



Développement et modélisation d'un photobioréacteur solaire à dilution interne du rayonnement

Vincent Rochatte

► **To cite this version:**

Vincent Rochatte. Développement et modélisation d'un photobioréacteur solaire à dilution interne du rayonnement. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. <NNT : 2016CLF22705>. <tel-01511196>

HAL Id: tel-01511196

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01511196>

Submitted on 20 Apr 2017

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

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

N° d'ordre : 2705
EDSPIC : 762

UNIVERSITE BLAISE PASCAL -CLERMONT II
ECOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGENIEUR DE CLERMONT-FERRAND

Thèse
présentée par

Vincent ROCHATTE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité: Génie des Procédés

**Développement et modélisation d'un
photobioréacteur solaire à dilution
interne du rayonnement**

Soutenue le 22 juin 2016 devant le jury :

Rapporteur :	M. Cyril Caliot	Chargé de Recherche, CNRS-PROMES, Font-Romeu
Rapporteur :	M. Jérémy Pruvost	Professeur, Univ. de Nantes, Saint Nazaire
Examineur :	M. Jean-Stéphane Condoret	Professeur, ENSIACET, Toulouse
Examineur :	M. Jérémie Dauchet	Maitre de Conférence, SIGMA, Clermont-Ferrand
Examineur :	M. Claude-Gilles Dussap	Professeur, Polytech Clermont-Ferrand
Examineur :	M. Vincent Eymet	Docteur, Entreprise Mésostar, Toulouse
Examineur :	M. Christophe Lasseur	Docteur, ESA/ESTEC, Noordwijk
Directeur de thèse :	M. Jean-François Cornet	Professeur, SIGMA, Clermont-Ferrand

Remerciements

Ces travaux ont été financés par le programme « investissement d'avenir », par la Commission Européenne (*via* le fond Feder Auvergne) et par la région Auvergne dans le cadre du LabEx IMobS³.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse Jean-François Cornet et Jérémie Dauchet, ainsi que toute l'équipe « Systèmes photoréactifs » de l'axe GePEB de l'Institut Pascal : Fabrice Gros, Mathieu Roudet, Azin Eskandari et Ghiles Dahi.

En tant qu'équipe de recherche, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux. En particulier Céline Laroche qui nous a apporté une aide précieuse concernant la problématique des polysaccharides, en réalisant notamment l'ensemble de l'analyse des échantillons. Sur le plan technique, nous remercions Frédéric Brun, Christine Gardarin et surtout David Duchez qui ont fortement participé à la réussite de ces travaux. Nous remercions Frédéric Joyard et Pascal Lafon qui ont participé à la conception et à la réalisation du réacteur et sont restés disponibles pour nous fournir de nombreux conseils avisés. Un grand merci également à Nelly Cruvelier, Nicolas Bourgne et à Grégory Chambon pour leur aide et leurs conseils. Merci à l'ensemble de l'axe GePEB et de l'Institut Pascal.

Tables des matières

Tables des matières.....	1
Introduction.....	7
Chapitre I : Contexte et positionnement du problème	13
I.1 Microalgues : utilisations et modes de production.....	13
I.1.1 Utilisations actuelles et potentielles.....	13
I.1.2 Modes de production actuels	15
I.2 Grandeurs d'intérêt pour l'optimisation de photobioréacteurs.....	16
I.2.1 Efficacité thermodynamique.....	16
I.2.2 Productivité surfacique et variabilité temporelle de la ressource solaire	18
I.2.3 Productivité volumique.....	21
I.3 Principaux axes d'optimisation des photobioréacteurs.....	21
I.3.1 Positionnement des problèmes de transfert.....	21
I.3.2 Transfert de matière et de chaleur	22
I.3.3 Transfert de rayonnement.....	22
I.4 Les réactions de photosynthèse et de respiration	27
I.4.1 La photosynthèse	28
I.4.2 La respiration	30
I.4.3 Le point de compensation	31
I.4.4 Vitesse volumique moyenne et productivité surfacique	32
I.5 Éléments de transfert radiatif	34
I.5.1 Unité de flux utilisée	34
I.5.2 Interactions photons-microorganismes à l'échelle microscopique	35
I.5.2.1 Absorption	35
I.5.2.2 Diffusion.....	36
I.5.3 Le transfert radiatif à l'échelle de l'élément de volume.....	37
I.6 Optimisation du champ de rayonnement	44

