

École polytechnique de Louvain

Goût du vin : modélisation de la production des composés organoleptiques

Auteur: **Evan PHILIPPE**

Promoteurs: **Denis DOCHAIN, Robert DAVID**

Lecteurs: **Denis DOCHAIN, Robert DAVID, Patricia LUIS ALCONERO**

Année académique 2021–2022

Master [120] : ingénieur civil en mathématiques appliquées

Résumé

Le profil aromatique d'un vin est principalement déterminé pendant la fermentation du moût de raisin et est caractérisé par plusieurs composés appelés marqueurs aromatiques ou composés organoleptiques. Ces composés particuliers sont des sous-produits minoritaires issus des "fuites du métabolisme" de la levure utilisée.

Cependant, les mécanismes de production de ces molécules organoleptiques ne sont toujours pas parfaitement connus. Plusieurs modélisations de la fermentation ont déjà vu le jour, mais très peu prennent en compte ces molécules aromatiques d'intérêt.

L'objectif final de ce travail est de mieux comprendre la synthèse du profil aromatique afin de l'optimiser. À cette fin, une première étape nécessaire est le développement d'un modèle représentant les principaux phénomènes physiologiques observés lors de la fermentation dans le processus de vinification. Plus précisément, il s'agit d'adapter et améliorer un modèle pré-conçu grâce à des nouvelles données afin de l'étendre ultérieurement avec des équations de marqueurs aromatiques.

Remerciements

Ce mémoire est le résultat de près d'un an de recherche, cependant il n'aurait pu voir le jour sans l'aide de nombreuses personnes. Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé durant cette période.

Tout d'abord, j'aimerais remercier Robert David et Denis Dochain, mes promoteurs, pour leur soutien continu, leur patience et leur disponibilité. Ce fut toujours un plaisir de travailler avec eux grâce à leur bonne humeur mais aussi, et surtout, le partage de leur savoir qui m'a été d'une aide indispensable. Je tiens également à saluer leur relecture, ils ont passé un temps incroyable sur la thèse en m'aidant à améliorer la rédaction et j'ai beaucoup appris de ces corrections.

Deuxièmement, j'aimerais remercier l'équipe de l'INRAE Montpellier pour m'avoir donné accès à leurs données sans lesquelles ce travail aurait été tout simplement impossible.

J'aimerais ensuite remercier Patricia Luis Alconero pour avoir accepté de lire ce mémoire et faire partie du jury, j'espère que la lecture de mon travail se révélera intéressante.

Enfin, il est impossible de ne pas remercier ma famille et mes amis, qui m'ont montré leur soutien et leur intérêt tout au long de l'année.

Table des matières

Résumé

Remerciements

1	Introduction	1
2	État de l'art	3
2.1	Vinification	3
2.1.1	Définition	3
2.1.2	Introduction	3
2.1.3	Procédés	4
2.2	Fermentation alcoolique	6
2.2.1	Réaction biochimique	6
2.2.2	Les levures	7
2.2.3	L'effet de la température	8
2.2.4	L'effet de l'azote	8
2.3	Modélisation de la fermentation alcoolique lors de la vinification	9
2.3.1	Introduction	9
2.3.2	Premiers modèles	11
2.3.3	Modèle avec azote limitant	11
2.3.4	Modèle avec l'influence de la température	14
2.3.5	Réconcilier des modèles concurrents	20
2.3.6	Le modèle de Malherbe et al.	23
3	Modèle de référence	25
3.1	Introduction	25
3.2	Création du modèle	25
3.2.1	Phénomènes physiologiques pris en compte	25
3.2.2	Équations du modèle	26
3.2.3	Hypothèses du modèle	27
3.2.4	Identification des paramètres du modèle de référence	29
4	Évolution du modèle	31
4.1	Introduction	31
4.2	Données disponibles	31
4.3	Dérivée seconde du CO_2	34
4.4	Introduction du paramètre δ et de la variable $N_{x,\delta}$	34
4.5	Modification supplémentaire des données	39
4.6	Introduction d'un nouveau paramètre δ et des variables X_d , N_d , Tr_d et $N_{tr,d}$	41

4.7	Modèle final	43
5	Résultats	45
5.1	Introduction	45
5.2	Identification des paramètres	46
5.2.1	Méthodologie	46
5.2.2	Paramètres μ_{max} , K_x et k_1	48
5.2.3	Paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S	54
5.3	Résumé de la calibration	61
5.3.1	Paramètres	61
5.3.2	Prédictions	62
5.4	Validation	64
6	Composés organoleptiques	68
6.1	Introduction	68
6.2	Analyse des courbes des données	69
6.3	Modélisation de la production des arômes par des équations simples	75
7	Conclusion	82
	Table des figures	84
	Liste des tableaux	90
	Bibliographie	92
A	Ancien modèle de fermentation alcoolique	96
B	Exemples de données expérimentales	100
B.1	Exemples de données expérimentales de calibration	100
B.2	Exemples de données expérimentales de validation	102
B.3	Exemples de données expérimentales des composés aromatiques	103
C	Fonctions de sensibilité	105
D	Loi d'évolution des paramètres	108
D.1	Coefficients des polynômes du second degré des lois d'évolutions des paramètres	108
D.2	Autres paramètres	109
E	Prédictions du modèle final	110
F	Composés organoleptiques	114
F.1	Comparaison des données des arômes aux autres variables	114
F.2	Prédictions de la production des arômes	119

Chapitre 1

Introduction

La modélisation de bioprocédés est une discipline qui a vu le jour il y a quelques décennies et qui capte toujours plus d'intérêt. L'envie de comprendre et faire des prévisions sur des systèmes biologiques s'accompagne d'intérêts industriels d'optimiser des productions de bioréacteurs. La compréhension des mécanismes cinétiques sous-jacents des bioprocédés est nécessaire pour développer des modèles mathématiques et des outils de simulation fournissant des algorithmes de contrôle efficaces afin de maximiser la qualité du processus [1].

Dans le cas de la fermentation vinicole, l'objectif est de concevoir des outils de contrôle visant à optimiser la fermentation afin d'obtenir un profil aromatique bien défini. En effet, au cours de la fermentation alcoolique, les hexoses (glucose et fructose) sont convertis en éthanol et en dioxyde de carbone, mais de nombreux autres composés sont éliminés du moût et un grand nombre de sous-produits sont formés, qui affectent les propriétés organoleptiques du vin [2]. Ces sous-produits (alcools supérieurs, esters, composés soufrés) représentent moins de 4% de la production de levure alors que l'éthanol et le glycérol représentent respectivement plus de 90% et environ 5% de la production.

Cette tâche est compliquée car il y a plusieurs obstacles à cause de la nature des systèmes biologiques. Tout d'abord, l'implication d'organismes vivants, au comportement complexe, rend difficile la dérivation d'un modèle de prédiction ainsi que sa validation expérimentale. La deuxième complication provient de l'absence fréquente de capteurs permettant de mesurer l'état interne du système biologique, les variables mesurées sont donc limitées.

Dans le cadre de la modélisation de la fermentation lors de la vinification, il existe plusieurs approches possibles. Une première approche de modélisation classique a priori consiste à considérer les bilans massiques des composants clés combinés à une connaissance appropriée du fonctionnement et de la dynamique du processus. Une autre approche a priori attrayante peut être de considérer les connaissances microbiologiques sur la production des composés organoleptiques importants du vin afin de développer des modèles qui pourraient relier la connaissance des voies métaboliques au fonctionnement du processus. Si la deuxième approche reste une tâche difficile (par exemple, [3]), la première approche a fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières décennies comme cela sera détaillé dans ce travail. C'est cette deuxième approche qui sera majoritairement utilisée dans ce travail tout en essayant de relier chaque modification du modèle aux connaissances actuelles des voies métaboliques.

L'objectif premier de ce travail est d'enrichir la compréhension des cinétiques de fermenta-

tion via le développement de modèles mathématiques. Plus particulièrement, la finalité visée est d'étendre la portée des modèles actuels à certaines molécules organoleptiques d'intérêt qui sont l'isobutanol, l'isoamyl alcool, l'isoamyl acétate, l'éthyl hexanoate et l'éthyl octanoate.

Le chapitre suivant présente l'état de l'art de la modélisation de la fermentation alcoolique lors de la vinification ainsi qu'un peu de théorie sur la vinification et sur la fermentation alcoolique. Ensuite, le troisième chapitre présente le modèle de référence tandis que le chapitre suivant présente les modifications apportées à ce modèle grâce aux nouvelles données. Le chapitre 5 présente l'identification des paramètres, les résultats obtenus avec le nouveau modèle ainsi que la validation de ce dernier. Après, dans le chapitre 6, une première extension du modèle aux composés organoleptiques est présentée. Finalement, ce mémoire finit par une conclusion mettant en évidence les points abordés lors de ce travail et les enseignements à en retenir ainsi que des pistes à explorer pour les travaux futurs.

Chapitre 2

État de l'art

Dans ce chapitre, le matériel théorique qui sera nécessaire pour ce travail sera introduit. Il s'agit de la vinification, de la fermentation alcoolique et de sa modélisation. De plus, il y aura une évolution des modèles antérieurs.

2.1 Vinification

Dans cette section, un aperçu global de la vinification sera présenté tandis que dans la suivante, la fermentation alcoolique sera détaillée dans le cadre de la production du vin.

2.1.1 Définition

Du fait de sa définition usuelle, la vinification est l'ensemble des techniques mises en œuvre pour transformer le raisin ou le jus de raisin en vin [4]. Cependant, elle est aussi définie comme l'ensemble des opérations de fabrication, d'élevage et de conservation du vin [5] ou encore comme la fermentation alcoolique, transformation des glucides (sucres) en alcool par des levures. [6]

2.1.2 Introduction

La vinification est la production de vin, qui commence par la sélection des fruits, leur fermentation en alcool et la mise en bouteille du liquide fini. L'histoire de la vinification s'étend sur plusieurs millénaires. Ses méthodes et outils ont évolués avec le temps et les révolutions industrielles. La science du vin et de la vinification est connue sous le nom d'œnologie. Un vinificateur peut également être appelé un viticulteur. La culture du raisin est la viticulture et il existe de nombreuses variétés de raisins.

La vinification peut être divisée en deux catégories générales : la production de vin non mousseux (sans carbonatation) et la production de vin mousseux (avec carbonatation - naturelle ou injectée). Dans la catégorie des vins non mousseux, le vin rouge, le vin blanc et le rosé sont les grandes catégories. Il existe des dizaines de vinifications spécifiques selon le vin recherché (moelleux, liquoreux, sec, ...). Bien que la plupart des vins soient produits à partir de raisins, ils peuvent également être produits à partir d'autres plantes. Cependant, ce travail se concentre sur les vins produits à base de raisins.

2.1.3 Procédés

L'ordre et le nombre d'opérations diffèrent selon le type de vinification. Dans cette section, le procédé détaillé est celui le plus commun et général [7]. Ces différentes étapes sont présentées ci-dessous par ordre chronologique. [8]

À titre informatif, pour produire 1 litre de vin, il faut entre 1,3 et 1,5 kg de raisins. Les vins rouges sont élaborés à partir de raisins rouges, alors que les vins blancs peuvent être obtenus aussi bien à partir de raisins blancs que de raisins rouges. Le vin rosé (élaboré à partir de raisins rouges) peut être obtenu de 2 façons : comme le vin rouge avec une macération très courte avant le pressurage (rosé de saignée) ou selon la technique utilisée pour le vin blanc (rosé de pressée). [9]

Vendange

La vendange est la récolte du raisin destiné à la production du vin. Avant toute chose, il est bon d'indiquer que la vendange doit être faite dans des conditions normales pour obtenir un vin dans lequel les éléments constitutifs soient bien équilibrés. Il faut donc choisir, pour cueillir les raisins, l'époque à laquelle la vendange est mûre à point, c'est-à-dire le moment où le moût a acquis à la fois une richesse en sucre et une acidité suffisante. Une vendange trop précoce donne un vin trop acide et peu alcoolique ; une vendange trop tardive donne, il est vrai, un vin plus riche en alcool, mais de qualité inférieure par suite de manque d'acidité. Le moment de la vendange dépend évidemment de la région où elle est réalisée. [10]

Toutefois, il est toujours possible de modifier la concentration alcoolique du vin en rajoutant du sucre ou de l'eau. Encore plus intéressant, il est possible de déterminer l'acidité des moûts et de la corriger en y ajoutant de l'acide tartrique ou du bicarbonate de soude. Pour corriger les moûts défectueux par suite de problème de maturation, un vigneron soucieux de sa bonne réputation préférera toujours employer le procédé le plus naturel possible, en mélangeant à la cuve, à des raisins trop mûrs, des raisins trop acides et inversement. [7]

Égrappage

Il existe plusieurs opérations préliminaires avant de rentrer dans le vif du sujet de la vinification. L'exécution de ces étapes dépend du type de vinification et des vignobles.

Généralement, tous les vignobles de nos jours procèdent à l'égrappage sauf s'ils souhaitent un vin plus végétal et sauf si la rafle, partie végétale de la grappe, n'est pas assez mûre. Cela consiste à séparer les grains de raisin de la rafle. Auparavant, les viticulteurs gardaient la partie végétale car ils pensaient qu'elle était le seul apport en tanin qui est un élément protecteur du vin contre certains parasites. Or, cette molécule se retrouve tout aussi bien dans la peau ou les pépins du raisin mais également dans le bois des fûts. C'est pour cette raison que les vins rouges gardés dans des fûts de chêne donnent un côté plus râpeux à la bouche et asséchant, de par leur plus forte teneur en tanin. [11]

Fouillage

Le fouillage consiste à faire éclater les baies de raisin pour en extraire le moût sans écraser les pépins. Autrefois, cette étape était réalisée avec les pieds. Cette opération permet en outre un

départ en fermentation par libération du jus et mise en contact des levures indigènes présentes sur les pellicules des baies du raisin. [8]

Macération et fermentation alcoolique

Une fois les raisins foulés (égrappés ou non), ils sont placés dans des cuves en acier inoxydable comme celles sur la Figure 2.1 ou en bois comme celles de la Figure 2.2 pour le processus de macération. Aujourd'hui, la plupart des cuves sont équipées d'une thermorégulation permettant entre autres de contrôler la fermentation alcoolique. Cette dernière se produit lors de la macération et est le sujet du prochain paragraphe.



FIGURE 2.1 – Cuves en acier inoxydable



FIGURE 2.2 – Cuves en bois

Pendant la macération, les parties solides remontent à la surface et forment le "chapeau de marc". Il est essentiel de maintenir le chapeau humide soit par le pigeage ou par le remontage pour assurer une meilleure extraction des éléments responsables de la couleur, les tanins et certains arômes. Le pigeage consiste à enfoncer le "chapeau de marc" en surface dans la partie liquide du moût en fermentation, il s'agit d'une technique bien plus utilisée dans l'ancien temps. Dorénavant, les viticulteurs utilisent plus souvent le remontage qui consiste à pomper le moût depuis le bas de la cuve, pour le réintroduire par le haut en arrosant le "chapeau de marc". [12]

Décuvage et pressurage

Pour mettre fin à la macération, on récupère le jus par le bas de la cuve afin de séparer le jus des parties solides. Le premier vin, issu de cette étape, est appelé "vin de goutte". Ensuite, le marc qui retient encore du jus est pressé, sans excès, pour extraire le jus restant, appelé "vin de presse". Il est davantage chargé en tanin et en couleur. Le vin de goutte et le vin de presse peuvent être assemblés avant l'élevage, en proportion variable, selon le type de vin que le viticulteur veut obtenir.[8]

Élevage

Après le pressurage, le vin est placé dans une cuve ou dans une barrique pour reposer et se stabiliser. C'est l'étape de l'élevage. Celui-ci peut durer de quelques semaines à plusieurs années, mais souvent il ne dépasse pas 36 mois. Pendant cette phase, les arômes et la structure du vin évoluent, le vin se clarifie et commence à acquérir une certaine maturité. Durant cet élevage, il se produit une deuxième fermentation appelée fermentation malolactique. Sous l'action des bactéries lactiques l'acide malique présent dans le vin est transformé en acide lactique. Le vin devient moins acide et plus stable. Cette deuxième fermentation n'est pas étudiée dans ce travail.

Soutirage

Une fois l'élevage terminé, le vin est soutiré, c'est-à-dire qu'il est séparé des levures mortes et autres dépôts qui tombent dans le fond. Lors de ce soutirage, d'autres opérations non obligatoires peuvent être aussi effectuées ; comme l'assemblage de plusieurs cuvées et l'ajustement du soufre, si nécessaire.

Embouteillage du vin

Le vin est parfois filtré afin d'éliminer les particules en suspension et de le rendre limpide et plus brillant. Cette opération n'est pas systématique et peut influencer les arômes et la structure du vin. Enfin, le vin est mis en bouteille. Celle-ci est fermée généralement à l'aide d'un bouchon et dans des cas plus rares à l'aide d'une capsule. Une fois en bouteille, il peut être mis en vente directement, ou vieillir encore en bouteille.

2.2 Fermentation alcoolique

Peu importe le type de vin dont il est question, il passe par un processus de fermentation alcoolique. En clair, cette fermentation alcoolique consiste en une réaction biologique qui transforme le sucre en alcool, cette réaction va être plus détaillée dans la suite. Cette étape est primordiale pour obtenir du vin en transformant le sucre présent dans le raisin. Au total, la fermentation alcoolique dure entre 2 et 3 semaines. À ce stade, l'intégralité du sucre présent dans le moût a été transformé en alcool [13] En revanche, comme dit précédemment, ce n'est pas encore terminé pour obtenir du vin.

Il faut ensuite passer à la fermentation malolactique. La principale différence entre ces deux fermentations est que la fermentation alcoolique se produit en présence de levure tandis que la malolactique se déroule en présence de bactéries. [14] Au niveau de réactions, elles sont également différentes, la première transforme le sucre en alcool avec une production de gaz carbonique alors que la seconde transforme l'acide malique en acide lactique afin que le vin soit plus doux, plus moelleux et plus souple.

2.2.1 Réaction biochimique

Pendant ce processus de fermentation alcoolique, les levures, qui seront étudiées plus tard dans ce travail, se mélangent au sucre présent dans la chair des raisins. Pour en arriver à un résultat fermenté, il faut respecter une température de 12°C minimum, l'effet de la température sera aussi présenté ci-dessous. En dessous de cette température, la fermentation alcoolique n'aura pas lieu.

À partir du moment où le sucre contenu dans le jus de raisin se transforme petit à petit en alcool, plusieurs substances se libèrent dans la cuve. Parmi elles, on peut citer de l'éthanol et du gaz carbonique ainsi que des arômes et des acides divers. Bien évidemment chaque substance joue un rôle dans cette fermentation du vin. Le gaz carbonique fait réchauffer le moût, il faut donc veiller à réguler la température tout au long de la fermentation. Les cuves de fermentation les plus récentes sont équipées de thermocouples et de régulateurs de températures. Ces cuves sont un espace clos ce qui est nécessaire pour une bonne fermentation car dans le processus de fermentation, la quantité d'oxygène est un facteur clé. S'il n'y a pas d'oxygène (conditions

anaérobies), la levure convertira plus de sucre en alcool car elle ira chercher l'oxygène nécessaire dans les sucres fermentescibles. S'il y a beaucoup d'oxygène (conditions aérobies), cela entraînera d'abord la multiplication de la levure.

En résumé, au cours de la fermentation alcoolique, le sucre (glucose : $C_6H_{12}O_6$) est converti en éthanol (C_2H_6O) et en dioxyde de carbone (CO_2) grâce à l'effet de la levure et peut-être synthétisée par cette équation :



De nombreux autres composés sont éliminés du moût et un grand nombre de sous-produits sont formés, qui affectent les propriétés organoleptiques du vin. Ces sous-produits (alcools supérieurs, esters, composés soufrés) représentent moins de 4% de la production de la levure alors que l'éthanol et le glycérol représentent respectivement plus de 90% et environ 5% de la production. [15]

Ces sous-produits seront l'étude d'une prochaine section de ce travail.

Cette réaction peut se terminer pour plusieurs raisons, la première et la plus évidente est le manque de sucre ce qui met fin à l'activité fermentaire des levures. De plus, lorsque le sucre réagit, il forme de l'éthanol et ce dernier a un effet inhibiteur sur la fermentation alcoolique. Une trop grande production d'alcool peut également mettre fin à la fermentation et donc il y aurait du sucre excédentaire. D'autres facteurs favorisent les arrêts de fermentation, comme la concentration excessive en sucre, les carences vitaminiques et azotées, la présence de substances anti levure exogènes et produites par des parasites du raisin, une température de fermentation trop élevée ou trop basse ou encore la clarification du moût. [16]

2.2.2 Les levures

Comme vu précédemment, les levures jouent un rôle primordial lors de la fermentation alcoolique, elle n'aurait simplement pas lieu sans elles. Cependant il existe énormément de types de levures et elles doivent être dans des conditions bien précises afin de transformer le sucre en éthanol et en dioxyde de carbone. D'après la théorie chimique, l'agent de la fermentation, la levure, apparaît par décomposition des matières albuminoïdes du substrat. [17]

Ces différentes levures mènent à des réactions différentes et donc à des productions d'éthanol, d'alcools supérieurs ou encore d'esters de concentrations différentes. Cependant, ces différences restent le plus souvent limitées pour les souches levuriennes appartenant à la même espèce ou à des espèces proches du point de vue de la classification. [18]

Dans ce mémoire, il n'y aura aucune analyse sur les différentes levures et leurs effets mais il est important de comprendre que ce travail est basé sur une biomasse bien précise qui est un mélange de bactéries et de levures, principalement la souche *Saccharomyces cerevisiae*, et que si on change cette biomasse, les résultats ne seront probablement plus valables. Toutefois, il est également important d'avoir un minimum de connaissance sur cette biomasse et donc sur les levures en comprenant leur comportement et leurs limites. [19]

Comme vu précédemment, les levures ont besoin d'oxygène pour se développer, elles vont principalement venir la chercher dans les sucres mais d'autres facteurs sont aussi importants

pour leur développement et donc la fermentation alcoolique comme la température et la concentration en azote. Ces deux aspects sont étudiés brièvement dans les prochaines sous-sections. Un autre aspect important est le pH mais son effet n'interviendra pas dans ce travail.

2.2.3 L'effet de la température

Lors de la fermentation alcoolique, il faut bien veiller à ce que la température soit régulée. Si la température est trop haute, supérieure à 45°, les levures seront détruites et la fermentation sera alors interrompue. Dans le sens inverse, avec une température trop basse, inférieure à 10°C, on obtiendra un vin avec un faible taux d'alcool car la réaction biochimique est fortement ralentie voire arrêtée. Plus la température est importante, plus les fermentations sont rapides, et inversement.

Mais ces températures agissent également sur les saveurs, les arômes et la couleur du futur vin. C'est pour cela que la température n'est pas la même pour les différents types de vinification. Dans le cas des vins rouges, les fermentations se déroulent autour de 25 à 30°C tandis que pour les vins blancs, les températures de fermentation sont donc plus basses, comprises entre 12 et 20°C. Pour ces derniers il n'y a ni extraction de couleur ni extraction de tanins, puisque seul le jus fermente (les peaux ayant été écartées lors du pressurage), et l'important est ici de conserver les arômes primaires du raisin. [20]

Pour mieux comprendre l'effet de la température sur le profil aromatique du vin, il faut se pencher sur un exemple. La levure *Saccharomyces cerevisiae* synthétise une variété de composés aromatiques volatils pendant la fermentation du vin. Dans cet exemple, on analyse l'influence de la température de fermentation sur la production de composés aromatiques dérivés de cette levure lors de la fermentation d'un moût défini à 15°C et un à 28°C. Des concentrations plus élevées de composés liés aux arômes frais et fruités ont été trouvées à 15°C, tandis que des concentrations plus élevées de composés liés aux arômes fleuris ont été trouvées à 28°C. Ces résultats démontrent que la température de fermentation joue un rôle important dans le profil aromatique final du vin, et constitue donc un paramètre de contrôle important pour affiner la qualité du vin pendant la vinification. [21]

2.2.4 L'effet de l'azote

L'azote a un fort impact sur les biomécanismes clés impliqués pendant la fermentation du moût de raisin mais aussi sur la synthèse des marqueurs de goût déterminant le profil aromatique du vin. Quantitativement, l'azote est le deuxième nutriment le plus abondant dans les fermentations du vin. Il est essentiel au métabolisme et à la croissance des levures. Par conséquent, un manque d'azote entraîne un ralentissement des fermentations.

Actuellement, la méthode la plus courante pour traiter les fermentations déficientes en azote consiste à ajouter de l'azote supplémentaire (généralement du phosphate d'ammonium). Le moment de l'ajout est essentiel pour assurer la réussite de la fermentation. Un ajout précoce affecte à la fois la vitesse de fermentation et le rendement de la biomasse. En revanche, un ajout tardif n'a qu'un effet minime sur la formation de la biomasse et n'augmente que le taux de fermentation. Malheureusement, il n'est pas possible de faire une distinction claire entre l'effet de l'azote sur la vitesse de fermentation et l'effet de l'azote sur le rendement en biomasse, car

ces deux effets sont interdépendants. [22]

Dans ce travail, les modèles développés se concentrent sur la fermentation sans ajout d'azote mais il y aura différentes concentrations initiales en azote ce qui impacte directement la fermentation.

2.3 Modélisation de la fermentation alcoolique lors de la vinification

Cette section est inspirée des articles décrivant la création du modèle dont ce travail s'est inspiré, par R. David et al. [15], [23] ainsi que du mémoire de S. Georges [24].

2.3.1 Introduction

Avant d'avoir un aperçu de l'évolution des modèles mathématiques de la vinification, il est important de comprendre comment ils sont définis. Le modèle mathématique d'un bioréacteur dépend de son mode de fonctionnement. Ainsi, en pratique, il existe trois modes pour tous les bioréacteurs de manière générale, ces trois modes de fonctionnement sont définis ci-dessous [25] :

Mode batch Un bioréacteur batch est un réacteur à fonctionnement cyclique, sans flux d'alimentation et de sortie. Ils sont donc plus économiques, ils ne demandent que peu d'investissements car ils ne requièrent pas de pompes. La quantité totale de substrat et de nutriments, avec une petite quantité de biomasse, est introduite dans le bioréacteur au début de la fermentation. Pendant la fermentation, le bioréacteur n'est pas alimenté en substrat et le processus s'achève lorsque le substrat a été suffisamment consommé. Le résultat est que la quantité totale de biomasse est collectée, à partir de laquelle le produit désiré sera extrait. Les possibilités de commande du procédé dans ce cas sont très limitées et pourraient être reprises avec quelques variables physiques : température, pH, consommation d'énergie, durée de la fermentation, etc.

Mode fed-batch Le bioréacteur de type fed-batch ou à fonctionnement semi-continu est un réacteur à fonctionnement cyclique, avec une alimentation continue ou intermittente et sans sortie. Dans la cuve, on introduit initialement une petite quantité de substrat et une biomasse. Puis, au cours du processus de fermentation, et en fonction des besoins des micro-organismes, le réacteur sera alimenté par un flux contrôlé de substrat. Par conséquent, les possibilités de commande du procédé de ce type de bioréacteurs sont plus variées que celles du type batch. Outre les variables physiques, les variables biologiques (concentration du substrat, concentration de la biomasse, etc.) peuvent également être contrôlées. En effet, le mode fed-batch permet de répartir l'alimentation en nutriments, ce qui peut en particulier éviter les phénomènes d'inhibition (et donc de ralentissement de la croissance microbienne) qu'on peut parfois observer en batch. De plus, il permet d'éviter les mutations génétiques qu'on peut parfois observer en mode continu.

Mode continu Ce mode permet une meilleure productivité (rendement par unité de temps) en évitant de devoir passer par des phases de vidange de la cuve et de réensemencement du réacteur. Les bioréacteurs sont agités, à fonctionnement continu, éventuellement avec séparation et recyclage. Ce mode continu n'est pas utilisé lors de la vinification

car lors de la synthèse de la levure, on observerait une mutation des souches de levure vers un autre type de souches de levure qui ont d'autres propriétés qui ne sont plus celles désirées. Cependant il peut être utilisé dans les bioréacteurs gaz-liquide, utilisés notamment dans l'industrie pour obtenir un grand volume de biomasse (c'est-à-dire de protéines unicellulaires) ou pour le traitement biologique des eaux résiduaires. Dans un tel réacteur, la biomasse est évacuée avec un débit égal à celui du substrat alimentant le réacteur.

Dans ce travail, les modèles mathématiques seront basés sur un mode batch donc sans flux d'entrée ou de sortie.

La modélisation peut aussi se pencher sur la cinétique reliant certaines variables du système. Cependant, les expressions permettant de décrire la cinétique proviennent généralement d'observations empiriques. Il est important de s'en rappeler lors de l'analyse de résultats obtenus avec des modèles cinétiques.

De nos jours, l'expression cinétique la plus souvent utilisée pour caractériser la croissance microbienne est celle de Monod, analogue à celle de Michaelis-Menten mais dérivée de manière empirique [26] :

$$\mu(S) = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (2.2)$$

où μ est la vitesse de croissance de la biomasse, μ_{max} la vitesse de croissance maximale, S la concentration en substrat et K_S est la constante de demi-vitesse, c'est-à-dire la valeur de S lorsque $\mu = \frac{\mu_{max}}{2}$ (voir Figure 2.3).

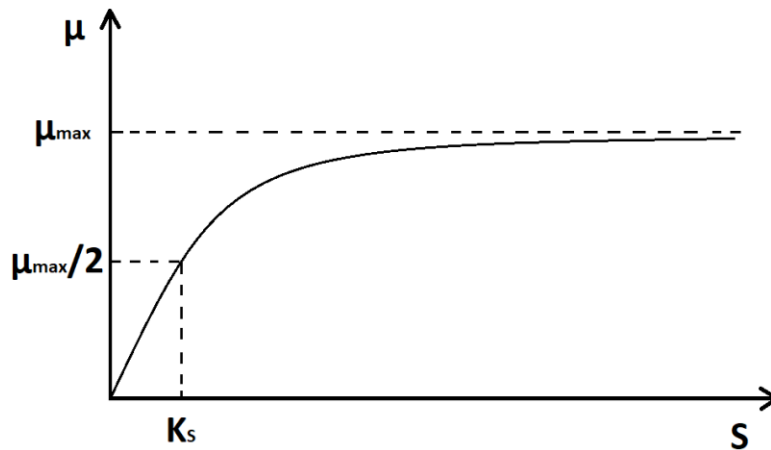


FIGURE 2.3 – Courbe de Monod, représentant la vitesse de réaction en fonction de la concentration en substrat.

Lorsque des phénomènes d'inhibition sont à l'œuvre, il devient intéressant d'introduire une seconde constante, celle d'inhibition K_I . Dans ce cas, le modèle de Haldane, dérivé de l'expression de Michaelis-Menten, est le plus communément utilisé [27] :

$$\mu(S) = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}} \quad (2.3)$$

De nombreuses expressions peuvent être trouvées dans la littérature (plus de soixante) et gardent chacune un caractère empirique (Table 2.1). Dans tous les cas, prouver le bien-fondé du choix de l'expression utilisée est difficile, d'autant plus que le comportement de la biomasse reste généralement variable. Il devient alors fondamental de valider proprement le modèle pour établir sa pertinence.

Nom	Remarque	Expression
Monod	Seule l'absorption en substrat est limitante	$\frac{S}{K_S+S}$
Contois	Comprend la biomasse et l'absorption en substrat est limitante	$\frac{S}{K_S X+S}$
Haldane	Inhibition	$\frac{S}{K_S+S+\frac{S^2}{K_I}}$
Teissier	Equation empirique	$1 - e^{(-K_S S)}$
Moser	Monod avec des réactions de plus haut ordre	$\frac{S^N}{K_S^N+S^N}$
Vavilin [28]	Extension de Moser, inactivation initiale de substrat	$\frac{S^N}{K_S^{N-M} S_0^M+S^N}$

TABLE 2.1 – Expressions normalisées de cinétiques de croissances microbiennes [29]

2.3.2 Premiers modèles

Les premiers modèles cinétiques de fermentation alcoolique apparaissent à la fin du XX^e siècle et décrivaient l'influence du sucre et des concentrations d'éthanol, ainsi que de la température et de l'utilisation du sucre, afin de capturer les tendances macroscopiques générales observées ([30][31][32][33][34]).

Ces anciens modèles étaient très complexes, ils étaient sur-paramétrés et donc non-identifiables. Ils étaient difficilement adaptables et cela rendait complexe l'ajout des composés aromatiques même si les chercheurs ne pensaient pas encore à ceci en proposant ces modèles. De plus, ayant une littérature peu fournie sur ce sujet, ils ont émis quelques hypothèses démenties par après.

Pour les plus curieux qui veulent se rendre compte de la complexité d'un de ces modèles. Le développement du modèle cinétique proposé par I. Caro, L. Perez, et D. Cantero [33] en 1991 se trouve dans l'annexe A.

2.3.3 Modèle avec azote limitant

Dans la suite, en 2001, une autre proposition de modèle est arrivée [35]. Amanda C. Cramer, Sophocles Vlassides et David E. Block se sont basés sur des modèles précédents dont celui présenté précédemment et ils ont remarqué que ces modèles ont généralement utilisé des expressions de croissance dépendant de la concentration en sucre dans une relation de type Monod. De cette manière, ces modèles ont indirectement lié la croissance cellulaire et la production d'éthanol. Cependant, il existe clairement des cas où la croissance des cellules de levure est terminée avant l'utilisation significative du sucre. Par conséquent, un autre composant du jus doit être le nutriment limitant de la croissance. Benzenger et Navarro [36] ont présenté en 1988 un modèle incorporant les effets du niveau initial d'azote. Cependant, les expressions

cinétiques essayées ne correspondaient pas à leurs données et un modèle empirique a donc été développé à la place. D'autres modèles mathématiques avec d'autres éléments limitants n'ont pas été rapportés à cette époque.

Divers modèles ont traité différemment l'effet de l'alcool sur la productivité et la fermentation et la viabilité des cellules. Il s'agit notamment d'expressions sous forme d'inhibition de la croissance et d'expressions spécifiques de la mort cellulaire. L'incorporation de l'effet de l'éthanol sous une forme ou une autre dans un modèle est importante pour comprendre et prévoir l'apparition de problèmes de fermentation. Un modèle capable de prédire la transition entre une cinétique de fermentation normale à une cinétique de fermentation lente ou bloquée serait extrêmement utile pour déterminer le mécanisme de base de cette importante transition. Malheureusement, les modèles précédents n'avaient pas encore abordé cette thématique et c'est ce qui va être faite par cette équipe.

Ils ne portaient cependant pas de zéro car des études ont été menées auparavant sur les facteurs conduisant à des fermentations lentes et bloquées [37], [38]. Ces facteurs comprennent de faibles niveaux d'azote et d'oxygène (et d'autres nutriments), des niveaux élevés de sucre, des niveaux élevés d'éthanol et de toxicité de l'éthanol, des températures et des pH extrêmes, et la présence de toxines. Si les causes des problèmes de fermentations sont bien documentées, le mécanisme de base qui entraîne l'arrêt de la conversion du sucre en éthanol n'est pas bien compris. Il a été démontré que le processus de conversion du sucre en éthanol est contrôlé à l'étape du transport membranaire [37], mais la façon dont le signal d'arrêt du transport est transmis et le mécanisme réel par lequel les protéines de transport sont inactivées et régulées à la baisse n'ont pas été établis.

La cause la plus étudiée des fermentations lentes et bloquées est sans doute le faible niveau d'azote initial. L'azote dans le jus de raisin est constitué d'un composant ammoniacal et d'un composant azoté plus complexe à base d'acides aminés. Il ressort clairement de la littérature que de faibles niveaux d'azote sont susceptibles de conduire à des fermentations problématiques. L'ajout d'azote sous forme de phosphate diammonique (DAP) peut atténuer ces problèmes dans les cas où le niveau d'azote dans le jus est déjà élevé mais l'ajout d'azote tout au long de la fermentation est également efficace à des degrés divers pour assurer l'achèvement rapide de l'utilisation des sucres, en particulier lorsque le niveau d'azote initial est faible. Bien que le mécanisme détaillé de la régulation basée sur les composants azotés du jus n'ait pas été établi, il est clair que l'azote peut jouer un rôle clé dans la détermination du taux et de l'étendue des fermentations normales et problématiques.

Par conséquent, cette équipe a décidé de se concentrer sur le développement d'un modèle cinétique, pour la fermentation du vin, basé sur l'azote comme nutriment limitant la croissance. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- une croissance des cellules de levure limitée par l'azote,
- des taux d'utilisation des sucres et des taux de production d'éthanol proportionnels uniquement au nombre de cellules viables,
- un taux de mort des cellules proportionnel à la teneur en alcool.

Ils ont pu observer que l'épuisement ou le quasi-épuisement de l'azote semblait correspondre à l'arrêt de la croissance exponentielle des cellules et à l'initiation d'une production

significative d'éthanol. Pour cette raison, le modèle est basé sur une croissance limitée par l'azote avec une production d'éthanol complètement non associée à la croissance. Quatre équations différentielles ont été dérivées pour décrire le comportement cinétique des concentrations de cellules de levure viables, d'azote total, de sucre et d'éthanol.

Le modèle proposé par cette équipe est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dX_v}{dt} = \mu X_v - k_d X_v \\ \frac{dN}{dt} = -\frac{\mu X_v}{Y_{X/N}} \\ \frac{dE}{dt} = \beta X_v \\ \frac{dS}{dt} = -\frac{\beta X_v}{Y_{E/S}} \end{cases} \quad (2.4)$$

où les quatre variables d'état sont la biomasse viable (X_v [g/L]), l'azote (N [mg/L]), l'éthanol (E [g/L]) et le sucre (S [g/L]). Le paramètre μ est sous la forme de la relation de Monod par rapport à la concentration d'azote total :

$$\mu = \frac{\mu_{max} N}{K_N + N} \quad (2.5)$$

avec K_N la constante de Monod pour l'azote. La constante de mort, k_d , est liée linéairement à la concentration d'éthanol, E , à tout moment de la fermentation :

$$k_d = k'_d E. \quad (2.6)$$

Le paramètre $Y_{X/N}$ est un coefficient de rendement de la biomasse sur l'azote, $Y_{E/S}$ est le coefficient stœchiométrique décrivant la formation d'éthanol à partir du sucre et β est une fonction du niveau du sucre, S :

$$\beta = \frac{\beta_{max} S}{K_S + S} \quad (2.7)$$

où K_S est la constante de type Michaelis-Menten pour le sucre.

Contrairement aux modèles plus anciens, le taux de croissance de ce modèle n'est pas une fonction de la concentration en sucre. Cette équipe avait observé que la concentration en sucre ne change pas sensiblement jusqu'à la fin de la phase exponentielle de croissance et l'entrée dans la phase stationnaire. En fait, la majeure partie du sucre est utilisée après ce point, et il ne s'agit donc pas du nutriment limitant.

La concentration totale d'azote, qui comprend l'azote mesuré en tant qu'ammoniac et en tant qu'azote ex-aminé, est utilisée proportionnellement à la croissance des cellules. En outre, comme l'utilisation du sucre et la production d'éthanol commencent juste avant l'arrêt de la croissance cellulaire exponentielle, la production d'éthanol dans ce modèle est considérée comme une bioconversion stœchiométrique du sucre en éthanol qui n'est absolument pas associée à la croissance.

Il faut noter que ce modèle ne distingue pas l'utilisation du fructose et du glucose et également que si un modèle de formation d'éthanol totalement non associé à la croissance n'exclut

pas la formation pendant la croissance, il rend la formation d'éthanol proportionnelle à la concentration de biomasse, qui est la plus élevée à la fin de la croissance cellulaire.

Ce modèle semble déjà moins complexe que celui présenté en annexe puisqu'il s'agit de 4 équations différentielles ordinaires qui peuvent être résolues par intégration numérique. De plus, il ne possède que 7 paramètres dont 6 qui peuvent être estimés facilement à partir des données de la littérature et leurs données expérimentales. La seule constante qui est plus difficile à calculer est la valeur de la constante de la mort, k'_d , car il y a peu de travaux antérieurs publiés sur la viabilité cellulaire en fonction du temps dans les fermentations du vin. Cependant, les expériences visant à trouver ce dernier paramètre indiquent que la mort cellulaire n'est peut-être pas le facteur critique pour déterminer la cinétique de la fermentation, car la viabilité cellulaire reste importante jusqu'à ce que l'utilisation du sucre ait cessé.

Les résultats de ce modèle semblent meilleurs que ceux des plus anciens modèles grâce à l'ajout de l'azote limitant et au fait que le sucre n'est plus un nutriment limitant pour le taux de croissance. Les prédictions cinétiques de ce modèle sont bonnes, tant pour la cinétique de fermentation normale sous limitation d'azote que pour les prédictions de transitions vers des fermentations lentes ou bloquées (lorsque les niveaux d'azote initiaux diminuent). Il prédit également bien l'effet des ajouts d'azote plus tard dans les fermentations qui seraient autrement destinées à être incomplètes.

Le problème avec ce modèle, comparé aux suivants, est qu'il suppose une fermentation isotherme, ce qui est rarement observé, surtout à grande échelle. Comme les données proviennent d'expériences réalisées à une seule température dans de petits flacons, l'effet de la température n'était pas visible. Ils étaient bien conscients que leur modèle n'était donc pas optimal et que l'incorporation de conditions de fermentation non isothermes serait un facteur important et non trivial dans les modèles futurs.

2.3.4 Modèle avec l'influence de la température

Dans cette section, le modèle étudié est présenté par Matthew C. Coleman, Russell Fish, et David E. Block [39]. Ce modèle pour la cinétique de la fermentation du vin est basé sur le modèle précédent proposé par Cramer et ses collègues et a été adapté pour inclure l'influence de la température, qui est peut-être le facteur le plus critique influençant la cinétique de la fermentation. Le modèle est basé sur des fermentations de vin blanc à l'échelle de la fiole à différentes températures (11 à 35°C) et à différentes concentrations initiales de sucre (265 à 300 g/l) et d'azote (70 à 350 mg/l).

Dans ce travail, pour prédire les fermentations problématiques, ils se sont concentrés sur le développement d'un modèle complet qui inclut les trois principaux facteurs que sont la température et les concentrations initiales en azote et en sucre. Ces trois variables sont des facteurs critiques bien connus pour déterminer la cinétique des fermentations du vin. De plus, ils ont pu se baser sur plus d'études que leurs prédécesseurs. Dans ces études, il y en a sur les effets de la température sur la croissance cellulaire, l'utilisation des sucres et la production d'éthanol. D'autres ont étudié la sensibilité des levures (*Saccharomyces cerevisiae*) à l'éthanol à différentes températures. En outre, l'insuffisance d'azote a été bien documentée comme un facteur important qui conduit à des fermentations bloquées et lentes. D'autres études ont été réalisées sur les effets combinés de la concentration initiale en azote et de la température

sur les taux de fermentation, tandis que d'autres encore ont étudié les effets combinés de la concentration initiale en sucre, de la température et du pH sur la fermentation.

Dans l'ensemble, ces travaux présentent une abondance de données qui confirment l'importance de comprendre les effets de la température et des concentrations initiales en azote et en sucre sur la fermentation du vin et qui fournissent de nombreuses preuves qualitatives de la façon dont chaque variable affecte le taux global de fermentation (utilisation du sucre). Cependant, aucune de ces études précédentes n'a présenté un modèle complet incluant ces trois variables et capable de prédire de manière cohérente les fermentations problématiques.

Comme dit auparavant ce modèle développe le modèle précédemment présenté par Cramer et al. [35] en incluant les effets de la température. Ce modèle se compose de cinq équations différentielles ordinaires (ODEs) couplées qui sont combinées avec quatre modèles de régression unidimensionnels (décrivant les effets de la température sur trois paramètres du modèle dépendant de la température et les conditions initiales d'azote sur un paramètre du modèle) pour prédire avec précision la variation de l'utilisation du sucre pour différentes températures et différentes concentrations initiales de sucre et d'azote. Les cinq ODEs couplées sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = \mu X_A \\ \frac{dX_A}{dt} = \mu X_A - k_d X_A \\ \frac{dN}{dt} = -\frac{\mu X_A}{Y_{X/N}} \\ \frac{dE}{dt} = \beta X_A \\ \frac{dS}{dt} = -\frac{\beta X_A}{Y_{E/S}} \end{array} \right. \quad (2.8)$$

où les cinq variables d'état sont la biomasse totale (X [g/L]), la biomasse active (X_A [g/L]), l'azote (N [mg/L]), l'éthanol (E [g/L]) et le sucre (S [g/L]). Les paramètres sont identiques au modèle précédent, μ , k_d et β sont respectivement définis par les équations 2.5, 2.6 et 2.7.

