



Procédé de configuration d'un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat de méthaniseur et utilisation de modèles pour l'estimation de la biodégradation d'un substrat

Cyrille Charnier, Eric Latrille, Julie Jimenez, Jérémie Miroux, Jean-Philippe Steyer, Michel Torrijos, Philippe Sousbie, Margaux Lemoine

► To cite this version:

Cyrille Charnier, Eric Latrille, Julie Jimenez, Jérémie Miroux, Jean-Philippe Steyer, et al.. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat de méthaniseur et utilisation de modèles pour l'estimation de la biodégradation d'un substrat. N° de brevet: FR3047562A1. 2016, 52 p. hal-02786650

HAL Id: hal-02786650

<https://hal.inrae.fr/hal-02786650>

Submitted on 5 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 047 562

②① N° d'enregistrement national : **16 51050**

⑤① Int Cl⁸ : **G 01 N 21/35** (2017.01), G 01 N 33/00, C 12 Q 1/02,
G 06 F 19/12, 19/26

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.02.16.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.08.17 Bulletin 17/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés : vision demandée le 12/09/16 bénéfi-
ciant de la date de dépôt du 10/02/16 de la demande
initiale n° 16 1651050.

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *BIOENTECH Société par actions sim-
plifiée — FR et INSTITUT NATIONAL RECHERCHE
AGRONOMIQUE — FR.*

⑦② Inventeur(s) : CHARNIER CYRILLE, LATRILLE
ERIC, JIMENEZ JULIE, MIROUX JEREMIE, STEYER
JEAN-PHILIPPE, TORRIJOS MICHEL, SOUSBIE PHI-
LIPPE et LEMOINE MARGAUX.

⑦③ Titulaire(s) : BIOENTECH Société par actions simpli-
fiée, INSTITUT NATIONAL RECHERCHE AGRONO-
MIQUE.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET GERMAIN & MAUREAU.

⑤④ **PROCEDE DE CONFIGURATION D'UN MODELE DE PREDICTION DES CARACTERISTIQUES D'UN
SUBSTRAT DE METHANISEUR ET UTILISATION DE MODELES POUR L'ESTIMATION DE LA
BIODEGRADATION D'UN SUBSTRAT.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de configuration d'un
modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat des-
tiné à être incorporé dans un méthaniseur pour être biodé-
gradé par digestion anaérobie qui met en oeuvre une
corrélation entre des données spectrales dans le proche in-
frarouge des caractéristiques expérimentales d'échantillons
de substrats. L'invention a aussi pour objet un procédé d'es-
timation des caractéristiques de la biodégradation d'un
substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur.

FR 3 047 562 - A1



La présente invention concerne un procédé de prédiction des caractéristiques d'un substrat d'un méthaniseur en vue de leur implémentation dans un modèle mathématique de digestion anaérobie dudit méthaniseur pour en prédire ses performances.

5 La digestion anaérobie présente un fort intérêt environnemental du fait de son efficacité dans la valorisation énergétique de différents types de substrats qui comprennent essentiellement des déchets de nature très variée. Elle est ainsi destinée, dans le futur, à jouer un rôle majeur dans la production d'énergies renouvelables.

10 En effet, au cours de la digestion anaérobie dans un méthaniseur, une partie de la matière organique du substrat est convertie en un biogaz riche en énergie qui comprend essentiellement du méthane (ci-après abrégé « CH₄ ») et du dioxyde de carbone (ci-après abrégé « CO₂ »).

Le méthane étant le gaz majoritairement produit au cours de la digestion anaérobie, dans la présente description de l'invention, les termes « méthaniseur » et « digesteur » sont employés de manière parfaitement équivalente.

Le substrat biodégradable au cours de la digestion anaérobie peut être de nature très variée. Il s'agit par exemple :

- des eaux usées industrielles, ainsi que des eaux usées urbaines ;
- 20 - des boues de station d'épuration ;
- des micro-algues ;
- des déchets municipaux solides qui se décomposent en différentes catégories :
 - les matières putrescibles telles que les déchets alimentaires et les herbes ;
 - les papiers, les cartons ;
- des déchets industriels, en particulier les matières grasses, les graisses et les huiles connus sous l'acronyme de « FOG » pour l'abréviation anglophone de « Fats, Oils, Greases » ;
- 30 - des déchets de l'agriculture tels que par exemple l'ensilage, le fumier, les résidus de céréales et le lactosérum.

La digestion anaérobie consiste en une multitude de réactions qui sont pour la plupart de nature biochimique.

Les étapes principales de la digestion anaérobie sont les suivantes :

- 35 - la 1^{ière} étape consiste en une désintégration de la matière organique particulière en des glucides, lipides et protéines ;

- la 2^{ème} étape consiste en une hydrolyse enzymatique de ces composés en des glucides à chaînes plus courtes, des acides gras à longues chaînes et des acides aminés. Les enzymes hydrolytiques sont secrétées par des microorganismes présents dans le liquide du substrat ou attachés aux particules que comprend le substrat ;
- la 3^{ème} étape consiste en une acidogénèse réalisée par les microorganismes présents dans le digesteur qui convertissent les composés solubles obtenus à l'issue de l'hydrolyse en des alcools et/ou des acides organiques tels que l'acétate, le propionate, le butyrate, le valérate ;
- la 4^{ème} étape consiste en une acétogénèse réalisée grâce aux microorganismes présents dans le digesteur qui transforment les composés obtenus à l'issue de l'acidogénèse en des acétates, dioxyde de carbone et dihydrogène ;
- la 5^{ème} étape consiste en une méthanogénèse réalisée grâce aux microorganismes présents dans le digesteur qui convertissent les composés obtenus à l'issue de l'acétogénèse (acétate, dioxyde de carbone et dihydrogène) en méthane.

La composition du biogaz obtenu à l'issue de la digestion anaérobie dans un méthaniseur dépend de différents facteurs que sont notamment :

- l'état d'oxydation du carbone dans le substrat ;
- le temps de séjour dans le digesteur ;
- les paramètres de réglages du digesteur. Par exemple, un digesteur continu favorise une faible teneur en dioxyde de carbone du fait que le liquide dans le méthaniseur va se charger en dioxyde de carbone dissous. De plus, la température du digesteur peut influencer les cinétiques et la solubilité des gaz produits au cours de la digestion anaérobie ;
- la quantité d'hydrogène dissous : de fortes concentrations en hydrogène dissous vont inhiber les étapes d'acidogénèse alors que l'hydrogène va être un composé nécessaire pour la méthanogénèse.

C'est pourquoi, en vue d'en améliorer ses performances, la digestion anaérobie fait l'objet d'intenses recherches sur différents sujets que sont notamment :

- les caractéristiques du digesteur ;
- la caractérisation des substrats ;

- le prétraitement du substrat pour améliorer la biodégradabilité du substrat et le rendement de biogaz ;
- les microorganismes du digesteur.

En parallèle à cela, des recherches ont également été entreprises pour
5 comprendre plus précisément les différents processus de la digestion anaérobie qui se produisent dans un digesteur et qui sont bien plus complexes que les étapes principales détaillées ci-dessus, et ce en vue d'optimiser la digestion anaérobie, à savoir d'augmenter le rendement de biogaz produit. Cette meilleure compréhension de la digestion anaérobie a consisté en le développement de modèles mathématiques
10 de digestion anaérobie qui permettent de simuler tout procédé de digestion anaérobie, autrement dit de prédire ce qui va se produire au sein du digesteur, afin d'en optimiser ses performances.

Parmi ces modèles mathématiques de digestion anaérobie, il existe le modèle « ADM1 » (à savoir l'acronyme anglophone pour « Anaerobic Digestion Model n°1 ») qui décrit les réactions se produisant au cours de la digestion anaérobie et en supposant que le mélange au sein du méthaniseur est parfait. Le modèle ADM1 a fait notamment l'objet de cette publication de 2002 : Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H. and Vavilin, V. (IWA Task Group on Modelling of Anaerobic Digestion Processes) (2002). Anaerobic
20 Digestion Model No. 1 (ADM1). IWA Publishing, London.

Le modèle ADM1 tient compte aussi bien des processus biochimiques que physicochimiques qui interviennent au cours de la digestion anaérobie.

Le modèle mathématique ADM1 a plusieurs variantes de modèles qui font toujours l'objet de recherches en vue de perfectionner ce modèle quant à la
25 justesse de l'estimation des caractéristiques de la digestion anaérobie qu'il peut fournir.

Ainsi, un des grands challenges de la digestion anaérobie consiste en la prédiction des performances du procédé de digestion anaérobie avant l'ajout du substrat dans le digesteur à l'aide de modèles mathématiques tels que par exemple le
30 modèle ADM1, et ce de préférence dans un laps de temps le plus court possible et en adéquation avec les contraintes opérationnelles des digesteurs.

De plus, pour les substrats solides, les étapes limitantes de la digestion anaérobie sont la désintégration et l'hydrolyse. Ces deux étapes sont expérimentalement difficiles à séparer. La séparation de ces étapes de désintégration
35 et d'hydrolyse est le plus souvent utilisée à des fins de modélisation. Ces étapes sont spécifiques au substrat et nécessitent donc pour chaque nouveau substrat de modifier

les paramètres de caractérisation du substrat qui sont implémentés dans un modèle mathématique de digestion anaérobie si l'on veut obtenir la prédiction la plus juste possible du fonctionnement du méthaniseur, autrement dit l'estimation la plus juste des caractéristiques de la biodégradation d'un substrat par digestion anaérobie dans ledit méthaniseur.

Ces caractéristiques d'un substrat sur la base desquels sont implémentés les modèles mathématiques de digestion anaérobie tels que le modèle ADM1 afin de décrire avec la plus grande justesse possible le procédé de digestion anaérobie peuvent être :

- 1) la teneur en lipides ;
- 2) la teneur en sucres ;
- 3) la teneur en protéines ;
- 4) la demande chimique en oxygène, ci-après abrégée avec l'acronyme « DCO » ;
- 5) la fraction de matière organique dégradable ;
- 6) le potentiel biochimique du méthane, ci-après abrégé « BMP », à savoir l'acronyme anglophone de « Biochemical Methane Potentiel » ;
- 7) la cinétique de dégradation de la matière organique du substrat, ci-après abrégée « cinétique de dégradation du substrat » ;
- 8) l'accessibilité du substrat.

Une fois le modèle mathématique de digestion anaérobie implémenté, il est possible de simuler tout scénario d'alimentation en substrat souhaité afin de choisir la recette d'alimentation optimale pour le digesteur. Il est fondamental de caractériser le substrat avec la plus grande justesse possible afin de pouvoir implémenter au mieux les modèles mathématiques de digestion anaérobie et d'obtenir une prédiction des performances du méthaniseur la plus juste possible.

Or, comme cela a été rappelé ci-dessus, les substrats utilisés dans des digesteurs sont souvent de nature très variée et complexe. Les déchets municipaux solides sont un exemple qui illustre parfaitement cette complexité. Non seulement leur composition est complexe, mais elle peut en outre évoluer au cours du temps selon leurs différents approvisionnements. Cette variabilité du substrat influe grandement sur les performances d'un digesteur et peut donc avoir un impact non négligeable sur sa rentabilité.

Il est ainsi essentiel de disposer de moyens prédictifs pour anticiper le comportement du digesteur face à une variation de la composition de la recette d'alimentation du digesteur.

5 C'est pourquoi, on cherche à caractériser les substrats avant de les introduire dans un digesteur afin d'améliorer la production de méthane en sélectionnant les substrats les plus productifs et en créant des mélanges de substrats adéquats. En effet, la fourniture à l'opérateur d'une estimation du gain obtenu selon le choix d'un substrat est un excellent atout pour l'élaboration de la recette d'alimentation pour optimiser le fonctionnement et la rentabilité du digesteur.

10 Aujourd'hui, des méthodes de laboratoire existent pour estimer les caractéristiques d'un substrat sur la base desquels peuvent être implémentés les modèles mathématiques de digestion anaérobie.

A cet égard, on peut citer les méthodes de laboratoire suivantes :

15 La teneur en lipides d'un substrat peut être déterminée par une extraction par solvant. La quantité de lipides extraits se mesure en quantifiant la masse de lipides récupérés dans le solvant après évaporation de ce dernier. Par exemple, le solvant peut être de l'heptane qui est évaporé sous flux d'azote. Le résidu est ensuite séché et la masse de celui-ci est pesée. Ainsi, on obtient une teneur en lipides du substrat qui est exprimée en gramme sec par gramme de matière sèche.

20 La teneur en glucides d'un substrat (autrement dit sa teneur en sucres) peut être déterminée avec une méthode colorimétrique. Par exemple, cette méthode peut consister à estimer la concentration en sucre d'un échantillon en équivalent glucose (ci-après abrégé « Glu »). Cette méthode est décrite sur une plage de linéarité de 0 à 100 mg Glu/L. L'étalonnage standard est réalisé avec du glucose. La méthode se base sur la formation de produits d'hydrolyse acide (acide sulfurique 95% g/g). Ces produits sont ensuite condensés avec du phénol en chromophores orange qui présente une absorption à 490 nm. L'intensité de coloration est proportionnelle à la concentration équivalente de glucose.

30 La teneur en protéines d'un substrat peut être déterminée en mesurant l'azote total selon la méthode de Kjeldhal avec hydrolyse acide. Le principe est une décomposition totale de la matière par hydrolyse acide. L'azote minéral qui en résulte est ensuite titré. Un ratio de conversion permet d'obtenir la teneur en protéines à partir de la teneur en azote ainsi déterminée expérimentalement.

35 La DCO est la quantité de dioxygène nécessaire pour oxyder de la matière organique. Elle est un indicateur de la quantité d'énergie dans le substrat. La détermination de la DCO peut être effectuée sur des phases solubles et totales en

utilisant un procédé de kits commerciaux correspondant à une mesure de densité optique proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la matière organique introduite dans le kit suite à la loi de Beer-Lambert. La mesure de la DCO représente l'ensemble des matières organiques oxydables. La réaction d'oxydation est effectuée par le dichromate de potassium dans des conditions acides, à 150°C pendant 2 heures. L'oxydation de la matière produit des ions Cr^{3+} de coloration verte. La mesure des concentrations est réalisée avec un spectrophotomètre.