I.6.1 Mise en évidence d'un champ de rayonnement optimal	44
I.6.2 Conséquences sur la conduite du procédé	46
I.6.3 Productivité volumique et champ optimal.....	48
I.6.4 Conséquences sur le choix du type d'éclairage.....	49
I.6.5 Concept de la dilution du flux en volume.....	50
I.6.5.1 Variation du rendement photochimique primaire de la photosynthèse en fonction de <i>As</i>	51
I.6.5.2 Facteur de dilution du rayonnement	51
I.6.6 Compétition entre productivité surfacique et productivité volumique.....	54
I.6.7 Calcul de la productivité surfacique pour un réacteur à dilution.....	54
I.7 Performances des technologies existantes	55
I.8 Conclusion.....	57
Chapitre II : Concept DiCoFluV : principe et pilote	59
II.1 Historique et conception du réacteur DiCoFluV.....	59
II.1.1 Objectifs, démarche, cahier des charges.....	60
II.1.2 Apport de lumière – Faisceau de fibres.....	61
II.1.2.1 Dimensionnement par méthode Constructale	61
II.1.2.2 Réalisation.....	63
II.1.3 Cuve	67
II.1.4 Schéma de principe de l'installation complète	68
II.2 Mise en œuvre et contrôle d'une culture de Spiruline	70
II.2.1 Souche et précultures.....	70
II.2.2 Composition du milieu de culture	70
II.2.3 Température et pH.....	71
II.2.4 Mesure de la concentration en biomasse sèche	71
II.2.5 Densité optique à 750 nm	71
II.2.6 Densité optique en ligne	72
II.2.7 Dosage des carbonates.....	72

III.3.1 Premier algorithme de transfert radiatif : évaluation de \mathcal{A} local	108
III.3.2 Empilement d'intégrales et positionnement du problème du couplage entre les réactions de photosynthèse et respiration et le transfert radiatif	115
III.3.3 Mise en œuvre en géométrie complexe	118
III.3.3.1 Outils de la synthèse d'image pour le suivi de photons	119
III.3.3.2 Modélisation de la géométrie	121
III.3.3.3 Fuites de photons.....	123
III.3.4 Bilan et perspectives	126
III.4 Récapitulatif des difficultés et organisation de la suite du manuscrit	127
Chapitre IV : Mesure de la densité de flux incidente par actinométrie.....	129
IV.1 Positionnement du problème et démarche	129
IV.2 Principe de l'actinométrie	131
IV.2.1 La réaction de substitution du sel de Reinecke.....	132
IV.2.2 Suivi cinétique et détermination du flux.....	132
IV.3 Résolution de l'équation de transfert radiatif en milieu absorbant	136
IV.3.1 Solution analytique en géométrie monodimensionnelle et incidence collimatée	137
IV.3.2 Calcul par la méthode de Monte Carlo	138
IV.4 Protocole expérimental	144
IV.4.1 Détermination des sections efficaces d'absorption.....	144
IV.4.2 Préparation de la solution de sel de Reinecke	145
IV.4.3 Conditions de réaction	146
IV.4.4 Suivi cinétique	146
IV.4.5 Détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ	147
IV.5 Résultats	148
IV.5.1 Réacteur torique	148
IV.5.2 DiCoFluV	149
IV.5.3 Conclusion	151

