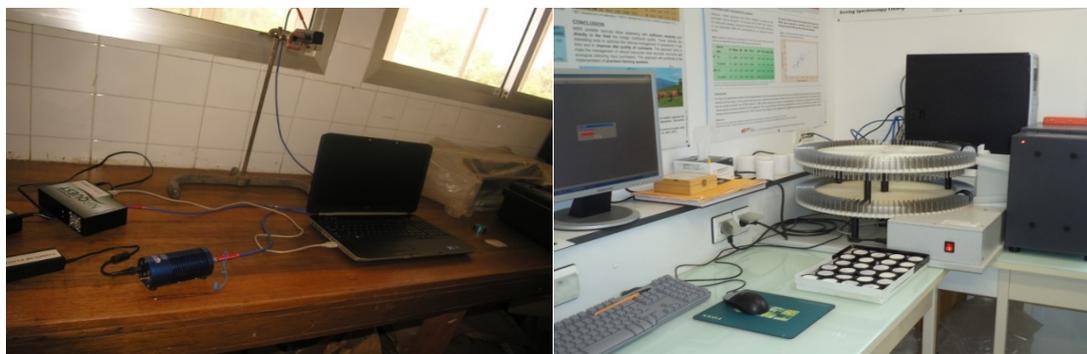




Master Professionnelle II : Option Sécurité Alimentaire

Rapport de Mémoire de Fin d'Etude sous Thème :

DEVELOPPEMENT D'ETALONNAGES PAR SPECTROMETRIE PROCHE INFRAROUGE (SPIR) OU NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS) EN ANGLAIS DANS L'ANALYSE DES ALIMENTS



Réalisé par : Adja Rokhaya Diarra

Maître de stage : Laurent Bonnal (CIRAD) et Professeur SEMBENE (AIHES –UCAD)

Organismes d'accueil : ISRA (Dakar) – CIRAD (Montpellier Baillarguet)

Année : 2014/2015

REMMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Dieu tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour ce travail.

C'est autant de plaisir qu'un devoir de présenter tous ceux qui, chacun dans son domaine, m'ont aidé afin que je puisse mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus respectueux.

Ce travail a été réalisé en partie au Sénégal à l'ISRA/LNERV (l'Institut Sénégalais de Recherche Agricole /Laboratoire National d'Elevage et de Recherche Vétérinaire) et l'autre partie en France (Montpellier, Baillarguet) au CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement).

Je tiens à exprimer mon immense gratitude à mes parents, ma sœur Mané, l'ensemble de mes proches, pour leur soutien permanent et leur encouragements tout au long de ces années, sans lesquels je n'aurais jamais mené à bien ce travail.

Je remercie le Professeur SEMEBE, notre responsable de Master 2, Mr Laurent Bonnal mon maître de stage au CIRAD, Dr Philippe LECOMTE, qui sans leurs confiance, leur patience et leur générosité, cette mémoire n'aurait pu être terminée.

Un remerciement au projet USAID/ERA pour l'octroi de la bourse de l'excellence, le projet Animal Change et le projet RIVERS.

Merci à toute l'équipe du CIRAD : Mlle Elodie BABY, Helene, Corine et Marie pour leur aide logistique entre autres.

Un grand merci à l'équipe de l'ISRA : le Directeur Dr Alioune FALL, le Directeur Scientifique Dr El Hadj Traoré, le chef du LNERV Dr Momar Talla Seck, Dr Thiongane, Dr Mame Nahé DIOUF, Dr Saliou NGOM, Mr Mamadou Bocar THIAM, le Coordinateur et le chef du service Alimentation-Nutrition.

Merci aux personnels de l'ISRA : Moussa Diouf, Mr Gondo Camara, Mr Diong Corr a, Mme Awa Traoré, Ciré, Yacine, Dr Fatou Tall Lo, Dr Alpha Diallo, Dr Moustapha Lo, Mr Diagne, Mme Assy Gomis, Mme Penda Sy, Mr Bachir Ndiaye, Mme Badji, Mame Bolly, Koundoul, Georgette Ndiaye, Moussa Camara, El hadj Thior, Ndeye Khady, Faty, etc.).

Des mercis   l'équipe pédagogique : Dr FALL, Mr Niang, Mr Gueye, Mr Beye, Mr Diouf.

Salutation aux Etudiants de l'AIHES : Mme Ndiaye, Coly, Ahmada, Fatou, Mayla, etc.)

SOMMAIRE

<u>REMMERCIEMENTS</u>	2
<u>SOMMAIRE</u>	4
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	6
<u>LISTES DES ABREVIATIONS</u>	7
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	8
<u>LISTE DES FIGURES</u>	8
<u>LISTE DES GRAPHIQUES</u>	9
<u>RESUME</u>	10
<u>INTRODUCTION</u>	11
<u>CHAPITRE I :SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE</u>	12
<u>I.1. HISTORIQUE DE LA SPECTROSCOPIE</u>	13
<u>I.2. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE</u>	14
<u>I.3. APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE</u>	15
<u>I.4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA SPECTROSCOPIE DANS LE</u>	15
<u>I.5. LA CHIMIOMETRIE APPLIQUEE A LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE</u> <u>INFRAROUGE</u>	16
<u>I.5.1 Méthode des « Partial Least Squares » (PLS ou moindres carrés partiels)</u>	16
<u>I.5.2 L'analyse en composantes principales (ACP)</u>	17
<u>I.5.3 Les différents traitements des spectres</u>	17
<u>I.5.3 Les différents traitements des spectres</u>	17
<u>I.5.3.1 Enlèvement du bruit</u>	17
<u>I.5.3.2. SNVD Normalisation « Standard Normaled Variate »</u>	17
<u>I.5.3.3. SNVD Normalisation « Standard Normaled Variate - DE trending »</u>	17
<u>I.5.3.4. MSC Normalisation « Multiplicative Scatter Correction »</u>	17
<u>I.5.3.5. Dérivés primaires et secondaires</u>	17
<u>I.5.4. Dérivés primaires et secondaires</u>	17
<u>I.5.4.1. Erreur type de calibration (SEC)</u>	17
<u>I.5.4.2. Erreur type de prédiction (SEP)</u>	18
<u>I.5.4.3. Erreur type de validation croisée (SECV)</u>	18

<u>I.5.4.4. Coefficient de régression (R^2)</u>	18
<u>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES</u>	19
<u>II.1.MATERIELS</u>	20
<u>II.1.1.MATERIELS VEGETALES</u>	20
<u>II.1.2.MATERIELS LABORATOIRES</u>	20
<u>II.2.METHODES D'ANALYSES</u>	21
<u>II.2.1.Préparations des échantillons</u>	21
<u>II.2.2. Analyses chimiques</u>	21
<u>II.2.2.1. La Matière Sèches</u>	21
<u>II.2.2.2. La Matière Azotées Totales</u>	21
<u>II.2.3.Analyses Spectroscopie</u>	22
<u>II.2.3.1.Procédures pour l'acquisition des spectres sur l'appareil NIRSQUEST</u>	22
<u>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	23
<u>III. RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	24
<u>III.1.Les différents modèles de traitement des spectres</u>	24
<u>III.1.1.Modèle de traitement des spectres des échantillons de Farine de poisson</u>	25
<u>III.1.2.Modèle de traitement des spectres des échantillons de Graminées</u>	28
<u>III.1.3.Modèle de traitement des spectres des échantillons de Sterculia Setigera</u>	31
<u>III.2.Les différents résultats d'étalonnage d'échantillons</u>	32
<u>III.2.1. Les différents résultats d'étalonnage d'échantillons de Farine de poisson par le logiciel GRAMS et WINSI</u>	32
<u>III.2.2.Les différents résultats d'étalonnage d'échantillons de Graminées par le logiciel GRAMS et WINSI</u>	35
<u>III.2.3.Les différents résultats d'étalonnage d'échantillons de Sterculia Setigera par le logiciel GRAMS et WINSI</u>	38
<u>CONCLUSION</u>	40

LISTE DES ABREVIATIONS

Notation Définition

ACP	Analyse en Composantes Principales
AOAC	
CIRAD	Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement
ISRA	Institut Sénégalais de Recherche Agricole
IO	Intensité Incidente
IT	Intensité Transmise
LNERV	Laboratoire National d'Élevage et de Recherche Vétérinaire
MAT	Matière Azotée Total
MSC	Multiplicative Scatter Correction
MS	Matière Sèche
MC	Multiplicative Correction
NIRS	Near Infrared spectroscopy
N	Spectre mesuré
NORM	Standard
PLS	Partial Least Squares
P	Longueur d'onde
R²	Coefficient de regression
SECV	Erreur type de validation croisée
SEC	Erreur type de calibration
SEP	Erreur type de prediction
SPIR	Spectroscopie dans le Proche Infrarouge
SNV	Standard_Normaled_Variate
SNVD	Standard _ Normaled _ Variate - DE trending
RCP	Régression en Composantes Principales
T	Transmission
USDA	United States Département of Agriculture

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- Norris, K.H. (1985). Definition of NIRS analysis. In: United States Department of Agriculture, Agriculture Research Service. Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) analysis of forage quality.
- Jerry Stuth, Abdi Jama, D. Tolleson (2003) Direct and Indirect predicting forage quality through Near Infrared reflectance spectroscopy, Field Crops Research 84, 45-55.
- Erin Laloum Avantage du NIRS pdf (3) ps.
- Thèse Yves Roggo (2003) Lille 1 Détermination de la qualité de la betterave sucrière par spectroscopie proche infrarouge et chimométrie,
- D. Bertrand (2002) La spectroscopie et ses applications dans l'industrie de l'alimentation animales, 209-219.
- Jean Paul Cipria (2012) Analyse en composantes Principales ACP ou PCR, Engineers Book
- Hanane AITAÏSSA (2012) Amélioration de la prédiction de la composition des influents d'élevage par SPIR, 62
- Mbow et Al. (2013) Prédiction de la Qualité Fourragère des feuilles de *Sterculia Setigera* Del. Par la méthode de la SPIR 62 : 4628-4636.
- F.Dacrieux, D. Bastianelli et L.Thuries CIRAD La SPIR Théorie, Principes et Applications 26.
- La Spectroscopie infrarouge Wikipedia.
- S. Ampuero Kregten et Weli Wyss (2014) Les fourrages à la lumière du proche infrarouge Recherche Agronomique Suisse 5, 204-211.
- Notion de base de la spectroscopie Chapitre I S4 (10) p.
- A EL Hadji, Raydouni La spectroscopie infrarouge Cours IRM sciences analytiques 9, 119 p.
- La spectroscopie Chapitre 2 IMEC définition 87
- Barnes, R. J., M. S. Dhanoa, and S. J. Lister. 1989. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. Applied Spectroscopy 43:772-777.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Photos de Sir William HERSCHEL et Dr Karl NORRIS les deux inventeurs de la SPIR