La biodégradabilité est définie comme le rapport entre la quantité maximale de méthane potentiellement produite par la digestion d'un substrat (à savoir le BMP) et la production réelle de méthane, soit $\text{BMP}/(\text{DCO} \times 350)$, le BMP étant exprimé en mL CH_4/g de matière sèche et la DCO est exprimée en g de dioxygène par g de matière sèche.

Le BMP correspond à la quantité maximale de méthane potentiellement produite par la digestion anaérobie d'un substrat dans des conditions optimales. La détermination du BMP est réalisée à partir d'une expérimentation biologique de dégradation du substrat en condition anaérobie consistant en le relevé de la production de méthane. Cette expérimentation dure généralement environ un mois.

Le BMP d'un substrat peut être déterminé selon une analyse de laboratoire telle que décrite par exemple dans la publication de Garcia-Gen, S. et al, Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. Waste Management. (2014) doi : 10.1016/j.wasman. 2014.10.012.

A des fins de modélisation, le paramètre de cinétique de dégradation est estimé en minimisant l'erreur sur la production de méthane entre une expérience de digestion anaérobie et un modèle, par exemple un modèle ADM1. Cette expérience peut être réalisée dans un réacteur de 6 litres de volume effectif. Ce réacteur est inoculé avec des boues issues d'un digesteur industriel. Il est alimenté pendant 6 à 8 semaines à raison de 1 g de matière volatile par semaine. Le réacteur est suivi par sa production en biogaz. La cinétique de dégradation est déterminée sur le dernier batch considéré comme le plus représentatif car la biomasse est adaptée au substrat. Sur celui-ci est aussi estimé le BMP.

L'accessibilité du substrat peut être analysée par extraction chimique suivant un protocole de fractionnement parfaitement connu de l'homme du métier. Un exemple de mise en œuvre d'un tel protocole est détaillé dans la publication de Jimenez, J. et al, A new organic matter fractionation methodology for organic wastes: bioaccessibility and complexity characterization for treatment optimization, Bioresour.

Technol. (2015), doi :10.1016/j.biortech. 2015.07.037. Des solvants de plus en plus forts sont utilisés sur la matière organique, à titre d'exemple :

- 5 - les matières extraites lors de l'extraction avec un solvant contenant un mélange de soude à une concentration de 0,01 mol/L et de chlorure de sodium de 0,4 g/L sont dites « facilement accessibles » (ci-après abrégé « REOM »),
- les matières extraites lors de l'extraction avec un solvant contenant un mélange de soude à une concentration de 0,1 mol/L sont dites « moyennement accessibles » (ci-après abrégé « MEOM »),
- 10 - les matières extraites lors de l'extraction avec un solvant contenant de l'acide sulfurique concentré à 72% en volume sont dites « difficilement accessibles (ci-après abrégé « SEOM »),
- les matières restantes après ces extraction sont dites « non extractibles » (ci-après abrégé « NEOM »).

15 Ainsi, à l'issue de ce protocole de fractionnement, on dispose des trois fractions contenant donc les matières extraites suivantes : REOM, MEOM, SEOM et des trois culots suivants : 1^{ier} culot de MEOM, SEOM et NEOM ; 2^{ième} culot de SEOM et NEOM et 3^{ième} culot de NEOM.

20 Toutefois, ces méthodes de laboratoire présentent les inconvénients d'être onéreuses et surtout très longues. Leur durée est parfois comprise entre 1 et 2 mois. Elles sont, par conséquent, peu adaptées à la gestion de l'approvisionnement en substrats des méthaniseurs. En effet, dans le domaine de la digestion anaérobie, on minimise les durées de stockage du substrat, car tout l'intérêt de ce procédé réside dans l'élimination de déchets en produisant les meilleurs rendements de biogaz. Le stockage du substrat durant le temps de l'analyse laboratoire d'un échantillon de ce substrat limiterait alors l'intérêt de la digestion anaérobie.

25 Ainsi, la détermination des caractéristiques d'un substrat avec les méthodes de laboratoire n'est pas appropriée pour le domaine technique des méthaniseurs.

30 La publication de Lesteur, M. et al. First step towards a fast analytical method for the determination of biochemical methane potential of solids wastes by near infrared spectroscopy. Bioresour. Technol. (2010), doi :10.1016/j.biortech. 2010.10.44 décrit une méthode qui utilise la spectroscopie proche infra-rouge (ci-après abrégé « NIR » qui est l'acronyme anglophone de « near infrared ») pour prédire le BMP d'un substrat constitué de déchets solides municipaux. Cette méthode

35

permettrait de s'affranchir de la méthode de laboratoire utilisée pour la détermination du BMP d'un substrat.

Cependant, la seule prédiction du BMP d'un substrat destiné à être biodégradé dans un méthaniseur ne permet pas de caractériser de manière satisfaisante et utile pour l'opérateur ce substrat avant sa biodégradation par digestion anaérobie. En effet, le BMP ne rend pas compte des interactions entre les substrats dans un processus de co-digestion. De plus, un méthaniseur est lié à des conditions opératoires telles que le temps de séjour (à savoir le temps moyen qu'une particule passe dans le digesteur). Par conséquent, la simple connaissance du BMP d'un substrat avant son incorporation dans un méthaniseur ne permet pas de prédire la production de méthane qui aura lieu dans ledit méthaniseur, car ce paramètre n'est relié à aucune donnée cinétique. Par exemple, si le temps nécessaire pour atteindre la valeur du BMP est de 50 jours alors que le temps de séjour est de 25 jours, le BMP ne pourra jamais être atteint dans le digesteur sans que l'opérateur ne puisse diagnostiquer l'origine du problème qui pourrait être due à l'agitation du méthaniseur, à la présence d'inhibiteurs ou encore à un temps de digestion trop court.

La présente invention se propose de surmonter les inconvénients tels que détaillés ci-dessus quant aux difficultés liées à la caractérisation du substrat avant son incorporation dans un méthaniseur en proposant un nouveau modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat parfaitement performant.

L'invention a ainsi pour premier objet un procédé de configuration d'un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat destiné à être incorporé dans un méthaniseur pour être biodégradé par digestion anaérobie, ledit procédé comprend au moins les étapes suivantes :

- a) on dispose d'un ensemble d'échantillons de substrats d'un méthaniseur ;
- b) on soumet ledit ensemble d'échantillons de substrats à une analyse de spectroscopie dans le NIR de manière à acquérir des données spectrales de chaque échantillon de substrat ;
- c) on réalise des analyses de laboratoire déterminées sur chaque échantillon de substrat de manière à obtenir pour chaque échantillon de substrat au moins les caractéristiques expérimentales suivantes :
 - le BMP dudit échantillon de substrat,
 - le temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP de l'échantillon de substrat ;
- d) on corrèle les données spectrales de l'étape b) avec les caractéristiques expérimentales obtenues à l'étape c) de manière à établir un modèle configuré

pour prédire des caractéristiques d'un substrat destiné à être incorporé dans un méthaniseur à partir des données spectrales d'un échantillon de ce substrat.

Les caractéristiques du substrat qui sont prédites avec le modèle établi selon le procédé selon l'invention sont donc au moins :

- le BMP dudit substrat,
- le temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP de l'échantillon de substrat.

Au cours de l'étape d) du procédé selon l'invention, il est établi pour chaque caractéristique de substrat une corrélation entre les caractéristiques expérimentales de tous les échantillons de substrats qui sont associées à cette caractéristique de substrat et les données spectrales de tous les échantillons de substrat. En d'autres termes, le modèle de prédiction obtenu à l'issue de l'étape d) a été établi sur la base de toutes les corrélations qui ont été déterminées entre les caractéristiques expérimentales de chaque caractéristique du substrat et les données spectrales. Cela confère au modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat configuré avec le procédé selon l'invention une très bonne fiabilité et justesse.

De manière avantageuse, le substrat se présente sous forme solide.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le substrat se présente sous forme particulière, de préférence des particules de taille comprise entre 10 μm et 20 mm, encore plus préférentiellement entre 10 μm et 4 mm.

Le substrat peut être choisi parmi :

- les eaux usées industrielles, les eaux usées urbaines ;
- les boues de stations d'épuration ;
- les micro-algues ;
- les déchets municipaux, notamment les déchets alimentaires ;
- les déchets industriels ;
- les déchets de l'agriculture ;

pris seuls ou en mélanges.

A l'étape a) du procédé selon l'invention, on peut augmenter le nombre d'échantillons de substrats dont on dispose en réalisant des mélanges d'échantillons de substrats entre eux de manière à obtenir des échantillons de substrats supplémentaires. En effet, plus le modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat obtenu avec le procédé selon l'invention aura été configuré avec un nombre élevé d'échantillons de substrats, meilleur sera sa justesse. En d'autres termes, il peut être avantageux si l'on dispose de peu d'échantillons de substrats d'en augmenter leur

nombre par des mélanges entre eux de manière à ce que le modèle de prédiction soit établi à partir d'un nombre d'échantillons de substrats satisfaisant pour établir les corrélations les plus justes entre des données spectrales et des caractéristiques expérimentales desdits échantillons de substrats.

5 Si l'on crée des échantillons de substrats supplémentaires en effectuant des mélanges, il n'est pas nécessaire d'effectuer toutes les analyses de laboratoire de ces échantillons supplémentaires car certaines de leurs caractéristiques expérimentales peuvent être déduites des caractéristiques expérimentales des échantillons de substrats utilisés pour ces mélanges en tenant compte de leurs
10 proportions. Par contre, il est nécessaire d'effectuer les analyses de spectroscopie de chacun de ces échantillons de substrats supplémentaires car leurs données spectrales ne peuvent pas être déduites de celles des échantillons de substrats dont ils sont issus.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les analyses de spectroscopie
15 NIR sont réalisées sur chacun des échantillons de substrats qui ont été au préalable broyés de manière à obtenir une poudre de ces échantillons de substrat. De manière encore plus avantageuse, les échantillons de substrats ont été lyophilisés, puis broyés. Préférentiellement, le diamètre de particule à l'issue du broyage est inférieur à 1 mm.

Bien entendu, l'homme du métier maîtrise les techniques de
20 spectroscopie NIR et saura comment mettre en forme de manière appropriée les échantillons de substrats pour en acquérir leurs données spectrales. Par exemple, il saura parfaitement mettre en œuvre les étapes de lyophilisation et de broyage.

De manière avantageuse, chaque analyse de spectroscopie NIR est répétée trois fois, chacune étant scannée indépendamment afin d'obtenir trois
25 répétitions spectrales par échantillon de substrat pour pallier les potentiels problèmes d'homogénéité dudit échantillon. Dans un mode de réalisation de l'invention, chaque spectre NIR est lui-même la moyenne de 100 balayages afin de réduire le bruit. Le temps requis pour obtenir 100 balayages est d'environ 2 minutes. Les analyses par spectroscopie NIR présentent l'avantage d'être très rapides.

30 Dans un mode de réalisation de l'invention, on traite avec au moins une méthode chimiométrique les données spectrales de l'étape b) de manière à obtenir des données spectrales traitées de chaque échantillon de substrat qu'on corrèle à l'étape d) avec les caractéristiques expérimentales obtenues à l'étape c) de chaque échantillon de substrat.

35 Parmi les méthodes chimiométriques envisageables dans le cadre de la présente invention, on peut citer :

- le regroupement des trois répétitions pour chaque spectre en un spectre représentant la moyenne des trois spectres ;
- la transformation de la réflectance en absorbance: $\text{Absorbance} = \log(1/\text{réflectance})$;
- 5 - la normalisation de variable aléatoire normale, ci-après abrégée normalisation « SNV » qui correspond à l'acronyme de sa dénomination anglophone « Standard Normal Variate » ;
- l'algorithme de Savitzky–Golay ;
- le detrending, à savoir la suppression de la ligne de base.

10 Le traitement des données spectrales par des méthodes chimiométriques est parfaitement à la portée de l'homme du métier. De plus, des outils informatiques pour traiter les spectres NIR sont à la disposition de l'homme du métier. On peut citer par exemple la boîte à outils FACT sous Scilab® 5.5.0

15 Au cours de l'étape c), la détermination expérimentale du BMP de chaque échantillon de substrat est parfaitement à la portée de l'homme du métier. Un exemple d'analyse de laboratoire pour déterminer le BMP d'un échantillon de substrat est décrit dans la publication de Garcia-Gen, S. et al, Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. Waste Management. (2014) doi : 10.1016/j.wasman. 2014.10.012.

20 La caractéristique expérimentale du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP de l'échantillon de substrat peut consister en n valeurs de temps nécessaires pour la production de respectivement n pourcentages du BMP, n étant un nombre entier avantageusement compris entre 1 et 100, plus avantageusement entre 5 et 19.

25 Par exemple, dans un mode de réalisation de l'invention, la caractéristique expérimentale du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP de l'échantillon de substrat consiste en les 19 valeurs de temps nécessaires pour la production de respectivement 5% ; 10% ; 15% ; 20% ; 25% ; 30% ; 35% ; 40% ; 45% ; 50% ; 55% ; 60% ; 65% ; 70% ; 75% ; 80% ; 85% ; 30 90% et 95% du BMP de l'échantillon de substrat. Le temps correspondant à la production de 100% du BMP n'est pas avantageux à prendre en compte, car il dépend essentiellement du temps d'expérimentation et n'est donc pas spécifique du substrat.

 Au cours de l'étape c), on peut en outre obtenir pour chaque échantillon de substrat au moins l'une des caractéristiques expérimentales suivantes :

- 35 - la composition biochimique de l'échantillon de substrat ;
- la DCO de l'échantillon de substrat ;

- la biodégradabilité de l'échantillon de substrat.