IV.6 Limites du protocole et perspectives.....	152
IV.7 Conclusion.....	154
Chapitre V : Culture de microalgues : transfert radiatif et loi de couplage	155
V.1 Analyse des propriétés radiatives.....	156
V.1.1 Protocoles expérimentaux.....	157
V.1.1.1 Mesure de spectres de transmittance	157
V.1.1.2 Dosage des pigments photosynthétiques	158
V.1.1.3 Mesure de la forme et des distributions de taille	160
V.1.2 Modélisation.....	162
V.1.2.1 Calcul prédictif des propriétés radiatives.....	162
V.1.2.2 Résolution de l'équation de transfert radiatif avec diffusion multiple	164
V.1.2.3 Influence de la géométrie utilisée pour modéliser le spectrophotomètre	171
V.1.3 Résultats	175
V.1.3.1 Teneurs en pigments retenues.....	175
V.1.3.2 Distributions de longueur et de diamètre retenues	176
V.1.3.3 Effets de la prise en compte de la variabilité des formes	177
V.1.3.4 Effet de la géométrie du spectrophotomètre	179
V.1.3.5 Comparaison des transmittances mesurée et modélisée.....	180
V.1.3.6 Détermination des sections efficaces d'absorption en diffusion simple par inversion	181
V.1.4 Conclusion.....	184
V.2 Couplage cinétique dans le photobioréacteur DiCoFluV.....	188
V.2.1 Bilans matière	189
V.2.2 Résultats expérimentaux et choix de la loi de couplage cinétique	190
V.2.3 Analyse de la respiration à la lumière chez <i>Arthrospira platensis</i> et de son inhibition.....	194

V.2.3.1 Détermination de la vitesse spécifique de consommation de cofacteurs par respiration J_{NADH_2}	196
V.2.3.2 Mesures du rapport des vitesses de production d'oxygène par photosynthèse et par respiration	198
V.2.4 Calcul de la productivité en géométrie complexe par Monte Carlo	203
V.2.4.1 Calcul de \mathcal{A}_s	203
V.2.4.2 Calcul de r_X et r_{O_2}	207
V.2.4.3 Prise en compte de la fraction volumique sombre.....	212
V.2.4.4 Ajout de l'hétérogénéité du flux au modèle.....	213
V.2.5 Résultats et discussion	215
V.2.5.1 Prise en compte de la photorespiration	216
V.2.5.2 Identification de ϕ_{PR} et de K_r et résultats.....	221
V.2.5.3 Étude de l'influence de la distribution angulaire de l'émission dans une lame infinie équivalente au réacteur étudié.....	224
V.2.6 Conclusion	226
V.3 Estimation de productivités annuelles	228
V.3.1 Méthode de calcul.....	228
V.3.2 Résultats.....	234
V.4 Conclusion	239
Conclusion.....	243
Notations.....	247
Bibliographie	253
Annexe 1 : Procédure d'échantillonnage sur une densité de probabilité	257
Annexe 2 : Protocole d'extraction et d'analyse des polysaccharides d' <i>Arthrospira platensis</i>	263
Annexe 3 : Procédure de création et de validation d'une géométrie complexe compatible avec EDStar à partir de SketchUp.....	271
Annexe 4 : Calcul de la productivité volumique moyenne d'une lame infinie éclairée sur ses deux faces	275

Introduction

Biomasse est un terme générique qui désigne l'ensemble des molécules organiques produites par l'ensemble des êtres vivants : les glucides, les lipides, les protéines, ou encore les tissus ligneux du bois et des plantes. La biomasse regroupe donc une grande variété de composés chimiques qui ont des intérêts et des applications très divers. Actuellement elle est utilisée très majoritairement pour les alimentations humaine et animale, mais constitue aussi certains matériaux de construction (bois, isolants en cellulose par exemple). Du fait de la raréfaction des ressources fossiles (qui sont constituées de biomasse piégée dans des couches géologiques puis transformée en hydrocarbures en plusieurs millions d'années), on cherche à étendre l'utilisation de la biomasse à la production de bioplastiques, de biocarburants (bio éthanol, biodiesel, biogaz, etc.), et plus généralement à la production de tous les produits actuellement issus du pétrole et de ses dérivés. Il s'agit donc de parvenir à transformer de façon renouvelable la biomasse en molécules pour l'énergie et la chimie verte en réduisant les constantes de temps de plusieurs millions d'années à quelques jours.

