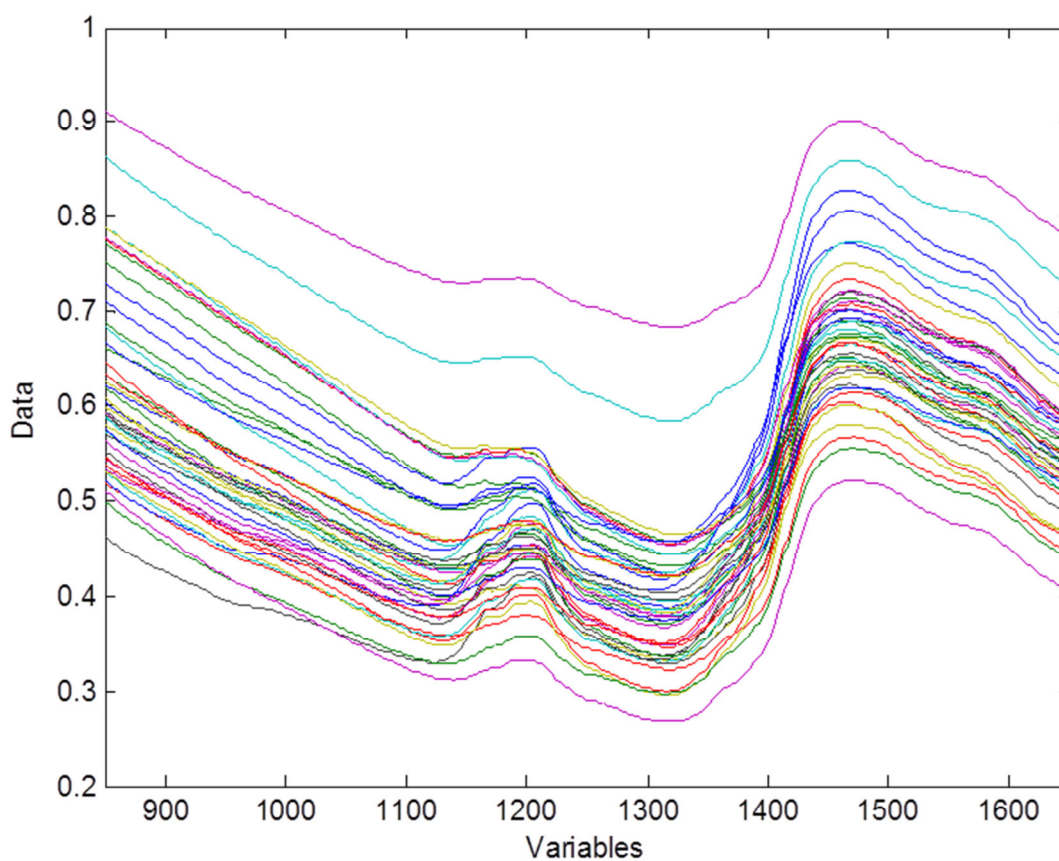


FIGURE 26 : SPECTRES NIR DES ALIMENTS EXTRUDÉS (POLYTEC ON-LINE)

La figure 27 montre les dérivées premières des spectres.

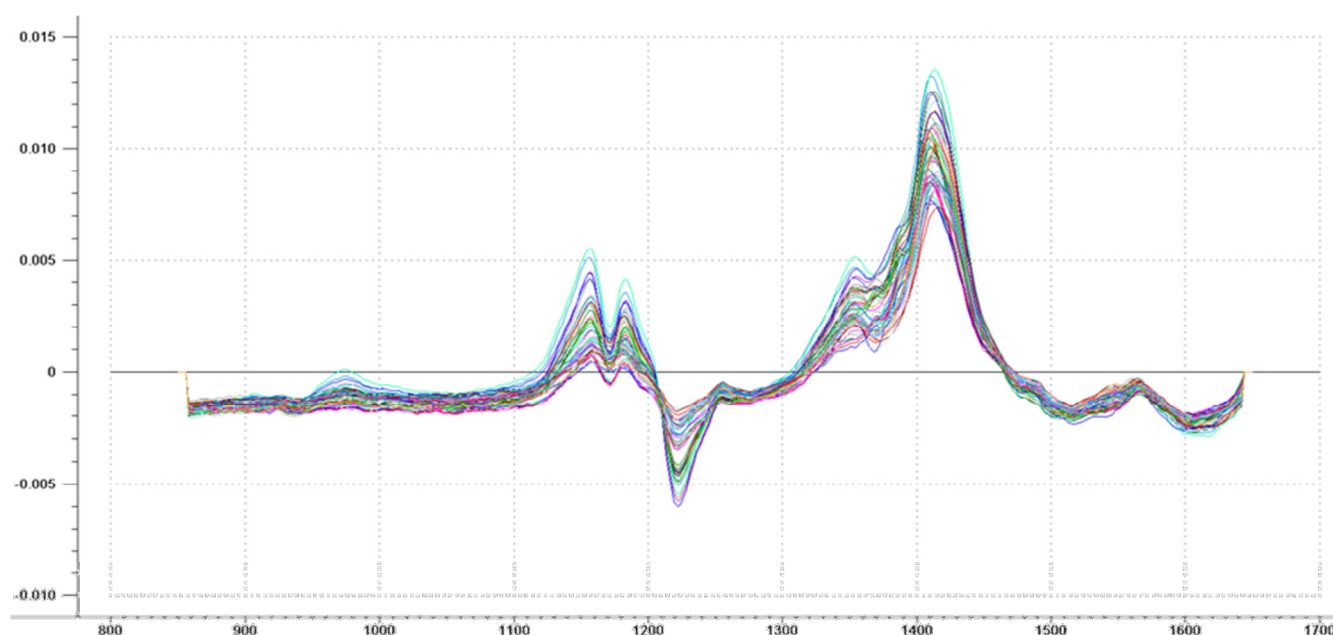


FIGURE 27 : DERIVÉES PREMIÈRES DES SPECTRES NIR DES ALIMENTS EXTRUDÉS (POLYTEC ON-LINE)

Le tableau 10 reprend les performances des équations de calibration obtenues pour le Polytec on-line.

TABEAU 10 : PERFORMANCES DES ÉQUATIONS DE CALIBRATION POUR LE POLYTEC ON-LINE

EQA EXTRUDE POLYTEC ON-LINE	N	SEC	RSQ	SECV	RSQV
Humidité	49	0,37	0,88	0,39	0,87
Proteines	51	0,47	0,97	0,55	0,96
Matières grasses	44	0,77	0,99	0,93	0,98

3.3.1. L'HUMIDITE

Afin d'avoir une équation de calibration plus robuste, nous avons choisi de nous limiter à 4 termes. Cela nous permet d'avoir un SECV (0,39) le plus bas tout en étant fort proche du SEC (0,37). De plus, une augmentation du nombre de termes de l'équation risque d'amener de la redondance et donc de dégrader la qualité de la calibration.

La figure 28 montre l'évolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation.

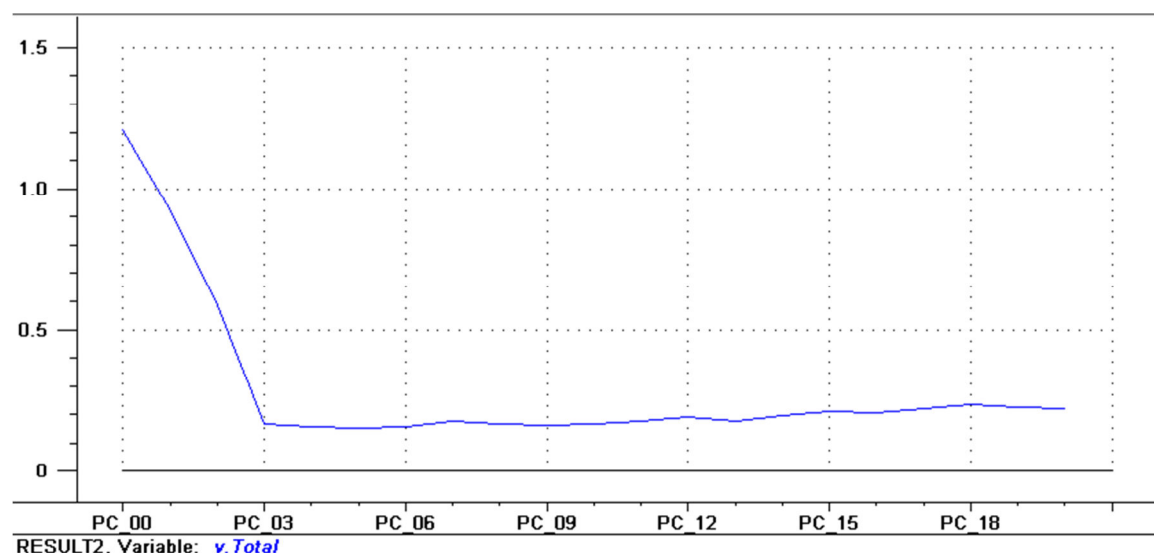


FIGURE 28 : EVOLUTION DU SCEV EN FONCTION DU NOMBRE DE TERMES DE L'ÉQUATION POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ (POLYTEC ON-LINE)

La figure 29 montre les coefficients « b » qui sont appliqués par le modèle à chaque longueur d'onde. Il nous permet de mettre en évidence les longueurs d'onde qui apportent le plus d'informations. En abscisse, nous retrouvons les longueurs d'onde et en ordonnée les coefficients « b » de l'équation.