Il existe deux différences mineures entre le modèle précédent et le modèle présenté ici. Premièrement, la masse cellulaire totale a été incluse dans le modèle présenté ici. Cette inclusion ne modifie en rien le modèle. La masse cellulaire totale est incluse dans ce travail pour illustrer ultérieurement la différence entre la masse cellulaire totale et la masse cellulaire active. La deuxième différence est que nous ne faisons plus référence à la masse cellulaire active comme étant la masse cellulaire viable. Cramer et al. ont fourni des preuves significatives qui suggèrent que les cellules vivantes peuvent ne pas être complètement actives en termes de croissance, d'utilisation du sucre et de l'azote, et de production d'éthanol. Ils ont donc formellement reconnu ce fait dans le modèle en renommant la masse cellulaire viable en masse cellulaire active.

Pour adapter ce modèle à la dépendance de la température, ils supposent d'abord que la structure de base des ODEs couplées ne varie pas avec la température. Seuls les paramètres au sein des ODEs (μ_{max} , k_d , β_{max} , K_N , K_S , $Y_{X/N}$, et $Y_{E/S}$) sont considérés comme des fonctions potentielles de la température. Ici, ils trouvent la dépendance de ces paramètres vis-à-vis de la température, puis ils modélisent cette dépendance en utilisant une régression polynomiale. Ils

ont développé le modèle polynomial simplement pour faciliter l'interpolation entre les valeurs de données des températures étudiées. Pour cette raison, il serait possible d'utiliser d'autres modèles de régression, des tables de consultation, des réseaux neuronaux, une régression non linéaire d'équations de type Arrhenius, ou toute autre expression décrivant la dépendance à la température des paramètres du modèle obtenue expérimentalement.

Les 18 fermentations (trois conditions initiales à six températures) ont été ajustées au modèle, et chacune a donné lieu à un ensemble correspondant de paramètres de modèle. Les valeurs des paramètres du modèle qui en résultent ont ensuite été testées pour déterminer les relations significatives avec la température et les conditions initiales. La vitesse de croissance spécifique maximale (μ_{max}), la constante d'inactivation (k'_d) et la vitesse d'utilisation spécifique maximale des sucres (β_{max}) ont toutes montré qu'elles avaient des relations significatives avec la température (Figure 2.4). Le μ_{max} et le β_{max} augmentent progressivement par un facteur six lorsque la température passe de 11 à 35°C. La constante d'inactivation k'_d augmente également avec le passage de la température de 11 à 35°C; cependant, dès que la température dépasse 25°C, une augmentation plus radicale se produit. Il convient de noter que k'_d à 35°C est environ 13 fois supérieure à k'_d à 11°C.

Le coefficient de rendement entre la production de masse cellulaire et l'utilisation de l'azote ($Y_{X/N}$) change de manière significative en fonction de la concentration initiale d'azote (Figure 2.5).

Tous les autres paramètres ($Y_{E/S}$, K_N , et K_S) n'ont pas changé de manière significative par rapport à la température ou aux conditions initiales. La figure 2.6 montre ces variables par rapport à la température.

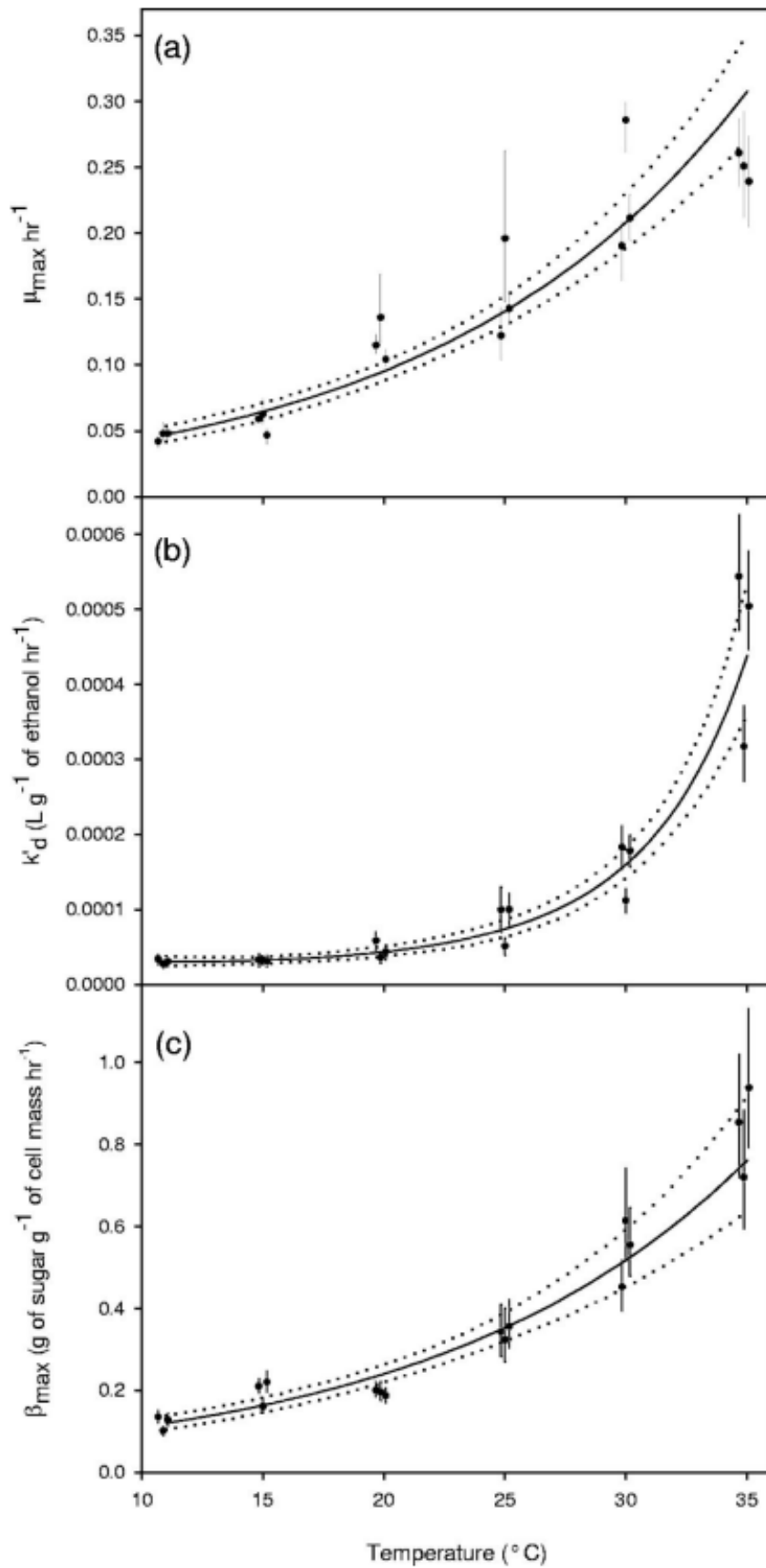


FIGURE 2.4 – Le taux de croissance spécifique maximal (a), la constante de sensibilité à l'éthanol qui provoque l'inactivation des cellules (b) et le taux maximal d'utilisation des sucres (c) en fonction de la température.

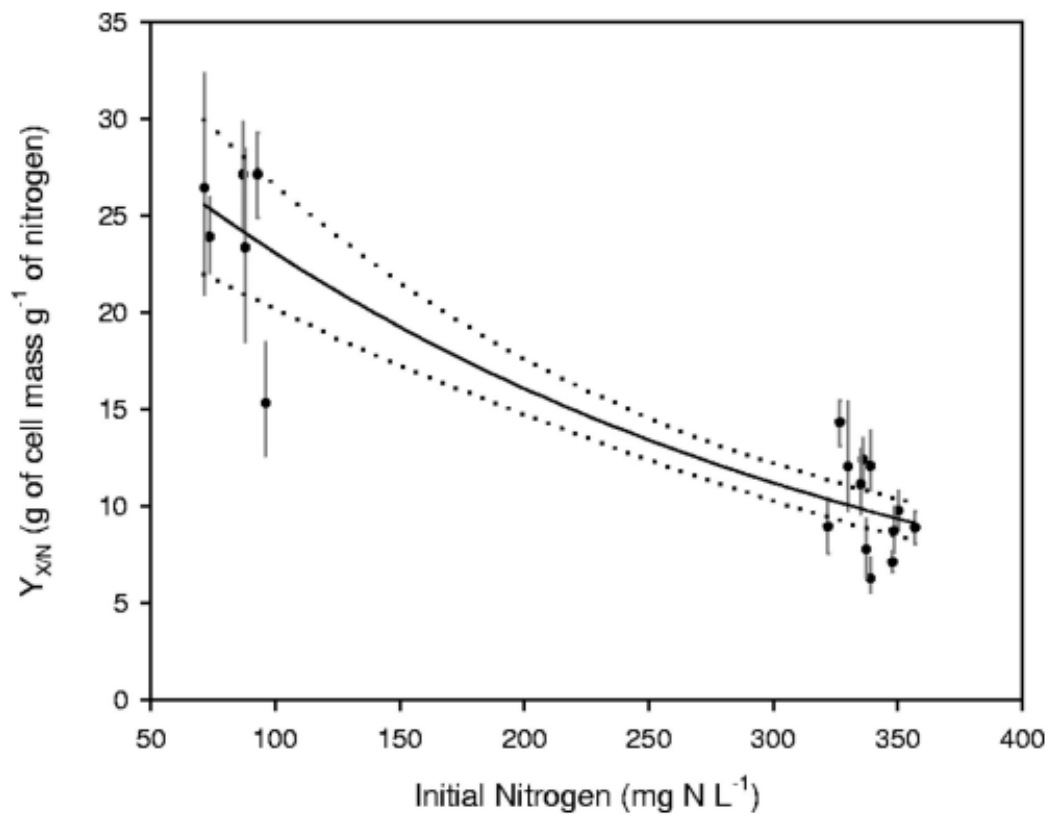


FIGURE 2.5 – Le coefficient de rendement entre la masse cellulaire et l'azote en fonction des concentrations initiales.

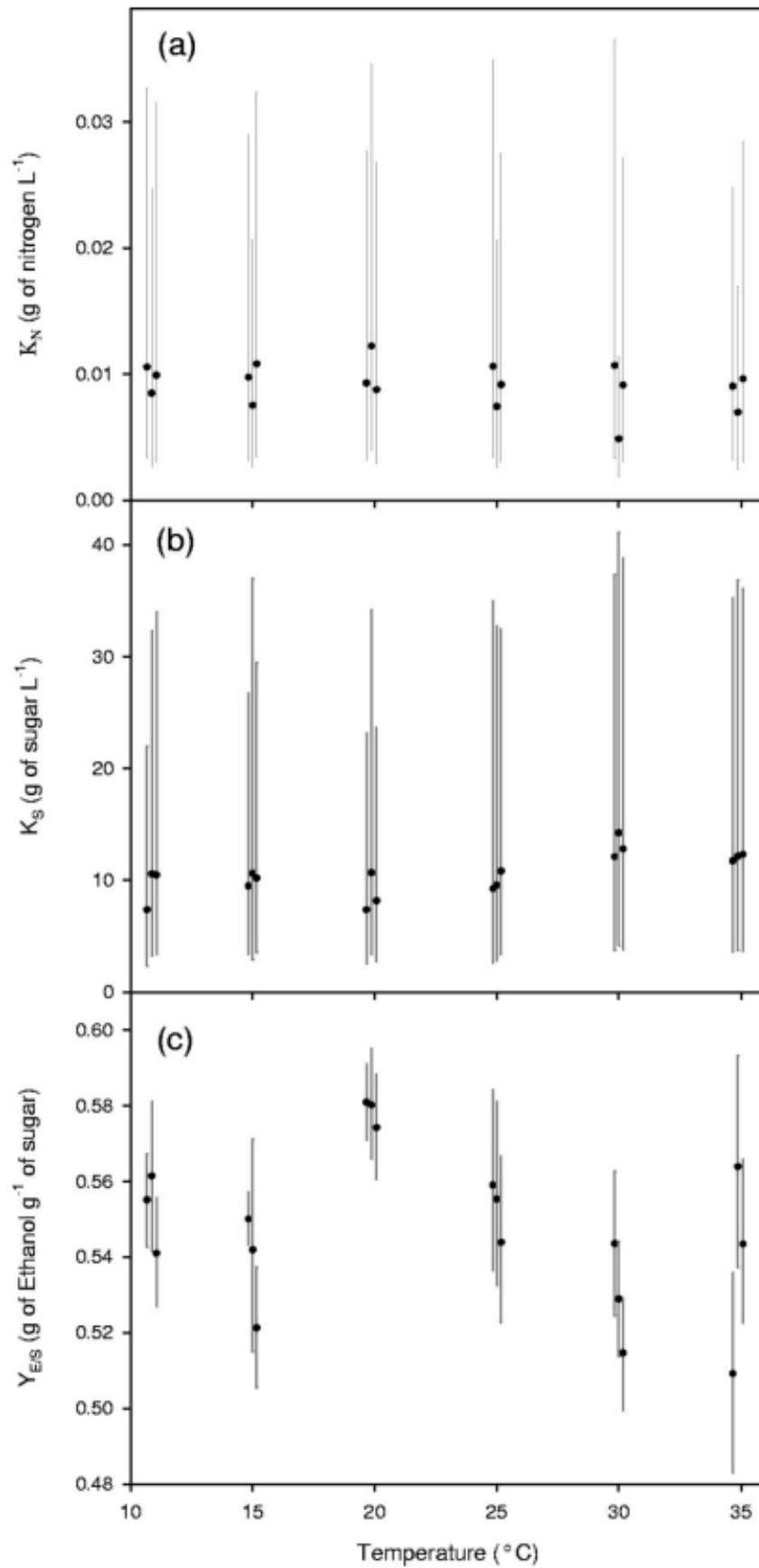


FIGURE 2.6 – Constante de Monod pour la croissance limitée par l'azote (a), constante de Monod pour le transport du sucre (b) et le coefficient de rendement entre l'éthanol et le sucre (c) en fonction de la température.

Le modèle initialement proposé par Cramer et al. [35] a été adapté avec succès aux fermentations du vin à diverses températures et conditions initiales. Ce modèle s'adapte à différents types d'activité de fermentation en fonction de la température et des conditions initiales. En outre, les changements dans les types d'activité de fermentation (c'est-à-dire lente, normale, bloquée) peuvent être prédits avec précision par le modèle. La raison de cette transition peut être comprise en examinant la relation que chaque paramètre entretient avec la température. Il s'agit du premier modèle complet qui prédit la transition d'une fermentation lente à une fermentation normale puis à une fermentation accélérée du vin en fonction de l'augmentation de la température. De plus, le modèle a également été capable de prédire avec précision l'activité de fermentation dans des conditions extrêmes qui n'avaient pas été testées auparavant.

Un autre résultat important à retenir de ce travail est que les fermentations à faible teneur en azote sont plus sensibles aux températures extrêmes. Pour les conditions initiales à faible teneur en azote, l'activité de fermentation devient plus facilement problématique à des températures plus élevées ou plus basses. La plage de température optimale pour mener à bien les fermentations à faible teneur en azote se réduit. Bien que les données expérimentales à faible teneur en azote n'aient pas pu être menées à terme, le modèle suggère qu'une température de 20°C offrirait les meilleures chances de terminer une fermentation à faible teneur en azote.

Cependant, ce n'est pas encore optimal puisqu'il reste une différence importante entre les prédictions expérimentales et celles du modèle concernant la masse cellulaire après la phase de croissance exponentielle. La différence entre les prédictions du modèle concernant l'activité cellulaire et la viabilité cellulaire observée expérimentalement est prévisible et correspond aux résultats de Cramer et al. [35]. Cette différence est probablement due à des cellules inactives plutôt que mortes. Quelle qu'en soit la raison, il semble certain que les mesures de viabilité cellulaire effectuées ne sont pas une bonne mesure de l'activité cellulaire.

Une autre petite divergence entre le modèle et les données est que les mesures d'azote suggèrent que tout l'azote n'est pas utilisé pendant la fermentation. Il reste généralement une petite quantité d'azote au cours de la fermentation. Cette quantité résiduelle peut être due à l'incapacité de la levure à utiliser certains types de sources d'azote. Cependant, les fermentations à des températures plus élevées ont systématiquement donné lieu à des niveaux d'azote résiduel plus élevés à la fin des fermentations. Ce résultat pourrait être dû à l'inhibition de la croissance cellulaire à des températures plus élevées en raison de l'éthanol. En raison de cette sensibilité accrue de l'éthanol à des températures plus élevées, les cellules peuvent être incapables d'utiliser pleinement tout l'azote disponible.

2.3.5 Réconcilier des modèles concurrents

Cette section est inspirée du travail de Rodrigo Assar, Felipe A. Vargas et David James Sherman intitulé "Reconciling competing models : a case study of winefermentation kinetics". [40]

Par suite du modèle de Coleman (équations 2.8), deux autres équipes s'en sont inspirés afin de créer leur propre modèle. Il s'agit des équipes de Pizarro et de Scaglia qui ont ainsi donné leur nom à leur modèle ; le modèle de Pizarro et le modèle de Scaglia. Chaque équipe a émis de nouvelles hypothèses et ils ont chacun apporté des modifications différentes au modèle de Coleman.

Le modèle de Pizarro ([41], équations 2.9) utilise essentiellement les mêmes équations différentielles que le modèle de Coleman, il ajoute la variable de fermentation glycérol et ne considère pas la concentration de la biomasse active. La méthode de Pizarro utilise une méthode différente pour estimer les taux d'absorption et de consommation par unité de biomasse. Dans ce cas, le comportement intracellulaire, étudié par l'analyse du bilan de flux, donne les taux de production et de consommation spécifiques aux conditions environnementales qui sont modélisées par le bilan de masse dynamique. Il est construit par un processus itératif où les flux du réseau intracellulaire sont limités en fonction des conditions extracellulaires, et pour chaque itération une maximisation (de la croissance ou du taux de consommation de glucose) est effectuée pour obtenir des taux d'absorption et de consommation qui sont utilisés pour prédire les concentrations extracellulaires de métabolites. L'objectif principal est de mieux introduire l'influence des conditions environnementales dans la fermentation du vin.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = \mu X \\ \frac{dN}{dt} = -v_N X \\ \frac{d[EtOH]}{dt} = v_{EtOH} X \\ \frac{dS}{dt} = -v_S X \\ \frac{d[Gly]}{dt} = v_{Gly} X \end{array} \right. \quad (2.9)$$

Tandis que le modèle de Scaglia inclut d'autres types de relations entre les variables. Il ne considère que 4 variables de fermentation : X (concentration de biomasse), S (concentration de sucre), CO₂ (concentration de gaz carbonique) et EtOH (concentration d'éthanol). L'expression de la croissance cellulaire (équation 2.10) est basée sur l'équation logistique de Verlhust (2.11), où μ représente le taux de croissance et le coefficient quadratique de la population, β , modélise la compétition pour les ressources disponibles. Le taux de croissance, μ , de l'équation 2.11 est obtenu par des adaptations du modèle de Monod avec une nutrition en sucre : plus le sucre restant est faible, plus le taux de croissance est faible. Pour modéliser le taux de mort, τ , ils observent que plus la diminution de la concentration en substrat est rapide, plus l'augmentation du taux de mort cellulaire est importante. Scaglia a inclus des coefficients associés à la proportion de cellules de levure dans l'étape de croissance cellulaire, F_μ , et pour celles dans l'étape de mort, F_τ , pour éviter la discontinuité de l'équation de Blackman pour modéliser le taux de croissance [42]. Ces facteurs estiment la transition en fonction de la proximité de l'émission de dioxyde de carbone par rapport au maximum attendu pour un déroulement normal de la fermentation ($max(CO_2)$).

$$\frac{dX}{dt} = (F_\mu \mu - F_\tau \tau) X - F_\mu \beta X^2 \quad (2.10)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \left(1 - \frac{\beta}{\mu} X \right) \quad (2.11)$$

On considère la concentration de dioxyde de carbone (CO₂, équation 2.12), étant estimée avec un coefficient de taux d'émission par unité de biomasse, et le taux d'un coefficient supplémentaire appelé CO₂Form.

$$\frac{dCO_2}{dt} = v_{CO_2}X + \frac{d(CO_2Form)}{dt} \quad (2.12)$$

Le taux de production d'éthanol est obtenu en estimant le facteur de conversion (rendement) du dioxyde de carbone émis en éthanol produit (équation 2.13).

$$\frac{d[EtOH]}{dt} = \frac{1}{Y_{CO_2/EtOH}} \frac{dCO_2}{dt} \quad (2.13)$$

La consommation d'azote n'est pas considérée, et le taux de consommation de sucre (équation 2.14) est composé d'un terme agissant sur la biomasse et d'un terme quadratique (type équation logistique, 2.11).

$$\frac{dS}{dt} = -\left((v_S + v_{S_0})X - \frac{0.00002}{Y_{X/S}}X^2\right) \quad (2.14)$$

En 2010, une équipe chilienne composée de Rodrigo Assar, Felipe A. Vargas et David James Sherman a décidé de développer un nouveau modèle en combinant les trois précédents : le modèle de Coleman, le modèle de Pizarro et le modèle de Scaglia. Leur objectif est de construire une méthode générale pour construire un modèle combiné qui réconcilie ces modèles. Ils recherchent les conditions dans lesquelles les modèles s'adaptent mieux à la réalité, sans modifier les coefficients internes de ceux-ci. Pour ce faire, ils ont homogénéisé d'abord la notation et ont évalué les modèles dans différentes conditions, puis ils ont sélectionné le modèle qui représente le mieux la réalité en fonction de ces conditions. Enfin, ils ont construit un modèle combiné dont les termes et les coefficients sont obtenus à partir des modèles originaux.

Les modèles ont la caractéristique commune d'être composés d'un ensemble d'équations différentielles du premier degré, dont les coefficients relient une variable aux autres. Cependant, les conditions des expériences étaient différentes. Les trois équipes ont travaillé sur différentes souches de *Saccharomyces cerevisiae*. L'équipe Coleman a travaillé avec la levure *Premier Cuvee* (Red Star, Milwaukee, WI). Il s'agit d'une souche commerciale de *Saccharomyces cerevisiae*. Les fermentations ont été préparées à un pH de 3,35, l'azote total a été déterminé en mesurant la concentration d'ammoniac et la concentration d'acides alpha aminés. L'équipe de Pizarro a travaillé avec *Prise de Mousse* EC1118 (Lalvin, Zug, Suisse), qui est une autre souche commerciale. Le pH a été maintenu constant à 3,5, les mesures d'azote ont considéré l'ammoniac et l'azote aminoacide libre. L'équipe de Scaglia a utilisé les résultats expérimentaux de deux autres études : [43] et [44]. Le *Saccharomyces cerevisiae* Bsc411 de [43] a été identifié selon les protocoles de Kurtzman & Fell et a été prélevé en Argentine. Les études de l'équipe Fleet [44] sont largement reconnues. Dans les deux cultures, l'acidité a été contrôlée, les sucres réducteurs ont été déterminés par colorimétrie en utilisant *la méthode de l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS)* [45]. Les modèles de Coleman et de Pizarro ont examiné une large gamme de températures et de conditions initiales de sucre et d'azote. Le modèle de Scaglia n'a été ajusté que sur des niveaux modérés de température et de concentrations en sucre et en azote.

Après une analyse détaillée de ces modèles mais surtout de leurs résultats, cette équipe a été en mesure de créer un modèle qui combine les trois autres. Dans ce modèle combiné ils séparent les différents effets de manière polynomiale (équations 2.15). Ces équations reprennent les trois modèles et les variables X_A et CO_2 sont celles calculées par les modèles de Coleman et Scaglia respectivement. Les coefficients μ_a , ϵ_A et σ_A correspondent aux coefficients du modèle de Coleman pour représenter l'effet linéaire de X_A sur X . Le coefficient linéaire de X sur

EtOH, ϵ_1 , est associé au modèle de Pizarro; μ_1 est composé des contributions des modèles de Pizarro et de Scaglia, et les effets quadratiques (coefficients μ_2 et σ_2) sont obtenus à partir du modèle de Scaglia. Les coefficients sont actifs ou non en fonction de la configuration initiale et du temps.

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \mu_A X_A + \mu_1 X - \mu_2 X^2 \\ \frac{d[EtOH]}{dt} = \epsilon_A X_A + \epsilon_1 X + \epsilon_{CO_2} \frac{dCO_2}{dt} \\ \frac{dS}{dt} = -(\sigma_A X_A + \sigma_1 X - \sigma_2 X^2) \end{cases} \quad (2.15)$$

Bien que ce modèle semble assez bon dans l'ensemble quand on le compare aux données expérimentales obtenues et ce dans différentes conditions. Malheureusement, il est très complexe car il change selon les conditions initiales et donc il est difficilement adaptable pour, par exemple, ajouter les composés organoleptiques. De plus, la pertinence de ce modèle ainsi que les autres présentés précédemment n'a jamais été validée dans des conditions réelles de vinification mais seulement dans des conditions de laboratoires à petite échelle.

2.3.6 Le modèle de Malherbe et al.

Plusieurs modèles plus empiriques ou non-paramétriques ont également été publiés et parmi eux, le plus validé dans le contexte viticole est le modèle de Malherbe et al. [46] qui prend en compte les principaux mécanismes physiologiques de la levure en prédisant la vitesse de consommation du sucre et la quantité d'éthanol ou de CO_2 produite. Il intègre les effets des principaux facteurs impliqués : la température $T(t)$, qui peut varier dans une plage prédéfinie ($18^\circ C$ à $30^\circ C$) et l'azote assimilable $N(t)$, qui a un impact majeur sur l'activité levurienne et varie beaucoup en fonction des moûts. Ce point est essentiel ici puisque l'azote est la source des précurseurs des composés aromatiques.

Ils ont étudié les effets de la concentration initiale d'azote et de l'azote ajouté sur la cinétique de la fermentation. Il est connu, de par les travaux précédents, que la vitesse de fermentation augmente avec la teneur initiale en azote. L'azote exerce cet effet sur le taux de réaction en affectant à la fois la croissance de la population et l'activité de la levure (c'est-à-dire le taux spécifique de fermentation). Il est donc nécessaire de modéliser à la fois la croissance de la levure et l'activité moyenne d'une seule cellule de levure dans son environnement. Leur modèle (équations 2.16 et 2.17) répond à ces deux exigences.

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = -X(t)v_{ST}[S(t), E(t), T(t)]N_{ST}[N_{max}(t) - N(t), X(t), T_{ucd}(t)] & S(0) = S_{init} \\ \frac{dN}{dt} = -X(t)v_N[S(t), E(t), T(t)] & N(0) = N_{init} \\ \frac{dX}{dt} = k_1[T(t)]X(t) \left[1 - \frac{X(t)}{X_{max}(N_{init})} \right] & X(0) = X_{init} \end{cases} \quad (2.16)$$

où $t \geq 0$ et t représente le temps; $X(t)$ est la population cellulaire dans la cuve (L^{-1}), le maximum de cette variable étant désigné par X_{max} (cette variable est fonction de N_{init}); $S(t)$ est la concentration en glucose dans la cuve (g/L^{-1}); $E(t)$ est la concentration en éthanol dans la cuve (g/L^{-1}); $N(t)$ est la concentration en azote assimilable dans le réservoir (g/L^{-1}) [$N_{max}(t) = N_{init} + N_{add}(t)$, où N_{add} est la quantité d'azote ajoutée, le cas échéant]; $T(t)$ est la température dans le réservoir ($^{\circ}C$); $T_{ucd}(t)$ est la température jusqu'à la fin de la phase de croissance ($^{\circ}C$), qui reste constante dans la phase stationnaire; et $k_1(T)$ est le taux de croissance de la population dans la phase de croissance exponentielle.

Les fonctions v_{ST} , N_{ST} , et V_N représentent respectivement l'activité d'un transporteur de glucose, au moyen d'un mécanisme de diffusion facilitée, avec inhibition de l'éthanol, le nombre moyen de transporteurs dans une levure et le mécanisme d'absorption de l'azote, qui est fortement inhibé par l'éthanol. Il convient de noter que les concentrations de glucose et d'éthanol, $S(t)$ et $E(t)$, sont déduites directement de la quantité de CO_2 libérée, $CO_2(t)$. En supposant des relations de type Gay-Lussac (rendement constant de CO_2 et d'éthanol tout au long du processus), ils ont ajouté les équations suivantes aux équations 2.16 :

$$\begin{cases} S(t) = S(0) - 2.17CO_2(t) & CO_2(0) = 0 \\ E(t) = 0.464[S(0) - S(t)] \end{cases} \quad (2.17)$$

où $CO_2(t)$ est la quantité de CO_2 libérée (g/L).

Ce modèle de fermentation alcoolique des levures est le premier à prendre en compte les deux principaux paramètres limitant la cinétique de fermentation dans les conditions de vinification, à savoir la température (à la fois en conditions isothermes et anisothermes) et l'azote assimilable (y compris les ajouts à différents moments de la fermentation). De plus, il donne de bons résultats comparés aux données expérimentales obtenues en utilisant des petits bioréacteurs et plus des fioles. Néanmoins, ce modèle ne comporte malheureusement pas de bilans massiques cohérents. A cet égard, son extension à de nouveaux composés (marqueurs aromatiques, oxygène) est difficile car la formulation des équations est complexe et le grand nombre de paramètres ne permet pas une identification directe (si une modification due aux conditions opérationnelles est nécessaire).

Chapitre 3

Modèle de référence

3.1 Introduction

Comparé aux autres modèles présentés précédemment, le modèle de référence utilisé est fondé sur des bilans de masse d'azote, de biomasse, de sucre, d'éthanol et de dioxyde de carbone. Il tient également compte de l'azote comme substrat limitant. En outre, il a aussi déjà été validé de nombreuses fois par des données expérimentales et il surpasse les modèles susmentionnés. Dans ce travail, l'objectif était d'étendre la portée d'un modèle à certains marqueurs aromatiques (l'isobutanol, l'alcool isoamylique, l'acétate d'isoamyle, l'hexanoate d'éthyle et l'octanoate d'éthyle). Il fallait donc un modèle facilement adaptable et modifiable, ce qui est le cas du modèle de référence choisi mais pas des précédents.

Ce modèle est celui de R. David et al., un bref rappel de son développement permet de mieux comprendre ses tenants et aboutissants. Le contenu de ce chapitre provient majoritairement de l'article décrivant la création du modèle [15] et du mémoire de Sacha Georges [24].

3.2 Création du modèle

3.2.1 Phénomènes physiologiques pris en compte

Le schéma réactionnel communément utilisé en fermentation considère la croissance de la biomasse, X , basée sur la consommation d'azote et de sucre, ainsi que la transformation du sucre en éthanol et en CO_2 [47]. L'analyse de la littérature et les observations expérimentales ont permis de conclure que la première étape de la fermentation est la synthèse du catalyseur, à savoir la croissance de la levure avec la quantité d'azote comme substrat limitant. La seconde étape est la catalyse, à savoir la dégradation du substrat sucré non limitant en éthanol et en dioxyde de carbone.

En 2010, ils avaient conçu un premier schéma réactionnel qui présentait d'une part la croissance de biomasse via l'azote (le substrat limitant), et d'autre part la bioconversion du sucre en éthanol et en CO_2 (en quantités égales) [23]. Néanmoins, ce premier modèle a dû être écarté car il ne considérait qu'une seule réaction de consommation de l'azote durant la fermentation : plus il y a d'azote, plus il y aura de biomasse. Cette conception peut se résumer par une relation linéaire entre la concentration initiale d'azote N_0 et la valeur maximale atteinte par la concentration de biomasse (X_{max}). Or l'expérience a montré qu'une telle relation linéaire est fautive et conduit à une surestimation de plus en plus importante de la valeur de X_{max} au

fur et à mesure que N_0 augmente [46], [23].

Cette observation suggère qu'il y a une autre réaction importante de consommation d'azote lors de la fermentation, puisqu'une partie de l'azote initial n'est pas consommée directement pour la croissance de la biomasse. Il apparaît ainsi que cette part d'azote est principalement dédiée à la synthèse et la réparation des protéines, en particulier des protéines de transport appelées également transporteurs. Ces protéines particulières assurent la traversée de la membrane cellulaire de composés tels que le sucre et l'azote, permettant ainsi à la cellule d'assimiler ces composants et de procéder entre autres à la glycolyse. Durant la fermentation, les transporteurs subissent une inactivation qui augmente avec la concentration en éthanol. Comme le transport est affecté, l'activité fermentaire représentée par la vitesse de production de CO_2 l'est également. L'absorption de sucre devient l'étape déterminante de vitesse de la fermentation ([48], [49], [31]).

Des expériences ont montré que si la concentration initiale en azote est faible, N_0 , la levure se concentre sur la production cellulaire (X). Si N_0 devient plus important, la production cellulaire augmente évidemment, mais en même temps plus d'azote est employé à la synthèse de transporteurs afin d'éviter l'inactivation du catabolisme par l'éthanol [50]. Cet effet a été illustré expérimentalement par l'addition d'azote assimilable dans le réacteur une fois que la biomasse est à l'état stationnaire : la croissance de la biomasse est faible mais l'activité de la levure est stimulée (pic de production de CO_2) ([51],[32]).

3.2.2 Équations du modèle

Les considérations mentionnées ci-dessus peuvent être résumées par ce schéma réactionnel :



où la biomasse, X (levure), croît par consommation d'azote dédié à la croissance de la biomasse, N_x . Tr représente la concentration de transporteurs d'hexoses en excès, tel qu'expliqué précédemment. N_{tr} est l'azote dédié à la synthèse de transporteurs en excès. Le sucre, S , est dégradé par les enzymes en éthanol, E , et en dioxyde de carbone, CO_2 .

Il a aussi été démontré [52] que

$$\begin{aligned}
 E(t) = \text{CO}_2(t) &\leftrightarrow \dot{E}(t) = \dot{\text{CO}}_2(t) \\
 \dot{S}(t) &= -2.17 \dot{\text{CO}}_2(t)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Les résultats cumulés de [23] et [52] et la validation expérimentale ont mené au bilan de masse suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \quad \text{et} \quad \dot{N}_x = -k_1 \dot{X} \\ \dot{Tr} = \eta_{\max}(T) \frac{N_{tr}}{K_{tr} + N_{tr}} X \quad \text{et} \quad \dot{N}_{tr} = -k'_1 \dot{Tr} \\ \dot{E} = C\dot{O}_2 \\ \quad = \left(\beta_{\max,1}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \right) \frac{S}{K_S(T) + S} X (1 + \phi(T) Tr) \\ \dot{S} = -k_2 \dot{E} \end{array} \right. \quad (3.3)$$

avec

$$\begin{aligned} X_0 = X(t=0), \quad N_{x,0} = N_x(t=0), \\ Tr_0 = 0, \quad N_{tr,0} = N_{tr}(t=0), \\ E_0 = CO_{2,0} = 0, \quad S_0 = S(t=0) \end{aligned} \quad (3.4)$$

$\mu_{\max}(T)$, $\eta_{\max}(T)$ et $\beta_{\max}(T)$ sont les vitesses spécifiques de réaction. K_x est une constante de Contois tandis que K_{tr} et K_S sont des constantes de Monod. $K_E(T)$ représente l'inhibition de l'éthanol. k_1 , k'_1 et k_2 sont des coefficients stœchiométriques. k_2 vaut 2.17, voir les équations (3.2). $\phi(T)$ est un paramètre de rendement lié à Tr et associé à l'activité de la fermentation (vitesse de production d'éthanol ou de CO_2). La concentration initiale d'azote (totale) est définie comme $N_0 = N_{x,0} + N_{tr,0}$.

3.2.3 Hypothèses du modèle

La variable Tr étant une nouveauté, la littérature ne dispose d'aucune information à son sujet. Des hypothèses doivent donc être formulées quant à son comportement dynamique. Il faut ainsi définir la distribution d'azote en N_x et N_{tr} , les valeurs d'équilibre et le comportement transitoire de Tr .

Valeurs initiales de N_x et N_{tr}

La variable Tr représente la concentration de transporteurs en excès par rapport à une expérience de référence. Cette expérience est caractérisée par une concentration initiale très faible en azote : 0.071g/l, qui permet tout de même une fermentation normale. On considère que la quantité de transporteurs synthétisés afin de dégrader tout le sucre en éthanol et dioxyde de carbone est minimale.

Le rapport $\frac{N_0}{X_{\max}}$ ($X_{\max} = X$ à l'équilibre) est calculé pour cette expérience et informe de la proportion d'azote initial dédiée à la croissance de la biomasse et la synthèse d'un minimum de transporteurs pour la fermentation. Ce ratio peut ensuite être appliqué aux X_{\max} obtenus

lors d'expériences où $N_0 > 0.071$ g/l afin d'obtenir $N_{x,0}$, la quantité initiale d'azote nécessaire à la croissance de la biomasse et la synthèse du minimum de transporteurs.

$$N_{x,0} = \frac{0.071}{X_{\max, N_0=0.071}} X_{\max, N_0} \quad (3.5)$$

On obtient ensuite $N_{tr,0}$, la quantité d'azote dédiée à la synthèse de transporteurs en excès, par simple soustraction (voir Figure 3.1) :

$$N_{tr,0} = N_0 - N_{x,0} \quad (3.6)$$

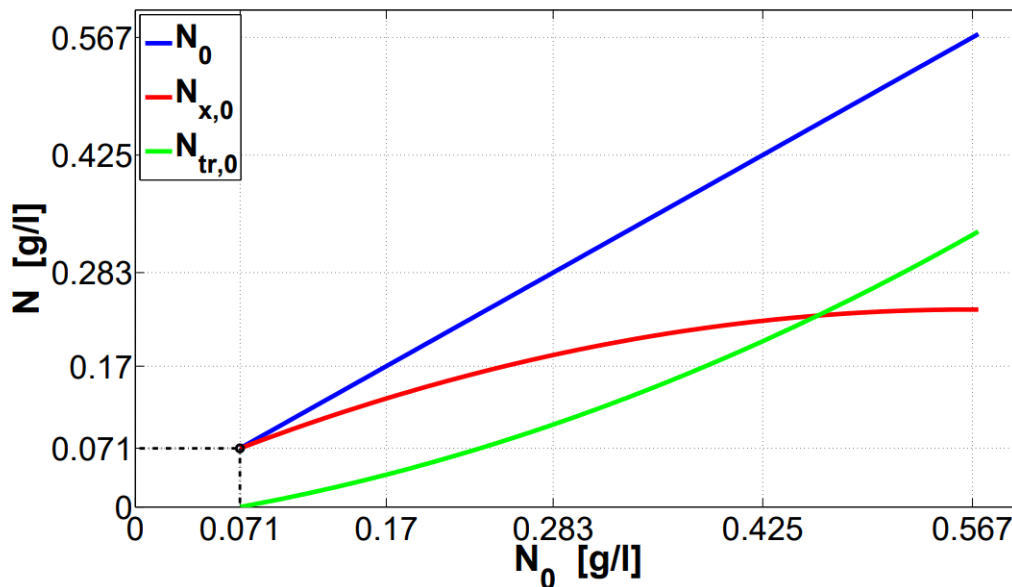


FIGURE 3.1 – Distribution d'azote initial en fonction de son usage [15]

Valeur à l'équilibre de Tr , Tr_{max}

Dans la littérature, le contenu d'azote dans les protéines est généralement de 16% [53]. Ce ratio peut être appliqué dans notre cas pour déterminer Tr_{max} , la valeur d'équilibre de Tr , correspondant à un certain $N_{tr,0}$:

$$Tr_{max} = \frac{N_{tr,0}(N_0)}{0.16}, \text{ pour } N_0 = 0.071 \rightarrow 0.57\text{g/l} \quad (3.7)$$

Ceci est illustré à la Figure 3.2. Cela implique que la valeur de k'_1 est égale à 0.16.

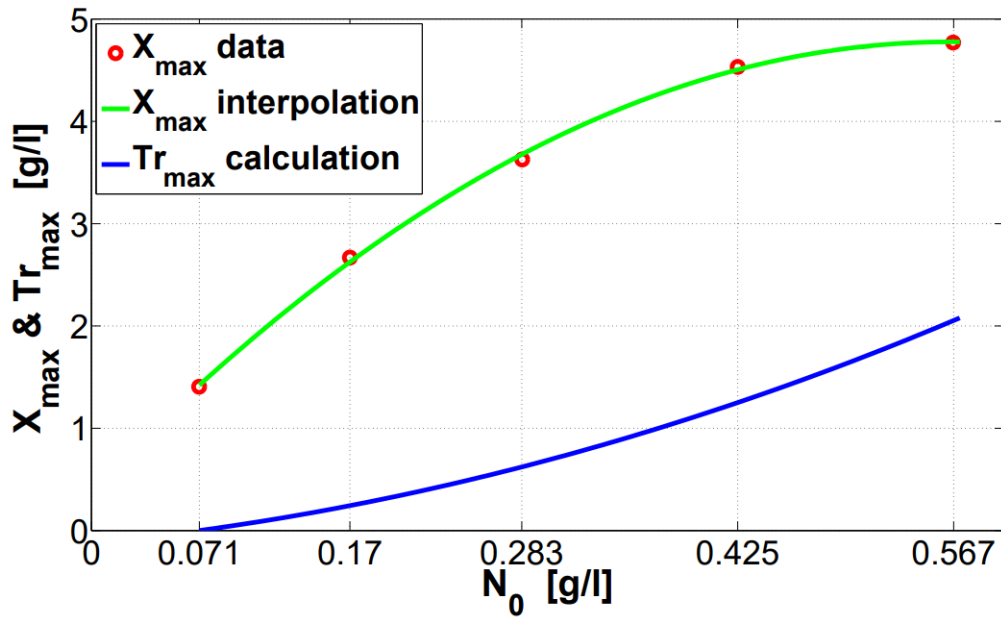


FIGURE 3.2 – Valeurs d’équilibres de X et Tr correspondant aux valeurs d’azote initial N_0 [15]

Comportement transitoire de Tr

Puisque les transporteurs sont des protéines synthétisées par la levure, leur comportement transitoire est considéré comme étant identique à celui de la biomasse. On suppose que

- $Tr_0 = 0$ g/l,
- les mesures de biomasse forment le profil d’évolution de Tr , après les avoir mis à l’échelle par rapport à Tr_{max} .

Les paramètres liés à Tr peuvent ainsi être estimés.

3.2.4 Identification des paramètres du modèle de référence

Les expériences qui forment la base de données pour l’identification des paramètres du modèle recouvrent une gamme de températures de 18°C à 30°C et une gamme d’azote initial de 0.071g/l à 0.57 g/l (voir Figure 3.3).

L’identification des paramètres est facilitée par la structure en cascade du modèle : les paramètres $\mu_{max}(T)$, K_x et k_1 ont été identifiés en premier, puis $\eta_{max}(T)$ et K_{tr} avant de finalement identifier $\beta_{max,1}(T)$, $\beta_{max,2}(T)$, $K_E(T)$, $K_S(T)$ et $\phi(T)$. La plupart des paramètres sont dépendant de la température et la Table 3.1 montre la portée de leurs variations.

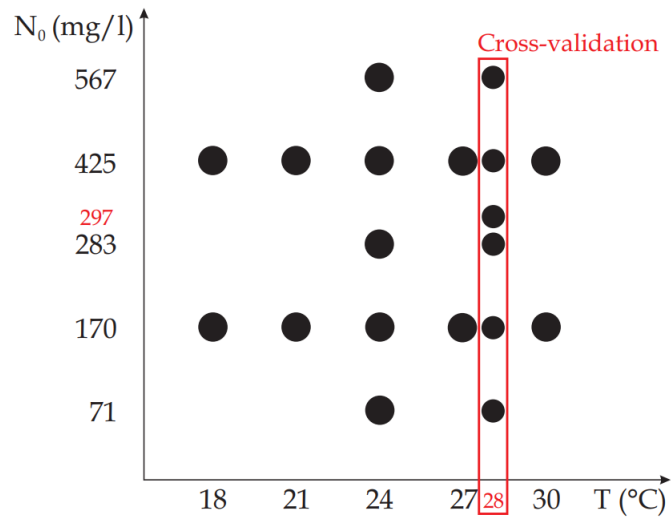


FIGURE 3.3 – Gamme de conditions initiales des expériences servant à l’identification des paramètres du modèle. Encadrées en rouge, les expériences dédiées à sa validation [15]

Paramètres	Gamme de valeurs	Unités
T	18 - 30	°C
$\mu_{max}(T)$	0.0996 - 0.3034	h^{-1}
K_x	0.0127	-
k_1	0.0528	-
$\eta_{max}(T)$	0.0799 - 0.2257	h^{-1}
K_{tr}	0.3134	g/l
$\beta_{max,1}(T)$	0.1963 - 0.3759	h^{-1}
$\beta_{max,2}(T)$	0.3318 - 0.9205	h^{-1}
$K_S(T)$	7.6560 - 2.9011	g/l
$K_E(T)$	47.7440 - 26.3585	g/l
$\phi(T)$	0.3887 - 0.4727	$(g/l)^{-1}$

TABLE 3.1 – Valeurs des paramètres du modèle de référence [15]

Chapitre 4

Évolution du modèle

4.1 Introduction

Comme il a déjà été mentionné, l'objectif est d'étendre un modèle de vinification [15] à certains marqueurs aromatiques, grâce à de nouvelles données expérimentales. Dans ce chapitre, seront décrits les changements apportés au modèle ainsi que la présentation et les modifications des données.