La production de biomasse actuelle est assurée en très grande majorité par l'agriculture et l'élevage qui sont des productions nourricières et chères (comparées au pétrole). Ainsi les premiers essais de production de biocarburants, dits de première génération, à partir des produits de l'agriculture (colza, soja, blé, betterave, etc.) ont posé des problèmes sociétaux (compétition entre alimentation et production d'énergie) et de crédibilités économique et énergétique. Les biocarburants de seconde génération ont donc été développés, ils utilisent les déchets de l'agriculture et de la sylviculture. Cependant les rendements encore trop faibles des procédés de conversion en biocarburants (liés notamment à la difficulté de dégrader les fibres végétales) et les dépenses énergétiques et économiques liées à la collecte des déchets, limitent les volumes de production de ce type de biocarburants.

Dans ce contexte, les microalgues sont une source de biomasse qui suscite un intérêt grandissant. En effet, cultivées dans des photobioréacteurs optimisés, elles affichent potentiellement des productivités jusqu'à cent fois supérieures à celles des plantes supérieures de l'agriculture traditionnelle, sans nécessité de mobiliser des terres arables (elles sont cultivées dans un milieu liquide), et en produisant une biomasse plus concentrée en molécules d'intérêt (pas de lignine notamment). Le nombre d'espèces de ces microorganismes primitifs est estimé entre 200 000 et plusieurs millions, mais seule une quinzaine de souches sont actuellement cultivées industriellement, ce qui préfigure un très grand potentiel en terme de variété de

molécules produites et de domaines d'applications. De nombreuses utilisations de la biomasse issue de microalgues sont déjà en place ou en cours de développement. Dans certains pays (Birmanie et autour du lac Tchad notamment) la microalgue *Arthrospira platensis* ou spiruline fait entièrement partie du régime alimentaire traditionnel des populations locales. Elle présente en effet des qualités nutritives très intéressantes (teneurs élevées en protéines, vitamines et anti oxydants notamment) qui lui confèrent le statut de « superaliment ». Cette microalgue est utilisée comme complément alimentaire dans les pays occidentaux ou comme moyen de lutte contre la malnutrition dans les régions sujettes à des crises alimentaires. Certaines substances extraites de microalgues sont déjà incluses dans la composition de produits cosmétiques ou de l'industrie agroalimentaire. L'idée de produire des biocarburants, dits de troisième génération, à partir de microalgues est de plus en plus séduisante puisqu'à la fois la production de biomasse (à condition de développer des photobioréacteurs optimisés) et les procédés de transformation sont potentiellement plus performants.

Il existe déjà une filière industrielle de production de microalgues, en dehors des cultures traditionnelles évoquées plus haut, notamment en Chine, en Californie, en Inde et en Israël. Cependant la faible production mondiale (environ 10 000 tonnes par an) est réservée à des usages à très haute valeur ajoutée : l'extraction de pigments ou d'antioxydants destinés aux industries cosmétique et agroalimentaire ou les compléments alimentaires vendus sous forme de comprimés ou gélules. Du fait du prix de vente très élevé de ces produits, l'augmentation de la performance des procédés de production n'est pas une problématique pour les producteurs. La très grande majorité des microalgues produites aujourd'hui l'est dans des bassins ouverts et agités par des roues à aubes appelés « raceways » qui affichent des rendements à l'hectare à peine supérieurs à ceux de l'agriculture traditionnelle. De plus le bilan énergétique et les coûts de fonctionnement de ce système de production ne sont pas assez bons pour rendre crédible la production de biocarburants.

Pour rendre intéressante, en termes de bilan énergétique et économique, la production de molécules pour l'énergie et la chimie verte à partir de microalgues, il faut mettre au point des procédés de production et de bioraffinage performants. Un travail en ingénierie doit mener à proposer un ensemble de ruptures technologiques nécessaires pour exploiter, dans ces procédés, le potentiel supérieur qu'on les microalgues par rapport aux plantes supérieures, afin d'augmenter les rendements (théoriquement jusqu'à deux ordres de grandeurs), diminuer les coûts de production (au moins de deux ordres de grandeurs par rapport aux coûts actuels) et d'améliorer le bilan énergétique. Pour cela de nombreux paramètres sont à considérer, mais la réaction de photosynthèse est au cœur de tout procédé de production de microalgues.