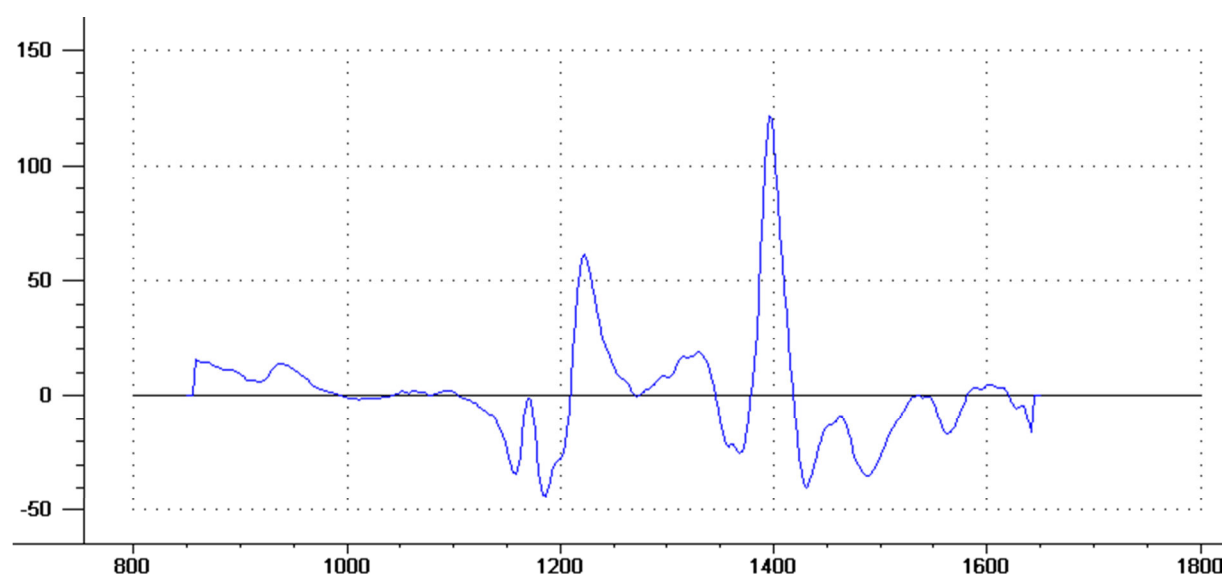


FIGURE 29 : « B » COEFFICIENT DE L'ÉQUATION DU MODÈLE POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ (POLYTEC ON-LINE)

La figure 30 illustre la droite de calibration pour l'humidité qui donne un R^2 de 0,88 et un SEC de 0,37.

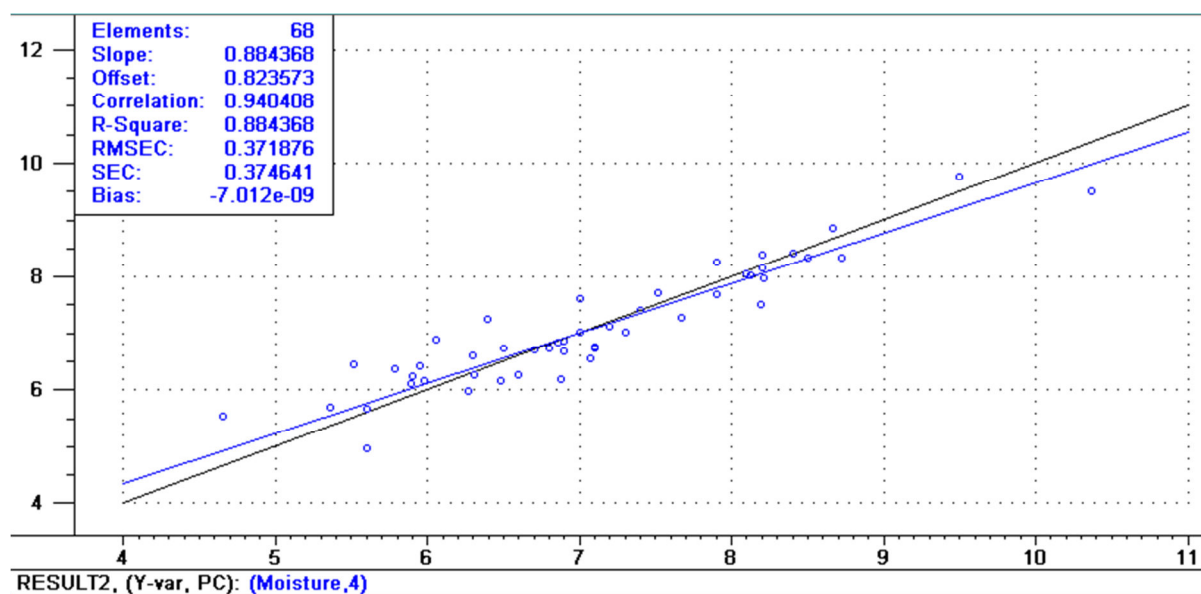


FIGURE 30 : RÉGRESSION ENTRE LES VALEURS PRÉDITES (ABSCISSE) PAR LE MODÈLE ET LES VALEURS DE RÉFÉRENCE (ORDONNÉE) POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ (POLYTEC ON-LINE)

3.3.2. LES PROTEINES

Afin d'avoir une équation de calibration plus robuste, nous avons choisi de nous limiter à 8 termes. Cela nous permet d'avoir un SECV (0,55) le plus bas tout en étant fort proche du SEC (0,47). De plus, une augmentation du nombre de termes de l'équation risque d'amener de la redondance et donc de dégrader la qualité de la calibration.

La figure 31 montre l'évolution du SCEV en fonction du nombre de termes dans l'équation.

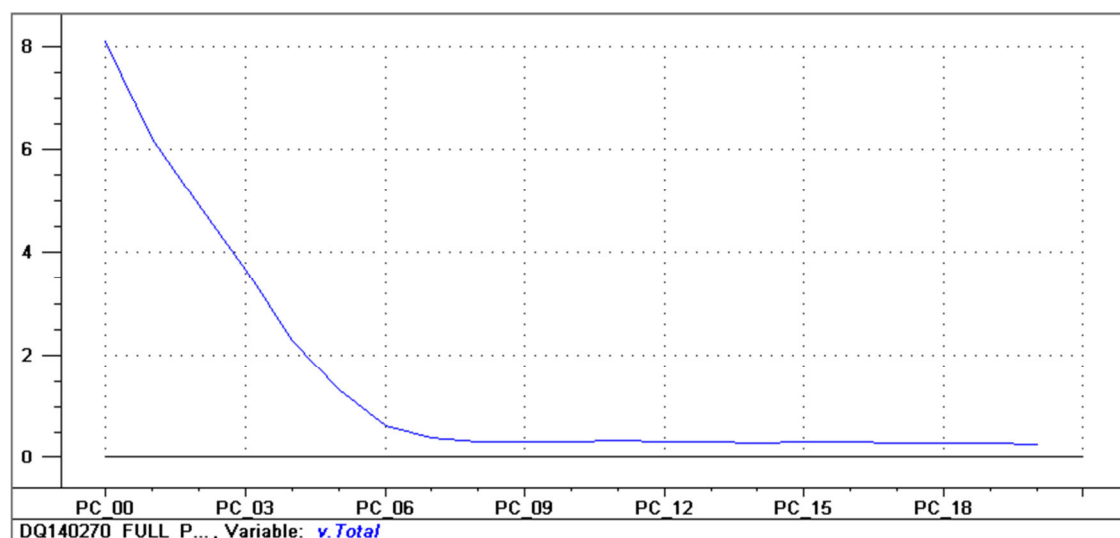


FIGURE 31 : EVOLUTION DU SCEV EN FONCTION DU NOMBRE DE TERMES DE L'ÉQUATION POUR LA TENEUR EN PROTÉINES (POLYTEC ON-LINE)

La figure 32 montre les coefficients qui sont appliqués par le modèle à chaque longueur d'onde. Il nous permet de mettre en évidence les longueurs d'onde qui apportent le plus d'informations. En abscisse, nous retrouvons les longueurs d'onde et en ordonnée les coefficients « b » de l'équation.

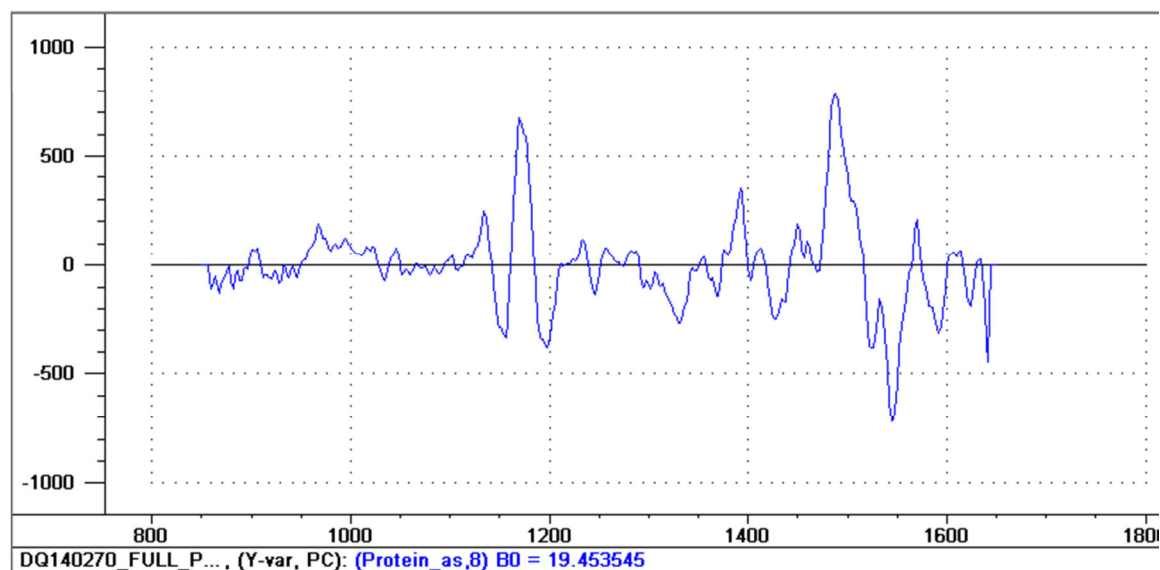


FIGURE 32 : « B » COÉFICIENT DE L'ÉQUATION DU MODÈLE POUR LA TENEUR EN PROTÉINES (POLYTEC ON-LINE)

La figure 33 illustre la droite de calibration pour la protéine qui donne un R^2 de 0,97 et un SEC de 0,47.