De manière avantageuse, la composition biochimique de l'échantillon de substrat comprend au moins l'une des teneurs suivantes :

- la teneur en glucides de l'échantillon de substrat ;
- 5 - la teneur en lipides de l'échantillon de substrat ;
- la teneur en azote de l'échantillon de substrat.

Les exemples d'analyses de laboratoire qui ont été détaillés ci-dessus peuvent être mises en œuvre au cours de l'étape c) pour déterminer les caractéristiques expérimentales de chaque échantillon de substrat. Bien entendu,
10 d'autres analyses de laboratoire qui sont à la portée de l'homme du métier peuvent également être réalisées pour déterminer les caractéristiques expérimentales des échantillons de substrats.

A l'étape d) au cours de laquelle on établit les corrélations entre les données spectrales et les caractéristiques expérimentales pour chaque caractéristique
15 du substrat, il peut être avantageux de séparer l'ensemble des échantillons de substrats en :

- un 1^{ier} lot d'échantillons de substrats qui est utilisé pour établir des corrélations entre les données spectrales et les caractéristiques expérimentales pour chaque caractéristique de substrat, le 1^{ier} lot est
20 dit « lot d'apprentissage » ;
- un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats qui est utilisé pour valider les corrélations établies avec le 1^{ier} lot pour toutes les caractéristiques de substrat, le 2^{ième} lot est dit « lot de validation ».

De cette manière, on réalise une validation des corrélations pour chaque
25 caractéristique de substrat.

De manière préférée, on corrèle les données spectrales de l'étape b) avec les caractéristiques expérimentales obtenues à l'étape c) avec au moins un traitement mathématique.

De manière tout à fait préférée, ledit traitement mathématique consiste
30 en une régression des moindres carrés partiels (ci-après abrégé « PLS »).

La régression PLS est un traitement mathématique particulièrement approprié car elle maximise la covariance entre deux ensembles de données en recherchant les combinaisons linéaires des variables à partir de ses deux ensembles. Ces combinaisons linéaires sont appelées variables latentes. Les vecteurs de
35 pondération qui sont utilisés pour calculer les combinaisons linéaires sont appelés vecteurs propres. Les variables latentes et les vecteurs propres viennent par paires.

Les composantes de la régression PLS (à savoir des variables latentes) sont des combinaisons linéaires des variables initiales. Toutefois, les coefficients qui définissent ces composantes ne sont pas linéaires comme ils sont résolus par des régressions locales successives sur les variables latentes.

5 Par exemple, le traitement de régression PLS est réalisé avec la boîte à outils FACT sous Scilab® 5.5.0.

 Le traitement de régression PLS est réalisé de manière indépendante pour chaque caractéristique du substrat. Cela signifie que le traitement de régression PLS utilisé pour une 1^{ière} caractéristique du substrat est indépendant, et donc
10 susceptible d'être différent, de celui utilisé pour une 2^{ième} caractéristique du substrat.

 Avantageusement, lors du traitement mathématique avec une régression PLS, pour chaque caractéristique du substrat, on réalise une validation croisée dont le résultat fournit des indicateurs sur la précision de la corrélation entre les données spectrales et les caractéristiques expérimentales associées à ladite caractéristique de
15 substrat.

 Dans le mode de réalisation de l'invention dans lequel on a séparé les échantillons de substrats en un 1^{ier} lot d'apprentissage et un 2^{ième} lot de validation et l'on effectue les corrélations avec une régression PLS, les corrélations établies avec le 1^{ier} lot d'apprentissage sont validées si les corrélations établies sur le 1^{ier} lot en
20 conservant le même nombre de variables latentes et les mêmes paramètres de régression PLS fournissent sur le 2^{ième} lot de validation des résultats satisfaisants. Par résultats satisfaisants, on entend une faible différence entre, d'une part, les valeurs prédites en utilisant le modèle PLS calibré sur le 1^{ier} lot d'apprentissage et les spectres du 2^{ième} lot de validation et d'autre part, les valeurs expérimentales de l'étape b) du
25 2^{ième} lot de validation.

 La présente invention concerne également l'estimation des performances de la biodégradation d'un substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur, cette estimation étant notamment réalisée avec un modèle de prédiction des caractéristiques du substrat, et ce afin que l'opérateur puisse disposer d'informations
30 sur ce qui va se produire dans le méthaniseur préalablement à l'incorporation du substrat. Les informations ainsi recueillies avant la mise en œuvre de la biodégradation du substrat dans le méthaniseur sont établies en fonction des caractéristiques du substrat.

 La présente invention a ainsi pour objet un procédé d'estimation d'au
35 moins une des caractéristiques de la biodégradation d'un substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur qui comprend au moins les étapes suivantes :

- 5 a) à partir de données spectrales d'un échantillon du substrat, on prédit avec au moins un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat destiné à être incorporé dans un méthaniseur pour être biodégradé par digestion anaérobie au moins les caractéristiques de ce substrat suivantes :
- le BMP dudit substrat,
 - le temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP du substrat ;
- 10 b) on implémente au moins un modèle mathématique de digestion anaérobie sur la base des caractéristiques du substrat prédites à l'étape a) de façon à déterminer une estimation d'au moins une des caractéristiques de la biodégradation dudit substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur.

Les caractéristiques de la biodégradation d'un substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur peuvent être choisies parmi :

- 15
- la production cumulée de méthane en fonction du temps par le méthaniseur ;
 - la composition du biogaz produit ;
 - la concentration en produits intermédiaires et en inhibiteurs ;
 - le pourcentage de DCO de substrat biodegradé.

20 Le substrat peut être choisi parmi ceux qui ont déjà été décrits ci-dessus, à savoir :

- les eaux usées industrielles, ainsi que les eaux usées urbaines ;
- les boues de stations d'épuration ;
- les micro-algues ;
- 25 - les déchets municipaux dont notamment les déchets alimentaires ;
- les déchets industriels ;
- les déchets de l'agriculture,

pris seuls ou en mélanges.

30 Le procédé d'estimation des caractéristiques de la biodégradation d'un substrat selon l'invention présente ainsi l'avantage qu'à partir d'une seule analyse de spectroscopie NIR d'un échantillon de substrat et en ayant recours à un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat, l'opérateur peut sur la base de ces caractéristiques du substrat implémenter un modèle de digestion anaérobie et ainsi déterminer une estimation des caractéristiques de la digestion anaérobie pour

35 anticiper les performances de son méthaniseur.

Le procédé d'estimation des caractéristiques de la biodégradation d'un substrat selon l'invention est rapide et aisé à mettre en oeuvre, car il s'affranchit de

toute analyse de laboratoire et les données spectrales par spectroscopie NIR sur un échantillon de substrat sec sont facilement et rapidement obtenables (en environ 2 minutes).

De plus, le procédé d'estimation des caractéristiques de la
5 biodégradation d'un substrat selon l'invention présente une excellente justesse du fait de la très bonne fiabilité des prédictions des caractéristiques du substrat qui sont fournies par un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat à partir des données spectrales dudit substrat.

Ainsi, grâce au procédé de simulation selon l'invention, les performances
10 d'un digesteur anaérobie en fonction des alimentations en substrats peuvent être estimées afin que l'opérateur ait la possibilité d'aisément optimiser les recettes d'alimentation de son méthaniseur, et ce dans un laps de temps et à un coût très faibles qui correspondent aux exigences du domaine technique des unités de méthanisation. En effet, l'opérateur peut disposer de manière quasi instantanée d'une
15 estimation des caractéristiques de la biodégradation par la digestion anaérobie du substrat qu'il compte incorporer dans le méthaniseur, et ce donc sans avoir à stocker ledit substrat le temps de l'obtention de cette estimation. On comprend ainsi tout l'intérêt du procédé d'estimation des caractéristiques de la biodégradation d'un substrat selon la présente invention.

20 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat destiné à être incorporé dans un méthaniseur pour être biodégradé par digestion anaérobie a été établi avec le procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon l'invention qui a été décrit ci-dessus.

25 Comme expliqué ci-dessus, le modèle de configuration de prédiction des caractéristiques d'un substrat obtenu qui a donc été établi sur la base de corrélations entre des données spectrales et différentes caractéristiques expérimentales d'échantillons de substrat déterminées par des analyses de laboratoire présente une très bonne fiabilité et justesse qui confère ainsi au procédé d'estimation des
30 caractéristiques de la biodégradation d'un substrat selon l'invention d'excellentes performances pour estimer ce qui va se produire au cours de la digestion anaérobie avec un substrat donné. Le procédé d'estimation selon l'invention procure une estimation des caractéristiques de la biodégradation d'un substrat dans un méthaniseur qui tient dûment compte des caractéristiques de ce substrat.

35 Dans un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend une étape supplémentaire de traitement des données spectrales de l'échantillon du

substrat avec au moins une méthode chimiométrique, de préférence une méthode chimiométrique parmi celles décrites ci-dessus. Sur la base de ces données spectrales traitées ainsi obtenues, on prédit à l'étape a) les caractéristiques du substrat.

De manière avantageuse, le procédé d'estimation selon l'invention est mis en œuvre par une unité de traitement informatique.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le procédé d'estimation selon l'invention comprend en outre une étape de réception des données spectrales d'un échantillon dudit substrat en provenance d'un système d'analyse de spectroscopie dans le NIR.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le procédé d'estimation selon l'invention comprend en outre une étape d'acquisition de données spectrales d'un échantillon dudit substrat.

Dans un mode de réalisation de l'invention, à l'étape b), le modèle mathématique de digestion anaérobie est un modèle ADM1 ou l'une des variantes du modèle ADM1. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, il peut s'agir du modèle mathématique de digestion anaérobie tel que décrit par exemple dans la publication Bernard, O. et al, Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process, Biotechnology and Bioengineering, (2001), doi : 10.1002/bit.10036. Ces modèles mathématiques de digestion anaérobie sont parfaitement connus de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation de l'invention, à l'étape b), le modèle mathématique de digestion anaérobie est en outre implémenté sur la base d'au moins un paramètre de fonctionnement du méthaniseur. Les paramètres de fonctionnement du méthaniseur peuvent être choisis parmi :

- les microorganismes ;
- le pH ;
- la température ;
- le volume de liquide du méthaniseur ;
- le volume du ciel gazeux du méthaniseur ;
- le temps de séjour dans le méthaniseur ;
- les paramètres d'agitation du méthaniseur ;
- la teneur en matière sèche ;
- le débit de biogaz ;
- la composition du biogaz ;
- la concentration en acides gras volatils ;
- la concentration en inhibiteurs tels que l'ammoniaque.

Parmi ces paramètres de fonctionnement listés ci-dessus, certains peuvent être des paramètres de fonctionnement choisis par l'opérateur (autrement dit des paramètres de fonctionnement fixés par l'opérateur), d'autres peuvent être des paramètres qui découlent des choix de l'opérateur sur d'autres paramètres de fonctionnement et des caractéristiques du substrat biodégradable (autrement dit de la
5 recette d'alimentation du méthaniseur).

De plus, certains de ces paramètres de fonctionnement peuvent évoluer au cours du temps. Ainsi, dans un mode de réalisation de l'invention, à l'étape b), le modèle mathématique de digestion anaérobie est implémenté en temps réel.
10 Autrement dit, dans ce mode de réalisation de l'invention, le modèle mathématique de digestion anaérobie est en outre implémenté sur la base d'au moins un paramètre de fonctionnement du méthaniseur mesuré en temps réel au cours de la digestion anaérobie.

Ce mode de réalisation de l'invention est particulièrement avantageux car l'estimation des caractéristiques de la biodégradation du substrat par digestion anaérobie dans ledit méthaniseur est établie non seulement sur la base des caractéristiques dudit substrat, mais également sur la base de paramètres de fonctionnement du méthaniseur qui peuvent être notamment des paramètres de fonctionnement du méthaniseur mesurés en temps réel au cours de la digestion
15 anaérobie.
20

A titre d'exemple, une telle implémentation d'un modèle mathématique de digestion anérobie est réalisée par le logiciel MeMo[®] commercialisé par la société BioEnTech.

Ainsi avec ces différents modes de réalisation du procédé d'estimation selon l'invention, et notamment lorsque le procédé d'estimation est mis en œuvre par une unité de traitement informatique, les différentes situations peuvent être envisagées :

- 1^{ière} situation : L'opérateur du méthaniseur ne dispose pas d'un dispositif d'acquisition de données spectrales dans le NIR de son substrat, ni de logiciel pour implémenter en temps réel un modèle mathématique de digestion anaérobie tel
30 que le logiciel MeMo[®] :

L'opérateur transmet un échantillon de son substrat à un laboratoire qui envoie les données spectrales de ce substrat qu'il aura acquises sur un serveur dédié. En retour, l'opérateur reçoit un accès lui permettant d'obtenir une estimation des caractéristiques de la biodégradation du substrat obtenue à partir d'un modèle
35

mathématique de digestion anaérobie qui ne tient pas compte des paramètres de fonctionnement du méthaniseur en temps réel.

- 2^{ème} situation : L'opérateur du méthaniseur dispose d'un dispositif d'acquisition de données spectrales dans le NIR d'un échantillon de son substrat mais pas de logiciel pour implémenter en temps réel un modèle mathématique de digestion anaérobie tel que le logiciel MeMo[®] :

L'opérateur acquiert des données spectrales d'un échantillon de son substrat, puis les envoie sur un serveur dédié. En retour, l'opérateur reçoit un accès lui permettant d'obtenir une estimation des caractéristiques de la biodégradation du substrat obtenue à partir d'un modèle mathématique de digestion anaérobie qui ne tient pas compte des paramètres de fonctionnement du méthaniseur en temps réel.