Figure 2 : L'appareil CIRAD fixe FOSS NIRSYSTEM 650 et l'appareil ISRA portatif NIRSQUEST

Figure 3 : Les différentes zones de de spectre lumineux

Figure 4 : Broyeur de type Retsch

Figure 5 : Etuve de type Ecocell

Figure 6 : Le montage de l'appareil portatif NIRSQUEST

Figure 7 : Le logiciel Spectra suite pour acquisition des spectres

Figure 8 : Echantillons de graminées et de paille broyés

Figure 9 : Prise de spectre d'un échantillon de graminée sur la NIRSQUEST

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Résultats de R^2 et SECV sur les spectres de Farine de poisson

Tableau 2 : Résultats de R^2 et SECV sur les spectres de Graminées

Tableau 3 : Résultats de R^2 et SECV sur les spectres de Sterculia Setigera

Tableau 4 : Pourcentage de Protéine de Farine de poisson par analyse chimique et les étalonnages

Tableau 5 : Pourcentage de Protéine de Graminées par analyse chimique et les étalonnages

Tableau 6 : Pourcentage de Protéine de Sterculia Setigera par analyse chimique et les étalonnages

LISTE DES GRAPHIQUES

Graphique 1 : Evolution des R^2 sur les différents traitements des spectres de Farine de poisson

Graphique 2 : Evolution des SECV sur les différents traitements des spectres de Farine de poisson

Graphique 3 : Evolution des R^2 sur les différents traitements des spectres de Graminées

Graphique 4 : Evolution des SECV sur les différents traitements des spectres de Graminées

Graphique 5 : Les différents pourcentages en protéine des échantillons de Farine de Poisson

Graphique 6 : Les différents pourcentages en protéine des échantillons de Graminées

Graphique 7 : Les différents pourcentages en protéine des échantillons de Sterculia Setigera

RESUME

L'accroissement de la production animale dans les pays en développement passe d'une part, par l'amélioration génétique et sanitaire du cheptel, mais également par celle de l'alimentation. Ce pendant pour avoir une bonne alimentation il faut connaître les valeurs nutritives de ces aliments qui nécessitent l'analyse chimique, parfois très lourde, de grandes séries d'échantillons. La Spectroscopie dans le proche infrarouge (SPIR) est un outil très intéressant et rapide pour définir la qualité de la ressource alimentaire.

L'avantage de la SPIR est sa rapidité pour avoir les résultats de quelques minutes, sa précision, sa facilité de mise en œuvre. Elle présente également l'intérêt d'être non polluante, avec la possibilité de traiter un grand nombre d'échantillons et l'analyse en laboratoire ou sur le terrain.

MOTS CLES

Analyse chimique, Spectroscopie dans le proche infrarouge, Valeur Nutritive Alimentaire.

ABSTRAT

Increased livestock production in developing countries goes one hand, by genetic improvement of livestock and health, but also that of the power supply. This for to have a good diet must know the nutritional value of these foods that require analysis **chimique**, sometimes very heavy, large sample series. The near-infrared spectroscopy (NIRS) is an interesting tool to define the quality of the food resource.

The advantage of NIRS is speed for the results of a few minutes, accuracy, ease of implementation. It also has the advantage of being environmentally friendly, with the ability to process a large number of samples and analysis in the laboratory or in the field.

INTRODUCTION

L'utilisation de la spectroscopie dans le proche infrarouge est une technique basée sur les propriétés d'absorption de la matière organique dans le proche infrarouge qui permet, par l'exploitation statistique des données spectrales, d'établir des équations de prédiction pour différents constituants à l'intérieur d'une espèce végétale. Quel que soit le type de matériel de mesure utilisé (filtres fixes, filtres oscillants et monochromateur), il est nécessaire de réaliser des équations d'étalonnage.

Le présent travail, effectué en collaboration avec le CIRAD (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement). Ses activités relèvent des sciences du vivant, des sciences sociales et des sciences de l'ingénieur appliquées à l'agriculture, à l'alimentation et aux territoires ruraux. Le CIRAD s'engage au plus près des hommes et de la Terre sur des défis complexes et évolutifs : sécurité alimentaire, gestion des ressources naturelles, inégalités et lutte contre la pauvreté.

Il dispose aussi d'un laboratoire d'analyse d'aliment, répondant aux questions de nutrition, de la formulation, et participe à la mise en place de protocoles de recherche et d'expérimentation.

Le laboratoire d'alimentation animale utilise la Spectroscopie dans le proche infrarouge (SPIR). Il propose aussi des bases spectrales sur des fourrages tropicaux et des aliments concentré, il a aussi la possibilité de mettre au point des calibrations particulières pour la prédiction de paramètres analytiques et nutritionnels.

Et de l'ISRA/LNERV (Institut Sénégalais de Recherche Agricole /Laboratoire Nationale d'Élevage de Recherche Vétérinaire). Dont ces activités sont accès sur les recherches dans les productions végétales, les productions forestières, la santé et l'alimentation animale. L'institut est divisé en centre, laboratoires et unités. Il dispose d'un laboratoire d'alimentation accès surtout à l'analyse d'aliment animale et à la constitution des tables alimentaires.

Ce rapport a une première partie consacrée à la synthèse bibliographique consacré à l'historique de la spectroscopie, sa principe, l'application, ses avantages et inconvénients. La deuxième partie ont y décrit les Matériels et Méthodes adoptés pour l'analyse spectroscopie dans le proche infrarouge et l'analyse chimique. Enfin le dernier chapitre concernent les résultats et discussions des différents échantillons que l'on traite dans le laboratoire d'analyse d'alimentation et nutrition.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE

I.1. HISTORIQUE DE LA SPECTROSCOPIE

Le rayonnement infrarouge a été découvert par un anglais Frédéric William Herschel en 1800, lorsqu'il étudiait le rayonnement solaire. Il a démontré qu'en déplaçant un thermomètre à alcool sur le spectre solaire, du violet vers le rouge, la température augmente et présente un maximum au-delà du rouge ou l'œil ne discerne aucun éclaircissement. Il a donc montré que le spectre électromagnétique s'étendait au-delà du rouge vers les grandes longueurs d'ondes.

D'autres expériences ont été conduites après Herschel en 1800 par Inglefield en 1803, Bunsen et Kirchhoff (1824-1887) pour ne citer que cela.

C'est pendant ce qui est au milieu des années 1960 que la spectroscopie proche infrarouge a été couramment utilisée par Karl Norris un américain de l'United States Département of Agriculture (USDA).

C'est aussi le Ministère de l'Agriculture américain qui fut le premier à utiliser cette technique dans le contrôle de la qualité des denrées alimentaires (Ben-Gera et al, 1968). Par la suite, l'utilisation dans le domaine agro-alimentaire de cette technique allait largement se répandre à d'autres pays dans des méthodes de contrôle.

Le développement de la spectroscopie PIR doit son évolution aux progrès effectués en optique, en électronique et surtout à l'essor de l'informatique. En effet, les spectres mesurés par les appareils les plus récents renferment des quantités phénoménales d'informations dont l'essentiel ne peut être extrait que par des traitements mathématiques des données.



(A)

(B)

Figure 1 : Sir William HERSCHEL (A) ; Dr Karl NORRIS (B)

I.2. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

La spectroscopie dans le proche infrarouge (SPIR), encore appelée NIRS (Near Infrared spectroscopy) est une technique analytique basée sur le principe d'absorption des rayonnements (infrarouges) par la matière organique. Cette absorption étant liée à la composition chimique des échantillons, on peut estimer cette dernière par la simple mesure de l'absorption de lumière par l'échantillon.

Cette mesure de spectre lumineux se fait avec un spectromètre en « transmission » ou on mesure la lumière traversant un échantillon fin ou en « réflexion » et dans ce cas on mesure la lumière réfléchiée par un échantillon épais.

De nombreux échantillons devraient être analysés par NIRS et analysés par des procédures chimiques pour obtenir de bonnes statistiques d'étalonnage. Un modèle "preuve de concept" utilisera 50-60 échantillons.

Pour un modèle de prévision entièrement développés peuvent être construits à partir de 80 à 100 échantillons; cependant ce nombre peut être supérieur selon les termes d'erreur associés à chaque analyse (plus de 1000). Le nombre final d'échantillons requis dépend de l'analyse chimique et spectrale la diversité au sein des échantillons de référence sélectionnés pour l'élaboration du modèle de prédiction.



A

B

Figure 2 : Appareil CIRAD fixe FOSS NIRSYSTEM 650 (A)

Appareil ISRA portatif NIRQUEST (B)

Comme l'infrarouge "classique" ou moyen (la longueur d'onde est entre 2500 et 25000 nm) et l'infrarouge lointain (une longueur d'onde supérieures à 25000 nm), le proche infrarouge (de

longueur d'onde compris entre 750 nm et 2500 nm) fait partie des spectroscopies: selon sa longueur d'onde, la lumière amplifie les mouvements de vibrations des molécules (élongation des liaisons, torsions, pendule...). Cette absorption sélective de l'énergie lumineuse fournit donc un spectre caractéristique de la nature et des quantités de molécules en interaction. Avec un modèle adéquat (calibration), une analyse qualitative et/ou quantitative est donc possible.

Les différentes zones du spectre lumineux



Figure 3 : Les différentes zones du spectre lumineux

I.3. APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

Le blé, le fourrage et le tabac ont été analysés par NIR plus que tous les autres produits agricoles. Norris K. H. et al. (1984a, 1984b); Williams P. C. et al., (1983) ont effectué la plupart des premiers travaux sur le blé et d'autres grains.

Après l'agriculture, l'industrie alimentaire est le plus grand secteur d'application de la spectroscopie PIR.

I.4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

Le NIRS remplace avantageusement les méthodes classiques pour la détermination de la composition chimique, avec un gain considérable de temps et de l'argent, nécessite peu ou pas de préparation de l'échantillon (qui peut aussi être récupéré après l'analyse) et la suppression de réactifs et de déchets chimiques.