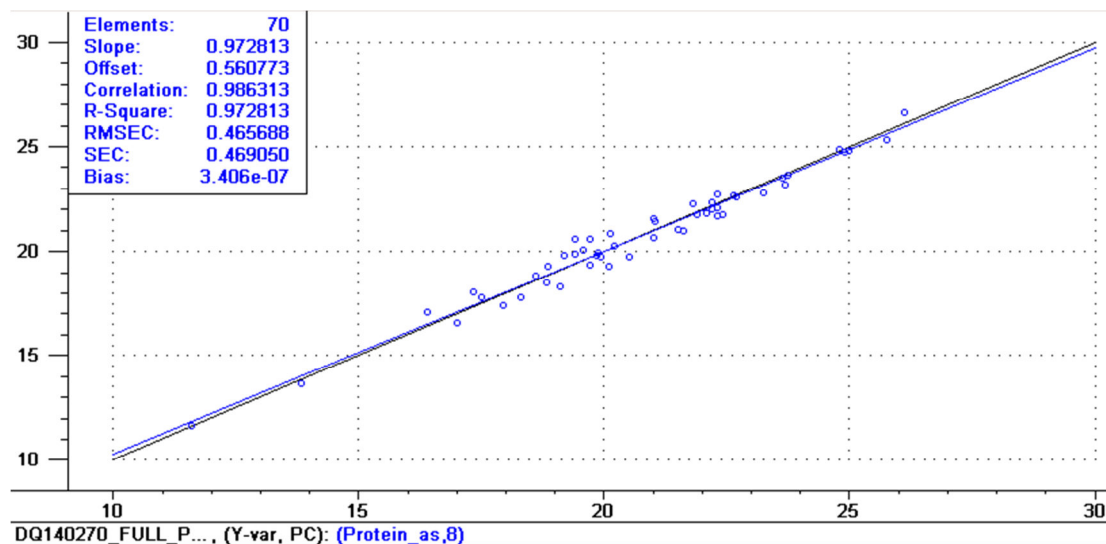


FIGURE 33 : RÉGRESSION ENTRE LES VALEURS PRÉDITES (ABSCISSE) PAR LE MODÈLE ET LES VALEURS DE RÉFÉRENCE (ORDONNÉE) POUR LA TENEUR EN PROTÉINES (POLYTEC ON-LINE)

3.3.3. LES MATIERES GRASSES

Afin d'avoir une équation de calibration plus robuste, nous avons choisi de nous limiter à 5 termes. Cela nous permet d'avoir un SECV (0,93) le plus bas tout en étant fort proche du SEC (0,77). De plus, une augmentation du nombre de termes de l'équation risque d'amener de la redondance et donc de dégrader la qualité de la calibration.

La figure 34 montre l'évolution du SCEV en fonction du nombre de termes dans l'équation.

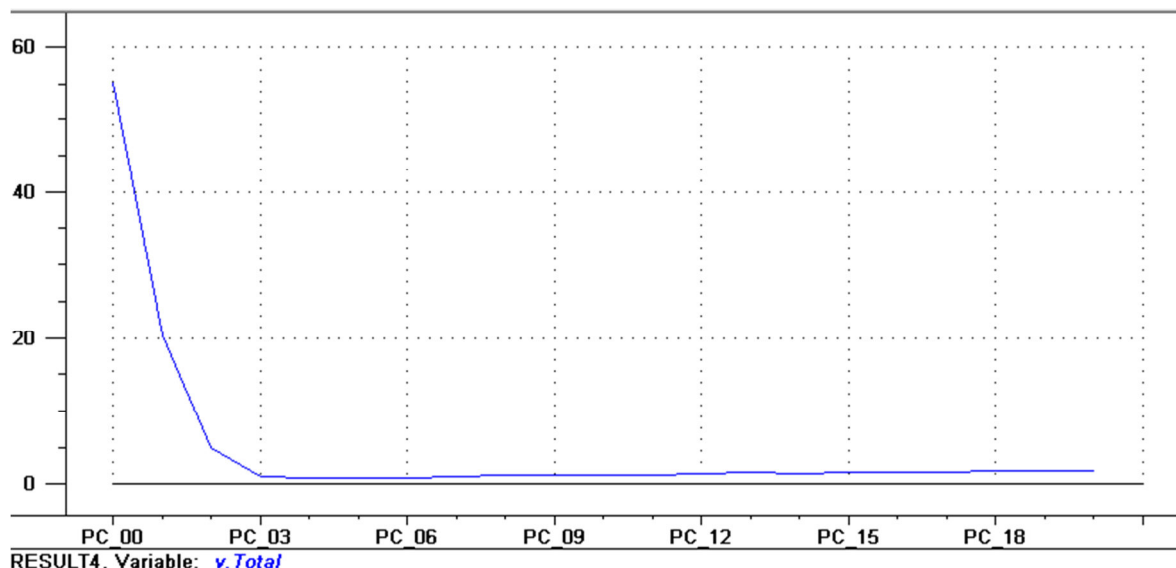


FIGURE 34 : EVOLUTION DU SCEV EN FONCTION DU NBRE DE TERMES DE L'ÉQUATION POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES (POLYTEC ON-LINE)

La figure 35 montre les coefficients qui sont appliqués par le modèle à chaque longueur d'onde. Il nous permet de mettre en évidence les longueurs d'onde qui apportent le plus d'informations. En abscisse, nous retrouvons les longueurs d'onde et en ordonnée les coefficients « b » de l'équation.

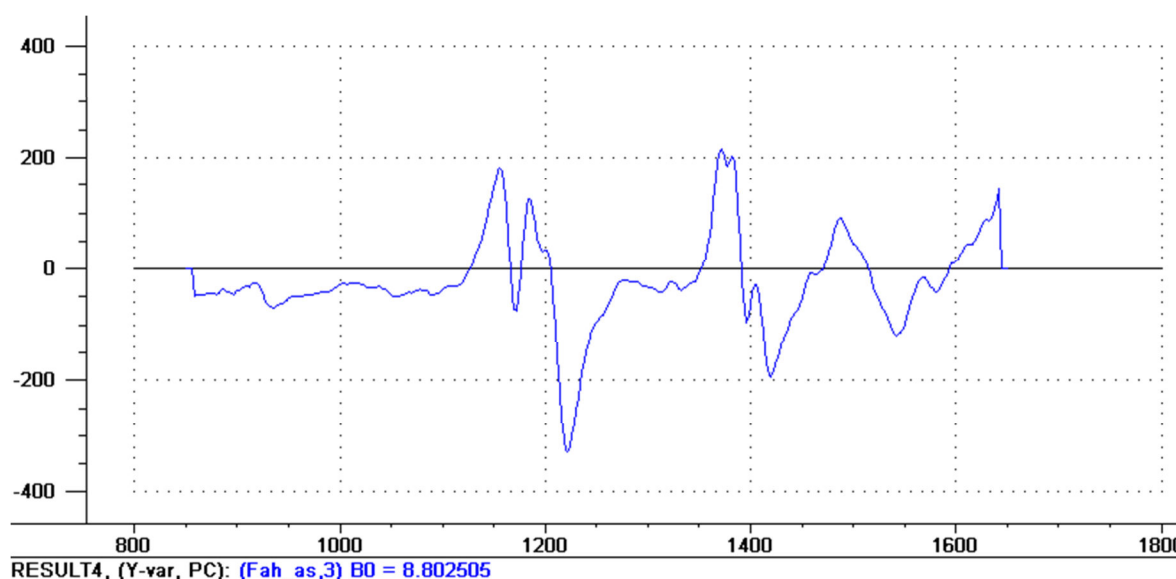


FIGURE 35 : « B » COÉFFICIENT DE L'ÉQUATION DU MODÈLE POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES (POLYTEC ON-LINE)

La figure 36 illustre la droite de calibration pour la protéine qui donne un R^2 de 0,99 et un SEC de 0,77.

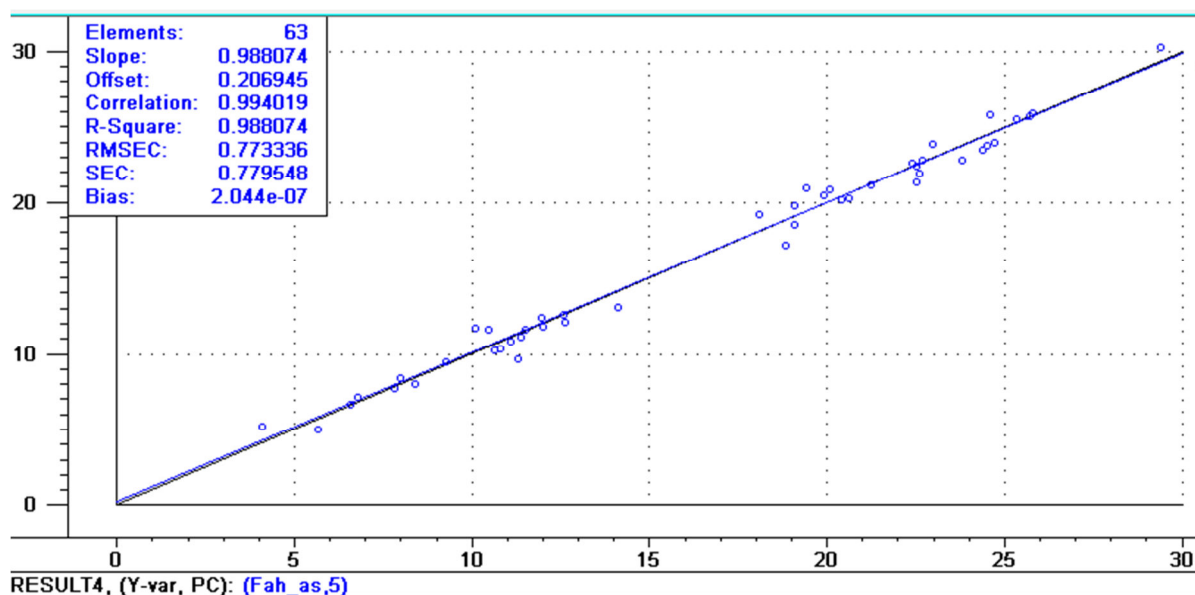


FIGURE 36 : RÉGRESSION ENTRE LES VALEURS PRÉDITES (ABSCISSE) PAR LE MODÈLE ET LES VALEURS DE RÉFÉRENCE (ORONNÉE) POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES (POLYTEC ON-LINE)

3.4. CONCLUSIONS

Au vu des résultats obtenus pour ces trois paramètres, nous pouvons dire que la méthode utilisée pour la calibration est bonne pour l'application Polytec on-line. Mais, malgré ces bons résultats, il faudra encore augmenter la taille du set d'échantillons pour la calibration, afin de garantir la qualité des prédictions futures et d'entretenir les courbes.

CHAPITRE 4 : CALIBRATION DE L'APPLICATION LABO DE POLYTEC

4.1. OBJECTIF

Pour l'application laboratoire de Polytec, établir les courbes afin de déterminer la teneur en protéines et en matières grasses dans les aliments extrudés ainsi que celle de l'humidité.

Remarque : Nous devons faire une calibration séparée suite à la présence de pics de vapeur d'eau dans le spectre.

