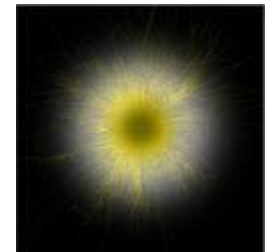


# La spectroscopie dans le traitement des eaux et des déchets.



**Biotechnologies pour le traitement des eaux et des déchets.**

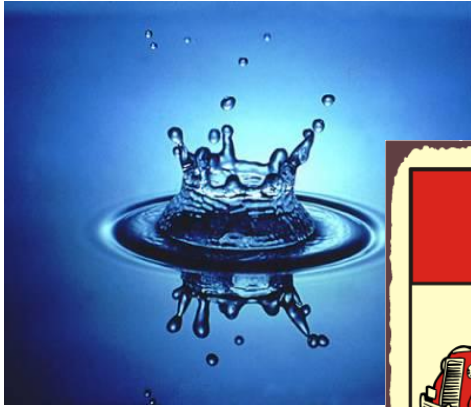


# L'interaction lumière / matière.

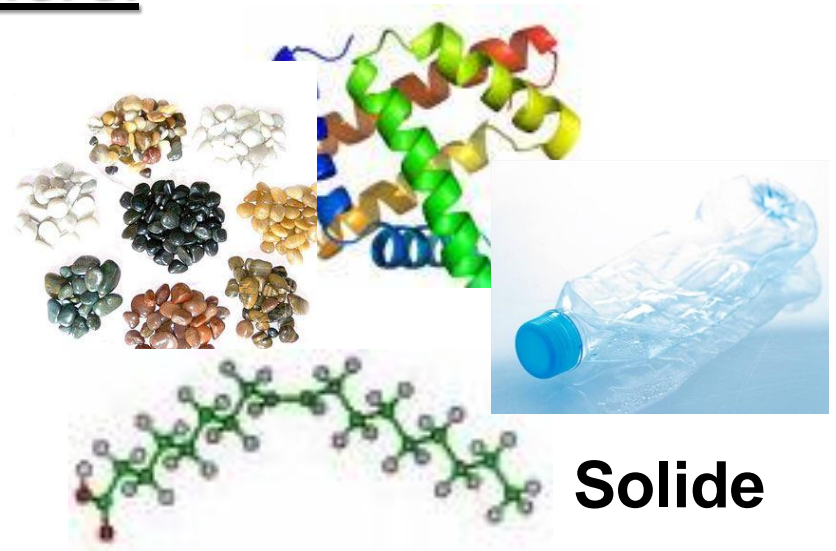
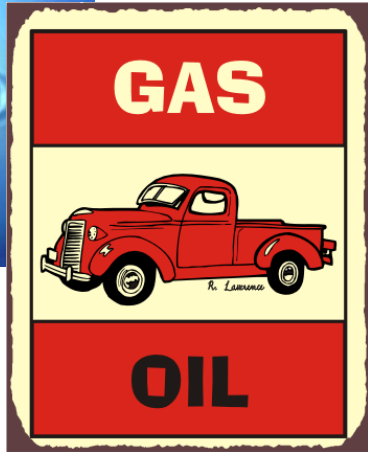
La spectroscopie : l'étude de la matière à travers son interaction avec la lumière.

# L'interaction lumière / matière.

## La matière.



Liquide



Solide



Gazeuse

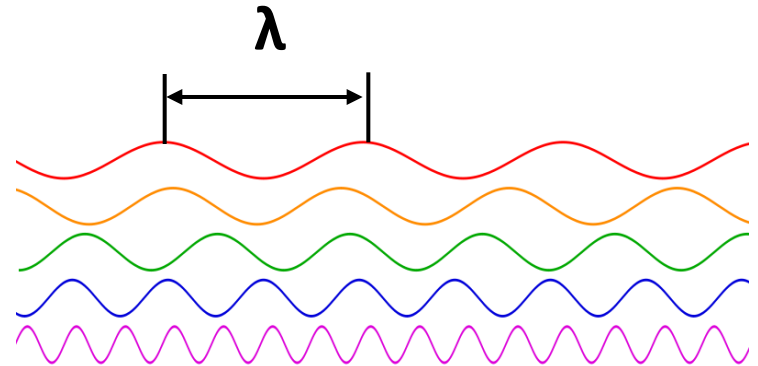
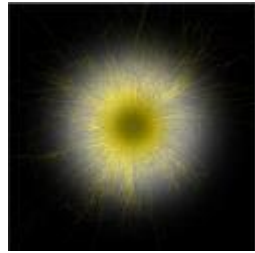


# L'interaction lumière / matière.

## La « lumière » : le photon.

Un photon : 2 « natures » :

- Corpusculaire (quantité d'énergie)
- Ondulatoire



L'unité la plus communément utilisée :  
la longueur d'onde (unité de longueur)

$$\lambda = c \times T = c / \nu$$

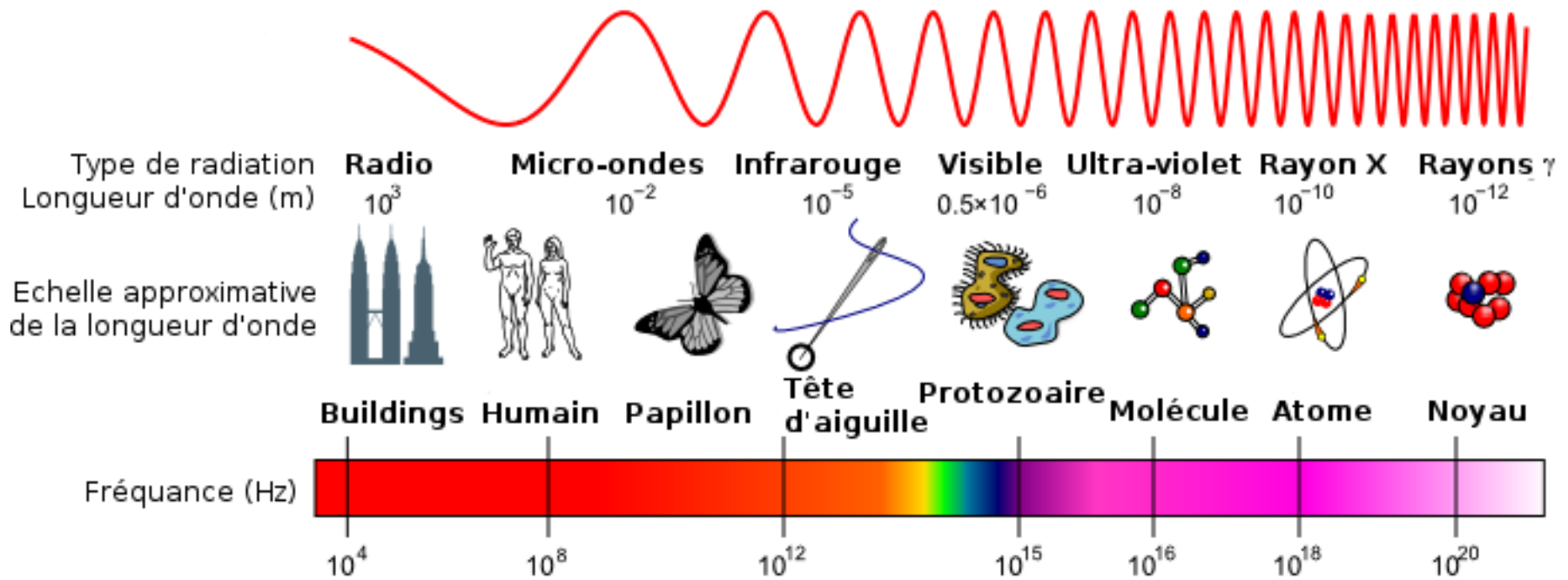
$\lambda$  : longueurs d'onde (m)  
 $c$  : célérité (m/s)  
 $T$  : la période (s)  
 $\nu$  : fréquence ( $s^{-1}$ )

$$E = h \times c / \lambda$$

$E$  : énergie (eV)  
 $h$  : constante de Planck (eV.s)  
 $c$  : célérité (m/s)  
 $\lambda$  : longueurs d'onde (m)

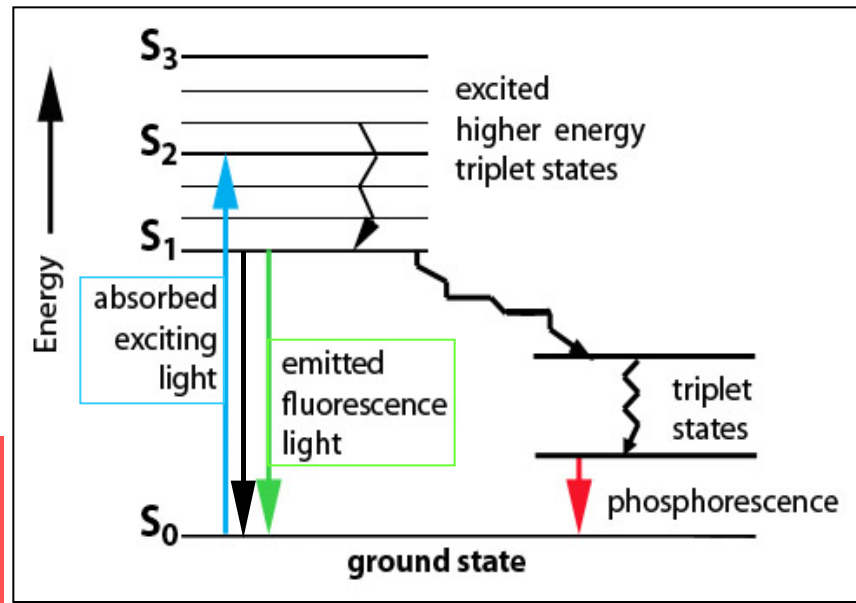
# L'interaction lumière / matière.

## Le spectre électromagnétique.

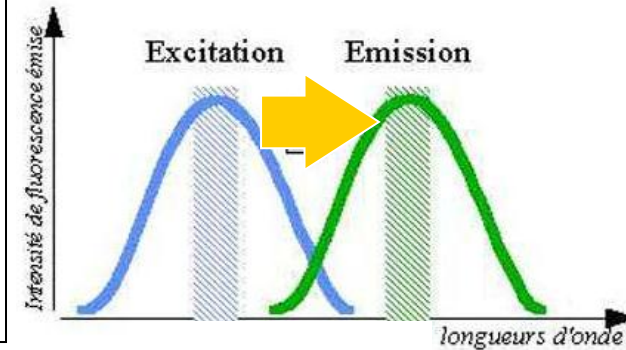


# L'interaction lumière / matière.

## Diagramme énergétique de Jablonski

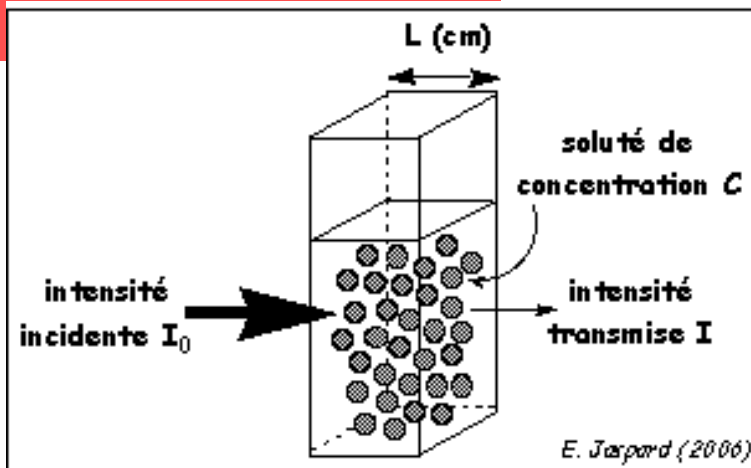


**Loi de Stokes**  
 $E = h \cdot C / \lambda$



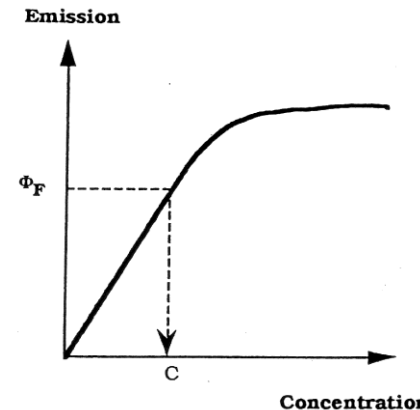
**Loi de Beer-Lambert**

$$A = -\log(I / I_0) = \epsilon \cdot l \cdot C$$



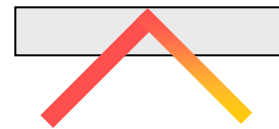
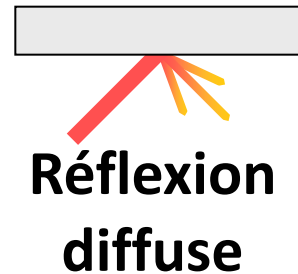
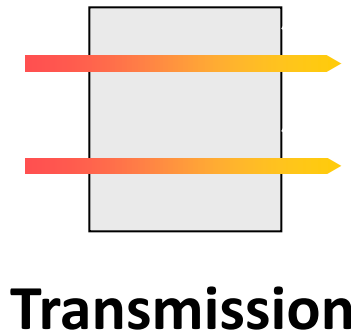
**Fluorescence**

$$\Rightarrow I_F = K' \cdot C \quad (\text{qd } C \rightarrow 0)$$

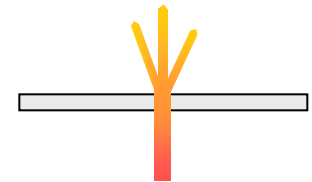


# L'interaction lumière / matière.

## Les différentes façons de mesurer les échantillons.



**Transflection**



**Transmission Diffuse**



**Milieu liquide**



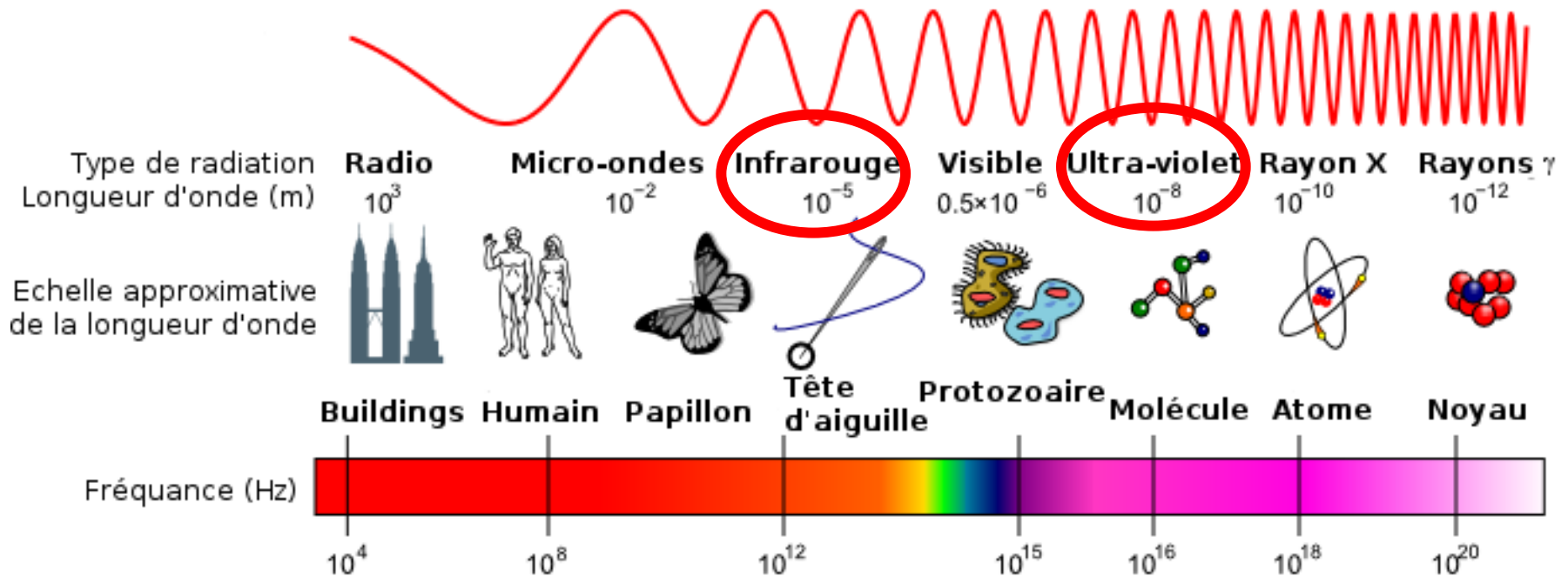
**Milieu solide/poudreux**



**Milieu pâteux**

# L'interaction lumière / matière.

## Le spectre électromagnétique : les plages utilisées dans le traitement de l'eau et des déchets.



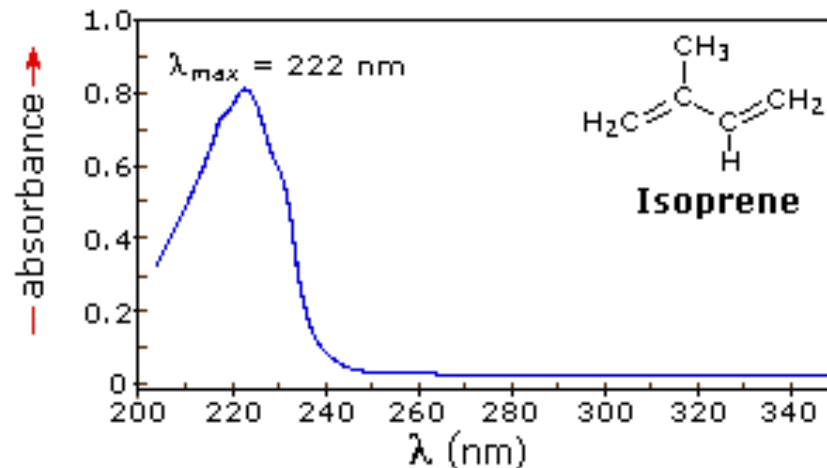


# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

## Principe de l'absorption dans l'UV-visible.

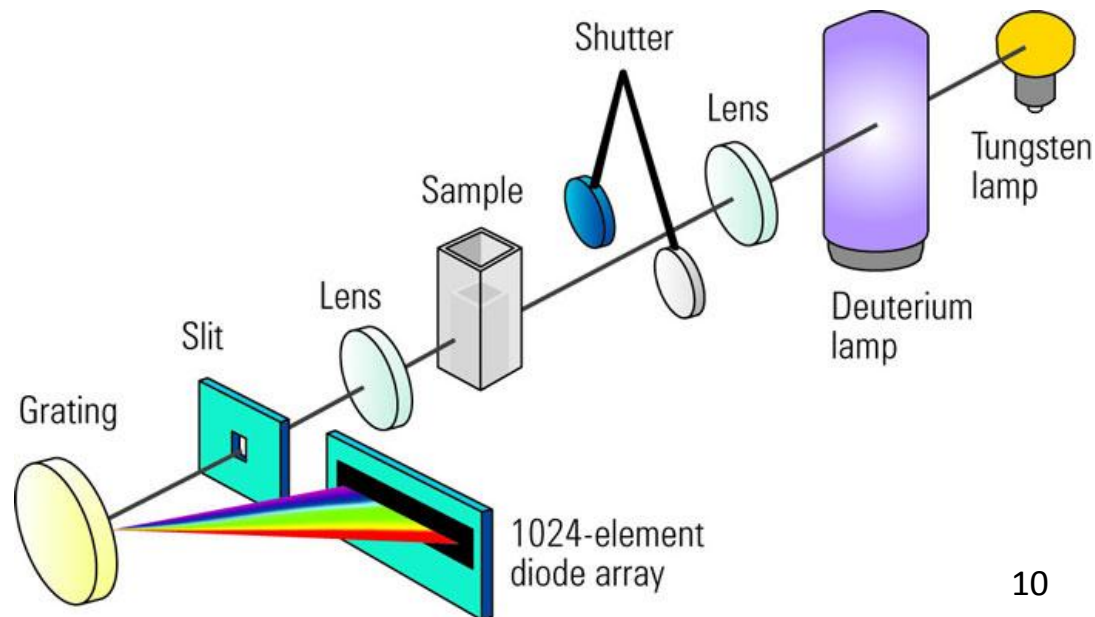
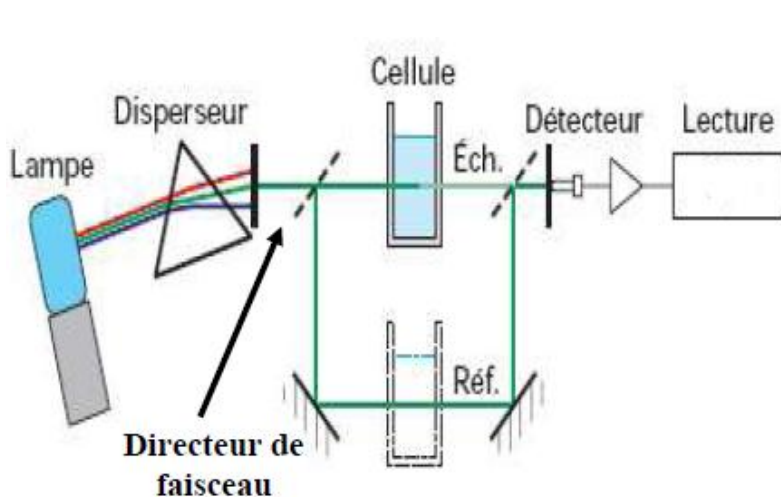
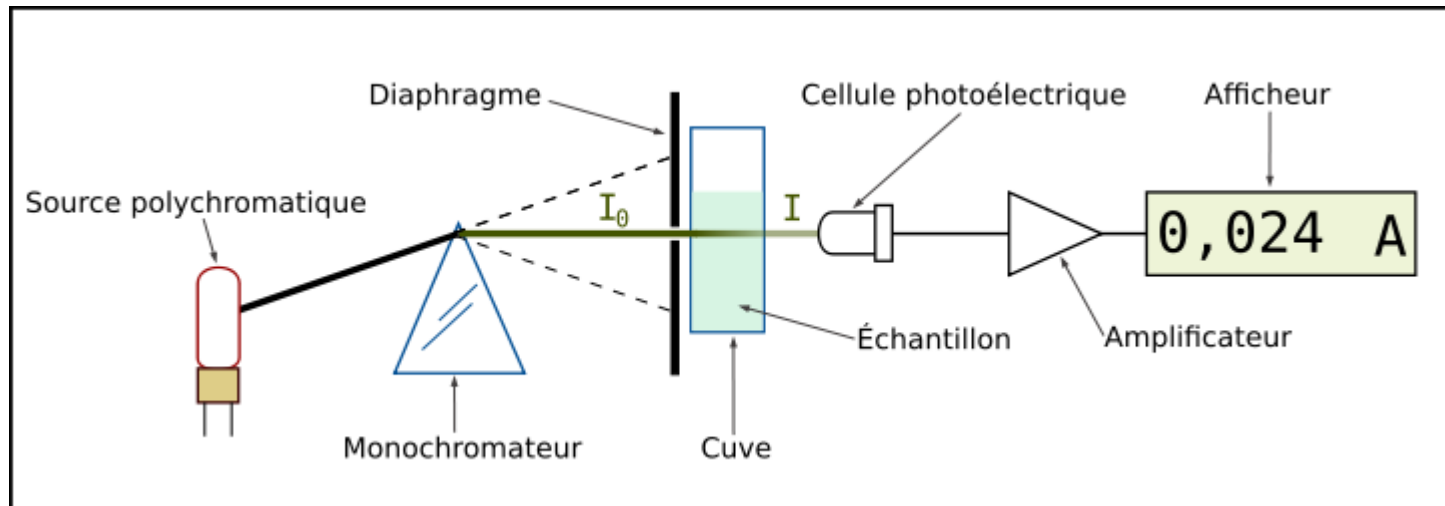
La plage de l'UV est le lieu des transitions électroniques des orbitales de valences. Les photons de l'UV sont absorbés par des molécules organiques insaturées, comme les molécules aromatiques ou à double liaison : acides gras insaturés, protéines (radicaux aromatiques, liaison peptidique).