- 3^{ème} situation : L'opérateur du méthaniseur ne dispose pas d'un dispositif d'acquisition de données spectrales dans le NIR d'un échantillon de son substrat mais il dispose d'un logiciel pour implémenter en temps réel un modèle mathématique de digestion anaérobie tel que le logiciel MeMo[®] :

L'opérateur transmet un échantillon de son substrat à un laboratoire qui envoie les données spectrales de ce substrat qu'il aura acquises sur un serveur dédié (par exemple l'interface MeMo[®]). Ces données spectrales sont intégrées au logiciel de manière à obtenir une estimation des caractéristiques de la biodégradation du substrat qui est établie en tenant également compte des paramètres de fonctionnement du méthaniseur en temps réel.

- 4^{ème} situation : L'opérateur du méthaniseur dispose d'un dispositif d'acquisition de données spectrales dans le NIR d'un échantillon de son substrat et d'un logiciel pour implémenter en temps réel un modèle mathématique de digestion anaérobie tel que le logiciel MeMo[®] :

L'opérateur acquiert des données spectrales de son substrat qu'il envoie sur un serveur dédié (par exemple l'interface MeMo[®]). Ces données spectrales sont intégrées au logiciel et permettent d'obtenir une estimation des caractéristiques de la biodégradation du substrat qui est obtenue à partir d'un modèle mathématique de digestion anaérobie tenant compte des paramètres de fonctionnement du méthaniseur en temps réel.

L'étape souvent limitante est l'acheminement de l'échantillon à un laboratoire disposant d'un dispositif d'acquisition de données spectrales dans le NIR,

ainsi que le temps de séchage de l'échantillon s'il n'est pas sec. Si l'opérateur souhaite analyser le plus rapidement possible ses substrats il est donc dans son intérêt de pouvoir disposer d'un dispositif d'acquisition de données spectrales dans le NIR à proximité.

5 Le procédé d'estimation selon l'invention peut comprendre une étape préalable au cours de laquelle on réalise un fractionnement chimique séquentiel du substrat. On obtient une pluralité de fractions de ce substrat. Le procédé d'estimation selon l'invention est alors mis en œuvre à partir des données spectrales des échantillons de l'ensemble de ces fractions du substrat. En d'autres termes, dans ce
10 mode de réalisation de l'invention, l'échantillon de substrat comprend les échantillons de substrats de chacune des fractions dudit substrat.

Par exemple, le substrat peut être fractionné en les 4 fractions suivantes :

- une fraction facilement extractible dite « fraction Xrc » ;
- une fraction modérément extractible «fraction Xmc » ;
- 15 - une fraction lentement extractible dite « fraction Xsc » ;
- une fraction non extractible dite « fraction Xne ».

Le fractionnement chimique séquentiel du substrat présente l'avantage d'améliorer la justesse de l'estimation des caractéristiques de la biodégradation dudit substrat par digestion anaérobie par comparaison à l'estimation qui aurait été
20 obtenue en l'absence de ce fractionnement chimique séquentiel.

Si le substrat est fractionné chimiquement dans une étape préalable, cela peut allonger la durée du procédé d'estimation selon l'invention, mais en tous les cas dans une moindre mesure que si des analyses de laboratoire avaient été mises en œuvre pour estimer les caractéristiques d'un substrat qui, rappelons-le, peuvent
25 s'étaler sur plusieurs mois. En effet, la réalisation des fractionnements chimiques nécessite généralement quelques jours (environ au moins 4 jours).

Sans fractionnement chimique du substrat, l'obtention de l'estimation des caractéristiques de la biodégradation du substrat sec est quasi immédiate. Elle va dépendre essentiellement du temps d'acquisition des données spectrales du substrat.
30 Ce temps d'acquisition est d'environ 2 minutes.

Ainsi, selon ses contraintes, dont notamment la durée de disponibilité du substrat (par exemple cette durée peut être liée aux impératifs de stockage du substrat) et selon le degré de justesse de l'estimation des caractéristiques de la biodégradation du substrat qu'il souhaite obtenir, l'opérateur pourra décider de
35 réaliser ou non un fractionnement chimique séquentiel sur le substrat qu'il a l'intention d'incorporer dans un méthaniseur.

A l'étape a), les caractéristiques du substrat qui sont prédites peuvent être en outre au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- la composition biochimique du substrat ;
- la DCO du substrat ;
- 5 - la biodégradabilité du substrat.

La composition biochimique du substrat peut comprendre au moins l'une des teneurs suivantes :

- la teneur en glucides du substrat ;
- la teneur en lipides du substrat ;
- 10 - la teneur en azote du substrat.

Le procédé d'estimation selon l'invention peut comprendre une étape supplémentaire de conversion d'au moins une des caractéristiques du substrat qui ont été prédites à l'étape a). Le modèle mathématique de digestion anaérobie est alors implémenté sur la base des caractéristiques du substrat qui, le cas échéant, auront été

15 converties.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape de conversion peut être réalisée de la manière suivante :

- à partir de la valeur du BMP du substrat, ainsi que des valeurs des temps nécessaires pour la production de méthane qui sont exprimées en pourcentage de BMP du substrat qui ont été prédites à l'étape a), on établit une courbe de la quantité cumulée de méthane produit en fonction du temps, ladite courbe est dite « courbe prédite » ;
- 20 - on implémente un modèle mathématique de digestion anaérobie sur la base de toutes les autres caractéristiques du substrat de manière à déterminer une caractéristique de cinétique de désintégration dudit substrat pour laquelle on obtient à partir de ce modèle mathématique de digestion anaérobie une courbe de la quantité cumulée de méthane produit en fonction du temps présentant un écart minimal avec la courbe dite « courbe prédite ».
- 25

30 A l'étape b) du procédé d'estimation selon l'invention, le modèle mathématique de digestion anaérobie est alors notamment implémenté sur la base de cette caractéristique de cinétique de désintégration du substrat.

A l'étape b) du procédé d'estimation selon l'invention, le modèle mathématique de digestion anaérobie peut être implémenté sur la base du BMP, de la biodégradabilité, de la teneur en glucides, ainsi que de la DCO qui auront été prédits à

35 l'étape a), et ce sans étape de conversion de ces caractéristiques du substrat.

Cependant, en ce qui concerne la DCO, si le substrat a été fractionné par fractionnement séquentiel chimique en une pluralité de fractions, alors le modèle mathématique de digestion anaérobie pourra être implémenté sur la base de la DCO prédite de chacune des fractions du substrat.

5 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape de conversion peut être réalisée en multipliant la masse de lipides prédite du substrat par la DCO théorique d'un lipide prise à 2,87 gO₂/g de matière sèche, comme cela est expliqué dans la publication de Batstone et al. datant de 2002 qui a été mentionnée ci-dessus.

10 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape de conversion peut être réalisée en multipliant la teneur en azote prédite du substrat par 6,25. Ce ratio est communément utilisé en agro-alimentaire.

Si le substrat n'a pas été fractionné chimiquement, il se compose d'une seule fraction dite « fraction Xc », alors à l'étape b), le modèle mathématique de digestion anaérobie est implémenté sur la base des caractéristiques suivantes du substrat :

- la cinétique de désintégration ;
- la biodégradabilité ;
- la teneur en protéines ;
- la teneur en glucides ; et
- 20 - la teneur en lipides.

Si le substrat a été fractionné chimiquement en une pluralité de fractions, alors à l'étape b), le modèle mathématique de digestion anaérobie est implémenté sur la base des caractéristiques suivantes du substrat :

- le pourcentage de DCO correspondant à chaque fraction ;
- 25 - la cinétique de désintégration de chaque fraction ;
- la biodégradabilité de chaque fraction ;
- la teneur en protéines de chaque fraction ;
- la teneur en glucides de chaque fraction ; et
- la teneur en lipides de chaque fraction.

30 L'invention sera bien comprise à l'aide de la description détaillée qui suit, en référence au dessin schématique annexé représentant des résultats expérimentaux liés à l'invention.

La figure 1 est un graphe représentant :

- les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la DCO qui a été
- 35 réalisée sur la base d'un 1^{ier} lot d'échantillons de substrats ;

- les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la DCO avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 2 est un graphe représentant :

- 5 - les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la biodégradabilité qui a été réalisée sur la base d'un 1^{ier} lot d'échantillons de substrats ;
- les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la biodégradabilité avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 3 est un graphe représentant :

- les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la teneur en glucides qui a été réalisée sur la base d'un 1^{ier} lot d'échantillons de substrats ;
- les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la teneur en glucides avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 4 est un graphe représentant :

- les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la teneur en azote qui a été réalisée sur la base d'un 1^{ier} lot d'échantillons de substrats ;
- 20 - les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la teneur en azote avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 5 est un graphe représentant :

- les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la teneur en lipides qui a été réalisée sur la base d'un 1^{ier} lot d'échantillons de substrats ;
- 25 - les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la teneur en lipides avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 6 est un graphe représentant :

- 30 - les résultats de la validation croisée pour la caractéristique du BMP qui a été réalisée sur la base d'un 1^{ier} lot d'échantillons de substrats ;
- les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique du BMP avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 7 est un graphe représentant les résultats de la validation croisée pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP.

La figure 8a est un graphe représentant l'écart type de calibration (ci-après abrégé « SEC » car provenant de l'acronyme anglophone pour « Standard of Error Calibration ») des résultats de la validation croisée pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP.

La figure 8b est un graphe représentant l'écart type de validation croisée (ci-après abrégé « SECV » car provenant de l'acronyme anglophone pour « Standard Error of Cross Validation ») des résultats de la validation croisée pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP.

La figure 8c est un graphe représentant le coefficient R^2 de détermination entre la variable dépendante et la prédiction de cette variable des résultats de la validation croisée pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP.

La figure 9 est un graphe représentant les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 10a est un graphe représentant la racine carrée de l'erreur quadratique de prédiction (ci-après abrégée « RMSEP » car provenant de l'acronyme anglophone pour « Root Mean Standard Error of Prediction ») des résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 10b est un graphe représentant le coefficient R^2 de détermination entre la variable dépendante et la prédiction de cette variable des résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ième} lot d'échantillons de substrats.

La figure 11 est un graphe représentant trois courbes de production cumulée de méthane en fonction du temps.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Description des substrats étudiés :

Les 31 substrats suivants ont été choisis pour les expérimentations qui sont détaillées ci-dessous : ananas, banane, carotte, chou vert, chou-fleur, courgette, fumier bovin, fumier ovin, fumier caprin, fumier équin, gras de porc, herbe, huile de table, lieu noir, mangue, micro-algues, nourriture pour cochon d'Inde, orange, paille, pain, pâte cuite, pêche, pomme, pomme de terre, pulpe de betterave, raisin, riz cuit, salade, viande, tomate et tourteaux de biodiesel à partir de tournesol.

Analyses de laboratoire des échantillons de substrats :

Sur des échantillons de ces 31 substrats, on a réalisé des analyses de laboratoire afin de déterminer pour chacun de ces substrats :

- la teneur en glucides ;
- la teneur en azote ;
- la teneur en lipides ;
- la DCO ;
- la teneur de matières sèches (abrégé ci-après « MS ») qui correspond au résidu d'un substrat qui est obtenu après un séchage pendant 24 heures à 105°C.

De plus, ces 31 substrats ont été fractionnés chimiquement afin d'obtenir pour chacun d'eux :

- une fraction contenant les matières extraites lors de l'extraction avec un solvant contenant un mélange de soude à une concentration de 0,01 mol/L et de chlorure de sodium de 0,4 g/L : matières « REOM » ;
- une fraction contenant les matières extraites lors de l'extraction avec un solvant contenant un mélange de soude à une concentration de 0,1 mol/L : matières « MEOM » ;
- les matières extraites lors de l'extraction avec un solvant contenant de l'acide sulfurique concentré à 72% en volume : matières « SEOM » ;
- les matières restantes après ces extractions : matières « NEOM ».

Les analyses de laboratoire détaillées ci-dessus ont été réalisées sur chacun des 31 culots de :

- MEOM, SEOM et NEOM
- SEOM+NEOM.

Le culot NEOM n'a pas été analysé, car il était altéré par l'extraction à l'acide sulfurique et était trop opaque pour des analyses de spectroscopie dans le NIR.

- On a obtenu un total de 93 analyses de laboratoire de teneur en glucides, azote, lipides, matières sèches et DCO. Les analyses de lipides n'ont pas été réalisées sur les culots, car cette analyse nécessite une quantité de matière trop importante qui n'était pas disponible dans les culots. De plus, les lipides ont été extraits dans les premières fractions.

Détermination expérimentale du BMP des échantillons de substrats :

- La détermination expérimentale du BMP des échantillons de substrats a été réalisée selon la méthode décrite dans la publication de Garcia-Gen, S. et al, Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. Waste Management. (2014) Doi : 10.1016/j.wasman. 2014.10.012.

Détermination expérimentale du BMP des échantillons de substrats :

- La caractéristique expérimentale du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP de l'échantillon de substrat consiste en les 19 valeurs de temps nécessaires pour la production de respectivement 5% ; 10% ; 15% ; 20% ; 25% ; 30% ; 35% ; 40% ; 45% ; 50% ; 55% ; 60% ; 65% ; 70% ; 75% ; 80% ; 85% ; 90% et 95% du BMP expérimental de chaque échantillon de substrat.

Analyses de spectroscopie dans le NIR des échantillons de substrats :

- Les 31 substrats et chacun des culots MEOM+SEOM+NEOM et SEOM+NEOM ont été lyophilisés, puis broyés à un diamètre de particule inférieur à 1 mm. Les poudres résultant du broyage ont ensuite été analysées par spectroscopie NIR en réflectance dans une gamme de longueur d'onde de 1000-2500 nm, avec une résolution de 2,5 x 10⁶ nm, en utilisant un spectrophotomètre commercialisé par la société BUCHI sous la dénomination commerciale « BUCHI NIR Flex N-500 » et qui était équipé de l'accessoire solide 6 flacons.

- Chaque analyse a été répétée trois fois, chacune étant scannée indépendamment afin d'obtenir trois répétitions spectrales par échantillon pour pallier les problèmes d'homogénéité de l'échantillon de substrat. Chaque spectre NIR était lui-même la moyenne de 100 balayages afin de réduire le bruit. Le temps requis pour obtenir 100 balayages était d'environ 2 minutes.