4.2. MATERIEL ET METHODES

Pour la calibration, nous avons utilisé la même méthode. C'est-à-dire la méthode PLS et un prétraitement des spectres avec une dérivée première calculée avec méthode « Gap-segment ». Le spectromètre et les réglages sont les mêmes que pour l'application précédente.

La tête utilisée est une tête qui ne doit pas être en contact avec l'échantillon pour travailler. Ici, une distance de 50 cm doit être respectée entre l'échantillon et la tête. Ceci explique l'origine des pics de vapeur d'eau que nous remarquons en plus sur les spectres. (Figure 37)



FIGURE 37 : TÊTE DE LECTURE POLYTEC POUR L'APPLICATION LABO

Les 54 échantillons ont été mesurés à deux reprises. Entre chaque mesure, la cellule était vidée.

Le dispositif expérimental se compose d'un pied qui tient la tête au-dessus de l'échantillon. L'échantillon est placé sur une table tournante, ce qui permet d'effectuer la mesure sur une plus grande partie de l'échantillon. (Figure 38)

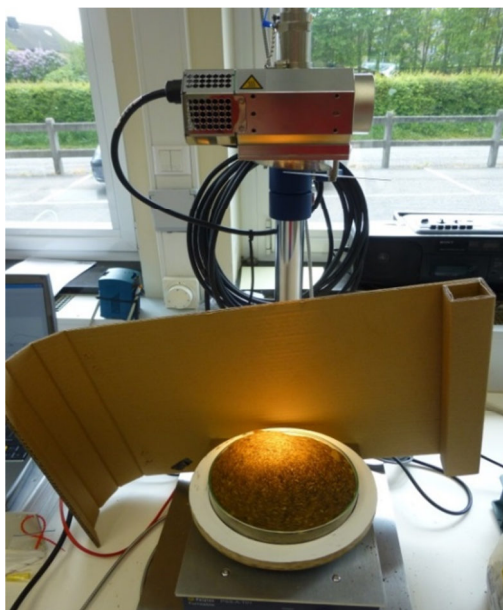


FIGURE 38 : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL POUR L'APPLICATION POLYTEC LABO

4.3. RESULTATS

La figure 39 reprend les spectres des échantillons mesurés sur le Polytec Labo. Si on fait une comparaison avec les spectres obtenus avec l'autre application, on note ici la présence de pics de vapeur d'eau dans la zone 1350-1400 nm. En ordonnée, nous avons $\log(1/R)$ et en abscisse les longueurs d'onde.

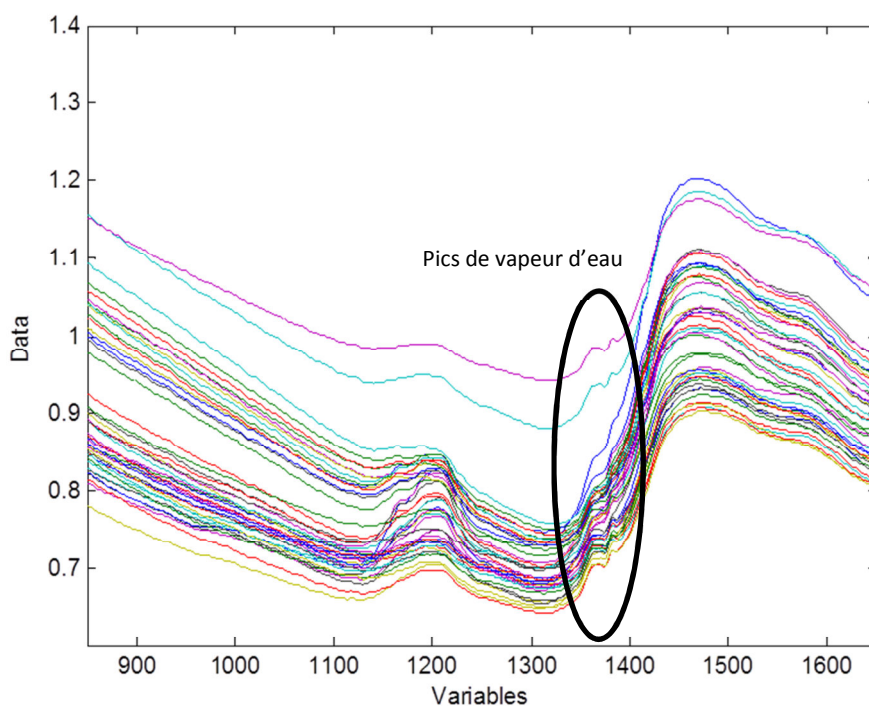


FIGURE 39 : SPECTRES NIR DES ALIMENTS EXTRUDÉS (POLYTEC LABO)

La figure 40 montre les dérivées premières des spectres bruts.

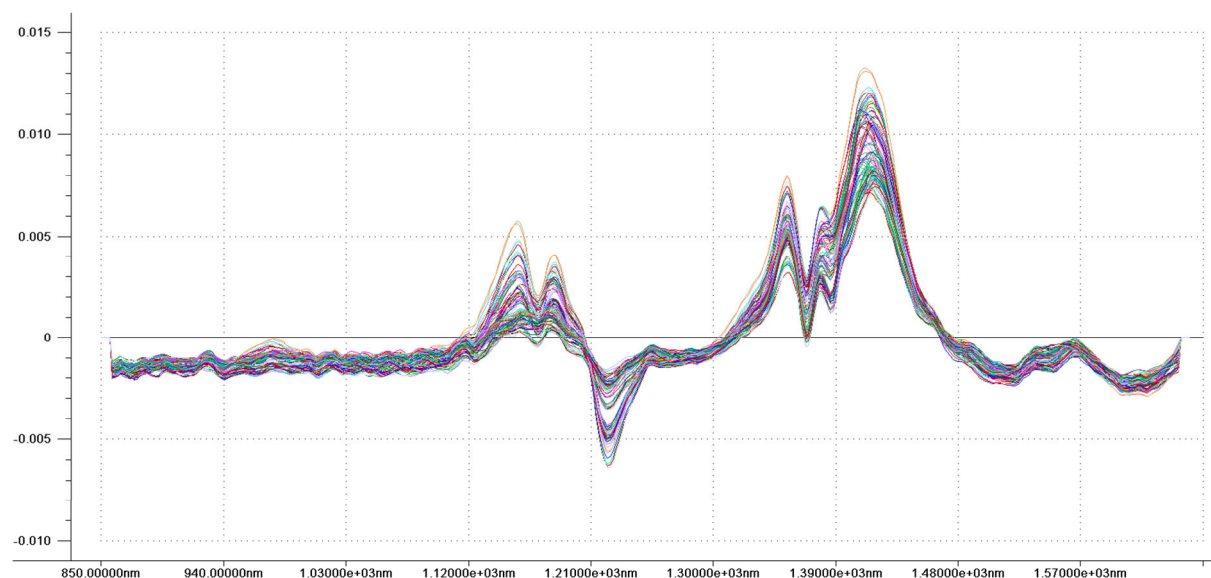


FIGURE 40 : DERIVÉES PREMIÈRES DES SPECTRES NIR DES ALIMENTS EXTRUDÉS (POLYTEC LABO)

Le tableau 11 reprend les performances des équations de calibration pour le Polytec labo

TABEAU 11 : PERFORMANCES DES ÉQUATIONS DE CALIBRATION POUR LE POLYTEC LABO

EQA EXTRUDE POLYTEC LABO	N	SEC	RSQ	SECV	RSQV
Humidité	88	0,36	0,89	0,39	0,89
Proteines	94	0,49	0,98	0,65	0,96
Matières grasses	98	0,74	0,99	0,86	0,99

4.3.1. L'HUMIDITE

Afin d'avoir une équation de calibration plus robuste, nous avons choisi de nous limiter à 4 termes. Cela nous permet d'avoir un SECV (0,36) le plus bas tout en étant fort proche du SEC (0,39). De plus, une augmentation du nombre de termes de l'équation risque d'amener de la redondance et donc de dégrader la qualité de la calibration.

La figure 41 montre l'évolution du SCEV en fonction du nombre de termes dans l'équation.

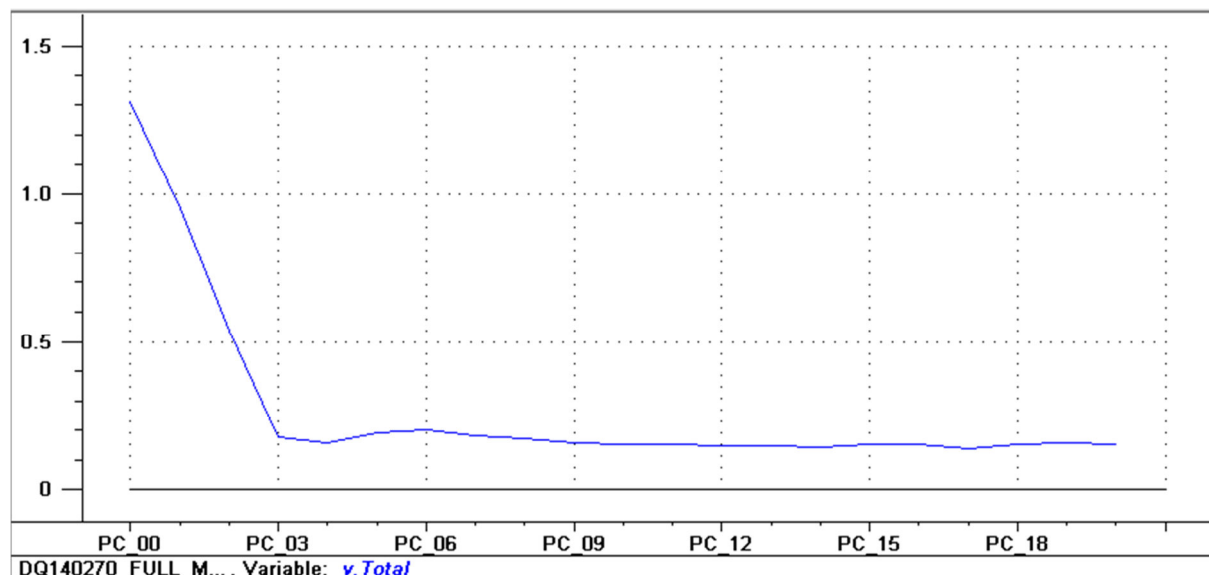


FIGURE 41 : EVOLUTION DU SCEV EN FONCTION DU NOMBRE DE TERMES DE L'ÉQUATION POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ (POLYTEC LABO)

La figure 42 montre les coefficients qui sont appliqués par le modèle à chaque longueur d'onde. Il nous permet de mettre en évidence les longueurs d'onde qui apportent le plus d'informations. En abscisse, nous retrouvons les longueurs d'onde et en ordonnée les coefficients « b » de l'équation.