La photosynthèse naturelle est le moyen par lequel les plantes, les algues et le phytoplancton produisent de la biomasse grâce à l'énergie lumineuse. La photosynthèse convertit l'énergie solaire en énergie potentielle chimique contenue dans ses molécules organiques stables, et injecte ainsi au pied des chaînes alimentaires toute l'énergie nécessaire à l'ensemble des espèces vivantes. Pour pouvoir réaliser cette réaction les organismes photosynthétiques ont besoin de minéraux (nitrates, sulfates, phosphates, principalement), d'eau et bien sûr de lumière. Dans un procédé de production de microalgues il faut donc faire en sorte de leur apporter ces trois éléments le plus efficacement possible, et de maintenir des conditions de culture (pH et température) optimales. Les apports de matière (eau et nutriments) et la régulation des paramètres physico chimiques sont des problèmes sur lesquels la communauté du génie des procédés apporte une expertise considérable, en termes de méthodes de mesures, de modélisation et de retour d'expérience. La mise au point de procédés de production de microalgues peut, et a tout intérêt à s'appuyer entièrement sur ce savoir-faire. L'apport de lumière en revanche, relève quant à lui du transfert radiatif, classiquement absent des travaux du génie des procédés. Les photoprocédés, qui mettent en œuvre des photoréactions (parmi lesquelles la photosynthèse), sont donc à l'interface entre le génie des procédés et l'énergétique.

La présente thèse a été menée au sein de l'équipe « génie des systèmes photoréactifs » de l'axe GePEB de l'Institut Pascal, qui travaille depuis plus de 20 ans sur la photosynthèse et les procédés associés. L'approche développée repose sur la construction de modèles de connaissance des photobioréacteurs, capables d'en prédire les performances quelles que soient leur géométrie, les conditions d'éclairement, ou les microalgues cultivées. Ces modèles sont alimentés par des investigations expérimentales sur des réacteurs d'étude (principalement toriques et cylindriques), à l'échelle de la paillasse, conçus pour faciliter l'analyse des phénomènes physiques et biologiques mis en jeu. Leur développement implique aussi un réseau de collaborations, notamment au sein de la fédération CNRS FédÉSol, avec des physiciens théoriciens et des spécialistes de différents photoprocédés. Ces modèles de connaissance permettent de dégager des stratégies de conception et de conduite du procédé, qui sont utilisées pour développer et réaliser des démonstrateurs performants, à l'échelle pilote. L'étude des performances de ces démonstrateurs a pour but d'une part de valider les concepts d'optimisation déduits des modèles et d'autre part de tester la capacité de ces modèles à prédire le fonctionnement de réacteurs très différents des réacteurs d'étude utilisés lors des phases de validation préliminaire. C'est cet échange permanent entre étude expérimentale, modélisation et développement de procédé qui a animé la présente thèse.

Les travaux de l'équipe « génie des systèmes photoréactifs » ont longtemps été supportés par des collaborations avec l'Agence Spatiale Européenne (ESA), qui souhaite, à terme, utiliser des microalgues dans un système de support vie (recyclage complet des flux matière d'un véhicule spatial). Plus récemment, dans le cadre du défi 3 (Procédés de production d'énergie pour la mobilité) du LabEx IMobS³ (Innovative Mobility: Smart and Sustainable Solutions), la problématique du développement de procédés de production industriels de microalgues a émergé comme une nouvelle application des compétences de l'équipe de recherche. Dans cette optique, une rupture technologique est proposée, en passant des bassins ouverts actuels à des photobioréacteurs fermés à éclairage interne. En effet, dans un volume fermé il est plus facile de contrôler et d'optimiser les apports de matières, de limiter les risques de contamination et de mieux contrôler l'évaporation. L'éclairage interne permet quant à lui de contrôler et d'optimiser le transfert de rayonnement et facilite l'extrapolation à grande échelle.