Chromophore	Exemple	$\lambda_{\max}$ (nm)	Solvant
C=C	Ethene	171	hexane
C $\equiv$ C	1-Hexyne	180	hexane
C=O	Ethanal	290	hexane
		180	hexane
N=O	Nitromethane	275	ethanol
		200	ethanol
C-X	Methyl bromide	205	hexane
		X=I	255
	Methyl Iodide		



# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

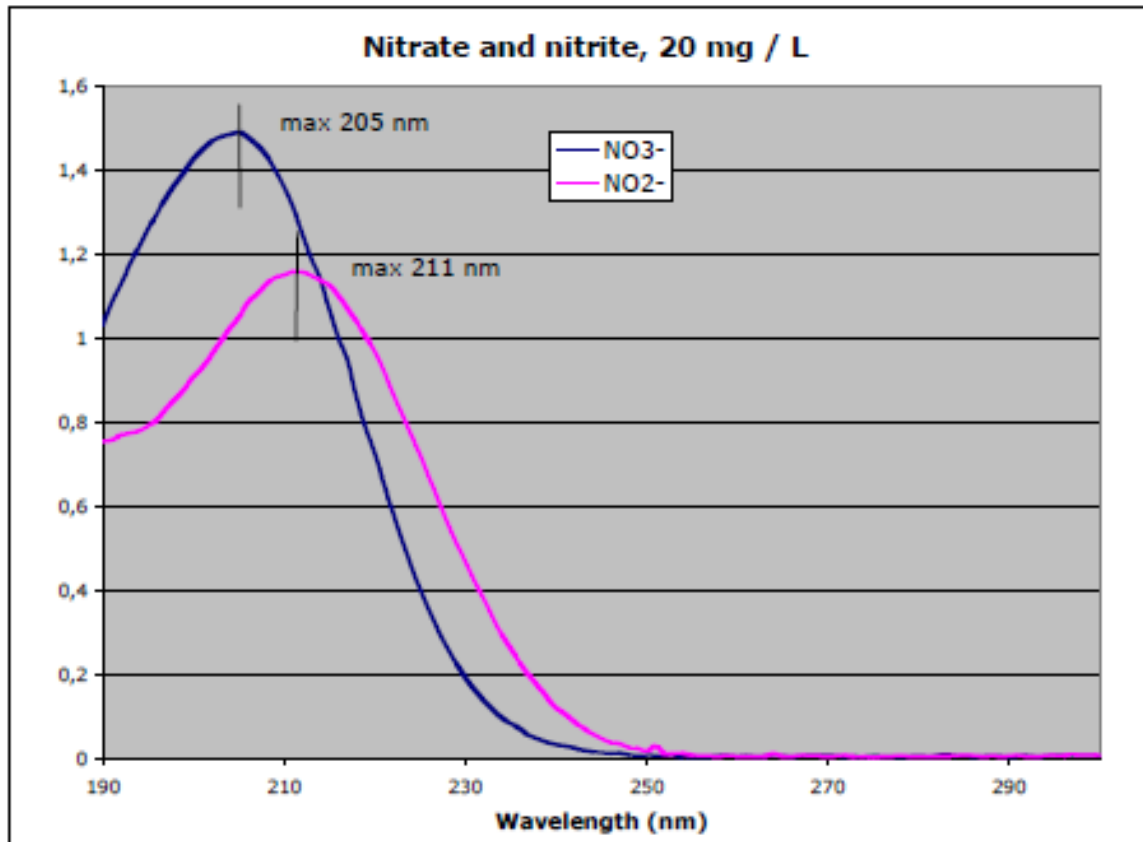
## Appareillage.



# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

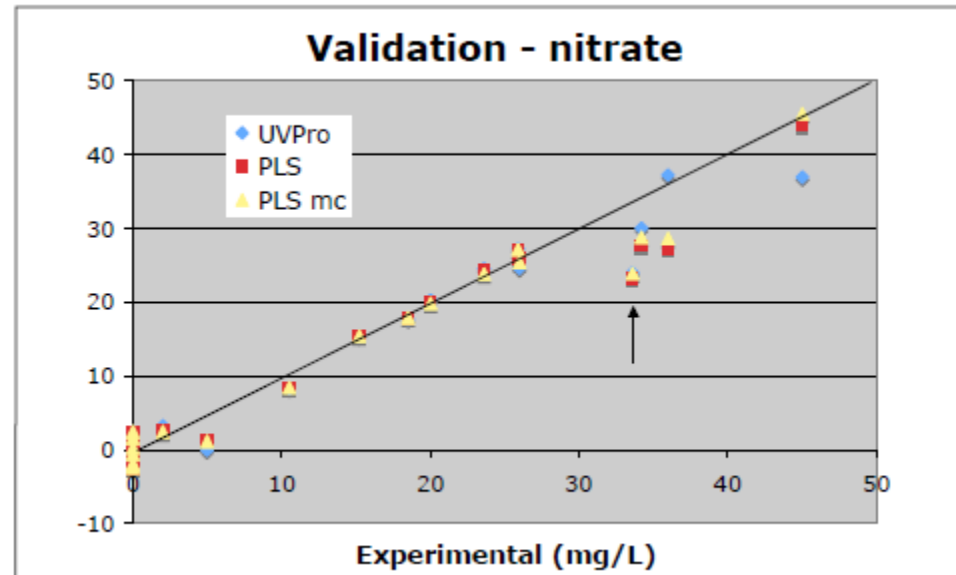
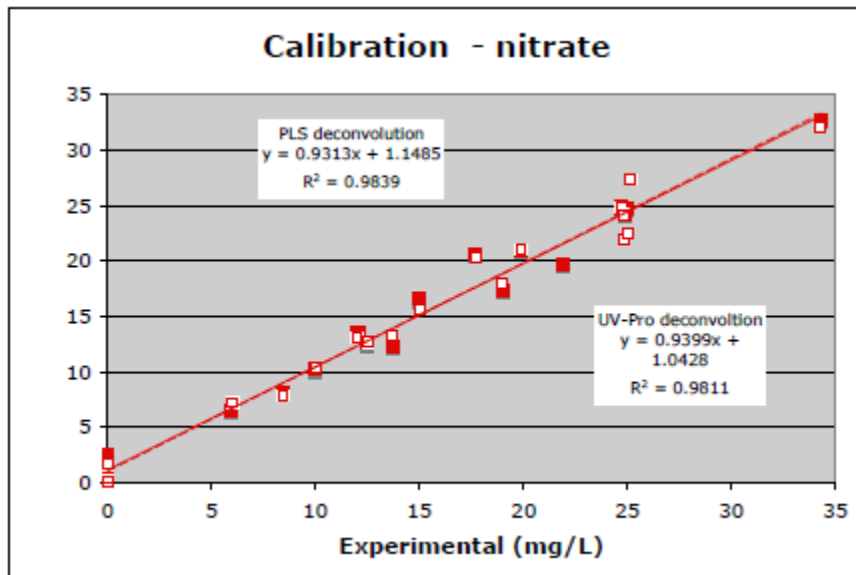
## Applications.

→ Mesure des nitrates, nitrites et de la DCO soluble dans un réacteur SBR.



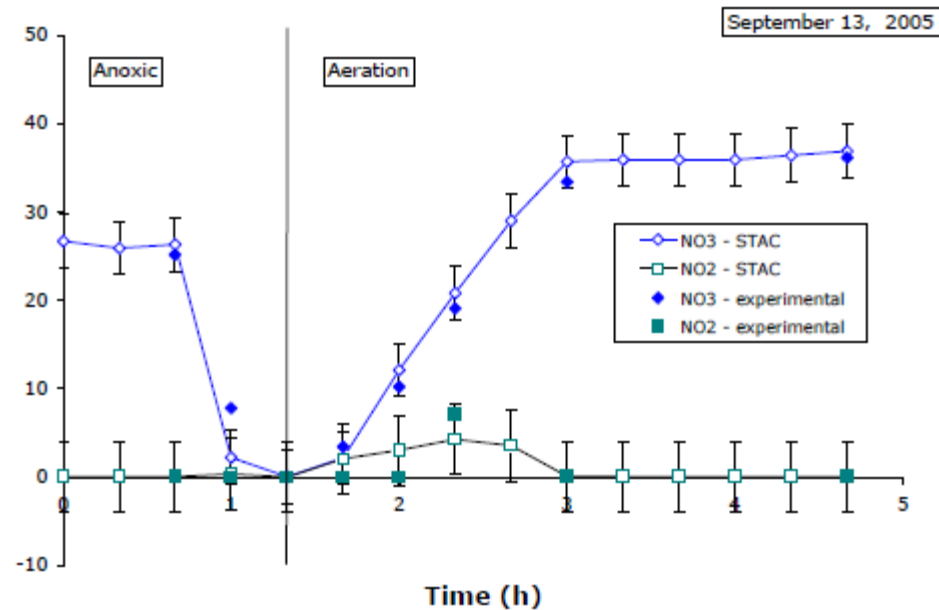
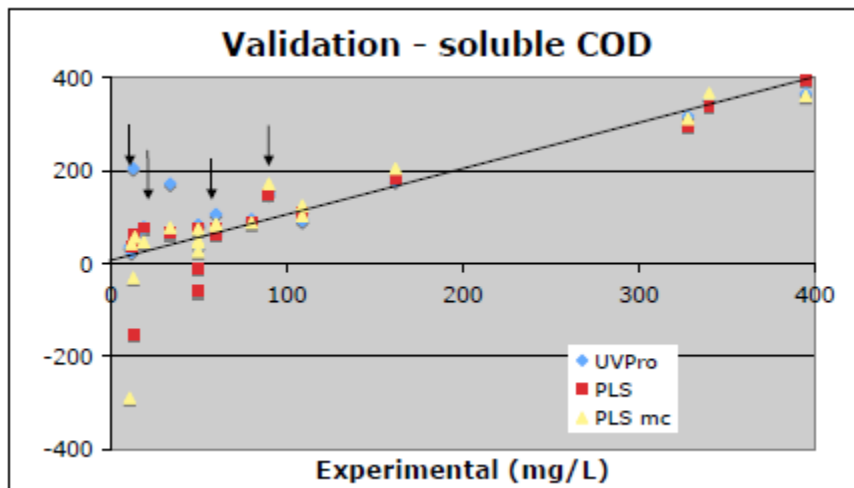
## Applications.

→ Mesure des nitrates, nitrites et de la DCO soluble dans un réacteur SBR.



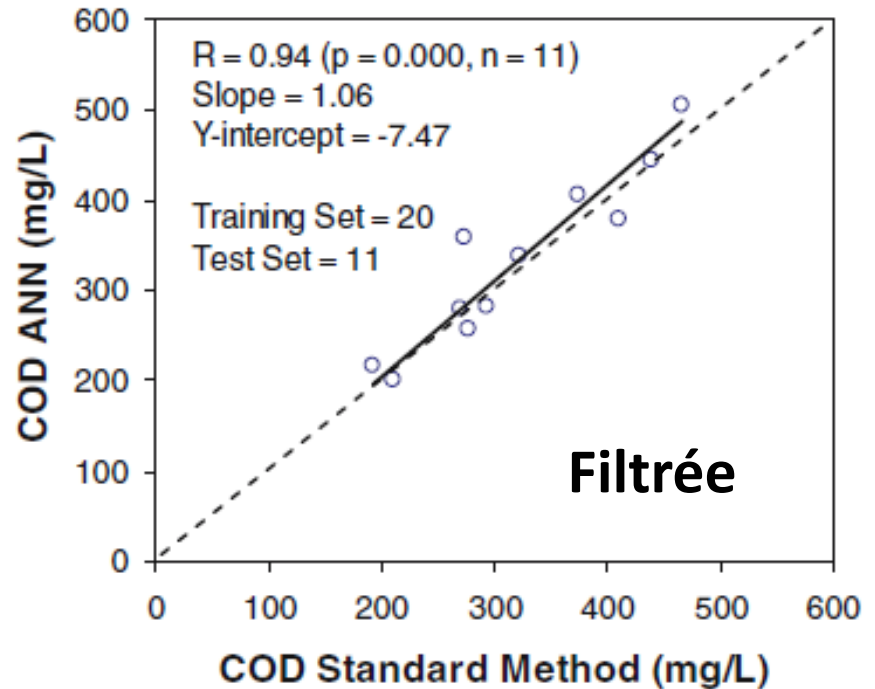
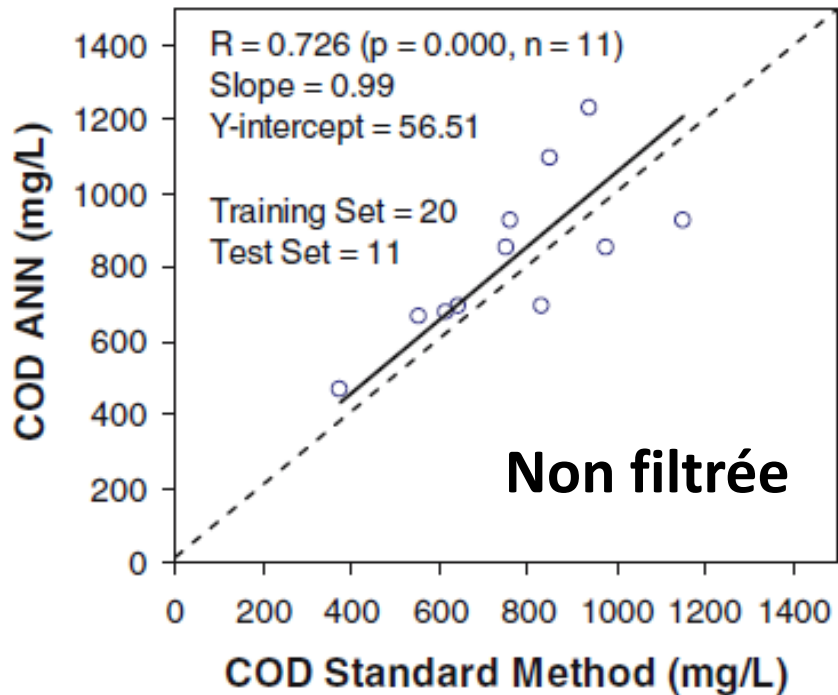
## Applications.

→ Mesure des nitrates, nitrites et de la DCO soluble dans un réacteur SBR.



## Applications.

→ Mesure de la DCO dans les eaux usées.



# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

## Applications.

→ Mesure de la DCO dans les eaux usées.

Spectral Abs	Type of Wastewater	R	Slope	Y Intercept
190 - 350	Grey water unfiltered	0.96	1.05	-5.45
	Grey water filtered	0.90	0.997	0.43
	Raw sewage unfiltered	0.72	0.998	56.5
	Raw sewage filtered	0.94	1.06	-8.19
200 – 350 nm	Grey water unfiltered	0.83	1.18	-7.62
	Grey water filtered	0.85	0.81	26.3
	Raw sewage unfiltered	0.71	1.17	-107.6
	Raw sewage filtered	0.78	1.73	-167.12

**Les milieux turbide (<150 NTU) peuvent poser problème lors des mesures en UV.**

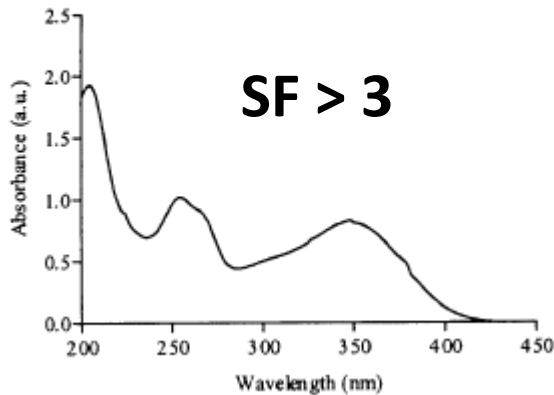
# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

## Applications.

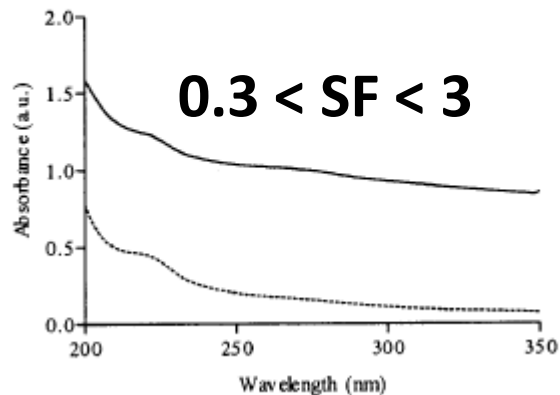
→ Typologie des effluents par spectre UV.

$$SF = -D(\lambda)/A(\lambda) \times 10^3$$

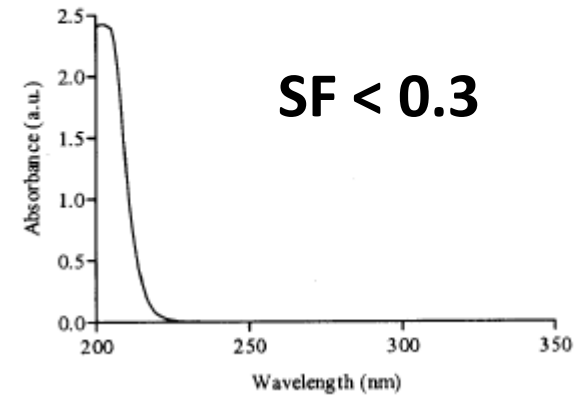
**Strutered spectrum (1<sup>st</sup> group)**  
MAJOR COMPONENTS



**Weakly strutered spectrum (2<sup>nd</sup> group)**  
COMPLEX MIXTURE



**No significant spectrum (3<sup>rd</sup> group)**  
NON ABSORBING SAMPLES





# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

## → Les capteurs UV : STIP-scan.

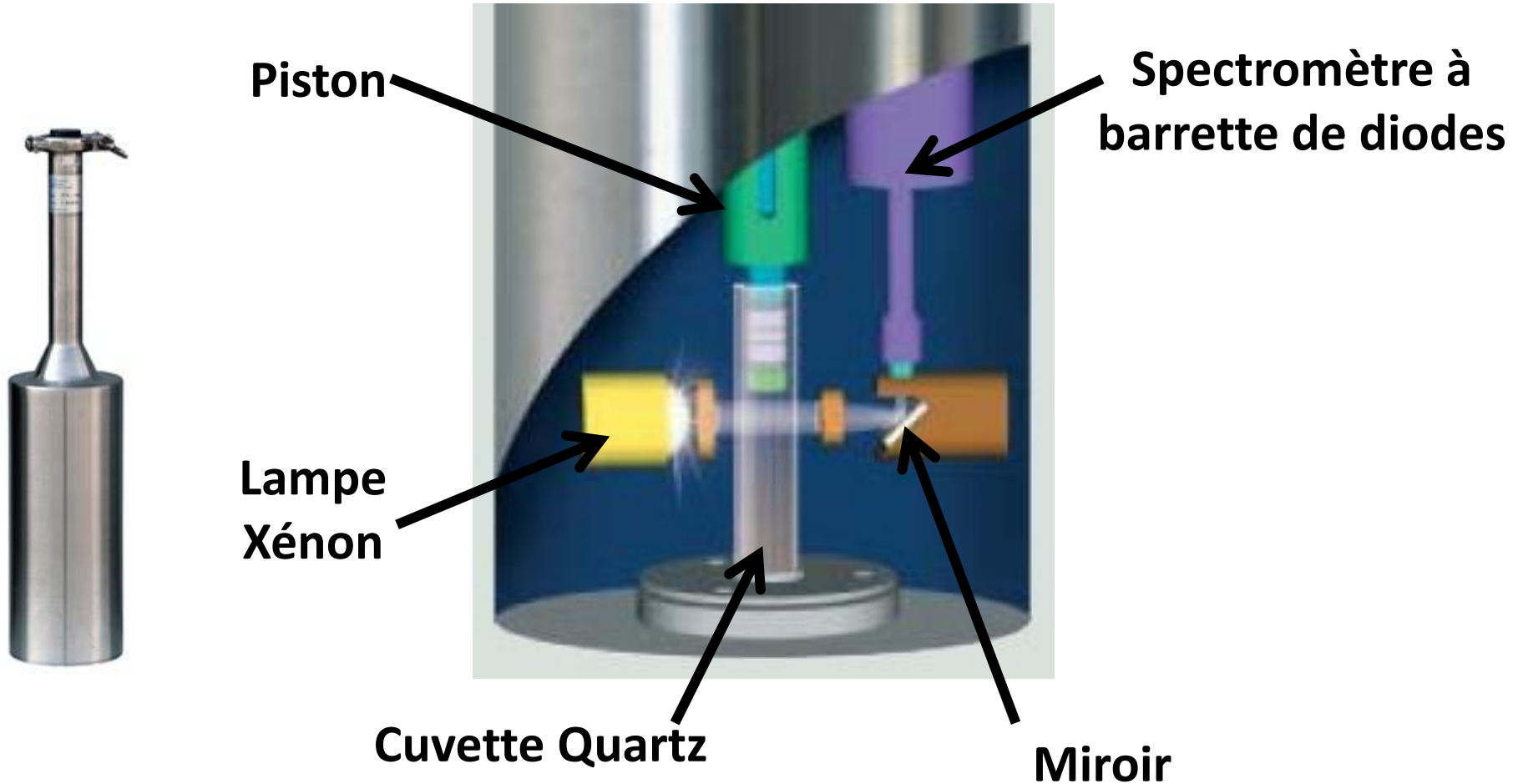
Plage : 190 – 720 nm

DCO, COT, MES, Nitrates en entrée de STEP.



# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

→ Les capteurs UV : STIP-scan.



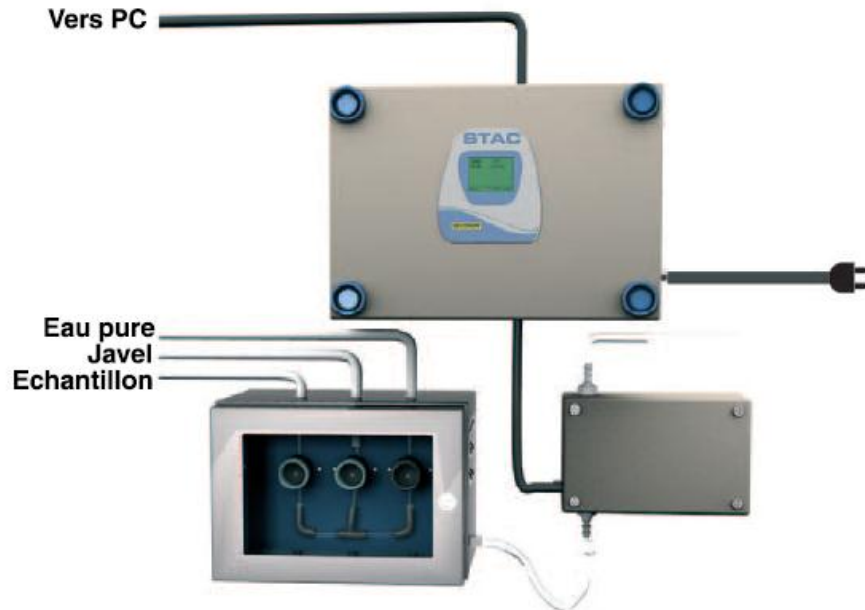
# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

→ Les capteurs UV : STAC (Station Alerte Compacte) – Secomam (EMA).

Plage : 204 - 323 nm

DCO, DBO, COT, MES, Nitrates.

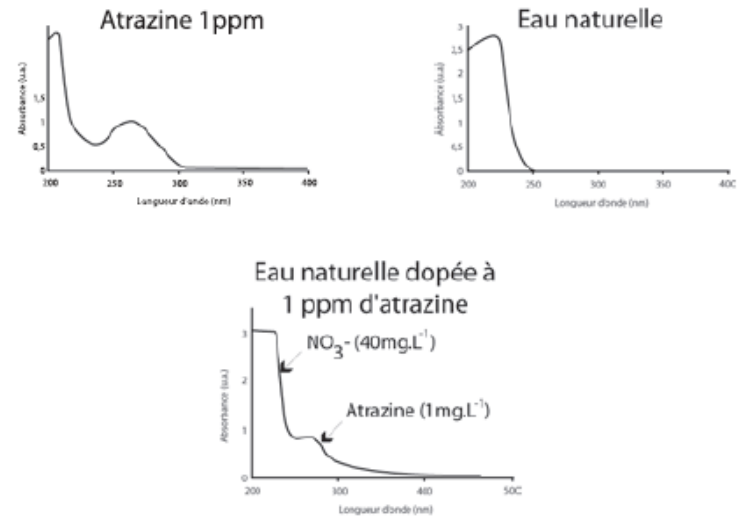
Détection de substances indésirables



Lampe Deuterium.

Spectromètre à barrette de diodes

Exemple de détection d'atrazine



# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).



## Les capteurs UV : Spectro:lyser (S:CAN Meestechnik GmbH).

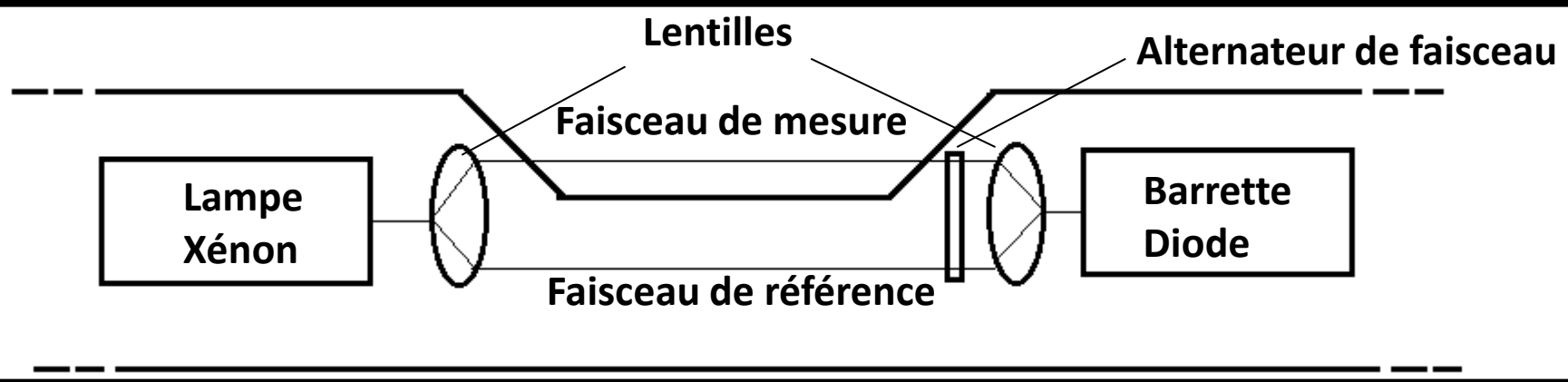
Plage : 220 - 720 nm

DCO, DBO, COT, MES, O<sub>2</sub> dissous, Nitrates/nitrites, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S.