Dans un premier temps, l'objectif est de réidentifier les paramètres et de modifier le modèle en fonction des nouvelles données. Il ne faut pas oublier que le but étant d'étendre le modèle aux composés organoleptiques, il faut que ce dernier soit assez modulable. Dans un second temps, il faudra étendre le modèle aux marqueurs aromatiques choisis. Dans le cas présent, les 5 molécules organoleptiques choisies sont l'isobutanol, l'isoamyl alcool, l'isoamyl acétate, l'éthyl hexanoate et l'éthyl octanoate.

Pour rappel, le modèle de départ est celui de référence présenté au chapitre précédent dont la formulation mathématique est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \quad \text{et} \quad \dot{N}_x = -k_1 \dot{X} \\ \dot{Tr} = \eta_{\max}(T) \frac{N_{tr}}{K_{tr} + N_{tr}} X \quad \text{et} \quad \dot{N}_{tr} = -k'_1 \dot{Tr} \\ \dot{E} = C\dot{O}_2 \\ \quad = \left(\beta_{\max,1}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \right) \frac{S}{K_S(T) + S} X (1 + \phi(T) Tr) \\ \dot{S} = -k_2 \dot{E} \end{array} \right. \quad (4.1)$$

4.2 Données disponibles

Pour réaliser ce travail, 15 jeux de nouvelles données sont à disposition. Ces jeux de données proviennent d'expériences réalisées par l'équipe de l'INRAE Montpellier avec des concentra-

tions initiales en azote et des températures différentes. Ces jeux de données sont représentés sur la Figure 4.1. Parmi ceux-ci, 9 serviront à la phase de calibration et 6 à la phase de validation.

À noter qu'il a fallu procéder à une recalibration par rapport aux travaux de David et al. [15] car les datasets sur lesquels est basé leur travail sont différents de ceux utilisés pour celui-ci. De plus, les expériences réalisées pour obtenir ces données ont été réalisées avec une souche de levure différente, ce qui entraîne une cinétique différente et donc possiblement un impact sur les transporteurs. La souche utilisée pour le modèle de David et al. était plus dynamique, elle donnait plus de biomasse et on pouvait apercevoir un effet des transporteurs net. Tandis que la souche utilisée pour le dataset de ce travail est moins dynamique, elle donne moins de biomasse et il y a moins de transporteurs en excès. Il est donc plus difficile de cerner l'impact des transporteurs avec cette souche de levure.

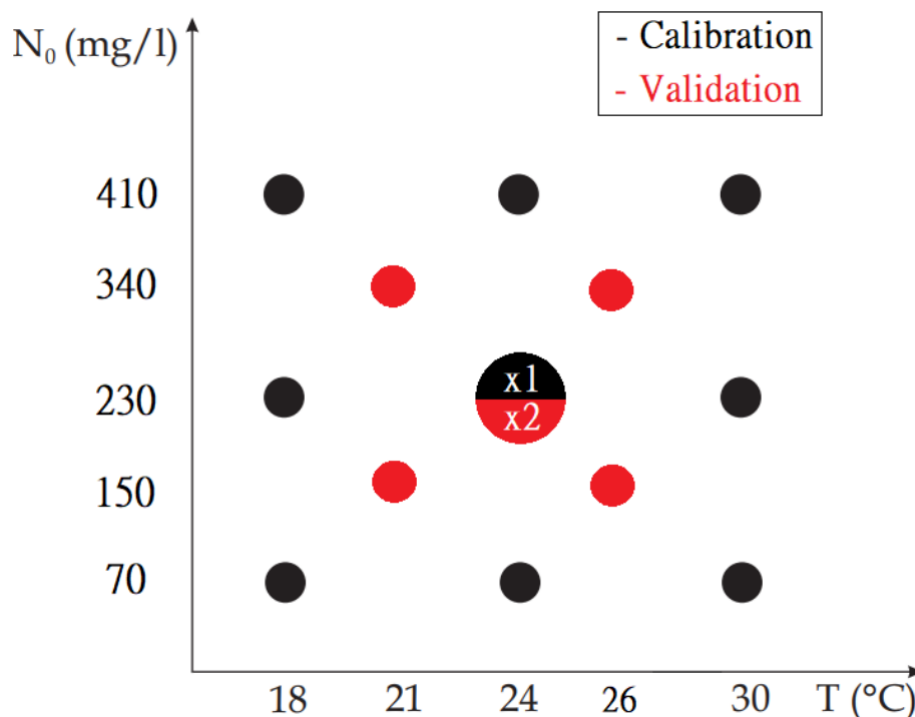


FIGURE 4.1 – Gamme de conditions initiales des expériences. [24]

Pour la calibration, les jeux de données forment donc une gamme de combinaisons entre des températures de 18°C, 24°C et 30°C et des concentrations initiales d'azote de 70, 230 et 410 mg/l. La concentration initiale en sucre est de 180 g/l. Les variables mesurées sont la biomasse X , le CO_2 cumulé, le flux de CO_2 , l'azote N , le sucre S et les 5 molécules aromatiques.

Pour la validation, les jeux de données forment des combinaisons entre des températures de 21°C et 26°C et des concentrations initiales d'azote de 150 et 340 mg/l, ainsi que deux jeux de données à 24°C et 230 mg/l d'azote initial. Pour les données de validation, la concentration initiale en sucre est de 170 g/l. Les variables mesurées sont les mêmes que pour les données de calibration, à l'exception de la biomasse et de l'azote qui n'ont pas été observées.

Une modification a directement été apportée aux données de calibration de l'expérience réalisée à 24°C et avec une concentration initiale d'azote de 230 mg/l. Dans les données de l'évolution de la biomasse, il y a deux données aberrantes qui sont trop élevées. Ces dernières,

représentées en rouge sur la figure 4.2, ont été supprimées des données car elles pouvaient exercer une mauvaise influence lors de l'identification des paramètres. En effet, elles dépassent les autres données qui forment un plateau à la fin de l'évolution de la biomasse. Ce plateau se trouve aux alentours de 3.7 g/l pour cette expérience alors que les deux données aberrantes sont à plus de 4.1 g/l.

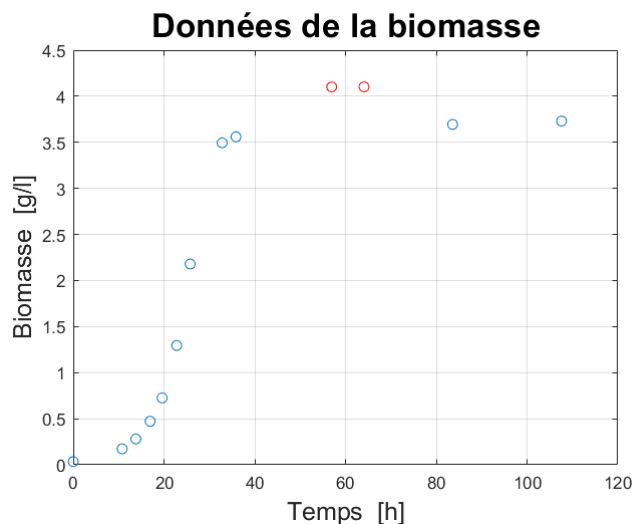


FIGURE 4.2 – Données de calibration de l'évolution de la biomasse à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$.

Une deuxième modification plus minime a été apporté aux données. Les données du sucre présentent une anomalie pour quelques expériences et particulièrement aux expériences réalisées à 24°C et avec une concentration initiale d'azote de 70 mg/l et de 410 mg/l. Cette anomalie est que le sucre n'est pas totalement consommé alors que comme vu dans l'article [15], la fermentation s'arrête à cause de l'épuisement du sucre. Pour pallier ce problème, une simple translation verticale a été appliquée aux données de l'évolution du sucre afin d'assurer un réel épuisement du sucre à la fin de l'expérience. Cette modification est visible à la figure 4.3, il y a les données initiales en bleu et les données modifiées en rouge.

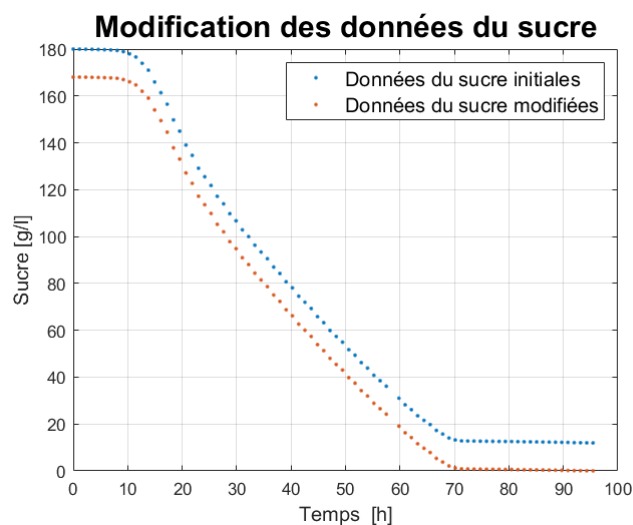


FIGURE 4.3 – Modification des données du sucre pour l'expérience à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$.

Quelques jeux de données expérimentales supplémentaires peuvent être observés à l'Annexe

B. Il s'agit de jeux de données bruts n'ayant subi aucune modification.

4.3 Dérivée seconde du CO_2

Avant de rentrer dans le vif du sujet avec l'évolution du modèle, il fallait ajouter à la modélisation la dérivée seconde du CO_2 (celle-ci faisait en vérité déjà partie du modèle mais n'était pas mentionnée dans l'article [15]). En effet, le flux de CO_2 est une variable critique puisque celui-ci est intimement lié à l'activité microbienne et fait partie des données fournies sur lesquelles sera basée l'identification de certains paramètres. Comme son expression mathématique est assez longue, elle a été divisée en parties pour plus de clarté :

$$\ddot{C}O_2 = \dot{A}BCDF + A\dot{B}CDF + AB\dot{C}DF + ABC\dot{D}F + ABCDF\dot{F} \quad (4.2)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \beta_{\max,1}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \\ \dot{A} = \beta_{\max,1}(T) \frac{\dot{N}_x}{K_x X + N_x} - \beta_{\max,1}(T) \frac{N_x(K_x \dot{X} + \dot{N}_x)}{(K_x X + N_x)^2} - \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T) \dot{E}}{(K_E(T) + E)^2} \\ B = \frac{1}{K_S(T) + S} \quad \dot{B} = -\frac{\dot{S}}{(K_S(T) + S)^2} \\ C = S \quad \dot{C} = \dot{S} \\ D = X \quad \dot{D} = \dot{X} \\ F = (1 + \phi(T)Tr) \quad \dot{F} = \phi(T)\dot{Tr} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

Tous les éléments sont enfin réunis afin de pouvoir implémenter le modèle mathématique et l'utiliser. L'implémentation et les simulations sont réalisées grâce au logiciel Matlab. Il est donc dorénavant possible d'identifier les paramètres et modifier ce modèle si nécessaire.

Dans la suite de ce chapitre seront présentées d'abord les évolutions apportées au modèle avant de discuter de la démarche d'identification des paramètres et des résultats dans le prochain chapitre.

4.4 Introduction du paramètre δ et de la variable $N_{x,\delta}$

La première modification apportée au modèle intervient après une observation des données. En effet, dans ces données de calibration, il y a un déphasage entre la consommation de l'azote et la croissance de la biomasse. Ces deux phénomènes devraient se terminer au même moment mais ce n'est pas toujours le cas comme on peut l'observer sur les figures 4.4 et 4.5.

Déphasage entre la biomasse et l'azote

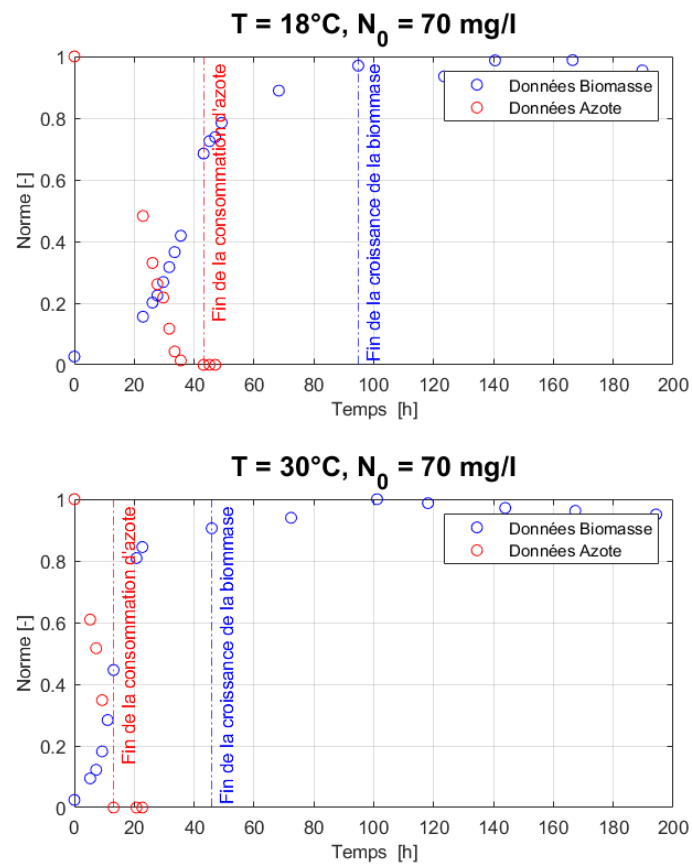


FIGURE 4.4 – Déphasage entre la fin de la consommation de l'azote et la fin de la croissance de la biomasse pour les expériences avec $N_0 = 70$ mg/l et T=18°C ou T=30°C.

Déphasage entre la biomasse et l'azote

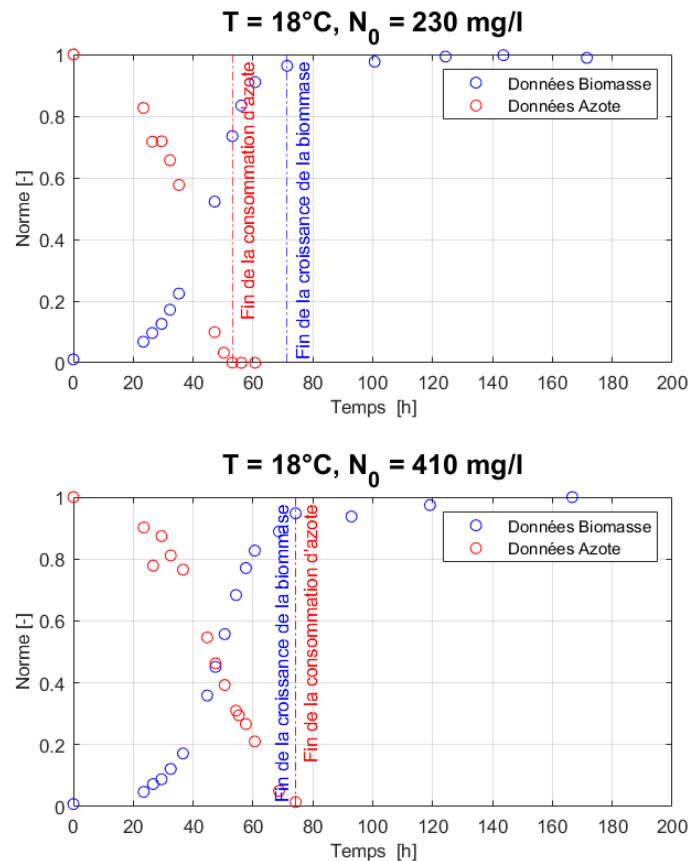


FIGURE 4.5 – Déphasage entre la fin de la consommation de l'azote et la fin de la croissance de la biomasse pour les expériences avec $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l et $N_0 = 410$ mg/l.

Ce déphasage est important pour les expériences avec une faible concentration initiale d'azote. De plus, il est plus grand à plus basses températures. Il tend à diminuer voire disparaître lorsque la concentration initiale en azote est conséquente, ceci est observable pour l'expérience à $N_0 = 410$ mg/l sur la figure 4.5.

Ce déphasage peut s'expliquer par exemple par une différence entre la consommation d'azote du milieu réactionnel et son usage intra-cellulaire effectif (croissance ou synthèse de transporteurs). L'apparition de ce phénomène peut également être une conséquence de l'utilisation d'une souche de levure différente. Afin de le prendre en compte, le modèle a donc été légèrement modifié et une variable représentant le délai dû à l'absorption de l'azote en milieu intracellulaire a été ajoutée, δ .

Les équations de X et N_x ont donc été modifiées en conséquence :

$$\begin{cases} \dot{X} &= \mu_{\max}(T) \frac{N_{x,\delta}}{K_x X + N_{x,\delta}} X \\ \dot{N}_{x,\delta} &= \delta(N_x - N_{x,\delta}) \\ \dot{N}_x &= -k_1 \mu_{\max}(T) \frac{N_{x,\delta}}{K_x X + N_{x,\delta}} X \end{cases} \quad (4.4)$$

Une variable supplémentaire a donc également été ajoutée. N_x représente l'azote dans le réacteur tandis que $N_{x,\delta}$ représente l'azote intracellulaire.

Le modèle obtenu est donc :

$$\begin{cases} \dot{X} &= \mu_{\max}(T) \frac{N_{x,\delta}}{K_x X + N_{x,\delta}} X \\ \dot{N}_{x,\delta} &= \delta(N_x - N_{x,\delta}) \\ \dot{N}_x &= -k_1 \mu_{\max}(T) \frac{N_{x,\delta}}{K_x X + N_{x,\delta}} X \\ \dot{Tr} &= \eta_{\max}(T) \frac{N_{tr}}{K_{tr} + N_{tr}} X \quad \text{et} \quad \dot{N}_{tr} = -k'_1 \dot{Tr} \\ \dot{E} &= C\dot{O}_2 \\ &= \left(\beta_{\max,1}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \right) \frac{S}{K_S(T) + S} X (1 + \phi(T) Tr) \\ \dot{S} &= -k_2 \dot{E} = -k_2 C\dot{O}_2 \\ C\dot{O}_2 &= \dot{A}BCDF + \dot{A}BCDF + \dot{A}B\dot{C}DF + \dot{A}BC\dot{D}F + \dot{A}BCDF \end{cases} \quad (4.5)$$

avec A, B, C, D, F et leur dérivée présentés plus haut, à l'équation (4.3).

Pour compléter le modèle, les valeurs initiales de N_x et N_{tr} ainsi que la valeur à l'équilibre de Tr , Tr_{max} devaient également être recalculées en fonction des nouvelles données. Celles-ci sont représentées respectivement aux figures 4.6 et 4.7. Ces courbes ont été calculées en suivant le mode opératoire détaillé à la section 3.2.3. Puisque X_{max} dépend de N_0 et non de T , et que les données comprennent des conditions expérimentales où uniquement T varie (voir Figure 4.1), X_{max} est ici une moyenne.

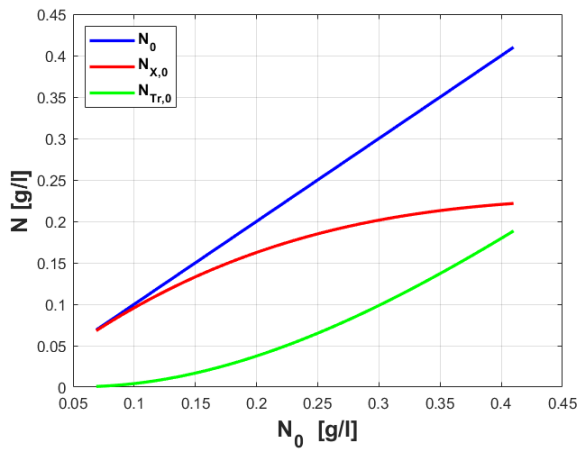


FIGURE 4.6 – Distribution d'azote initial en fonction de son usage pour les nouvelles données

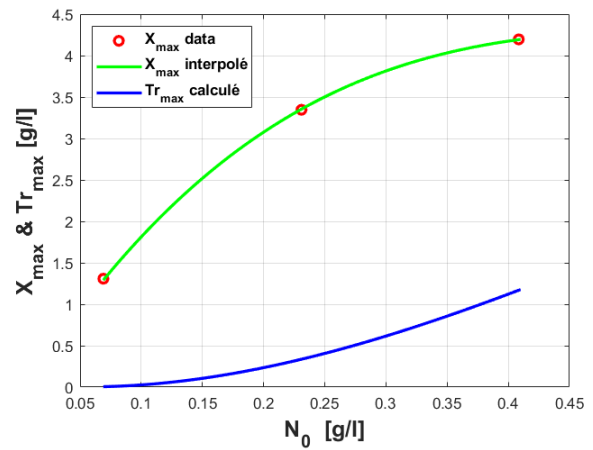


FIGURE 4.7 – Valeurs d'équilibres de X et Tr correspondant aux valeurs d'azote initial N_0 pour les nouvelles données

Cependant, en essayant d'identifier les paramètres de ce nouveau modèle (la démarche d'identification est expliquée dans le prochain chapitre), une difficulté est survenue. Il était impossible de trouver des lois de paramètres donnant des simulations avec des résultats assez proches des données. Les paramètres sont soit des constantes, soit des lois en fonction de la température, mais elles ne doivent pas dépendre de la concentration initiale en azote. Or, le paramètre ajouté, δ , montre une dépendance à la température mais aussi et surtout à la concentration initiale. Ceci est montré par la figure 4.8.

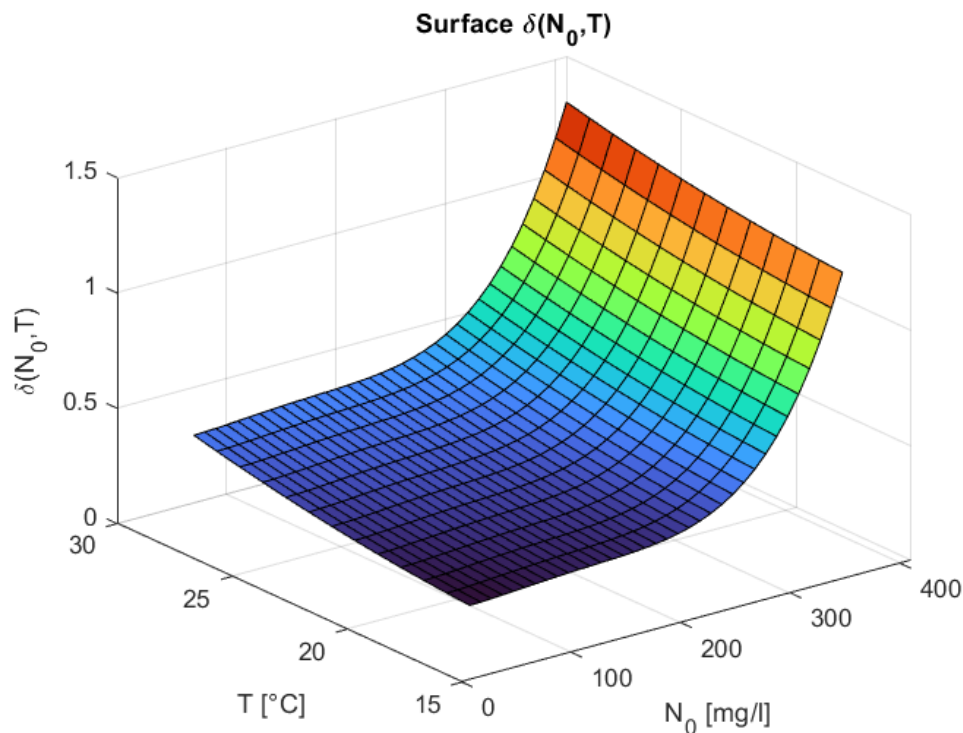


FIGURE 4.8 – Loi d'évolution de $\delta(N_0, T)$.

La dépendance du paramètre δ par rapport à la température et à la concentration initiale

en azote était prévisible en observant l'évolution du déphasage dans les données. Il n'était cependant pas attendu, d'un point de vue biologique, une dépendance de ce déphasage par rapport aux deux paramètres en même temps. Il faut donc trouver une alternative pour pallier ce problème.

4.5 Modification supplémentaire des données

Une solution assez simple pour répondre au problème présenté ci-dessus est de simplement supprimer ce déphasage. Il s'agit donc de faire correspondre la fin de la croissance de la biomasse à celle de la consommation directement dans les données. Cela peut être fait simplement par une translation horizontale des données de la biomasse vers la gauche. Ce décalage ne sera pas réalisé aussi simplement qu'en décalant les traits verticaux bleu pour les juxtaposer aux traits verticaux rouges sur les figures 4.4 et 4.5. Cette manœuvre serait trop grossière car ces traits ont été choisis subjectivement et correspondent à chaque fois au temps d'une donnée or le temps de fin de chaque fermentation ne correspond pas forcément au temps d'une donnée. Ces décalages ont donc été introduits comme variables à optimiser lors de l'identification des paramètres. Ce décalage est visible sur la figure 4.9 qui représente l'expérience réalisée à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.

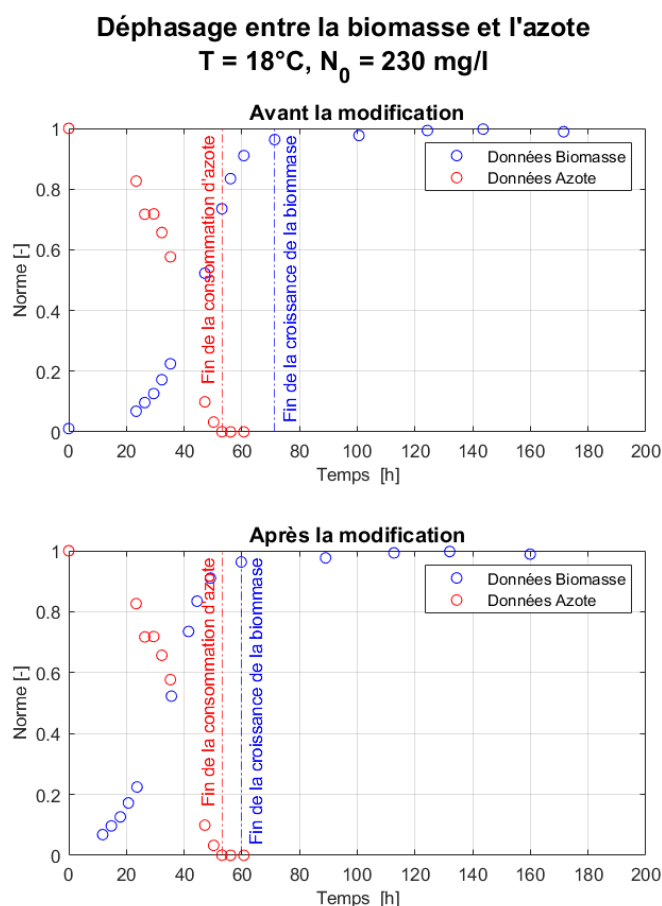


FIGURE 4.9 – Application de la translation horizontale pour diminuer le déphasage entre la fin de la consommation de l'azote et la fin de la croissance de la biomasse pour l'expérience à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.

Le déphasage a en effet diminué mais les deux traits verticaux ne se superposent pas, ce qui peut être expliqué par le manque de précision de ces traits. Il est supposé que les deux processus biologiques prennent fin au même moment ou presque à la suite de cette modification car il s'agit de la réponse optimale donnée par le modèle.

En continuant la démarche d'identification des paramètres, un autre problème est apparu. Il s'agit de nouveau d'un problème de déphasage. En effet, le fait d'avoir remis en phase la biomasse et l'azote a montré l'existence d'un déphasage entre le pic de flux de CO_2 et la pente maximale de la croissance de la biomasse alors que ces deux phénomènes devraient se produire en même temps. Ce nouveau déphasage est observable aux figures 4.10 et 4.11.

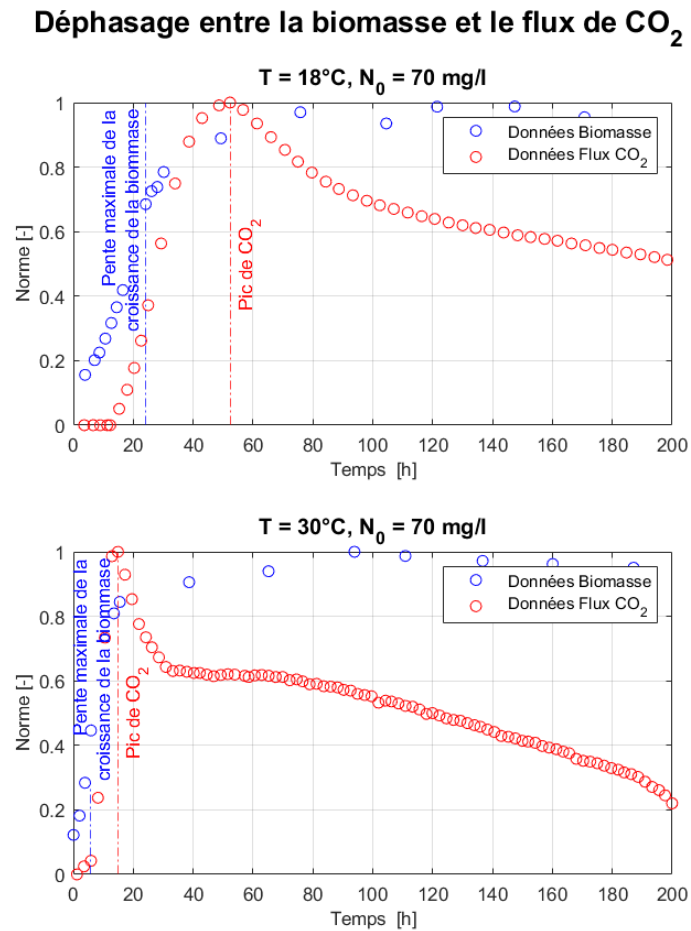


FIGURE 4.10 – Déphasage entre la pente maximale de la croissance de la biomasse et le pic du flux de CO_2 pour les expériences avec $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ et $T=18^\circ\text{C}$ ou $T=30^\circ\text{C}$.

Déphasage entre la biomasse et le flux de CO₂

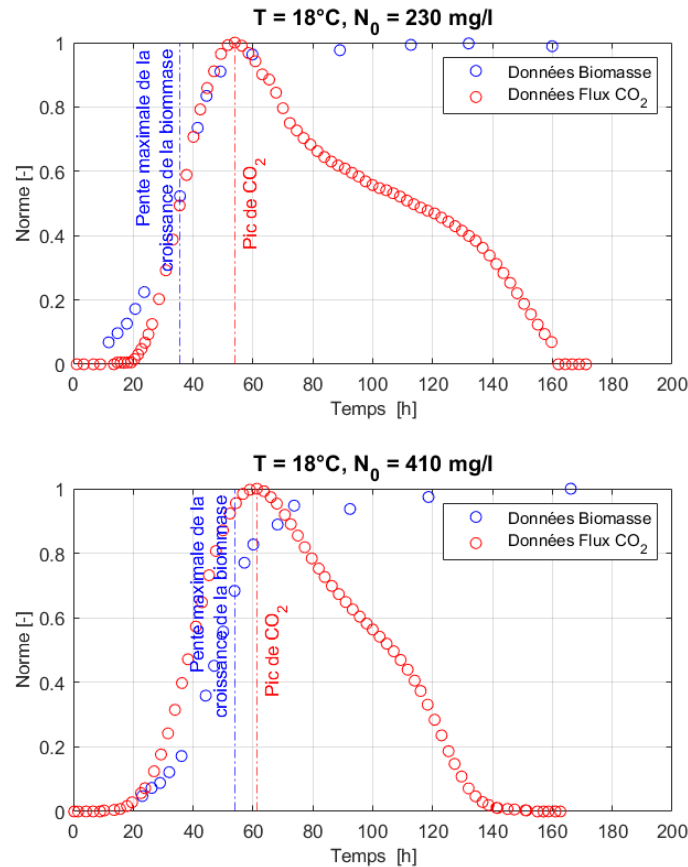


FIGURE 4.11 – Déphasage entre la pente maximale de la croissance de la biomasse et le pic du flux de CO₂ pour les expériences avec T=18°C et N₀ = 230 mg/l et N₀ = 410 mg/l.

Il a donc fallu trouver une solution pour pallier ce problème, ceci est détaillé dans la prochaine section.

4.6 Introduction d'un nouveau paramètre δ et des variables X_d , N_d , Tr_d et $N_{tr,d}$

Deux solutions possibles ont déjà été proposées auparavant, en effet, il s'agit de l'introduction d'un nouveau paramètre comme expliqué dans la section 4.4 ou de directement travailler sur les données comme dans la section 4.5.

Cette fois-ci ce déphasage a l'air de montrer une dépendance à la température mais lorsque la concentration initiale d'azote est à 410 mg/l, ce déphasage diminue.

La dépendance à la température peut être expliquée par le fait que la température accélère les réactions et donc les cinétiques sont différentes. En effet, plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides donc la pente maximale de la croissance de la biomasse et le pic du flux de CO₂ arrivent plus rapidement dans le temps ce qui a également pour effet de

diminuer le déphasage entre ces deux phénomènes.

Le fait d'avoir déjà identifié les paramètres pour la biomasse et l'azote fait qu'il est plus simple de choisir l'option d'ajouter un paramètre au modèle. À ce niveau-ci, il est difficile de dire s'il va être possible de trouver une loi en fonction de la température uniquement. Il est aussi possible que ce paramètre soit juste nécessaire pour ces données-ci ou même qu'il ne serve juste qu'à pallier le décalage temporel exercé sur les données de la biomasse précédemment (voir section 4.5).

Ce paramètre s'appelle δ et il représente le décalage imposé à la biomasse pour accorder la pente maximale de la croissance de la biomasse et le pic du flux de CO_2 . Cependant, vu que l'azote est maintenant lié dans le temps à la biomasse, il faut également appliquer ce décalage à l'azote. L'introduction de ce paramètre, δ , impose la création de quatre nouvelles variables X_d , N_d , Tr_d et $N_{tr,d}$. Ce paramètre intervient seulement lors de la dernière partie d'identification des paramètres qui correspond à la partie avec les données du flux de CO_2 . Les paramètres liés à la biomasse, l'azote et les transporteurs sont donc identifiés avant δ . Ceci n'était pas le cas avec l'ancien paramètre δ de l'ancien modèle défini par les équations 4.5.

Le nouveau modèle devient donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \\ \dot{N}_x = -k_1 \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \\ \dot{Tr} = \eta_{\max}(T) \frac{N_{tr}}{K_{tr} + N_{tr}} X \\ \dot{N}_{tr} = -k'_1 \dot{Tr} \\ \dot{X}_d = \delta(X - X_d) \\ \dot{N}_{x,d} = -k_1 \dot{X}_d \\ \dot{Tr}_d = \delta(Tr - Tr_d) \\ \dot{N}_{tr,d} = -k'_1 \dot{Tr}_d \\ \dot{E} = \text{CO}_2 \\ \quad = \left(\beta_{\max,1}(T) \frac{N_{x,d}}{K_x X_d + N_{x,d}} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \right) \frac{S}{K_S(T) + S} X_d (1 + \phi(T) Tr_d) \\ \dot{S} = -k_2 \dot{E} = -k_2 \text{CO}_2 \\ \text{C}\ddot{\text{O}}_2 = \dot{A}BCDF + A\dot{B}CDF + AB\dot{C}DF + ABC\dot{D}F + ABCD\dot{F} \end{array} \right. \quad (4.6)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \beta_{\max,1}(T) \frac{N_{x,d}}{K_x X_d + N_{x,d}} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \\ \dot{A} = \beta_{\max,1}(T) \frac{\dot{N}_{x,d}}{K_x X_d + N_{x,d}} - \beta_{\max,1}(T) \frac{N_{x,d}(K_x \dot{X}_d + \dot{N}_{x,d})}{(K_x X_d + N_{x,d})^2} - \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T) \dot{E}}{(K_E(T) + E)^2} \\ B = \frac{1}{K_S(T) + S} \quad \dot{B} = -\frac{\dot{S}}{(K_S(T) + S)^2} \\ C = S \quad \dot{C} = \dot{S} \\ D = X_d \quad \dot{D} = \dot{X}_d \\ F = (1 + \phi(T)Tr_d) \quad \dot{F} = \phi(T)\dot{Tr}_d \end{array} \right. \quad (4.7)$$

4.7 Modèle final

En essayant d'identifier les différents paramètres du modèle décrit par les équations 4.6 et 4.7, un paramètre était devenu difficile à identifier. En effet, le paramètre $\phi(T)$ a totalement changé de gammes de valeurs par rapport aux modèles précédents et il était très proche de zéro pour la plupart des expériences. Ceci signifierait qu'il n'y a plus d'effet des transporteurs sur la fermentation. Cela est totalement envisageable car les transporteurs ont été seulement introduit dans le modèle décrit dans le travail de David et al. [15]. Le comportement dynamique de la variable Tr , donc des transporteurs, est une hypothèse émise par cette équipe car il n'y avait aucune information dans la littérature à ce sujet. De plus, comme mentionné précédemment, ce travail est basé sur une souche de levure différente et moins dynamique que celle utilisée lors du travail de David et al., ce qui pourrait expliquer un effet des transporteurs moins important.

Cependant, ce n'est pas parce que les paramètres et variables liés initialement à l'effet des transporteurs sont supprimés du modèle que l'effet de ces derniers n'est plus présent. Le paramètre δ ajouté qui essaye de pallier le déphasage entre la pente maximale de la croissance de la biomasse et le pic de flux de CO_2 pourrait représenter cet effet des transporteurs. Ces derniers permettent le passage à travers la membrane mais ces protéines de transport subissent une inactivation catabolique par l'éthanol donc la traversée de la membrane est plus compliquée ce qui pourrait expliquer ce déphasage. Tout ceci est une hypothèse qui n'est basée sur aucune information de la littérature.

En supprimant donc les paramètres $\phi(T)$, $\eta_{max}(T)$ et K_{tr} ainsi que les variables Tr , N_{tr} , Tr_d et $N_{tr,d}$, le modèle devient le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \\ \dot{N}_x = -k_1 \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \\ \dot{X}_d = \delta(X - X_d) \\ \dot{N}_{x,d} = -k_1 \dot{X}_d \\ \dot{E} = C\dot{O}_2 = \left(\beta_{\max,1}(T) \frac{N_{x,d}}{K_x X_d + N_{x,d}} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \right) \frac{S}{K_S(T) + S} X_d \\ \dot{S} = -k_2 \dot{E} = -k_2 C\dot{O}_2 \\ C\ddot{O}_2 = \dot{A}BCD + A\dot{B}CD + AB\dot{C}D + ABC\dot{D} \end{array} \right. \quad (4.8)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \beta_{\max,1}(T) \frac{N_{x,d}}{K_x X_d + N_{x,d}} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \\ \dot{A} = \beta_{\max,1}(T) \frac{\dot{N}_{x,d}}{K_x X_d + N_{x,d}} - \beta_{\max,1}(T) \frac{N_{x,d}(K_x \dot{X}_d + \dot{N}_{x,d})}{(K_x X_d + N_{x,d})^2} - \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T) \dot{E}}{(K_E(T) + E)^2} \\ B = \frac{1}{K_S(T) + S} \quad \dot{B} = -\frac{\dot{S}}{(K_S(T) + S)^2} \\ C = S \quad \dot{C} = \dot{S} \\ D = X_d \quad \dot{D} = \dot{X}_d \end{array} \right. \quad (4.9)$$

Ce modèle semble plus modulable que les précédents car il ne tient pas compte du comportement dynamique des transporteurs mais juste de l'effet apporté par ces protéines de transport sur la fermentation alcoolique. C'est sur ce modèle que la suite du travail a été réalisée.

Chapitre 5

Résultats

5.1 Introduction

Pour rappel, l'objectif est d'étendre un modèle de vinification à certains marqueurs aromatiques, grâce à de nouvelles données expérimentales. Dans le chapitre précédent, les modifications apportées aux données et au modèle sont décrites.

Dans ce chapitre sera détaillé le chemin parcouru afin d'identifier les paramètres du nouveau modèle en fonction des nouvelles données. Ce modèle est celui présenté dans la section 4.7, décrit par les équations 4.8 et 4.9. Les résultats obtenus ainsi que la validation du modèle sont également présentés dans ce chapitre.

La démarche sera expliquée en ne prenant que 3 expériences en exemple. Le but étant de marquer les différences entre les différentes conditions initiales, les expériences choisies sont celles avec les conditions initiales suivantes :

- $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$
- $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$
- $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$

Les résultats des autres expériences se trouveront dans les annexes et l'annexe en question sera précisée à chaque fois.

Après avoir obtenu un bon modèle de vinification, il faudra étendre ce modèle aux 5 molécules organoleptiques : l'isobutanol, l'isoamyl alcool, l'isoamyl acétate, l'éthyl hexanoate et l'éthyl octanoate.

5.2 Identification des paramètres

5.2.1 Méthodologie

Structure en cascade

Comme lors de l'identification des paramètres du modèle de référence réalisée par David et al. [15] et expliquée brièvement dans la section 3.2.4, la structure en cascade du modèle permet d'identifier les paramètres en plusieurs étapes. Cependant, dans ce cas-ci, il n'y a plus 3 parties mais seulement 2. Premièrement, il est possible d'identifier μ_{max} , K_x et K_1 avec les équations suivantes :

$$\begin{cases} \dot{X} &= \mu_{max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \\ \dot{N}_x &= -k_1 \mu_{max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \end{cases} \quad (5.1)$$

et les données de la biomasse et de l'azote. Par après, il sera possible d'identifier les paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S avec le reste du modèle :

$$\begin{cases} \dot{X}_d &= \delta(X - X_d) \\ \dot{N}_{x,d} &= -k_1 \dot{X}_d \\ \dot{E} &= C\dot{O}_2 = \left(\beta_{max,1}(T) \frac{N_{x,d}}{K_x X_d + N_{x,d}} + \beta_{max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \right) \frac{S}{K_S(T) + S} X_d \\ \dot{S} &= -k_2 \dot{E} = -k_2 C\dot{O}_2 \\ C\ddot{O}_2 &= \dot{A}BCD + A\dot{B}CD + AB\dot{C}D + ABC\dot{D} \end{cases} \quad (5.2)$$

où A, B, C, D et leur dérivée sont décrites par les équations 4.9 et avec les données du flux de CO_2 .

Cette fragmentation de l'identification facilite grandement son exécution, puisque le nombre de variables à identifier simultanément est moindre.

Outils mathématiques

Pour chaque phase d'identification, les équations différentielles du modèle sont résolues grâce à la fonction *ode15s* de Matlab et les paramètres sont ensuite estimés en formulant un problème des moindres carrés qui peut être minimisé via les fonctions dédiées *fminsearchbnd* (algorithme de Nelder-Mead) et *lsqnonlin* (régions de confiance et Levenberg-Marquardt), de Matlab également. L'avantage de ces deux fonctions (surtout de *fminsearchbnd* par rapport à *fminsearch*) est que l'on peut borner la région de recherche pour tous les paramètres. Cela permet de réduire le nombre de minimums locaux, d'accélérer l'exécution mais aussi d'éviter des erreurs numériques qui peuvent arriver lorsque la zone de recherche est trop importante. Les valeurs initiales des paramètres sont fixées aux valeurs précédemment identifiées et les bornes sont autour de ces valeurs tout en restant assez larges pour ne pas supprimer de minimums locaux ou globaux qui pourraient être une solution au problème d'optimisation par les moindres carrés.

Fonctions de sensibilité

L'analyse des fonctions de sensibilité $\frac{\partial y_j}{\partial \theta_i}$, où y_j est une simulation du modèle et θ_i est un paramètre, permet de cerner les corrélations entre différents paramètres. On dit que ces paramètres sont corrélés lorsque leurs fonctions de sensibilité se révèlent linéairement dépendantes. Cette analyse est faite sur des fonctions de sensibilité normées, afin de plus facilement comparer leur profil. Pour chaque étape d'identification, les fonctions de sensibilité normées des paramètres des trois seuls batchs précisés précédemment seront présentées car celles-ci sont représentatives de l'ensemble des expériences.

Ces fonctions de sensibilité ont été obtenues en résolvant simultanément les équations du modèle avec leurs dérivées partielles par rapport à chaque paramètre :

$$\frac{\partial y_j}{\partial \theta_i} = \int \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left(\frac{dy_j}{dt} \right) dt \quad (5.3)$$

Intervalles de confiance

Les intervalles de confiance quant à eux informent sur la précision des valeurs obtenues. Les intervalles de confiance d'un écart-type, $\sigma(\theta_i)$, seront présentés, afin de se rendre compte visuellement de la précision attendue des estimations.

Pour calculer ces intervalles de confiance, il faut calculer les écarts-types de chaque paramètre. Pour cela, grâce aux sorties de la fonction `lsqnonlin` de Matlab, il est possible d'obtenir la matrice d'information de Fisher. En inversant cette dernière, on obtient la matrice de covariance du meilleur estimateur linéaire non biaisé. Une fois cela obtenu, il est assez facile d'en déduire les écarts-types de chaque paramètre en prenant les racines carrées des éléments diagonaux de la matrice de covariance.