La présente thèse a comme objet d'étude central un photobioréacteur pilote de 24 litres utiles à agitation pneumatique dans lequel la lumière est apportée dans le volume réactionnel par 1000 fibres optiques à diffusion latérale (FODL). Il s'agit du plus gros photobioréacteur réalisé à ce jour à l'institut Pascal. Sa conception repose sur le principe innovant de Dilution Contrôlée du Flux en Volume (DiCoFluV) dont l'objectif est d'atteindre l'efficacité maximale de la photosynthèse. Concernant le développement du réacteur, l'objectif des présents travaux était de le rendre fonctionnel, de le caractériser en termes d'hydrodynamique et de transfert radiatif, et enfin de mesurer ses performances : sa productivité en biomasse et son efficacité. Des cultures continues de la cyanobactérie *Arthrospira platensis* en lumière artificielle y ont été menées, elles sont un prérequis incontournable à l'étude de son futur fonctionnement en lumière solaire. *Arthrospira platensis* a été choisie dans ces travaux comme microorganisme modèle, du fait de l'expérience, des nombreuses données métaboliques, et des modèles disponibles à l'Institut Pascal. Parallèlement au développement du réacteur, mais en constant échange avec celui-ci, un second objectif est l'amélioration des modèles de connaissance existants qui permettent de déterminer, par le calcul, et de manière totalement prédictive, les performances du photobioréacteur. L'adéquation entre mesures expérimentales et estimations prédictives est un objectif de taille, mais traduit, le cas échéant, une compréhension extrêmement fine de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans le photobioréacteur.

Le transfert de rayonnement et son couplage avec la réaction de photosynthèse sont au cœur des travaux théoriques et pratiques présentés dans ce manuscrit. Le pilotage des performances d'un photoréacteur par le transfert de rayonnement fait d'ailleurs consensus au sein de la communauté des photoprocédés. Les travaux précédents de l'équipe portant sur le transfert de

rayonnement dans les photoprocédés (résumés dans l'Habilitation à Diriger les Recherches de Jean-François Cornet (2007)) ont permis de dégager les principes avancés de conception et de conduite de procédés sur lesquels reposent le dimensionnement du démonstrateur étudié. Le premier chapitre de cette thèse propose une présentation de ces principes et des notions de transfert radiatif indispensables à leur compréhension. Cette présentation traduit la vision du transfert radiatif dans les photobioréacteurs d'une personne issue d'une formation académique en génie des procédés classique, formée au transfert radiatif au sein de l'équipe de recherche.

Le deuxième chapitre sera centré sur la conception et le fonctionnement du démonstrateur, ainsi que sur le travail de développement réalisé pendant cette thèse. Des améliorations et des modifications technologiques concernant l'automatisation et la sécurité du réacteur ont été apportées, dans l'objectif de rendre le démonstrateur assez fiable et autonome pour réaliser des cultures de plusieurs mois consécutifs. Du fait de l'originalité de la géométrie du photobioréacteur, les méthodes de suivi et de conduite du procédé utilisées ont parfois dû être adaptées ou modifiées.

Le chapitre 3 présente une chaîne méthodologique de modélisation héritée du savoir-faire de l'Institut Pascal dont l'objectif est de pouvoir estimer de façon prédictive les performances d'un photobioréacteur quels que soient sa géométrie, le microorganisme qui y est cultivé et le flux lumineux qui l'éclaire. Cette chaîne méthodologique inclut différentes briques de modèles de connaissance et permet de décrire les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans un photobioréacteur depuis l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle du procédé. Contrairement aux réacteurs d'étude toriques ou cylindriques utilisés au laboratoire pour simplifier la résolution de l'équation de transfert radiatif, le démonstrateur étudié, conçu pour être performant, présente une géométrie complexe. Cette géométrie optimisée soulève à la fois des difficultés expérimentales et de mise en œuvre numérique du modèle de photobioréacteur, notamment lors de la résolution de l'équation de transfert radiatif et du couplage cinétique avec la photosynthèse. Nous avons fait le choix d'une résolution de nos modèles par la méthode de Monte Carlo, qui est particulièrement adaptée à leur résolution en géométrie complexe. Pour cela, la présente thèse met à profit un ensemble d'avancées méthodologiques récentes dans le domaine, développé dans la thèse de doctorat de Jérémie Dauchet (2012), notamment pour le calcul prédictif des propriétés radiatives et la résolution du couplage non linéaire entre transfert de rayonnement et cinétique de photosynthèse. Une exploration du potentiel de ces outils a été menée, en totale cohérence avec la démarche d'ingénierie de développement de photobioréacteurs, puisque nous avons développé une méthode qui permet d'effectuer les calculs de performance directement dans une géométrie de réacteur créée par CAO (conception

assistée par ordinateur). Ce chapitre central décrit la démarche de modélisation suivie et positionne les différents aspects du modèle traités dans la suite du manuscrit. Il se termine par une liste des difficultés de modélisation identifiées, qui seront progressivement ajoutées au modèle dans les chapitres 4 et 5, afin d'assurer une progression aussi didactique que possible.