Détection de substances indésirables

Nettoyage par air comprimée

Pas d'échantillonnage, mesure direct dans le milieu



# La spectroscopie UV-visible (200 – 800 nm).

## Applications.

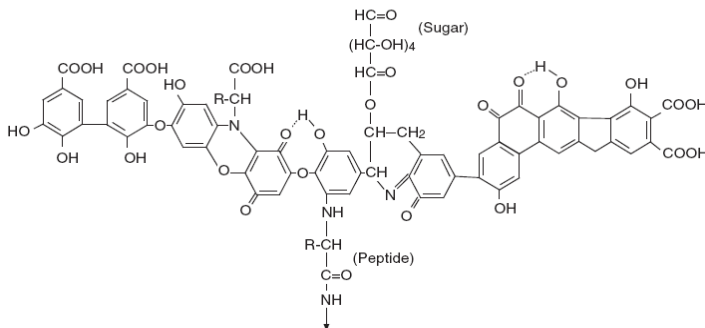
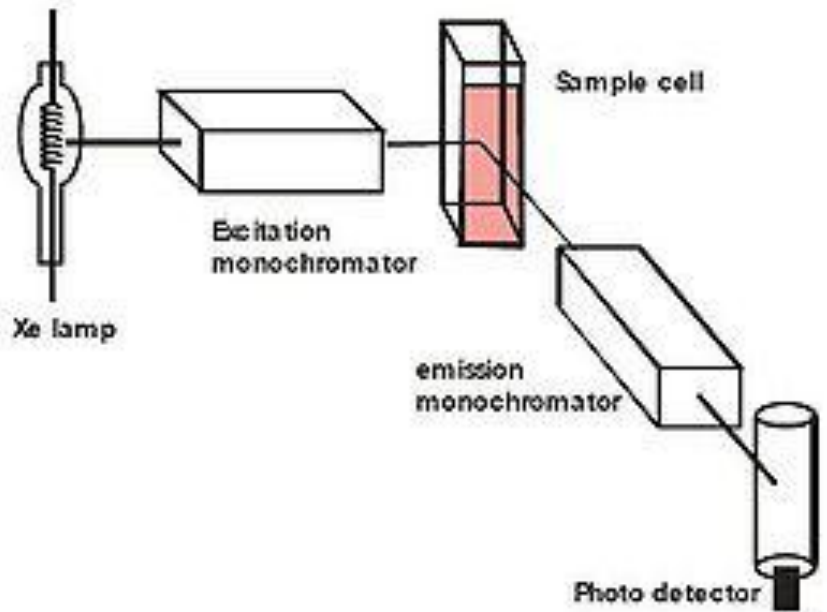
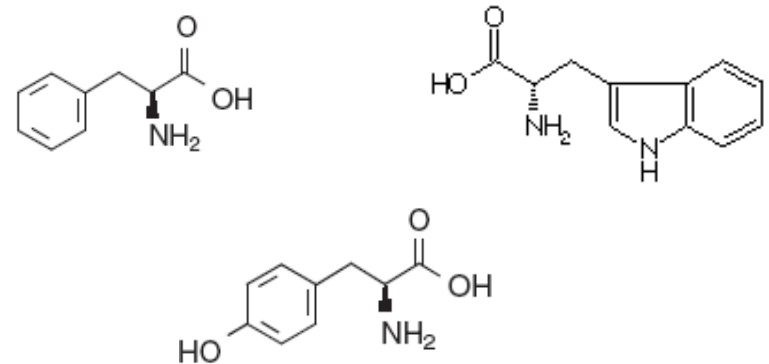
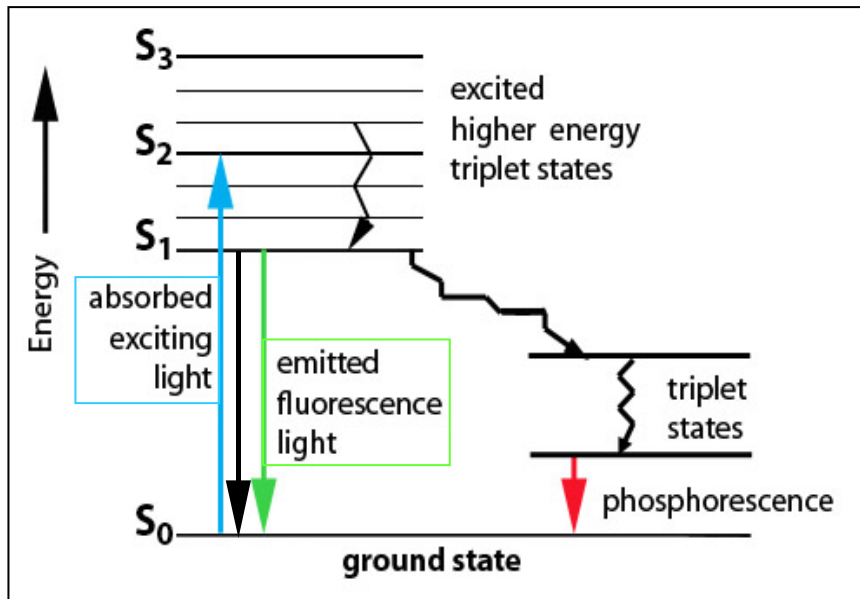
→ La spectroscopie UV pour la caractérisation de la matière organique dans des matrices complexes (solides).

Longueurs d'onde (nm)	Intérêt de la zone spectrale
260 – 280	Identification des fractions lignine et des quinones.
460 – 480	Reflète la matière organique au début de la phase d'humification
600 – 670	Indice de la matière humique
Rapports utilisés	$Q_{2/6} = 280 / 664$ ; $Q_{4/6} = 472 / 664$ ; $Q_{2/4} = 280 / 472$

# La spectroscopie de fluorescence (200 – 800 nm).

## Principe et appareillage.

### Diagramme énergétique de Jablonski

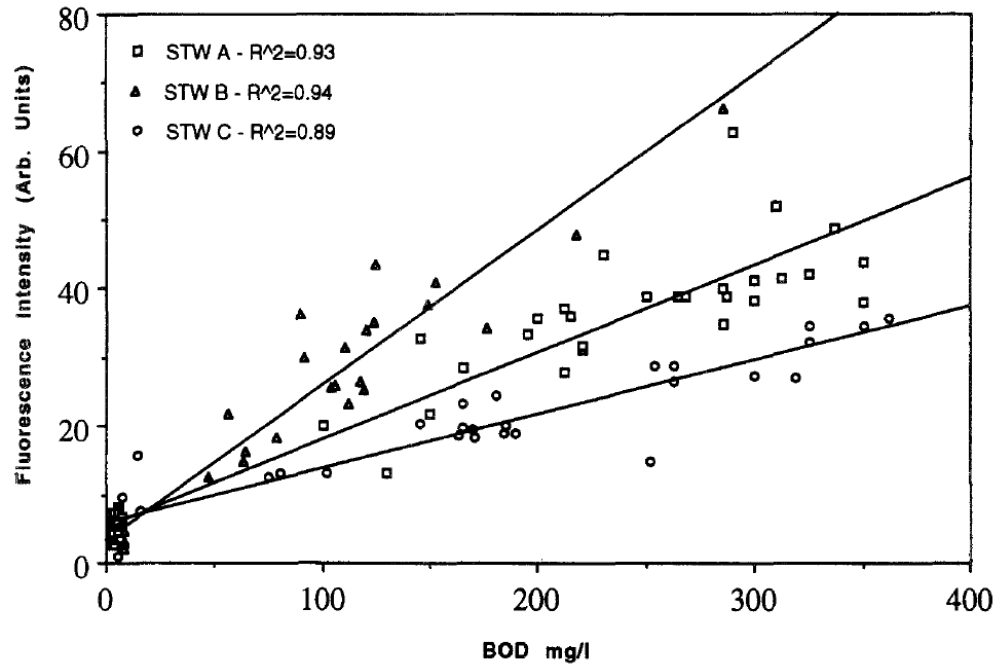


## Application.

→ Mêmes applications qu'en UV-visible :

- DCO
- DBO
- COT
- NH<sub>4</sub>
- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Mesure de la DBO d'eaux usées.  
 $\lambda_e$  : 280nm ;  $\lambda_f$  : 340 nm.

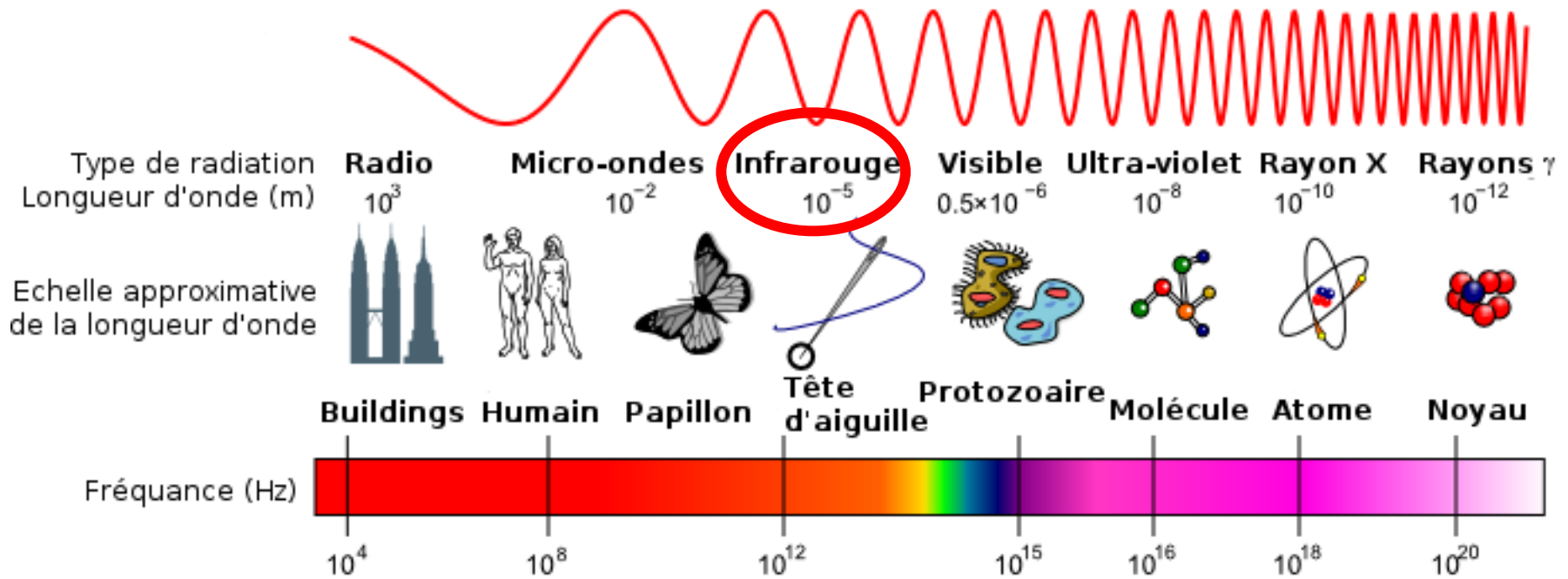






# L'interaction lumière / matière.

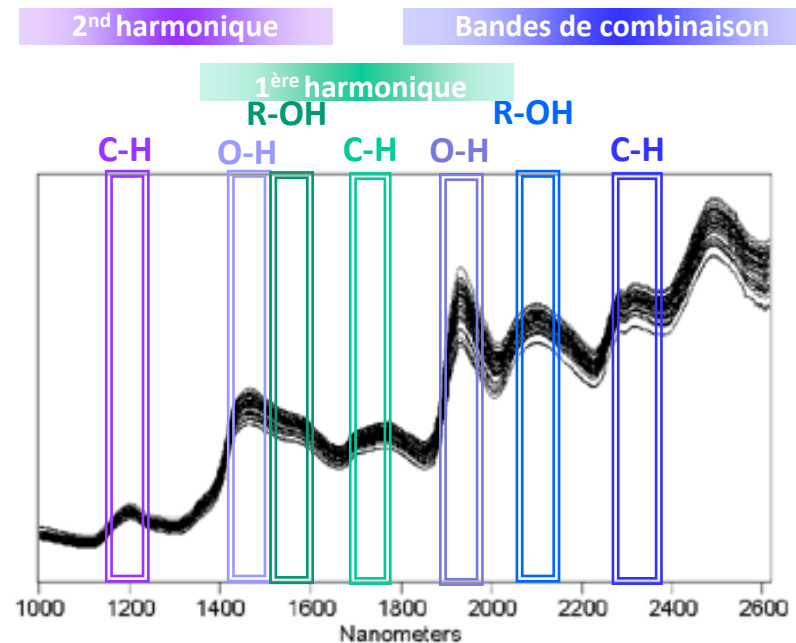
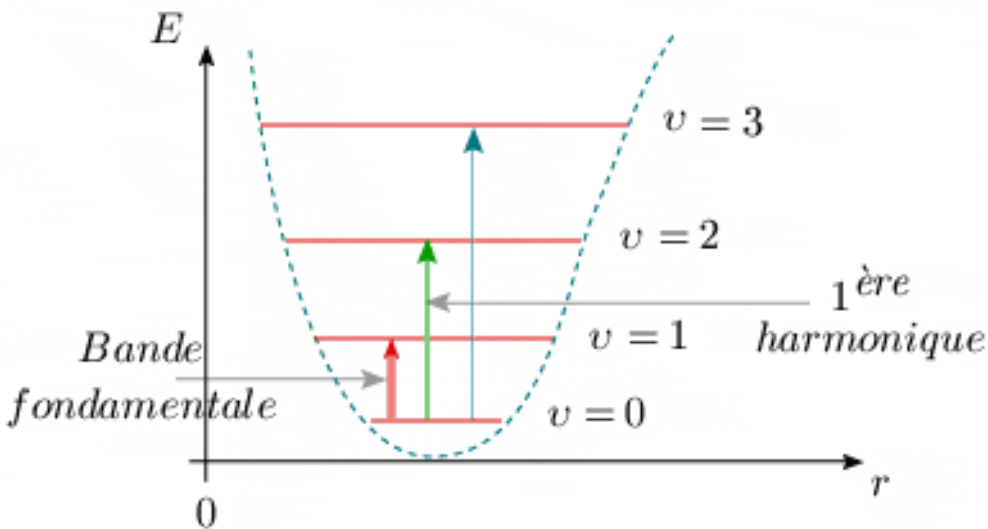
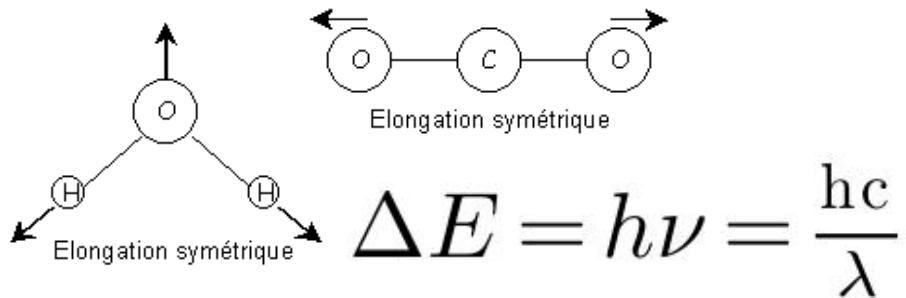
## Le spectre électromagnétique.



# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm).

## Principe de l'absorption dans l'IR (NIR et MIR).

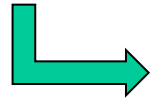
Le domaine de l'IR est la région principale de la spectroscopie vibrationnel et rotationnel des molécules. Le MIR est le siège des transitions fondamentales (faible énergie, grandes  $\lambda$ ) et le NIR, celui des harmoniques et des bandes de combinaisons (plus hautes énergies, faibles  $\lambda$ ) des fonctions des molécules (O-H; C-H ; N-H ; C-C ; C-N ; C=O....).



- Historiquement : agriculture / pharmacologie / pétrochimie

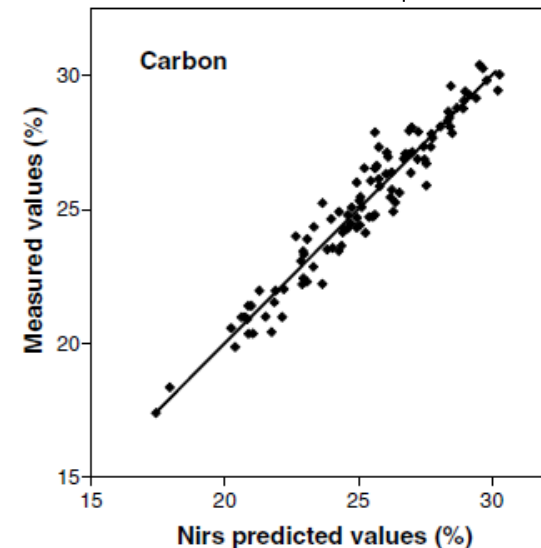
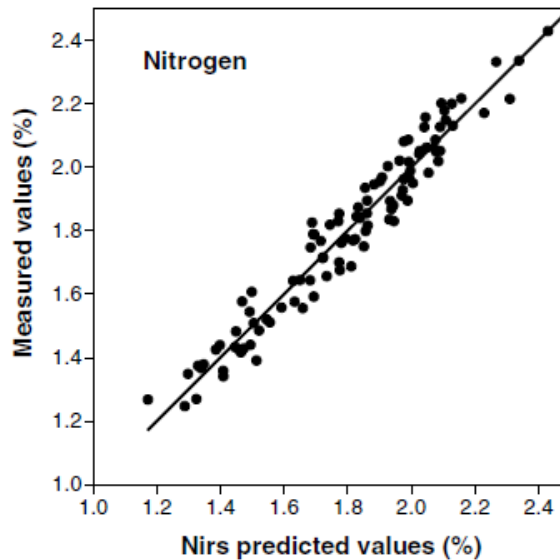
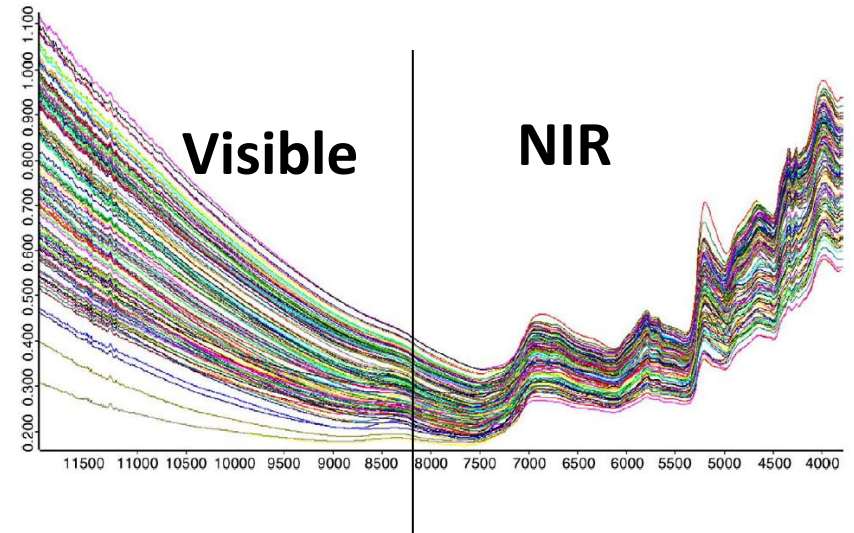
# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Etude des composts.



## Application sur les composts

- Humidité
- pH
- C et N organique
- Ac. Humiques et fulviques
- Fibres (cellulose / hemicellulose)
- Indice de stabilité biologique

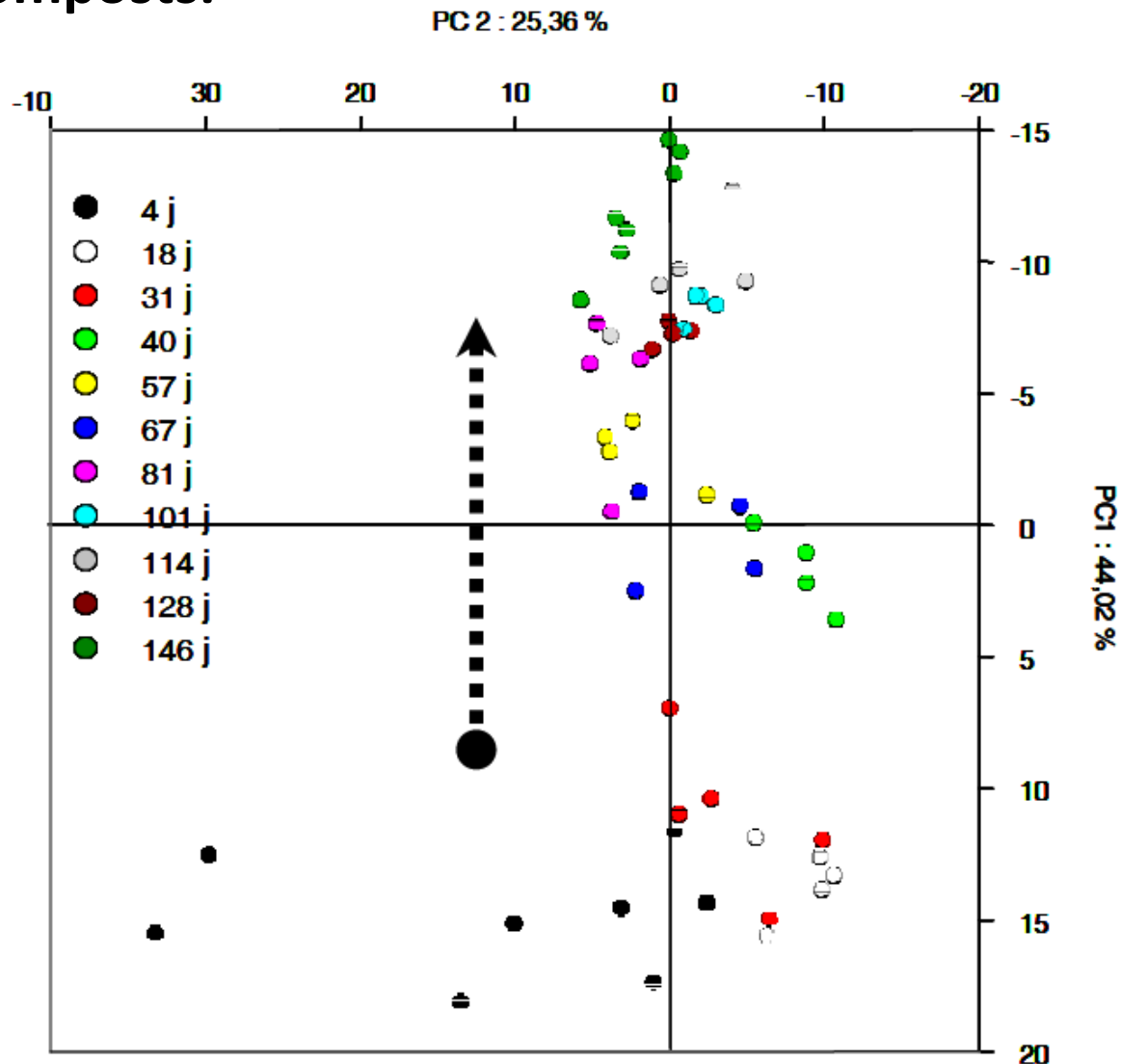


*Albrecht et al. (2008.)*

*Galvez et al. (2010).*

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Etude des composts.



*Albrecht et al. (2008.)*

*Galvez et al. (2010).*

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Depuis quelques années, le NIR est de plus en plus étudié, voir utilisé pour le suivi/contrôle de la fermentation anaérobie, pour une optimisation de la production de méthane.