Comme dans toutes techniques d'analyses autant qu'il y a des avantages, on peut aussi trouver des inconvénients. Les plus listés sont: difficultés pour l'interprétation des spectres, problème de transfert de calibration d'une méthode d'un appareil à l'autre etc.

Cependant, le NIRS dépend fortement de l'ensemble de référence, à savoir aussi bien de la qualité des analyses de référence que de la représentation de la diversité attendue dans les futurs échantillons. De plus, de par la nature du NIRS, les modèles de calibrage sont dédiés au type d'échantillons utilisés pour le calibrage. Ainsi, une base de données de référence est nécessaire pour chaque type de matrice, avec un nombre élevé d'échantillons ayant été

analysés par les méthodes de référence et couvrant autant que possible toute la diversité attendue des échantillons à analyser par NIRS (Workman 2001).

I.5 LA CHIMIOMETRIE APPLIQUEE A LA SPECTROSCOPIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

D'une manière générale, la chimiométrie concerne l'utilisation de méthodes mathématiques ou statistiques pour le traitement de données chimiques.

Les données spectrales brutes contiennent des informations qui présentent un intérêt analytique. Cependant, l'accès à ces informations n'est pas immédiat et il est donc souvent utile d'appliquer un traitement mathématique aux données avant leur exploitation par des méthodes chimométriques.

Les trois principales méthodes mathématique de traitement sont la Régression en Composantes Principales (RCP), la méthode des « Partial Least Squares » (PLS ou moindres carrés partiels) et l'analyse en composantes principales (ACP).

I.5.1. Méthode des « Partial Least Squares » (PLS ou moindres carrés partiels)

La régression par moindres carrés partiels (PLSR) est la méthode la plus connue et la plus utilisée dans le domaine de la spectroscopie infrarouge. Son application en analyse quantitative remonte aux années 1980.

Cette méthode est basée sur la répétition de trois étapes:

- la première étape correspond à l'analyse des facteurs. L'algorithme PLS génère un jeu de composantes principales ou facteurs, basé sur les données spectrales. Une combinaison linéaire de ces facteurs est utilisée pour reconstruire les spectres d'étalonnage. La quantité de chaque facteur nécessaire est appelé score. Après reconstruction, la comparaison entre le spectre reconstruit et le spectre réel n'est jamais parfaite. Il subsiste donc un spectre résiduel.

- la seconde étape est l'analyse des moindres carrés. Les valeurs des scores sont mises en rapport avec les valeurs des références conduisant par régression au vecteur de régression:

Référence A = 100% = (2 x facteur 1) + (3 x facteur2) + résiduel

Référence B = 50% = (1 x facteur 1) + (2 x facteur 2) + résiduel

- la troisième étape correspond à la prédiction de l'échantillon. La quantification de la propriété est obtenue par multiplication du spectre observé par le vecteur de régression. Dans l'algorithme PLS les trois étapes sont réalisées un très grand nombre de fois. Pour chaque niveau de facteur un échantillon du jeu d'étalonnage est mis de côté et les étapes 1 et 2 sont réalisées. L'échantillon mis de côté est alors quantifié selon le modèle calculé avec les autres échantillons. Cela est répété pour chaque échantillon d'étalonnage.

I.5.2. L'analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique mathématique permettant de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. L'objectif est d'obtenir une représentation des n points de l'espace à p dimensions (n spectres mesurés à p longueurs d'onde) dans un espace plus familier comme la droite ou le plan, avec une perte minimale d'information. Cette analyse permet également de mettre en évidence des observations atypiques ou extrêmes, voire aberrantes, ou encore des sous-groupes d'observations bien individualisés (Albert A., 2004).

I.5.3. LES DIFFERENTS TRAITEMENTS DES SPECTRES

I.5.3.1. Enlèvement du bruit

Les spectres contiennent généralement du bruit qui est une erreur aléatoire. L'enlèvement permet de diminuer cette erreur non systématique.

I.5.3.2. SNV Normalisation « Standard_Normaled_Variate »

Le principe du traitement par le SNV est de centrer et réduire les variations d'intensités des spectres (Barnes R. J. et al., 1989). Cette méthode s'applique à chaque spectre pris séparément sans référence à l'ensemble des échantillons.

I.5.3.3. SNVD Normalisation « Standard _ Normaled _ Variate - DE trending »

C'est une méthode qui corrige la courbure de second degré de la ligne de base. Ce traitement est souvent associé à une normalisation de type Standard Normal Variate SNV.

I.5.3.4. MSC Normalisation « Multiplicative Scatter Correction »

La correction de diffusion MSC améliore la linéarité entre absorption et concentration. Cette méthode repose sur la mise en place d'un modèle linéaire entre chaque spectre et le spectre moyen.

I.5.3.5. Dérivés primaires et secondaires

Elle consiste à réduire la ligne de base, de séparer plus clairement les bandes d'absorption et de mettre en évidence certaine partie de l'information spectrale (SG1, SG2, GAP1 et GAP2).

I.5.4. Statistique d'évaluation du NIRS

L'évaluation d'erreur est primordiale pour l'assurance qualité du NIRS on utilise généralement les statistiques suivantes :

I.5.4.1. Erreur type de calibration (SEC)

Définit la façon dont le modèle de prédiction NIRS prédit les valeurs de référence (étalonnage ensemble de l'échantillon) qui ont été utilisés pour construire le modèle. De faibles valeurs de la SEC sont souhaitées.

I.5.4.2. Erreur type de prédiction (SEP)

Définit la façon dont le modèle de prédiction NIRS prédit des valeurs pour un indépendant (validation) jeu d'échantillons. Des valeurs faibles sont souhaitées.

I.5.4.3. Erreur type de validation croisée (SECV)

Indique la façon dont le modèle de prédiction prédit les valeurs de référence pour l'étalonnage lorsque les échantillons sont sélectivement retirés du processus d'étalonnage. De faibles valeurs de SECV sont souhaitées. Le SECV devrait refléter étroitement le SEC. Des valeurs qui sont différent de manière significative indiquent que le modèle de prédiction est faible.

I.5.4.4. Coefficient de régression (R^2)

La meilleure ligne de droite de régression est quand les valeurs prédites sont tracées par rapport aux valeurs de référence associées.

Un R^2 de 1,0 signifie 100% de la variance de l'analyse est expliqué par l'équation de prédiction.

MATERIELS ET METHODES

II 1 MATERIELS

II.1.1. Matériels végétales

Les échantillons analysés sont divers et variés. Ils proviennent des échantillons acheminés au laboratoire dans le cadre des analyses officielles. On peut citer la farine de poisson, les ligneux et quelques graminées.

II.1.2. Matériels de Laboratoire

Il est constitué de l'ensemble du matériel utilisé pour réaliser les analyses comme exemple un broyeur; une balance de précision 0,1mg; spatule pour prélever l'échantillon; étuve; un ensemble de minéralisateur de distillateur, de dosage et l'appareil NIRQUEST acquis en 2012 grâce au projet RIVERS pour ne citer que cela.



Figure 4 : Broyeur de type Retsch (2 mm)



Figure 5 : Etuve de type Ecocell



Figure 6: Le montage de l'appareil portatif NIRQUEST

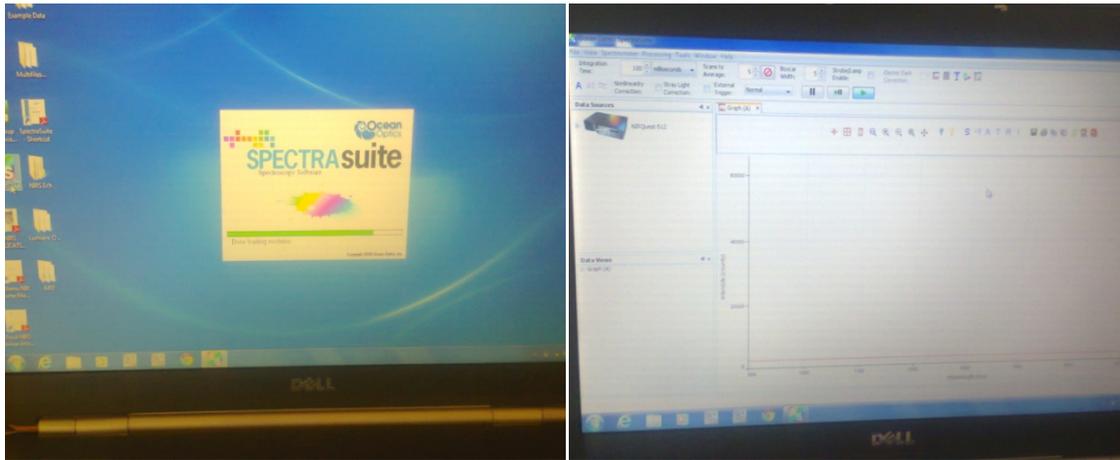


Figure 7: Le logiciel Spectra suite pour acquisition des spectres

II.2. Méthodes d'analyses

II.2.1. Préparation des échantillons

Une fois les échantillons arrivés aux laboratoires ils ont été séchés dans une étuve et subit un broyage de (1mm) pour les analyses chimiques et l'analyse par la spectroscopie.



Figure 8 : Echantillons de graminées et de paille broyés

II.2.2. Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été réalisées au Laboratoire de chimie du LNERV (Laboratoire National d'Élevage et de Recherches Vétérinaire) de l'ISRA (Institut Sénégalais de Recherche Agricole) selon les méthodes approuvées par l'AOAC (1990).

II.2.2.1. La Matière Sèche (MS)

La teneur en Matière sèche est déterminée par la pesée du résidu après dessiccation. Cette dessiccation est faite dans une étuve ventilée et chauffée.

La matière sèche a été obtenue par dessiccation à l'étuve à 60°C pendant 48 heures pour les échantillons broyés et 105 °C pendant 24 heures pour les échantillons non broyés

II.2.2.2. Matières Azotées Totales (MAT)

Les MAT sont dosés par la technique de Kjeldahl. L'échantillon (0,5 g) est minéralisé dans un bloc de minéralisateur avec 3 pastilles Kjeltabs comme catalyseur et 20 ml d'acide sulfurique

concentré (H_2SO_4) préalablement chauffée pendant une vingtaine de minutes, l'ensemble est placé sous la hotte, la température est maintenue autour de $420^{\circ}C$, pendant 2 heures. L'azote organique est transformé en azote ammoniacal, l'ammoniac est ensuite déplacé par la soude puis dosé par l'acide sulfurique 0,1 N. Les MAT sont estimés par la relation par calcul en multipliant l'azote du produit par 6,25.