Le quatrième chapitre propose une utilisation originale des outils de modélisation du transfert radiatif présentés au chapitre précédent, afin de caractériser le flux incident au milieu réactionnel dans le réacteur. En effet le flux incident au milieu de culture est un paramètre déterminant pour décrire le fonctionnement du réacteur. Une méthode d'actinométrie préexistante a été améliorée, validée et utilisée pour la première fois en géométrie complexe afin de quantifier la densité de flux surfacique émise par les lampes à décharge qui éclairent la culture de microalgues à travers les FODL.

Le dernier chapitre présente et discute les résultats expérimentaux obtenus au cours d'une année de cultures ininterrompue d'*Arthrospira platensis*. Au vu des résultats obtenus, d'autres expériences complémentaires, nécessaires pour la modélisation, ont été réalisées. Ces travaux, animés par la confrontation entre résultats expérimentaux et théoriques, nous ont amené à proposer plusieurs améliorations de la chaîne méthodologique de modélisation des photobioréacteurs. Dans une première partie, une analyse des propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis* est menée. Elle permet d'obtenir des propriétés radiatives qui sont nécessaires, avec la géométrie du réacteur et les conditions aux limites (parmi lesquelles la densité de flux incidente, déterminée par actinométrie) pour décrire le transfert radiatif dans une suspension de microalgues. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des paramètres de la loi de couplage entre transfert radiatif et vitesse de production de la biomasse. Dans une troisième et dernière partie, nous proposerons une méthode de calcul originale qui permet d'estimer la productivité annuelle du réacteur en situation solaire en fonction de son site d'implantation, en tenant compte des données d'ensoleillement.

Chapitre I

Contexte et positionnement du problème

I.1 Microalgues : utilisations et modes de production

I.1.1 Utilisations actuelles et potentielles

La majorité des microalgues produites actuellement sont commercialisées sous forme de biomasse brute séchée. Du fait de sa forte teneur en vitamines, minéraux et acides gras essentiels notamment, la biomasse issue de microalgues (en particulier *Arthrospira platensis* et *Chlorella vulgaris*) est commercialisée en tant que complément alimentaire, sous forme de gélules, de poudre ou de cachets mais également en tant qu'additif dans des pâtes ou des biscuits. On trouve également des microalgues dans certains aliments destinés aux animaux domestiques ou d'élevage. De nombreux produits cosmétiques (des soins de la peau notamment) incluent également dans leur composition des extraits de microalgues. La biomasse est donc surtout utilisée brute, en tant qu'aliment. Cependant elle renferme une grande variété de molécules (nous avons déjà évoqué les vitamines et les acides gras) dont certaines à très haute valeur ajoutée une fois extraites et purifiées (Posten and Walter, 2012). Pour certains de ces produits les microalgues sont le seul moyen de production industriel, pour d'autres elles permettent d'atteindre une pureté supérieure. On peut citer les acides gras polyinsaturés, et en particulier des acides gras essentiels (par exemple oméga-3 et oméga-6). Ces acides gras essentiels sont actuellement apportés dans l'alimentation humaine majoritairement par le poisson ou ses dérivés. La production de ces acides par des microalgues permet d'obtenir des produits plus stables et plus purs indépendamment de l'évolution des réserves de poissons sauvages (qui sont en diminution). On peut également citer les pigments utilisés dans l'industrie cosmétique et agroalimentaire, notamment la phycocyanine (pigment bleu) extraite de la