## 2 voies d'optimisation de la production de méthane.

Contrôle in situ  
du procédé (pH, AGV, T°C)

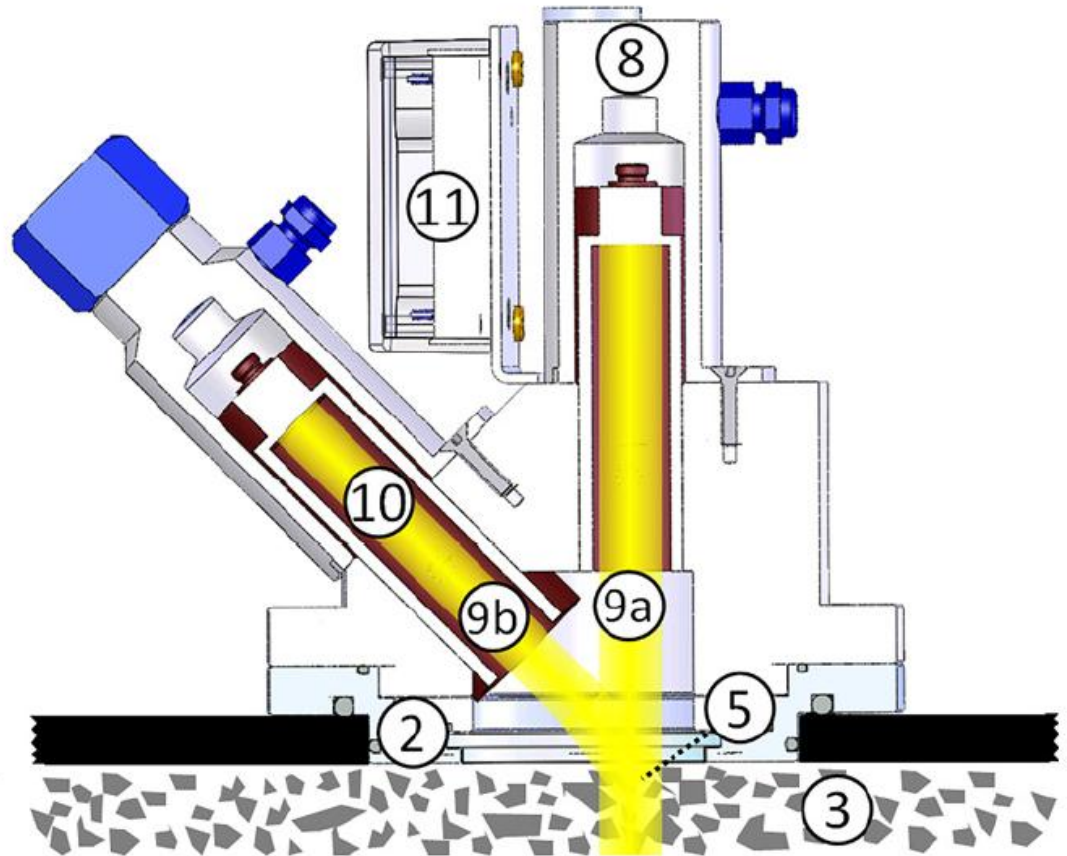
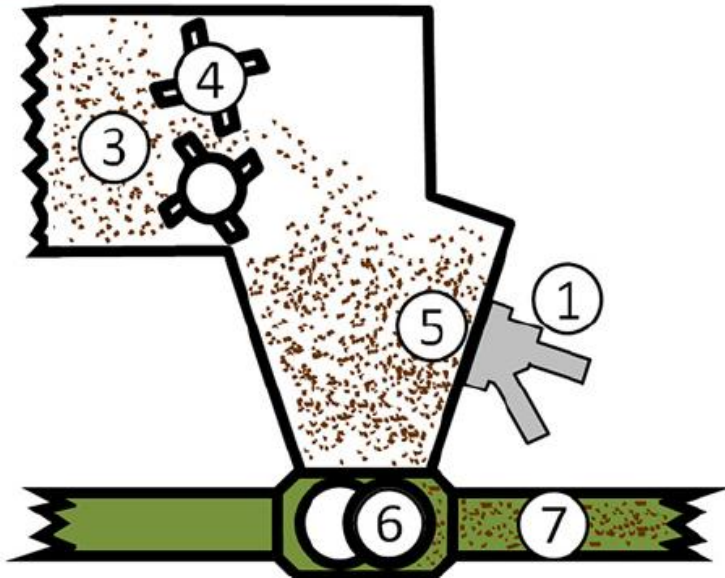
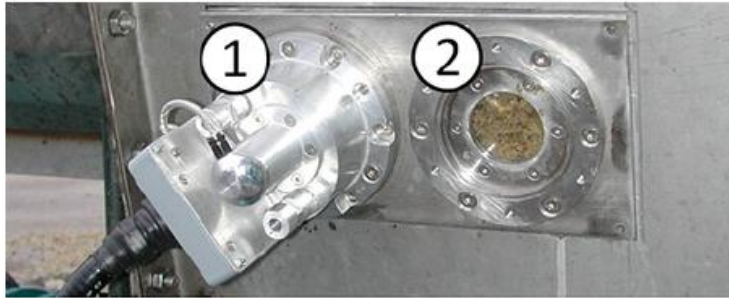
Variabilité  
de l'intrant



# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Mesure de la variabilité de l'intrant.

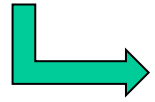
Application sur de l'ensilage de maïs, directement à l'entrée d'un digesteur, donc sur de la matière fraîche et non broyée finement !!





# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Mesure de la variabilité de l'intrant.



Application sur de l'ensilage de maïs, directement à l'entrée d'un digesteur, donc sur de la matière fraîche et non broyée finement !!

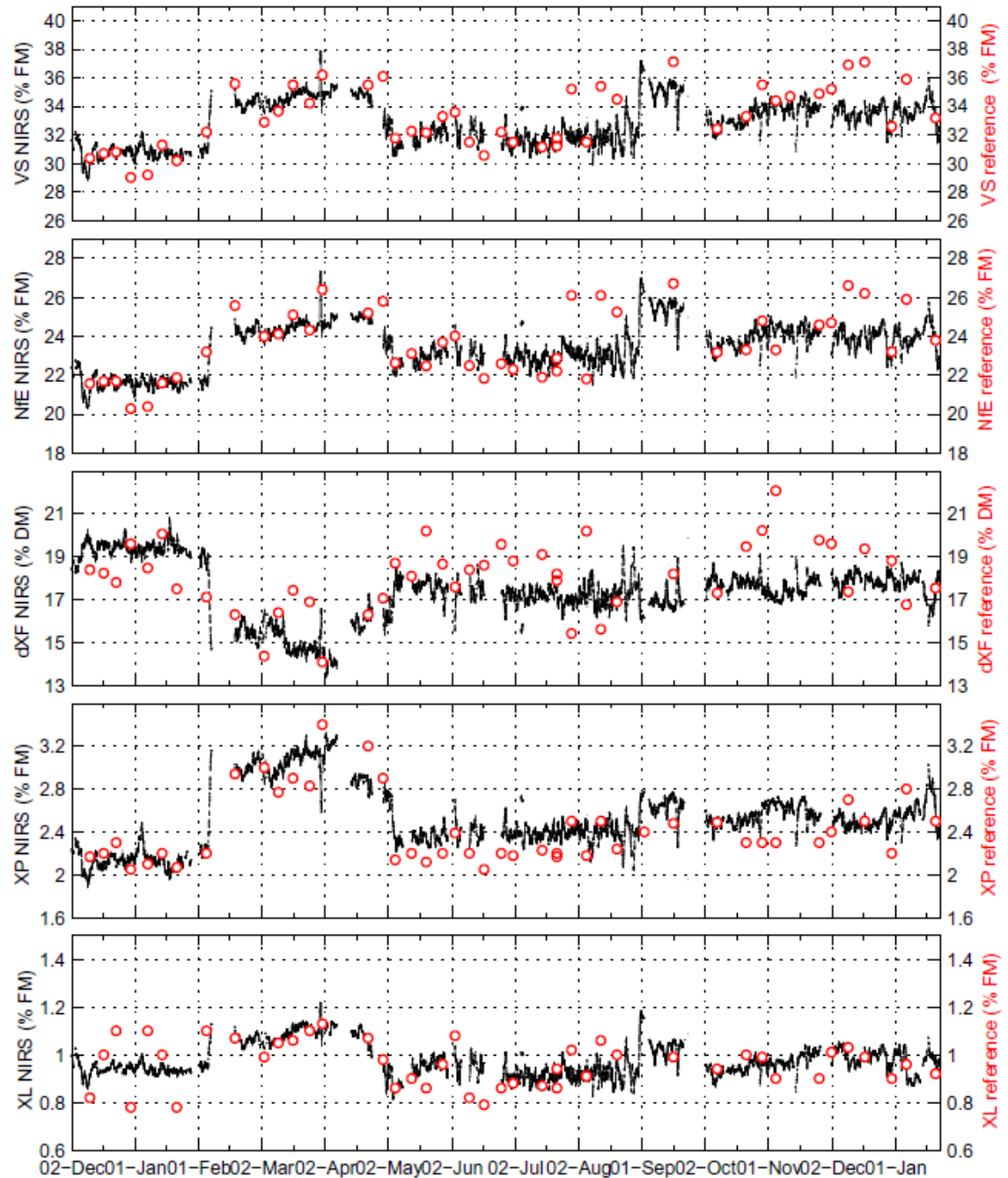
- MS / MV
- Protéines (XP)
- Lipides (XL)
- Fibres (XF)
- N (NfE)

	Unit	Min	Max	SD	Calibration			Validation		
					<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup> (%)	RMSE C	<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup> (%)	RMSE P
DM	%FM	27.30	55.50	4.59	35	97.7	0.81	45	94.2	1.21
VS	%FM	26.20	54.40	4.61	34	93.9	1.03	44	90.3	1.56
XP	%FM	2.05	4.11	0.45	35	82.5	0.18	44	71.6	0.25
XL	%FM	0.55	1.87	0.20	35	89.9	0.08	43	70.3	0.09
NfE	%FM	17.31	42.70	4.05	32	93.0	0.95	44	90.5	1.36
dXF	%DM	8.36	22.90	2.37	35	66.5	1.40	44	62.2	1.43

- Corrélation de la quantité d'eau avec les différents constituant...

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Mesure de la variabilité de l'intrant.



Jacobi et al. (2011)



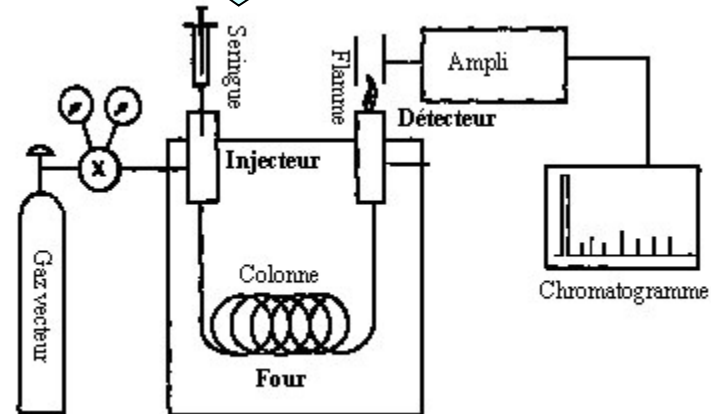
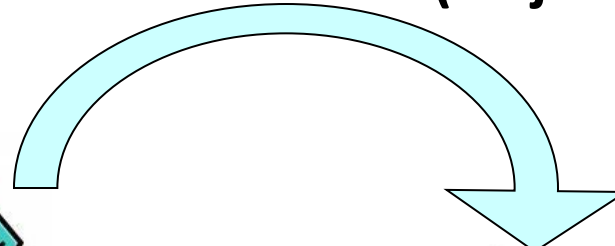
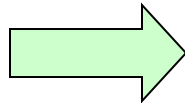
# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Mesure de la variabilité de l'intrant : le potentiel méthane (BMP).

La valeur BMP est issus de réaction complexe...

Analyse hebdomadaire (30 jours !!!!)

- Déchet
- Inoculum
- Minéraux

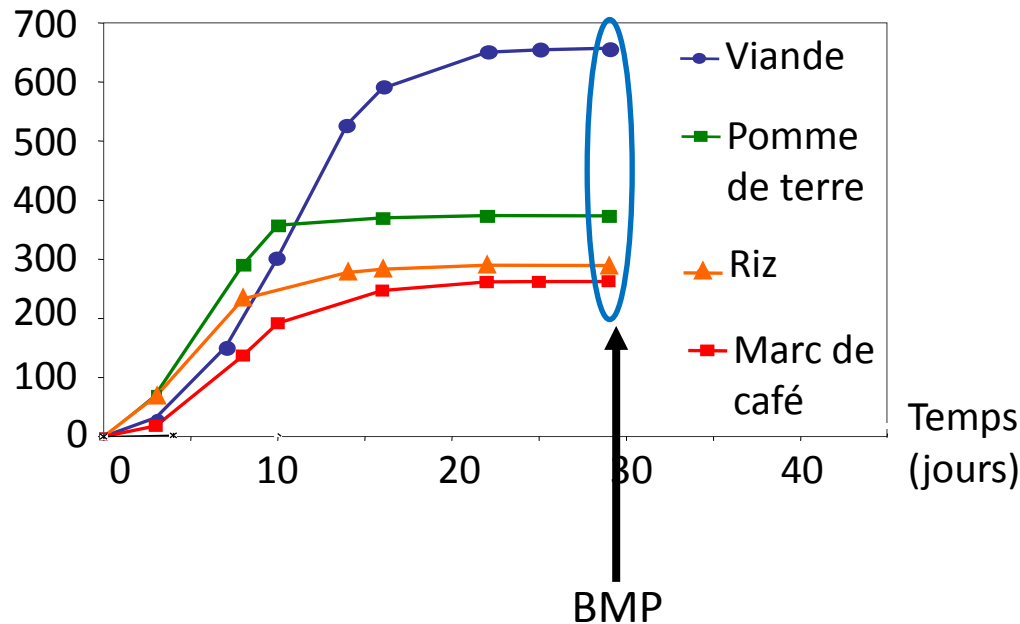


Chromatographie en phase gazeuse  
(CPG)

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Mesure de la variabilité de l'intrant : le potentiel méthane (BMP).

Production cumulée de CH<sub>4</sub> (ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> Matière Volatile)



**Valeurs théoriques de production de méthane :**

**glucides : 415 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV**

**protéines : 496 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV**

**lipides : 1014 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV**

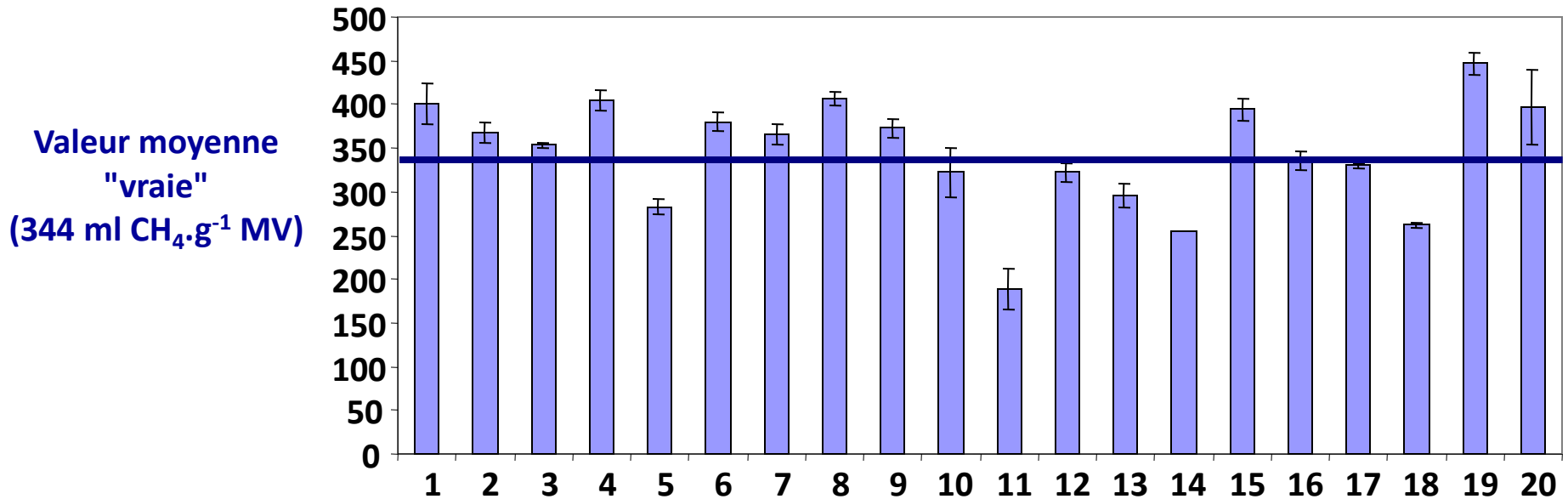
- le BMP dépend de la composition de la matière organique
- le test BMP : très long (entre 15 et 30 jours, parfois plus)

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Mesure de la variabilité de l'intrant : le potentiel méthane (BMP).

## Reproductibilité du test BMP - Test Inter-laboratoires (20 laboratoires)

### Substrat végétal broyé (0,5 mm)



**Moyenne des laboratoires : 344 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV**

**Reproductibilité du test BMP (écart type) : 63 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV**

**Coefficient de variation : 18%**

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

## Prédiction par la matière organique...

$$B_0 = 0,45 + 0,35 \times glu - 0,32 \times ADF - 0,18 \times Lign / ADF - 0,41 \times Azote - 3,4 \times mx$$

Fruits et légumes

$$R_{val}^2 = 0,4$$

$$RMSEP = 91 \text{ ml CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ MV}$$

$$B_0 = 0,045 + 1,23 \times glu + 0,24 \times Prot + 1,51 \times lip - 0,68 \times ADF - 0,81 \times cellulose - 6,1 \times mx$$

Déchets végétaux

$$R_{val}^2 = 0,17$$

$$RMSEP = 66 \text{ ml CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ MV}$$

$$B_0 = 0,043 - 0,106 \times Prot + 0,661 \times glu + 0,836 \times lip + 0,074 \times Ox + 0,349 \times SolOc$$

Boues de stations d'épuration

$$R_{val}^2 = 0,86$$

Avec,

glu : glucides

ADF : fibres extraites au détergent acide

Prot : protéines

mx : matière minérale

lip : lipides

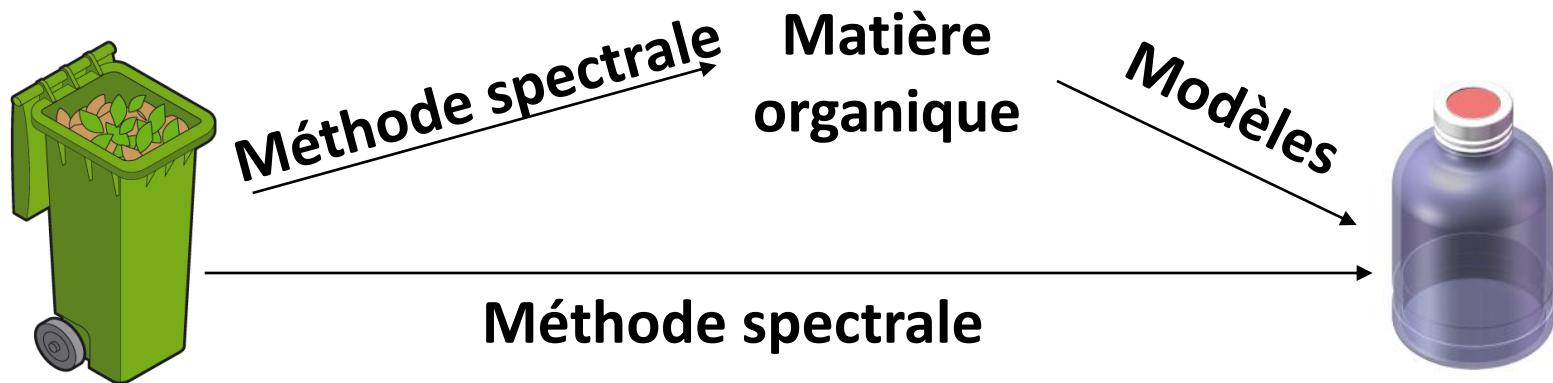
SolOc : carbone Organique Soluble

Lign : lignine

Ox : DCO/ COT (Demande chimique en oxygène/ Carbone Organique Totale)

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

**Méthode rapide de caractérisation de la matière organique permettant de prédire la valeur BMP**

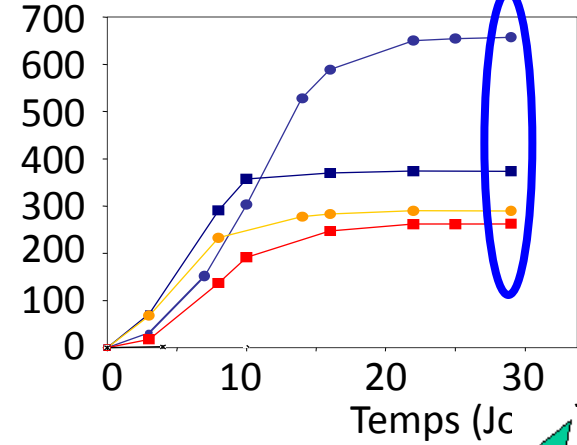


# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

74 échantillons  
d'OMR



Production cumulée de CH<sub>4</sub> (ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV)

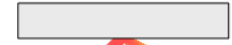


Régression PLS  
Prétraitements  
(SNV, Detrend et dérivées)

Déchets Solides

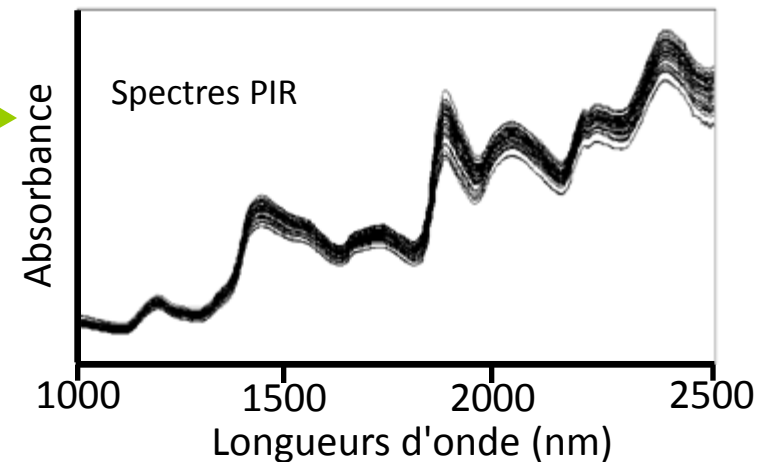


Lyophilisation  
Broyage



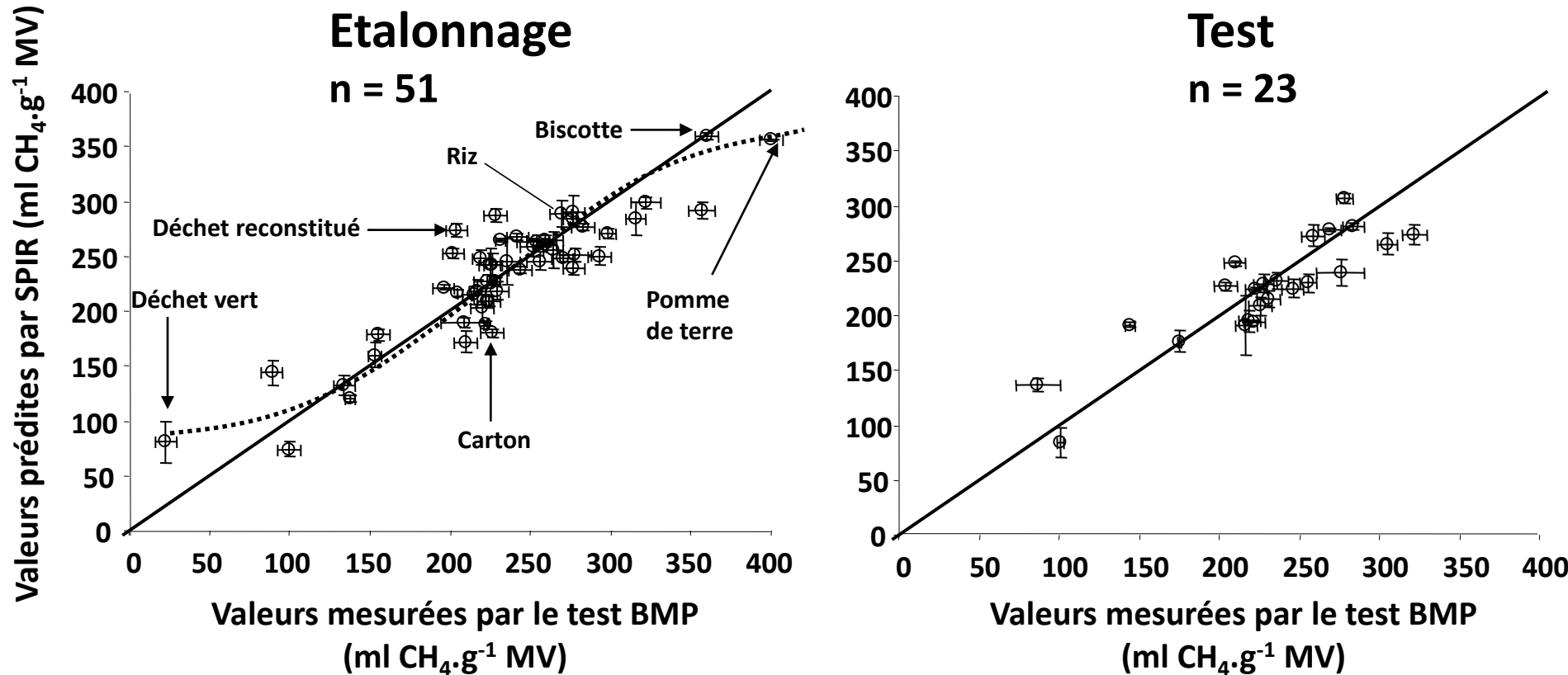
Réflexion diffuse

Quantité analysée : 8g  
200 scans  
résolution : 4 cm<sup>-1</sup>  
10 000 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup>  
(1500 points / spectre)  
1000 à 2500 nm



# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

## Résultats de la régression



SECV: 31 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV

R<sup>2</sup><sub>étalonnage</sub> : 0,79

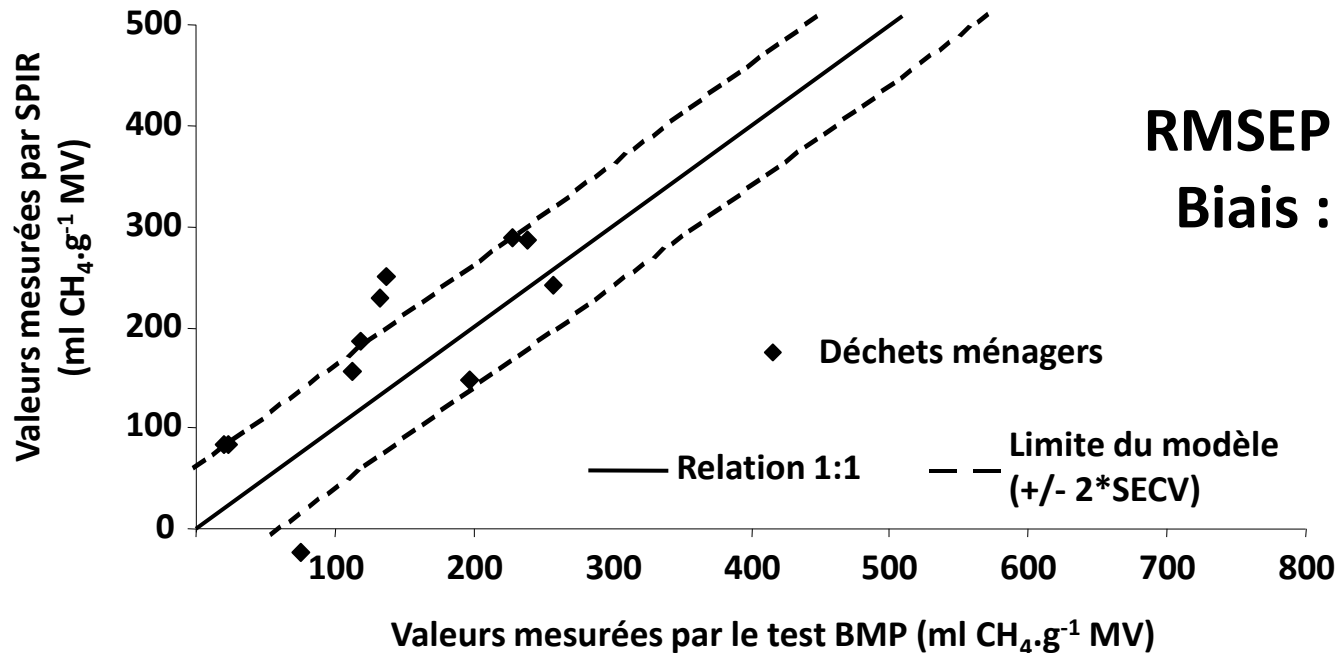
7 variables latentes

RMSEP : 28 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV (12%)