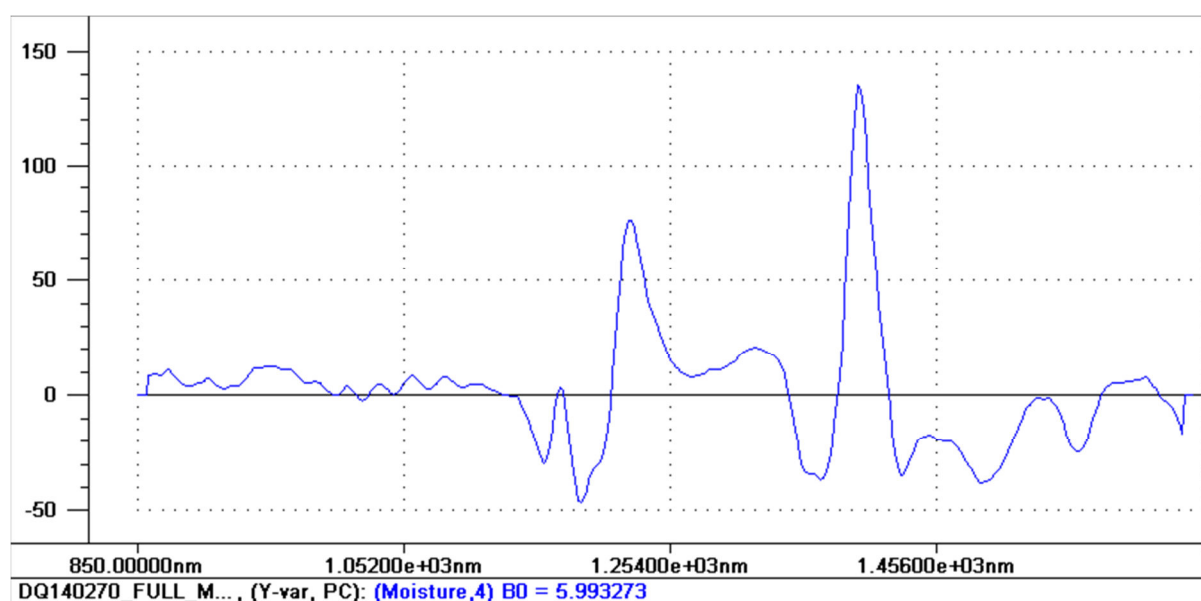


FIGURE 42 : « B » COÉFICIENT DE L'ÉQUATION DU MODÈLE POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ (POLYTEC LABO)

La figure 43 illustre la droite de calibration pour l'humidité qui donne un R^2 de 0,89 et un SEC de 0,36.

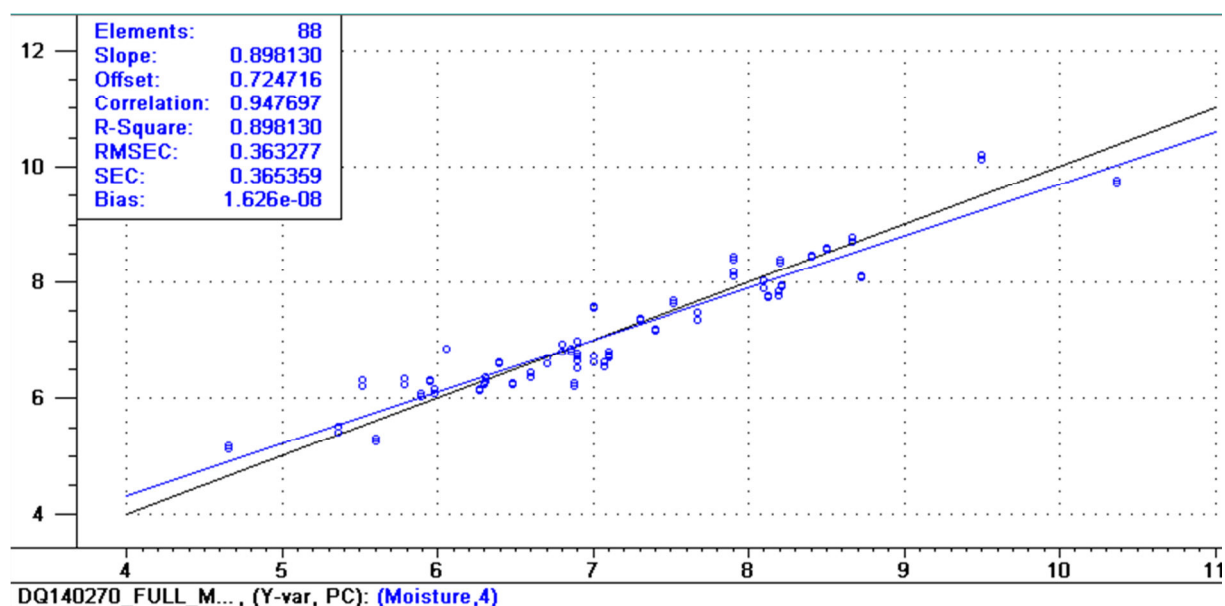


FIGURE 43 : RÉGRESSION ENTRE LES VALEURS PRÉDITES (ABSCISSE) PAR LE MODÈLE ET LES VALEURS DE RÉFÉRENCE (ORDONNÉE) POUR LA TENEUR EN HUMIDITÉ (POLYTEC LABO)

4.3.2. LES PROTEINES

Afin d'avoir une équation de calibration plus robuste, nous avons choisi de nous limiter à 8 termes. Cela nous permet d'avoir un SECV (0,65) le plus bas tout en étant fort proche du SEC (0,56). De plus, une augmentation du nombre de termes de l'équation risque d'amener de la redondance et donc de dégrader la qualité de la calibration.

La figure 44 montre l'évolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation.

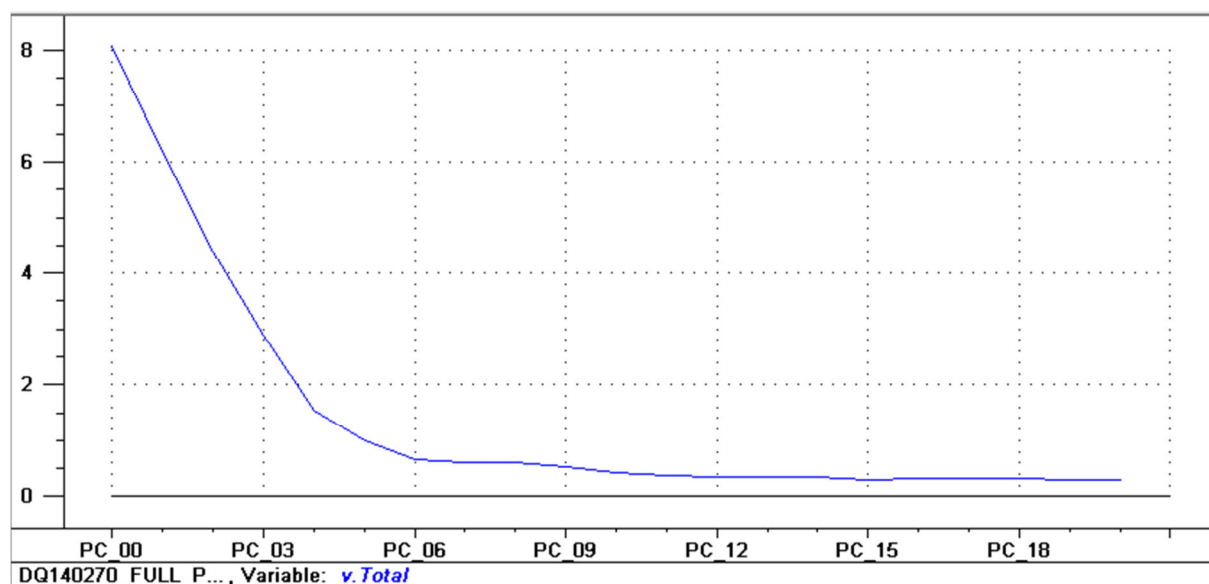


FIGURE 44 : EVOLUTION DU SCEV EN FONCTION DU NOMBRE DE TERMES DE L'ÉQUATION POUR LA TENEUR EN PROTÉINES (POLYTEC LABO)

La figure 45 montre les coefficients qui sont appliqués par le modèle à chaque longueur d'onde. Il nous permet de mettre en évidence les longueurs d'onde qui apportent le plus d'information. En abscisse, nous retrouvons les longueurs d'onde et en ordonnée les coefficients « b » de l'équation.

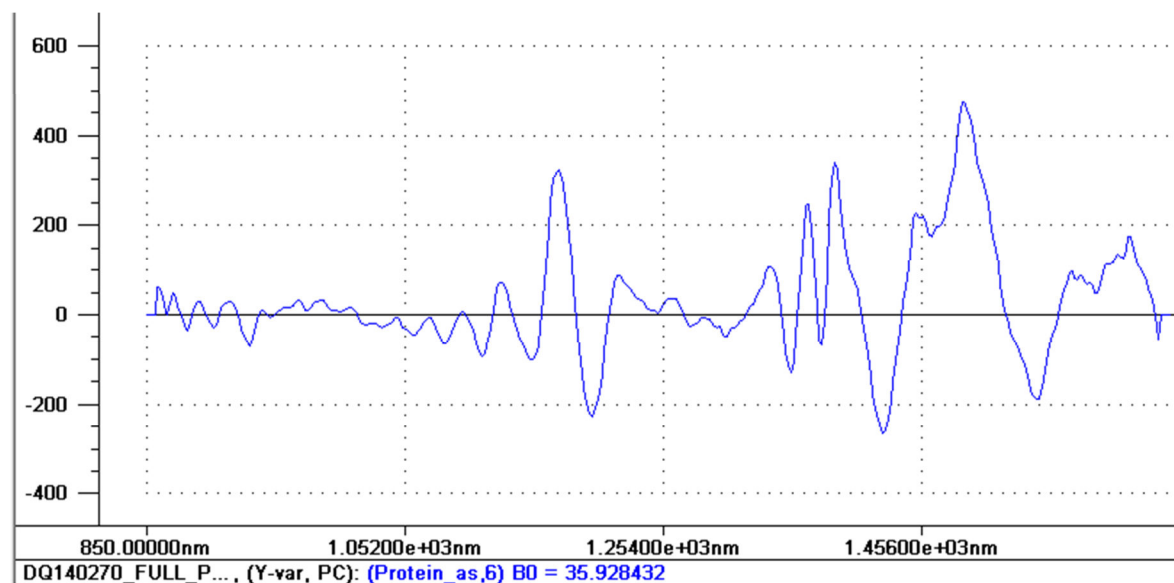


FIGURE 45 : « B » COÉFICIENT DE L'ÉQUATION DU MODÈLE POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES (POLYTEC LABO)

La figure 46 illustre la droite de calibration pour la protéine qui donne un R^2 de 0,96 et un SEC de 0,56.