Les MAT sont estimés par la relation $N \times 6,25$, ou N représente l'azote.

II.2.3. Analyse spectroscopie

La prise de spectre SPIR s'est faite sur les échantillons broyés à (1mm) dans des coupelles en réflexion diffuse entre 700 et 1600 nm à l'aide d'un spectromètre NIRSQUEST au laboratoire du LNERV et le calibrage a été réaliser au CIRAD SELMET de Montpellier.



Figure 9 : Prise de spectre d'un échantillon de graminée sur la NIRSQUEST

II.2.3.1. Procédure pour l'acquisition des spectres sur l'appareil NIRSQUEST

Pour débiter l'analyse ou l'acquisition des spectres des échantillons par l'appareil NIRSQUEST, il faut d'abord prendre le spectre du Blanc (WHITE), ajuster la courbe jusqu'à 50 000 tout en augmentant l'intégration, enregistré le spectre. Puit scanner le noir (DARK) et enregistré le spectre.

Après il faut cliquer sur la transmission qui est la mesure de l'atténuation du faisceau lumineux qui est aussi basée sur la comparaison de l'intensité transmise IT et de l'intensité incidente IO , selon si l'échantillon est place ou non sur le trajet optique. La transmittance T est exprimée en pourcentage est égale au rapport $T = IT / IO = 100$. Si c'est bon on clique sur l'absorbance.

Scanner tous les échantillons avec l'appareil de SPIR (NIRQUEST) pour obtenir leur spectre à sauvegarder dans un fichier de données spectrales.

Utiliser le programme GRAMS de l'ordinateur pour accéder aux données copiés, puis créer un fichier de formation (.tdf) pour la conduite de l'expérience de détermination de meilleures options de calibration.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

La teneur en azote (kjeldahl) a été mesurée sur quatre-vingt-cinq (85) échantillons de Farine de poisson, soixante-six (66) échantillons de Graminées et vingt-six (26) échantillons de sterculia. La teneur en Matière Sèche des échantillons a été déterminée à l'étuve (48h à 60 C).

Les spectres ont été collectés sur le matériel sec en mode réflexion chaque échantillon a été scanné (1 fois) au laboratoire du LNERV avec un spectromètre NIRSQUEST et en double (2 fois) en mode réflexion aussi au CIRAD avec un spectromètre FOSS NIRSYSTEM 6500 puis les spectres ont été moyennés.

Les étalonnages ont été développés par régression PLS (Partial Least Square) avec le logiciel GRAMS au LNERV et le logiciel WINISI au CIRAD.

Afin de pouvoir établir plus de modèles possible, il n'est pas préférable de travailler avec les spectres bruts. Pour améliorer la qualité des spectres, plusieurs prétraitements mathématiques sont disponibles et le meilleur prétraitement sera celui qui produit finalement un modèle robuste avec la meilleure capacité de prédiction. Plusieurs prétraitements sont testés afin de choisir celui qui fournit une meilleure prédiction.

Pour chaque prétraitement, un modèle PLS1 est établi. Les jeux de données sont un set de calibration utilisé pour établir le modèle (n=85) pour la Farine de Poisson, (n=66) pour les Graminées et (n=26) pour les Sterculia Setigera, et les mêmes nombres de données pour établir une validation croisée pour ces échantillons.

Les résultats de l'ensemble des modèles établis pour l'analyse des Matières Azotées Totales des différents échantillons sont illustrés dans les tableaux et graphiques ci-dessous.

III.1. Les différents modèles de traitement des spectres

III.1.1 Modèle de traitement des spectres des échantillons de Farine de poisson

Les données ci-dessous montrent les R^2 et le SECV trouvés lors des différents traitements qu'ont subis les (85) spectres des échantillons de Farine de poisson.

Tableau 1 : Résultats de R^2 et SECV sur les spectres de Farine de poisson

R^2		NONE	SG1-5	SG1-11	SG1-15	SG1-21	GAP1-5	GAP1-10	GAP1-15	GAP1-20	SG2-5	SG2-11	SG2-15	SG2-21	GAP2-5	GAP2-10	GAP2-15	GAP2-20
		<i>N-N</i>	0.511	0.316	0.332	0.332	0.332	0.332	0.331	0.332	0.334	0.000	0.000	0.000	0.296	0.255	0.286	0.000
	<i>N-SNV</i>	0.509	0.511	0.553	0.535	0.536	0.533	0.550	0.536	0.498	0.000	0.457	0.493	0.395	0.000	0.398	0.446	0.517
	<i>N-SNVD</i>	0.526	0.522	0.511	0.516	0.508	0.415	0.410	0.405	0.398	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.439	0.370	0.367
	<i>N-NORM</i>	0.466	0.280	0.347	0.353	0.293	0.331	0.291	0.291	0.255	0.000	0.262	0.284	0.277	0.273	0.277	0.000	0.000
	<i>MC-N</i>	0.371	0.619	0.587	0.373	0.372	0.370	0.364	0.361	0.359	0.214	0.433	0.436	0.443	0.435	0.441	0.414	0.391
	<i>MC-VS-N</i>	0.010	0.430	0.438	0.440	0.440	0.437	0.424	0.414	0.406	0.261	0.425	0.433	0.450	0.430	0.447	0.432	0.430
	<i>MC-MSC</i>	0.309	0.595	0.522	0.542	0.547	0.535	0.490	0.553	0.542	0.367	0.516	0.494	0.535	0.542	0.482	0.532	0.386
	<i>MC-VS-MSC</i>	0.084	0.583	0.563	0.555	0.558	0.488	0.568	0.602	0.424	0.347	0.391	0.409	0.439	0.461	0.526	0.529	0.530
SECV		NONE	SG1-5	SG1-11	SG1-15	SG1-21	GAP1-5	GAP1-10	GAP1-15	GAP1-20	SG2-5	SG2-11	SG2-15	SG2-21	GAP2-5	GAP2-10	GAP2-15	GAP2-20
	<i>N-N</i>	8.548	10.441	10.518	10.515	10.513	10.535	10.595	10.699	10.808	0.000	0.000	0.000	11.149	10.997	11.147	0.000	10.854
	<i>N-SNV</i>	8.481	8.515	8.150	8.244	8.172	8.159	7.985	8.120	8.482	0.000	10.652	9.620	10.209	0.000	9.654	8.894	8.969
	<i>N-SNVD</i>	9.133	8.929	9.506	9.199	3.852	10.048	10.094	10.229	10.367	0.000	0.000	0.000	10.475	0.000	9.867	9.334	9.754
	<i>N-NORM</i>	7.876	10.666	10.354	10.941	11.316	10.776	11.223	10.539	10.139	0.000	10.702	10.498	11.155	10.570	11.102	0.000	0.000
	<i>MC-N</i>	7.477	7.533	7.792	7.990	7.963	7.956	7.664	7.584	7.199	8.898	8.287	8.063	7.782	8.261	7.795	7.815	7.533
	<i>MC-VS-N</i>	7.092	7.586	7.433	7.888	7.744	7.694	7.719	7.580	7.344	9.056	8.694	8.639	8.075	8.477	8.106	7.290	7.492
	<i>MC-MSC</i>	9.740	7.799	8.437	7.802	7.766	7.849	8.438	7.278	7.342	9.638	8.278	8.350	8.295	7.342	8.306	7.985	8.261
	<i>MC-VS-MSC</i>	10.059	7.428	7.622	7.673	7.649	7.589	7.697	7.263	8.094	9.621	9.030	8.974	8.753	8.509	7.900	7.888	7.966