R<sup>2</sup><sub>validation</sub> : 0,76

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

## Validation externe sur des échantillons indépendants.



**RMSEP : 70 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV**  
**Biais : 36 ml CH<sub>4</sub>.g<sup>-1</sup> MV**

◆ Déchets ménagers

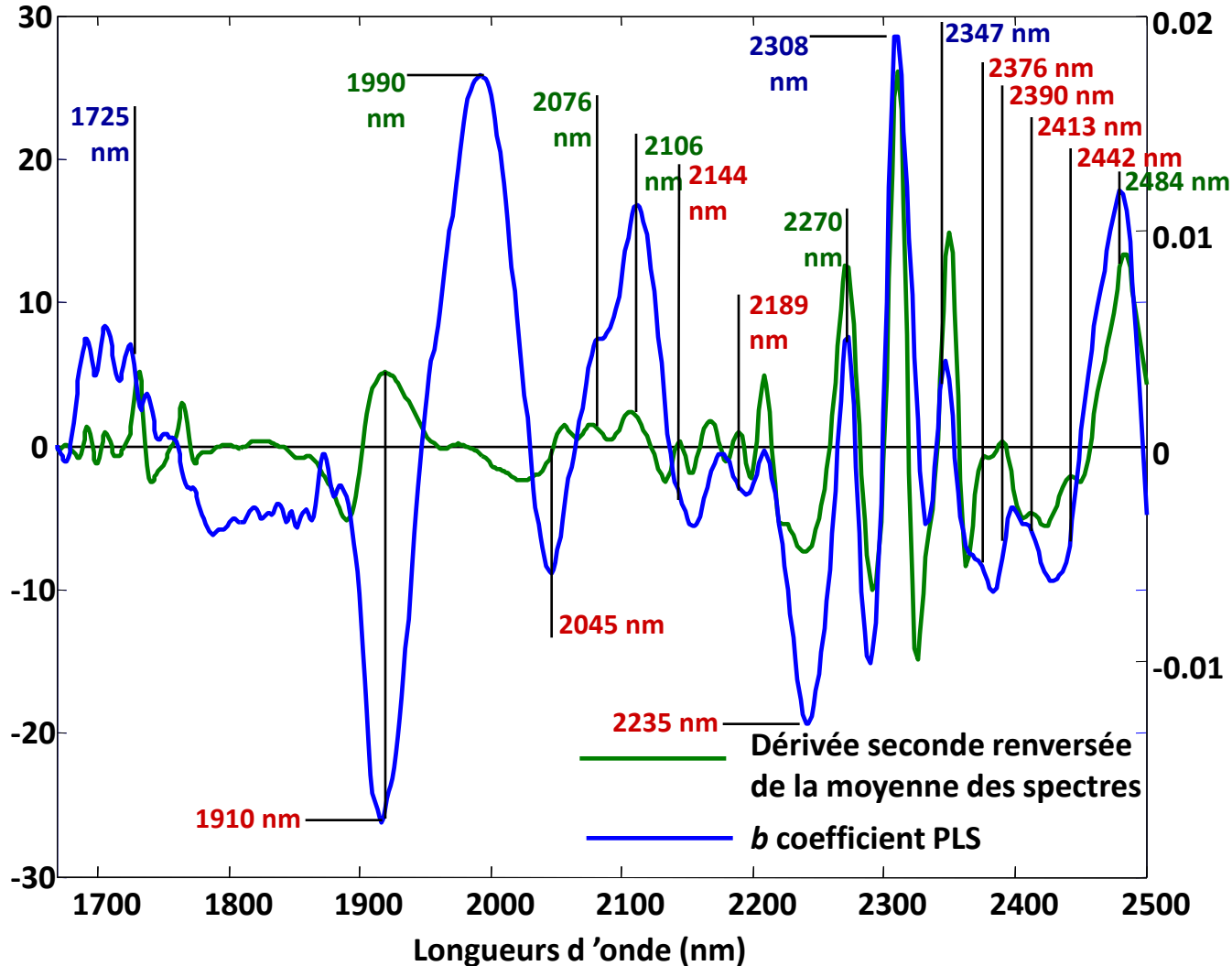
— Relation 1:1

- - Limite du modèle  
(+/- 2\*SECV)



# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

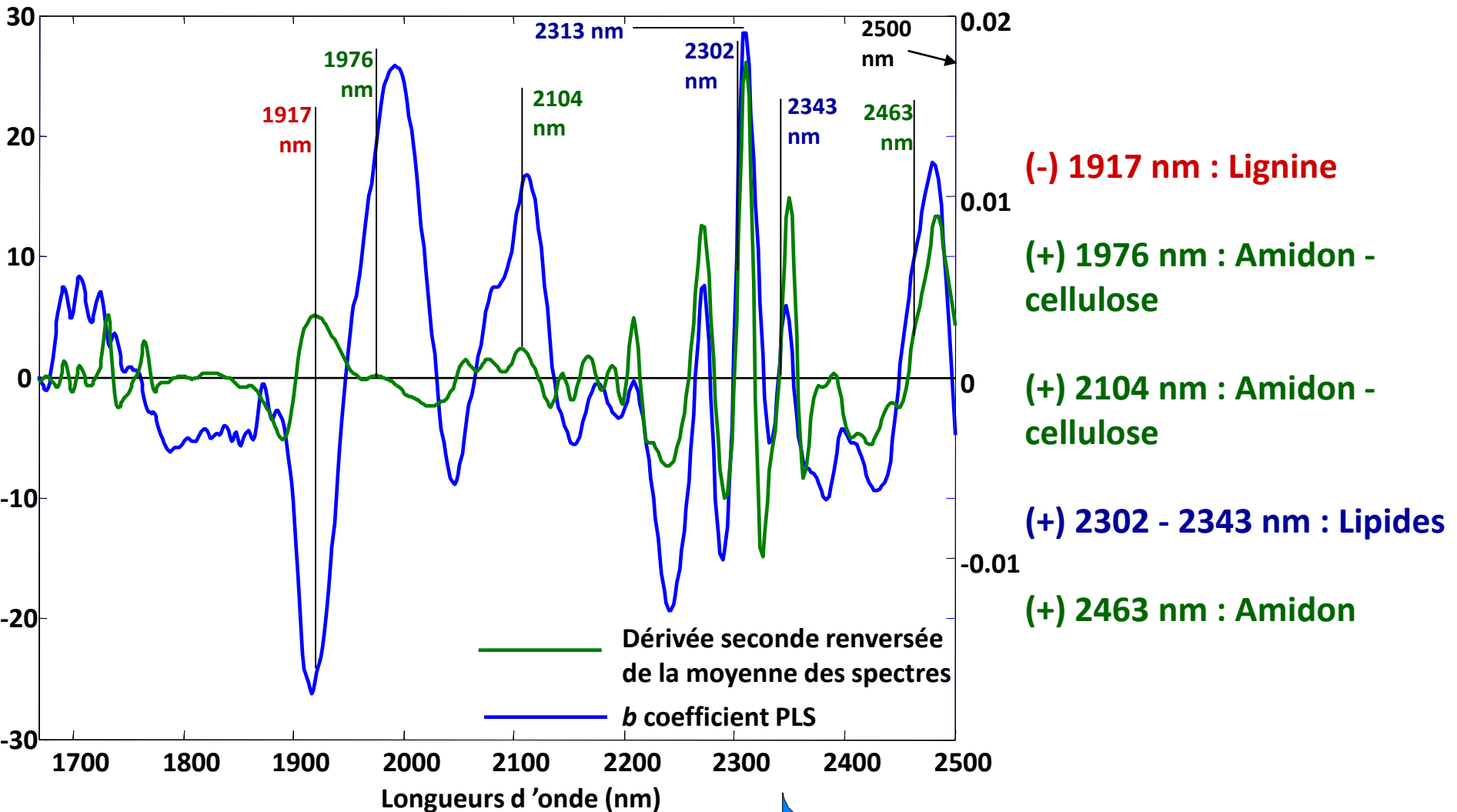
## Longueurs d'onde d'intérêts



nm : lipides  
nm : glucides  
nm : lignines  
et plastiques

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

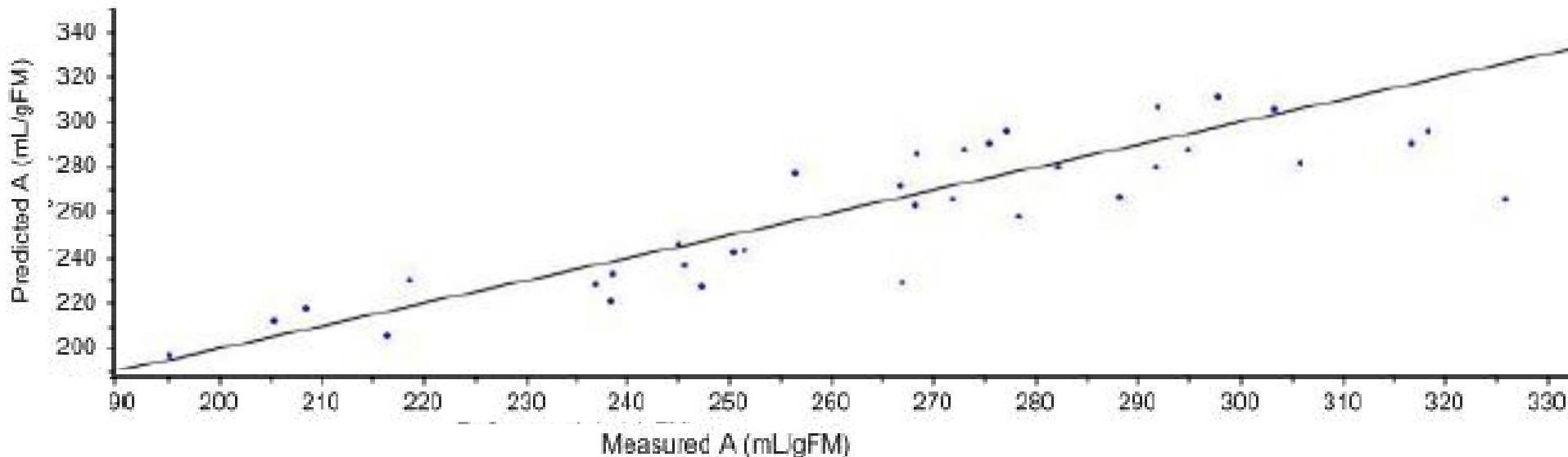
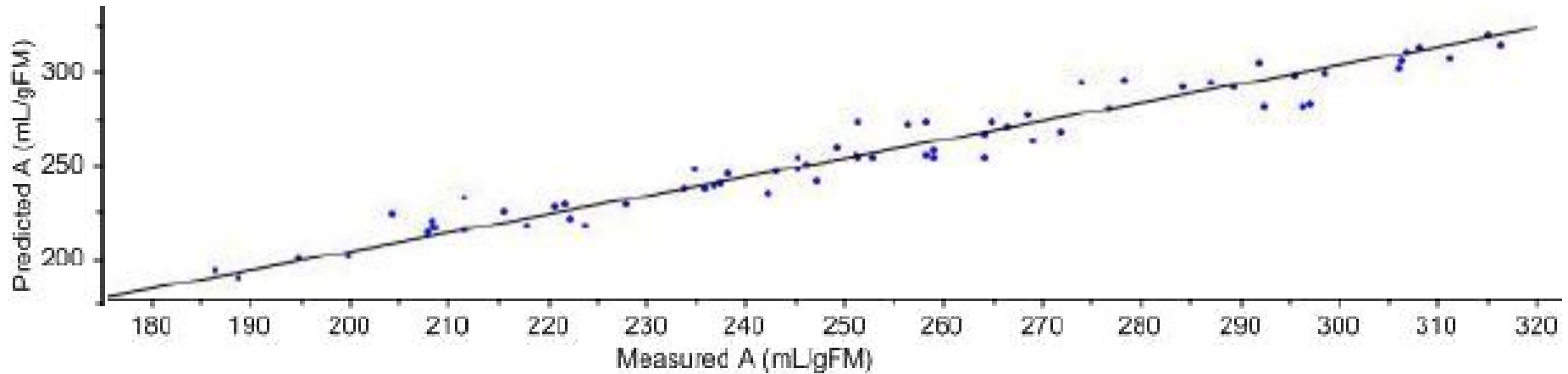
## Utilisation d'algorithmes de sélection de variables



# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Mesure de la variabilité de l'intrant : le potentiel méthane (BMP).

## Sur de l'ensilage de maïs.



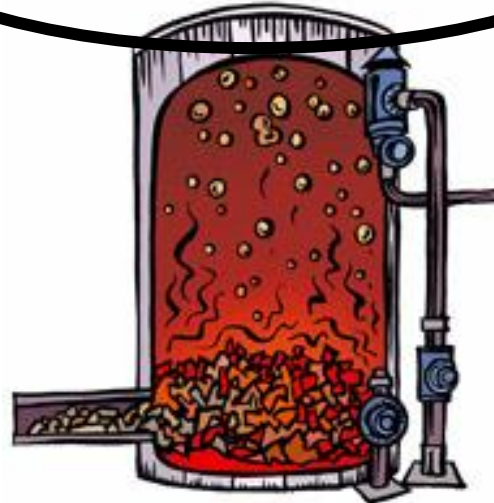
# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Depuis quelques années, le NIR est de plus en plus étudié, voir utilisé pour le suivi/contrôle de la fermentation anaérobie, pour une optimisation de la production de méthane.

## 2 voies d'optimisation de la production de méthane.

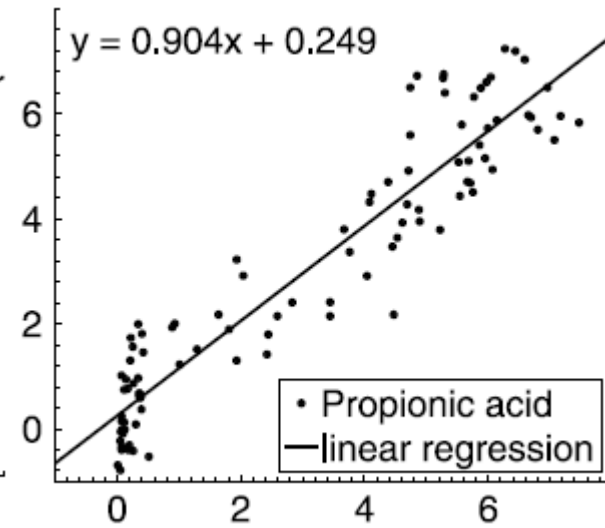
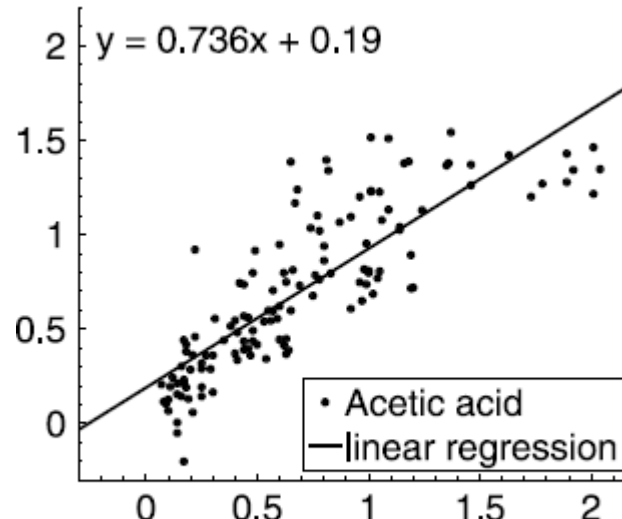
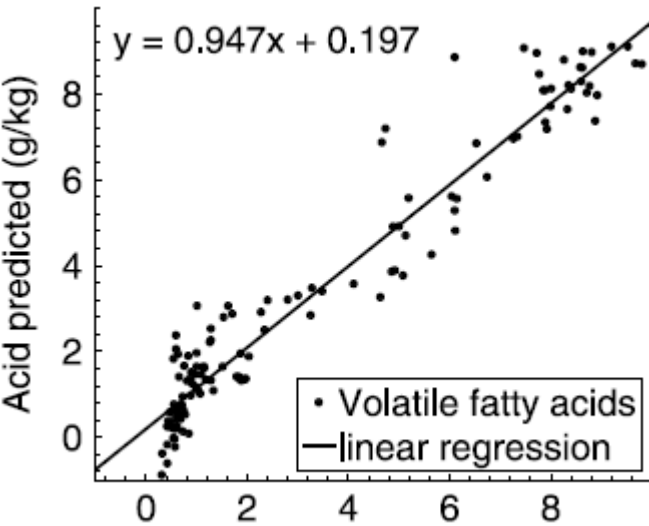
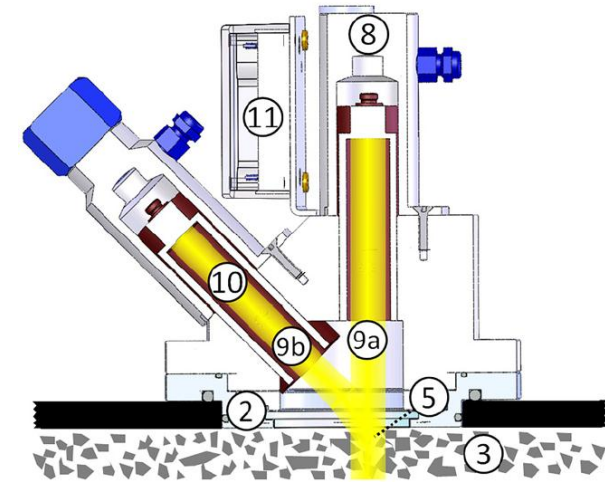
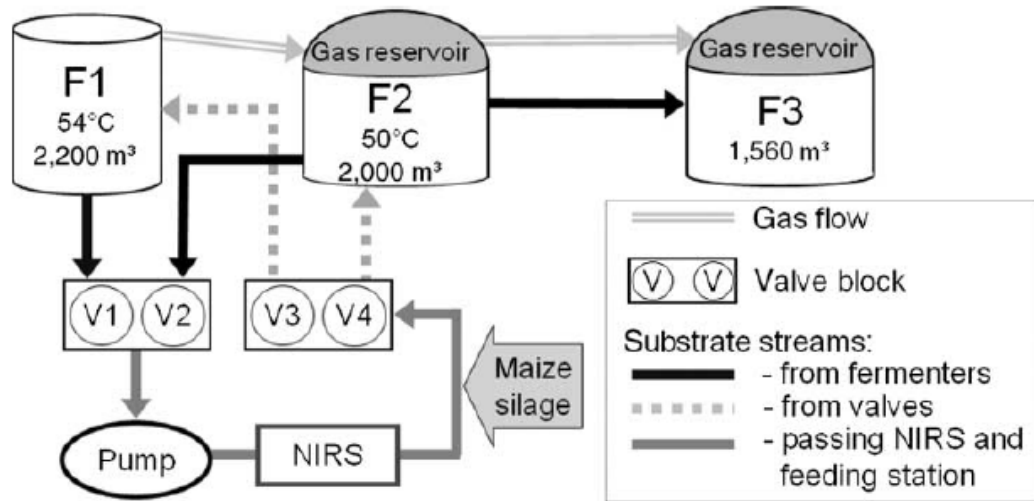
Contrôle in situ  
du procédé (pH, AGV, T°C)

Variabilité  
de l'intrant



# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

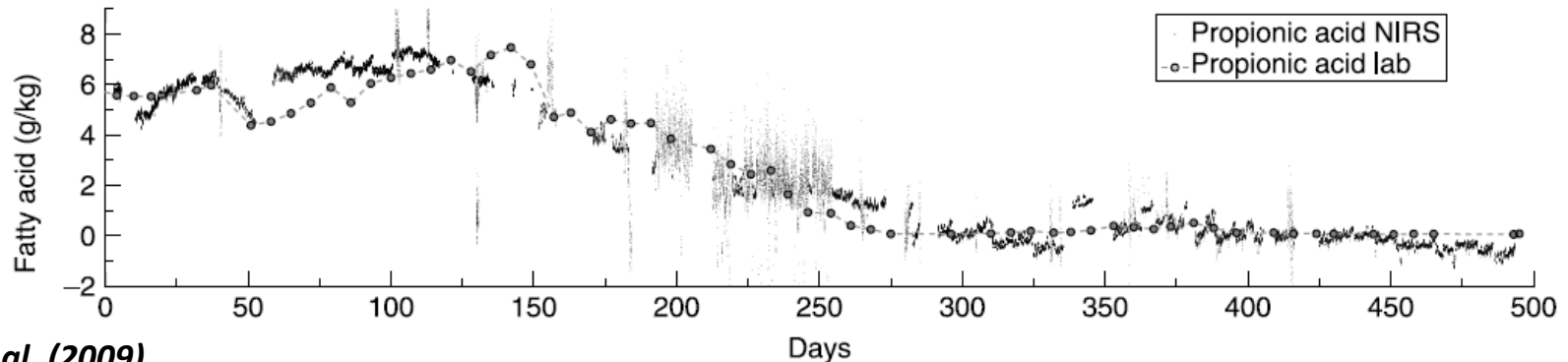
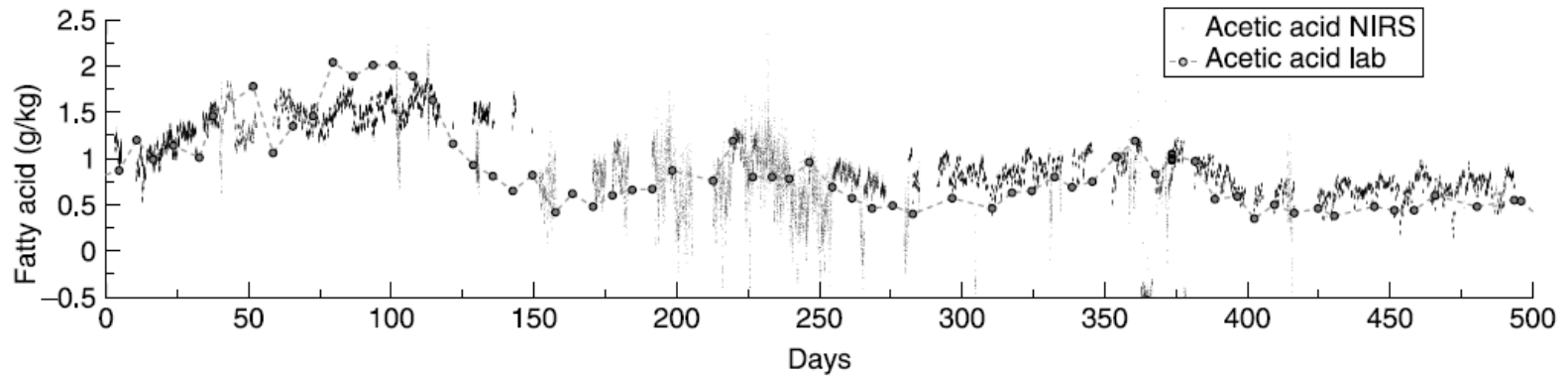
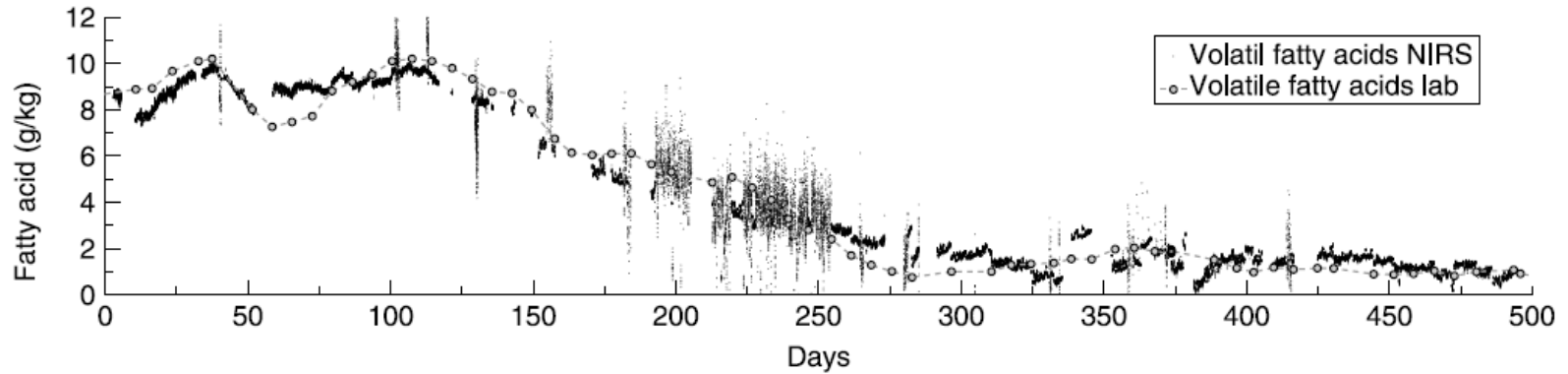
- Contrôle in-situ du process.