Variations du critère J pour la variation d'un paramètre

Lorsque des paramètres sont corrélés, un comparatif de l'impact de chaque paramètre sur le critère J (voir équation 5.4) a été calculé en observant les variations de ce critère pour une variation de $\pm 5\%$ de chaque paramètre. Cela permet de déterminer à quels paramètres le modèle est le plus sensible. Les paramètres dont les valeurs devront être fixées à l'avance, à cause de corrélations, seront choisis parmi les moins sensibles.

Ce critère J est la fonction objectif à minimiser pour identifier les paramètres et est défini comme suit :

$$J(\theta) = \sum_{i=1}^N (y_i(\theta) - y_i)^T Q_i (y_i(\theta) - y_i) \quad (5.4)$$

Le fonction objectif J prend comme variable θ qui est un vecteur rassemblant les paramètres à estimer. J est donc la somme pondérée des carrés des erreurs entre la simulation $y_i(\theta)$ et le point de donnée y_i . La matrice de pondération Q_i permet de donner des poids différents aux points de données, en fonction de leur qualité. Par exemple, il est commun d'utiliser l'inverse de la matrice de covariance des erreurs de mesure comme matrice Q_i [54].

5.2.2 Paramètres μ_{max} , K_x et k_1

À noter que lors de l'identification de ces 3 paramètres, il en existe deux autres qui vont être également identifiés. Il s'agit du décalage temporel apporté aux données de la biomasse comme expliqué dans la section 4.5 mais aussi de la concentration initiale de la biomasse car celle-ci n'est plus connue à la suite du décalage des données de biomasse. Comme ces paramètres ne font pas partie du modèle à part entière et sont juste une modification des données, ils vont rester libres jusqu'au bout de l'identification de μ_{max} , K_x et k_1 puis seulement ils seront fixés. Donc lors de l'identification des trois autres paramètres, on ne tient pas compte de ces paramètres libres qui représentent le décalage apporté aux données.

Les premiers paramètres à identifier sont donc μ_{max} , K_x et k_1 . Pour l'identification de ces trois paramètres, le critère J à minimiser est calculé sur les données de la biomasse, X , et d'azote au sein du réacteur N_x :

$$J = \sum_{i=1}^{M_X} \left(\frac{(X_i(\theta) - X_i)^2}{\max(X)^2} \right) + \frac{M_X}{M_N} \sum_{j=1}^{M_N} \left(\frac{(N_{x,i}(\theta) - N_{x,i})^2}{\max(N_x)^2} \right) \quad (5.5)$$

avec M_X et M_N le nombre de mesures de biomasse et d'azote, $X_i(\theta)$ et $N_{x,i}(\theta)$ les valeurs prédites de X et N_x au temps t_i , et X_i et $N_{x,i}$ leur valeur mesurée. Le rapport $\frac{M_X}{M_N}$ permet de donner un poids équivalent aux deux variables si l'une ou l'autre présente plus de points de données.

Puisque seul l'azote total N est mesuré et non N_x , la proportion d'azote dédiée à la croissance de la biomasse et la synthèse d'un minimum de transporteurs pour la fermentation, N_x , est approximé en utilisant le rapport $\frac{N_{x,0}}{N_0}$:

$$N_{x,i} = N_i \frac{N_{x,0}}{N_0} \quad (5.6)$$

Pour rappel, les courbes de N_0 et $N_{x,0}$ en fonction de N_0 sont représentées à la figure 4.6.

Analyse des fonctions de sensibilité

Les corrélations entre les différents paramètres sont visibles lorsque leurs fonctions de sensibilité sont linéairement dépendantes. En normant celles-ci, les corrélations deviennent encore plus évidentes car les fonctions se chevauchent. Pour les paramètres μ_{max} , K_x et k_1 , le critère à minimiser se porte sur deux variables, X et N_x , il est donc bon d'observer leurs fonctions de sensibilité par rapport à celles-ci.

Fonctions de sensibilité
T = 18°C, N₀ = 230 mg/l

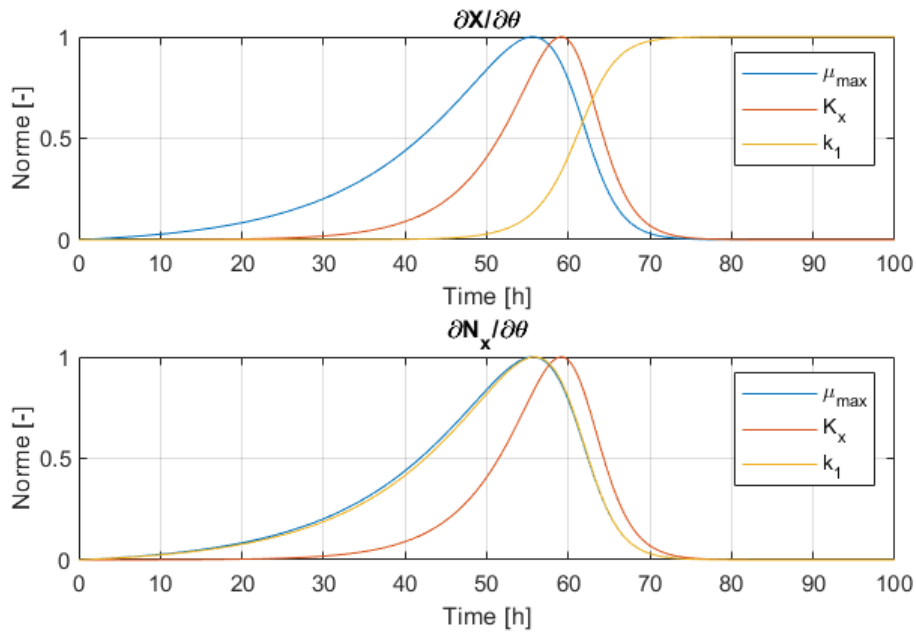


FIGURE 5.1 – Fonctions de sensibilité normées des variables X et N_x aux paramètres μ_{max} , K_x et k_1 lors de l’expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$.

On observe sur la figure 5.1 que par rapport à la variable X , les paramètres μ_{max} et K_x ont une petite corrélation. De plus, en regardant le graphe qui correspond à la variable N_x , cela confirme la petite corrélation entre μ_{max} et K_x mais il y a surtout une corrélation importante entre μ_{max} et k_1 . Il faut également en conclure qu’il y a une légère corrélation entre K_x et k_1 .

La conclusion est identique pour les deux autres batchs, leurs fonctions de sensibilité se trouvent dans l’annexe C (figures C.1 et C.2).

Analyse des intervalles de confiance

La précision de l’estimation de chaque paramètre peut être visualisée grâce aux intervalles de confiance. Pour calculer ceux-ci, on calcule d’abord la matrice d’informations de Fisher et les intervalles de confiance sont alors les racines carrées des éléments diagonaux de l’inverse de la matrice de Fisher.

Ces intervalles de confiance sont représentés aux figures 5.2, 5.3 et 5.4.

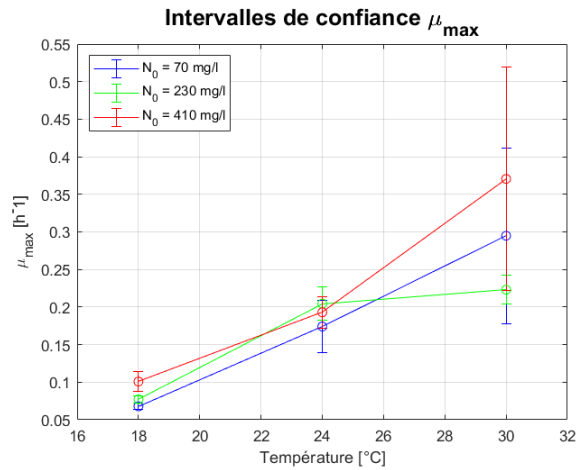


FIGURE 5.2 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de μ_{max}

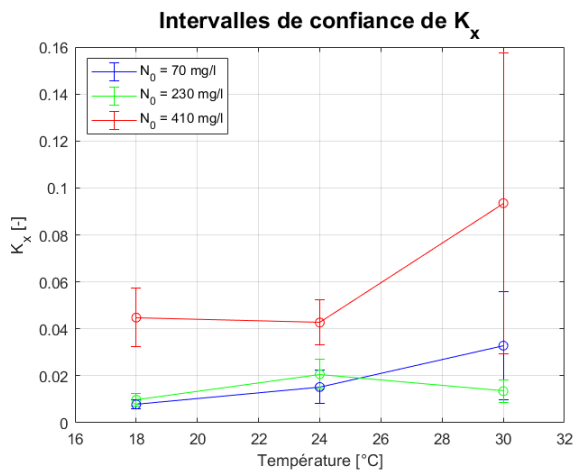


FIGURE 5.3 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_x

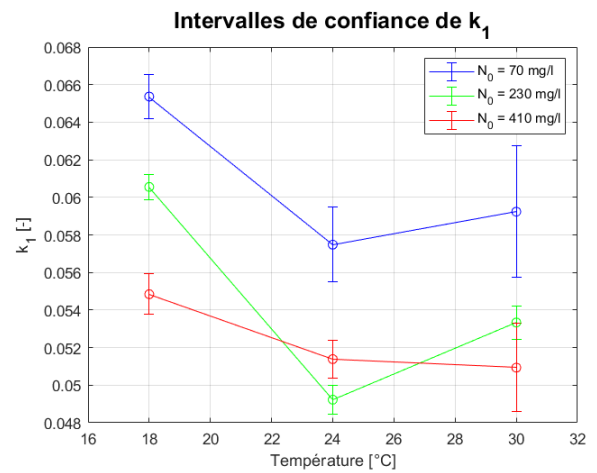


FIGURE 5.4 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de k_1

Ces figures montrent que les estimations du paramètre μ_{max} sont les plus précises alors que celles de K_x et k_1 le sont moins. De plus, il semble que plus la température est basse, plus les estimations sont précises et cela est valable pour les trois paramètres même si c'est plus frappant à la figure 5.2. Sur la figure 5.3, il est observable que le paramètre K_x semble moins précis pour les expériences à $N_0 = 410$ mg/l.

Analyse des variations du critère J pour la variation d'un paramètre

Chaque paramètre a été varié de $\pm 5\%$ et la variation de la fonction objectif obtenue a été enregistrée dans les tables 5.1, 5.2 et 5.3. Chaque table correspondant à un des batchs choisis, mentionnés dans la section 5.1.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\mu_{max}(T)$	28.93	18.13
K_x	4.47	4.96
k_1	43.33	18.43

TABLE 5.1 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} , K_x et k_1 pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\mu_{max}(T)$	367.78	458.87
K_x	0.9	5.47
k_1	273.53	301.72

TABLE 5.2 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} , K_x et k_1 pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\mu_{max}(T)$	323.54	449.1
K_x	26.19	5.22
k_1	83.36	127.26

TABLE 5.3 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} , K_x et k_1 pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$.

En reprenant l'ensemble des résultats de ces trois tables, le paramètre le moins sensible est K_x et le plus sensible est $\mu_{max}(T)$. Le paramètre k_1 semble presque aussi sensible que $\mu_{max}(T)$.

Première identification

En tenant compte des analyses précédentes, on en conclut qu'il faut d'abord fixer la constante K_x car cela permettra de régler les problèmes de corrélation avec μ_{max} et de plus, le paramètre K_x est moins sensible que μ_{max} .

En observant, les valeurs de K_x , on remarque tout d'abord qu'elles sont assez différentes et qu'il est difficile d'en sortir une valeur constante pour les neuf expériences. En effet, les valeurs de K_x pour les expériences avec une concentration initiale en azote de 410 mg/l sont supérieures aux autres mais elles sont aussi moins précises. C'est pour cela qu'une valeur proche de celles des expériences avec $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ a été choisie. En sélectionnant cette valeur, il a également été essayé qu'elle appartienne à tous les intervalles de confiance de 2σ

(95% de probabilité que la valeur correcte se situe dans cet intervalle) obtenus aux différentes températures. Une étude de minimisation du critère J en fonction des valeurs de K_x a été menée et cette constante est finalement fixée à 0.0135.

Pour la deuxième identification, avec K_x fixé, il n'est pas nécessaire de faire une analyse des fonctions de sensibilité car les corrélations ne vont pas changer mais il reste intéressant d'analyser la précision et les variations du critère J subies.

Analyse des intervalles de confiance

En ayant fixé K_x , il ne reste plus que μ_{max} et k_1 à identifier. En comparant les figures 5.2 et 5.5, on remarque que le fait d'avoir fixé K_x a rendu les estimations plus concentrées et plus précises surtout pour les expériences avec une température de 30°C. On remarque également que les valeurs estimées pour μ_{max} pour les expériences à $N_0 = 410$ mg/l ont diminué et sont dorénavant plus faibles que pour les autres expériences alors qu'elles étaient plus élevées auparavant. Une loi en fonction de la température continue à se dessiner.

En comparant les figures 5.4 et 5.6, les valeurs de k_1 n'ont pas fortement changé ni même leur précision, cela est dû à la faible corrélation avec K_x .

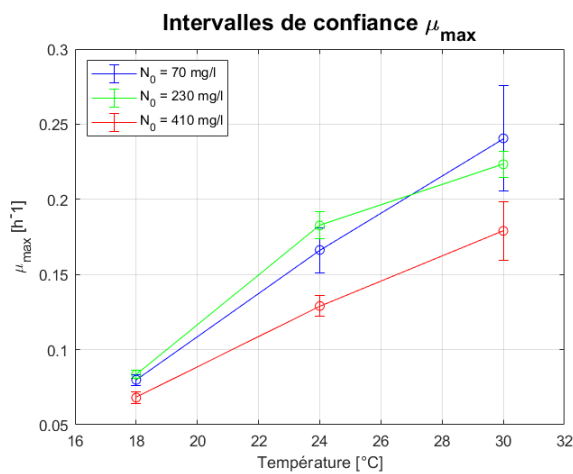


FIGURE 5.5 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de μ_{max} , avec K_x fixé à 0.0135.

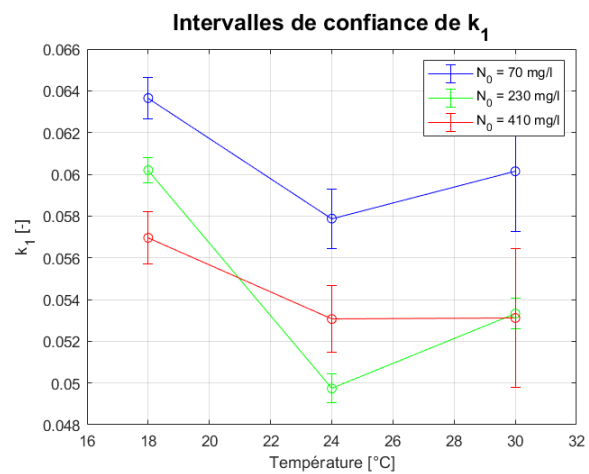


FIGURE 5.6 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de k_1 , avec K_x fixé à 0.0135.

Analyse des variations du critère J pour la variation d'un paramètre

En regardant les tables 5.4 et 5.6, on remarque que la fonction objectif est plus sensible aux variations du paramètre μ_{max} qu'à celles de k_1 quand K_x est fixé. Lors de l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l, la critère J est très sensible aux deux paramètres donc on ne tient pas vraiment compte de la table 5.5.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\mu_{max}(T)$	25.07	11.87
k_1	41.64	21.28

TABLE 5.4 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} et k_1 avec K_x fixé à 0.0135, pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\mu_{max}(T)$	442.45	532.06
k_1	335.8	375.17

TABLE 5.5 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} et k_1 avec K_x fixé à 0.0135, pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\mu_{max}(T)$	90.87	152.69
k_1	20.98	35.89

TABLE 5.6 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} et k_1 avec K_x fixé à 0.0135, pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.

Deuxième identification

Vu que ces deux paramètres ne montraient pas de fortes corrélations, l'identification des deux peut se faire en même temps. Par principe, vu qu'il est le moins sensible, k_1 sera fixé en premier. Comme il est difficile d'obtenir une valeur constante pour les neuf expériences, il a été essayé d'en choisir une qui appartient aux neuf intervalles de confiance de 2σ mais cela était impossible donc la valeur choisie est celle qui minimisait le plus possible la valeur du critère J . Cette valeur est $k_1 = 0.0566$.

Pour μ_{max} , il faut identifier une loi de la température et cela semble bien possible en regardant la figure 5.5. De nouveau, il a fallu trouver les valeurs optimales faisant parties des intervalles de confiance de 2σ et minimisant J . Les valeurs de $\mu_{max}(T)$ ont été fixées à 0.085, 0.16 et 0.214 pour respectivement $T=18^\circ\text{C}$, 24°C et 30°C .

Ces valeurs et lois de paramètres seront toutes reprises dans la section 5.3.1. À noter que les valeurs du décalage temporel des données de biomasse et la concentration initiale de la biomasse ont été fixées aux valeurs identifiées lors de la simulation avec $\mu_{max}(T)$, K_x et k_1 fixés. Ces valeurs sont en annexe.

5.2.3 Paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S

L'identification des paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S se fait avec un critère J qui porte sur les données du flux de CO_2 :

$$J = \sum_{i=1}^{M_C} \frac{(\dot{C}O_{2,i}(\theta) - \dot{C}O_{2,i})^2}{max(\dot{C}O_2)^2} \quad (5.7)$$

où M_C est le nombre de mesures du flux de CO_2 , $\dot{C}O_{2,i}(\theta)$ et $\dot{C}O_{2,i}$ sont respectivement les valeurs prédites et mesurées du flux de CO_2 au temps t_i .

De plus, comme lors de l'identification des paramètres précédents, une autre valeur doit aussi être identifiée. Il s'agit de la condition initiale du flux de CO_2 , $\dot{C}O_{2,0} = \dot{C}O_{2,i}(t = 0)$, qui n'est pas connue à l'avance et celle-ci dépend des valeurs des paramètres à identifier. Cette condition initiale doit donc être identifiée simultanément avec les paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S .

Analyse des fonctions de sensibilité

On observe sur la figure 5.7 que les paramètres δ et $\beta_{max,2}$ sont fortement corrélés tandis que $\beta_{max,1}$, K_E et K_S semblent avoir également une petite corrélation. Il faut donc analyser lesquels sont les moins sensibles pour savoir ceux qu'il va falloir fixer en premiers. Comme lors de la précédente identification, les résultats d'un seul batch sont présentés, d'autres exemples sont repris dans l'annexe C.

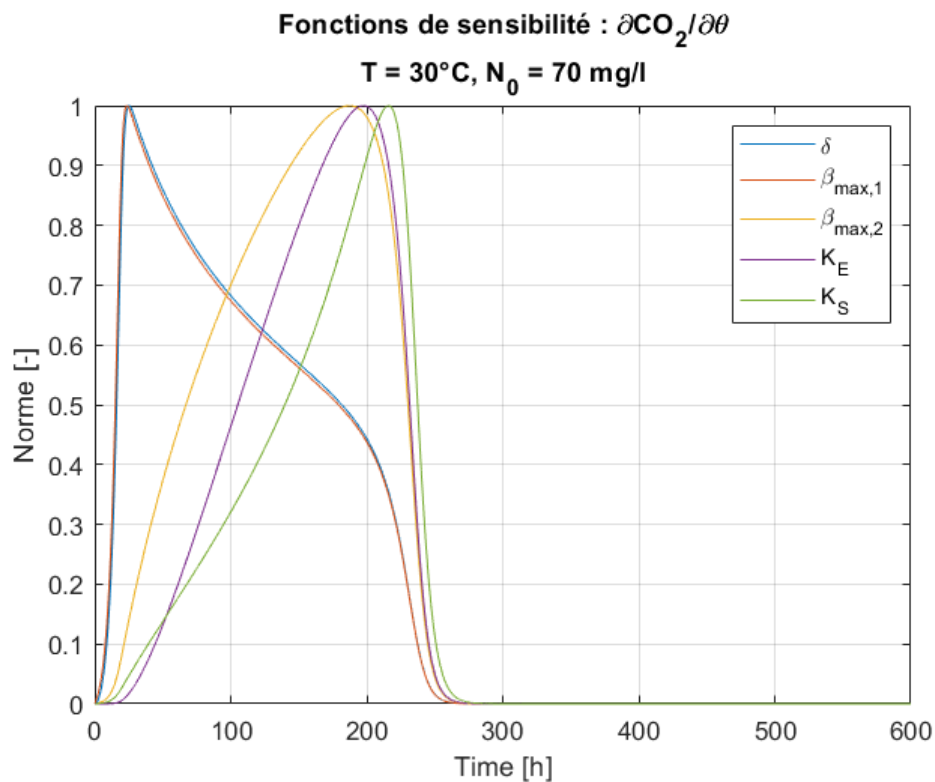


FIGURE 5.7 – Fonctions de sensibilité normées du flux de CO_2 aux paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S lors de l'expérience à $T=30^\circ C$ et $N_0 = 70$ mg/l.

Analyse des intervalles de confiance

En analysant les figures 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 et 5.12, on peut observer qu'aucune loi ou constante ne saute aux yeux. De plus, les écarts-types sont assez grands donc les valeurs manquent de précision. L'identification des paramètres va donc être compliquée.

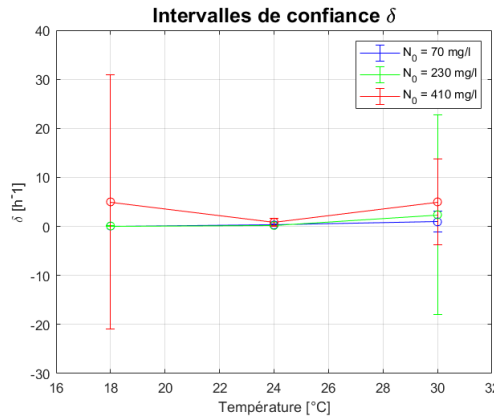


FIGURE 5.8 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de δ

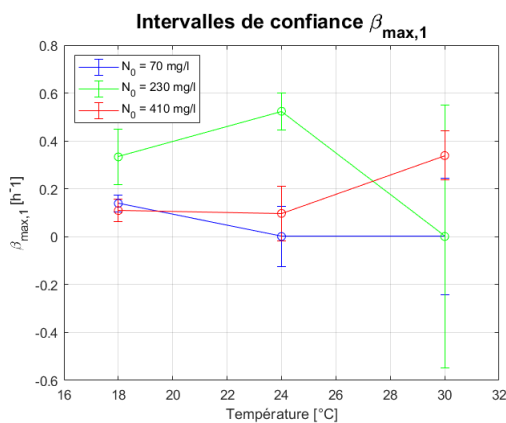


FIGURE 5.9 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,1}$

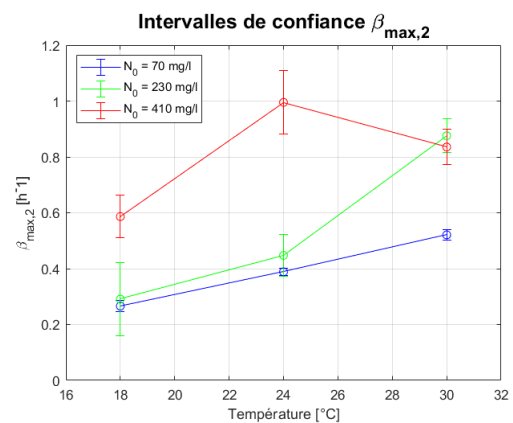


FIGURE 5.10 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,2}$

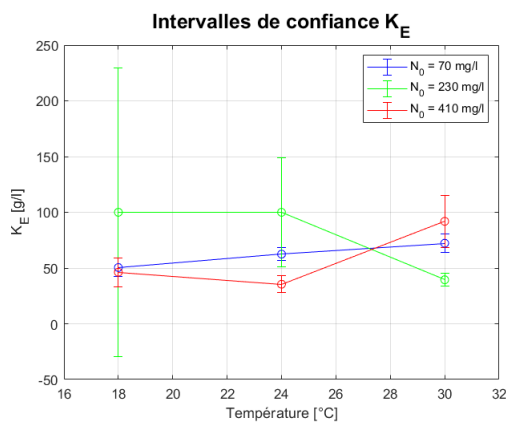


FIGURE 5.11 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_E

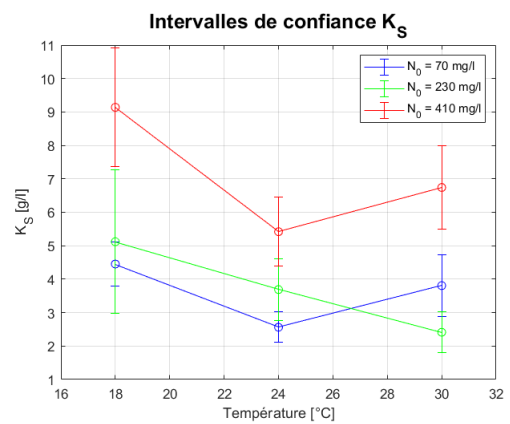


FIGURE 5.12 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_S

Analyse des variations du critère J pour la variation d'un paramètre

En analysant les tables 5.7, 5.8 et 5.9, il y a trois paramètres qui semblent moins sensibles, ce sont δ , $\beta_{max,1}$ et K_S . Le paramètre le plus sensible est $\beta_{max,2}$, cela est encore plus frappant à la table 5.9.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
δ	0.85	1.03
$\beta_{max,1}$	0.01	0.01
$\beta_{max,2}$	29.51	467.73
K_E	0.53	13.72
K_S	1.78	1.41

TABLE 5.7 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S , pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
δ	0.04	3.48
$\beta_{max,1}$	33.24	41.88
$\beta_{max,2}$	65.52	51.52
K_E	22.58	27.33
K_S	6.09	6.19

TABLE 5.8 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S , pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
δ	2.67	3.65
$\beta_{max,1}$	1.53	1.97
$\beta_{max,2}$	111.64	8293.17
K_E	29.62	52.23
K_S	0.85	1.62

TABLE 5.9 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S , pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$.

Première identification

Par suite des trois analyses précédentes, les premiers paramètres à fixer sont δ et K_S . Cela permet de régler problèmes de corrélation entre δ et $\beta_{max,2}$ et comme vu précédemment, δ

est beaucoup moins sensible. Ensuite, on aurait pu identifier $\beta_{max,1}$ en même temps mais en regardant la précision des simulations, ce n'est pas une bonne idée car elles ne sont pas du tout précises. Elles devraient l'être un peu plus en ayant fixé ces deux paramètres.

Pour les identifier, n'ayant pas une loi qui s'impose ou une constante qui convient aux neuf batches, on a d'abord fixé un paramètre à une valeur plausible qui est la moyenne des batches de même température tout en essayant de respecter les intervalles de confiance pour identifier le deuxième. Ensuite, on a fixé ce deuxième paramètre tout en libérant le premier. Cette manœuvre a été répétée plusieurs fois jusqu'à obtenir un résultat ayant un bon compromis entre la minimisation du critère J et l'appartenance aux intervalles de confiance. Le K_S a été fixé à 5.8936, 4.6594 et 4.0472 pour les températures respectives de 18°C, 24°C et 30°C. Pour le paramètre δ cela se complique, il est impossible de fixer une loi en fonction de la température pour ce paramètre sans trop influencer les simulations des expériences avec une concentration d'azote initiale de 410 mg/l. Il a donc été décidé de ne pas identifier une loi ou une constante pour ce paramètre mais de les fixer aux valeurs obtenues lorsque K_x a été identifié, ces valeurs sont reprises dans la table 5.10. On en conclut que ce paramètre est propre à ces données et plus précisément, il est probablement une répercussion du décalage apporté aux données de la biomasse.

Paramètre δ			
T	18°C	24°C	30°C
N_0			
70 mg/l	0.046	0.0936	0.2142
230 mg/l	0.0947	0.2270	0.3866
410 mg/l	0.4904	0.7989	2.7167

TABLE 5.10 – Valeurs fixées du paramètre δ pour les neuf batches.

On peut remarquer sur cette table qu'il y a bien une évolution par rapport à la température mais que la concentration initiale d'azote influence beaucoup ce paramètre. Une représentation graphique de tous les paramètres se trouvent dans la section 5.3.1 ou dans l'annexe D.

Pour la deuxième identification, avec δ et K_S fixés, il n'est pas nécessaire de faire une analyse des fonctions de sensibilité car les corrélations ne vont pas changer mais il reste intéressant d'analyser la précision et les variations du critère J .

Analyse des intervalles de confiance

Comme lors de la précédente identification (avec δ et K_S non fixés), il n'y a pas vraiment de lois qui se dessinent pour ces paramètres (voir figures 5.13, 5.14 et 5.15), cependant les estimations semblent plus précises à l'exception des valeurs obtenues pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l. Cette expérience semble poser un problème pour cette identification car ses résultats ne sont pas précis surtout pour le paramètre K_E . Elle sera moins prise en compte pour l'identification des prochains paramètres.

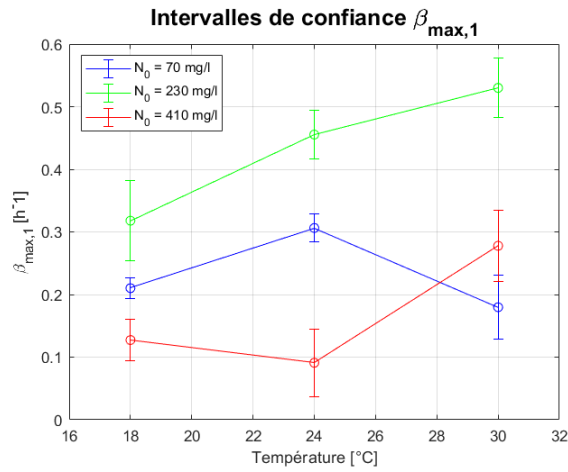


FIGURE 5.13 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,1}$ avec δ et K_S fixés

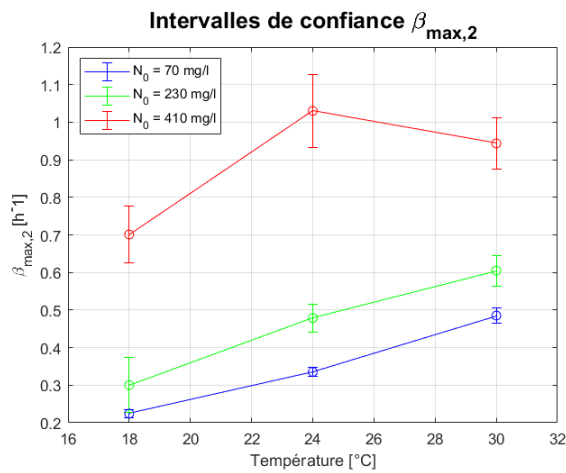


FIGURE 5.14 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,2}$ avec δ et K_S fixés

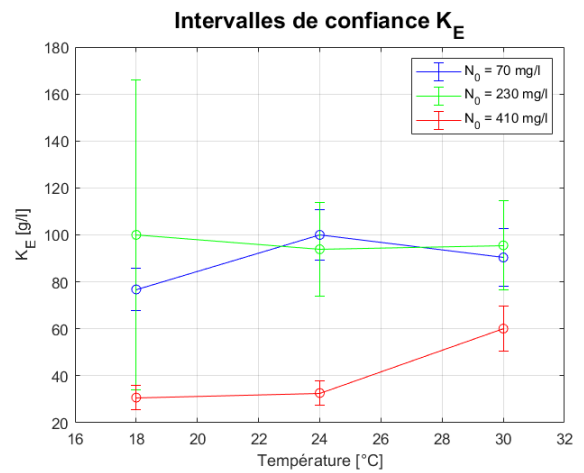


FIGURE 5.15 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_E avec δ et K_S fixés

Analyse des variations du critère J pour la variation d'un paramètre

En analysant les données des tables 5.11, 5.12 et 5.13, on remarque que le fait d'avoir fixé les paramètres δ et K_S n'a pas trop influencé la sensibilité des paramètres. En effet, les valeurs restent assez proches de celles des tables 5.7, 5.8 et 5.9. Le paramètre $\beta_{max,2}$ reste donc le plus sensible avec des variations du critère J extrêmement importantes alors que $\beta_{max,1}$ est le moins sensible sauf pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ mais c'est déjà cette expérience qui posait un problème à l'analyse précédente.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\beta_{max,1}$	2.36	2.55
$\beta_{max,2}$	20.25	100.76
K_E	0.87	5.55

TABLE 5.11 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, et K_E avec δ et K_S fixés, pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\beta_{max,1}$	32.25	40.41
$\beta_{max,2}$	67.47	15.33
K_E	23.40	28.88

TABLE 5.12 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, et K_E avec δ et K_S fixés, pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$.

θ	$\% \Delta J(\theta + 5\%)$	$\% \Delta J(\theta - 5\%)$
$\beta_{max,1}$	1.57	1.94
$\beta_{max,2}$	103.28	8655.13
K_E	26.83	62.60

TABLE 5.13 – Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, et K_E avec δ et K_S fixés, pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$.

Deuxième identification

Il n'y a plus réellement de problème de corrélation, on pourrait donc fixer tous les paramètres mais cela est compliqué car grâce à l'analyse des intervalles de confiance, on se rend compte qu'aucune loi de paramètres ne se dessine et les estimations ne sont pas assez précises. Comme précédemment, seuls deux paramètres vont être fixés en utilisant la même technique qui est de fixer l'un puis l'autre à plusieurs reprises pour minimiser le critère J et se rapprocher des intervalles de confiance de 2σ .

Les paramètres à identifier sont donc $\beta_{max,1}$ et K_E car ce sont les moins sensibles. Après avoir contraint et relâché plusieurs fois la minimisation, deux lois en fonction de la température ont pu être identifiées. Le paramètre $\beta_{max,1}$ est fixé, pour les températures de 18°C , 24°C et 30°C , à respectivement 0.1848, 0.2958 et 0.4827. Tandis que le paramètre K_E lui est fixé pour les mêmes températures à respectivement 39.1905, 54.4796 et 86.5721. De nouveau, ces lois sont représentées graphiquement dans la section 5.3.1.

Pour le dernier paramètre, $\beta_{max,2}$, une analyse des variations du critère J n'aurait pas d'intérêt car il s'agit du seul et dernier paramètre à identifier donc on ne sait pas comparer sa sensibilité à d'autres. Cependant, une analyse des intervalles de confiance est utile pour s'apercevoir de si une loi se dessine et si les estimations sont précises ou non.

Analyse des intervalles de confiance

Comme on peut le voir sur la figure 5.16, il n'y a pas de loi juste en fonction de la température qui se dessine. Cependant, on remarque que l'évolution en fonction de la température mais qu'il y a une translation verticale en fonction de la concentration initiale d'azote. Pour identifier $\beta_{max,2}$ le choix fait est qu'il suivrait une loi en fonction de la température et de la concentration initiale d'azote. Il a une dépendance linéaire en fonction de la concentration initiale d'azote et une fonction quadratique en fonction de la température. Il n'est pas possible de faire mieux

car comme on le remarque sur la figure 5.16, les estimations sont très précises et on sait que la variation de ce paramètre a une grande influence sur le critère J .

Cette dépendance de N_0 est possiblement liée au rôle des transporteurs. En effet, comme vu dans l'article [15] de David et al., si la concentration N_0 est grande, la production des cellules augmente mais, en même temps, davantage d'azote est utilisé pour la synthèse des transporteurs. Ceci signifie qu'on aura une plus grande concentration en éthanol mais aussi un plus grand nombre de transporteurs, donc la dégradation du sucre en éthanol et en dioxyde de carbone pourra se faire plus rapidement avant l'inhibition causée par l'éthanol. Dans ce cas-ci, l'augmentation de $\beta_{max,2}$, la vitesse spécifique maximale liée à la concentration éthanol, avec N_0 représente le gain en vitesse de cette dégradation du sucre.

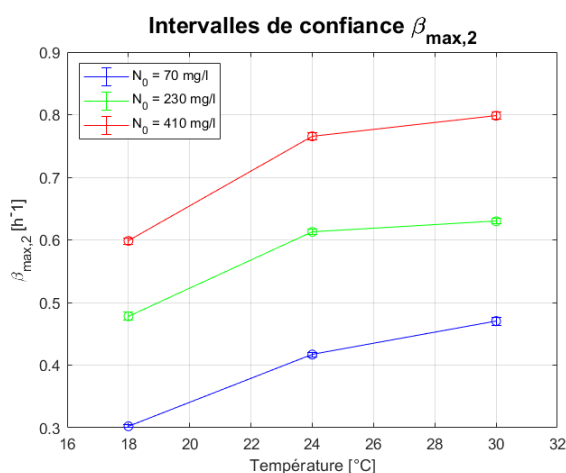


FIGURE 5.16 – Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,2}$ avec δ et K_S fixés

Troisième identification

Il ne reste plus que le paramètre $\beta_{max,2}$ à fixer. Comme dit auparavant ce paramètre va dépendre à la fois de T et de N_0 . Ses estimations sont très précises car on ne peut quasiment pas discerner les intervalles de confiance à la figure 5.16, il faut donc être très proche de ses estimations. Les valeurs fixées pour ce paramètre se trouve dans la table 5.14.

Paramètre $\beta_{max,2}$			
T	18°C	24°C	30°C
N_0			
70 mg/l	0.3007	0.4429	0.4792
230 mg/l	0.4813	0.6235	0.6598
410 mg/l	0.5974	0.7396	0.7759

TABLE 5.14 – Valeurs fixées du paramètre $\beta_{max,2}$ pour les neufs batches.

À noter que la concentration initiale du flux de CO_2 a été fixée après tous les paramètres et qu'une moyenne sera utilisée lors de la validation puisqu'elle sera également inconnue tout comme la concentration initiale de la biomasse.

5.3 Résumé de la calibration

5.3.1 Paramètres

Des lois d'évolution de chaque paramètre ont été définies. Ces lois sont généralement fonction de la température à l'exception du paramètre $\beta_{max,2}$ qui est fonction de T et N_0 comme expliqué auparavant. Les gammes de valeurs des paramètres sont dans la table 5.15 et les lois sont observables de la figure 5.17 à 5.21. Les coefficients des polynômes formant les lois d'évolutions peuvent être consultés à l'annexe D.

À noter que le décalage des données de biomasse et le paramètre δ ont des valeurs propres à chaque batch tout comme les concentrations initiales de la biomasse et du flux de CO_2 . Seul δ a fait part d'une réelle identification et sera présenté dans cette section. Pour les autres, leurs valeurs sont dans l'annexe D.

Paramètres	Gamme de valeurs	Unités
T	18 - 30	°C
$\mu_{max}(T)$	0.085 - 0.214	h^{-1}
K_x	0.0135	-
k_1	0.0566	-
δ	0.046 - 2.7167	h^{-1}
$\beta_{max,1}(T)$	0.1848 - 0.4827	h^{-1}
$\beta_{max,2}(T, N_0)$	0.3007 - 0.7759	h^{-1}
$K_S(T)$	5.8936 - 4.0472	g/l
$K_E(T)$	29.1905 - 86.5721	g/l

TABLE 5.15 – Valeurs identifiées des paramètres du modèle final

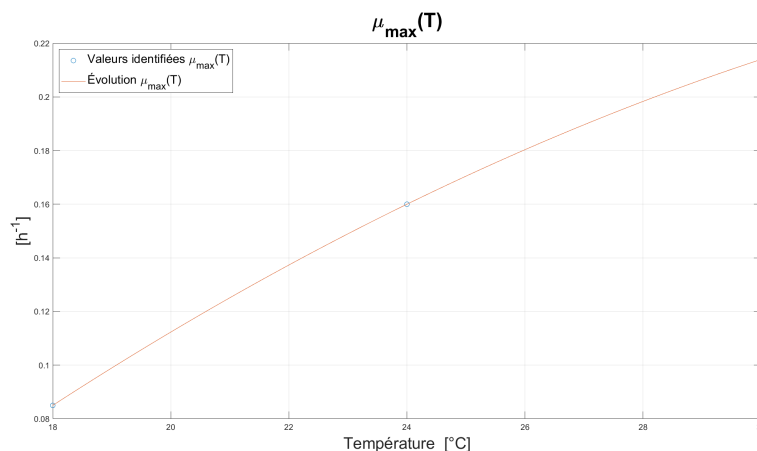


FIGURE 5.17 – Loi d'évolution de $\mu_{max}(T)$

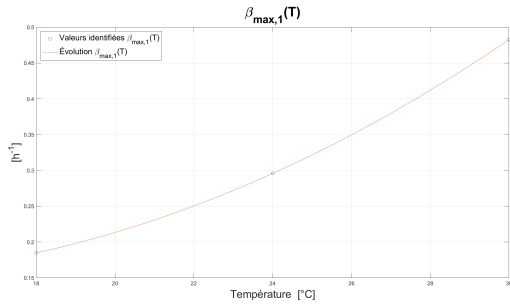


FIGURE 5.18 – Loi d'évolution de $\beta_{max,1}(T)$

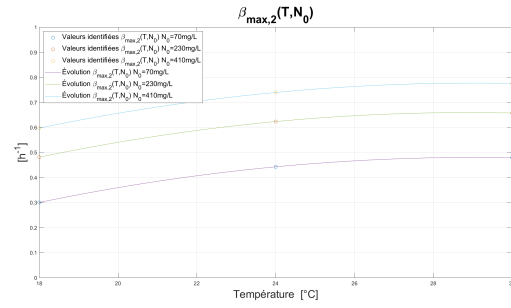


FIGURE 5.19 – Loi d'évolution de $\beta_{max,2}(T, N_0)$

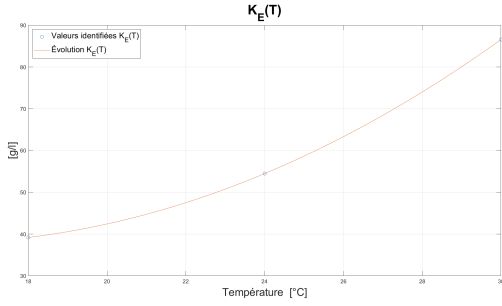


FIGURE 5.20 – Loi d'évolution de $K_E(T)$

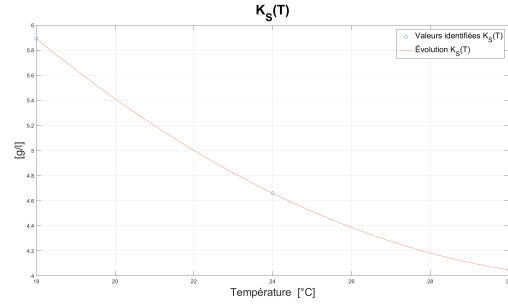


FIGURE 5.21 – Loi d'évolution de $K_S(T)$

5.3.2 Prédictions

Maintenant que tous les paramètres du modèle sont fixés, il est possible d'observer les prédictions de ce modèle comparé aux données. Dans cette section, se trouveront seulement les résultats des trois batchs utilisés dans ce chapitre donc ceux avec les conditions suivantes :

- $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ (voir figure 5.22)
- $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ (voir figure 5.23)
- $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ (voir figure 5.24)

Les résultats des six autres batchs se trouvent dans l'annexe E. De manière générale, les courbes des différentes variables sont bien représentées. Les courbes de la biomasse se trouvent bien dans un intervalle de $\pm 15\%$ par rapport aux données. Pour les prédictions d'azote, les données semblent être très bien représentées par les courbes N_x et on peut s'apercevoir du décalage imposé pour correspondre temporellement aux données du flux de CO_2 grâce à la différence entre les courbes N_x et $N_{x,d}$. Généralement les courbes de la consommation du sucre et de la production de CO_2 correspondent aux données. En regardant les courbes du flux de CO_2 , on peut remarquer que cela n'est pas parfait. Une remarque commune pour tous les batchs est que la condition initiale du flux de CO_2 semble trop élevée et cela peut avoir un mauvais impact sur la suite de cette courbe comme sur la figure E.2. De plus, quelques pics du flux de CO_2 ne correspondent pas exactement aux données et ce surtout pour les expériences avec $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ où le pic est légèrement trop élevé et anguleux ce qui a un impact sur la phase d'inhibition. L'erreur se propage à la phase d'inhibition puisque l'intégrale de la courbe doit être égale à la quantité de CO_2 totale produite.

En conclusion, les résultats sont bons dans l'ensemble mais pas parfaits. Il ne faut pas oublier que les données sont ce qu'elles sont et présentent quelques anomalies donc cela ne sert à rien de tomber dans le surajustement par rapport aux données. Les expériences présentent des cinétiques très différentes que ce soit pour les différentes températures ou pour les conditions initiales différentes. En outre, les gammes de conditions initiales ne sont pas très fournies donc cela n'est pas évident de trouver des lois qui correspondent aux transitions d'une cinétique à l'autre.