None = pas de traitement

MC = correction de multiplication

N-SNV = Standard normale variante

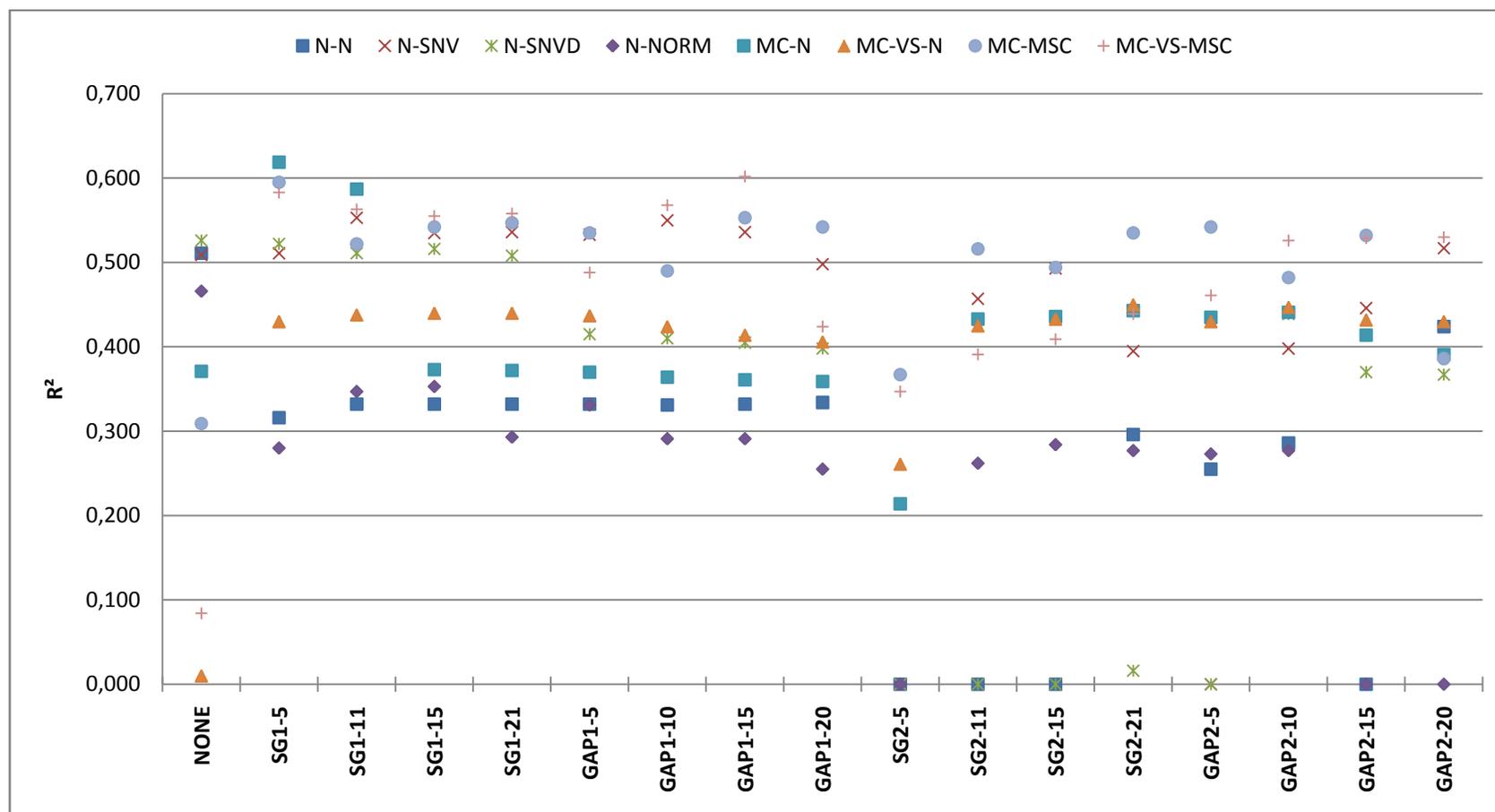
NORM = Standard

N-SNVD = Standard normale variante et de correction

MSC = la correction de dispersion multiplicative

SG1 ET GAP1= dérivés primaires

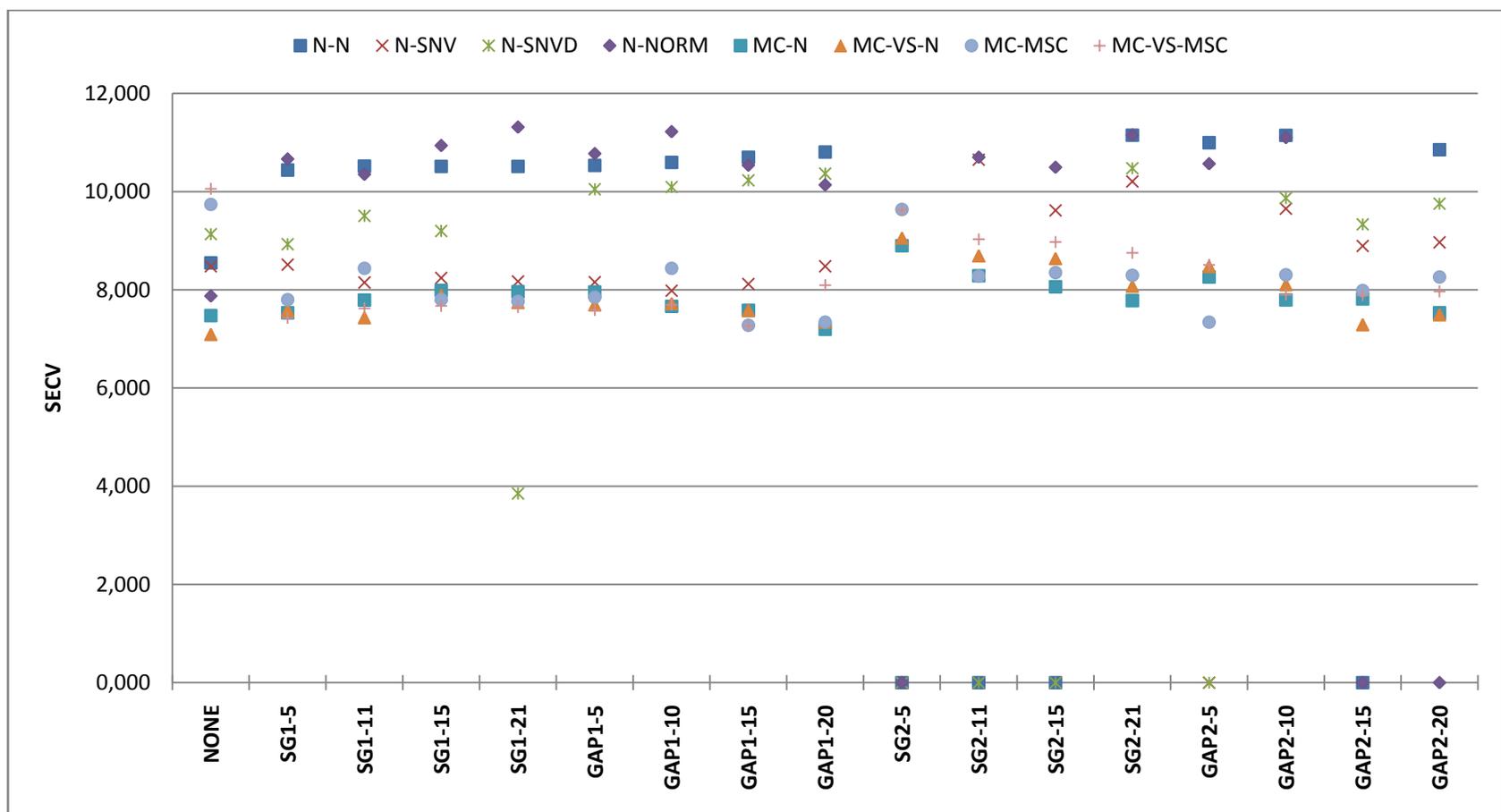
SG2 et GAP2= dérivés secondes



Graphique 1: Evolution des R^2 sur les différents traitements des spectres de Farine de poisson

Pour les Farines poissons le R^2 est de 0,563, traitement SG1-11 (MC-VS-MSC)

R^2 = Coefficient de regression



Graphique 2: Evolution des SECY sur les différents traitements des spectres de Farine de poisson

SECY = Erreur validation croisée

Pour les Farines poissons le SECY est de 7,622, traitement SG1-11 (MC-VS-MSC)

III.1.2 Modèle de traitement des spectres des échantillons de Graminées

Les données ci-dessous montrent les R^2 et le SECV trouvés lors des différents traitements qu'ont subis-les (66) spectres des échantillons de graminées.

Tableau 2 : Résultats de R^2 et SECV sur les spectres de Graminées

R^2		NONE	SG1-5	SG1-11	SG1-15	SG1-21	GAP1-5	GAP1-10	GAP1-15	GAP1-20	SG2-5	SG2-11	SG2-15	SG2-21	GAP2-5	GAP2-10	GAP2-15	GAP2-20
		N-N	0.709	0.620	0.646	0.651	0.655	0.657	0.639	0.605	0.664	0.000	0.122	0.324	0.358	0.315	0.402	0.467
	N-SNV	0.677	0.587	0.569	0.574	0.579	0.584	0.523	0.682	0.492	0.000	0.521	0.592	0.705	0.064	0.369	0.423	0.625
	N-SNVD	0.584	0.583	0.620	0.634	0.641	0.646	0.604	0.584	0.600	0.000	0.270	0.322	0.404	0.613	0.537	0.527	0.613
	N-NORM	0.556	0.533	0.559	0.564	0.623	0.028	0.026	0.024	0.022	0.000	0.050	0.046	0.042	0.051	0.042	0.451	0.490
	MC-N	0.612	0.626	0.640	0.643	0.648	0.557	0.567	0.597	0.570	0.000	0.480	0.552	0.636	0.462	0.632	0.474	0.654
	MC-VS-N	0.611	0.641	0.611	0.594	0.607	0.264	0.615	0.666	0.591	0.000	0.076	0.170	0.182	0.476	0.609	0.574	0.627
	MC-MSC	0.593	0.607	0.626	0.631	0.638	0.643	0.640	0.618	0.593	0.000	0.104	0.265	0.380	0.315	0.494	0.565	0.628
	MC-VS-MSC	0.566	0.712	0.675	0.678	0.685	0.695	0.700	0.691	0.655	0.000	0.347	0.414	0.506	0.555	0.623	0.612	0.632
SECV		NONE	SG1-5	SG1-11	SG1-15	SG1-21	GAP1-5	GAP1-10	GAP1-15	GAP1-20	SG2-5	SG2-11	SG2-15	SG2-21	GAP2-5	GAP2-10	GAP2-15	GAP2-20
		N-N	1.888	2.056	1.984	1.970	1.956	1.951	2.019	2.111	1.952	0.000	2.936	1.860	2.677	1.847	1.728	2.433
	N-SNV	2.031	2.247	2.197	2.185	2.169	2.109	2.144	2.032	2.087	0.000	2.539	2.384	1.954	3.255	2.781	2.619	2.088
	N-SNVD	2.154	2.088	2.035	2.038	2.137	2.174	2.125	2.057	2.214	0.000	2.723	2.515	2.210	2.186	1.972	2.338	2.186
	N-NORM	2.266	2.273	2.210	2.198	2.079	2.078	2.016	2.033	2.088	0.000	3.060	2.822	2.672	3.075	2.672	2.517	2.420
	MC-N	2.081	2.041	2.001	1.990	1.976	1.985	2.024	2.111	2.183	0.000	2.649	2.412	2.221	2.704	2.232	2.417	1.976
	MC-VS-N	2.083	1.946	2.093	2.097	2.086	2.066	2.064	1.927	2.129	0.000	2.702	2.373	2.275	2.447	2.289	2.361	2.046
	MC-MSC	2.156	2.087	2.035	2.021	2.003	1.987	1.997	2.056	2.122	0.000	2.888	2.924	2.630	2.672	2.259	2.040	1.821
	MC-VS-MSC	2.217	1.794	1.903	1.893	1.872	1.845	1.821	1.870	1.955	0.000	2.377	2.333	2.095	2.406	1.980	2.295	2.019