Acid measured (g/kg)

# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

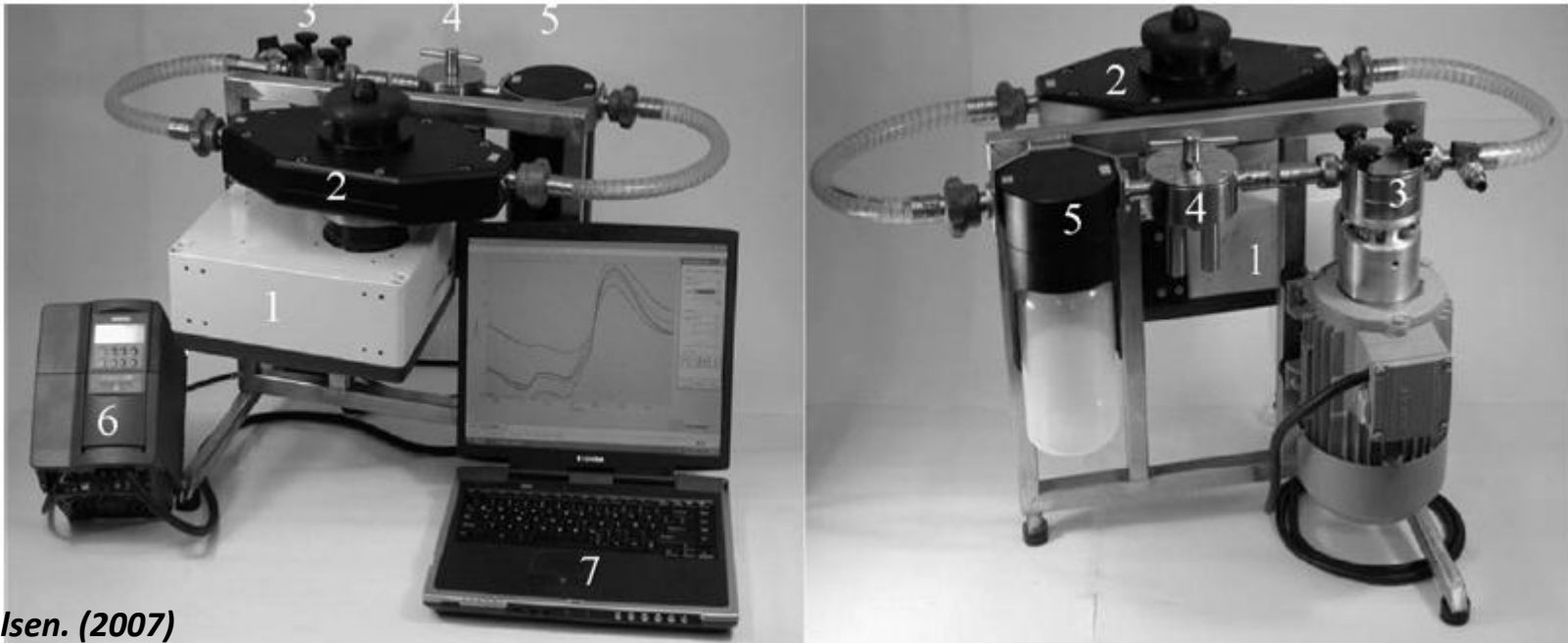
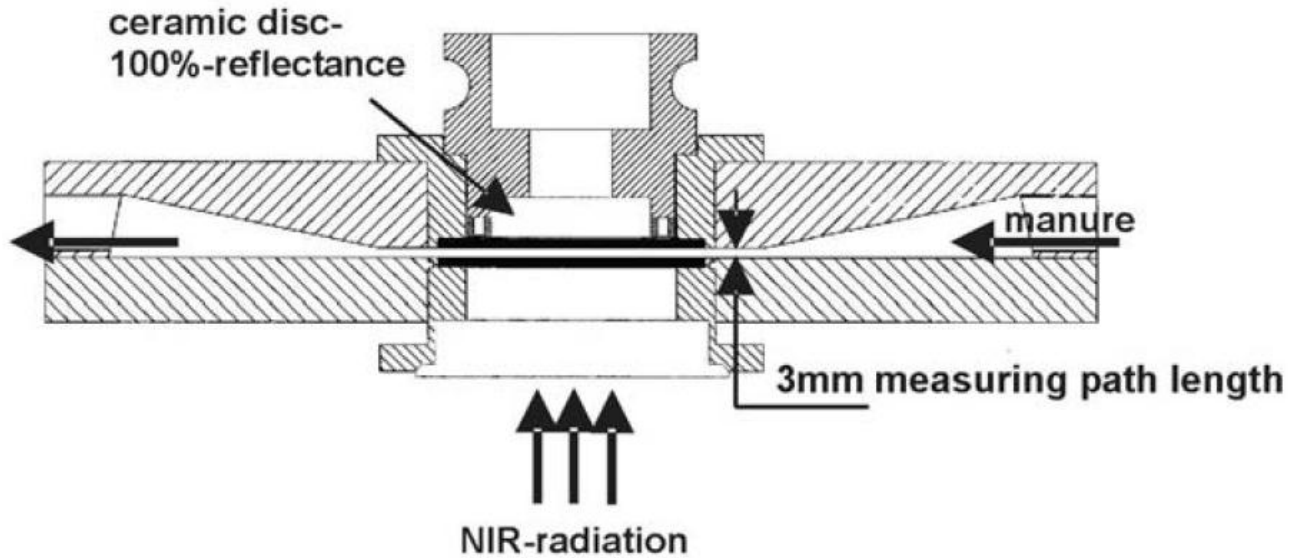
- Contrôle in-situ du process.





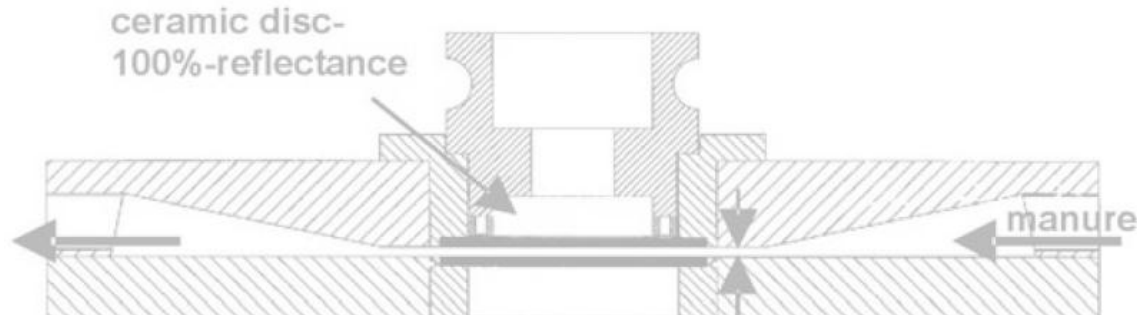
# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Contrôle in-situ du process.



# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Contrôle in-situ du process.



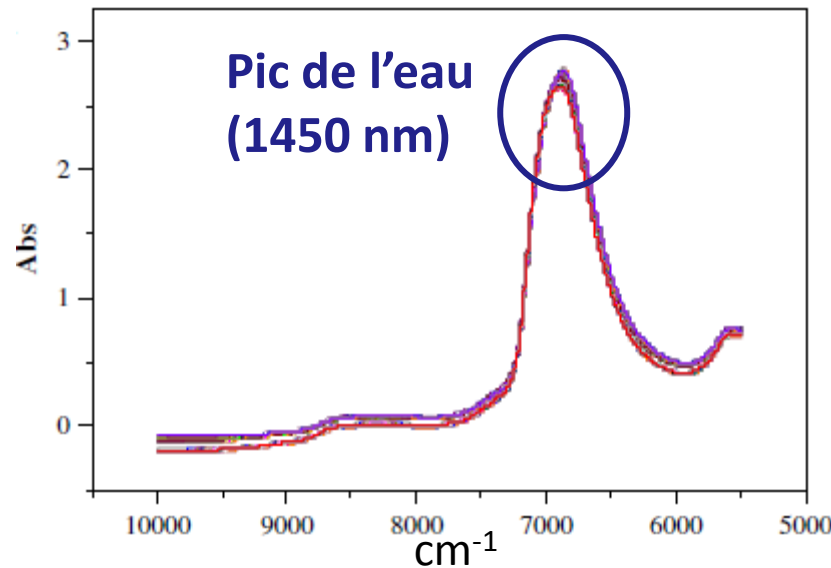
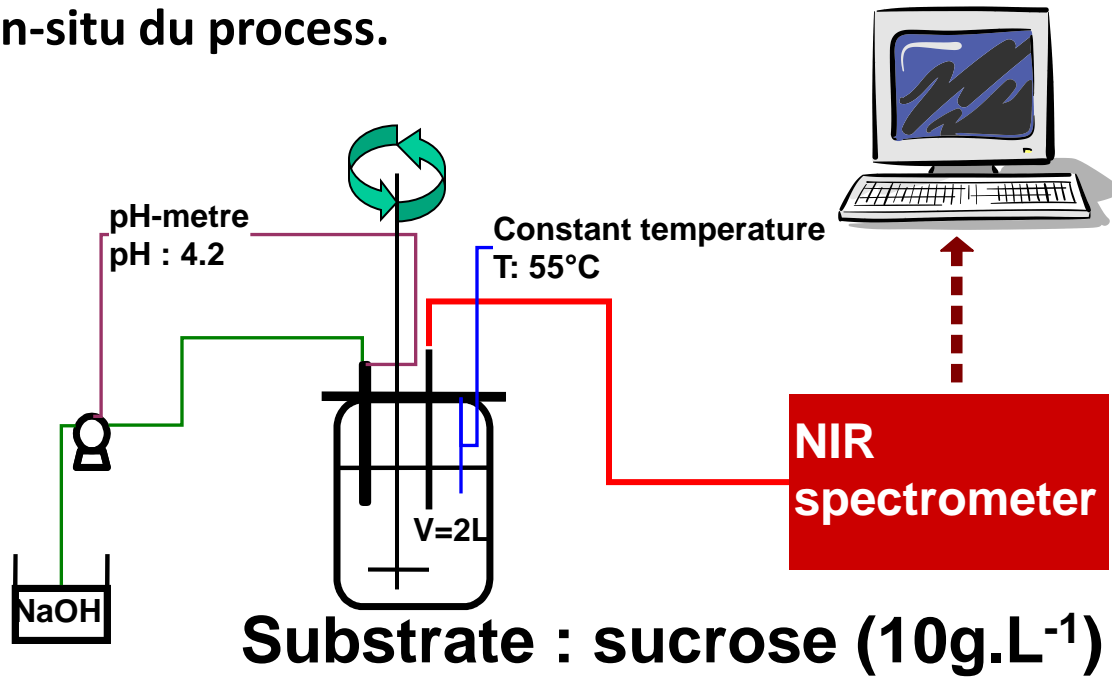
	Acetic	Propanoic	Iso-butanoic	Butanoic	Iso-valeric	Valeric	Total VFA
No. of PCs	3	1	4	5	6	3	4
Explained validation variance (%)	93.1	54.8	89.3	92.7	92.8	86.3	94.0
No. of outliers	2	1	4	4	2	4	2
RMSEP	1,476	1,364	26.46	271.9	55.83	24.31	2,095
RMSEP/mean measurement level (%)	14.8	32.2	12.1	22.2	19.2	13.1	12.9
Correlation ( $r$ )	0.98	0.37	0.95	0.74	0.97	0.93	0.98





# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

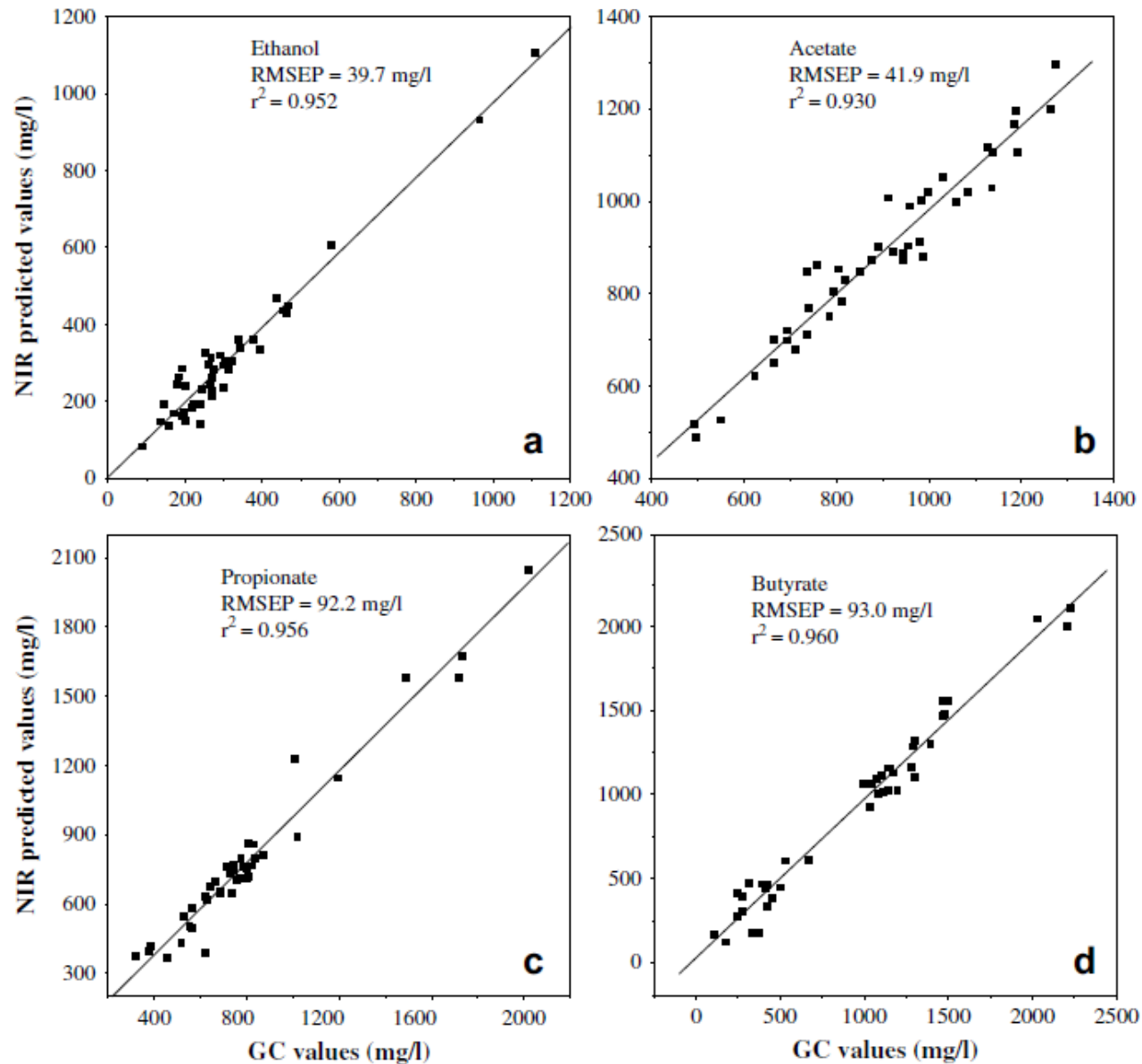
- Contrôle in-situ du process.



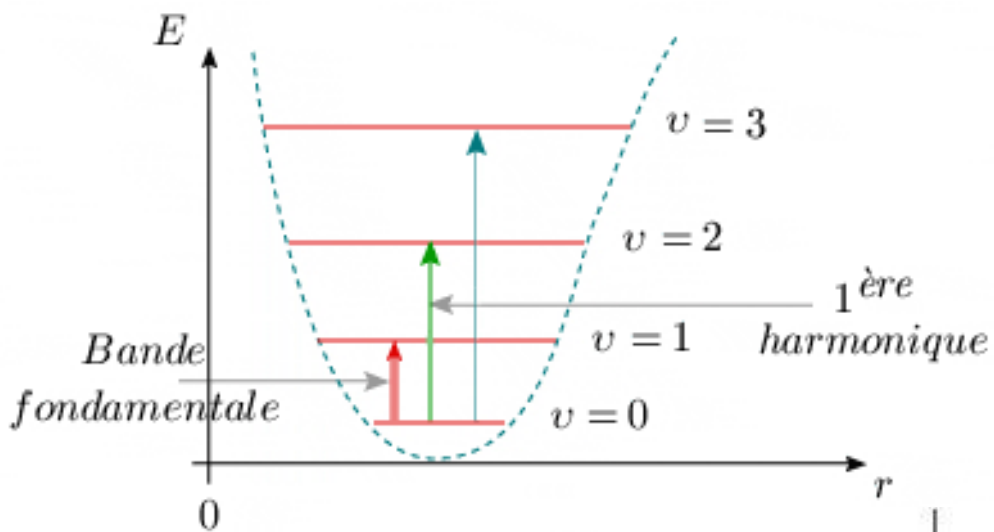
# La spectroscopie NIR (800 – 2500 nm) : applications.

- Contrôle in-situ du process.

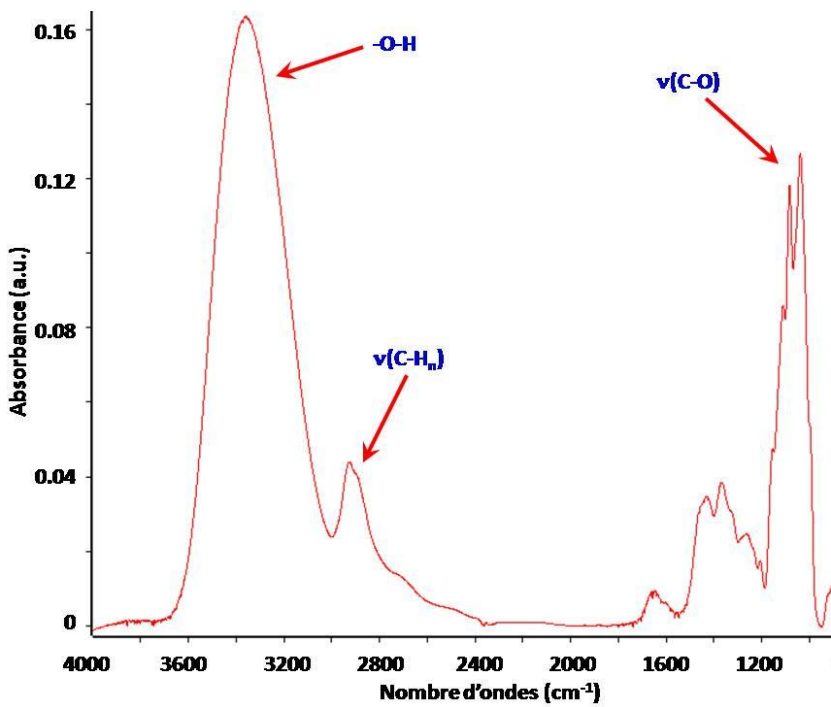
## Validation



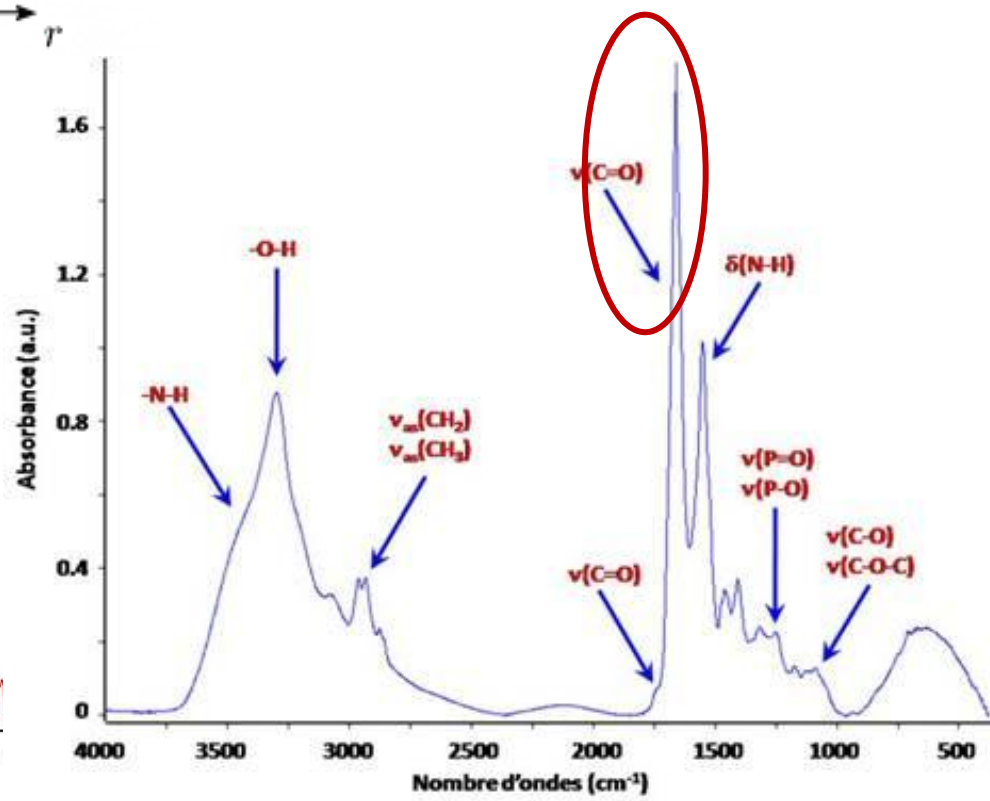
# La spectroscopie IR (4000 - 400 cm<sup>-1</sup>) : applications.