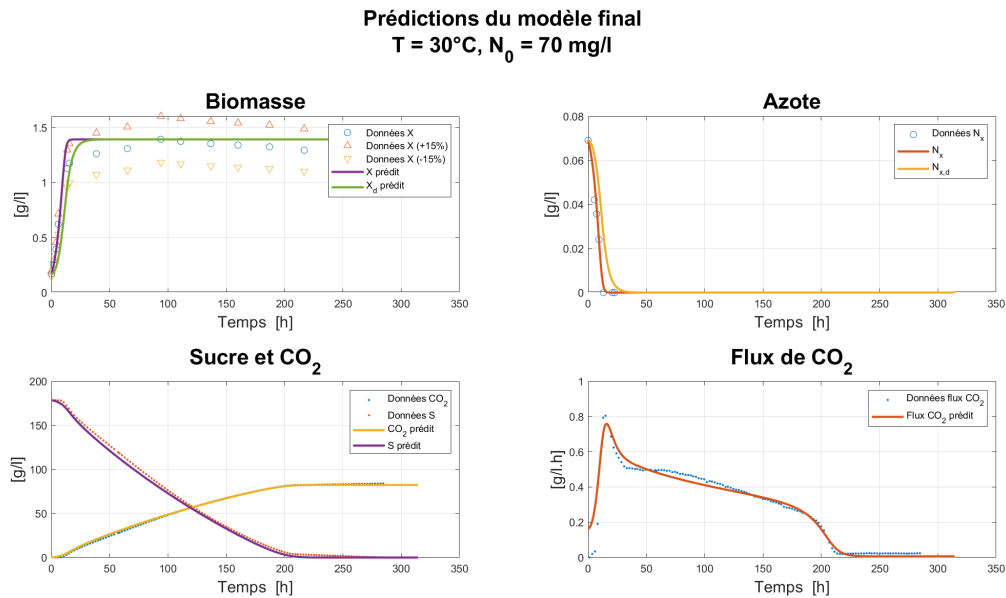


FIGURE 5.22 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=30°C et N₀ = 70 mg/l.

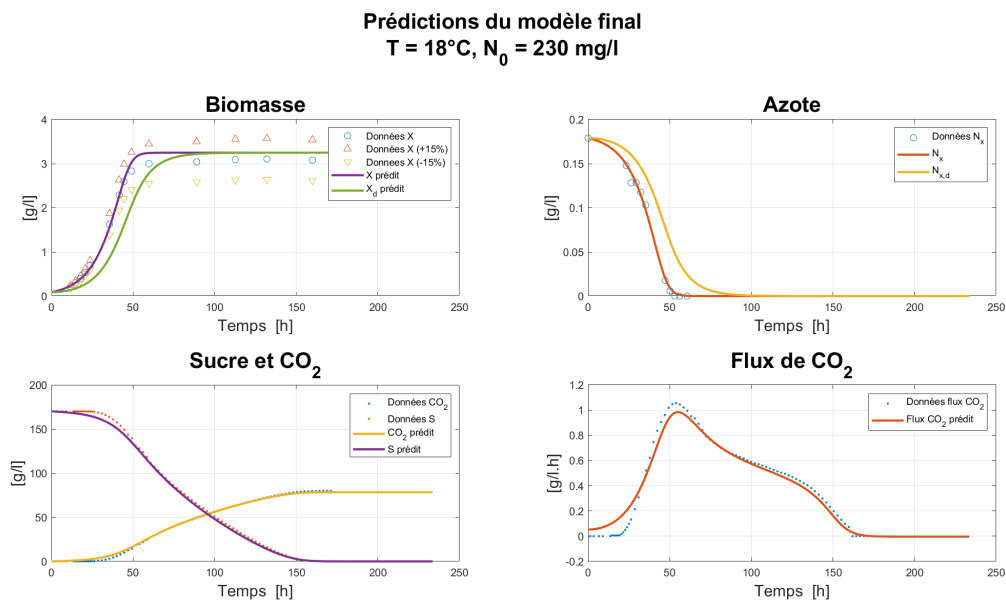


FIGURE 5.23 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=18°C et N₀ = 230 mg/l.

Prédictions du modèle final
T = 24°C, N₀ = 410 mg/l

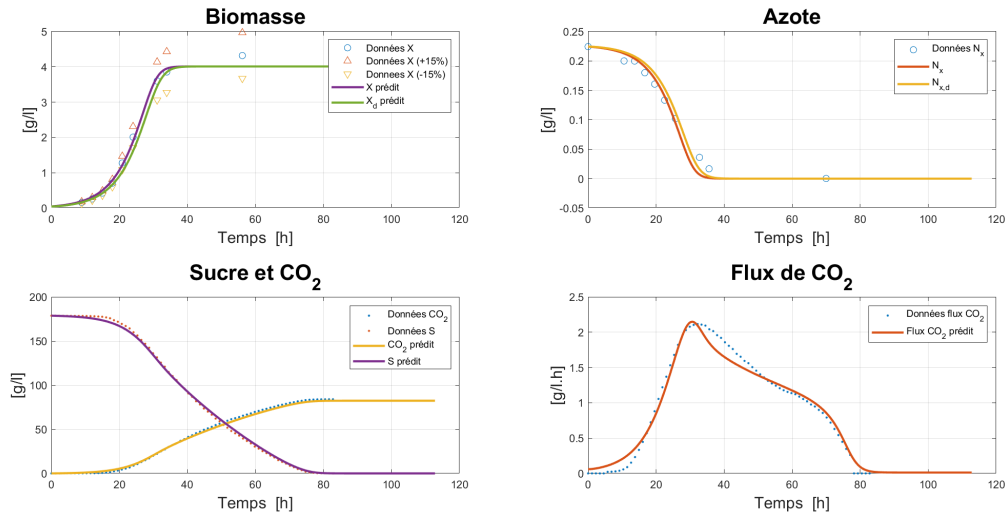


FIGURE 5.24 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=24°C et N₀ = 410 mg/l.

5.4 Validation

La validation a été menée en comparant les résultats du modèle avec les données expérimentales conservées pour cette étape (voir figure 4.1). Puisque ces jeux de données ne sont pas aussi fournis que ceux pour la calibration, il manque les données de biomasse et d'azote, le modèle ne peut pas être appliqué tel quel. Premièrement, les décalages temporels sont impossibles à réaliser donc le paramètre δ va être supprimé et le modèle va légèrement changer. Le modèle appliqué est le même mais sans ce paramètre et les variables créées par l'ajout de ce dernier :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \\ \dot{N}_x = -k_1 \mu_{\max}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} X \\ \dot{E} = \dot{C}O_2 = \left(\beta_{\max,1}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \right) \frac{S}{K_S(T) + S} X \\ \dot{S} = -k_2 \dot{E} = -k_2 \dot{C}O_2 \\ \dot{C}O_2 = \dot{A}BCD + \dot{A}\dot{B}CD + \dot{A}B\dot{C}D + \dot{A}BC\dot{D} \end{array} \right. \quad (5.8)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \beta_{\max,1}(T) \frac{N_x}{K_x X + N_x} + \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T)}{K_E(T) + E} \\ \dot{A} = \beta_{\max,1}(T) \frac{\dot{N}_x}{K_x X + N_x} - \beta_{\max,1}(T) \frac{N_x (K_x \dot{X} + \dot{N}_x)}{(K_x X + N_x)^2} - \beta_{\max,2}(T) \frac{K_E(T) \dot{E}}{(K_E(T) + E)^2} \\ B = \frac{1}{K_S(T) + S} \quad \dot{B} = -\frac{\dot{S}}{(K_S(T) + S)^2} \\ C = S \quad \dot{C} = \dot{S} \\ D = X \quad \dot{D} = \dot{X} \end{array} \right. \quad (5.9)$$

Les conditions initiales de la biomasse et du flux de CO₂ ne sont pas connues pour ces expériences et on peut supposer qu'il y a aussi un décalage temporel à réaliser sur les données donc pour ces conditions initiales des valeurs similaires à celles des expériences de calibration peuvent être utilisées.

La comparaison s'est uniquement faite par rapport aux courbes de la consommation du sucre, de la production de CO₂ et du flux de CO₂, qui est la variable qui représente le mieux l'activité de la levure.

La conclusion de cette phase de validation est plutôt positive, on observe aux figures 5.25, 5.26, 5.27, 5.28, 5.29 et 5.30 le comparatif entre les prédictions du modèle et les données expérimentales. De manière générale, les courbes du sucre et du CO₂ sont assez bien représentées. Pour ce qui est de la courbe du flux de CO₂, le pic est parfois déphasé, cela reste minime, par rapport aux données mais cela est assez compliqué à gérer sans les données de la biomasse et de l'azote. Une erreur plus embêtante est lors de la phase d'inhibition, elle se finit généralement trop tôt. Ceci peut-être un problème lors de l'identification des paramètres ou simplement à cause des lois qui sont basées sur uniquement trois points dû au manque d'expériences avec des conditions initiales plus variées.

Ce modèle devrait sûrement être réajusté avec plus de données expérimentales mises à disposition mais pour l'instant, ces résultats sont assez bons que pour valider ce modèle et pouvoir continuer le travail avec ce dernier. Il va donc être le modèle utilisé comme base pour l'étendre aux composés organoleptiques.

Expérience de validation
 $T = 21^{\circ}\text{C}$, $N_0 = 150 \text{ mg/l}$

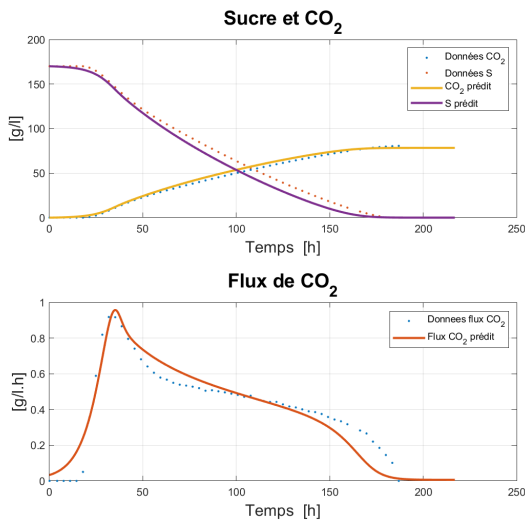


FIGURE 5.25 – Résultats de l'expérience de validation du modèle final à $T=21^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 150 \text{ mg/l}$.

Expérience de validation
 $T = 26^{\circ}\text{C}$, $N_0 = 150 \text{ mg/l}$

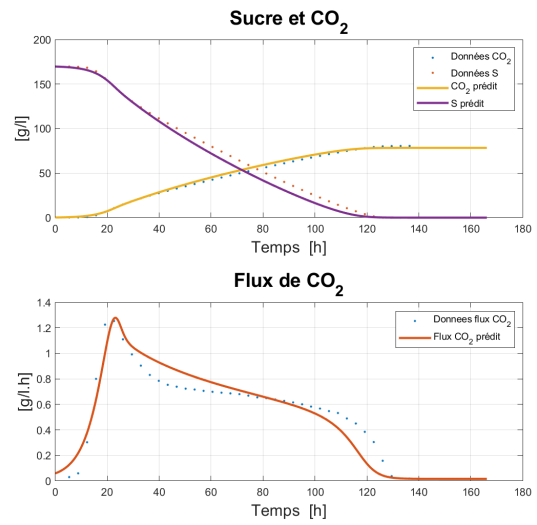


FIGURE 5.26 – Résultats de l'expérience de validation du modèle final à $T=26^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 150 \text{ mg/l}$.

Expérience de validation
 $T = 24^{\circ}\text{C}$, $N_0 = 230 \text{ mg/l}$

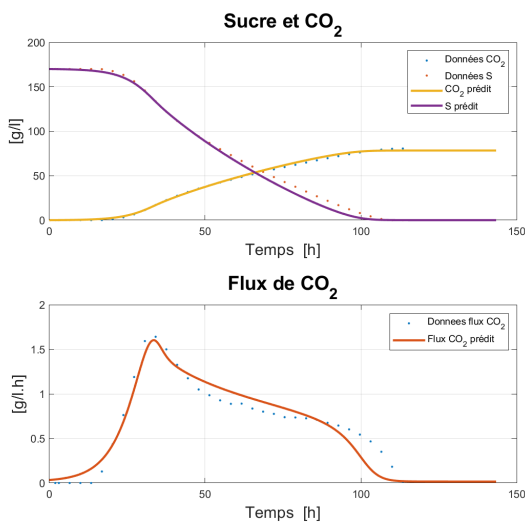


FIGURE 5.27 – Résultats de l'expérience de validation du modèle final à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$.

Expérience de validation
 $T = 24^{\circ}\text{C}$, $N_0 = 230 \text{ mg/l (bis)}$

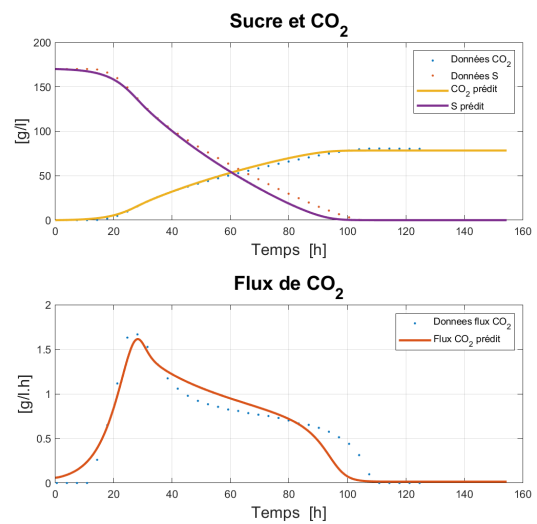


FIGURE 5.28 – Résultats de l'expérience de validation du modèle final à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l (bis)}$.

Expérience de validation
 $T = 21^{\circ}\text{C}$, $N_0 = 340 \text{ mg/l}$

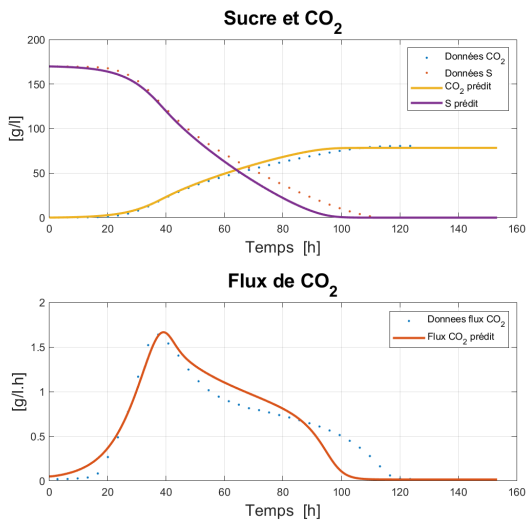


FIGURE 5.29 – Résultats de l'expérience de validation du modèle final à $T=21^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 340 \text{ mg/l}$.

Expérience de validation
 $T = 26^{\circ}\text{C}$, $N_0 = 340 \text{ mg/l}$

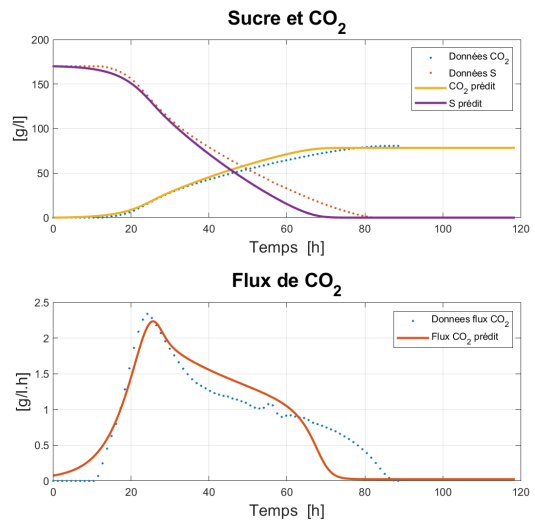


FIGURE 5.30 – Résultats de l'expérience de validation du modèle final à $T=26^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 340 \text{ mg/l}$.

Abréviations usuelles	
IBU	Isobutanol
IAM	Isoamyl alcool
IAAC	Isoamyl acétate
EHE	Ethyl hexanoate
EOC	Ethyl octanoate

TABLE 6.1 – Abréviations des différents composés organoleptiques

Pour avoir une meilleure compréhension des voies métaboliques précises de ces 5 composés organoleptiques, il est suggéré de consulter la base de données *Yeast Genome* [55] car les réactions sont décrites de manière complète et claire. Il manque malheureusement des morceaux de réseaux qui concernent directement ce travail.

6.2 Analyse des courbes des données

Dans un premier temps, on observe les données expérimentales reçues afin de tenter de discerner des caractéristiques aux courbes d'évolution de chaque molécule. En regardant les figures 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 et 6.6, on peut remarquer que tous les composés aromatiques ont des cinétiques de production différentes selon la concentration initiale d'azote. La différence la plus importante est pour les expériences avec $N_0 = 70$ mg/l où la production est souvent moindre mais aussi bien moins rapide. Certains composés organoleptiques présentent une dépendance à la température moins importante que d'autres. En effet, l'isoamyl acétate et l'éthyl octanoate semblent moins sensibles à la température que les autres arômes.

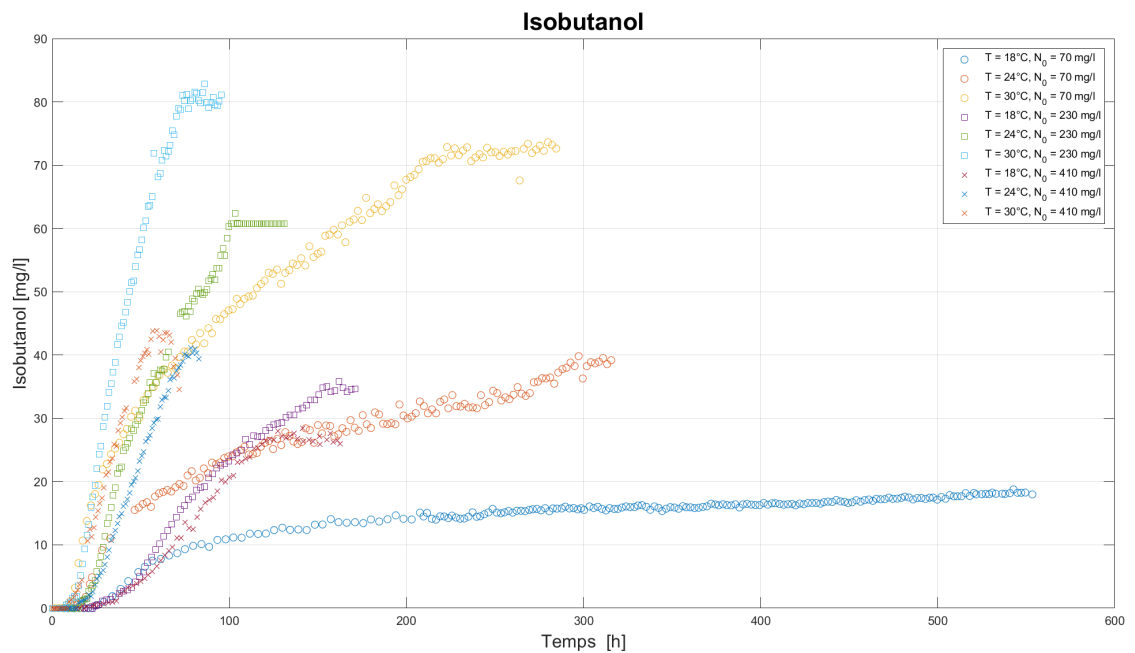


FIGURE 6.2 – Données de l'isobutanol pour les neuf batches de calibration.

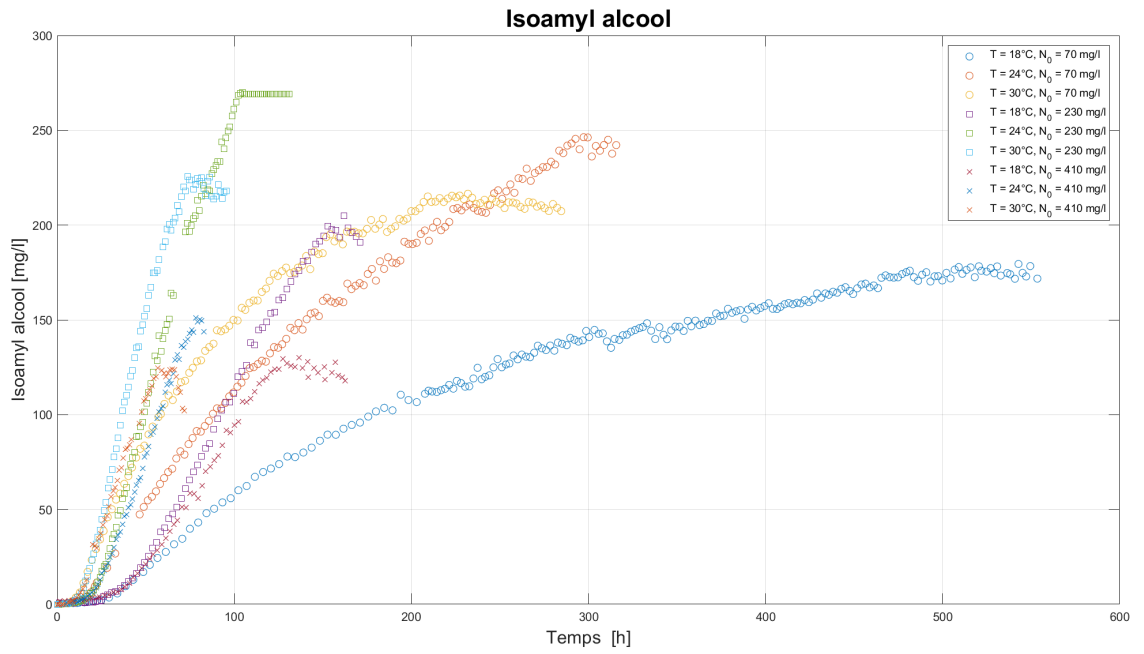


FIGURE 6.3 – Données de l'isoamyl alcool pour les neuf batchs de calibration.

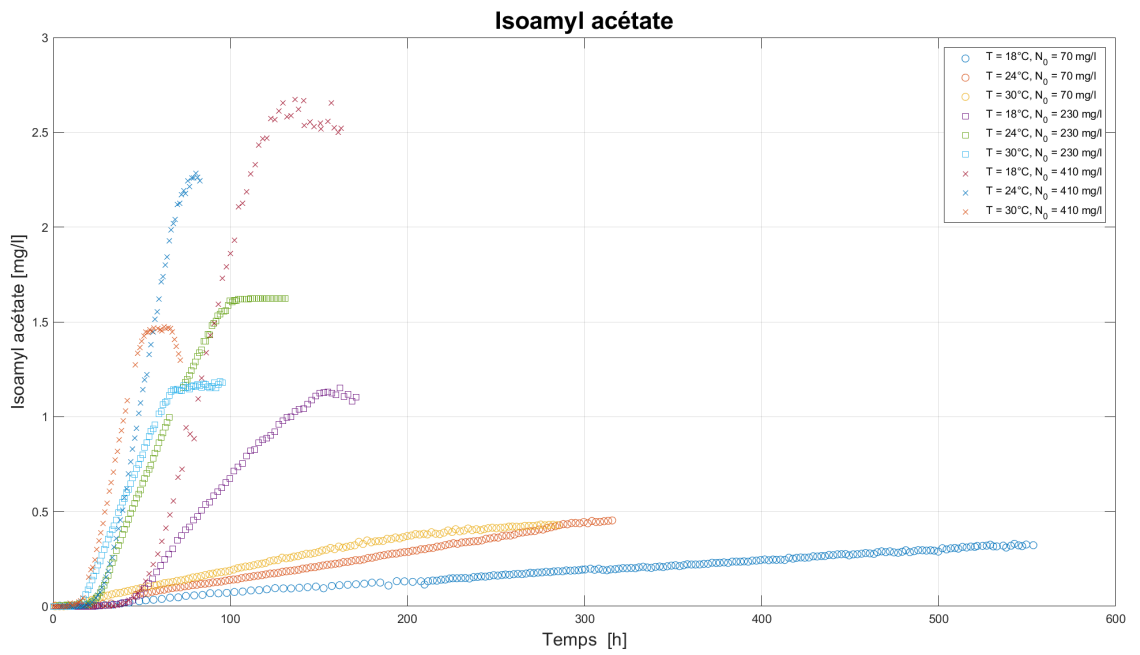


FIGURE 6.4 – Données de l'isoamyl acétate pour les neuf batchs de calibration.

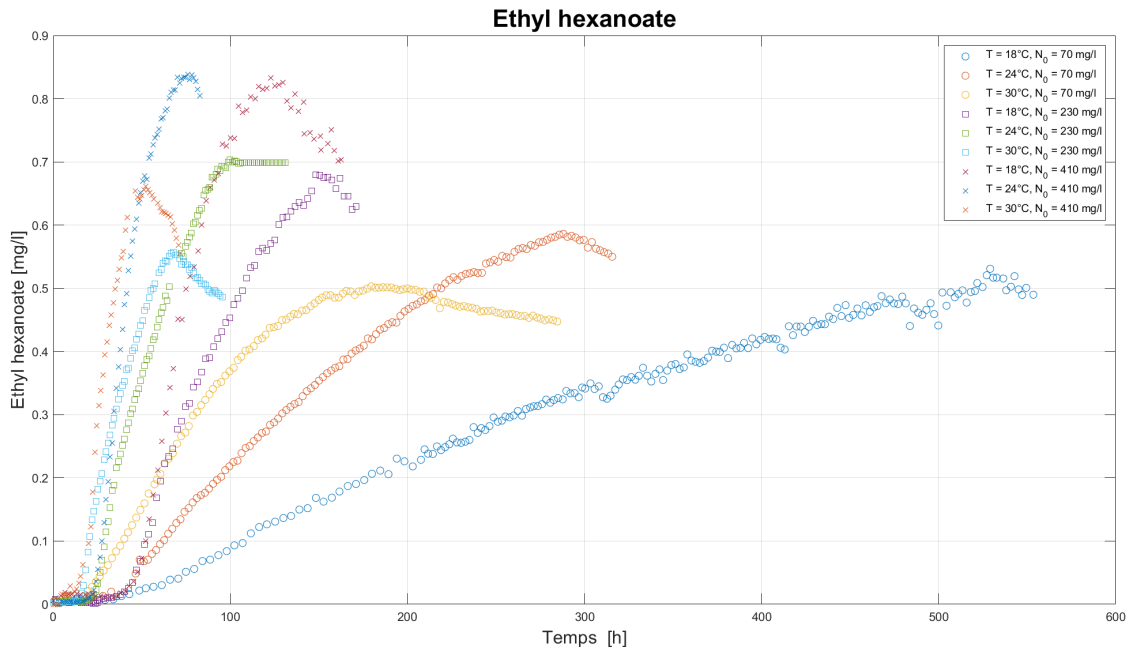


FIGURE 6.5 – Données de l'éthyl hexanoate pour les neuf batches de calibration.

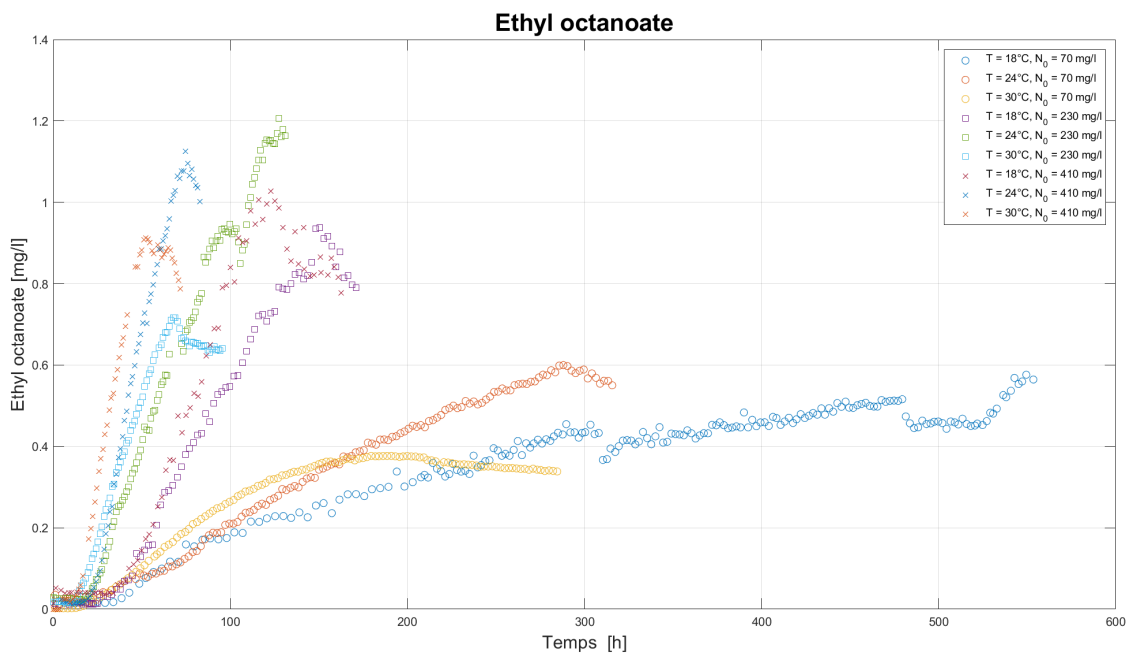


FIGURE 6.6 – Données de l'éthyl octanoate pour les neuf batches de calibration.

Ensuite, on peut observer ces courbes individuellement et faire le parallèle avec d'autres variables importantes, telles que la biomasse, le sucre, l'azote ou le CO_2 et son flux pour observer si des moments clés de leur évolution comme les plateaux ou les changements de pente coïncident avec des moments clés de ces variables.

Pour cela, dans ce rapport, on va s'intéresser à seulement trois batchs différents tout en essayant de couvrir un maximum de la gamme de conditions initiales des expériences de calibration. Ces batchs sont les suivants :

- T=18°C et $N_0 = 70$ mg/l
- T=24°C et $N_0 = 230$ mg/l
- T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l

Seul le batch avec T=24°C et $N_0 = 230$ mg/l sera analysé dans cette section, les deux autres se trouvent dans l'annexe F.

Les figures 6.7, 6.8, 6.9, 6.10 et 6.11 montrent le comparatif entre les évolutions normées des arômes (respectivement l'isobutanol, l'isoamyl alcool, l'isoamyl acétate, l'éthyl hexanoate et l'éthyl octanoate) et des autres variables mesurées par le modèle.

On remarque que les productions de ces arômes ont finalement toutes un comportement assez semblable à celui de la production de CO_2 . Le début de croissance est presque simultané à celui du CO_2 mais également de la biomasse. Elles ont un comportement transitoire similaire à celui de la production de CO_2 et un plateau lorsque le flux de CO_2 devient nul. Ces observations restent vraies lorsque T et N_0 varient.

En regardant les figures 6.5 et 6.6, on note cependant que les éthyls hexanoate et octanoate évoluent de manière décroissante au lieu de former un plateau. Cela intervient lorsque le flux de CO_2 chute significativement pour la deuxième fois avant d'arriver à zéro. Cela indique soit que la réaction s'inverse soit qu'un autre métabolisme entre en jeu et mobilise ces molécules. Cet effet n'a été remarqué sur aucune variable du modèle.

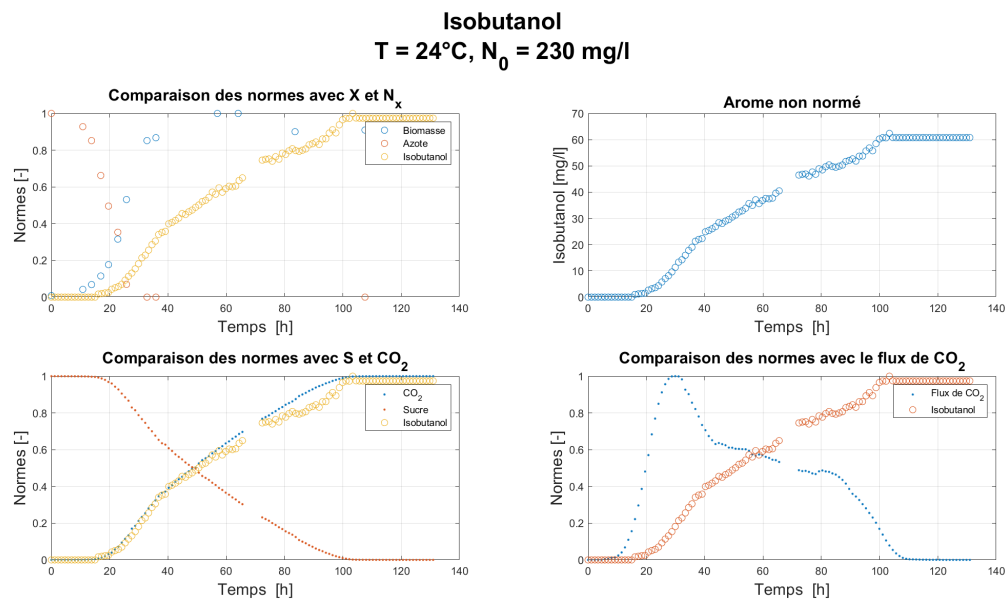


FIGURE 6.7 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isobutanol par rapport aux autres variables pour le batch avec T=24°C et $N_0 = 230$ mg/l.

Isoamyl alcool
T = 24°C, N₀ = 230 mg/l

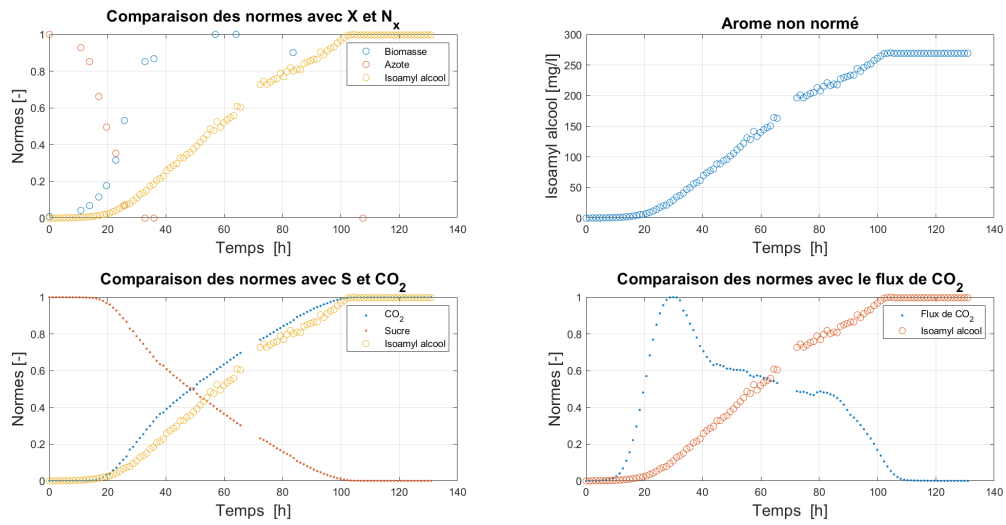


FIGURE 6.8 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl alcool par rapport aux autres variables pour le batch avec T=24°C et N₀ = 230 mg/l.

Isoamyl acétate
T = 24°C, N₀ = 230 mg/l

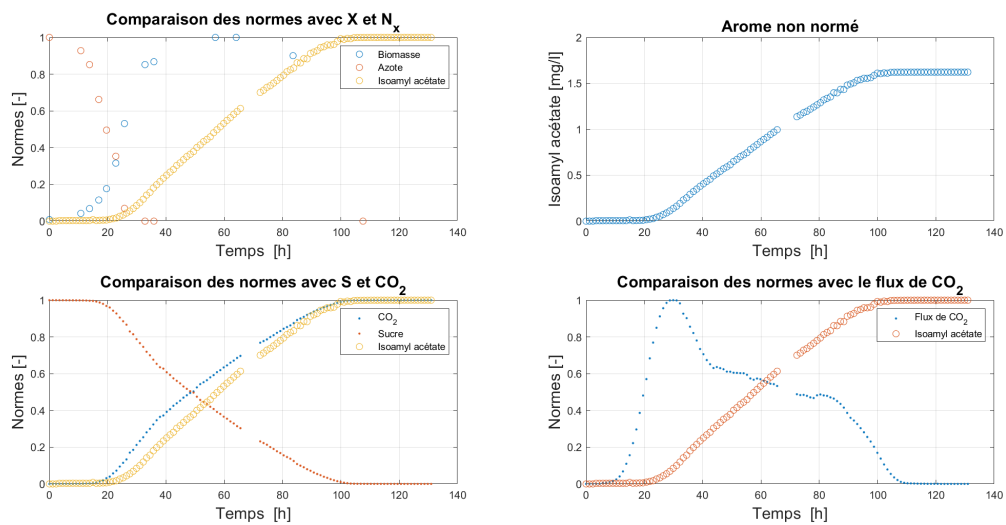


FIGURE 6.9 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl acétate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=24°C et N₀ = 230 mg/l.

Ethyl hexanoate
T = 24°C, N₀ = 230 mg/l

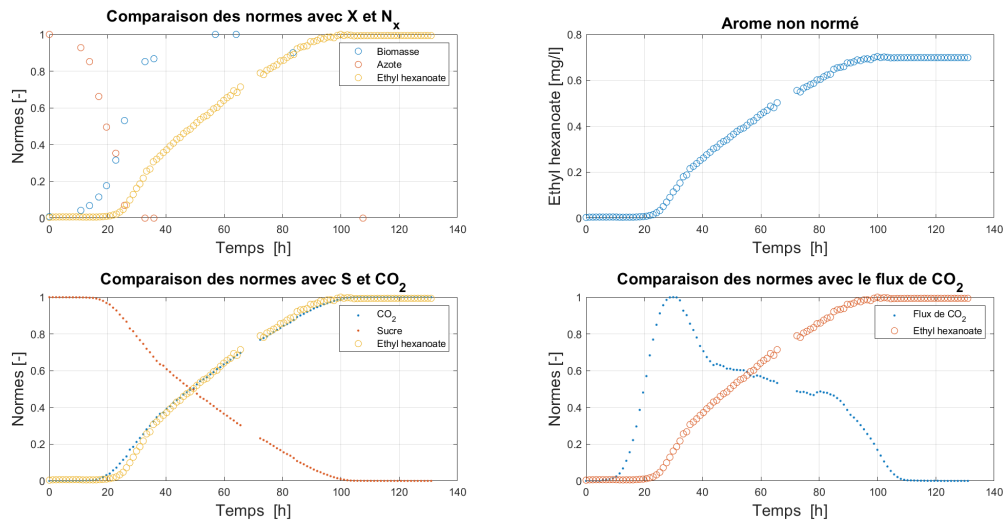


FIGURE 6.10 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl hexanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=24°C et N₀ = 230 mg/l.

Ethyl octanoate
T = 24°C, N₀ = 230 mg/l

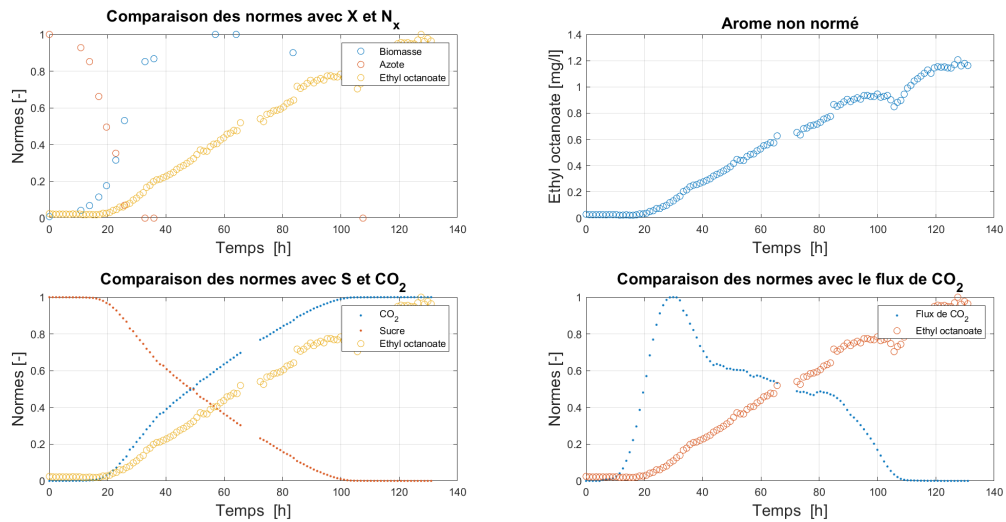


FIGURE 6.11 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl octanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=24°C et N₀ = 230 mg/l.

6.3 Modélisation de la production des arômes par des équations simples

Finalement, en prenant en considération les éléments de la section précédente, il a été établi qu'une approximation de la cinétique de production des arômes pouvait être atteinte en utilisant une expression cinétique proche de celle du CO_2 , commune à tous les arômes. Cependant, les paramètres de cette expression devraient évoluer différemment en fonction de chaque arôme, afin de prendre en compte les différentes influences des conditions initiales décrites précédemment. Cette tentative de modélisation de la cinétique de production des arômes se base sur une simple réflexion phénoménologique. Puisqu'il a été observé que les courbes de production des molécules organoleptiques sont semblables à celle de production du CO_2 , utiliser une expression cinétique proche de celle décrivant la production du CO_2 semble être un bon candidat pour une première approximation.

Une seconde idée à explorer est une équation qui dépend de la biomasse car il s'agit d'un des principaux composants de la fermentation et sa croissance débute en même temps que celles des différents arômes. Les résultats pourraient nous montrer une certaine corrélation entre la courbe de l'un des arômes et la courbe de la biomasse.

Les deux expressions de modélisation testées sont donc :

$$Ar\hat{o}me = \lambda \dot{C}O_2 \quad (6.1)$$

$$Ar\hat{o}me = \lambda \dot{X} \quad (6.2)$$

où Arôme est l'isobutanol, l'isoamyl alcool, l'isoamyl acétate, l'éthyl hexanoate ou l'éthyl octanoate et λ est respectivement λ_{IBU} , λ_{IAM} , λ_{IAAC} , λ_{EHE} ou λ_{EOC} . Les variables $\dot{C}O_2$ et \dot{X} proviennent du modèle représenté par les équations (4.8) et (4.9).

Pour pouvoir analyser les résultats de ces modélisations, il y aura une comparaison graphique mais aussi une comparaison des variances entre les prédictions et les données pour chaque arôme et les deux expressions de modélisation. Utiliser les variances permet de pouvoir comparer numériquement chaque batch de chaque arôme même s'ils ont des nombres de données différentes. Ces variances sont calculées sur base du critère J, qui porte sur les données des arômes, minimisé lors de l'identification des différents paramètres λ :

$$J = \sum_{i=1}^{M_A} \frac{(Ar\hat{o}me_i(\theta) - Ar\hat{o}me_i)^2}{max(Ar\hat{o}me)^2} \quad (6.3)$$

où M_A est le nombre de mesures de l'arôme concerné, $Ar\hat{o}me_i(\theta)$ et $Ar\hat{o}me_i$ sont respectivement les valeurs prédites et mesurées de la production de l'arôme concerné au temps t_i .

$$\mathbb{V}ar = \frac{J}{M_A - n} \quad (6.4)$$

avec n qui est le nombre de paramètre à identifier. Dans ce cas, $n = 1$ car un seul λ est identifié à la fois tandis que M_A dépend de chaque arôme et de chaque batch.

Lorsqu'on compare les résultats répertoriés dans les tables 6.2 et 6.3, on remarque que les résultats obtenus avec la première expression, $\lambda \dot{C}O_2$, sont 10 fois plus précis sur le total des

neuf batches que ceux avec la seconde expression, $\lambda \dot{X}$, et ce pour tous les arômes. Dans chacune de ces tables, pour plus de lisibilité, les 3 plus petites variances sont en **vert**, les 3 plus grandes sont en **rouge** et le meilleur total est en **bleu**.

Variance des prédictions de la production des arômes : $\lambda \dot{C}O_2$					
Arômes \ Batches	IBU	IAM	IAAC	EHE	EOC
T = 18°C & $N_0 = 70$ mg/l	0.0171	0.0012	0.0035	0.0022	0.0029
T = 24°C & $N_0 = 70$ mg/l	0.0082	0.0003	0.0064	0.0035	0.0063
T = 30°C & $N_0 = 70$ mg/l	0.0038	0.0033	0.0039	0.0088	0.0070
T = 18°C & $N_0 = 230$ mg/l	0.0007	0.0051	0.0054	0.0021	0.0023
T = 24°C & $N_0 = 230$ mg/l	0.0010	0.0050	0.0057	0.0009	0.0077
T = 30°C & $N_0 = 230$ mg/l	0.0019	0.0046	0.0069	0.0022	0.0031
T = 18°C & $N_0 = 410$ mg/l	0.0020	0.0024	0.0108	0.0042	0.0038
T = 24°C & $N_0 = 410$ mg/l	0.0017	0.0035	0.0104	0.0028	0.0016
T = 30°C & $N_0 = 410$ mg/l	0.0016	0.0021	0.0075	0.0052	0.0016
Total	0.0380	0.0275	0.0604	0.0318	0.0362

TABLE 6.2 – Variance des prédictions des cinq différents arômes comparées à leurs données respectives. Ces variances sont calculées pour les neuf batches et le total de ces neuf batches. Les prédictions sont calculées avec l'équation : $\lambda \dot{C}O_2$.