None = pas de traitement

MC = correction de multiplication

N-SNV = Standard normale variante

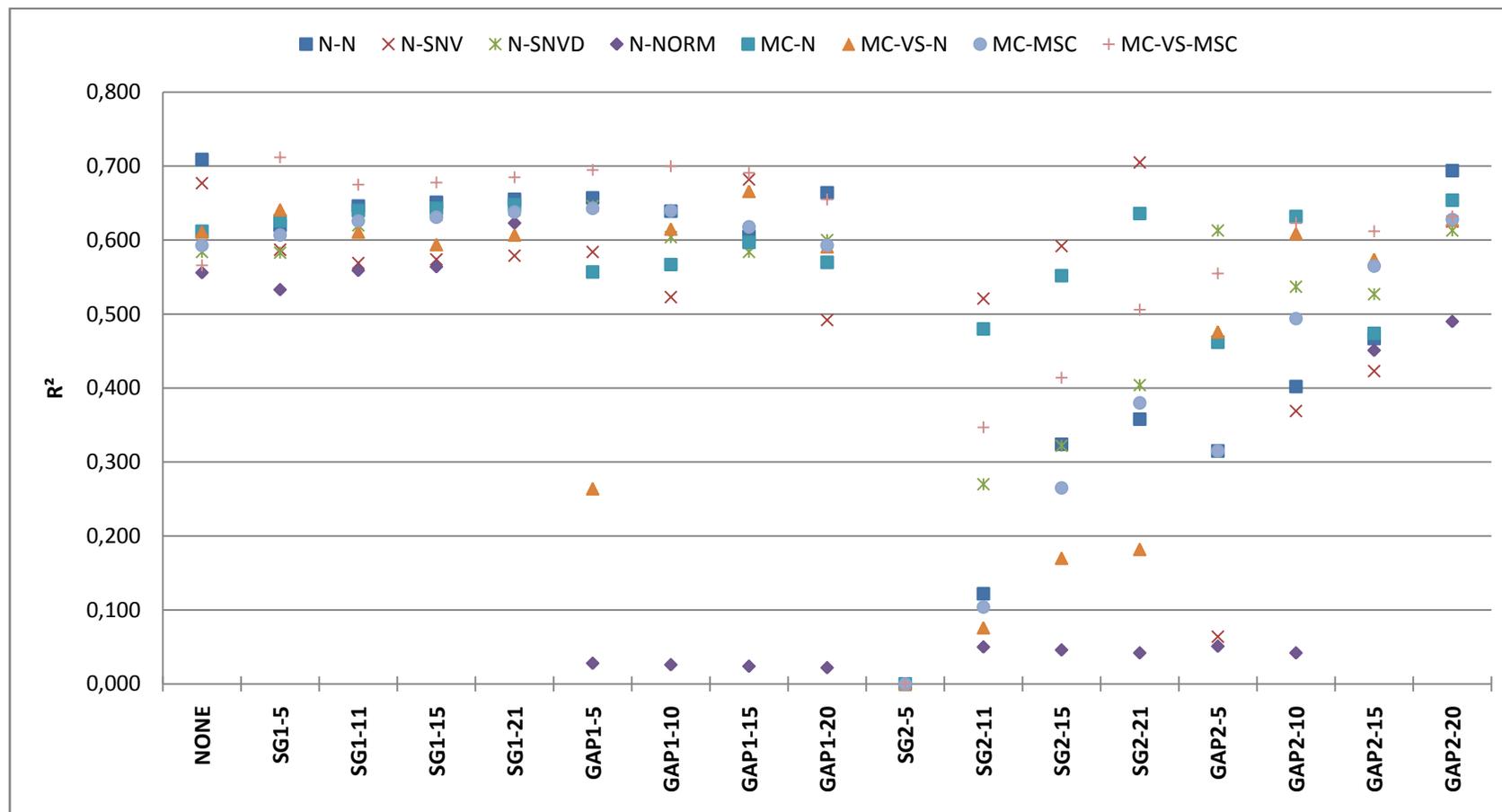
NORM = Standard

N-SNVD = Standard normale variante et de correction

MSC = la correction de dispersion multiplicative

SG1 ET GAP1= dérivés premiers

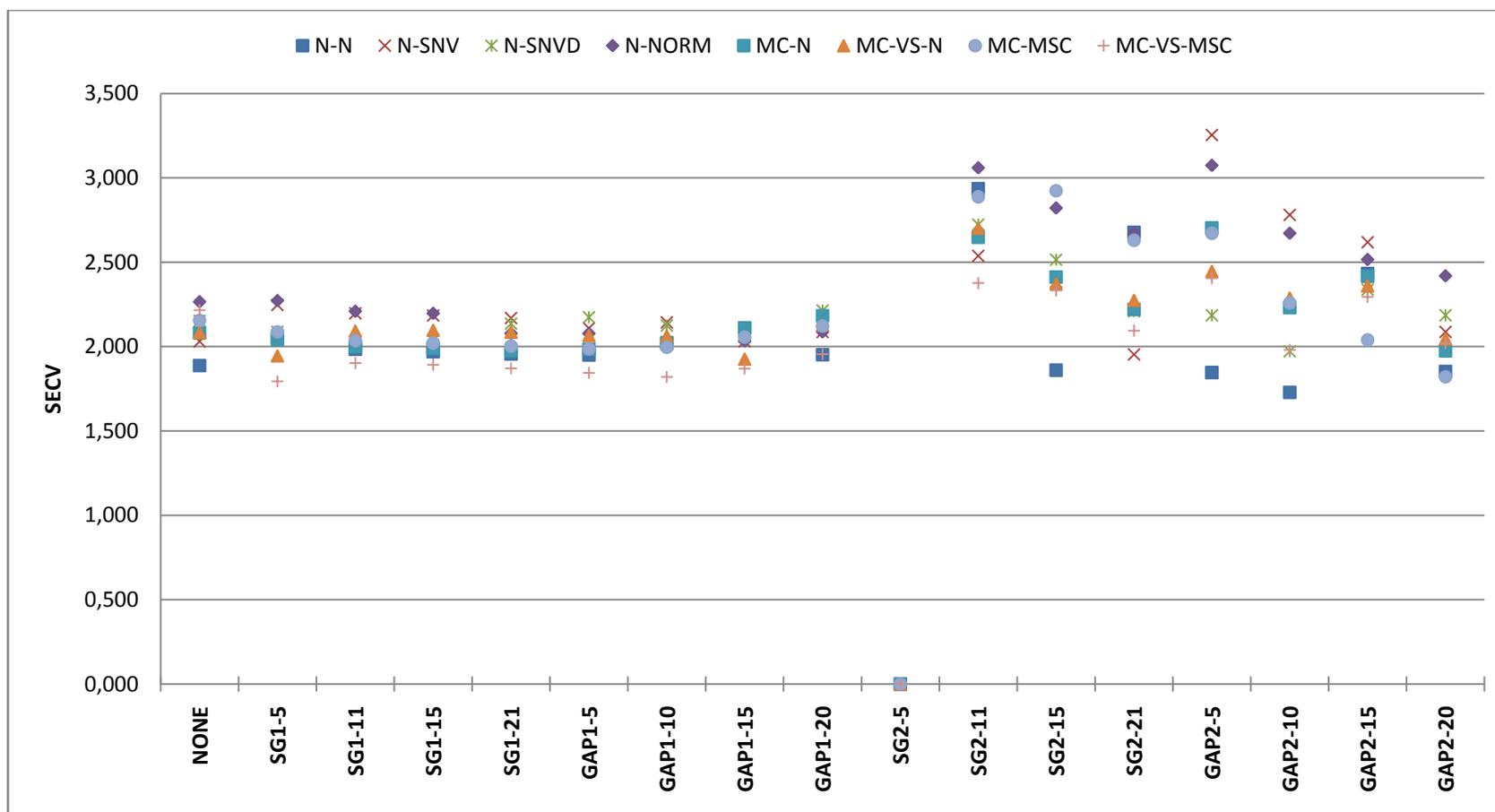
SG2 et GAP2= dérivés secondes



Graphique 3: Evolution des R^2 sur les différents traitements des spectres de Graminées

Pour les Graminées le R^2 est de 0,709 sans traitement NONE

R^2 = Coefficient de regression



Graphique 4: Evolution des SECY sur les différents traitements des spectres de Graminées

Pour les Graminées le SECY est de 1,888 sans traitement NONE

SECY = Erreur validation croisé^{2.6.3}

III.1.3 Modèle de traitements des spectres des échantillons de Sterculia Setigera

Les données ci-dessous montrent les R^2 et le SECV trouvés lors des différents traitements qu'ont subis les (26) spectres des échantillons de sterculia setigera.

Tableau 3 : Résultats de R^2 et SECV sur les spectres de sterculia setigera

R^2	NONE	SG1-5	SG1-21	GAP1-10	GAP1-15	GAP1-20	SG2-21
N-N	0,390	-	-	-	-	0,353	-
N-SNV	0,514	-	-	-	0,556	-	0,27
N-SNVD			0,485				
N-NORM			0,311				
MC-N			0,657				
MC-VS-N		0,645					
MC-VS-MS	-	-	-	0,826	0,843	-	-

SECV	NONE	SG1-5	SG1-21	GAP1-10	GAP1-15	GAP1-20	SG2-21
N-N	2,053	-	-	-	-	2,416	-
N-SNV	1,523	-	-	-	1,634	-	1,653
N-SNVD	-	-	1,841	-	-	-	-
N-NORM	-	-	2,375	-	-	-	-
MC-N	-	-	1,491	-	-	-	-
MC-VS-N	-	1,582	-	-	-	-	-
MC-VS-MS	-	-	-	1,151	1,082	-	-

Pour les échantillons de Sterculia Setigera le modèle de traitement ont été obtenue après traitement mathématiques par le R^2 choisi est 0,843 et le SECV est de 1,082 traitement GAP1-15 (MC-VS-MS)

Pour l'ensemble des prétraitements des échantillons, le meilleur qui ont données des prédictions pas loin des résultats d'analyses chimiques sont : pour Farine de Poisson c'est SG1-11 (MC-VS-MS) le R^2 est de 0,563; pour les Graminées sans traitement (NONE) et le R^2 est de 0,709 et pour les Sterculia Setigera traitement GAP1-15 (MC-VS-MS) et le R^2 est de 0,843.