$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

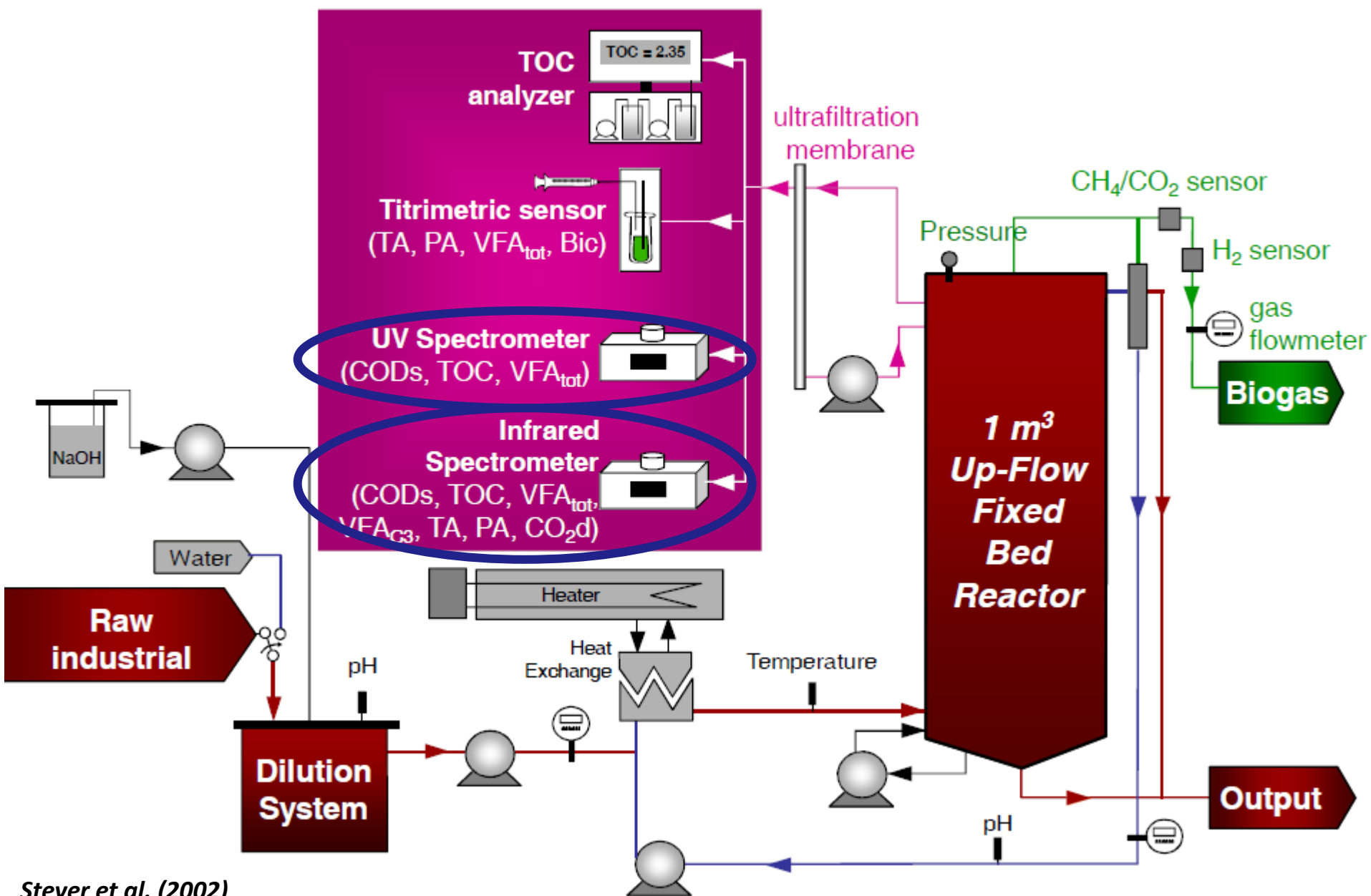


Glucose



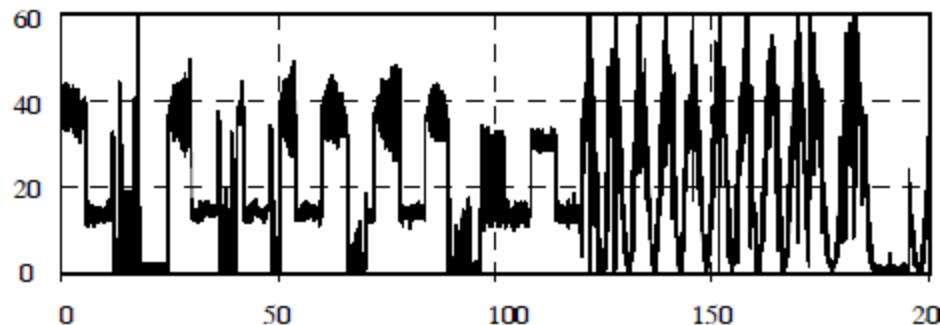
Sérum

# La spectroscopie IR (4000 - 400 $\text{cm}^{-1}$ ) : applications.

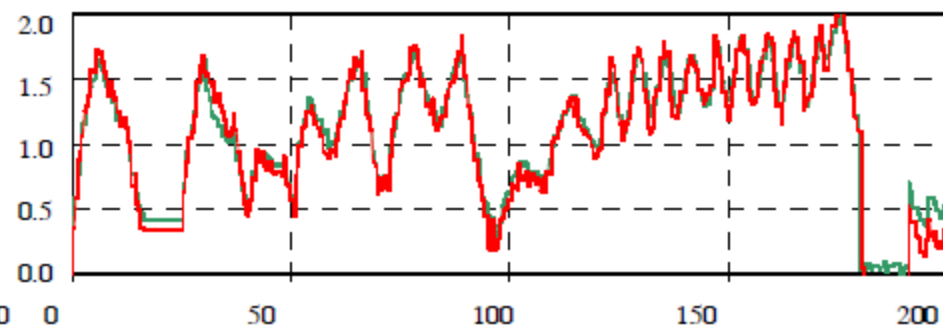


# La spectroscopie IR (4000 - 400 $\text{cm}^{-1}$ ) : applications.

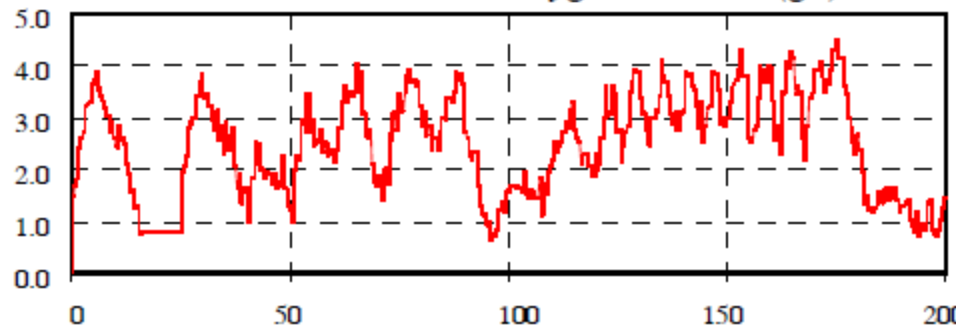
*Input Liquid Flow Rate (l/h)*



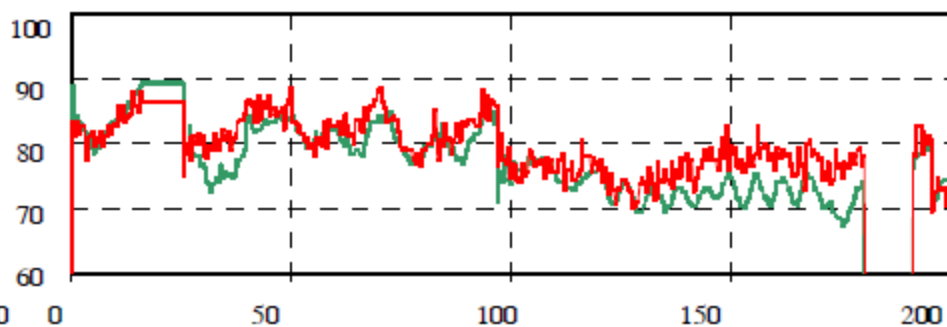
*Volatile Fatty Acids (g/l)*



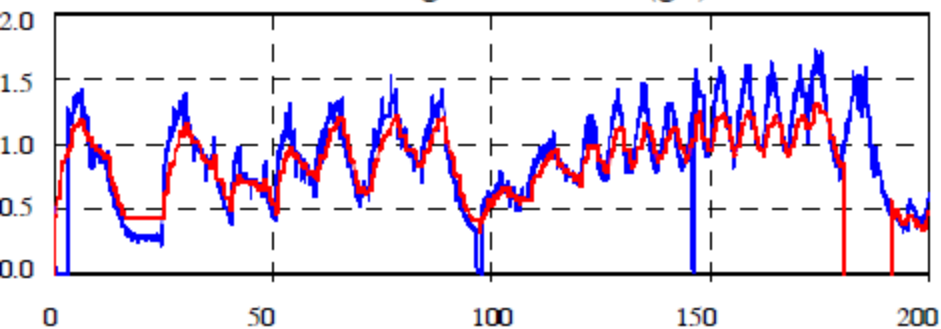
*Soluble Chemical Oxygen Demand (g/l)*



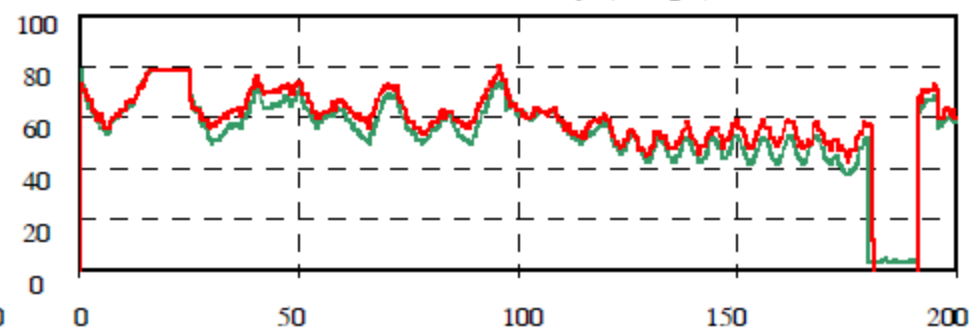
*Total Alkalinity (meq/l)*



*Total Organic Carbon (g/l)*



*Partial Alkalinity (meq/l)*



Time (h)

Time (h)

# Les méthodes spectroscopiques

	<b>Application</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>UV - Visible</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi du compostage de boues de STEP et de déchets verts</li> <li>- DCO, DBO<sub>5</sub>... et traitabilité dans des effluents</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisable facilement pour les matrices liquides</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Glucides et lipides non détectés</b></li> <li>- Solubilisation</li> </ul>
<b>Fluorescence</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi du compostage de boues de STEP</li> <li>- DBO<sub>5</sub>... dans des effluents</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisable sur matrice solide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Glucides et lipides non détectés</b></li> </ul>
<b>Proche IR</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi du compostage</li> <li>- DCO, DBO<sub>5</sub> dans des eaux usées</li> <li>- caractérisation</li> <li>- suivi en ligne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Caractérisation globale de la matière organique</b></li> <li>- Peu de préparation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Complexité des matrices, base importante</b></li> <li>- Chimométrie</li> </ul>
<b>Moyen IR</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi du compostage</li> <li>- suivi en ligne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Caractérisation globale de la matière organique</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chimométrie</li> <li>- filtration</li> </ul>

**La chimiométrie  
ou  
le traitement des données multivariées.**

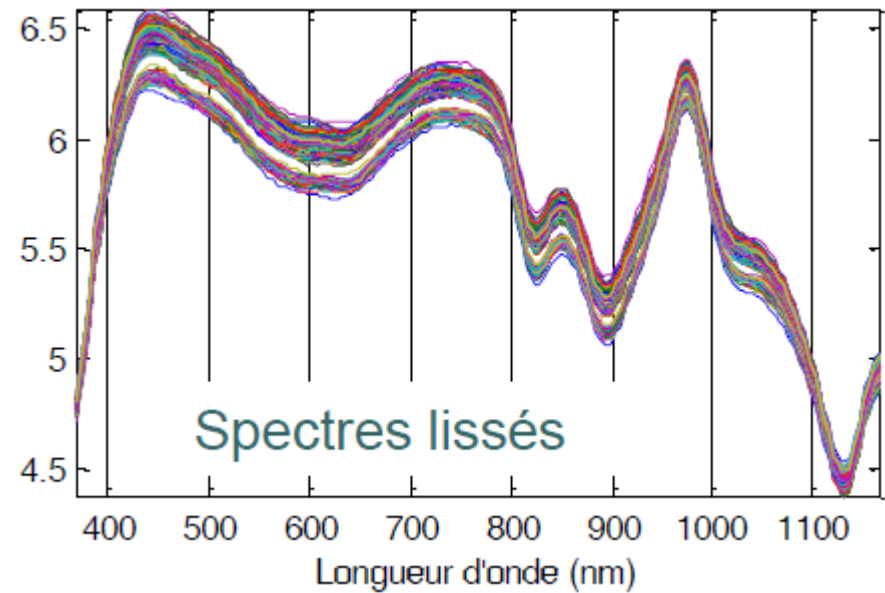
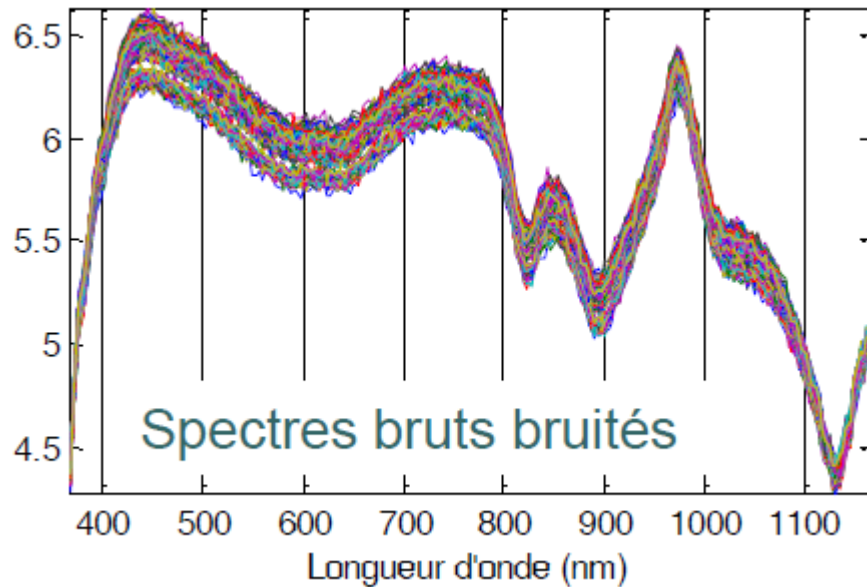
# **La chimiométrie ou le traitement des données multivariées.**

- **Les traitements classiques pour « arranger » les données.**
- **La modélisation prédictive quantitative : la régression PLS.**



# Quelques notions de chimiométrie: les traitements.

## La réduction du bruit : le lissage des spectres.



**Moyenne mobile** : remplace la valeur d'une cellule par la moyenne des valeurs d'une fenêtre autour de la cellule.

**Filtre médian** : utilise la médiane.

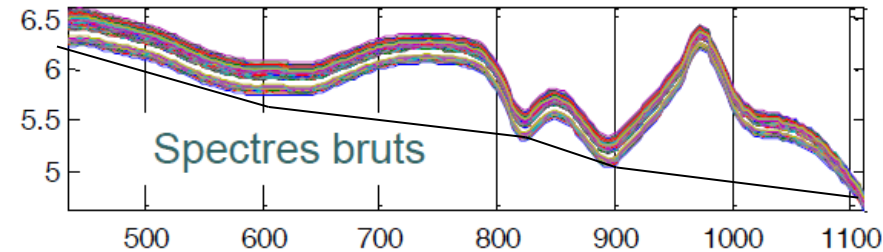
**Filtre gaussien** : utilise une fonction gaussienne.

**Savitsky Golay** : ajuste une fonction polynomiale et remplace la valeur d'une cellule par la valeur prise avec la fonction.

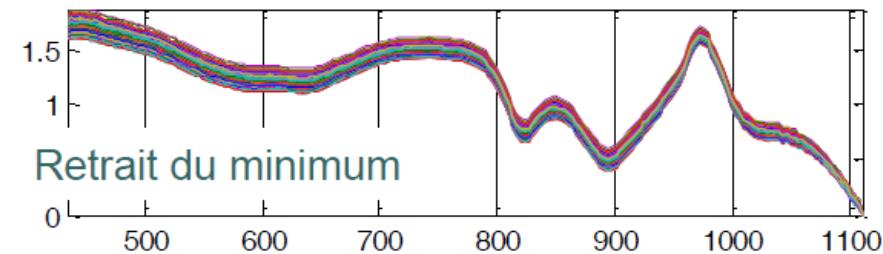
# Quelques notions de chimométrie: les traitements.

## Correction de la ligne de base : suppression du « fond ».

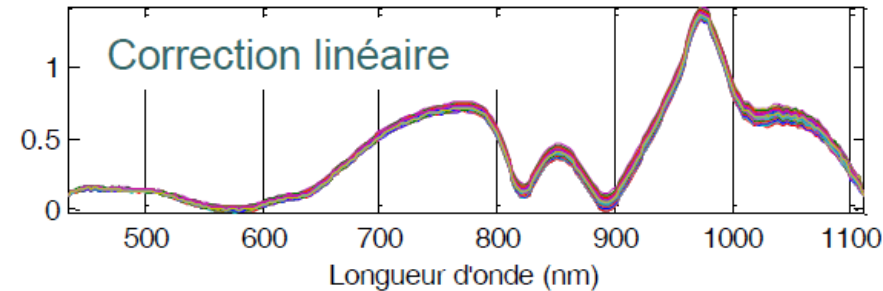
Spectre = Signal de variation incontrôlés (fond) + signal utile.



**Retrait du minimum** : Pour chaque valeur de spectre, la valeur minimum du spectre est soustraite.



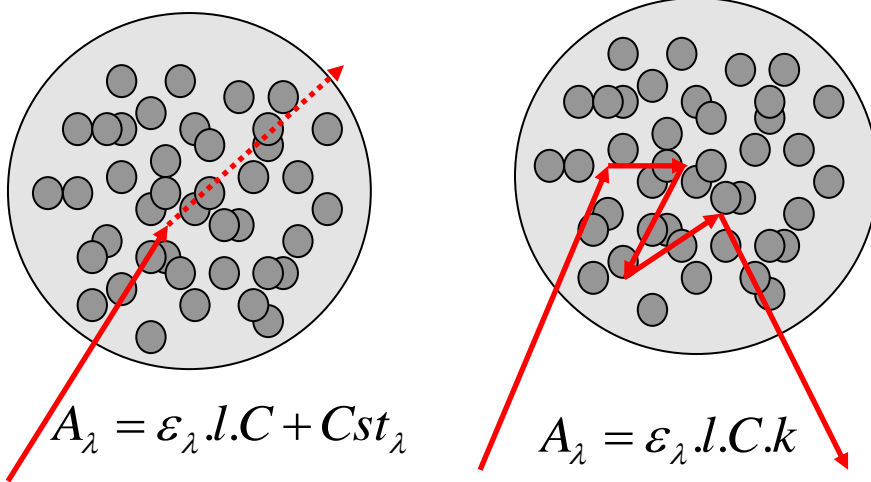
**Correction linéaire** : Consiste à estimer la ligne de base par une ligne brisée passant par des points où l'on observe pas d'absorbance. Le spectre corrigée est la soustraction de cette ligne du spectre d'origine.



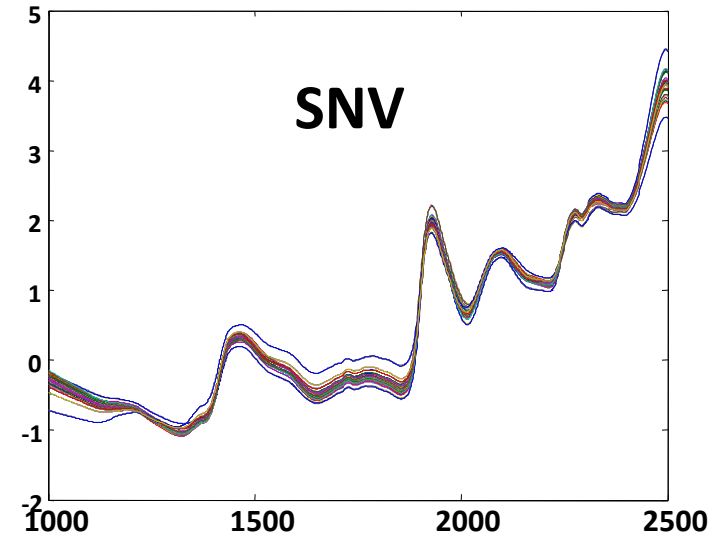
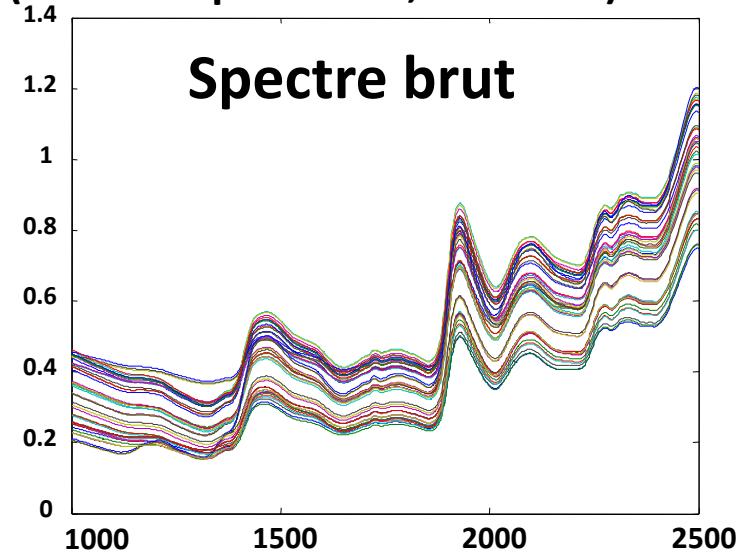
# Quelques notions de chimiométrie: les traitements.

## Normalisation et réduction des variations d'intensité des spectres.

A ne pas utiliser si l'on étudie un phénomène physique (taille des particules, turbidité) !!

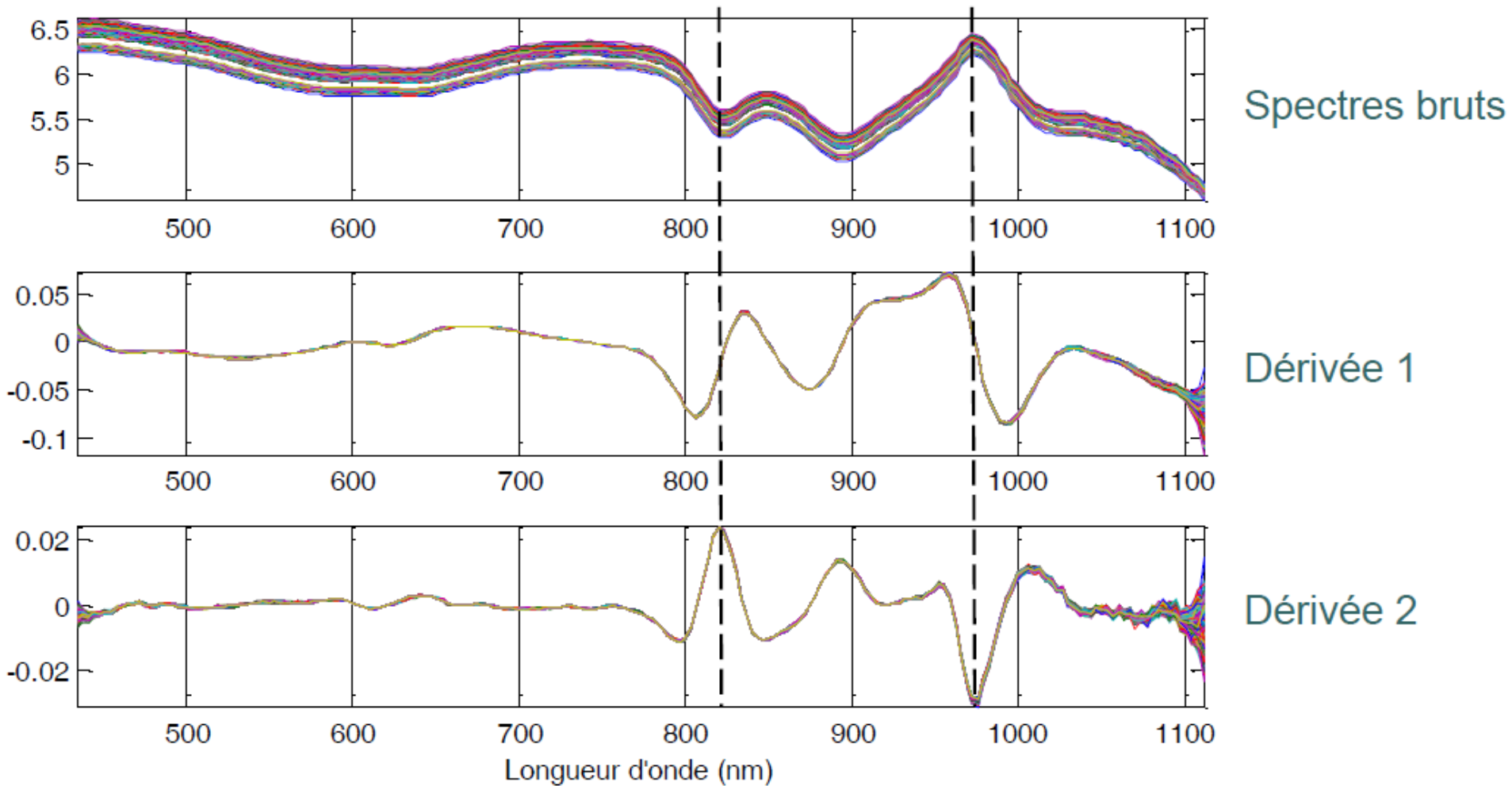


- **Aera normalization**
- **Unit normalization** (variance de 1)
- **Maximum normalization** (pic maximum)
- **Peak normalization** (par rapport à un pic)
- **Range normalization** (entre 0 et 1 par exemple)
- **Standard Normal Variation (SNV, normalisation par soustraction de la moyenne et division par l'écart type).**



# Quelques notions de chimiométrie: les traitements.

Accentuation de l'information : utilisation des dérivées 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nd</sup>.