Traitement des spectres NIR :

Des méthodes chimiométriques ont été utilisées pour traiter les données spectrales des échantillons de substrats.

5 Les traitements mathématiques suivants ont été effectués sur les spectres NIR des 279 spectres NIR des 31 échantillons de substrat et de leurs culots, et ce dans l'ordre ci-dessous:

Traitement 1 :

- le regroupement des trois répétitions pour chaque spectre en un spectre représentant la moyenne des trois spectres ;
- 10 - la transformation de la réflectance en absorbance:
Absorbance= $\log(1/\text{réflectance})$;
- la normalisation SNV.

Traitement 2 :

- le regroupement des trois répétitions pour chaque spectre en un spectre représentant la moyenne des trois spectres ;
- 15 - la transformation de la réflectance en l'absorbance:
Absorbance= $\log(\text{réflectance})$;
- normalization SNV ;
- l'algorithme de Savitzky–Golay.

20 Traitement 3

- le regroupement des trois répétitions pour chaque spectre en un spectre représentant la moyenne des trois ;
- la transformation de la réflectance en l'absorbance:
Absorbance= $\log(\text{réflectance})$;
- 25 - la normalization SNV ;
- le detrending.

Pour réaliser le traitement des spectres NIR, la boîte à outils FACT sous Scilab® 5.5.0 a été utilisée.

30 De plus, afin d'augmenter le nombre de données spectrales, des substrats non extraits ont été mélangés entre eux.

On a ainsi obtenu pour :

- l'analyse de la teneur en azote : 334 caractéristiques expérimentales et 1002 spectres NIR associés qui ont été traités avec le traitement 2 ;
- 35 - l'analyse de la teneur en sucres : 334 caractéristiques expérimentales et 1002 spectres NIR associés qui ont été traités avec le traitement 2 ;

- l'analyse de la teneur en lipides : 209 caractéristiques expérimentales et 627 spectres NIR associés qui ont été traités avec le traitement 1 ;
- l'analyse de la DCO: 334 caractéristiques expérimentales et 1002 spectres NIR associés qui ont été traités avec le traitement 3 ;
- 5 - l'analyse de la biodégradabilité: 206 caractéristiques expérimentales et 618 spectres associés NIR qui ont été traités avec le traitement 2 ;
- l'analyse du BMP: 206 caractéristiques expérimentales et 618 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 2 ;
- 10 - l'analyse du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP : 242 x 19 caractéristiques expérimentales et 726 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 2.

Sur l'ensemble des 31 échantillons de substrats, deux substrats, ainsi que leurs culots et les échantillons mélangés contenant une partie de ces deux substrats
 15 ont été isolés pour constituer un 2^{ième} lot dit « lot de validation » utilisé pour valider les corrélations établies avec le 1^{ier} lot dit « lot d'apprentissage » qui est donc constitué du reste des échantillons de substrats.

Le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats a donc été utilisé pour établir des corrélations entre les données spectrales et les caractéristiques expérimentales pour
 20 chaque caractéristique de substrat de la manière suivante :

- analyse de la teneur en azote : 291 caractéristiques expérimentales et 873 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 2 ;
- analyse de la teneur en sucre : 291 caractéristiques expérimentales et 873 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 2 ;
- 25 - analyse de la teneur en lipides : 173 caractéristiques expérimentales et 519 spectres NIR associés qui ont été traités avec le traitement 1,
- analyse de la DCO: 291 caractéristiques expérimentales et 873 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 3,
- analyse du BMP: 170 caractéristiques expérimentales et 510 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 2,
- 30 - analyse de la biodégradabilité: 170 caractéristiques expérimentales et 510 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 2,
- analyse du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP: 207 x 19 caractéristiques expérimentales et
- 35 621 spectres associés qui ont été traités avec le traitement 2.

A partir des données spectrales et des caractéristiques expérimentales du lot d'apprentissage, un traitement informatique consistant en une régression PLS a été appliqué afin d'obtenir une corrélation entre les spectres NIR et les caractéristiques expérimentales pour chacune des caractéristiques du substrat.

5 Pour réaliser ce traitement mathématique de régression PLS, la boîte à outils FACT sous Scilab® 5.5.0 a été utilisée.

Les valeurs prédites en validation croisée étaient proches des valeurs de référence, la validité des corrélations entre les données spectrales et les caractéristiques expérimentales pour chaque caractéristique de substrat a ensuite été
10 vérifiée avec le lot de validation.

Le lot de validation d'échantillons de substrats a donc été utilisé pour valider les corrélations établies entre les données spectrales et les caractéristiques expérimentales pour chaque caractéristique de substrat de la manière suivante :

- analyse de la teneur en azote : 43 données de référence et 129 spectres associés (Traitement 2) ;
- 15 - analyse de la teneur en sucre : 43 données de référence et 129 spectres associés (Traitement 2) ;
- analyse de la teneur en lipides : 36 données de référence et 108 spectres associés (Traitement 1) ;
- 20 - analyse de la DCO: 43 données de référence et 129 spectres associés (Traitement 3) ;
- analyse du BMP: 36 données de référence et 108 spectres associés (Traitement 2) ;
- 25 - analyse de la biodégradabilité: 36 données de référence et 108 spectres associés (Traitement 2) ;
- analyse du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP: 35 données de référence et 105 spectres associés (Traitement 2).

Avec le lot de validation d'échantillons de substrats, les corrélations
30 établies avec le lot d'apprentissage pour toutes les caractéristiques de substrat ont bien été validées.

Le graphe de la figure 1 représente les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de DCO qui a été réalisée sur la base du 1^{ier} lot d'échantillons de substrats (lot d'apprentissage). Il s'agit des points notés « validation croisée ». En
35 abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la DCO (à savoir « Référence DCO ») du lot d'apprentissage et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la DCO prédites

grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la DCO et les données spectrales du lot d'apprentissage.

Pour cette validation croisée :

- le SEC est de 82 mgO₂/g de MS ;
- le SECV est de 99 mgO₂/g de MS ;
- le R² est 0,89.

Le graphe de la figure 1 représente en outre les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la DCO avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir du 2^{ième} lot d'échantillons de substrats (lot de validation). Il s'agit des points notés « validation ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la DCO (à savoir « Référence DCO ») du lot de validation et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la DCO prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la DCO et les données spectrales du lot de validation.

Pour cette validation :

- le R² est de 0,91 ;
- le RMSEP (à savoir la racine carrée de l'erreur quadratique de prédiction) est de 41 mgO₂/g de MS.

Au vu du graphe 1, on relève que pour la DCO, la prédiction des valeurs est correcte.

Le graphe de la figure 2 représente les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de biodégradabilité qui a été réalisée sur la base du 1^{ier} lot d'échantillons de substrats (lot d'apprentissage). Il s'agit des points notés « validation croisée ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la biodégradabilité (à savoir « Référence biodégradabilité ») du lot d'apprentissage et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la biodégradabilité prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la biodégradabilité et les données spectrales du lot d'apprentissage.

Pour cette validation croisée :

- le SEC est de 6,2% ;
- le SECV est de 7,5% ;
- le R² est 0,78.

Le graphe de la figure 2 représente en outre les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la biodégradabilité avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir du 2^{ième} lot d'échantillons de substrats (lot de validation). Il s'agit des points notés « validation ». En abscisse, il s'agit des

caractéristiques expérimentales de la biodégradabilité (à savoir « Référence biodégradabilité ») du lot de validation et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la biodégradabilité prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la biodégradabilité et les données spectrales du lot de validation.

5 Pour cette validation :

- le R^2 est de 0,83 ;
- le RMSEP est de 3,3 %.

Le graphe de la figure 3 représente les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la teneur en glucides qui a été réalisée sur la base du 1^{ier} lot d'échantillons de substrats (lot d'apprentissage). Il s'agit des points notés « validation croisée ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la teneur en glucides (à savoir « Référence teneur en glucides ») du lot d'apprentissage et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la teneur en glucides prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la teneur en glucides et les données spectrales du lot d'apprentissage.

Pour cette validation croisée :

- le SEC est de 77 mgO₂/g de MS ;
- le SECV est de 90 mgO₂/g de MS ;
- le R^2 est 0,90.

Le graphe de la figure 3 représente en outre les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la teneur en glucides avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir du 2^{ième} lot d'échantillons de substrats (lot de validation). Il s'agit des points notés « validation ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la teneur en glucides (à savoir « Référence teneur en glucides ») du lot de validation et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la teneur en glucides prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la teneur en glucides et les données spectrales du lot de validation.

Pour cette validation :

- le R^2 est de 0,95 ;
- le RMSEP est de 39,9 mgO₂/g de MS.

Le graphe de la figure 4 représente les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la teneur en azote qui a été réalisée sur la base du 1^{ier} lot d'échantillons de substrats (lot d'apprentissage). Il s'agit des points notés « validation croisée ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la teneur en azote (à savoir « Référence teneur en azote ») du lot d'apprentissage et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la teneur en azote prédites grâce aux corrélations établies

entres les caractéristiques expérimentales de la teneur en azote et les données spectrales du lot d'apprentissage.

Pour cette validation croisée :

- le SEC est de $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$;
- le SECV est $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$;
- le R^2 est 0,94.

Le graphe de la figure 4 représente en outre les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la teneur en azote avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir du 2^{ième} lot d'échantillons de substrats (lot de validation). Il s'agit des points notés « validation ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la teneur en azote (à savoir « Référence teneur en azote ») du lot de validation et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la teneur en azote prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la teneur en azote et les données spectrales du lot de validation.

Pour cette validation :

- le R^2 est de 0,92 ;
- le RMSEP est de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$.

Le graphe de la figure 5 représente les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la teneur en lipides qui a été réalisée sur la base du 1^{ier} lot d'échantillons de substrats (lot d'apprentissage). Il s'agit des points notés « validation croisée ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la teneur en lipides (à savoir « Référence teneur en lipides ») du lot d'apprentissage et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la teneur en lipides prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la teneur en lipides et les données spectrales du lot d'apprentissage.

Pour cette validation croisée :

- le SEC est de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$;
- le SECV est $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$;
- le R^2 est 0,98.

Le graphe de la figure 5 représente en outre les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique de la teneur en lipides avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir du 2^{ième} lot d'échantillons de substrats (lot de validation). Il s'agit des points notés « validation ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la teneur en lipides (à savoir « Référence teneur en lipides ») du lot de validation et en ordonnée, il s'agit des valeurs de la teneur en

lipides prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales de la teneur en lipides et les données spectrales du lot de validation.

Pour cette validation :

- le R^2 est de 0,79 ;
- 5 - le RMSEP est de $1,46 \cdot 10^{-2}$ g/g.

Le graphe de la figure 6 représente les résultats de la validation croisée pour la caractéristique de la teneur en lipides qui a été réalisée sur la base du 1^{ier} lot d'échantillons de substrats (lot d'apprentissage). Il s'agit des points notés « validation croisée ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales de la teneur en lipides (à savoir « Référence BMP ») du lot d'apprentissage et en ordonnée, il s'agit des valeurs du BMP prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales du BMP et les données spectrales du lot d'apprentissage.

Pour cette validation croisée :

- le SEC est de 0,0201 L/g ;
- 15 - le SECV est 0,029 L/g ;
- le R^2 est 0,91.

Le graphe de la figure 6 représente en outre les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique du BMP avec le 1^{ier} lot d'échantillons de substrats à partir du 2^{ième} lot d'échantillons de substrats (lot de validation). Il s'agit des points notés « validation ». En abscisse, il s'agit des caractéristiques expérimentales du BMP (à savoir « Référence BMP ») du lot de validation et en ordonnée, il s'agit des valeurs du BMP prédites grâce aux corrélations établies entre les caractéristiques expérimentales du BMP et les données spectrales du lot de validation.

Pour cette validation :

- le R^2 est de 0,71 ;
- 25 - le RMSEP est de 0,038 L CH₄/g MS.

Les résultats détaillés ci-dessus témoignent que la prédiction de la teneur en azote, la teneur en glucides et de la teneur en lipide sont extrêmement précises aussi bien pendant les étapes de validations croisées que de validations. Cela valide les modèles de régression PLS établis.

Il en est de même pour la caractéristique de la DCO qui présente toutefois une imprécision un peu plus élevée que celle des autres caractéristiques. Cette imprécision légèrement plus importante peut s'expliquer par la certaine imprécision des caractéristiques expérimentales de la DCO qui ont été obtenues à partir du kit commercial utilisé pour la détermination expérimentale de la DCO.

La prédiction du BMP présente une RMSEP de 0,038 L CH₄/g MS. Cela peut s'expliquer par le fait que les caractéristiques expérimentales du BMP ont été obtenues à partir d'expériences biologiques dont l'erreur de mesure expérimentale peut être plus élevée que celle d'analyses chimiques (telles que celles utilisées pour la

5 détermination de la composition biochimique du substrat). Cette erreur de mesure expérimentale pour le BMP peut être d'environ 20%. Par conséquent, cette imprécision expérimentale quant à la caractéristique du BMP a des répercussions sur les prédictions obtenues avec la spectroscopie dans le NIR. Malgré cette imprécision

10 quant à la caractéristique expérimentale du BMP dont on ne peut s'affranchir du fait que sa détermination repose sur des expériences biologiques, il n'en demeure pas moins que les présents résultats expérimentaux témoignent d'une prédiction du BMP qui est fiable et parfaitement exploitable à des fins industrielles.

La biodégradabilité étant calculée par le rapport : BMP/(350 x DCO), les erreurs expérimentales de la DCO et du BMP détaillées ci-dessus ont inévitablement

15 des répercussions sur la prédiction de la biodégradabilité. On relève cependant de très bonnes performances du modèle de régression PLS établi.