Variance des prédictions de la production des arômes : $\lambda \dot{X}$					
Arômes \ Batches	IBU	IAM	IAAC	EHE	EOC
T = 18°C & $N_0 = 70$ mg/l	0.0254	0.0534	0.0594	0.0647	0.0408
T = 24°C & $N_0 = 70$ mg/l	0.0400	0.0680	0.0788	0.0918	0.0851
T = 30°C & $N_0 = 70$ mg/l	0.0595	0.0722	0.0894	0.0899	0.0949
T = 18°C & $N_0 = 230$ mg/l	0.0543	0.0662	0.0734	0.0645	0.0554
T = 24°C & $N_0 = 230$ mg/l	0.0650	0.0886	0.0949	0.0774	0.0673
T = 30°C & $N_0 = 230$ mg/l	0.0721	0.0843	0.0931	0.0665	0.0721
T = 18°C & $N_0 = 410$ mg/l	0.0416	0.0427	0.0676	0.0360	0.0345
T = 24°C & $N_0 = 410$ mg/l	0.0492	0.0519	0.0723	0.0479	0.0491
T = 30°C & $N_0 = 410$ mg/l	0.0480	0.0515	0.0770	0.0431	0.0524
Total	0.4551	0.5788	0.7048	0.5817	0.5516

TABLE 6.3 – Variance des prédictions des cinq différents arômes comparées à leurs données respectives. Ces variances sont calculées pour les neuf batches et le total de ces neuf batches. Les prédictions sont calculées avec l'équation : $\lambda \dot{X}$.

Pour la comparaison graphique, cette section va de nouveau se baser sur le batch avec $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ tandis que les résultats des batchs avec $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ et avec $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ sont dans l'annexe F. Dans ces figures, les résultats concernant la modélisation avec l'équation (6.1) sont toujours à gauche et à sa droite se trouvent les résultats du même arôme avec l'équation (6.2).

En regardant de la figure 6.12 à la figure 6.21, il est très clair que les prédictions données par l'équation $Ar\hat{o}me = \lambda \dot{C}O_2$ sont bien meilleures que celles données par $Ar\hat{o}me = \lambda \dot{X}$. Cela vient confirmer la comparaison numérique des variances. L'équation retenue pour l'instant est donc celle-ci :

$$Ar\hat{o}me = \lambda \dot{C}O_2 \quad (6.5)$$

avec un paramètre λ différent par arôme comme mentionné précédemment.

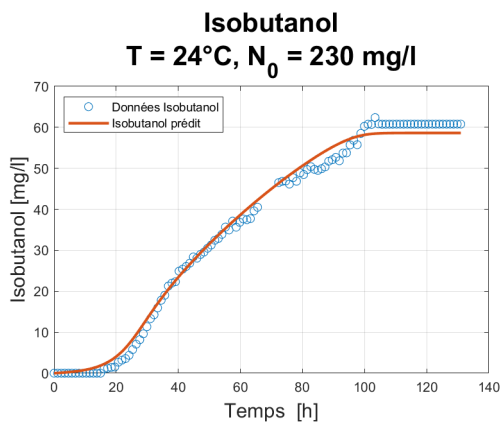


FIGURE 6.12 – Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$.

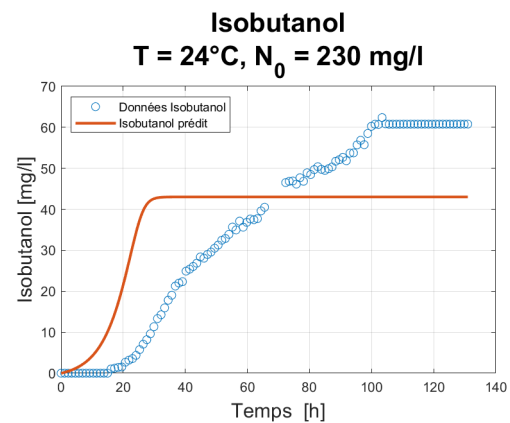


FIGURE 6.13 – Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{X}$.

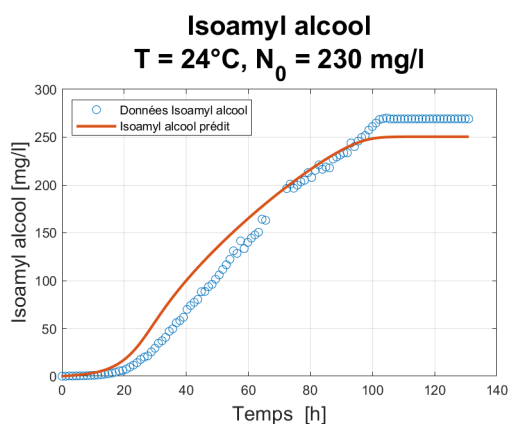


FIGURE 6.14 – Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$.

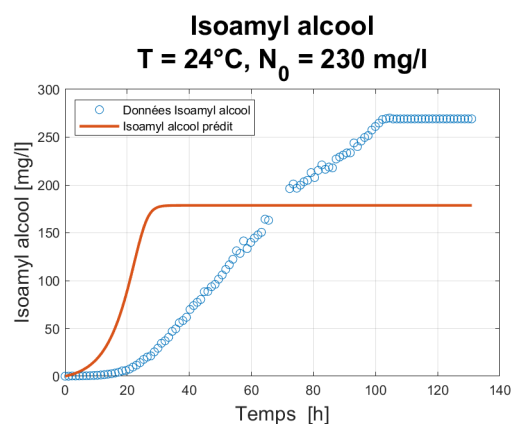


FIGURE 6.15 – Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{X}$.

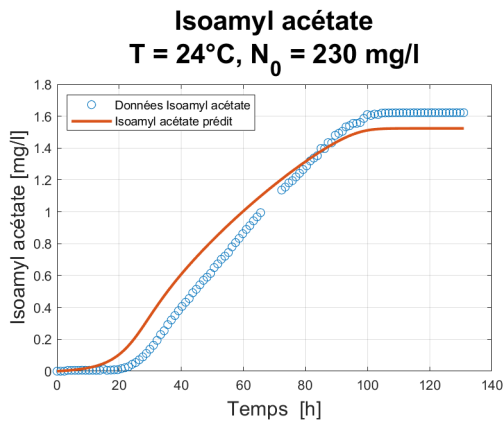


FIGURE 6.16 – Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $IAAC = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$.

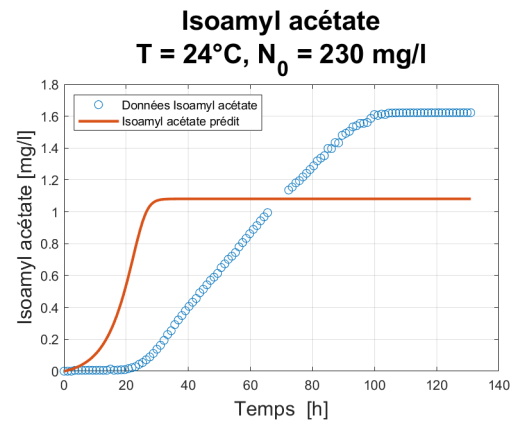


FIGURE 6.17 – Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $IAAC = \lambda_{IAAC} \dot{X}$.

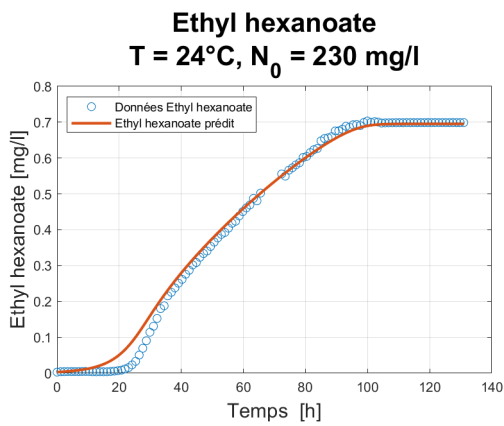


FIGURE 6.18 – Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $EHE = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$.

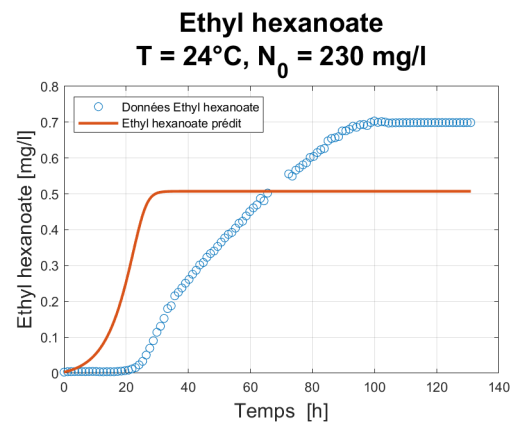


FIGURE 6.19 – Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $EHE = \lambda_{EHE} \dot{X}$.

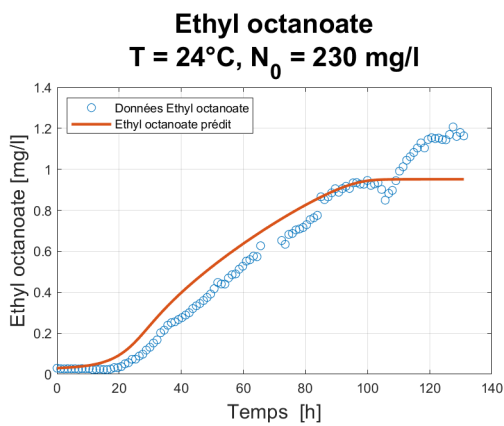


FIGURE 6.20 – Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $EOC = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$.

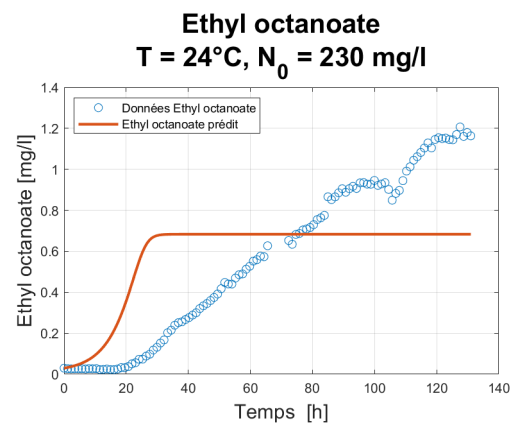


FIGURE 6.21 – Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230 \text{ mg/l}$ avec $EOC = \lambda_{EOC} \dot{X}$.

En reprenant les résultats de la comparaison numérique des variances et graphique des résultats, on peut se demander quels arômes sont les mieux définis par une telle expression. L'isobutanol est très bien représenté par cette expression sauf pour les batchs où $N_0 = 70$ mg/l, il faudrait donc adapter cette expression pour tenir compte de ce petit écart dû à la faible concentration initiale d'azote. Cette expression est aussi très bonne pour l'isoamyl alcool et ce pour les neuf batchs. Certes les résultats graphiques de la figure 6.14 ne sont pas exceptionnels mais il s'agit du pire batch pour cet arôme avec cette expression comme le montre la table 6.2. La production de ces arômes intervient assez tôt dans le réseau métabolique, il est donc plus facile de les modéliser et cette expression le fait assez bien.

Pour l'isoamyl acétate, cette expression donne des résultats assez moyens. Sa courbe de production semble plus linéaire que celle du CO_2 qui est plus courbée. Il faudrait donc trouver un paramètre pour linéariser cette courbe ou simplement utiliser une autre expression même si cela pourrait paraître étrange vu que l'isoamyl acétate provient directement de l'isoamyl alcool. Une meilleure compréhension de la voie métabolique entre ces deux composés pourrait probablement aider à mieux modéliser la courbe de l'isoamyl acétate à partir de celle de l'isoamyl alcool.

Pour les éthyls hexanoate et octanoate, cela se complique. Les résultats obtenus par cette expression sont vraiment bons mais certains batchs ont des données avec beaucoup de bruit comme celui de la figure 6.20, cela fausse donc les résultats et la calibration du paramètre λ correspondant. Il faudrait peut-être tenir compte de ces bruits et changer l'expression ou cela pourrait être simplement des erreurs de mesure. Le fait que la production des éthyls hexanoate et octanoate intervient assez loin dans le réseau métabolique pourrait expliquer le bruit des mesures et donc la difficulté de modéliser ces productions.

Pour finir, il est intéressant de regarder si une loi ou une constante apparaît pour les différents paramètres λ . Pour cela, on va regarder l'évolution des paramètres λ par rapport à la température, T , et par rapport à la concentration initiale d'azote, N_0 . Cette analyse est faite uniquement pour les paramètres obtenus pour l'équation (6.5) car l'autre expression de modélisation a été écartée.

En regardant les figures à partir de la figure 6.22 jusqu'à la figure 6.31, on ne peut pas dire qu'une loi saute aux yeux et encore moins une constante pour un quelconque paramètre. Cependant, il y a certaines similitudes dans les courbes surtout celles en fonction de la concentration initiale d'azote. Une piste à explorer est de trouver une loi en fonction de N_0 ou possiblement de T ou même des deux simultanément pour les arômes ayant de bons résultats avec cette expression. Il faudrait également essayer de comprendre via les voies métaboliques ces dépendances à la concentration initiale et à la température. Cela pourrait aider à mieux modéliser la production de ces composés aromatiques.

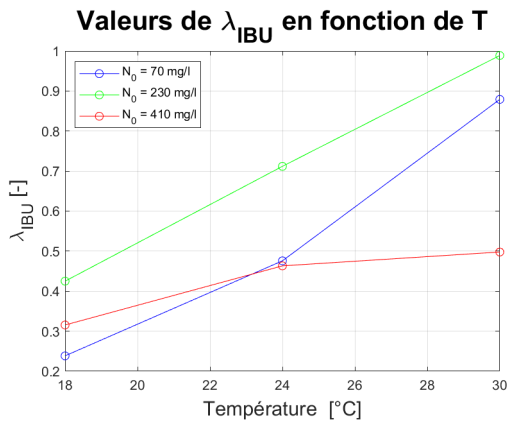


FIGURE 6.22 – Valeurs du paramètre λ_{IBU} dans $IBU = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.

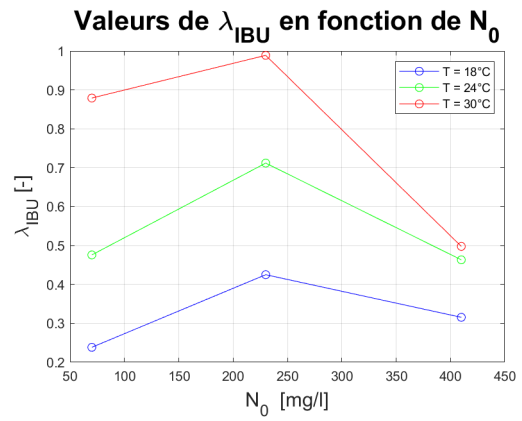


FIGURE 6.23 – Valeurs du paramètre λ_{IBU} dans $IBU = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.

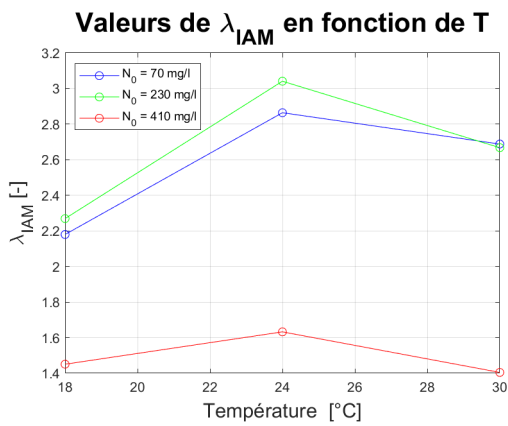


FIGURE 6.24 – Valeurs du paramètre λ_{IAM} dans $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.

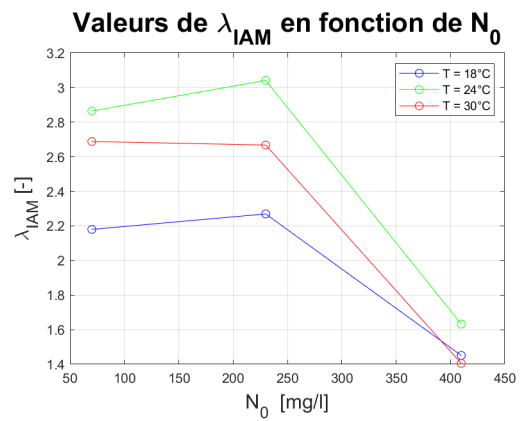


FIGURE 6.25 – Valeurs du paramètre λ_{IAM} dans $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.

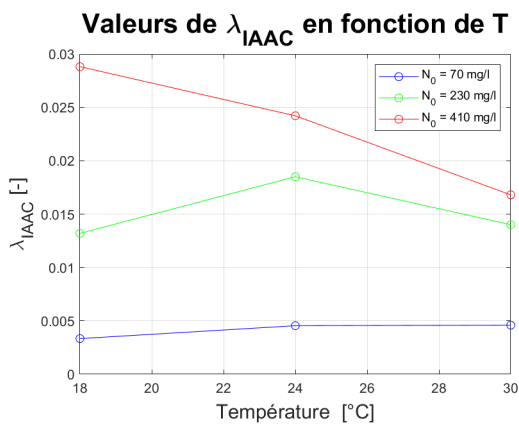


FIGURE 6.26 – Valeurs du paramètre λ_{IAAC} dans $I\dot{A}A\dot{C} = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.

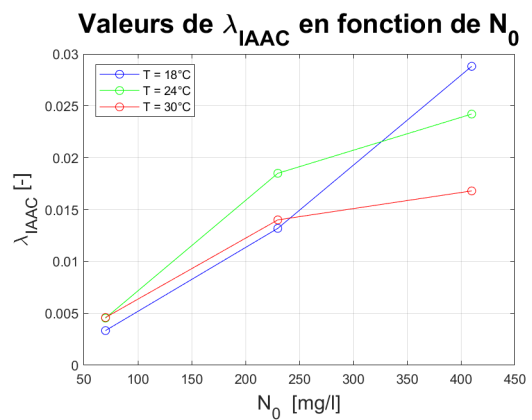


FIGURE 6.27 – Valeurs du paramètre λ_{IAAC} dans $I\dot{A}A\dot{C} = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.

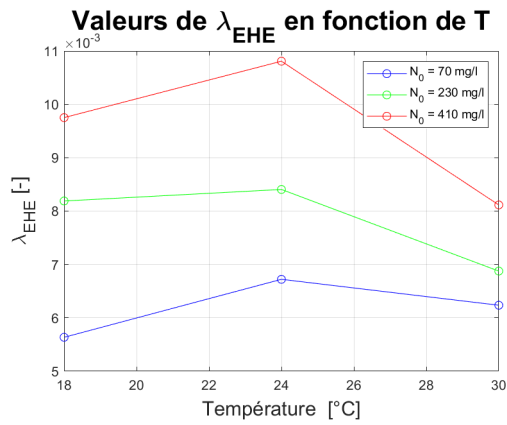


FIGURE 6.28 – Valeurs du paramètre λ_{EHE} dans $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.

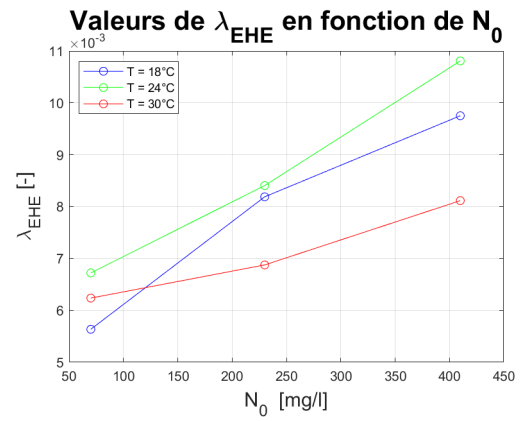


FIGURE 6.29 – Valeurs du paramètre λ_{EHE} dans $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.

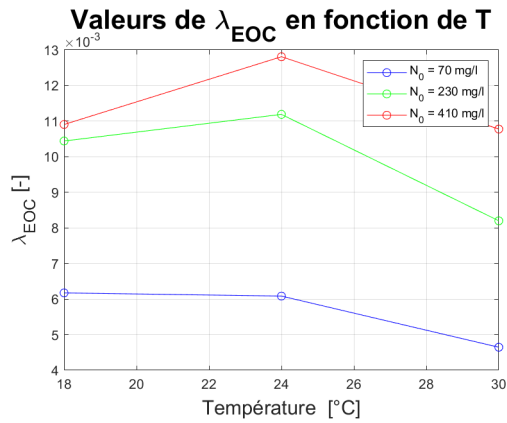


FIGURE 6.30 – Valeurs du paramètre λ_{EOC} dans $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.

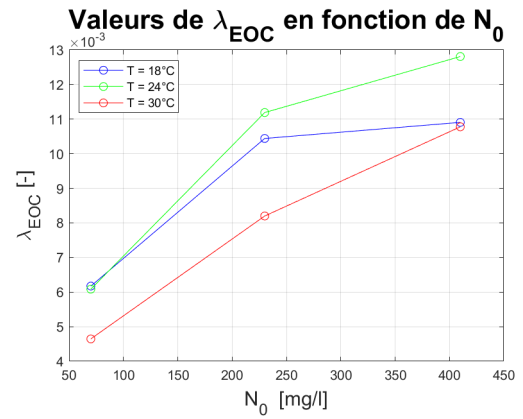


FIGURE 6.31 – Valeurs du paramètre λ_{EOC} dans $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.

Chapitre 7

Conclusion

L'objectif de ce mémoire était d'étendre un ancien modèle de prédiction de données de fermentation à certaines composantes aromatiques du vin, à l'aide de nouvelles données expérimentales. Après une brève présentation de l'état de l'art de la modélisation des bioprocédés, la première étape de ce travail a donc été d'implémenter le modèle dans le logiciel *Matlab*.

Le modèle a d'abord été légèrement adapté afin d'introduire explicitement le flux de CO_2 . Ensuite, une multitude de modifications ont été apportées au modèle ainsi qu'aux données. En effet, dans les nouvelles données expérimentales, un déphasage est observé entre plusieurs phénomènes qui devraient se produire en même temps.

Une fois le nouveau modèle implémenté avec succès, l'identification des paramètres a suivi. Grâce à la structure en cascade du modèle, cette identification s'est effectuée par vagues, ce qui a facilité son exécution. Des lois d'évolutions des paramètres ont été définies.

Le modèle obtenu décrit convenablement la fermentation pour différentes températures et avec différentes concentrations initiales d'azote. Cela résulte de considérations physiologiques telles que la croissance de la biomasse sur l'azote et la dégradation du sucre en éthanol et en dioxyde de carbone, mais aussi de la prise en compte du rôle de protéines particulières appelées transporteurs. Ces transporteurs ont en outre un impact sur l'activité de fermentation qui est représentée par CO_2 et son flux. Ce modèle a été validé par d'autres données expérimentales.

Ensuite, une première tentative de modélisation des molécules aromatiques (isobutanol, isoamyl alcool, isoamyl acétate, éthyl hexanoate et éthyl octanoate) a été entreprise. Les résultats sont encourageants mais il est encore compliqué de fixer des lois pour les paramètres. De plus, l'expression choisie ne convient pas pour l'isoamyl acétate. Une meilleure compréhension des voies métaboliques pourrait aider pour modéliser la production de cet arôme.

Certes, certaines expériences ne sont pas prédites parfaitement. Ceci montre que ce modèle est encore à améliorer. La modélisation n'a pas été aidée par le fait que certaines données ont été lissées et d'autres ont été ajoutées dans le but d'avoir de meilleures courbes. On pourrait également se plaindre d'un manque de données pour certains composants comme la biomasse et l'azote ce qui laisse un peu trop de liberté à la dynamique de leur courbe. Il aurait pu également être utile d'avoir des mesures de l'évolution du pH qui serait d'une grande utilité pour mieux comprendre ce qu'il se passe lors de la fermentation.

Par rapport aux perspectives futures, le modèle pourrait être retravaillé grâce à une meilleure compréhension du métabolisme de la levure ou de nouvelles données expérimentales. Les lois des paramètres pourraient être modifiées en ayant plus d'expériences avec des conditions initiales différentes. Il est également possible de changer la loi de $\beta_{max,2}$ ou de mieux comprendre sa dépendance à la concentration initiale d'azote. Il faudrait également fixer une condition initiale de CO_2 au lieu de laisser libre ce paramètre. Puis évidemment, le travail initié sur l'extension du modèle aux arômes peut être continué et approfondi. Il faudrait essayer de parfaitement comprendre le réseau métabolique pour dériver des expressions cinétiques sur des bases plus solides.

Table des figures

2.1	Cuves en acier inoxydable	5
2.2	Cuves en bois	5
2.3	Courbe de Monod, représentant la vitesse de réaction en fonction de la concentration en substrat.	10
2.4	Le taux de croissance spécifique maximal (a), la constante de sensibilité à l'éthanol qui provoque l'inactivation des cellules (b) et le taux maximal d'utilisation des sucres (c) en fonction de la température.	17
2.5	Le coefficient de rendement entre la masse cellulaire et l'azote en fonction des concentrations initiales.	18
2.6	Constante de Monod pour la croissance limitée par l'azote (a), constante de Monod pour le transport du sucre (b) et le coefficient de rendement entre l'éthanol et le sucre (c) en fonction de la température.	19
3.1	Distribution d'azote initial en fonction de son usage [15]	28
3.2	Valeurs d'équilibres de X et Tr correspondant aux valeurs d'azote initial N_0 [15]	29
3.3	Gamme de conditions initiales des expériences servant à l'identification des paramètres du modèle. Encadrées en rouge, les expériences dédiées à sa validation [15]	30
4.1	Gamme de conditions initiales des expériences. [24]	32
4.2	Données de calibration de l'évolution de la biomasse à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	33
4.3	Modification des données du sucre pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	33
4.4	Déphasage entre la fin de la consommation de l'azote et la fin de la croissance de la biomasse pour les expériences avec $N_0 = 70$ mg/l et $T=18^\circ\text{C}$ ou $T=30^\circ\text{C}$	35
4.5	Déphasage entre la fin de la consommation de l'azote et la fin de la croissance de la biomasse pour les expériences avec $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l et $N_0 = 410$ mg/l.	36
4.6	Distribution d'azote initial en fonction de son usage pour les nouvelles données	38
4.7	Valeurs d'équilibres de X et Tr correspondant aux valeurs d'azote initial N_0 pour les nouvelles données	38
4.8	Loi d'évolution de $\delta(N_0, T)$	38
4.9	Application de la translation horizontale pour diminuer le déphasage entre la fin de la consommation de l'azote et la fin de la croissance de la biomasse pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	39
4.10	Déphasage entre la pente maximale de la croissance de la biomasse et le pic du flux de CO_2 pour les expériences avec $N_0 = 70$ mg/l et $T=18^\circ\text{C}$ ou $T=30^\circ\text{C}$	40
4.11	Déphasage entre la pente maximale de la croissance de la biomasse et le pic du flux de CO_2 pour les expériences avec $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l et $N_0 = 410$ mg/l.	41

5.1	Fonctions de sensibilité normées des variables X et N_x aux paramètres μ_{max} , K_x et k_1 lors de l'expérience à T=18°C et $N_0 = 230$ mg/l.	49
5.2	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de μ_{max}	50
5.3	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_x	50
5.4	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de k_1	50
5.5	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de μ_{max} , avec K_x fixé à 0.0135.	52
5.6	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de k_1 , avec K_x fixé à 0.0135.	52
5.7	Fonctions de sensibilité normées du flux de CO ₂ aux paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S lors de l'expérience à T=30°C et $N_0 = 70$ mg/l.	54
5.8	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de δ	55
5.9	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,1}$	55
5.10	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,2}$	55
5.11	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_E	55
5.12	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_S	55
5.13	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,1}$ avec δ et K_S fixés	58
5.14	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,2}$ avec δ et K_S fixés	58
5.15	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de K_E avec δ et K_S fixés	58
5.16	Intervalles de confiance d'un écart-type σ de $\beta_{max,2}$ avec δ et K_S fixés	60
5.17	Loi d'évolution de $\mu_{max}(T)$	61
5.18	Loi d'évolution de $\beta_{max,1}(T)$	62
5.19	Loi d'évolution de $\beta_{max,2}(T, N_0)$	62
5.20	Loi d'évolution de $K_E(T)$	62
5.21	Loi d'évolution de $K_S(T)$	62
5.22	Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=30°C et $N_0 = 70$ mg/l.	63
5.23	Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=18°C et $N_0 = 230$ mg/l.	63
5.24	Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=24°C et $N_0 = 410$ mg/l.	64
5.25	Résultats de l'expérience de validation du modèle final à T=21°C et $N_0 = 150$ mg/l.	66
5.26	Résultats de l'expérience de validation du modèle final à T=26°C et $N_0 = 150$ mg/l.	66
5.27	Résultats de l'expérience de validation du modèle final à T=24°C et $N_0 = 230$ mg/l.	66
5.28	Résultats de l'expérience de validation du modèle final à T=24°C et $N_0 = 230$ mg/l (bis).	66
5.29	Résultats de l'expérience de validation du modèle final à T=21°C et $N_0 = 340$ mg/l.	67
5.30	Résultats de l'expérience de validation du modèle final à T=26°C et $N_0 = 340$ mg/l.	67
6.1	Représentation schématique de la synthèse des composés aromatiques issus du métabolisme du sucre, des acides aminés et des sulfures [2].	68
6.2	Données de l'isobutanol pour les neuf batchs de calibration.	69
6.3	Données de l'isoamyl alcool pour les neuf batchs de calibration.	70
6.4	Données de l'isoamyl acétate pour les neuf batchs de calibration.	70
6.5	Données de l'éthyl hexanoate pour les neuf batchs de calibration.	71

6.6	Données de l'éthyl octanoate pour les neuf batchs de calibration.	71
6.7	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isobutanol par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	72
6.8	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl alcool par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	73
6.9	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl acétate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	73
6.10	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl hexanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	74
6.11	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl octanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	74
6.12	Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{I}BU = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$	77
6.13	Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{I}BU = \lambda_{IBU} \dot{X}$	77
6.14	Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{I}AM = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$	77
6.15	Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{I}AM = \lambda_{IAM} \dot{X}$	77
6.16	Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{I}AAC = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$	78
6.17	Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{I}AAC = \lambda_{IAAC} \dot{X}$	78
6.18	Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{E}HE = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$	78
6.19	Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{E}HE = \lambda_{EHE} \dot{X}$	78
6.20	Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{E}OC = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$	78
6.21	Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l avec $\dot{E}OC = \lambda_{EOC} \dot{X}$	78
6.22	Valeurs du paramètre λ_{IBU} dans $\dot{I}BU = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.	80
6.23	Valeurs du paramètre λ_{IBU} dans $\dot{I}BU = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.	80
6.24	Valeurs du paramètre λ_{IAM} dans $\dot{I}AM = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.	80
6.25	Valeurs du paramètre λ_{IAM} dans $\dot{I}AM = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.	80
6.26	Valeurs du paramètre λ_{IAAC} dans $\dot{I}AAC = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.	80
6.27	Valeurs du paramètre λ_{IAAC} dans $\dot{I}AAC = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.	80
6.28	Valeurs du paramètre λ_{EHE} dans $\dot{E}HE = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.	81

6.29	Valeurs du paramètre λ_{EHE} dans $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.	81
6.30	Valeurs du paramètre λ_{EOC} dans $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$ en fonction de la température.	81
6.31	Valeurs du paramètre λ_{EOC} dans $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$ en fonction de la concentration initiale d'azote.	81
B.1	Données expérimentales de calibration pour $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	100
B.2	Données expérimentales de calibration pour $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	101
B.3	Données expérimentales de calibration pour $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	101
B.4	Données expérimentales de validation pour $T=21^\circ\text{C}$ et $N_0 = 150$ mg/l.	102
B.5	Données expérimentales de validation pour $T=26^\circ\text{C}$ et $N_0 = 340$ mg/l.	102
B.6	Données expérimentales de calibration des composés organoleptiques pour $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	103
B.7	Données expérimentales de calibration des composés organoleptiques pour $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	104
B.8	Données expérimentales de calibration des composés organoleptiques pour $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	104
C.1	Fonctions de sensibilité normées des variables X et N_x aux paramètres μ_{max} , K_x et k_1 lors de l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	105
C.2	Fonctions de sensibilité normées des variables X et N_x aux paramètres μ_{max} , K_x et k_1 lors de l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	106
C.3	Fonctions de sensibilité normées du flux de CO_2 aux paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S lors de l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	106
C.4	Fonctions de sensibilité normées du flux de CO_2 aux paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S lors de l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	107
D.1	Valeurs fixées pour le paramètre δ	108
D.2	Valeurs fixées pour le décalage temporel imposé aux données des biomasses	109
D.3	Valeurs fixées pour les conditions initiales de la biomasse	109
D.4	Valeurs fixées pour les conditions initiales du flux de CO_2	109
E.1	Prédictions du modèle final comparées aux données pour $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	110
E.2	Prédictions du modèle final comparées aux données pour $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	111
E.3	Prédictions du modèle final comparées aux données pour $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	111
E.4	Prédictions du modèle final comparées aux données pour $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	112
E.5	Prédictions du modèle final comparées aux données pour $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	112
E.6	Prédictions du modèle final comparées aux données pour $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	113
F.1	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isobutanol par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	114

F.2	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl alcool par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=24^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	115
F.3	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl acétate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	115
F.4	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl hexanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	116
F.5	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl octanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	116
F.6	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isobutanol par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	117
F.7	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl alcool par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	117
F.8	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl acétate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	118
F.9	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl hexanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	118
F.10	Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl octanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	119
F.11	Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$	119
F.12	Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{X}$	119
F.13	Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$	120
F.14	Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{X}$	120
F.15	Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $I\dot{A}AC = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$	120
F.16	Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $I\dot{A}AC = \lambda_{IAAC} \dot{X}$	120
F.17	Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$	120
F.18	Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{X}$	120
F.19	Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$	121
F.20	Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l avec $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{X}$	121
F.21	Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$	121

F.22	Prédiction de la production de l'isobutanol à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{X}$	121
F.23	Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$	121
F.24	Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{X}$	121
F.25	Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $I\dot{A}AC = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$	122
F.26	Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $I\dot{A}AC = \lambda_{IAAC} \dot{X}$	122
F.27	Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$	122
F.28	Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{X}$	122
F.29	Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$	122
F.30	Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à T=30°C et $N_0 = 410$ mg/l avec $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{X}$	122

Liste des tableaux

2.1	Expressions normalisées de cinétiques de croissances microbiennes [29]	11
3.1	Valeurs des paramètres du modèle de référence [15]	30
5.1	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} , K_x et k_1 pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	51
5.2	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} , K_x et k_1 pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	51
5.3	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} , K_x et k_1 pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	51
5.4	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} et k_1 avec K_x fixé à 0.0135, pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	53
5.5	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} et k_1 avec K_x fixé à 0.0135, pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	53
5.6	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de μ_{max} et k_1 avec K_x fixé à 0.0135, pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	53
5.7	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S , pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	56
5.8	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S , pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	56
5.9	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S , pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	56
5.10	Valeurs fixées du paramètre δ pour les neuf batchs.	57
5.11	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, et K_E avec δ et K_S fixés, pour l'expérience à $T=30^\circ\text{C}$ et $N_0 = 70$ mg/l.	58
5.12	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, et K_E avec δ et K_S fixés, pour l'expérience à $T=18^\circ\text{C}$ et $N_0 = 230$ mg/l.	59
5.13	Pourcentages de variations du critère J après une variation de $\pm 5\%$ de $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, et K_E avec δ et K_S fixés, pour l'expérience à $T=24^\circ\text{C}$ et $N_0 = 410$ mg/l.	59
5.14	Valeurs fixées du paramètre $\beta_{max,2}$ pour les neuf batchs.	60
5.15	Valeurs identifiées des paramètres du modèle final	61
6.1	Abréviations des différents composés organoleptiques	69
6.2	Variance des prédictions des cinq différents arômes comparées à leurs données respectives. Ces variances sont calculées pour les neuf batchs et le total de ces neuf batchs. Les prédictions sont calculées avec l'équation : $\lambda\dot{C}O_2$	76
6.3	Variance des prédictions des cinq différents arômes comparées à leurs données respectives. Ces variances sont calculées pour les neuf batchs et le total de ces neuf batchs. Les prédictions sont calculées avec l'équation : $\lambda\dot{X}$	76

D.1	Coefficients des polynômes du second degré des lois d'évolutions des paramètres	
	μ_{max} , $\beta_{max,1}$, K_E et K_S	108

Bibliographie

- [1] Denis Dochain and Georges Bastin. Adaptive control of fedbatch bioreactors. *Chemical Engineering Communications*, 87(1) :67–85, 1990.
- [2] JH Swiegers, EJ Bartowsky, PA Henschke, and IS2005 Pretorius. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Australian Journal of grape and wine research*, 11(2) :139–173, 2005.
- [3] Brigitte Charnomordic, Robert David, Denis Dochain, Nadine Hilgert, J-R Mouret, J-M Sablayrolles, and Alain Vande Wouwer. Two modelling approaches of winemaking : first principle and metabolic engineering. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, 16(6) :535–553, 2010.
- [4] Larousse. *Le Petit Larousse illustré*. Larousse, Paris, 2022.
- [5] Louis Pasteur. *Études sur le vin : ses maladies, causes qui les provoquent, procédés nouveaux pour le conserver et pour le vieillir*. A'Imprimerie Impériale, Paris, 1866.
- [6] Robert. *Le Petit Robert : dictionnaire alphabétique et analogique de la langue française*. Le Robert, Paris, 2022.
- [7] Paul Coste-Floret. *Procédés modernes de vinification*. C. Coulet, 1894.
- [8] oenotourism.com. *Comment est fait le vin rouge : les étapes de la vinification*. <https://www.oenotourisme.com/vinification-vin-rouge/>. Page consultée le 15 juin 2022, 2017.
- [9] FranceAgriMer. *LA VINIFICATION*. <https://www.franceagrimer.fr/filieres-Vin-et-cidre/Vin/La-filiere-en-bref/Mieux-connaître-le-vin/De-la-vigne-au-vin/La-vinification>. Page consultée le 16 juin 2022, 2022.
- [10] Gérard Barbeau, René Morlat, Christian Asselin, A Jacquet, and C Pinard. Comportement du cépage cabernet franc dans différents terroirs du val de loire. incidence de la précocité sur la composition de la vendange en année climatique normale (exemple de 1988). *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 32(2) :69–81, 1998.
- [11] André Crespy. Les tanins œnologiques : origines, propriétés-le cas des tanins de raisin. *Revue des œnologues*, 104 :17–19, 2002.
- [12] Dominique Delteil. La macération préfermentaire à froid (mpf) des raisins méditerranéens et rhodaniens. *Revue des Œnologues*, 112(112) :29–32, 2004.

- [13] vinatelite. *La fermentation alcoolique du vin : ce qu'il faut savoir*. <https://www.vinatelite.com/fermentation-alcoolique-vin-savoir/>. Page consultée le 16 juin 2022, 2022.
- [14] Panagiotis Tataridis. *Étude des interactions entre micro-organismes du vin : du qualitatif au quantitatif*. PhD thesis, Toulouse, INPT, 2001.
- [15] Robert David, Denis Dochain, J-R Mouret, Alain Vande Wouwer, and J-M Sablayrolles. Nitrogen-backed modeling of wine-making in standard and nitrogen-added fermentations. *Bioprocess and biosystems engineering*, 37(1) :5–16, 2014.
- [16] Catherine Geneix, Suzanne Lafon-Lafourcade, and Pascal Ribéreau-Gayon. Les causes, la prévention et le traitement des arrêts de la fermentation alcoolique. *Connaiss. Vigne Vin*, 17 :205–217, 1983.
- [17] Pascal Ribereau-Gayon. la microbiologie du vin. *L'Actualité chimique*, 1995.
- [18] E Soufleros and Alain Bertrand. Role de la 'souche de levure' dans la production des substances volatiles au cours de la fermentation du jus de raisin. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 13(3) :181–198, 1979.
- [19] Joseph Abi Ghanem. Isolation et identification moléculaire des levures de fermentation du vin libanais. 2009.
- [20] Leif Carlsson. Vin : Pourquoi les températures de fermentation ne sont-elles pas les mêmes pour le rouge et blanc ? *Le Figaro*, 2012.
- [21] Ana M Molina, Jan H Swiegers, Cristian Varela, Isak S Pretorius, and Eduardo Agosin. Influence of wine fermentation temperature on the synthesis of yeast-derived volatile aroma compounds. *Applied microbiology and biotechnology*, 77(3) :675–687, 2007.
- [22] Cristian Varela, Francisco Pizarro, and Eduardo Agosin. Biomass content governs fermentation rate in nitrogen-deficient wine musts. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(6) :3392–3400, 2004.
- [23] Robert David, Denis Dochain, J-R Mouret, A Vande Wouwer, and J-M Sablayrolles. Dynamical modeling of alcoholic fermentation and its link with nitrogen consumption. *IFAC Proceedings Volumes*, 43(6) :496–501, 2010.
- [24] Sacha Georges and Denis D Dochain. " modélisation de la production des molécules organoleptiques du vin.
- [25] Anca Şipoş. Current state and perspective in the models applicable to oenology. *Grapes and Wines-Advances in Production, Processing, Analysis and Valorization*, pages 143–169, 2018.
- [26] Arthur L Koch. The monod model and its alternatives. In *Mathematical modeling in microbial ecology*, pages 62–93. Springer, 1998.
- [27] Oleg Demin and Igor Goryanin. *Kinetic modelling in systems biology*. CRC press, 2008.
- [28] N ria Bonastre, Carles de Mas, and Carles Solà. Vavilin equation in kinetic modeling of formaldehyde biodegradation. *Biotechnol. Bioeng. ;(United States)*, 28(4), 1986.

- [29] Karl-Heinz Bellgardt. Bioprocess models. In *Bioreaction Engineering*, pages 44–105. Springer, 2000.
- [30] Roger Boulton. The prediction of fermentation behavior by a kinetic model. *American Journal of Enology and Viticulture*, 31(1) :40–45, 1980.
- [31] Jean-Michel Salmon, O Vincent, JC Mauricio, M Bely, and P Barre. Sugar transport inhibition and apparent loss of activity in *saccharomyces cerevisiae* as a major limiting factor of enological fermentations. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44(1) :56–64, 1993.
- [32] JC Slaughter, JP Smith, and WJ Mitchell. Glucose transport throughout fermentation by *saccharomyces cerevisiae* ncyc 1108. *Letters in applied microbiology*, 12(6) :221–223, 1991.
- [33] I Caro, L Perez, and D Cantero. Development of a kinetic model for the alcoholic fermentation of must. *Biotechnology and Bioengineering*, 38(7) :742–748, 1991.
- [34] Ma Remedios Marín. Alcoholic fermentation modelling : Current state and perspectives. *American journal of enology and viticulture*, 50(2) :166–178, 1999.
- [35] Amanda C Cramer, Sophocles Vlassides, and David E Block. Kinetic model for nitrogen-limited wine fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*, 77(1) :49–60, 2002.
- [36] Marie-Claude Bezenger and Jean-Marie Navarro. Alcoholic fermentation : Model accounting for initial nitrogen influence. *Biotechnology and bioengineering*, 31(7) :747–749, 1988.
- [37] Linda F Bisson. Stuck and sluggish fermentations. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50(1) :107–119, 1999.
- [38] H Alexandre and C Charpentier. Biochemical aspects of stuck and sluggish fermentation in grape must. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 20(1) :20–27, 1998.
- [39] Matthew C Coleman, Russell Fish, and David E Block. Temperature-dependent kinetic model for nitrogen-limited wine fermentations. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(18) :5875–5884, 2007.
- [40] Rodrigo Assar, Felipe A Vargas, and David J Sherman. Reconciling competing models : a case study of wine fermentation kinetics. In *Algebraic and Numeric Biology*, pages 98–116. Springer, 2012.
- [41] Francisco Pizarro, Cristian Varela, Cecilia Martabit, Claudio Bruno, J Ricardo Pérez-Correa, and Eduardo Agosin. Coupling kinetic expressions and metabolic networks for predicting wine fermentations. *Biotechnology and bioengineering*, 98(5) :986–998, 2007.
- [42] Michael L Shuler, Fikret Kargi, and M DeLisa. Bioprocess engineering : Basic concepts, 2001. *New York City, NY : Pearson*.
- [43] ME Toro and F Vazquez. Fermentation behaviour of controlled mixed and sequential cultures of *candida cantarellii* and *saccharomyces cerevisiae* wine yeasts. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 18(4) :351–358, 2002.
- [44] Graham H Fleet. *Wine microbiology and biotechnology*. CRC Press, 1993.