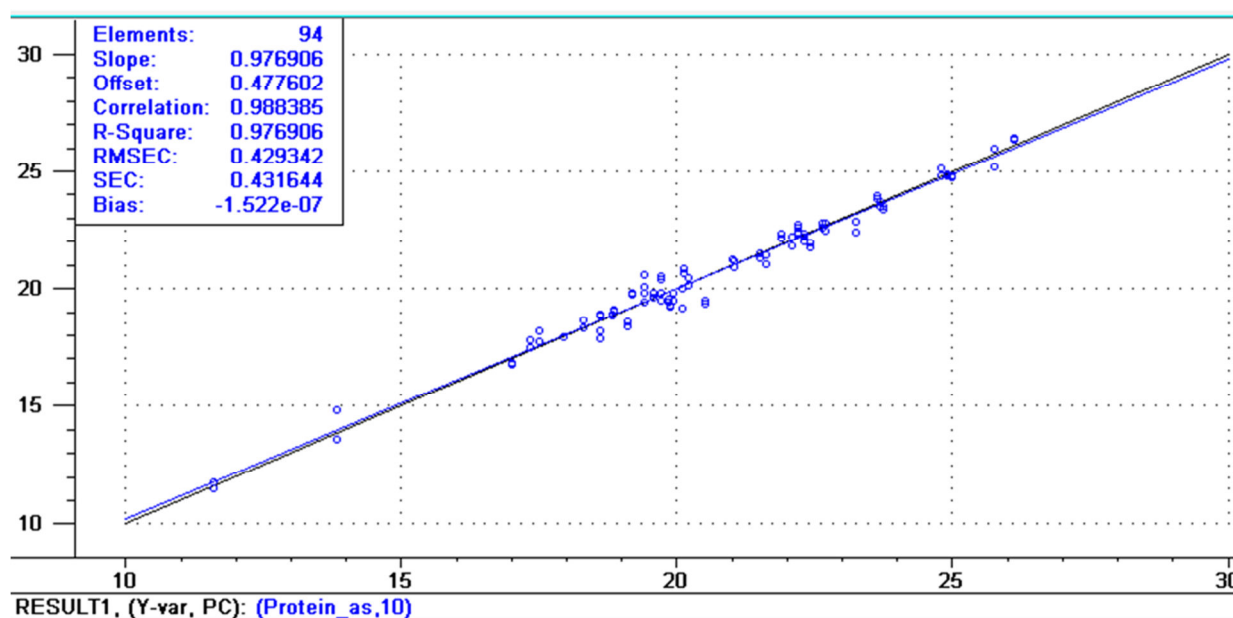


FIGURE 46 : RÉGRESSION ENTRE LES VALEURS PRÉDITES (ABSCISSE) PAR LE MODÈLE ET LES VALEURS DE RÉFÉRENCE (ORDONNÉE) POUR LA TENEUR EN PROTÉINES (POLYTEC LABO)

4.3.3. LES MATIERES GRASSES

Afin d'avoir une équation de calibration plus robuste, nous avons choisi de nous limiter à 5 termes. Cela nous permet d'avoir un SECV (0,86) le plus bas tout en étant fort proche du SEC (0,74). De plus, une augmentation du nombre de termes de l'équation risque d'amener de la redondance et donc de dégrader la qualité de la calibration.

La figure 47 montre l'évolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation.

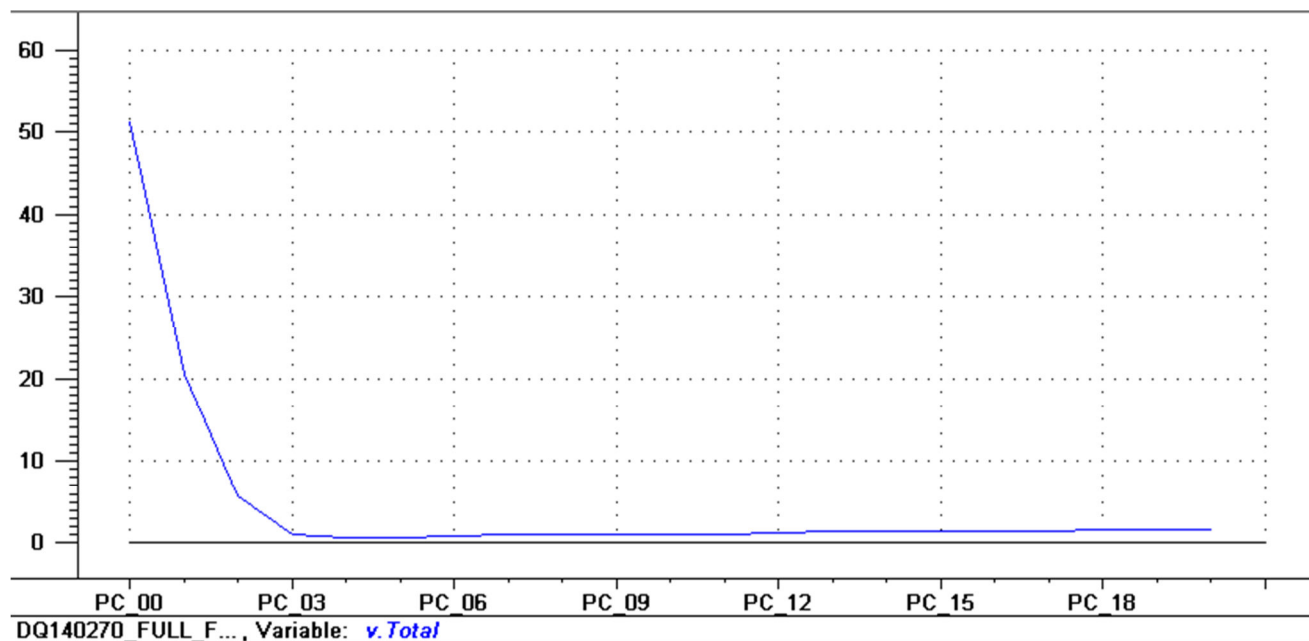


FIGURE 47 : EVOLUTION DU SCEV EN FONCTION DU NOMBRE DE TERMES DE L'ÉQUATION POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES (POLYTEC LABO)

La figure 48 montre les coefficients qui sont appliqués par le modèle à chaque longueur d'onde. Il nous permet de mettre en évidence les longueurs d'onde qui apportent le plus d'information. En abscisse, nous retrouvons les longueurs d'onde et en ordonnée les coefficients « b » de l'équation.

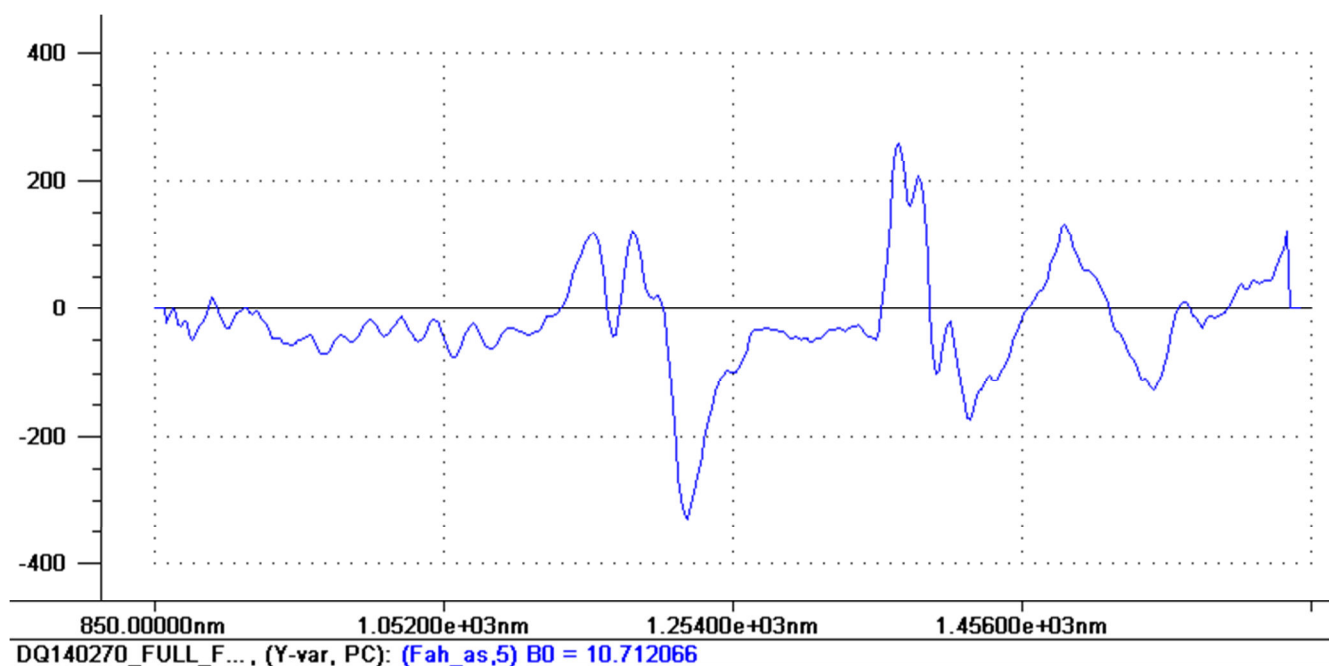


FIGURE 48 : « B » COÉFICIENT DE L'ÉQUATION DU MODÈLE POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES (POLYTEC LABO)

La figure 49 illustre la droite de calibration pour la matière grasse qui donne un R^2 de 0,99 et un SEC de 0,74.