La figure 7 est un graphe représentant les résultats de la validation croisée pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP. La figure 8a est un graphe représentant le SEC des

20 résultats de la validation croisée pour cette caractéristique du substrat. La figure 8b est un graphe représentant le SECV des résultats de la validation croisée pour cette caractéristique du substrat. La figure 8c est un graphe représentant le coefficient R² des résultats de la validation croisée pour cette caractéristique du substrat.

La figure 9 est un graphe représentant les résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP avec le 1^{er} lot d'échantillons de

25 substrats à partir du 2^{ème} lot d'échantillons de substrats. La figure 10a est un graphe représentant la RMSEP des résultats de la validation des corrélations établies pour cette caractéristique avec le 1^{er} lot d'échantillons de substrats à partir du 2^{ème} lot

30 d'échantillons de substrats. La figure 10b est un graphe représentant le coefficient R² des résultats de la validation des corrélations établies pour la caractéristique du temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP avec le 1^{er} lot d'échantillons de substrats à partir d'un 2^{ème} lot d'échantillons de substrats.

On observe que les performances de prédiction sont excellentes et

35 valident l'utilisation du modèle de régression PLS. L'erreur d'estimation atteint un maximum autour de 65%. Cela est purement dû à l'expérimentation. En effet la

variance expérimentale connaît une allure de courbe similaire à la RMSEP ou SECV, ce qui indique que les temps de dégradation des substrats diffèrent le plus autour de 65% du BMP.

5 Ainsi, un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat a été configuré à partir des 31 substrats.

Ce modèle de prédiction a ensuite été utilisé dans un procédé selon l'invention d'estimation des caractéristiques de la biodégradation d'un biodéchet alimentaire par digestion anaérobie dans un méthaniseur.

10 A partir des données spectrales de ce substrat, on a prédit avec le modèle de prédiction détaillé ci-dessus les caractéristiques de ce substrat.

On a ensuite implémenté un modèle mathématique de digestion anaérobie sur la base de ces caractéristiques du substrat.

15 Ce modèle mathématique de digestion anaérobie était un modèle ADM1 modifié. Plus précisément, il s'agissait du modèle ADM1 tel que décrit dans la publication Rosén et al. Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework, (2008) qui a été implémenté sous Scilab[®] et vérifié sur un ensemble de données de référence. Cette vérification est classiquement mise en œuvre dans ce domaine technique et est parfaitement à la portée de l'homme du métier.

20 Ensuite, ce modèle ADM1 a été modifié sur la base des travaux décrits dans les publications de Ramirez et al. Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge, water research (2009), doi: 10.1016/j.watres.2009.05.023 et de Mottet et al. New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model, Chemical Engineering Journal (2013), doi :10.1016/j.cej.2013.05.082.

25 Enfin, la désintégration des 4 fractions du substrat suivantes a été implémentée :

- la fraction « Xrc », correspondant à la matière la plus facilement accessible.
- 30 - la fraction « Xmc », correspondant à la matière modérément accessible.
- la fraction « Xsc » correspondant à la matière difficilement accessible.
- la fraction « Xne » correspondant à la matière peu ou pas accessible.

35 Une cinétique de Contois a été utilisée pour décrire la désintégration et l'hydrolyse. Une seule biomasse microbienne a été considérée pour réaliser les étapes

d'hydrolyse et de désintégration. Cette biomasse microbienne croît sur l'étape d'hydrolyse. Expérimentalement, l'hydrolyse et la désintégration sont difficiles à différencier. L'étape d'hydrolyse a donc été implémentée comme étape non limitante. L'étape de désintégration étant plus intéressante au niveau du modèle car elle permet

5 d'associer facilement une cinétique de désintégration différente à chaque fraction en gardant une composition biochimique propre à chacune des fractions.

Ce modèle ADM1 a été développé pour répondre à la dégradation de chaque substrat tout en changeant un nombre limité de paramètres.

10 Les paramètres de compositions en glucides, protéines, lipides, ainsi que la DCO, la biodégradabilité et la cinétique de dégradation doivent être implémentés pour chaque fraction, répondant tout à fait aux paramètres pouvant être prédits à partir d'une analyse de spectroscopie dans le NIR grâce à la présente invention.

La figure 11 est un graphe représentant :

- 15 - la courbe expérimentale de production cumulée de méthane en fonction du temps obtenue lors d'une expérience de biodégradation du substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur. Il s'agit de la courbe intitulée « données expérimentales ».
- 20 - la courbe prédite de production cumulée de méthane en fonction du temps obtenue à partir de la valeur du BMP du substrat, ainsi que des valeurs des temps nécessaires pour la production de méthane exprimées en pourcentage de BMP du substrat qui ont été prédites à l'étape a). Il s'agit de la courbe intitulée « courbe prédite NIR ».
- 25 - la courbe de production cumulée de méthane en fonction du temps obtenue après implémentation dudit modèle mathématique de digestion anaérobie sur la base des caractéristiques prédites avec le modèle de prédiction établi selon le procédé de l'invention à partir des données spectrales du substrat. Il s'agit de la courbe intitulée « données modélisées ».

30 Au vu de la figure 11, on relève que le procédé d'estimation selon l'invention fournit une excellente estimation de la production cumulée de méthane en fonction du temps qui a été établie à partir des données spectrales du substrat et en utilisant le modèle de prédiction détaillé ci-dessus qui a été configuré à partir de 31 substrats. Ainsi, la figure 11 témoigne de tout l'intérêt de la présente invention qui fournit un procédé d'estimation des caractéristiques de la biodégradation d'un

35 substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur qui est très fiable et performant.

REVENDECATIONS

1. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat destiné à être incorporé dans un méthaniseur pour être biodégradé par digestion anaérobie, ledit procédé comprend au moins les étapes suivantes :
 - a) on dispose d'un ensemble d'échantillons de substrats d'un méthaniseur ;
 - b) on soumet ledit ensemble d'échantillons de substrats à une spectroscopie dans le proche infrarouge (ci-après abrégé « NIR ») de manière à acquérir des données spectrales de chaque échantillon de substrat ;
 - c) on réalise des analyses de laboratoire déterminées sur chaque échantillon de substrat de manière à obtenir pour chaque échantillon de substrat au moins les caractéristiques expérimentales suivantes :
 - le potentiel biochimique du méthane (ci-après abrégé « BMP ») dudit échantillon de substrat,
 - le temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP de l'échantillon de substrat ;
 - d) on corrèle les données spectrales de l'étape b) avec les caractéristiques expérimentales obtenues à l'étape c) de manière à établir un modèle configuré pour prédire les caractéristiques d'un substrat qui est destiné à être incorporé dans un méthaniseur à partir des données spectrales d'un échantillon de ce substrat.
2. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat se présente sous forme solide.
3. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le substrat est choisi parmi :
 - les eaux usées industrielles, les eaux usées urbaines ;
 - les boues de station d'épuration ;
 - les micro-algues ;
 - les déchets municipaux dont notamment les déchets alimentaires ;
 - les déchets industriels ;
 - les déchets de l'agriculture ;pris seuls ou en mélanges.
4. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape c), on obtient en outre pour chaque échantillon de substrat au moins l'une des caractéristiques expérimentales suivantes :

- la composition biochimique de l'échantillon de substrat ;
- la demande chimique en oxygène (ci-après abrégée « DCO ») de l'échantillon de substrat ;
- la biodégradabilité de l'échantillon de substrat.

5

5. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition biochimique de l'échantillon de substrat comprend au moins l'une des teneurs suivantes :

10

- la teneur en glucides de l'échantillon de substrat ;
- la teneur en lipides de l'échantillon de substrat ;
- la teneur en azote de l'échantillon de substrat.

15

6. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on traite avec au moins une méthode chimiométrique les données spectrales de l'étape b).

20

7. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon l'une quelconque 1 à 6, caractérisé en ce qu'on corrèle les données spectrales de l'étape b) avec les caractéristiques expérimentales obtenues à l'étape c) avec au moins un traitement mathématique.

25

8. Procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement mathématique consiste en une régression des moindres carrés partiels (ci-après abrégé « PLS »).

30

9. Procédé d'estimation d'au moins une des caractéristiques de la biodégradation d'un substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur qui comprend au moins les étapes suivantes :

a) à partir de données spectrales d'un échantillon du substrat, on prédit avec au moins un modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat destiné à être incorporé dans un méthaniseur pour être biodégradé par digestion anaérobie au moins les caractéristiques de ce substrat suivantes :

35

- le BMP dudit substrat,
- le temps nécessaire pour la production de méthane exprimé en pourcentage de BMP du substrat ;

b) on implémente au moins un modèle mathématique de digestion anaérobie sur la base des caractéristiques du substrat prédites à l'étape a) de façon à déterminer

une estimation d'au moins une des caractéristiques de la biodégradation dudit substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur, ledit modèle de prédiction des caractéristiques d'un substrat destiné à être incorporé dans un méthaniseur pour être biodégradé par digestion anaérobie ayant été établi avec le procédé de configuration d'un modèle de prédiction selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Procédé d'estimation selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape supplémentaire de conversion d'au moins une des caractéristiques du substrat qui ont été prédites à l'étape a).

11. Procédé d'estimation selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le modèle mathématique de digestion anaérobie est en outre implémenté sur la base d'au moins un paramètre de fonctionnement du méthaniseur.

12. Procédé d'estimation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le modèle mathématique de digestion anaérobie est un modèle ADM1 (acronyme anglophone pour « Anaerobic Digestion Model n°1 ») ou l'une des variantes du modèle ADM1.

13. Procédé d'estimation selon l'une quelconque des revendication 9 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de traitement des données spectrales de l'échantillon du substrat avec au moins une méthode chimiométrique.

14. Procédé d'estimation selon l'une quelconque des revendication 9 à 13, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre par une unité de traitement informatique.

15. Procédé d'estimation selon l'une quelconque des revendication 9 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de réception des données spectrales d'un échantillon dudit substrat en provenance d'un système d'analyse de spectroscopie dans le NIR.

16. Procédé d'estimation selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'acquisition de données spectrales d'un échantillon dudit substrat.

17. Procédé d'estimation selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que le substrat est choisi parmi :

- les eaux usées industrielles, les eaux usées urbaines ;
- les boues de station d'épuration ;
- les micro-algues ;
- les déchets municipaux dont notamment les déchets alimentaires ;
- les déchets industriels ;
- les déchets de l'agriculture ;

pris seuls ou en mélanges.

18. Procédé d'estimation selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, caractérisé en ce que les caractéristiques de la biodégradation d'un substrat par digestion anaérobie dans un méthaniseur sont choisies parmi :

- la production cumulée de méthane en fonction du temps par le méthaniseur ;
- la composition du biogaz produit ;
- la concentration en produits intermédiaires et en inhibiteurs ;
- le pourcentage de DCO de substrat biodegradé.