- [45] Gail Lorenz Miller. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical chemistry*, 31(3) :426–428, 1959.
- [46] S Malherbe, Vincent Fromion, Nadine Hilgert, and J-M Sablayrolles. Modeling the effects of assimilable nitrogen and temperature on fermentation kinetics in enological conditions. *Biotechnology and bioengineering*, 86(3) :261–272, 2004.
- [47] Bernhard Sonnleitner and Othmar Käppeli. Growth of *saccharomyces cerevisiae* is controlled by its limited respiratory capacity : formulation and verification of a hypothesis. *Biotechnology and bioengineering*, 28(6) :927–937, 1986.
- [48] Cecilia Leão and N Van Uden. Effects of ethanol and other alkanols on the glucose transport system of *saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, 24(11) :2601–2604, 1982.
- [49] Cecília Leão and N Van Uden. Effects of ethanol and other alkanols on the ammonium transport system of *saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and bioengineering*, 25(8) :2085–2089, 1983.
- [50] Sophie Malherbe. *Modélisation de la fermentation alcoolique en conditions oenologiques : élaboration du modèle à partir des principaux mécanismes limitants de la cinétique fermentaire, validation et application au contrôle des fermentations en cave (cuverie et besoins énergétiques)*. PhD thesis, Montpellier 2, 2003.
- [51] Marina Bely, Jean-Marie Sablayrolles, and Pierre Barre. Automatic detection of assimilable nitrogen deficiencies during alcoholic fermentation in oenological conditions. *Journal of fermentation and bioengineering*, 70(4) :246–252, 1990.
- [52] Robert David, Denis Dochain, J-R Mouret, A Vande Wouwer, and J-M Sablayrolles. Modeling of the aromatic profile in wine-making fermentation : the backbone equations. *IFAC Proceedings Volumes*, 44(1) :10597–10602, 2011.
- [53] David Breese Jones. *Factors for converting percentages of nitrogen in foods and feeds into percentages of proteins*. Number 183. US Department of Agriculture, 1931.
- [54] Denis Dochain. *Automatic control of bioprocesses*. John Wiley & Sons, 2013.
- [55] SGD Project. *Saccharomyces genome database*. <https://www.yeastgenome.org/>, Août 2022. Rapport technique, National Human Genome Research Institute, Stanford University, USA.
- [56] H Topiwala and CG Sinclair. Temperature relationship in continuous culture. *Biotechnology and bioengineering*, 13(6) :795–813, 1971.
- [57] JE Bailey and DF Ollis. Biochemical engineering fundamentals (revisited). *Chemical Engineering Education*, 19(4) :168–171, 1985.

Annexe A

Ancien modèle de fermentation alcoolique

Le modèle cinétique proposé par I. Caro, L. Perez, et D. Cantero [33] en 1991 est basé sur des modèles cinétiques de fermentation. Cependant, en raison des caractéristiques particulières de la fermentation alcoolique, il est nécessaire d'utiliser des modèles spécifiques. Pour la fermentation de l'alcool dans l'industrie alimentaire, ces caractéristiques particulières sont les suivantes :

- fermentations discontinues sur des milieux naturels complexes
- conditions anaérobies dues à la génération de CO₂
- inoculation d'une souche sélectionnée (*Saccharomyces cerevisiae*)
- faible pH du milieu (3,0-3,6)
- addition d'ions bisulfite (50-150 ppm) comme antioxydant et antiseptique
- substrat mixte (120-200 g/L) composé de D-glucose et de D-fructose
- génération d'un produit inhibiteur (80-120 g/L d'éthanol).

Les modèles développés pour ces cas incluent donc certains effets spécifiques. En premier lieu, une inhibition de la croissance microbienne par le substrat a été observée. Ensuite, une inhibition compétitive a été détectée entre les sucres du substrat. Enfin, une inhibition du produit et une réduction de la viabilité de la biomasse ont été observées à cause de l'éthanol.

Ils ont remarqué que de nombreux modèles offrant une bonne prédiction des variables du procédé ont été proposés, mais la plupart s'écartent considérablement de la concentration finale d'éthanol. Cela s'explique en partie par le fait qu'une partie de l'éthanol s'évapore au cours du processus, ce qui fait baisser la concentration finale en dessous de la prédiction. Cependant, plusieurs autres facteurs que l'évaporation peuvent diminuer le rendement en alcool, comme l'assimilation du substrat et la respiration microbienne, car tout le substrat n'est pas entièrement métabolisé par la fermentation. Ces effets ne sont pas spécifiquement inclus dans de nombreux modèles de la littérature, ce qui explique pourquoi des prédictions erronées sont obtenues dans certaines circonstances, limitant ainsi leur applicabilité.

Pour éviter ces défauts, des modifications doivent être introduites dans les équations cinétiques pour tenir compte des facteurs qui réduisent le rendement en éthanol en dehors de

l'évaporation. En outre, les équations doivent refléter l'influence de la température de fonctionnement sur le comportement du système.

C'est en partant de toutes ces constatations qu'ils ont proposé le modèle décrit ci-dessous. Les équations générales de la formation du produit peuvent être exprimées comme suit :

$$\frac{dE}{dt} = -2f \frac{dS}{dt} \frac{MW(C_2H_6O)}{MW(C_6H_{12}O_6)} \quad (A.1)$$

$$\frac{dC}{dt} = -2(f + 3r) \frac{dS}{dt} \frac{MW(CO_2)}{MW(C_6H_{12}O_6)} \quad (A.2)$$

où E est la quantité d'éthanol (g/L), S est la concentration de substrat (g/L), C est la quantité de dioxyde de carbone (g/L), MW(i) est la notation pour le poids moléculaire du composé i, f et r sont la fraction du substrat consommée par la fermentation et la respiration, respectivement. Ces coefficients sont calculés par les expressions (2.6) et (2.7), qui montrent une dépendance à la température comme le suggèrent Topiwala et Sinclair pour le taux de croissance microbienne spécifique maximal. [56]

$$f = A_f \exp\left(\frac{E_{A_f} T - T_{0f}}{RT} - \frac{T_{0f}}{T_{0f}}\right) - B_f \exp\left(\frac{E_{B_f} T - T_{0f}}{RT} - \frac{T_{0f}}{T_{0f}}\right) \quad (A.3)$$

$$r = A_r \exp\left(\frac{E_{A_r} T - T_{0r}}{RT} - \frac{T_{0r}}{T_{0r}}\right) - B_r \exp\left(\frac{E_{B_r} T - T_{0r}}{RT} - \frac{T_{0r}}{T_{0r}}\right) \quad (A.4)$$

où les termes A et B décrivent respectivement une croissance favorable et défavorable. Les températures de référence pour les paramètres pré exponentiels sont T_{0f} et T_{0r} . La notation E_i représente l'énergie d'activation du procédé i.

La consommation de substrat utilisée pour la croissance des cellules est décrite par l'équation (2.8). L'effet de la température sur le coefficient de rendement du substrat Y, est donné par l'expression (2.9), qui est similaire à la suggestion de Topiwala et Sinclair pour l'effet de la température sur les constantes de saturation et d'inhibition.

$$-\frac{dS}{dt} = \left(\frac{1}{Y_s}\right) X_v \mu_g \quad (A.5)$$

$$\left(\frac{1}{Y_s}\right) = \left(\frac{1}{Y_{s0}}\right) + A_Y \exp\left(\frac{E_{A_Y} T - T_{0Y}}{RT} - \frac{T_{0Y}}{T_{0Y}}\right) \quad (A.6)$$

L'expression (2.10) décrit la croissance microbienne, μ_g , en utilisant les constantes de saturation et d'inhibition, K_S et K_I . La dépendance à la température de K_S et K_I est donnée par les expressions (2.11 et 2.12) :

$$\mu_g = \frac{\mu_{max} S}{(S + K_S) \left(1 + \frac{E}{K_I}\right)} \quad (A.7)$$

$$K_S = K_{0S} \exp - \left(\frac{E_{A_S} T - T_{0S}}{RT} - \frac{T_{0S}}{T_{0S}}\right) \quad (A.8)$$

$$K_I = K_{0I} \exp - \left(\frac{E_{A_I} T - T_{0I}}{RT} - \frac{T_{0I}}{T_{0I}}\right) \quad (A.9)$$

où $K_{0S} = 112$ g/L; $K_{0I} = 40$ g/L; $T_{0S} = T_{0I} = 293,3$ K; et $E_{AS} = E_{AI} = -11$ kcal/mol.

L'équation (2.13) décrit la dépendance à la température du taux de croissance microbienne spécifique maximale :

$$\mu_{max} = A_g \exp\left(\frac{E_{Ag}T - T_{0g}}{RT}\right) - B_g \exp\left(\frac{E_{Bg}T - T_{0g}}{RT}\right) \quad (\text{A.10})$$

L'augmentation nette de la concentration de biomasse viable a été évaluée selon le bilan suivant qui tient compte des vitesses spécifiques de la croissance de la biomasse μ_g et de la mort μ_d :

$$\frac{dX_v}{dt} = \mu X_v \quad (\text{A.11})$$

$$\mu = \mu_g + \mu_d \quad (\text{A.12})$$

Le taux de mortalité de la biomasse est calculé à partir de la loi de désinfection de Chick [57] :

$$\mu_d X_v = \frac{X_v E}{K_D} \quad (\text{A.13})$$

où E est la concentration en éthanol (g/l) et K_D est la constante de mort réciproque (g/l.h).

Ils ont évidemment testé ce modèle en le comparant à des données provenant d'expériences réalisées en laboratoire. Ils ont remarqué que les valeurs expérimentales de formation de produits sont inférieures aux valeurs théoriques. Une possible raison est la forme de l'équation générale de consommation de substrat. Ils ont donc décidé de la remplacer par l'expression (2.16); le substrat consommé est investi dans la croissance et le maintien de la biomasse :

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{\mu_g}{Y_g} + m\right) X_v \quad (\text{A.14})$$

Les paramètres Y_g et m sont respectivement le rendement du substrat pour la croissance et le coefficient de maintien de la biomasse, et l'expression du taux de croissance spécifique (μ_g) peut différer selon le modèle (voir la Table 2.1).

Selon cette dernière équation, la consommation de substrat dépend à la fois de la concentration de biomasse viable et du taux de croissance de la biomasse; la consommation n'est donc nulle que lorsqu'il n'y a pas de biomasse viable dans le milieu.

D'après les résultats obtenus dans cette étude, ils en ont conclu qu'il est nécessaire d'incorporer des fonctions microbiennes autres que la fermentation dans les équations cinétiques. La respiration, par exemple, peut expliquer jusqu'à 50% des pertes totales en rendement fermentaire (entre 5 et 20 g d'éthanol/litre), alors que l'évaporation du produit (éthanol) ne représente pas plus de 10% des pertes totales, dans des conditions normales. D'autres processus, tels que la synthèse des cellules et des produits secondaires, constituent également des mécanismes de perte importants.

Le taux de croissance maximal de la souche sélectionnée dépend des conditions de fonctionnement qui doivent être connues avec précision. De plus, il peut y avoir des variations

entre différentes souches se développant dans les mêmes conditions de fonctionnement. En ce sens, il est important de définir le comportement thermique de chaque espèce, car les résultats obtenus dans des conditions de températures extrêmes peuvent être complètement différents, selon le micro-organisme utilisé.

Enfin, pour une fermentation alcoolique, ils ont montré qu'il est possible d'utiliser un modèle cinétique obtenu à partir de données de laboratoire, pour prédire un processus à l'échelle industrielle, à condition que des conditions opératoires similaires soient employées à chaque échelle. Cette dernière conclusion est importante car il s'agit d'une hypothèse pour ce travail.

Annexe B

Exemples de données expérimentales

B.1 Exemples de données expérimentales de calibration

T = 18°C, N₀ = 70 mg/l

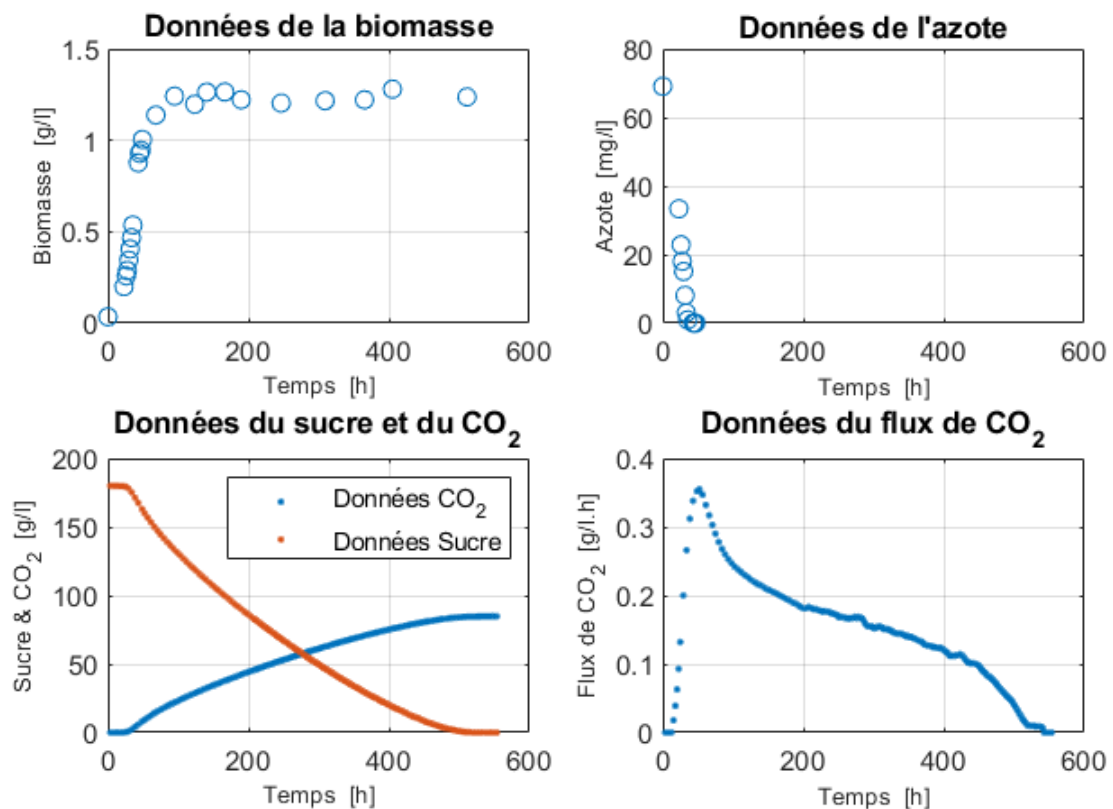


FIGURE B.1 – Données expérimentales de calibration pour T=18°C et N₀ = 70 mg/l.

T = 24°C, N₀ = 230 mg/l

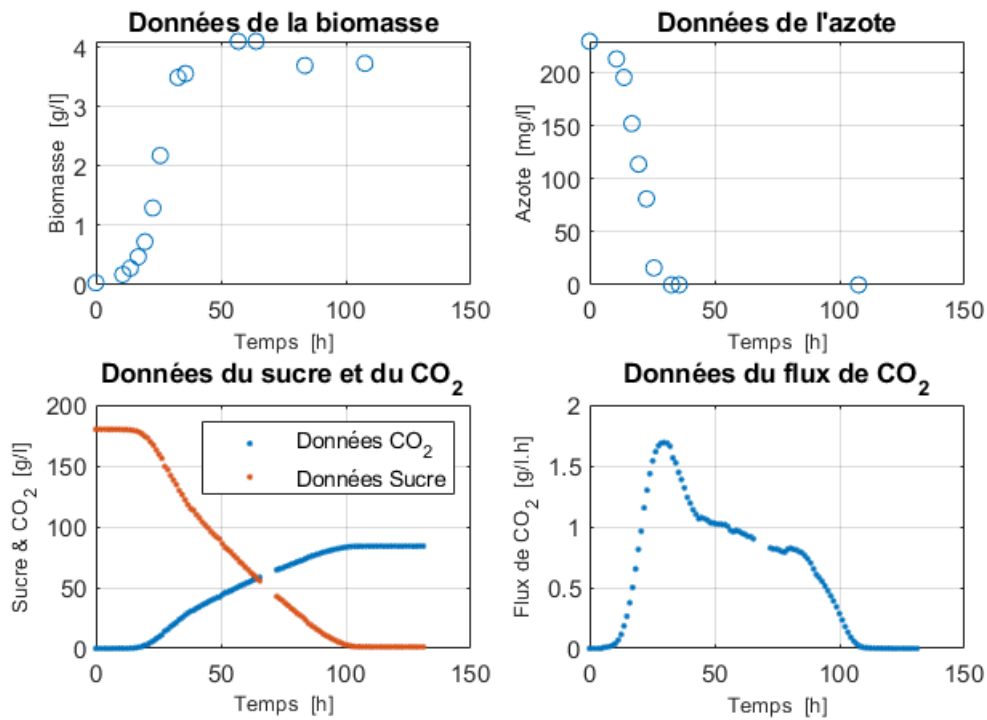


FIGURE B.2 – Données expérimentales de calibration pour T=24°C et N₀ = 230 mg/l.

T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

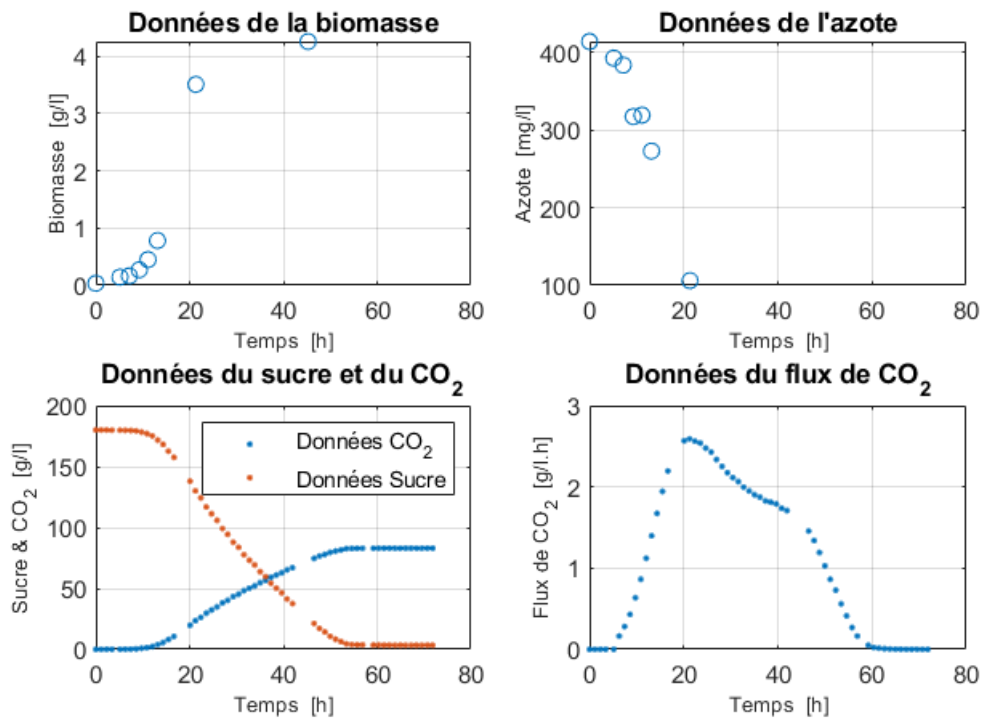


FIGURE B.3 – Données expérimentales de calibration pour T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

B.2 Exemples de données expérimentales de validation

T = 21°C, N₀ = 150 mg/l

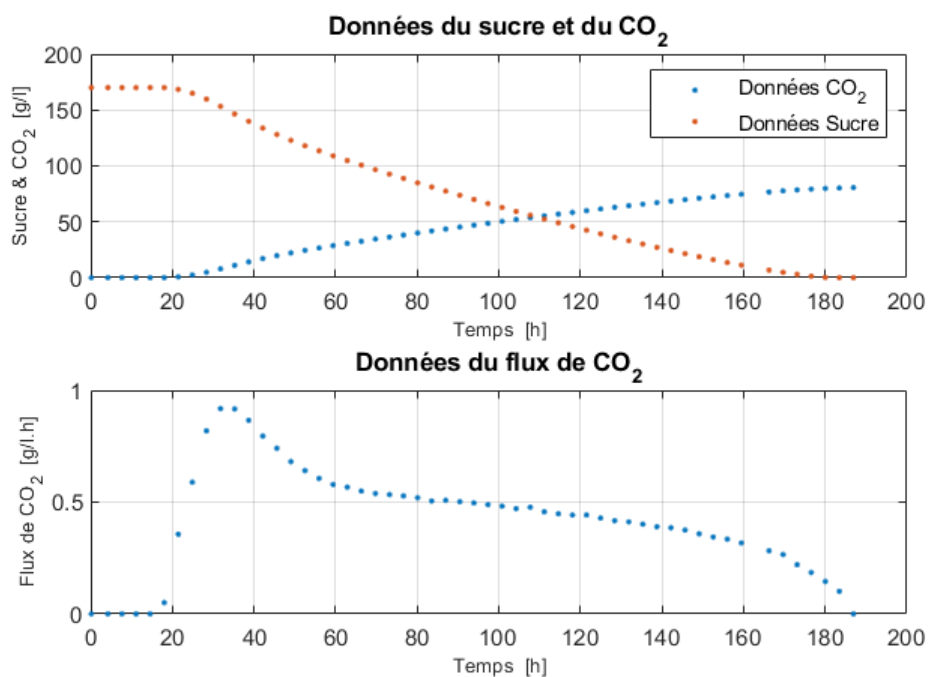


FIGURE B.4 – Données expérimentales de validation pour T=21°C et N₀ = 150 mg/l.

T = 26°C, N₀ = 340 mg/l

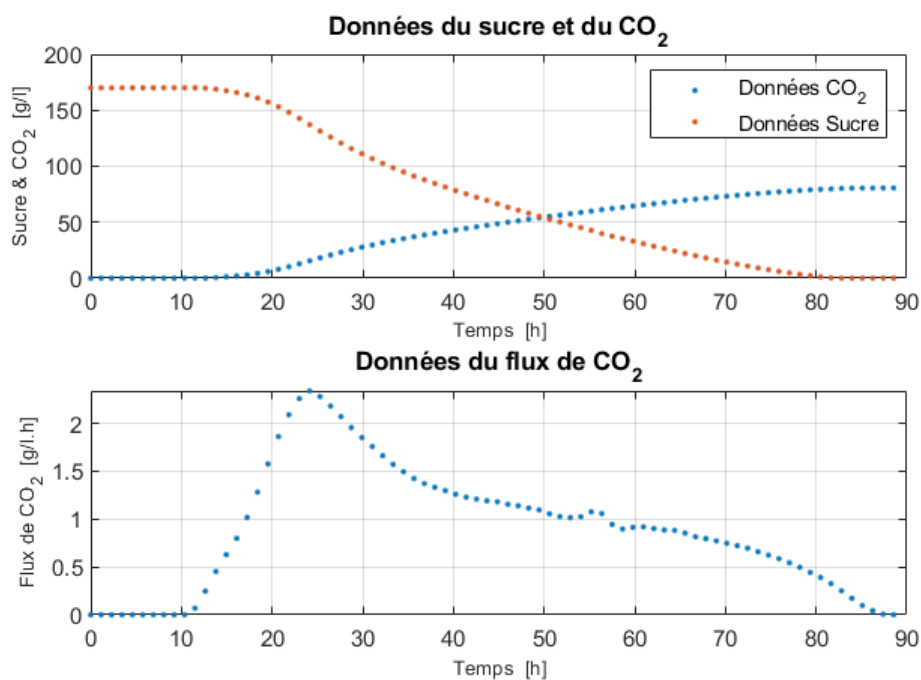


FIGURE B.5 – Données expérimentales de validation pour T=26°C et N₀ = 340 mg/l.

B.3 Exemples de données expérimentales des composés aromatiques

Données des composés organoleptiques T = 18°C, N₀ = 70 mg/l

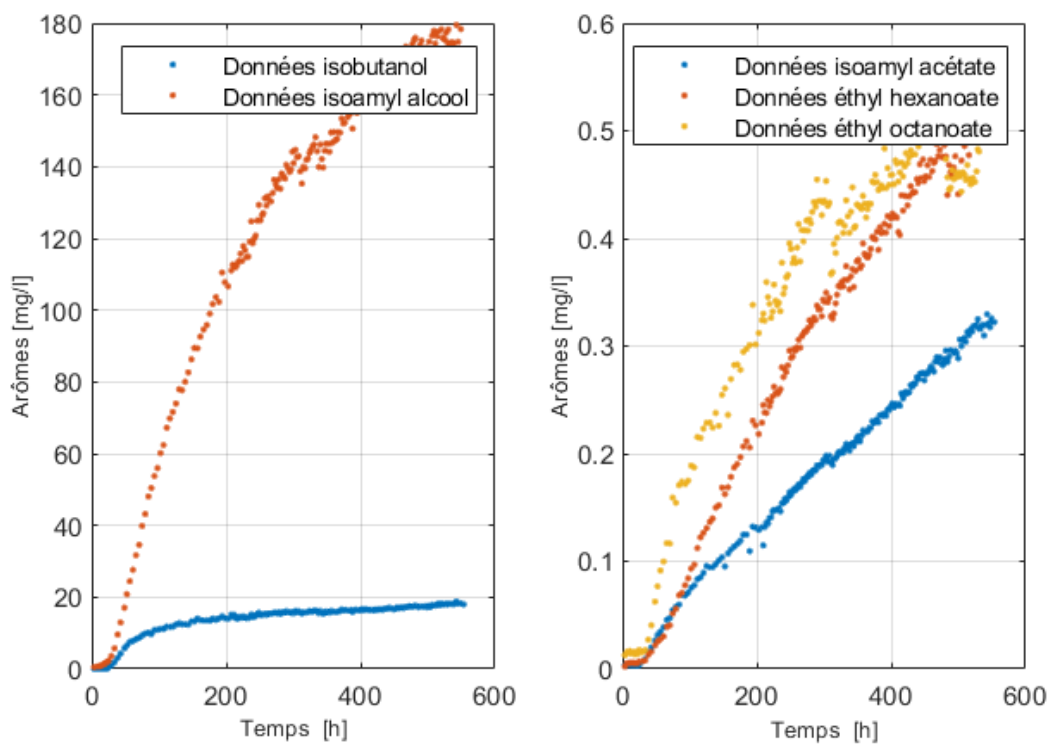


FIGURE B.6 – Données expérimentales de calibration des composés organoleptiques pour T=18°C et N₀ = 70 mg/l.

Données des composés organoleptiques
T = 24°C, N₀ = 230 mg/l

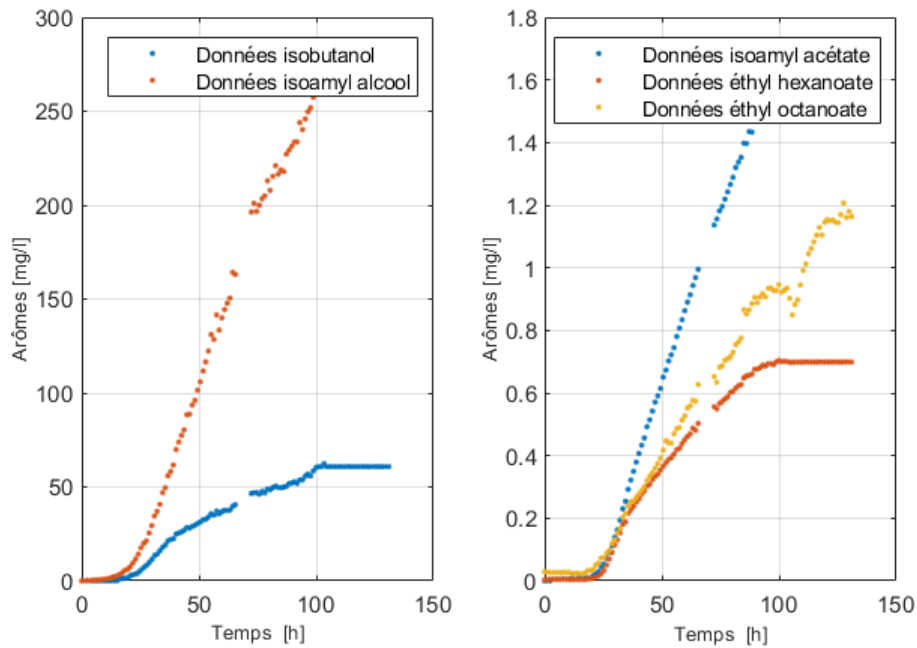


FIGURE B.7 – Données expérimentales de calibration des composés organoleptiques pour T=24°C et N₀ = 230 mg/l.

Données des composés organoleptiques
T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

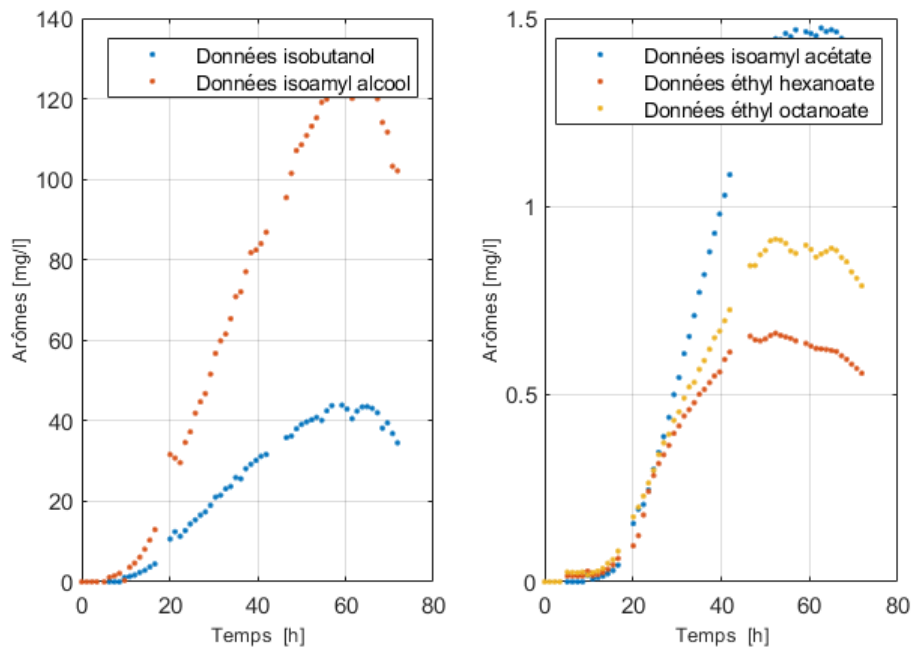


FIGURE B.8 – Données expérimentales de calibration des composés organoleptiques pour T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

Annexe C

Fonctions de sensibilité

Fonctions de sensibilité
T = 30°C, N₀ = 70 mg/l

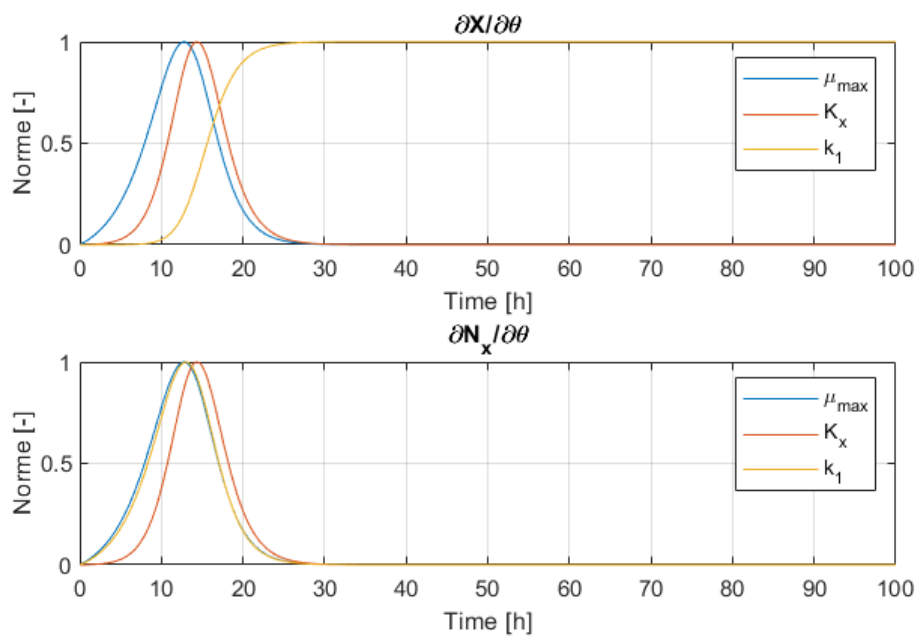


FIGURE C.1 – Fonctions de sensibilité normées des variables X et N_x aux paramètres μ_{max} , K_x et k_1 lors de l'expérience à T=30°C et $N_0 = 70$ mg/l.

Fonctions de sensibilité
T = 24°C, N₀ = 410 mg/l

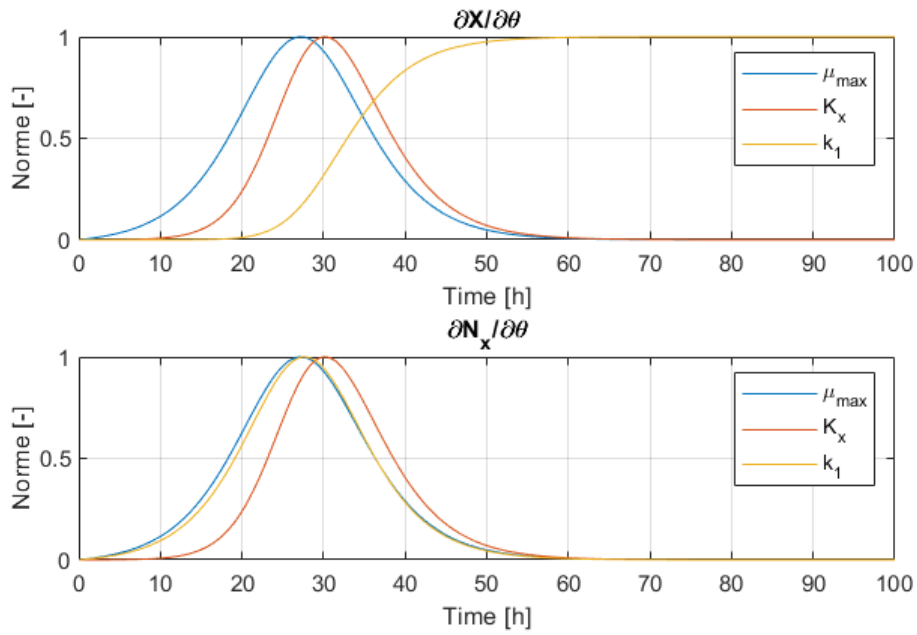


FIGURE C.2 – Fonctions de sensibilité normées des variables X et N_x aux paramètres μ_{max} , K_x et k_1 lors de l'expérience à T=24°C et $N_0 = 410$ mg/l.

Fonctions de sensibilité : $\partial CO_2 / \partial \theta$
T = 30°C, N₀ = 230 mg/l

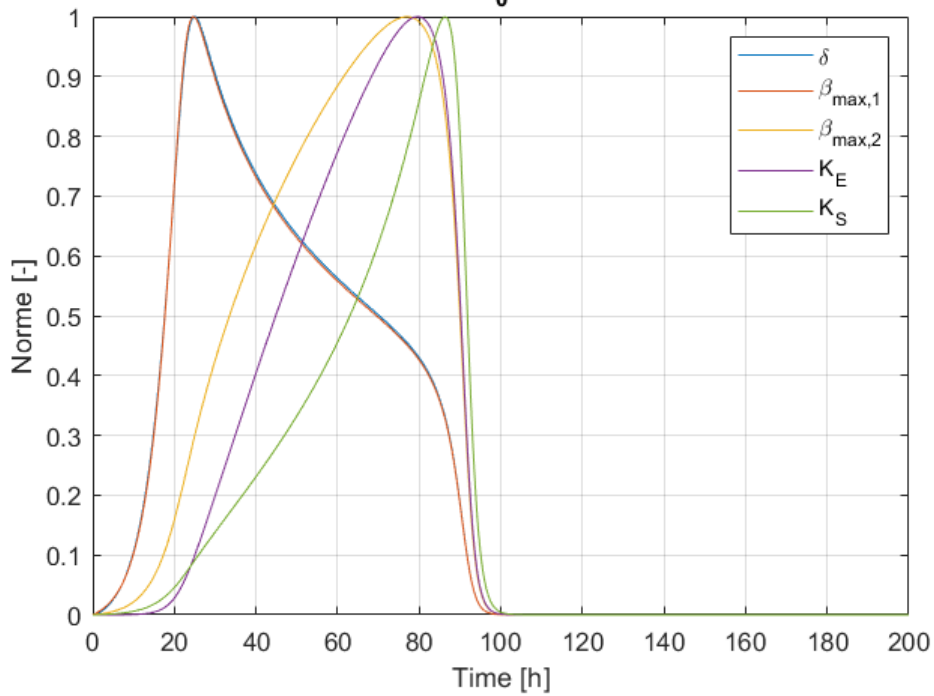


FIGURE C.3 – Fonctions de sensibilité normées du flux de CO_2 aux paramètres δ , $\beta_{max,1}$, $\beta_{max,2}$, K_E et K_S lors de l'expérience à T=30°C et $N_0 = 230$ mg/l.

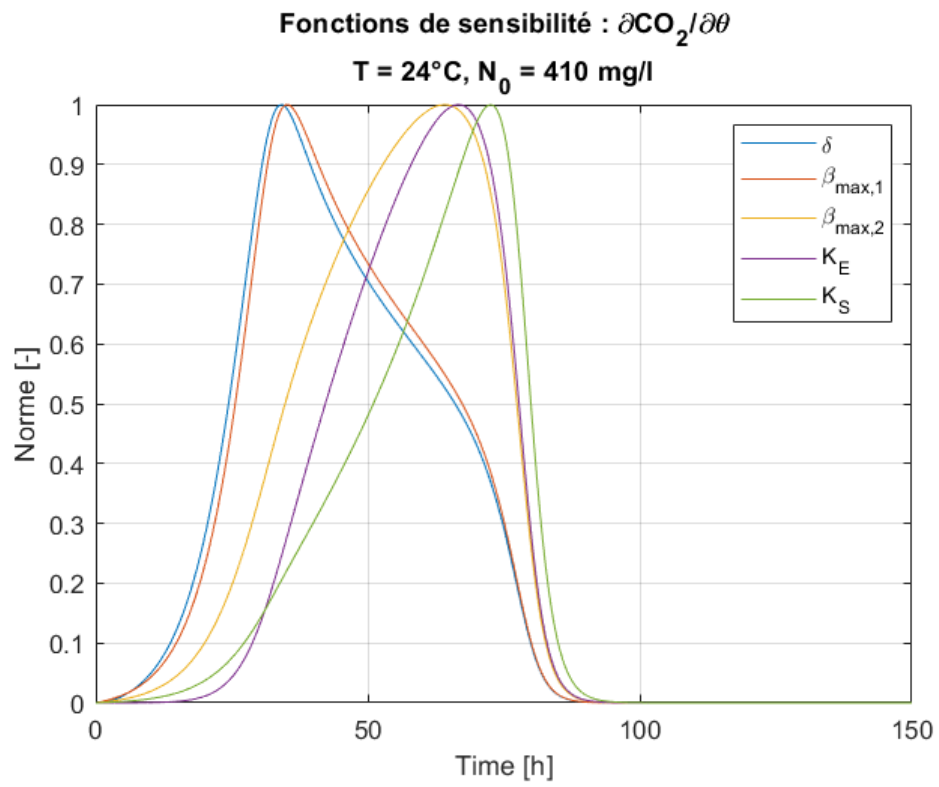


FIGURE C.4 – Fonctions de sensibilité normées du flux de CO₂ aux paramètres δ , $\beta_{\max,1}$, $\beta_{\max,2}$, K_E et K_S lors de l'expérience à T=24°C et N₀ = 410 mg/l.

Annexe D

Loi d'évolution des paramètres

D.1 Coefficients des polynômes du second degré des lois d'évolutions des paramètres

Lois d'évolutions : $aT^2 + bT + c$			
Paramètres	a	b	c
$\mu_{max}(T)$	-0.003	0.0247	-0.266
$\beta_{max,1}(T)$	0.0011	-0.0258	0.3072
$K_E(T)$	0.2334	-7.2538	94.1436
$K_S(T)$	0.0086	-0.5685	13.3282

TABLE D.1 – Coefficients des polynômes du second degré des lois d'évolutions des paramètres μ_{max} , $\beta_{max,1}$, K_E et K_S

Pour le paramètre $\beta_{max,2}$, sa loi d'évolution dépend de T et de N_0 , cette dernière est la suivante : $\beta_{max,2}(T, N_0) = -0.0015 \times T^2 + 0.0855 \times T - 1.423 \times 10^{-6} \times N_0^2 + 1.556 \times 10^{-3} \times N_0 - 0.8632$

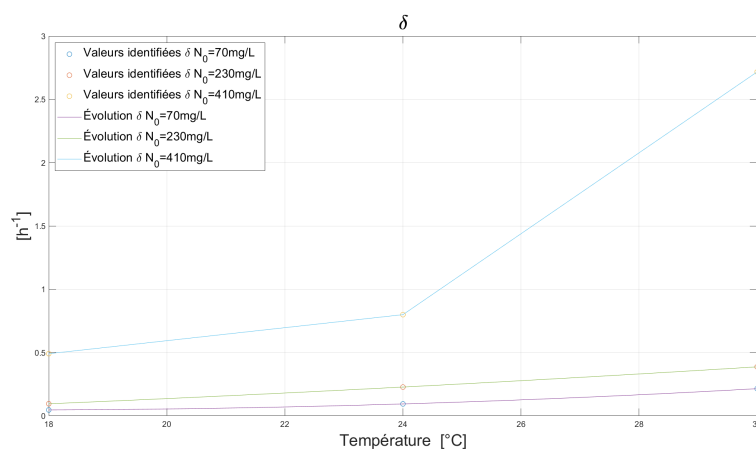


FIGURE D.1 – Valeurs fixées pour le paramètre δ

D.2 Autres paramètres

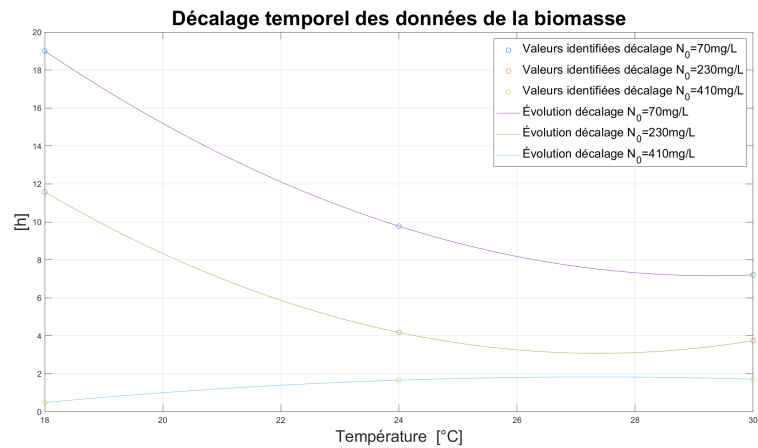


FIGURE D.2 – Valeurs fixées pour le décalage temporel imposé aux données des biomasses

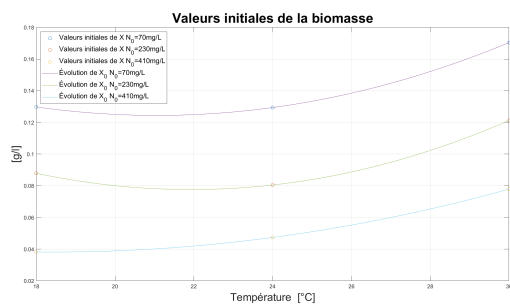


FIGURE D.3 – Valeurs fixées pour les conditions initiales de la biomasse

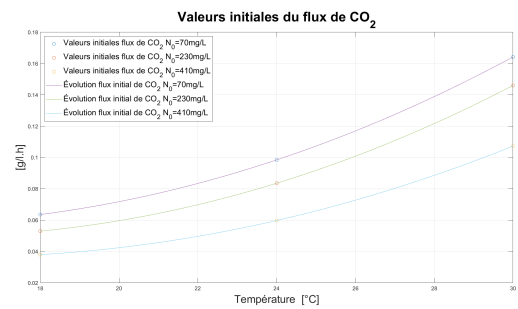


FIGURE D.4 – Valeurs fixées pour les conditions initiales du flux de CO_2

Annexe E

Prédictions du modèle final

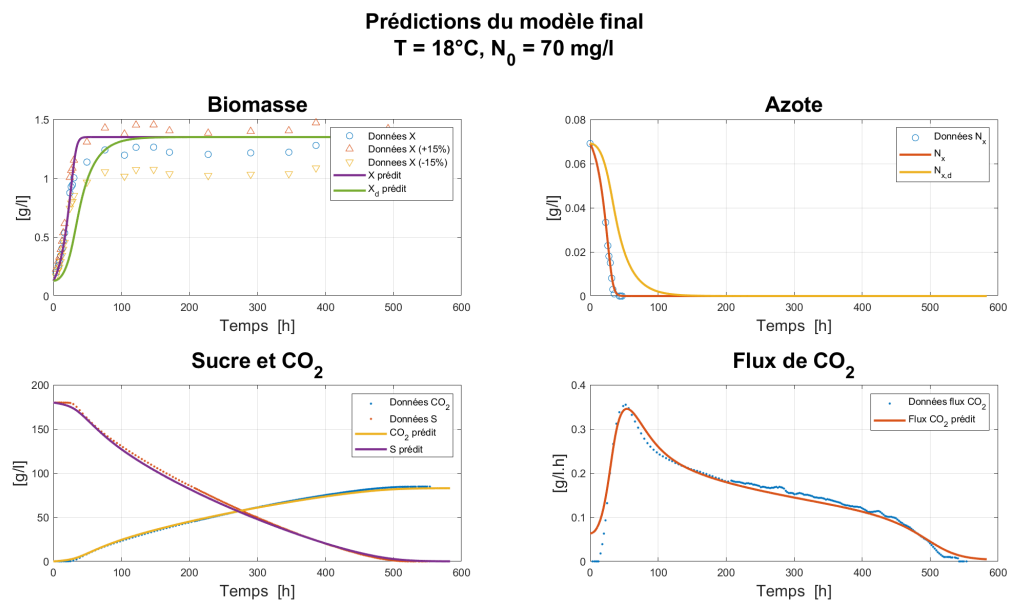


FIGURE E.1 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=18°C et N₀ = 70 mg/l.