III.2 Les différents résultats d'étalonnages d'échantillons

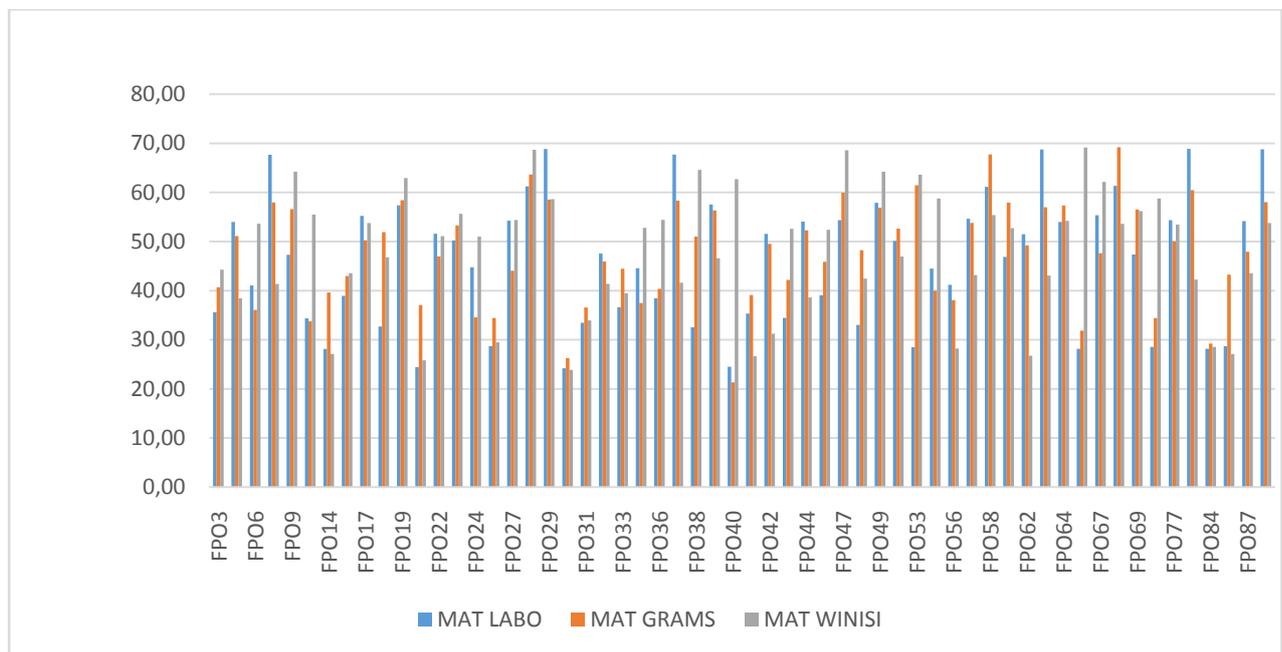
III.2.1 Les différents résultats d'étalonnages des échantillons de Farine de poisson par le logiciel GRAMS et WINISI

Tableau 4 : Pourcentage de Protéine de Farine de poisson par analyse chimique et les étalonnages de Farine de poisson

Nom	MAT% Sec	MAT % Pred Value Logiciel GRAMS, ISRA	M_Distance (Mahalanobis)	MAT Pred Value Logiciel WINISI, CIRAD	M_Distance (Mahalanobis)
FPO3	35,61	40,71	1,04	44,27	0,72
FPO4	53,99	51,10	0,58	38,47	1,51
FPO6	41,07	36,09	0,72	53,63	0,28
FPO7	67,68	57,97	0,90	41,34	1,51
FPO9	47,3	56,60	0,76	64,22	0,50
FPO11	34,37	33,74	1,21	55,50	0,99
FPO14	28,12	39,63	2,11	27,11	3,83
FPO16	38,94	42,96	1,00	43,56	1,42
FPO17	55,24	50,24	0,63	53,76	0,27
FPO18	32,69	51,93	0,61	46,80	0,86
FPO19	57,39	58,41	0,82	62,95	0,95
FPO20	24,43	37,06	8,66	25,82	2,58
FPO22	51,6	46,97	1,33	51,11	3,40
FPO23	50,21	53,27	1,05	55,65	0,83
FPO24	44,76	34,56	0,95	51,01	1,34
FPO26	28,71	34,44	1,09	29,50	1,03
FPO27	54,26	44,04	0,23	54,40	0,55
FPO28	61,25	63,65	1,22	68,68	1,03
FPO29	68,84	58,56	0,90	58,65	0,69
FPO30	24,2	26,28	3,05	23,85	2,85
FPO31	33,45	36,58	1,01	33,93	1,18
FPO32	47,55	45,93	1,62	41,38	0,78

FPO33	36,65	44,46	3,42	39,45	1,06
FPO34	44,56	37,49	3,30	52,80	1,49
FPO36	38,45	40,36	1,13	54,41	0,70
FPO37	67,7	58,32	0,83	41,60	1,66
FPO38	32,55	51,01	0,43	64,58	0,52
FPO39	57,55	56,34	0,71	46,60	0,86
FPO40	24,5	21,31	1,90	62,70	0,93
FPO41	35,34	39,10	1,20	26,65	2,57
FPO42	51,55	49,55	1,43	31,25	3,43
FPO43	34,45	42,21	10,45	52,61	3,12
FPO44	54,05	52,26	0,51	38,62	1,10
FPO46	39,06	45,86	1,44	52,39	2,09
FPO47	54,36	59,93	0,95	68,58	0,95
FPO48	33,04	48,24	0,45	42,46	2,48
FPO49	57,89	56,90	0,73	64,22	0,52
FPO52	50,12	52,63	1,05	46,94	0,91
FPO53	28,5	61,46	1,35	63,62	0,98
FPO54	44,5	39,98	1,01	58,76	0,66
FPO56	41,2	38,05	0,71	28,23	1,50
FPO57	54,65	53,79	1,00	43,16	0,78
FPO58	61,15	67,73	1,41	55,38	0,76
FPO59	46,89	57,94	0,83	52,74	1,41
FPO62	51,55	49,20	1,30	26,74	1,56
FPO63	68,74	56,98	1,09	43,08	1,56
FPO64	54	57,33	1,03	54,22	0,25
FPO66	28,15	31,85	0,90	69,13	0,98
FPO67	55,35	47,61	0,43	62,14	0,57
FPO68	61,35	69,20	1,51	53,62	0,28
FPO69	47,35	56,53	0,78	56,20	0,77
FPO74	28,55	34,44	1,90	58,77	0,70

FPO77	54,36	50,04	0,65	53,44	0,30
FPO79	68,88	60,45	0,97	42,27	1,54
FPO84	28,14	29,21	1,55	28,55	4,46
FPO86	28,72	43,28	1,22	27,11	3,83
FPO87	54,16	47,91	0,47	43,56	1,42
FPO89	68,80	58,04	0,90	53,76	0,27



Graphique : 5 : Les différents pourcentages en protéine de Farine de poisson

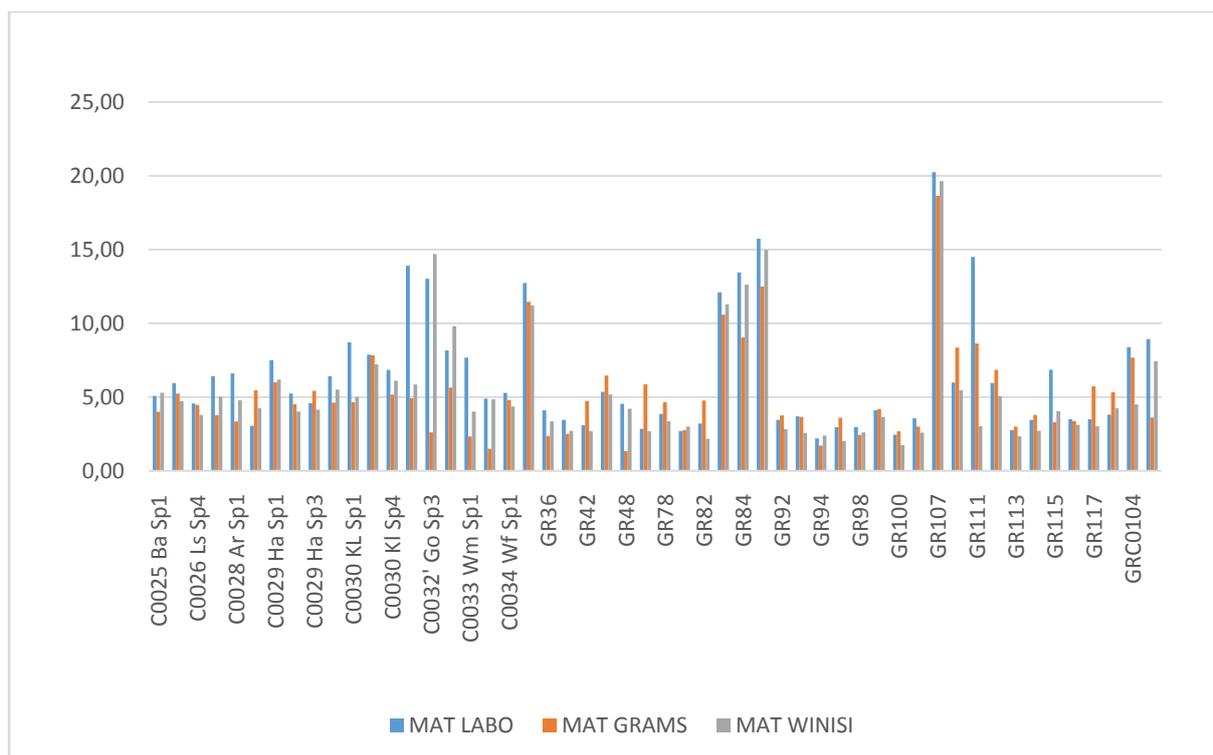
Le tableau 4 et le graphique 5 montrent que les résultats de la teneur en Protéine varient de 24,2 % MS à 68,88 % MS pour l'analyse chimique. Pour ce qui est de l'étalonnage du logiciel GRAMS les protéines varient de 21,35 % MS à 69,20 % MS et celui du logiciel WINISI varient de 23,85 % MS à 69,13 % MS montrant que les valeurs étalonnées sont plus ou moins élevés par rapport aux résultats chimiques.