1/7

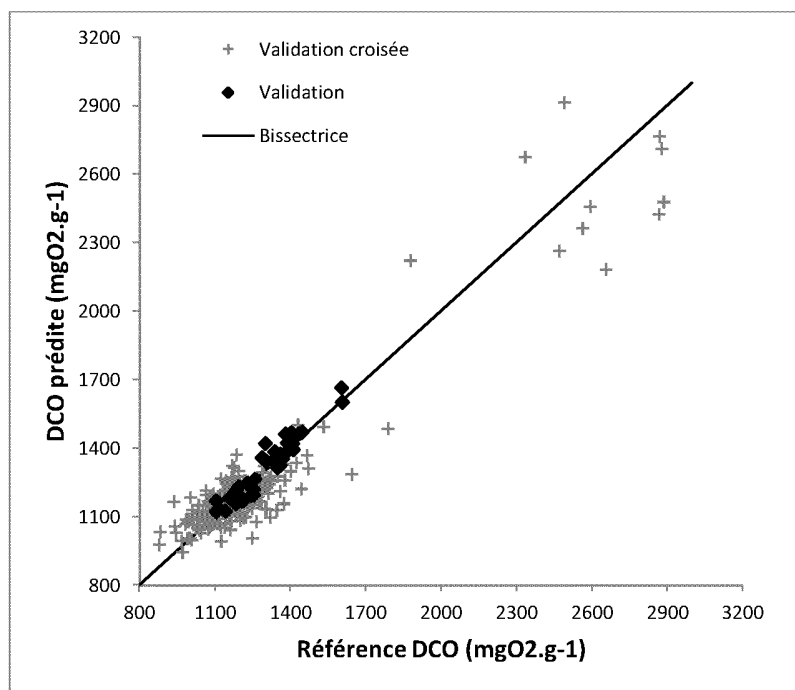


FIG. 1

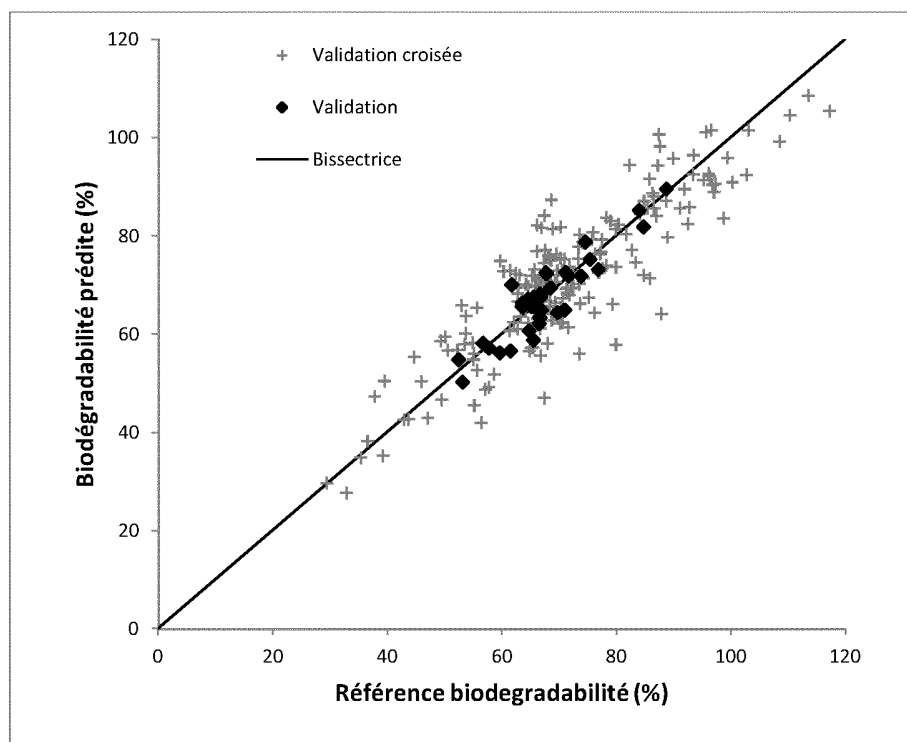


FIG. 2

2/7

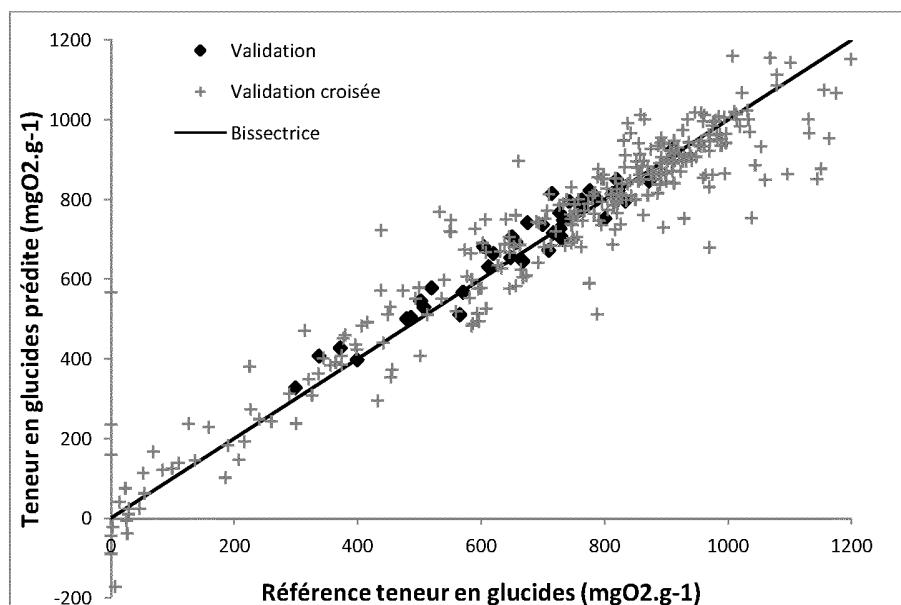


FIG. 3

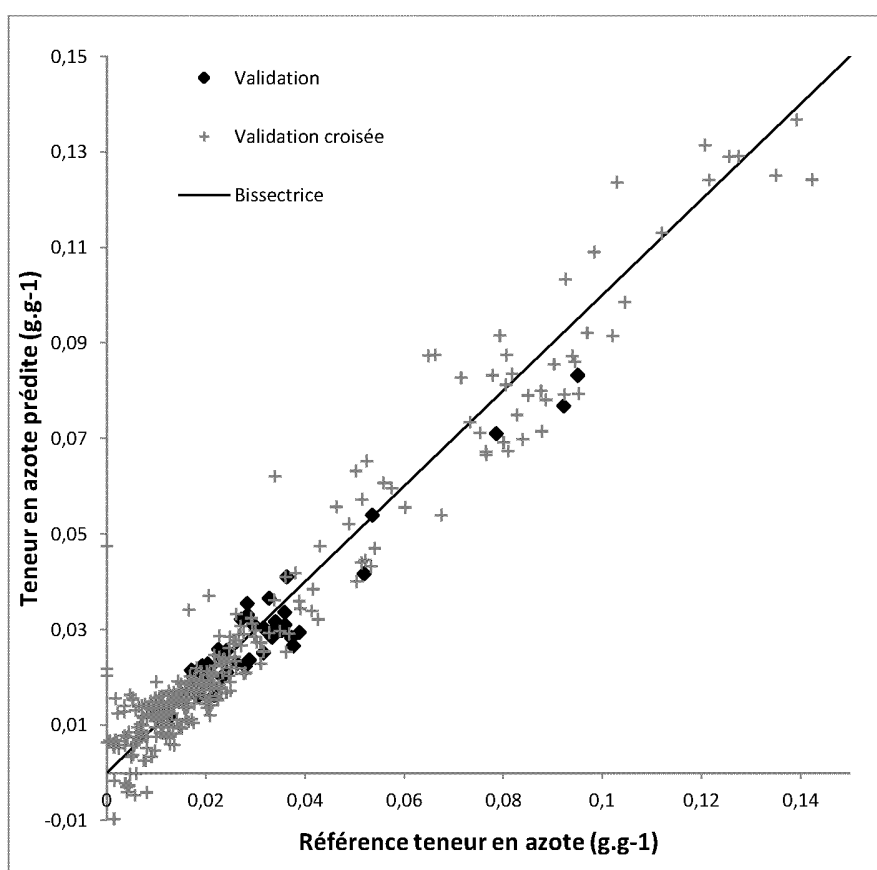


FIG.4

3/7

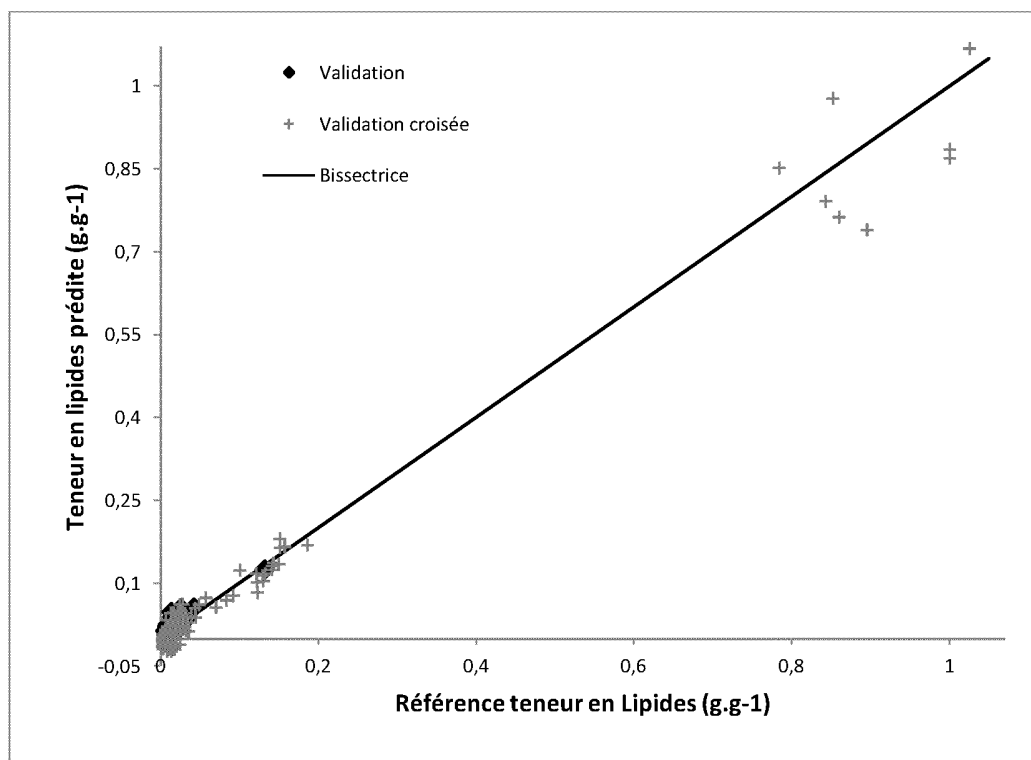


FIG. 5

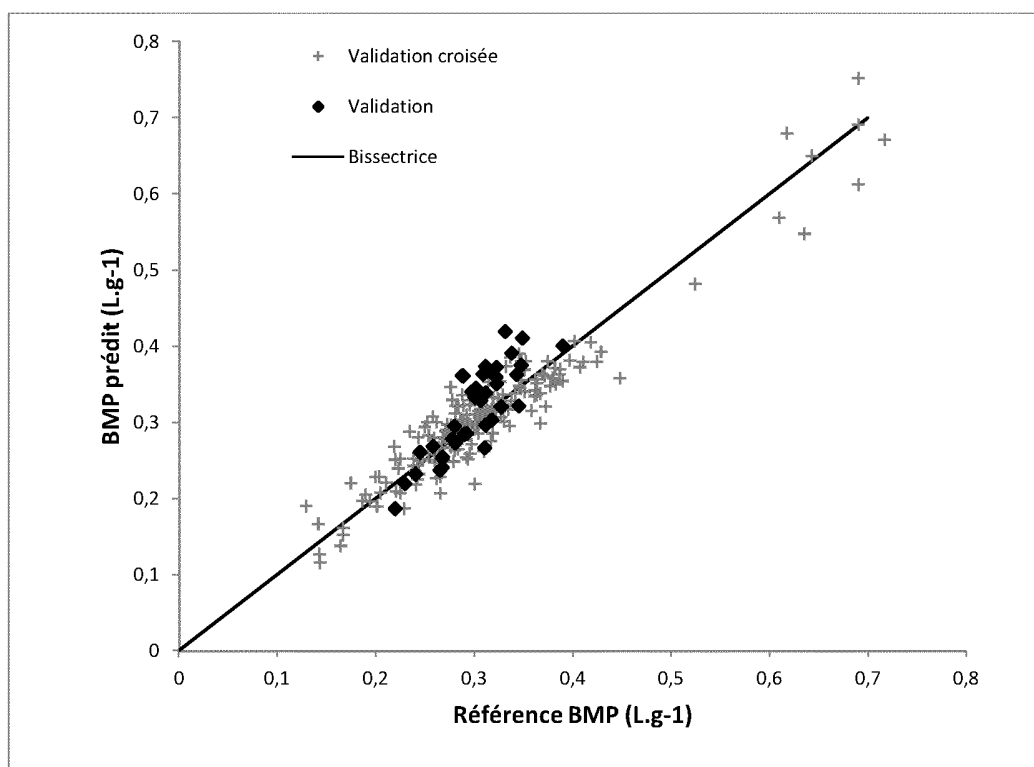


FIG. 6

4/7

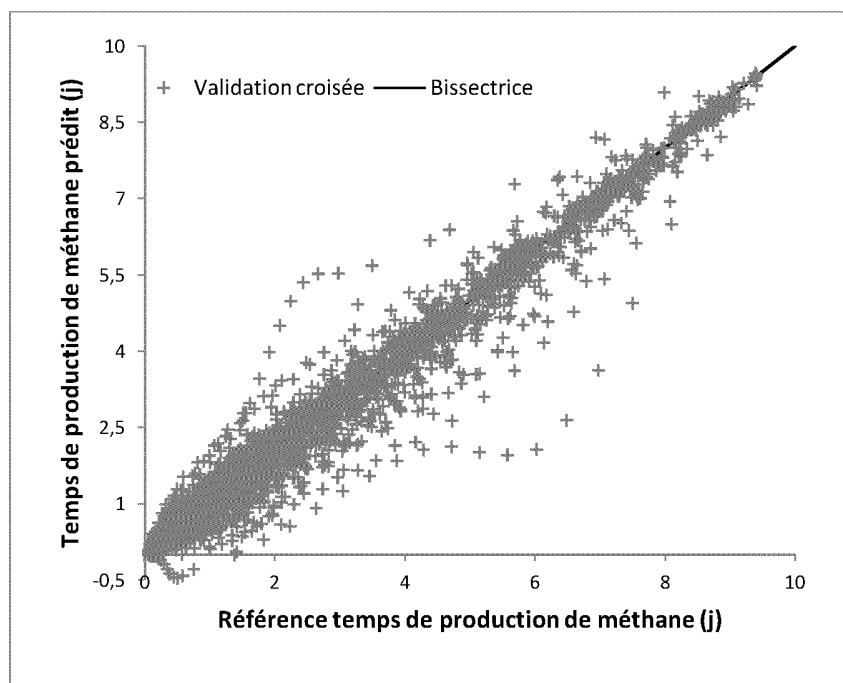


FIG. 7

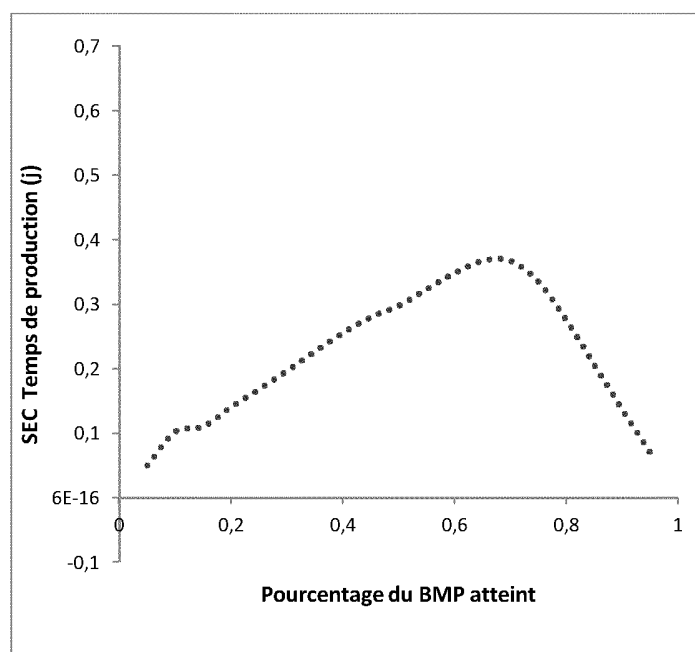


FIG. 8a

5/7

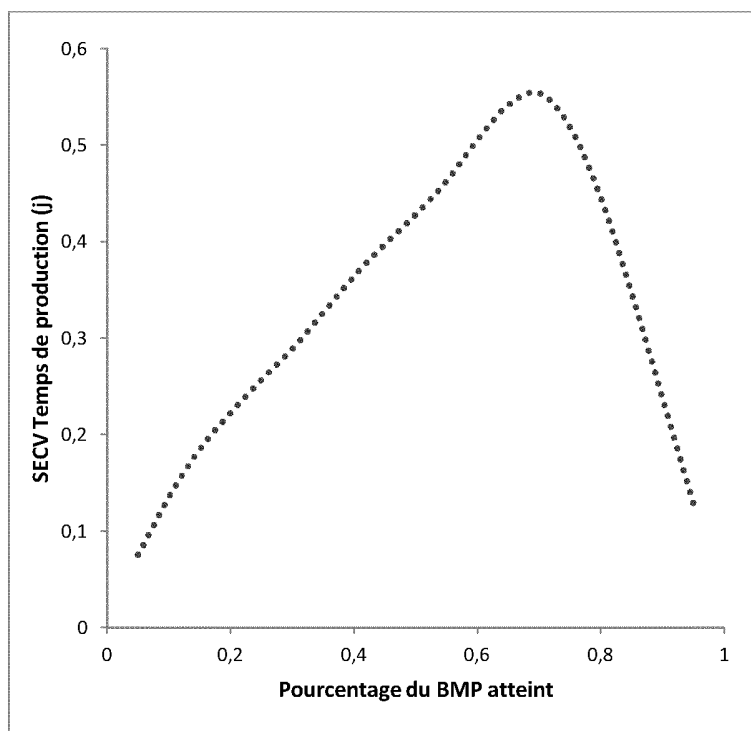


FIG.8b

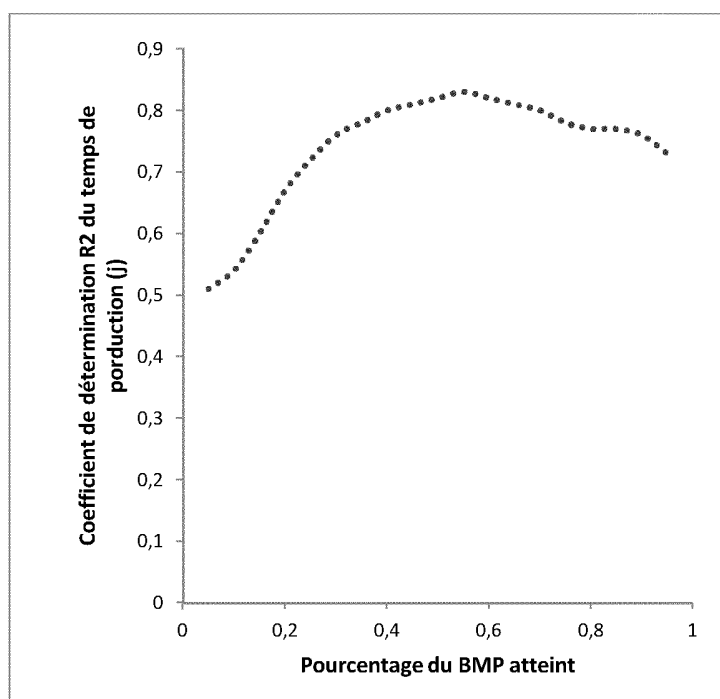


FIG.8c

6/7

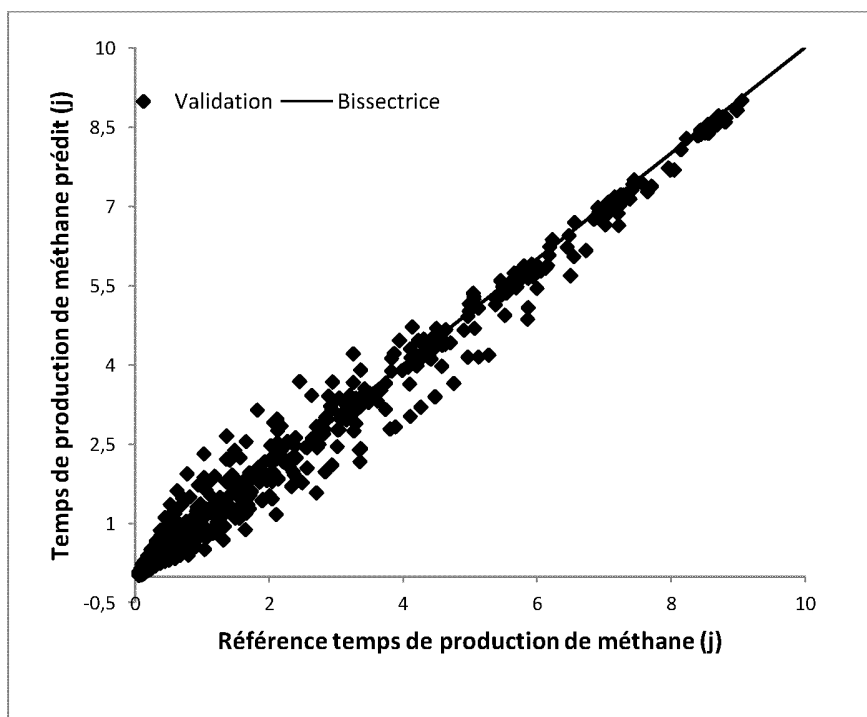


FIG. 9

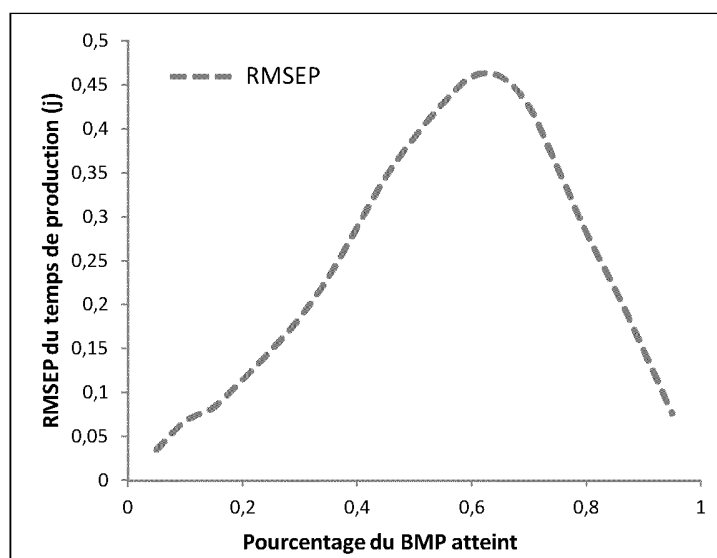


FIG. 10a

7/7

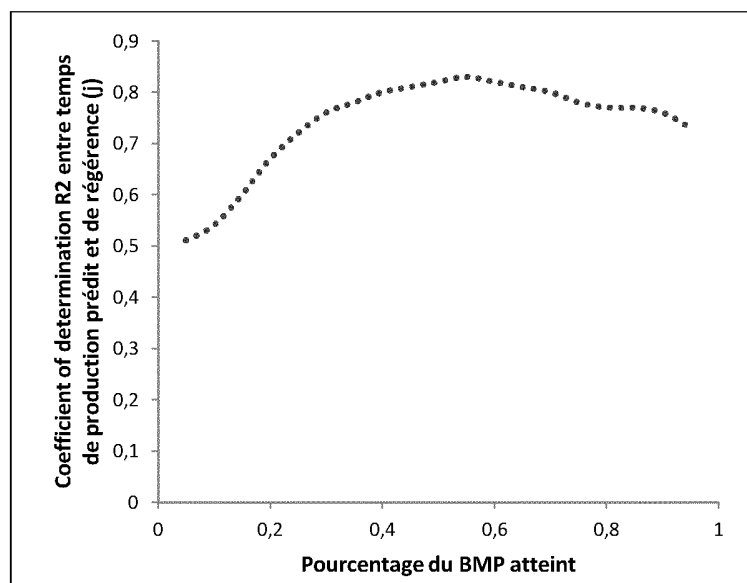


FIG. 10b

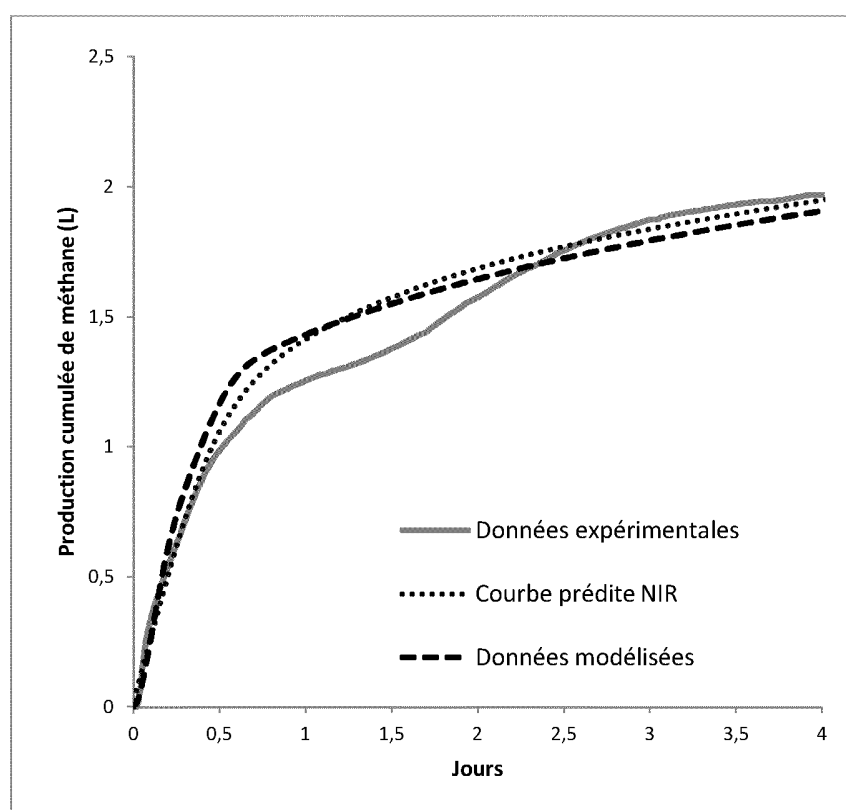


FIG.11



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 826558
FR 1651050

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GRIEDER CHRISTOPH ET AL: "Determination of methane fermentation yield and its kinetics by near infrared spectroscopy and chemical composition in maize", JOURNAL OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, vol. 19, no. 6, 9 janvier 2012 (2012-01-09), page 463, XP055325353, GB	1,2,4-8	G01N21/35 G01N33/00 C12Q1/02
Y	ISSN: 0967-0335, DOI: 10.1255/jnirs.959 * titre * * abrégé * * page 464, colonne de gauche, ligne 3 - page 465, colonne de droite, ligne 20 * * page 466, colonne de droite, ligne 7 - ligne 8 * * page 467, colonne de droite, ligne 1 - page 470, colonne de droite, ligne 5 * * page 471, colonne de droite, ligne 1 - page 472, colonne de gauche, ligne 23 * * figure 5 * * tableau 3 *	3-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C02F C12M G01N
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 décembre 2016		Witte, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 826558
FR 1651050

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	JIMENEZ JULIE ET AL: "Instrumentation and control of anaerobic digestion processes: a review and some research challenges", REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND BIO-TECHNOLOGY, KLUWER, DORDRECHT, NL, vol. 14, no. 4, 22 octobre 2015 (2015-10-22), pages 615-648, XP035930333, ISSN: 1569-1705, DOI: 10.1007/S11157-015-9382-6 [extrait le 2015-10-22] * abrégé * * page 617, colonne de droite, ligne 1 - ligne 41 * * page 622, colonne de gauche, ligne 21 - ligne 26 * * page 2; tableau 2 * -----	3-5,17	