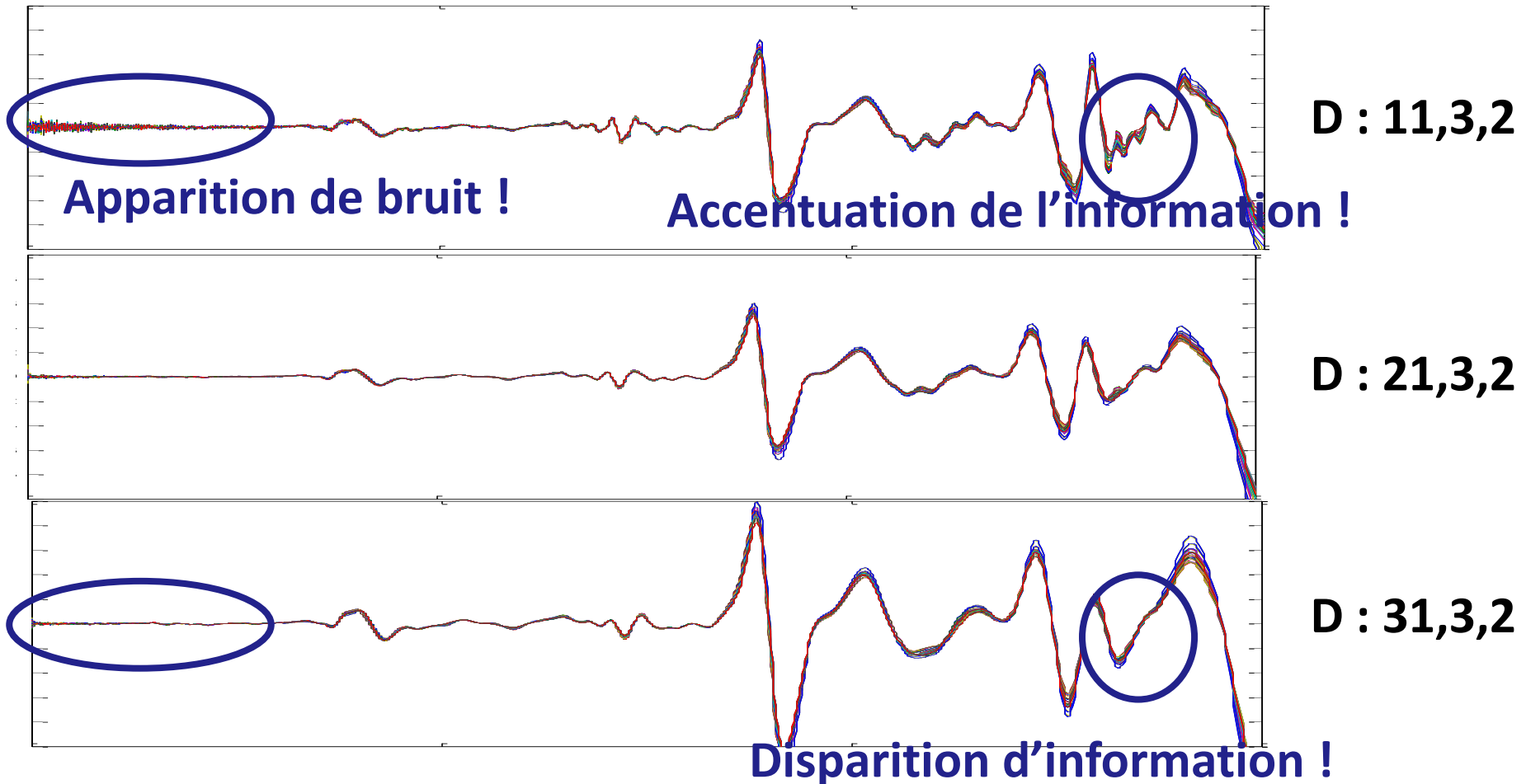


**Dérivée 1<sup>ère</sup> :** Suppression du décalage de la ligne de base et des effets additifs.

**Dérivée 2<sup>nd</sup> :** Suppression de la pente de la ligne de base.

# Quelques notions de chimométrie: les traitements.

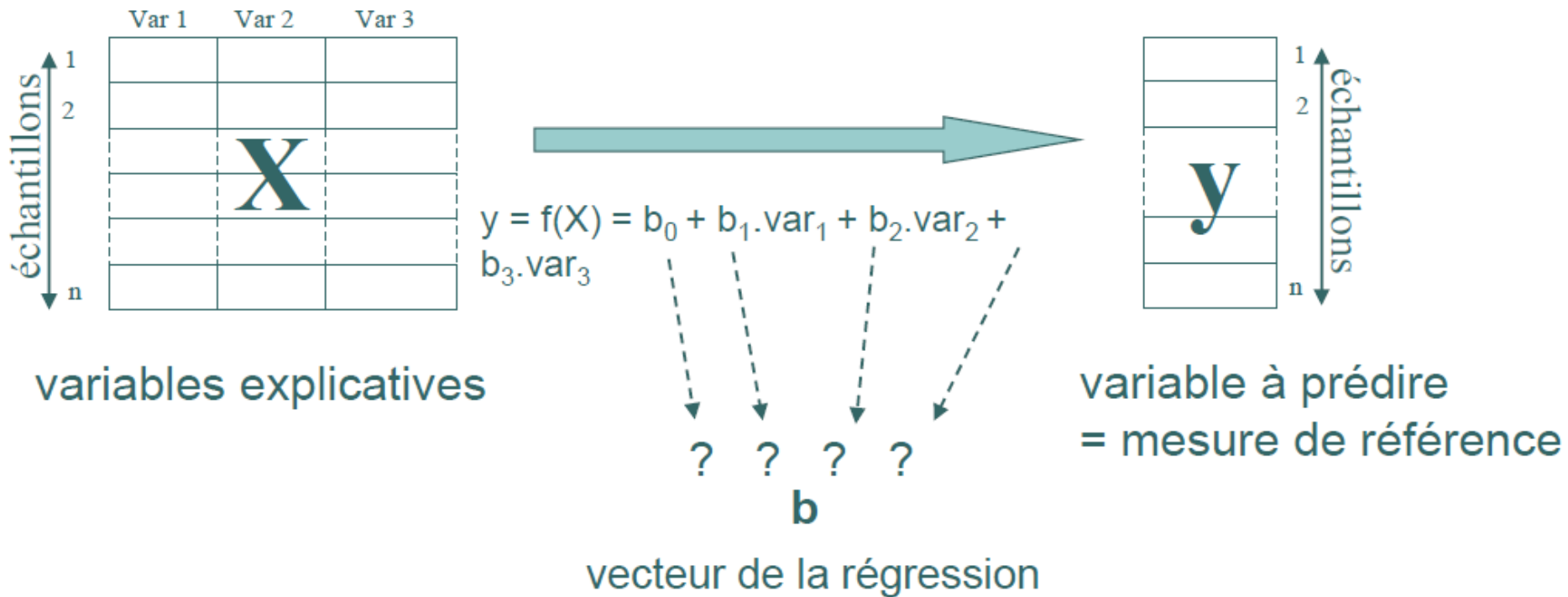
Accentuation de l'information : utilisation des dérivées 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nd</sup>.



- Diminution du bruit par lissage
- Bien choisir la fenêtre de dérivation

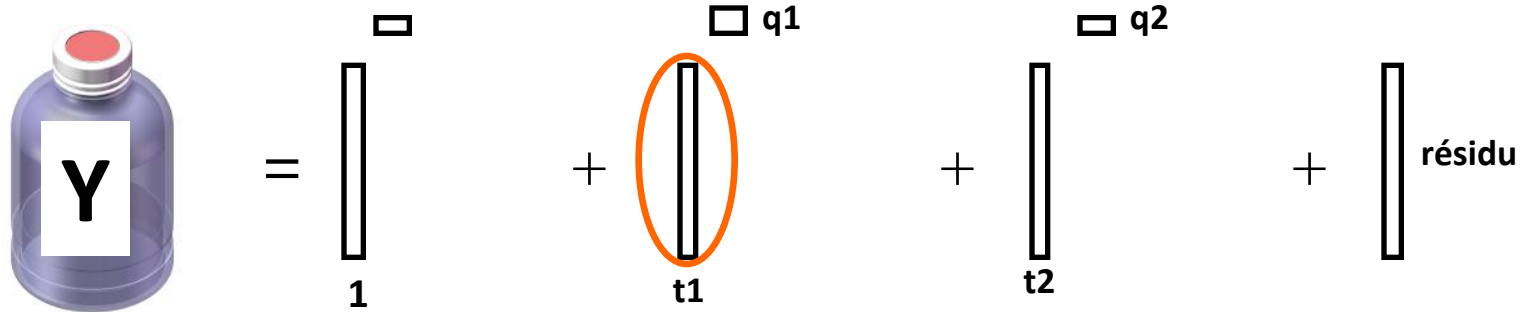
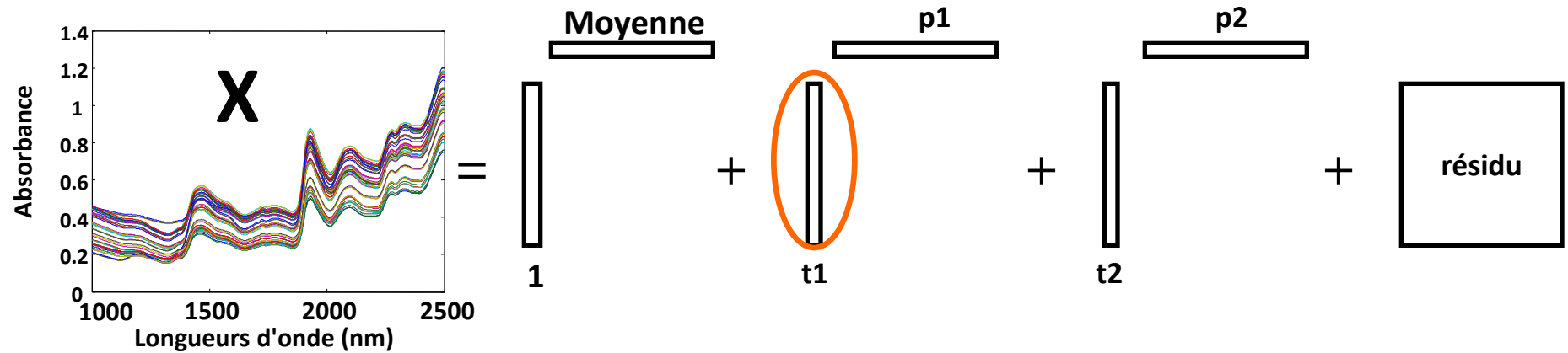
# Quelques notions de chimiométrie : modélisation.

## Modélisation prédictive quantitative.



# Quelques notions de chimiométrie : modélisation.

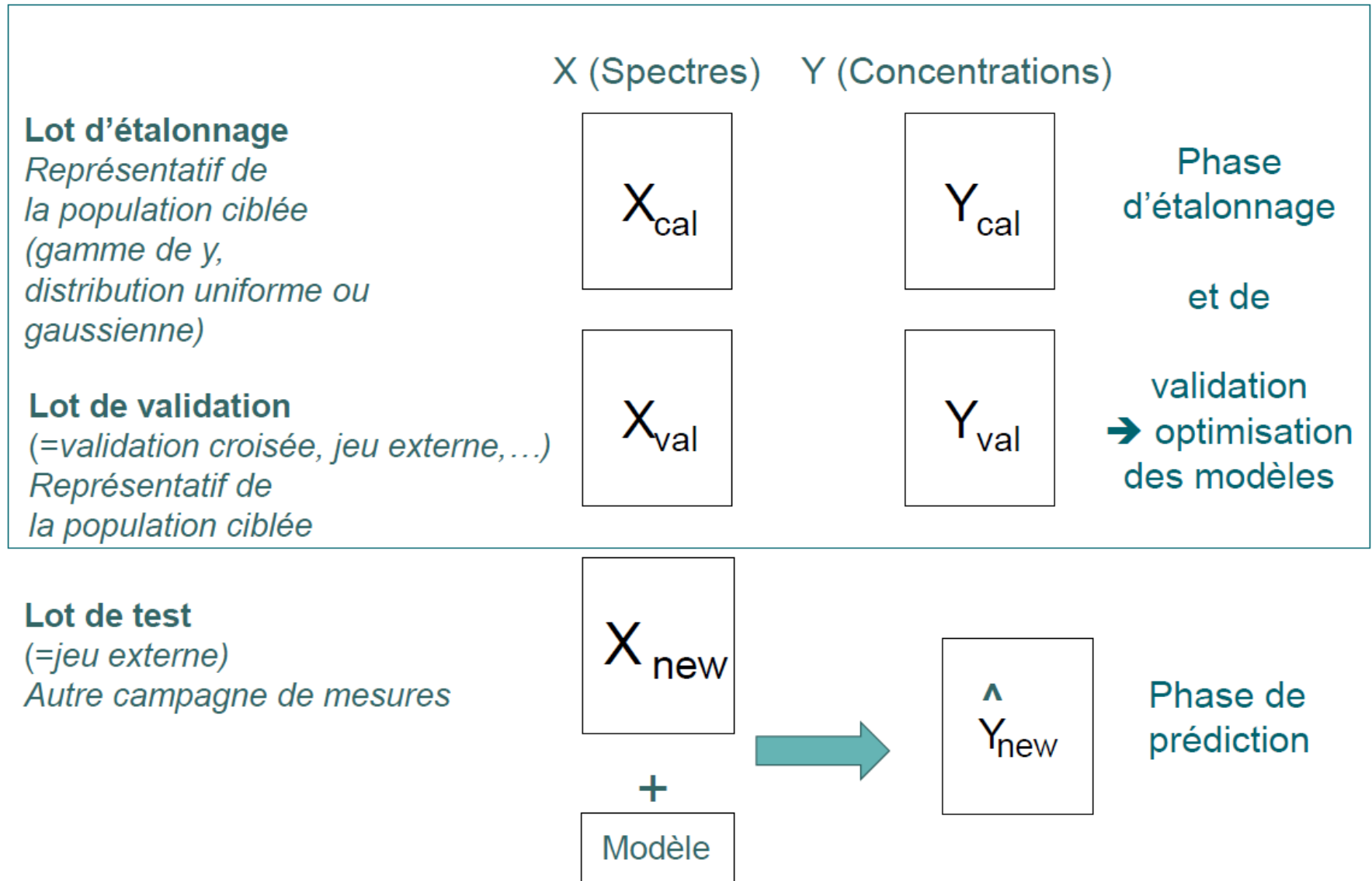
## Principe de la régression PLS



$$\hat{y} = b_1 A_{\lambda_1} + b_2 A_{\lambda_2} + b_3 A_{\lambda_3} + \dots + b_n A_{\lambda_n} \quad \hat{Y}_{\text{normé}}$$

# Quelques notions de chimiométrie : modélisation.

## Les lots de spectres.





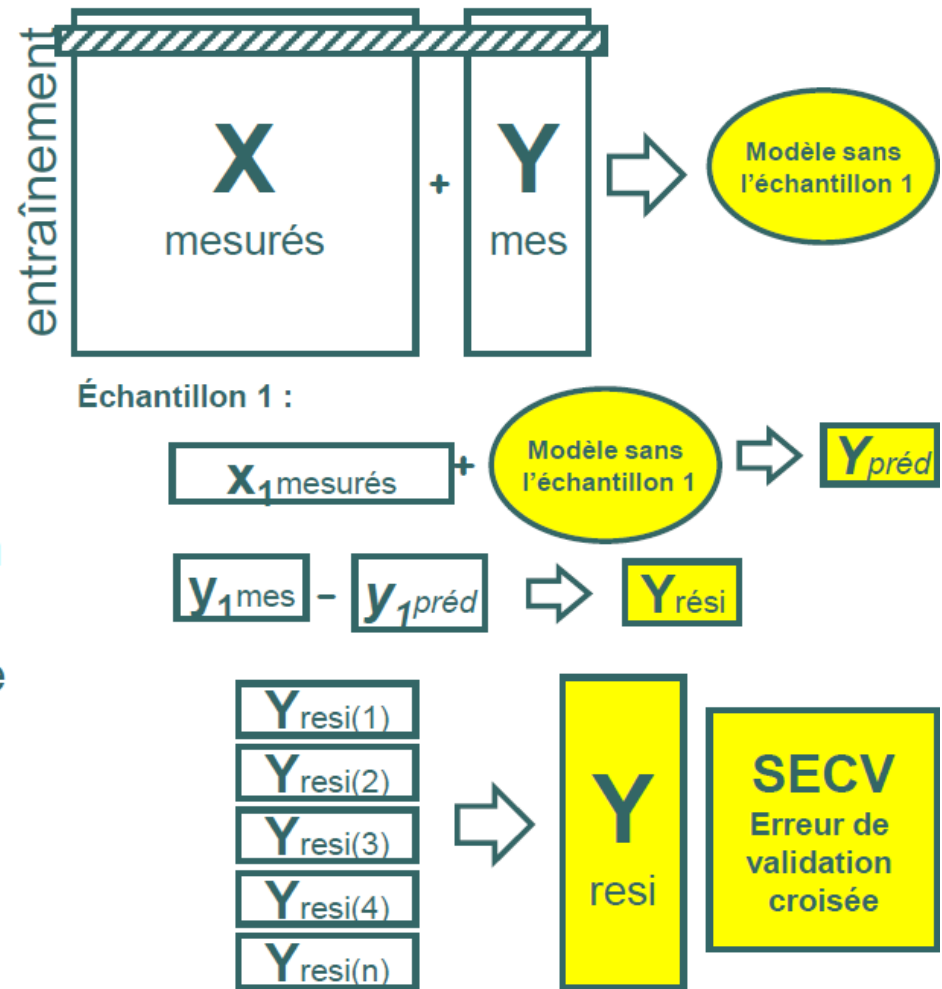
# Quelques notions de chimiométrie : modélisation.

## Validation des modèles.

### 1ère stratégie : validation croisée

”leave-one out”

- Retirer un échantillon du jeu d'étalonnage
- Construire un modèle avec les échantillons restants
- Prédire Y pour l'échantillon retiré, calculer le résidu de la prédiction
- Remettre l'échantillon, en retirer un autre et recommencer
- Quand tous les échantillons ont été retirés une fois, combiner les résidus de prédiction.



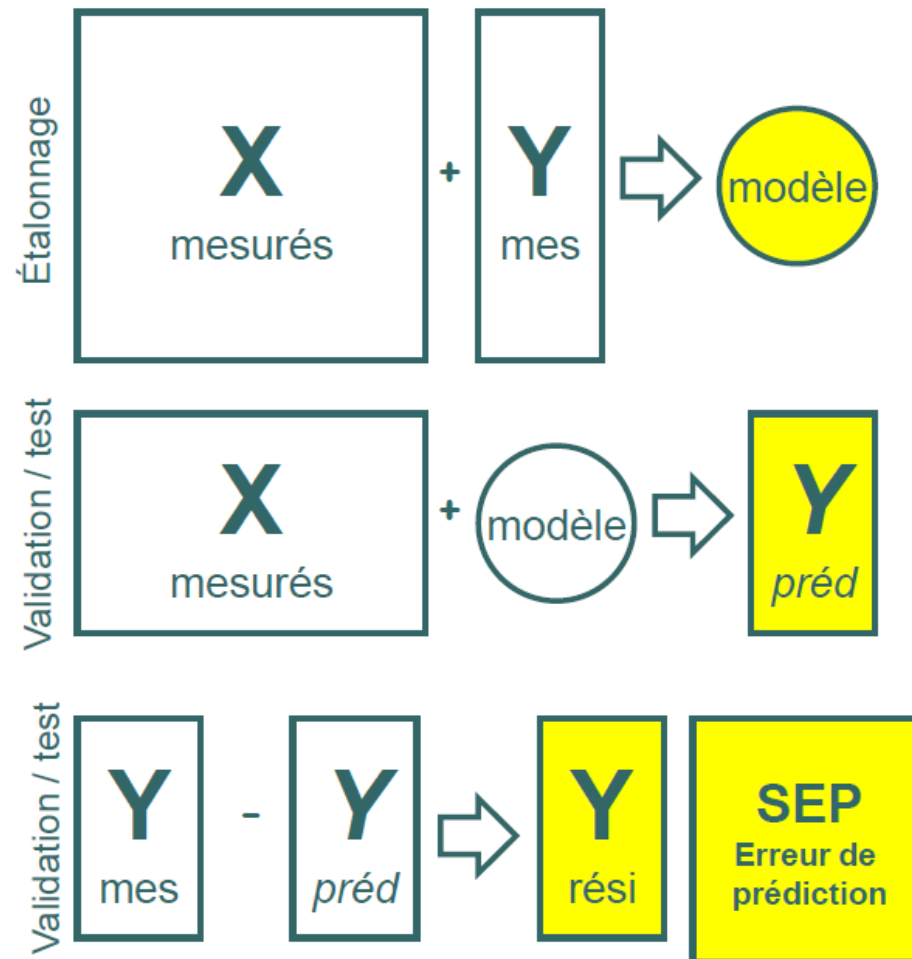
→ Préférable de retirer plusieurs échantillons à la fois (validation croisée par blocs) = plus représentatif

# Quelques notions de chimiométrie : modélisation.

## Validation des modèles.

### 2ème stratégie : un lot de validation séparé

- Diviser les données en 2 jeux (ou utiliser 2 jeux distincts)
- Construire le modèle avec les échantillons d'étalonnage
- Utiliser le modèle pour prédire  $Y$  pour les échantillons de validation/test
- Comparer  $Y_{\text{prédit}}$  à  $Y_{\text{mesuré}}$  et calculer l'erreur de prédiction  $Y_{\text{résiduel}}$



➔ Plus représentatif que la validation croisée car le jeu de validation ne participe pas à la formation du modèle

# Quelques notions de chimométrie : modélisation.

## Critères de performances.

### Erreur Standard de Prédiction (SEP, RMSEP)

Erreur de prédiction, de même unité que la variable prédite  $y$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

### Biais

Identification d'un biais (offset) sur les prédictions

- Biais  $< 0 \rightarrow$  sous-estimation des valeurs réelles
- Biais  $> 0 \rightarrow$  sur-estimation des valeurs réelles
- Biais  $= 0 \rightarrow$  pas de tendance particulière

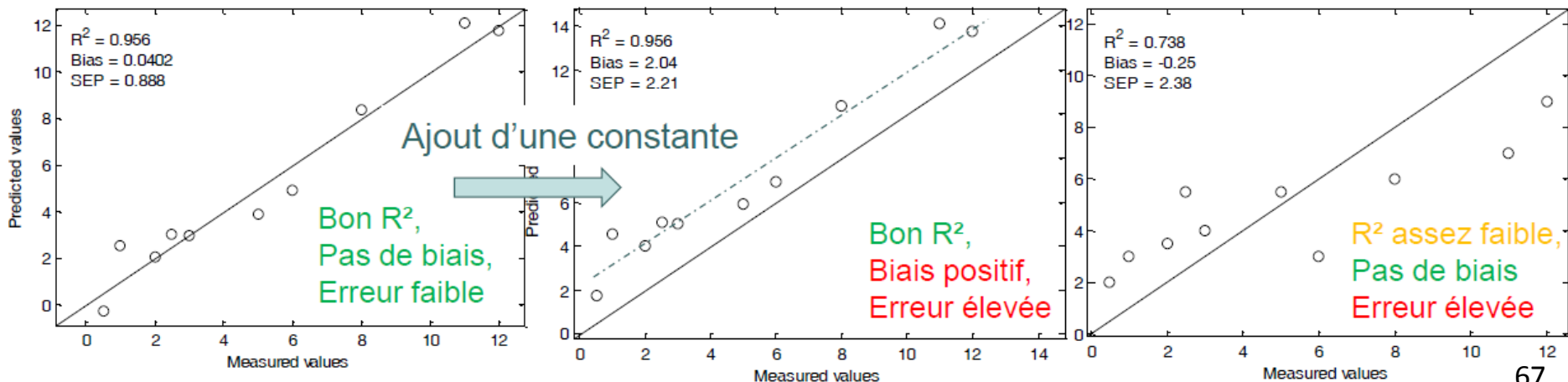
$$BIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)}{n}$$

### Coefficient de détermination ( $R^2$ ) :

$\rightarrow$  étalement des prédictions parallèlement à la droite idéale  
= Coefficient de corrélation au carré :  $0 \leq R^2 \leq 1$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Importance de regarder plusieurs critères pour évaluer un modèle !



## **Conclusions.**

- **Grande utilisation de la spectroscopie dans le traitement de l'eau**
- **Développement à venir dans le traitement des déchets solides !**
- **De nombreuses études sont faites sur le suivi en ligne des installations de méthanisation par NIR mais peu d'installations industrielles les mettent en œuvres.**
- **Utilisation incontournable de la chimiométrie pour le traitement du signal !**

# Références bibliographiques.

- Albrecht, R., Joffre, R., Gros, R., Le Petit, J., Terrom, G., et Perissol, C. (2008) Efficiency of near-infrared reflectance spectroscopy to assess and predict the stage of transformation of organic matter in the composting process. *Bioresour technol*, 99(2), 448-455.
- Bouvier et. al., On-line monitoring of Nitrate and Nitrite by UV spectrophotometry in a SBR process used for the treatment of industrial wastewater. *International Journal of chemical reactor engineering*, 6, 2008.
- Fogelman, S., Zhao, H. J., et Blumenstein, M. A rapid analytical method for predicting the oxygen demand of wastewater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(6), 1773-1779, 2006.
- Galvez-Sola, L., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Perez-Murcia, M., Perez-Espinosa, A., Bustamante, M., Said-Pullicino, D., et Paredes, C. (2009) Evaluation of the Effectiveness of near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) on Fe, Cu, Mn and Zn Estimation in Compost. *PROGRESS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL II, PTS A AND B*, 643-648.
- Holm-Nielsen, J. B., Andree, H., Lindorfer, H., et Esbensen, K. H. (2007) Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15(2), 123-135.
- Holm-Nielsen, J. B., Lomborg, C. J., Oleskowicz-Popiel, P., et Esbensen, K. H. (2008) On-line near infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: Evaluation of process analytical technologies. *Biotechnology and bioengineering*, 99(2), 302-313.
- Jacobi, H. F., Moschner, C. R., et Hartung, E. (2009) Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 60(2), 339-346.
- Jacobi, H. F., Moschner, C. R., et Hartung, E. (2011) Use of near infrared spectroscopy in online-monitoring of feeding substrate quality in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 102(7), 4688-4696.
- Lesteur, M., Latrille, E., Maurel, V. B., Roger, J. M., Gonzalez, C., Junqua, G., et Steyer, J. P. (2011) First step towards a fast analytical method for the determination of Biochemical Methane Potential of solid wastes by near infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*, 102(3), 2280-2288.
- Mottet, A., Francois, E., Latrille, E., Steyer, J. P., Deleris, S., Vedrenne, F., et Carrere, H. (Jun 1) Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge. *Chem. Eng. J.*, 160(2), 488-496.
- Muret, C., Pouet, M. F., Touraud, E., et Thomas, O. From UV spectra to degradability of industrial wastewater/definition and use of a « shape factor ». *Water sci technol*, 42(5-6), 47-53, 2000.
- Nallathambi Gunaseelan, V. (2007) Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. *Bioresour. technol.*, 98(6), 1270-1277.
- Nallathambi Gunaseelan, V. (2009) Predicting ultimate methane yields of *Jatropha curcus* and *Morus indica* from their chemical composition. *Bioresource Technology*, 100(13), 3426-3429.
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., De la Rubia, M. A., Borja, R., Beline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, J. C., Frigon, J. C., Koubova, J., et others (2010) « Biochemical methane potential (BMP) of solid organic materials: results obtained from an international interlaboratory study » dans Guadalajara, Mexico.
- Reynolds, D. M. et Ahmad, S. R. (1997) Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water res.*, 31(8), 2012-2018.
- Steyer, J. P., Bouvier, J. C., Conte, T., Gras, P., Harmand, J., et Delgenes, J. P. (2002) On-line measurements of COD, TOC, VFA, total and partial alkalinity in anaerobic digestion processes using infra-red spectrometry. *Anaerobic Digestion IX*, 45(10), 133-138.
- Williams, P. et Norris, K. (2001) *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, 2nd Edition*, St. Paul, Minnesota, USA, Amer Assn of Cereal Chemists.
- Zhang, M.-L., Sheng, G.-P., Mu, Y., Li, W.-H., Yu, H.-Q., Harada, H., et Li, Y.-Y. (2009) Rapid and accurate determination of VFAs and ethanol in the effluent of an anaerobic H<sub>2</sub>-producing bioreactor using near-infrared spectroscopy. *Water res*, 43(7), 1823-1830.