Prédictions du modèle final
T = 24°C, N₀ = 70 mg/l

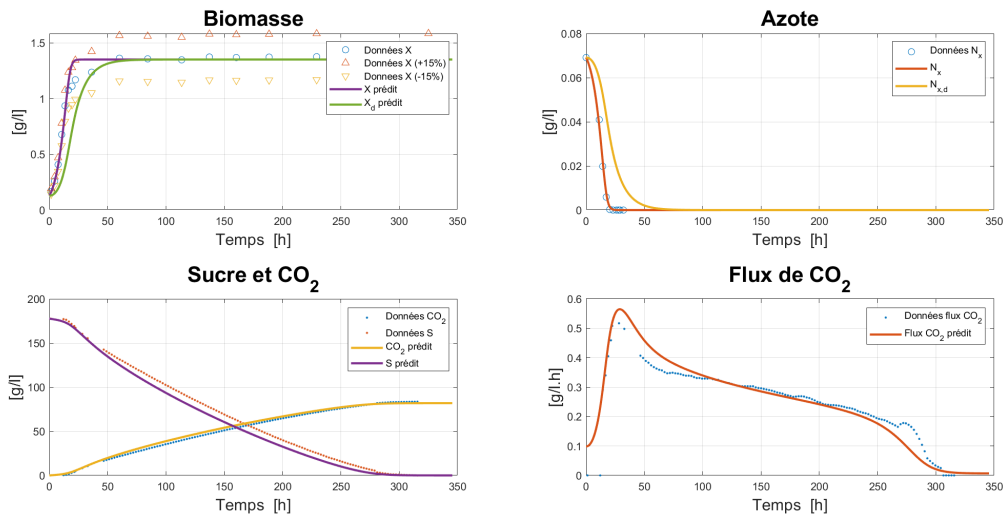


FIGURE E.2 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=24°C et N₀ = 70 mg/l.

Prédictions du modèle final
T = 24°C, N₀ = 230 mg/l

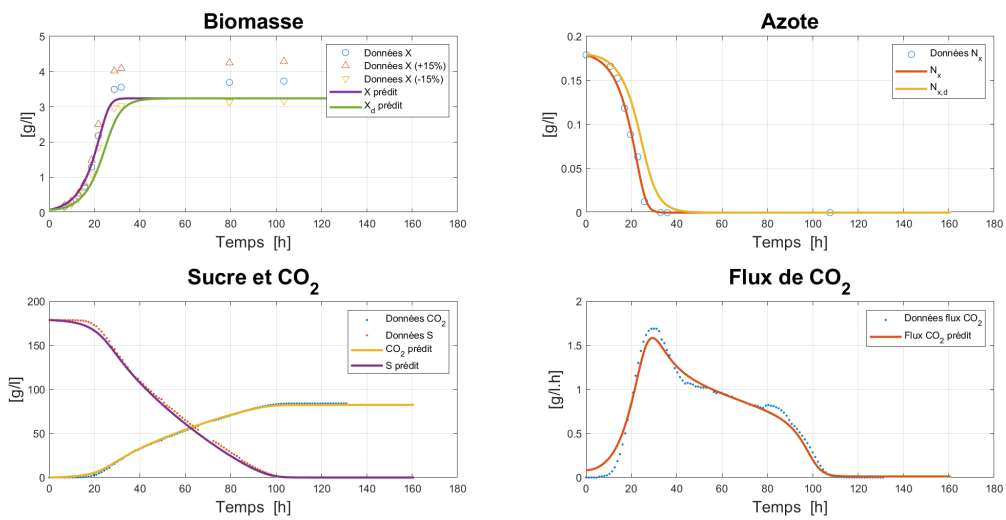


FIGURE E.3 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=24°C et N₀ = 230 mg/l.

Prédictions du modèle final
T = 30°C, N₀ = 230 mg/l

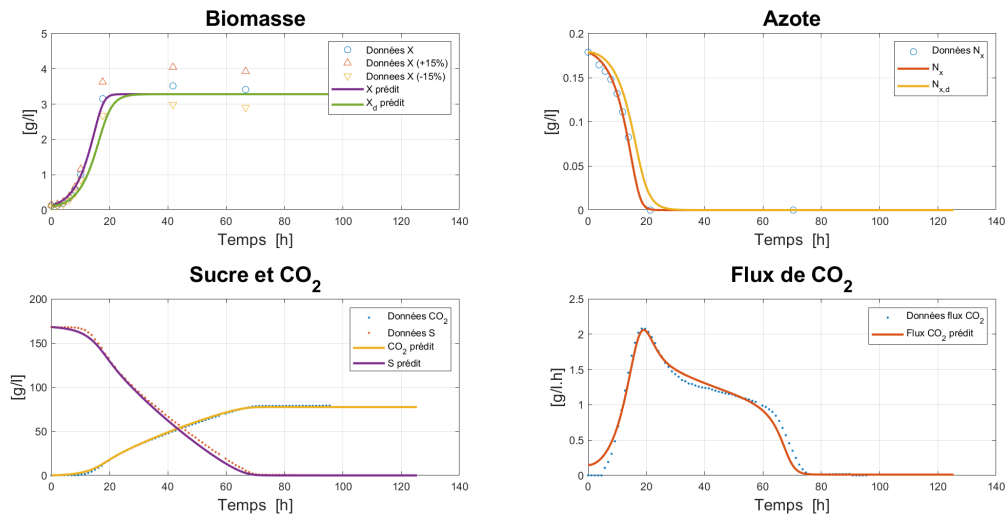


FIGURE E.4 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=30°C et N₀ = 230 mg/l.

Prédictions du modèle final
T = 18°C, N₀ = 410 mg/l

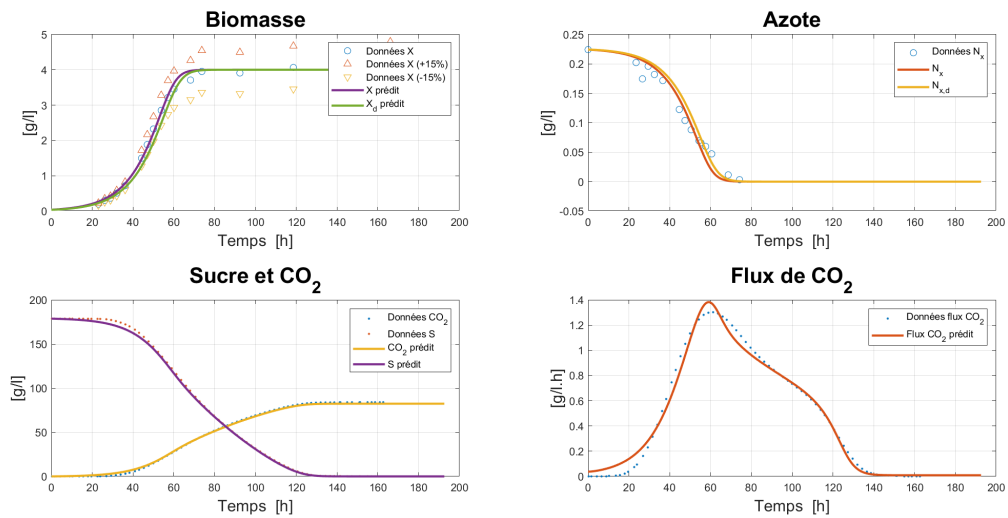


FIGURE E.5 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=18°C et N₀ = 410 mg/l.

Prédictions du modèle final
T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

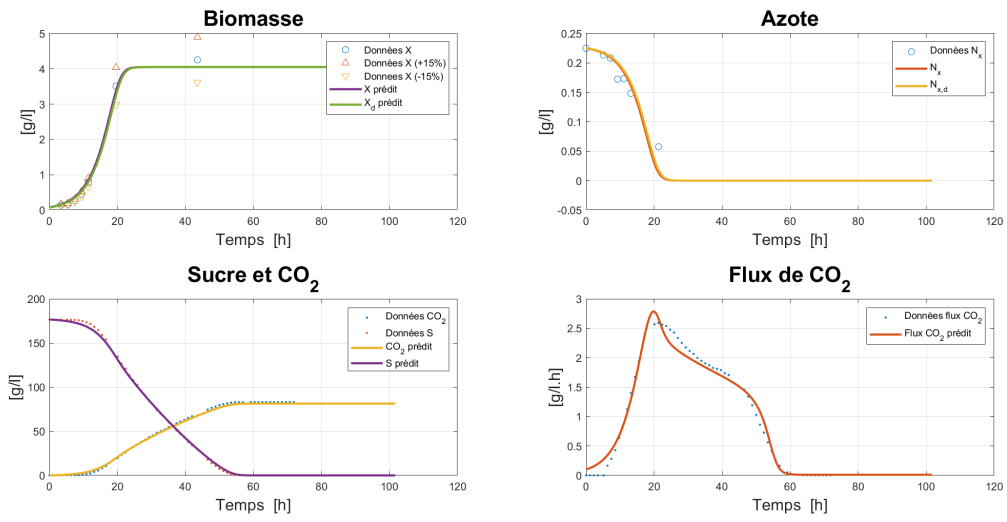


FIGURE E.6 – Prédictions du modèle final comparées aux données pour T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

Annexe F

Composés organoleptiques

F.1 Comparaison des données des arômes aux autres variables

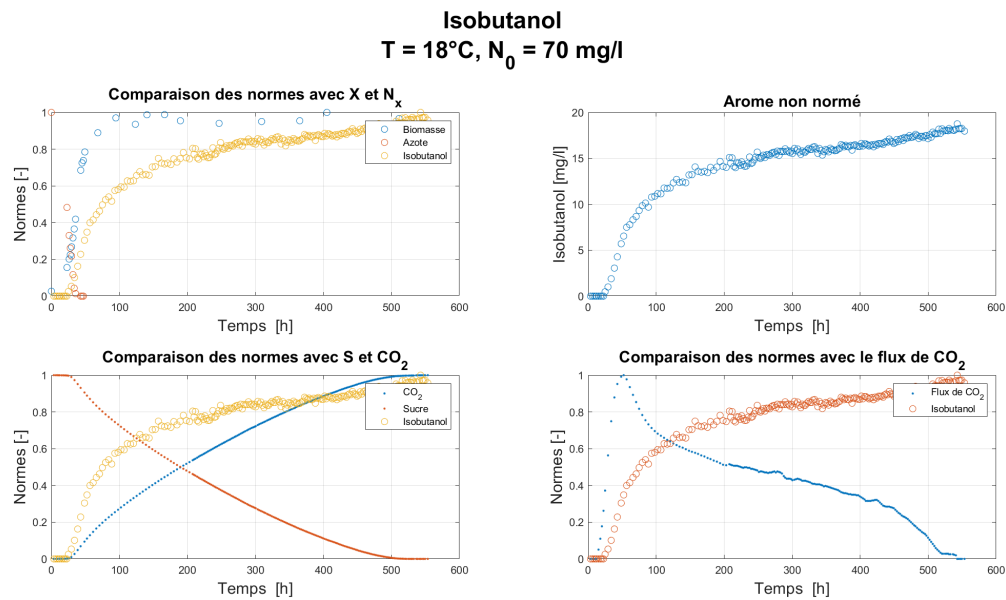


FIGURE F.1 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isobutanol par rapport aux autres variables pour le batch avec T=24°C et N₀ = 70 mg/l.

Isoamyl alcool
T = 18°C, N₀ = 70 mg/l

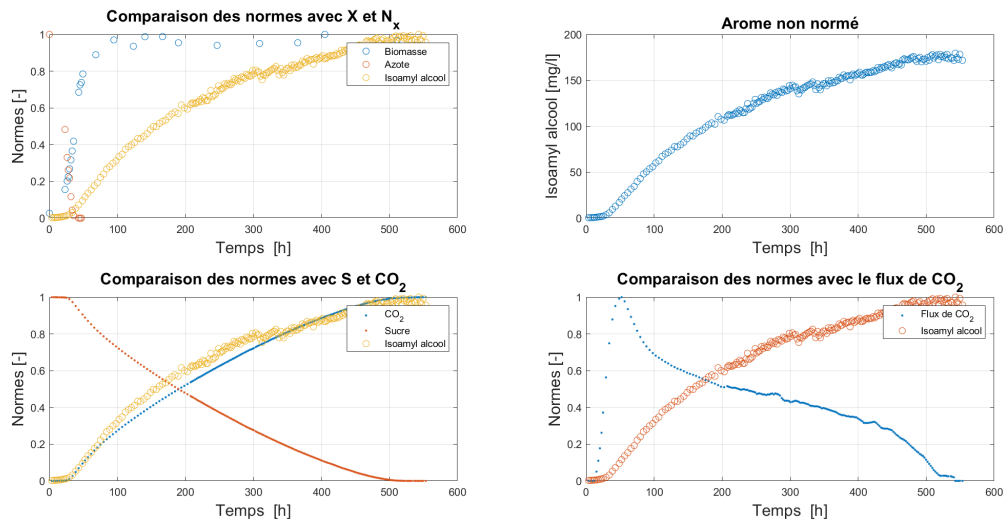


FIGURE F.2 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl alcool par rapport aux autres variables pour le batch avec T=24°C et N₀ = 70 mg/l.

Isoamyl acétate
T = 18°C, N₀ = 70 mg/l

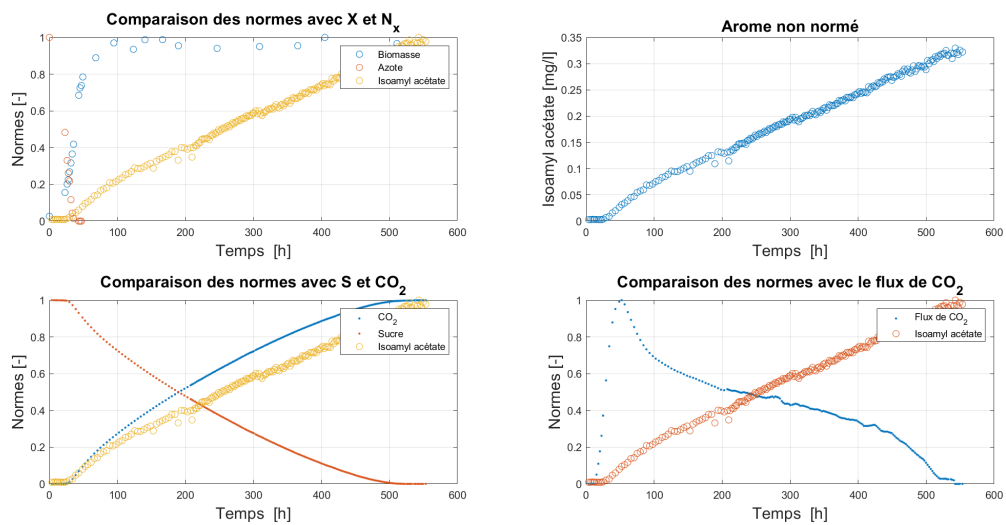


FIGURE F.3 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl acétate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=18°C et N₀ = 70 mg/l.

Ethyl hexanoate
T = 18°C, N₀ = 70 mg/l

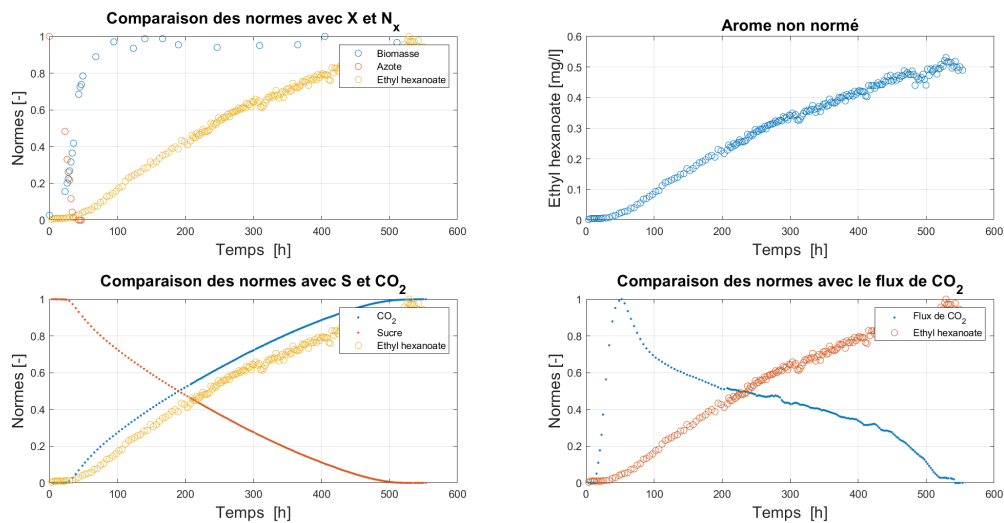


FIGURE F.4 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl hexanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=18°C et N₀ = 70 mg/l.

Ethyl octanoate
T = 18°C, N₀ = 70 mg/l

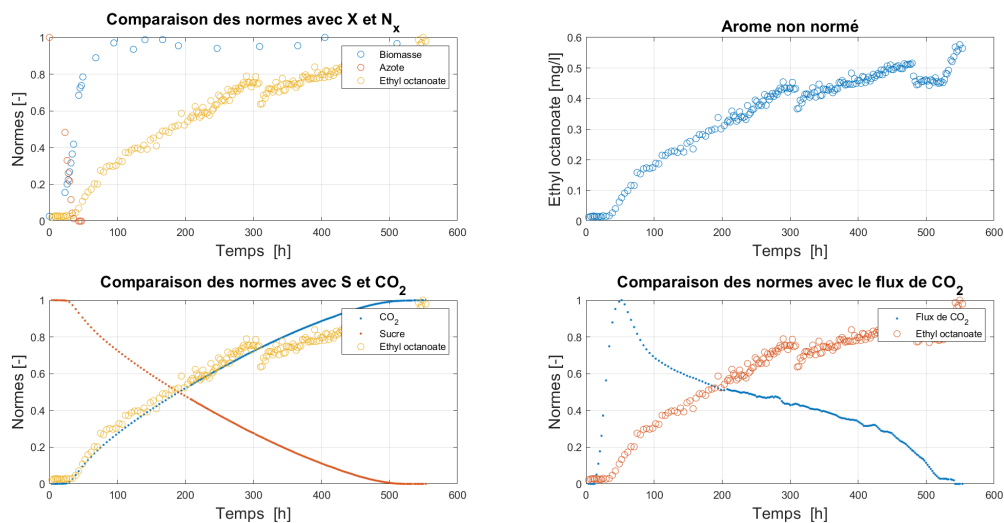


FIGURE F.5 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl octanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=18°C et N₀ = 70 mg/l.

Isobutanol
T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

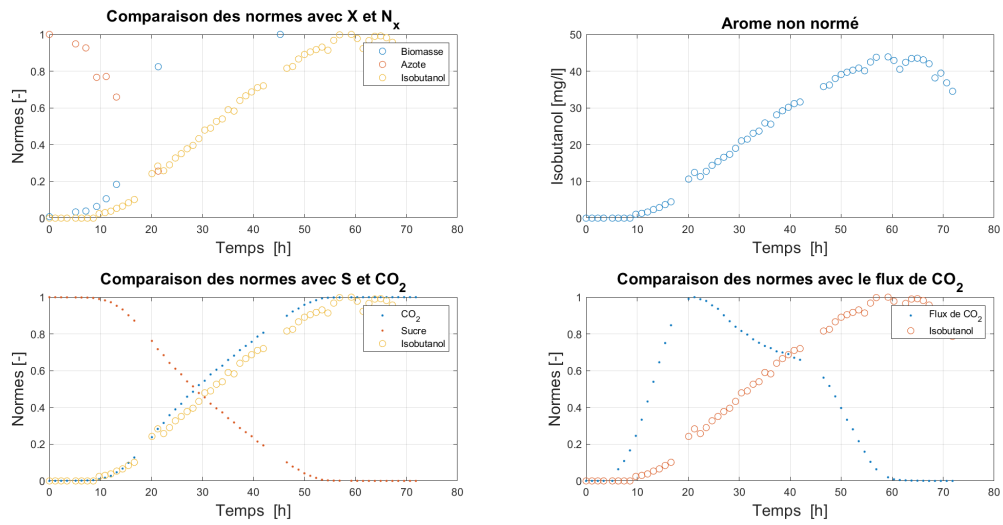


FIGURE F.6 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isobutanol par rapport aux autres variables pour le batch avec T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

Isoamyl alcool
T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

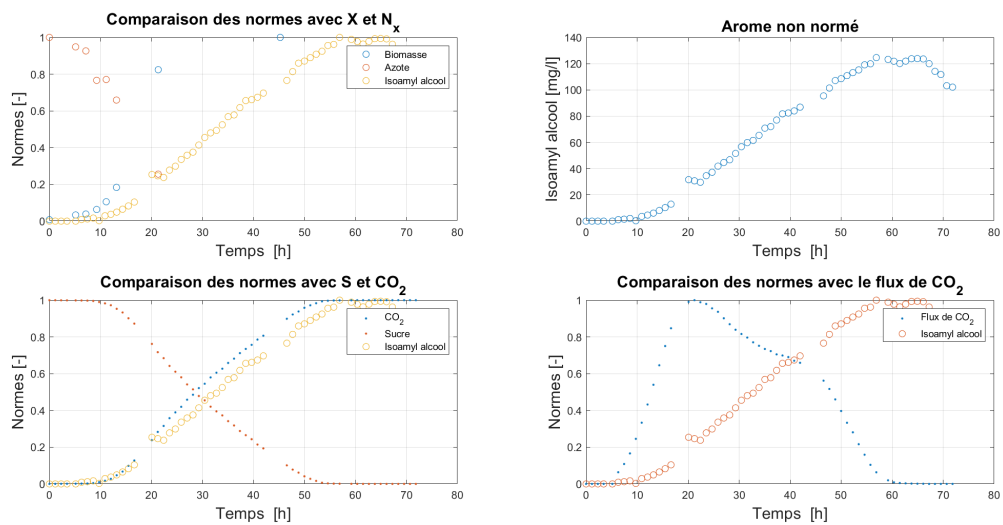


FIGURE F.7 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl alcool par rapport aux autres variables pour le batch avec T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

Isoamyl acétate
T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

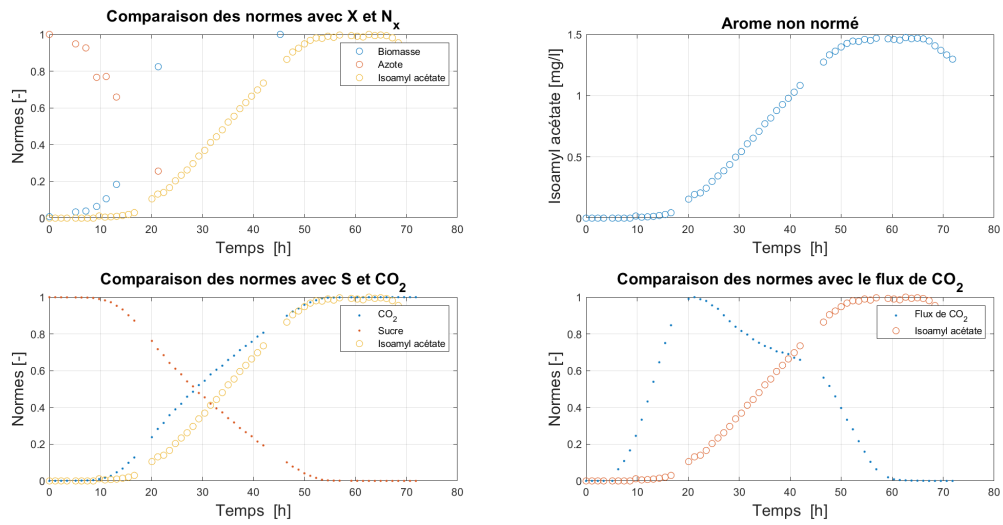


FIGURE F.8 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'isoamyl acétate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

Ethyl hexanoate
T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

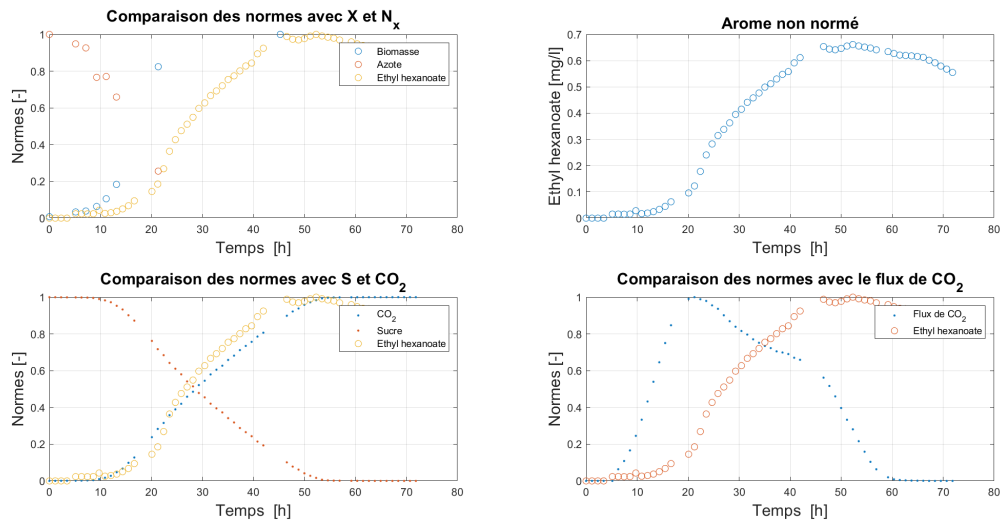


FIGURE F.9 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl hexanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

Ethyl octanoate
T = 30°C, N₀ = 410 mg/l

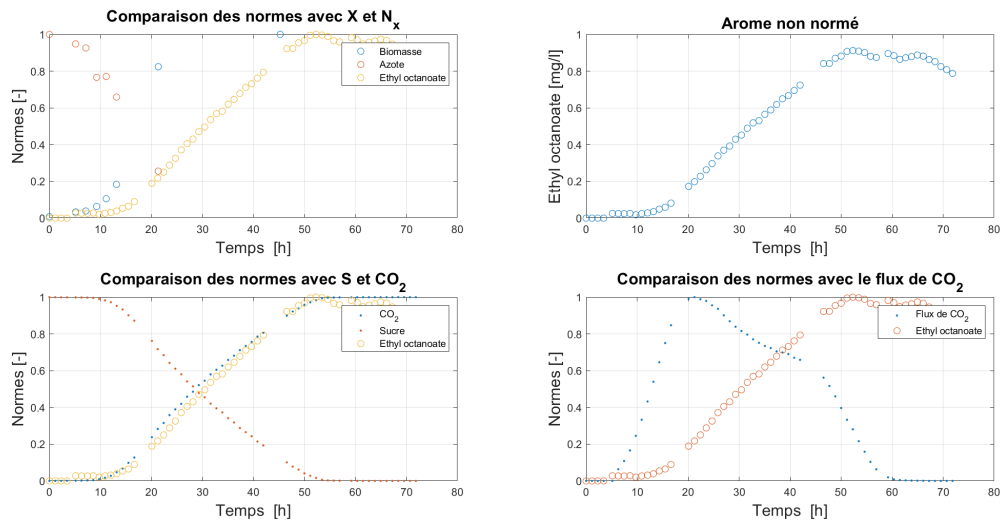


FIGURE F.10 – Comparaison des courbes d'évolutions normées de la production d'éthyl octanoate par rapport aux autres variables pour le batch avec T=30°C et N₀ = 410 mg/l.

F.2 Prédiction de la production des arômes

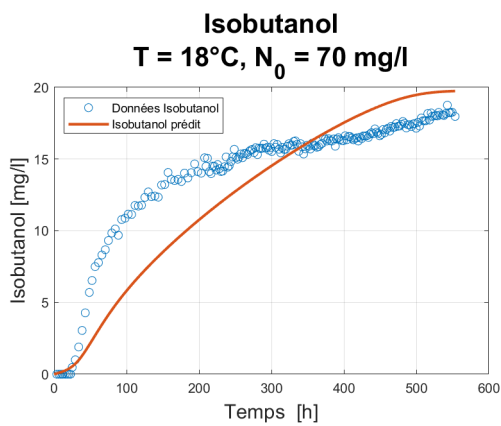


FIGURE F.11 – Prédiction de la production de l'isobutanol à T=18°C et N₀ = 70 mg/l avec $IBU = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$.

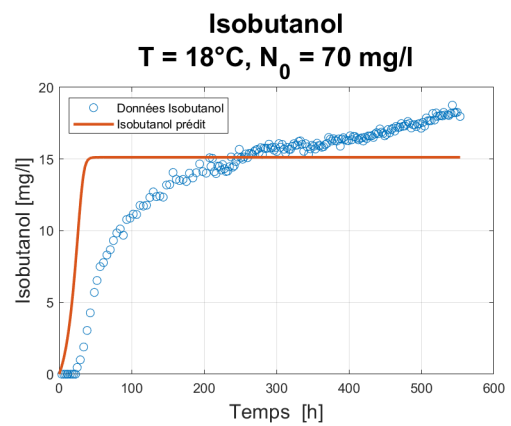


FIGURE F.12 – Prédiction de la production de l'isobutanol à T=18°C et N₀ = 70 mg/l avec $IBU = \lambda_{IBU} \dot{X}$.

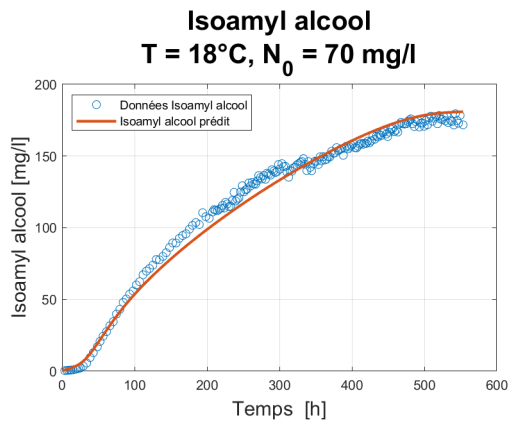


FIGURE F.13 – Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$.

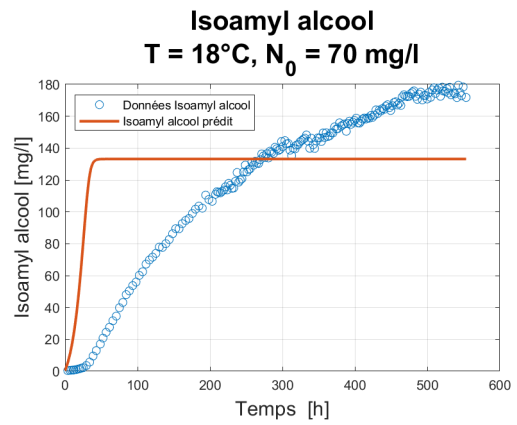


FIGURE F.14 – Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{X}$.

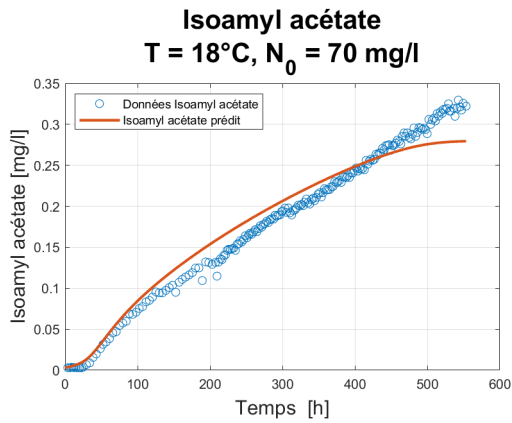


FIGURE F.15 – Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}A\dot{C} = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$.

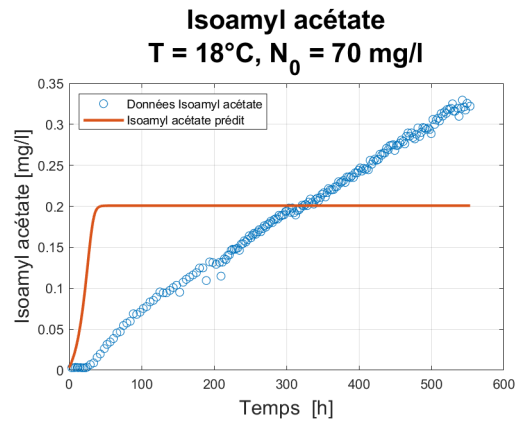


FIGURE F.16 – Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}A\dot{C} = \lambda_{IAAC} \dot{X}$.

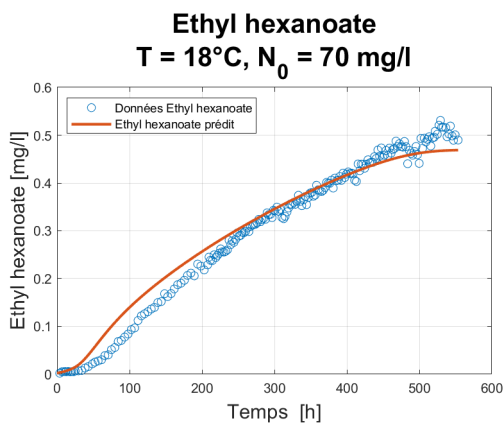


FIGURE F.17 – Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$.

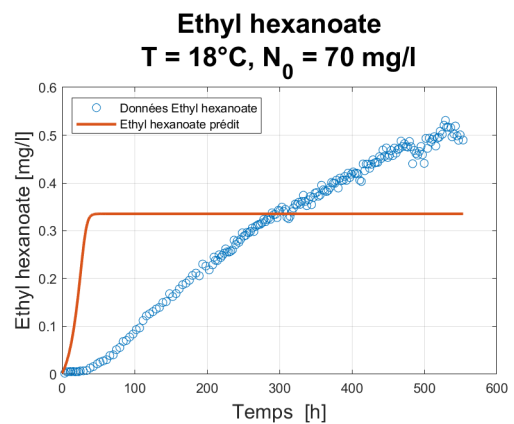


FIGURE F.18 – Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{X}$.

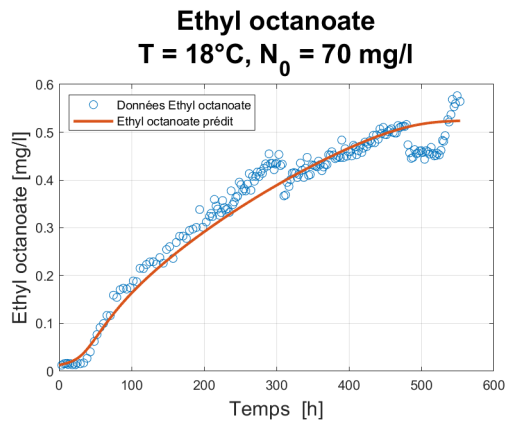


FIGURE F.19 – Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$.

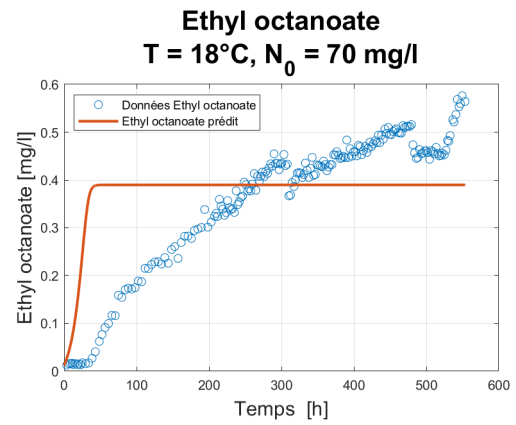


FIGURE F.20 – Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=18^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 70 \text{ mg/l}$ avec $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{X}$.

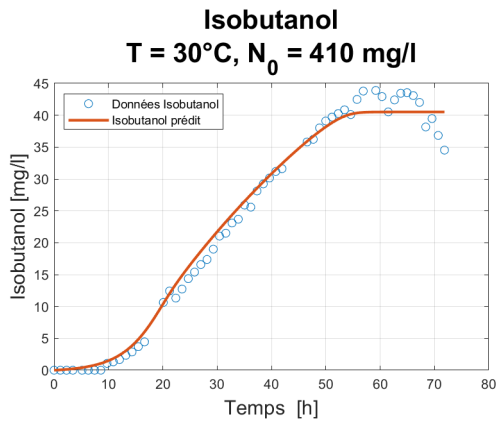


FIGURE F.21 – Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{C}O_2$.

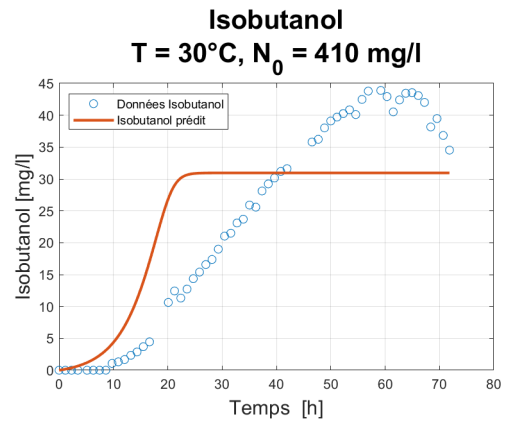


FIGURE F.22 – Prédiction de la production de l'isobutanol à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{B}U = \lambda_{IBU} \dot{X}$.

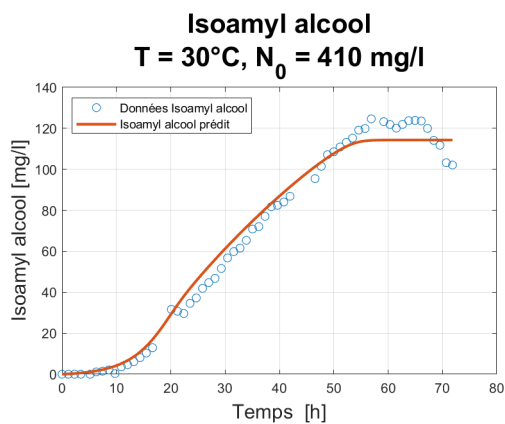


FIGURE F.23 – Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{C}O_2$.

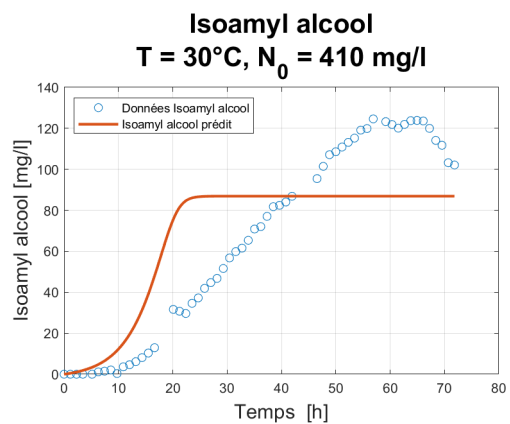


FIGURE F.24 – Prédiction de la production de l'isoamyl alcool à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $I\dot{A}M = \lambda_{IAM} \dot{X}$.

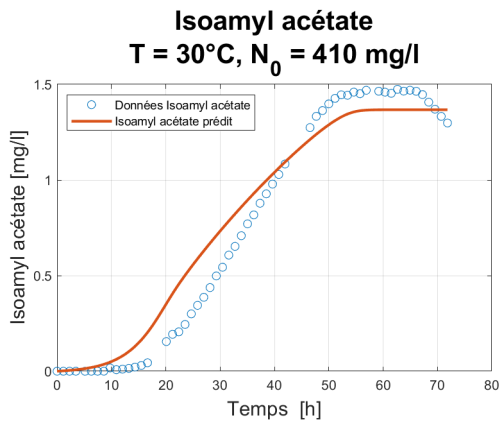


FIGURE F.25 – Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $IA\dot{A}C = \lambda_{IAAC} \dot{C}O_2$.

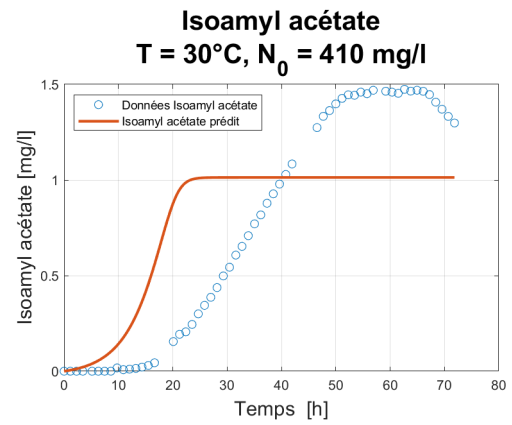


FIGURE F.26 – Prédiction de la production de l'isoamyl acétate à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $IAAC = \lambda_{IAAC} \dot{X}$.

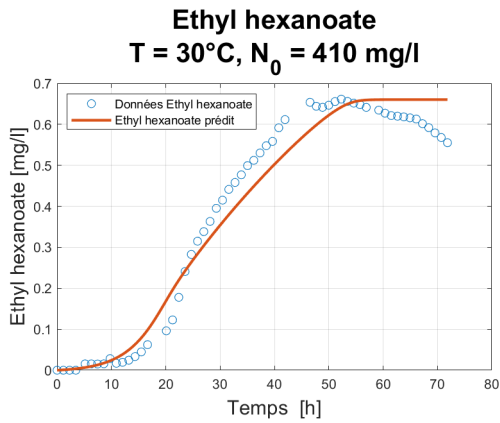


FIGURE F.27 – Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $E\dot{H}E = \lambda_{EHE} \dot{C}O_2$.

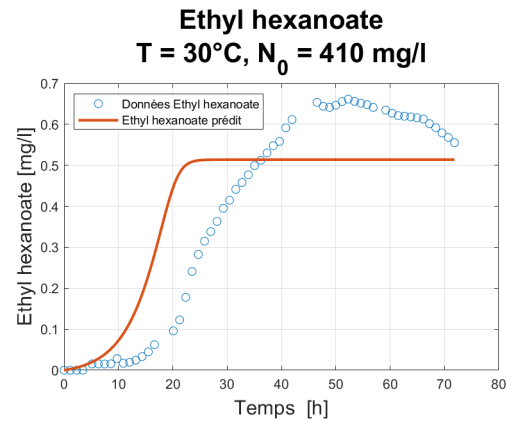


FIGURE F.28 – Prédiction de la production de l'éthyl hexanoate à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $EHE = \lambda_{EHE} \dot{X}$.

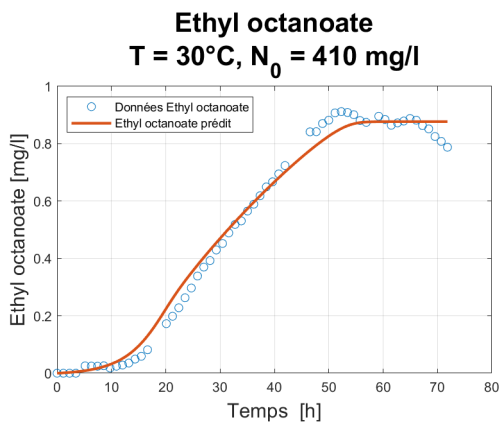


FIGURE F.29 – Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $E\dot{O}C = \lambda_{EOC} \dot{C}O_2$.

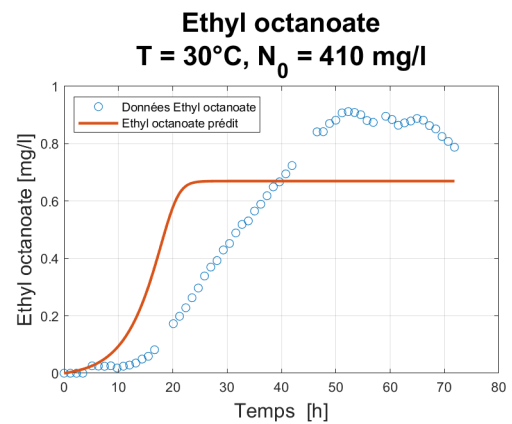


FIGURE F.30 – Prédiction de la production de l'éthyl octanoate à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $N_0 = 410 \text{ mg/l}$ avec $EOC = \lambda_{EOC} \dot{X}$.

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
École polytechnique de Louvain

Rue Archimède, 1 bte L6.11.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/epl