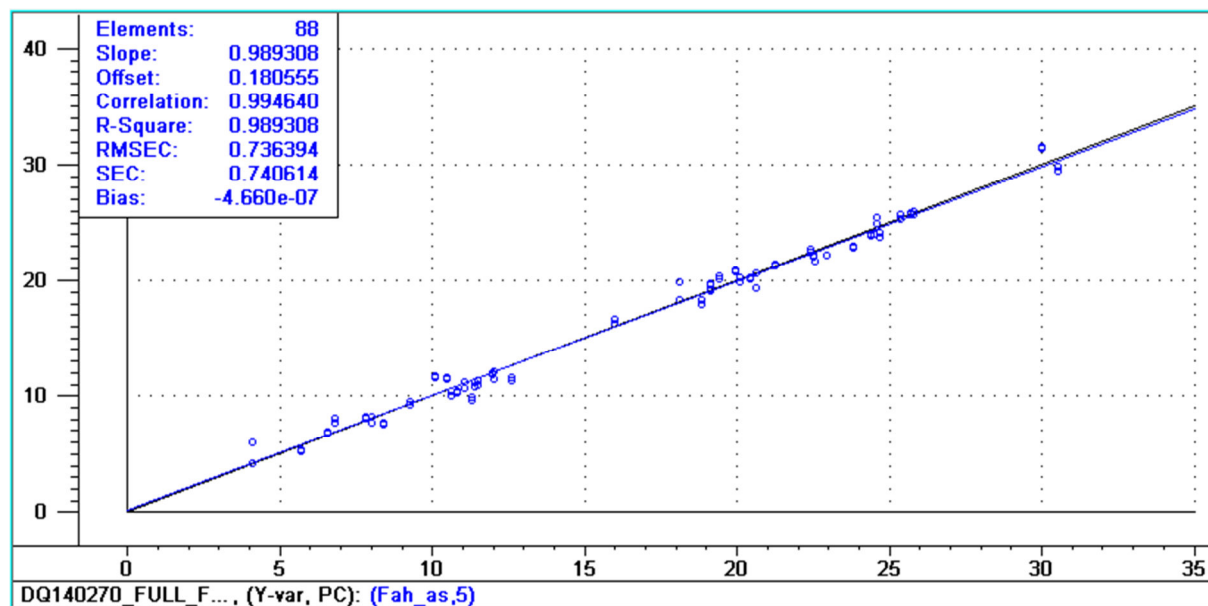


FIGURE 49 : RÉGRESSION ENTRE LES VALEURS PRÉDITES PAR LE MODÈLE ET LES VALEURS DE RÉFÉRENCE POUR LA TENEUR EN MATIÈRES GRASSES (POLYTEC LABO)

4.4. CONCLUSIONS

Au vu des résultats obtenus pour ces trois paramètres, nous pouvons dire que la méthode utilisée pour la calibration est bonne pour l'application Polytec labo. Mais, malgré ces bons résultats, il faudra encore augmenter la taille du set d'échantillons, afin de garantir la qualité des prédictions futures et d'entretenir les courbes.

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA GAMME SPECTRALE SUR LA CALIBRATION

5.1. OBJECTIF

Notre objectif pour cette partie est de montrer l'impact de la gamme spectrale utilisée sur la qualité de la calibration.

5.2. MATERIEL ET METHODES

Afin de voir l'impact du domaine de longueurs d'onde, nous avons d'abord repris la base données du FOSS XDS et nous avons fait des calibrations en faisant varier la gamme de longueurs d'onde. Nous avons calibré avec un domaine de 1100 nm à 2500 nm puis de 1100-1650.

Ensuite, nous allons comparer la gamme spectrale du FOSS XDS, du Polytec on-line et du Polytec labo.

Les principales caractéristiques de ces trois instruments sont reprises dans le tableau 12.

TABEAU 12 : RÉCAPITULATIF DES CARACTÉRISTIQUES DES TROIS INSTRUMENTS UTILISÉS

Caract. \ Appareil	XDS (FOSS)	Polytec labo (Analyse à distance)	Polytec on-line (Analyse de contact)
Longueur de de travail	400-2500 nm	850-1650	850-1650
Présentation de l'échantillon	coupelle	Mesure à distance (50 cm)	Mesure au contact de l'échantillon
Faisceau par le haut/bas	Par le bas	Haut	Bas
Technologie	Instrument à dispersion	Instruments à barrette de diodes	Instruments à barrette de diodes
Vitesse d'acquisition	64/min	1500 scan/sec	1500 scan/sec
Labo ou on-line	Labo	labo	On-line

5.3. RESULTATS

Le tableau 13 reprend les performances de la calibration avec FOSS XDS pour les différents domaines de longueurs d'onde.

TABLEAU 13 : PERFORMANCES DES ÉQUATIONS DE CALIBRATION POUR LE FOSS XDS

EQA EXTRUDE XDS	N	SEC	RSQ	SECV	RSQV
Humidité (1100-2500)	309	0,34	0,96	0,37	0,96
Humidité (1100-1650)	289	0,36	0,96	0,37	0,95
Proteines (1100-1650)	292	0,56	0,98	0,62	0,95
Proteines (1100-2500)	314	0,51	0,98	0,56	0,98
Matières grasses (1100-2500)	330	0,62	0,99	0,64	0,99
Matières grasses (1100-1650)	325	0,82	0,98	1,13	0,96

TABLEAU 14 : PERFORMANCES DES ÉQUATIONS DE CALIBRATION POUR LE POLYTEC ON-LINE

Le tableau 14 reprend les performances des équations de calibration obtenue Polytec on-line.

EQA EXTRUDE POLYTEC ON-LINE	N	SEC	RSQ	SECV	RSQV
Humidité (850-1650)	49	0,37	0,88	0,39	0,87
Proteines (850-1650)	51	0,47	0,97	0,55	0,96
Matières grasses (850-1650)	44	0,77	0,99	0,93	0,98

Le tableau 15 reprend les performances des équations de calibration pour le Polytec Labo.

TABLEAU 15 : PERFORMANCES DES ÉQUATIONS DE CALIBRATION POUR LE POLYTEC LABO

EQA EXTRUDE POLYTEC LABO	N	SEC	RSQ	SECV	RSQV
Humidité (850-1650)	88	0,36	0,89	0,39	0,89
Proteines (850-1650)	94	0,49	0,98	0,65	0,96
Matières grasses (850-1650)	98	0,74	0,99	0,86	0,99

Si nous comparons le domaine (1100-2500nm) et le (1100-1650nm), nous avons des performances similaires pour l'humidité et les protéines étant donné que les SEC et SECV sont similaires. Ce qui nous montre que le domaine dans lequel on travaille n'a pas d'influence sur ces paramètres.

Par contre pour les matières grasses, l'utilisation des longueurs d'onde (1100-1650) engendre une dégradation de la qualité de la calibration qui se traduit par une augmentation du SEC et SECV. Dans la littérature, on explique ceci par le fait que les bandes d'absorption principales de la matière grasse se situent à 1734, 1765, 2304 et à 2348 nm (BERTRAND, 2002).

Maintenant, si nous comparons le domaine (1100-1650nm) et le (850-1650) (domaine dans lequel travaille le Polytec), nous n'avons toujours pas de différence pour l'humidité et la teneur en protéines (SEC similaire au SECV). En ce qui concerne les matières grasses pour le domaine (850-1650), nous avons une légère amélioration des paramètres SEC et SECV par rapport au (1100-1650). Nous pouvons l'expliquer par le fait qu'il doit avoir de l'information sur la matière grasse entre 850 nm et 1100nm.

5.4. CONCLUSIONS

En conclusion, nous avons montré que le domaine de longueurs d'onde n'a pas d'effet sur les performances de la calibration pour les protéines et l'humidité. Par contre, en ce qui concerne la matière grasse, le fait d'être limité à 1650nm cause une perte d'informations intéressantes et cause une légère dégradation de la calibration, mais qui est quand même bonne.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail a été la mise au point d'équations de calibration pour les teneurs en humidité, protéines et matières grasses, pour le contrôle qualité des aliments extrudés par analyse proche infrarouge au sein de l'usine Dumoulin.

La constitution d'une base de données nécessaire pour la calibration étant longue et coûteuse au vu du nombre d'analyses de laboratoire, nous avons étudié la possibilité de substituer en partie les analyses de laboratoire par des prédictions faites à partir d'équations disponibles au CRAW. Cependant, il faudra toujours en faire comme contrôle.

Cette solution étant correcte, nous l'avons utilisée pour constituer notre base de valeurs de référence. De cette manière, nous avons pu réduire de façon considérable le nombre et le coût des analyses de référence ainsi que l'impact environnemental.

Ensuite, nous avons établi les équations pour les deux applications de laboratoire et on-line du Polytec. Au vu des performances obtenues, nous pouvons dire que la méthode de calibration utilisée répond aux exigences qualité de l'entreprise.

Enfin, l'influence de la gamme spectrale sur la calibration a été étudiée. Nous avons montré que le domaine de longueurs d'onde utilisé influence la qualité des prédictions de la teneur en matières grasses, mais n'a pas d'effet remarquable pour la prédiction de la teneur en humidité et en protéines.

Maintenant que les bases de la calibration du Polytec ont été posées, on pourra étendre la calibration à d'autres paramètres comme l'amidon, les cendres ou encore la cellulose brute ainsi qu'à d'autres productions de Dumoulin tels que les floconnés, les farines ou granulés destinées aux porcs, bovins et volailles.

Enfin il ne faudra pas perdre de vue que les courbes de calibration doivent être entretenues par l'intégration des résultats obtenus sur de nouveaux échantillons et donc demandent un travail régulier.