Y	JACOBI FABIAN H ET AL: "NIRS-aided monitoring and prediction of biogas yields from maize silage at a full-scale biogas plant applying lumped kinetics", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 103, no. 1, 12 octobre 2011 (2011-10-12), pages 162-172, XP028120858, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2011.10.012 [extrait le 2011-10-12] * abrégé * * page 164, colonne de droite, ligne 11 - ligne 35 * ----- -/--	6-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 décembre 2016		Witte, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 826558
FR 1651050

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	JIMENEZ JULIE ET AL: "Prediction of anaerobic biodegradability and bioaccessibility of municipal sludge by coupling sequential extractions with fluorescence spectroscopy: Towards ADM1 variables characterization", WATER RESEARCH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 50, 26 octobre 2013 (2013-10-26), pages 359-372, XP028811839, ISSN: 0043-1354, DOI: 10.1016/J.WATRES.2013.10.048 * abrégé * * page 361, colonne de droite, ligne 24 - ligne 27 * * page 363, colonne de gauche, ligne 33 - ligne 40 * * page 369, colonne de droite, ligne 1 - ligne 36 *	9-18	
Y	DE 10 2014 113413 B3 (DANPOWER GMBH [DE]) 6 août 2015 (2015-08-06) * alinéas [0008], [0009], [0016], [0017], [0080] - [0083] *	9-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	JP 2009 223386 A (TOSHIBA CORP) 1 octobre 2009 (2009-10-01) * alinéa [0035] *	18	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 décembre 2016		Witte, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 826558
FR 1651050

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	LESTEUR M ET AL: "Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review", PROCESS BIOCHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 45, no. 4, 2010, pages 431-440, XP026943986, ISSN: 1359-5113, DOI: 10.1016/J.PROCBIO.2009.11.018 [extrait le 2009-12-04] * le document en entier *	1-18	
A	Batstone D J ET AL: "The IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)", Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 2002, pages 65-73, XP055214569, England Extrait de l'Internet: URL:http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12926689 [extrait le 2015-09-18] * le document en entier *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 décembre 2016		Witte, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1651050 FA 826558**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-12-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102014113413 B3	06-08-2015	AUCUN	
JP 2009223386 A	01-10-2009	AUCUN	