III.2.2 Tableau de résultats des étalonnages des échantillons de Graminées par le logiciel GRAMS et WINISI

Tableau 5 : Pourcentage de Protéine des Graminées par analyse chimique et étalonnage

Nom	MAT%	MAT % Pred Value Logiciel GRAMS,ISRA	M Distance Mahalanobis	MAT Pred Value Logiciel WINISI, CIRAD	M Distance Mahalanobis
C0025 Ba Sp1	5,08	4,00	0,64	5,29	0,62
C0026 Ls Sp2	5,95	5,24	1,08	4,72	0,50
C0026 Ls Sp4	4,57	4,47	0,76	3,79	0,55
C0026 Ls Sp6	6,42	3,77	0,74	5,02	0,54
C0028 Ar Sp1	6,60	3,34	0,82	4,79	0,53
C0028 Ar Sp2	3,05	5,46	0,89	4,26	0,62
C0029 Ha Sp1	7,50	6,01	0,83	6,19	0,47
C0029 Ha Sp2	5,24	4,51	0,99	4,02	0,52
C0029 Ha Sp3	4,59	5,42	0,67	4,15	0,53
C0029 Ha Sp4	6,42	4,62	1,18	5,51	0,93
C0030 KL Sp1	8,71	4,65	1,05	5,00	0,65
C0030 KI Sp3	7,88	7,84	1,14	7,23	0,58
C0030 KI Sp4	6,84	5,16	1,07	6,10	0,59
C0031 Ga Sp3	13,91	4,91	1,46	5,86	0,39
C0032' Go Sp3	13,02	2,61	3,61	14,70	0,28
C0032 MA Sp1	8,16	5,64	0,87	9,81	0,88
C0033 Wm Sp1	7,67	2,33	0,80	4,01	0,45
C0033 Wm Sp5	4,89	1,49	0,87	4,85	0,45
C0034 Wf Sp1	5,28	4,81	1,06	4,36	0,44
GR35	12,74	11,46	1,67	11,22	0,97
GR36	4,10	2,36	0,62	3,36	0,52
GR37	3,45	2,50	0,79	2,71	0,54
GR42	3,10	4,73	0,58	2,68	0,64

GR43	5,36	6,46	0,67	5,17	1,71
GR48	4,55	1,34	0,91	4,21	0,44
GR77	2,85	5,87	1,22	2,68	0,63
GR78	3,85	4,65	0,81	3,37	0,51
GR81	2,70	2,76	1,00	3,00	1,97
GR82	3,20	4,76	0,85	2,18	0,54
GR83	12,10	10,58	1,03	11,30	0,28
GR84	13,45	9,04	1,05	12,62	0,26
GR85	15,74	12,50	1,36	14,98	0,51
GR92	3,45	3,75	0,96	2,83	0,59
GR93	3,69	3,65	0,69	2,57	0,54
GR94	2,20	1,71	0,77	2,39	0,55
GR97	2,95	3,59	0,69	2,02	0,60
GR98	2,96	2,44	0,42	2,61	0,65
GR99	4,10	4,19	0,46	3,65	0,58
GR100	2,45	2,68	0,83	1,74	0,90
GR104	3,56	3,00	0,68	2,59	0,65
GR107	20,25	18,65	2,10	19,64	0,85
GR108	5,98	8,36	0,66	5,47	1,12
GR111	14,5	8,64	1,30	3,02	0,62
GR112	5,95	6,84	1,13	5,07	1,24
GR113	2,75	3,00	0,59	2,34	0,60
GR114	3,45	3,79	0,56	2,72	0,59
GR115	6,85	3,29	0,60	4,05	0,50
GR116	3,50	3,38	0,54	3,12	0,59
GR117	3,50	5,72	0,78	3,02	0,62
GRC0103	3,81	5,32	1,42	4,24	0,87
GRC0104	8,39	7,67	1,61	4,50	0,81
GRC0106	8,93	3,62	1,33	7,44	0,70



Graphique : 6 : Les différents pourcentages en protéine de Graminées

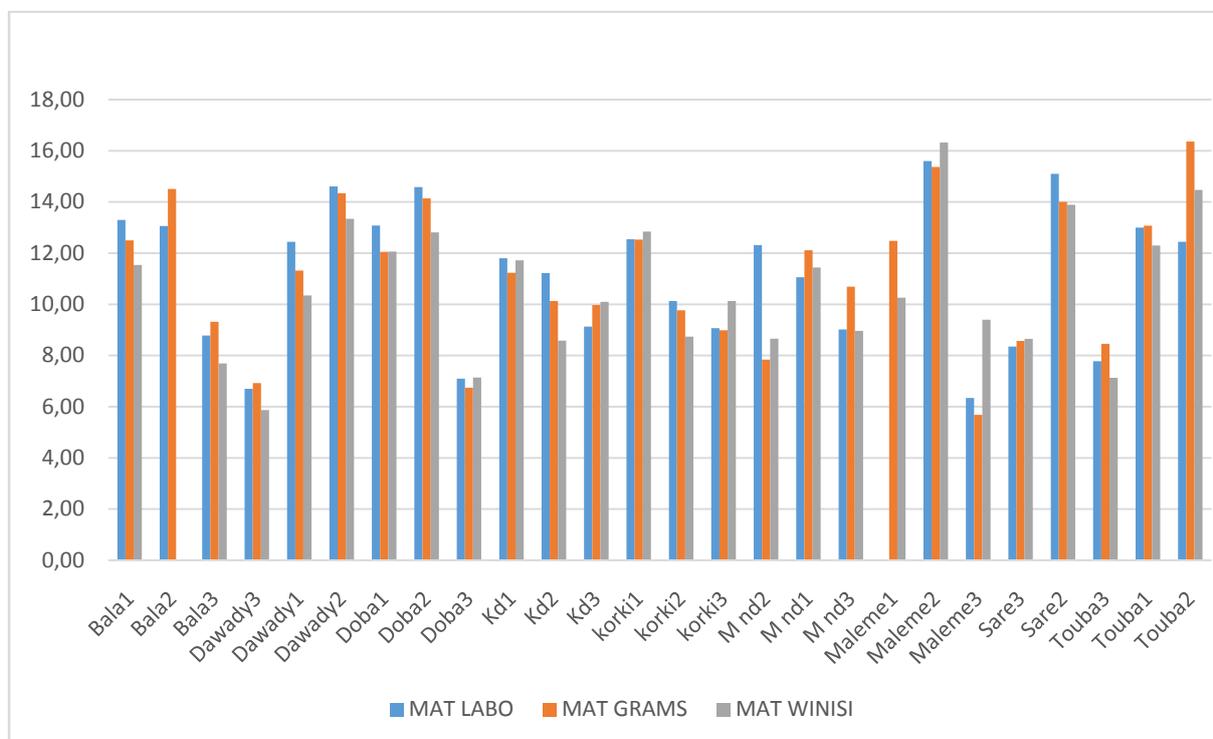
Le tableau 5 et le graphique 6 montrent que les résultats de la teneur en Protéine varient de 2,20 % MS à 20,25 % MS pour l'analyse chimique. Pour ce qui est de l'étalonnage du logiciel GRAMS les protéines varient de 1,49 % MS à 18,65 % MS et celui du logiciel WINISI varient de 2,02 % MS à 19,64 % MS qui est plus proche des résultats chimiques par rapport aux résultats d'étalonnages de GRAMS.

III.2.3 Tableau de résultats des étalonnages des échantillons de Sterculia Setigera par le logiciel GRAMS et WINISI

Tableau 6: Pourcentage de Protéine des Sterculia Setigera par analyse chimique et les étalonnages

Nom	MAT %	MAT PredValue Logiciel GRAMS, ISRA	M_Distance Mahalanobis	MAT Pred Value logiciel WINISI, CIRAD	M_Distance Mahalanobis
Bala1	13,30	12,50	0,33	11,54	1,06
Bala2	13,06	14,51	1,12	-	-
Bala3	8,78	9,32	0,63	7,69	1,24
Dawady3	6,70	6,92	1,42	5,87	0,99
Dawady1	12,44	11,32	0,14	10,35	1,84
Dawady2	14,61	14,34	1,47	13,34	0,78
Doba1	13,08	12,05	0,35	12,06	0,91
Doba2	14,58	14,14	1,19	12,81	0,64
Doba3	7,10	6,74	1,03	7,14	1,09
Kd1	11,80	11,23	0,82	11,72	1,04
Kd2	11,22	10,13	1,63	8,58	0,94
Kd3	9,13	9,97	0,64	1010	0,52
korki1	12,54	12,53	1,04	12,84	0,91
korki2	10,13	9,77	1,32	8,74	1,03
korki3	9,07	8,99	0,54	10,13	0,58
M nd2	12,31	7,84	2,27	8,66	0,98
M nd1	11,06	12,11	1,25	11,44	1,14
M nd3	9,02	10,69	0,60	8,96	0,92
Maleme1	11,08	12,48	0,38	10,26	1,32
Maleme2	15,60	15,37	1,08	16,32	0,73
Maleme3	6,34	5,68	1,32	9,40	1,61
Sare3	8,35	8,57	1,00	8,65	1,05
Sare2	15,10	14,00	0,89	13,89	1,43

Touba3	7,78	8,46	0,71	7,13	1,03
Touba1	13,00	13,07	0,60	12,30	0,86
Touba2	12,44	16,36	2,50	14,47	0,77



Graphique 7 : Les différents pourcentages en protéine de Sterculia Setigera

Le tableau 6 et le graphique 7 montrent par contre que les résultats de l'étalonnage de la teneur en Protéine ne sont pas trop éloignés de la valeur réelle. Pour l'analyse chimique les valeurs sont 6,34 % MS à 15,60 % MS et les étalonnages du logiciel GRAMS les protéines varient de 5,68 % MS à 16,36 % MS et celui du logiciel WINISI varient de 5,87 % MS à 16,32 % MS.

CONCLUSION

Tout au long de la partie analytique de ce mémoire, nous avons montré d'abord que l'histoire de la SPIR est passée de rayonnement infrarouge en 1800 pour devenir une spectroscopie proche de l'infrarouge en 1960 qui est une technique basée sur le principe d'absorption des rayonnements de la matière organique et que son application s'étend sur presque tous les domaines d'études avec un avantage qui est sa rapidité.

Ce travail nous a montré que les prédictions de la teneur en protéine des différents échantillons semblent donc réalisables avec une bonne précision. On peut aussi dire que le faible échantillonnage pour l'étalonnage a fait qu'on a des valeurs plus ou moins élevés par rapport aux résultats d'analyse chimique ce qui veut dire que plus l'échantillonnage est plus important plus l'étalonnage sera plus précis.

Notre travail nous a donc permis de comprendre que la constitution de la base des données spectrales et l'étape de calibrage sont les phases les plus longues de la méthodologie d'analyse de la SPIR.

En conclusion on peut dire que la SPIR peut être utilisée en routine pour prédire la composition chimique des échantillons tout en continuant à développer les équations de prédictions ce qui va entraîner à scanner plus d'échantillons et de faire des analyses chimiques pour l'amélioration des modèles de traitements.