BIBLIOGRAPHIE

- Abbas, O. , Rebufa, C. , Dupuy, N. , Permanyer, A. & Kister, J. (2012). *PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio*. Fuel, 98: 5-14
- BERTRAND, D. (1998). *Principe de fonctionnement de spectromètres proche infrarouge de conception récente*. In : Analysis magazine, 26, n°4, p M29-M33.
- BERTRAND, D., (2002). *La spectrométrie dans le proche infrarouge et ses applications dans les industries de l'alimentation animale*. INRA Prod. Anim., 15 (3), 209-219.
- BOULON, J-C. (1998). *Analyse de talcs par spectroscopie proche infrarouge. Mise en oeuvre d'un outil de contrôle de matières premières*, Analisis Magazine, 26, n°4, pp M46-M55.
- BOURGEOIS, R. (1999). *Analyse de la composition des sirops de limonade orange par spectroscopie proche et moyen infrarouge*. Mémoire, Institut Supérieur Industriel de Huy (Belgique), 146 p.
- BUCO, S. M. (1994). *An introduction to chemometrics : Interpretation of data analyses for non statistician*. Course, 6th ICNIRS, Lorne-Victoria, Australia, April 1994.
- CHAMINADE, P., BAILLET, A. et FERRIER, D. (1998). *Data treatment in near infrared spectroscopy*, Analisis Magazine, 26, n°4, pp M33-M38.
- DARDENNE, P. (1990). *Contribution à l'utilisation de la spectrométrie dans le proche infrarouge pour l'étude de critère de qualité des céréales et des fourrages*. Thèse de doctorat, Faculté universitaire des Sciences Agronomiques, 5030 Gembloux (Belgique), 173 p.
- DAVIES, T. (1998). *The history of near infrared spectroscopic analysis: past, present and future- "From sleeping technique to the morning star of spectroscopy"*, Analisis Magazine, 26, n°4, pp M17-M19.
- Fernandez Pierna, J.A. (2012). *La chimiométrie au service d'un monde à variables multiples*. CRAW info 34
- Fernández Pierna, J.A., Baeten, V. & Dardenne, P. (2013). *BASICS OF CHEMOMETRICS. Proceedings* in: RAFA 2013: workshop on Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and chemometrics for monitoring of food and feed products, lab-to-the-sample, Prague, Czech Republic, 5-8 November 2013.
- MEYER, H-L. (2007). *Spectroscopie infrarouge : La barrette à diodes investit le contrôle en ligne*. Revue laitière française A. 2007, vol. 672, pp. 36-37 [2 pages]
- HOWARD, M. (1991). *Principle and practice of spectroscopic calibration*. John Wiley & Sons, New York.
- KEMINY, G. (1992). *Process analysis*. In : Handbook of near infrared analysis. Ed. By Burns D. et Ciurczak E., Marcel Dekker, New York, 53-106.

- Nguyen, H. N. , Dehareng, F. , Hammida, M. , Baeten, V. , Froidmont, E. , Soyeur, H. , Niemöller, A. & Dardenne, P. (2011). *Potential of near infrared spectroscopy for on-line analysis at the milking parlour using a fibre-optic probe presentation*. NIR news, 22: (7), 11-13.
- NORRIS, K. H. et HART, J. R. (1965). *Direct spectrophotometric determination of moisture content of grain and seeds*. Proc. 1963 International symposium on humidity and moisture, vol. 4, p.19. Reinhold Publ. Corp., New York.
- MEURENS, M. (1988). *L'analyse instantanée des mélanges organiques par spectrométrie infrarouge*. Chimie magazine 12-88C : 17-20.
- NORRIS, K. H. (1962). *Instrumentation of infrared radiation*. Trans., ASAE 5(1), 17-20.
- OSBORNE, B.G, FEARN, T. et HINDLE, P.H. (1993). *Practical NIR spectroscopy with application in food and beverage analysis*. Longman scientific & technical, United Kingdom.
- SHENK, J. et WESTERHAUS M. (1993). *Monograph : analysis of agriculture and food products by near infrared reflectance spectroscopy*. Infracore International, Port Matilda, PA-U.S.A., 103p.
- SINNAEVE, G. (1997). *Contribution à l'utilisation de la spectrométrie dans le proche Infrarouge pour le suivi de réactions de bio-transformation*. Mémoire de fin d'études, diplôme d'études approfondies, Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques, Gembloux (Belgique), 93 p.
- SINNAEVE, G., DARDENNE, P. et AGNEESSENS, R. (1997). *Quantitative analysis of raw apple juice using near infrared, Fourier transform near infrared and Fourier transform infrared instruments: a comparison of their analytical performances*, Journal of near infrared spectroscopy 5, pp 1-17.
- SZYMANSKI, H. (1964). *Progress in infrared spectroscopy*, vol. 2, Plenum Press, New York, 298 p.

Sites internet :

www.polytec.com

www.dumoulin.eu

<http://www.cra.wallonie.be/>

<http://www.cra.wallonie.be/fr/19/Les%20projets/322>

www.foss.fr

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Photo d'un extrudé.....	10
Figure 2 : Schemas de fabrication des extrudés chez DUMoulin.....	11
Figure 3 : Expérience de Herchel.....	14
Figure 4 : Exemple de vibration atomique (BERTRAND, 2002).....	18
Figure 5 : Le spectre electromagnetique (les longueurs d'ondes sont exprimées en mètre) .	19
Figure 6 : Bandes d'absorption dans le proche infrarouge (BERTRAND, 2002).....	20
Figure 7 : Principe d'un spectromètre à monochromateur (Bertrand, 2002)	22
Figure 8 : Principe d'un spectromètre à filtre (BERTRAND 2002)	23
Figure 9 : Système à barrette de diodes (MOONS ET DARDENNE, 1999)	24
Figure 10 : Filtre acoustico-optique accordable (BERTRAND, 1998)	25
Figure 11 : Principe du spectromètre à filtres acoustico-optiques modulables (AOTF) (BERTRAND, 1998).....	25
Figure 12 : Principe d'un interferomètre de Michelson (spectromètre à transformée de Fourier).....	27
Figure 13 : La transmission.....	28
Figure 14 : La réflexion	28
Figure 15 : Representation de deux courbes de GAUSS, leur somme et la dérivée seconde de leur somme (BOURGEOIS, 1999).....	30
Figure 16 : Représentation de trois courbes de Gauss identiques, de position différente et leur dérivée seconde identique (BOURGEOIS, 1999).....	30
Figure 17 : Représentation de deux courbes de Gauss identiques ayant une ligne de base différente et leur dérivée seconde identique (Bourgeois, 1999)	30
Figure 18 : Corrélation entre les valeurs de reference et les valeurs prédites pour la teneur en humidité	42
Figure 19 : Corrélation entre les valeurs de reference et les valeurs prédites pour la teneur en protéines	44
Figure 20 : Corrélation entre valeurs de reference et les valeurs prédites pour la teneur en matières grasses.....	46
Figure 21 : Spectromètre Polytec avec système à barrette de diodes	48
Figure 22 : Tête de lecture Polytec pour l'application on-line	48
Figure 23 : Schemas du dispositif expérimental pour l'application on-line.....	49
Figure 24 : Dispositif expérimental pour l'application Polytec on-line 1	49
Figure 25 : Dispositif expérimental pour l'application Polytec on-line 2	49
Figure 26 : Spectres NIR des aliments extrudés (Polytec on-line)	50
Figure 27 : Derivées premières des spectres NIR des aliments extrudés (Polytec on-line).....	51
Figure 28 : Evolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation pour la teneur en humidité (Polytec on-line).....	52
Figure 29 : : « b » coefficient de l'équation du modèle pour la teneur en humidité (Polytec on- line).....	52
Figure 30 : Régression entre les valeurs prédites (abscisse) par le modèle et les valeurs de référence (ordonnée) pour la teneur en humidité (polytec on-line).....	53
Figure 31 : Evolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation pour la teneur en Protéines (Polytec on-line)	53

Figure 32 : « b » coefficient de l'équation du modèle pour la teneur en protéines (Polytec on-line).....	54
Figure 33 : Régression entre les valeurs prédites (abscisse) par le modèle et les valeurs de référence (ordonnée) pour la teneur en protéines (polytec on-line).....	54
Figure 34 : Evolution du SCEV en fonction du nbre de termes de l'équation pour la teneur en matières grasses (Polytec on-line)	55
Figure 35 : « b » coefficient de l'équation du modèle pour la teneur en matières grasses (Polytec on-line)	55
Figure 36 : Régression entre les valeurs prédites (abscisse) par le modèle et les valeurs de référence (ordonnée) pour la teneur en matières grasses (polytec on-line)	56
Figure 37 : Tête de lecture Polytec pour l'application labo	57
Figure 38 : Dispositif expérimental pour l'application Polytec labo	58
Figure 39 : Spectres NIR des aliments extrudés (Polytec labo).....	58
Figure 40 : Derivées premières des spectres NIR des aliments extrudés (POLYTEC labo)	59
Figure 41 : Evolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation pour la teneur en humidité (Polytec labo)	60
Figure 42 : « b » coefficient de l'équation du modèle pour la teneur en humidité (Polytec labo).....	60
Figure 43 : Régression entre les valeurs prédites (abscisse) par le modèle et les valeurs de référence (ordonnée) pour la teneur en humidité (polytec labo)	61
Figure 44 : Evolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation pour la teneur en protéines (Polytec labo)	61
Figure 45 : « b » coefficient de l'équation du modèle pour la teneur en matières grasses (Polytec labo).....	62
Figure 46 : Régression entre les valeurs prédites (abscisse) par le modèle et les valeurs de référence (ordonnée) pour la teneur en protéines (polytec labo)	62
Figure 47 : Evolution du SCEV en fonction du nombre de termes de l'équation pour la teneur en matières grasses (Polytec labo).....	63
Figure 48 : « b » coefficient de l'équation du modèle pour la teneur en matières grasses (Polytec labo).....	64
Figure 49 : Régression entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs de référence pour la teneur en matières grasses (polytec labo)	64

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quelques Valeurs alimentaires des extrudés	13
Tableau 2 : Subdivisions du spectre infrarouge	19
Tableau 3 : descriptif des échantillons.....	38
Tableau 4 : Résultats des analyses NIR et FFQ pour la teneur en humidité	41
Tableau 5 : Résultats de l'étude statistique pour la teneur en humidité.....	41
Tableau 6 : Résultats des analyses NIR et FFQ pour la teneur en protéines	43
Tableau 7 : Résultats de l'étude statistique pour la teneur en protéines	43
Tableau 8 : Résultats des analyses NIR et FFQ pour la teneur EN matières grasses	45
Tableau 9 : Résultats de l'étude statistique pour la teneur en matières grasses.....	45
Tableau 10 : Performances des équations de qualibration pour le Polytec on-line.....	51
Tableau 11 : Performances des équations de qualibration pour le Polytec labo.....	59
Tableau 12 : Récapitulatif des caractéristiques des trois instruments utilisés	66
Tableau 13 : Performances des équations de qualibration pour LE FOSS XDS.....	67
Tableau 14 : Performances des équations de qualibration pour le Polytec on-line.....	67
Tableau 15 : Performances des équations de qualibration pour le Polytec labo	67