microalgue *Arthrospira platensis*, utilisée comme colorant naturel dans des confiseries, des sodas ou des sorbets. L'astaxanthine est aussi un pigment (rouge), extrait de la microalgue *Haematococcus pluvialis*, il est surtout utilisé pour colorer la chair des saumons d'élevage. Les polysaccharides comme les alginates (E401-E405), l'agar (E406) ou le carraghénane (E407) sont utilisés en tant qu'agents de texture dans l'industrie agroalimentaire. Actuellement faite à partir de macroalgues, la production de polysaccharides à partir de microalgues permettrait notamment un meilleur contrôle des effluents du procédé de production. De nombreux travaux de recherche portent sur l'identification de nouvelles souches de microalgues, de molécules d'intérêt qu'elles contiennent et sur les procédés d'extraction associés, afin de valoriser la grande diversité qu'offrent les microalgues.

Nous avons évoqué l'utilisation des microalgues comme complément alimentaire pour l'alimentation humaine et animale. L'alimentation animale, en particulier pour l'aquaculture, est justement l'un des domaines d'application des microalgues qui connaît une croissance forte et continue depuis plusieurs décennies. La diminution des ressources en poissons sauvages, qui sont actuellement la base de l'alimentation des poissons d'élevage, provoque la hausse des prix des aliments ce qui pousse les producteurs d'aliment à se tourner vers les microalgues, pour leurs qualités nutritionnelles. Ce changement d'alimentation est limité par la capacité de production encore trop restreinte et donc les prix de la biomasse trop hauts. Cette application pourrait être une de celles qui créeront suffisamment de demande pour encourager les producteurs de microalgues à améliorer leurs technologies afin de diminuer leurs coûts de production (actuellement compris entre 50 et 150 US\$/kg en moyenne, et jusqu'à 1500 US\$/kg, selon les souches cultivées), et donc de la biomasse jusqu'à celui des farines de poisson sauvage : 1 US\$/kg. Dans le cas où le prix de la biomasse baisserait jusqu'à ce prix, de nombreuses autres applications deviendraient économiquement intéressantes. En premier lieu la production d'intermédiaires de synthèse chimique, ou molécules plateformes, comme l'éthanol, le 1,3-propanediol ou l'isobutène. À l'heure actuelle tous les précurseurs chimiques utilisés (méthanol, éthylène ou butane par exemple) sont issus de dérivés du pétrole. Ils servent par exemple à la synthèse de principes actifs dans l'industrie pharmaceutique ou à la production de plastiques. Les microalgues pourraient donc constituer une source renouvelable de ces indispensables précurseurs chimiques. La baisse des prix de la biomasse brute ouvrirait également des perspectives dans le secteur des énergies renouvelables. La production de biodiesel à partir des lipides des microalgues ou de bio-éthanol directement par les microalgues permet d'obtenir des biocarburants liquides dits **de troisième génération** très proches des produits de raffinage pétrolier utilisés dans les moteurs actuels (diesel, jetfuel). La production de

bio-gaz par fermentation permet d'obtenir du méthane, et la possibilité de produire du bio-hydrogène est explorée. Toutes ces options sont envisageables pour produire des vecteurs énergétiques à partir de microalgues. Les biocarburants de troisième génération génèrent un engouement particulier depuis plusieurs années car les rendements en lipides des microalgues sont supérieurs à ceux des plantes utilisées pour les biocarburants de première génération (colza, soja, palmier à huile par exemple). La production de microalgues émet également moins de gaz à effet de serre et elle est plus économe en eau et en engrais. Les microalgues ont aussi l'avantage de ne pas entrer en concurrence avec les cultures alimentaires puisque leur culture ne nécessite pas de sols arables. Néanmoins, pour pouvoir faire de la production massive de biocarburants le coût de production de la biomasse doit passer en dessous du seuil de 1 US\$/kg (Norsker et al., 2011). Pour cela les modes de production actuels doivent être améliorés.

I.1.2 Modes de production actuels

La production industrielle de microalgues actuelle se fait dans l'immense majorité des cas dans des bassins ouverts agités par une roue à aube appelés « raceways » (Posten and Walter, 2012). Les rendements à l'hectare de ce type de technologie se rapprochent de ceux de l'agriculture conventionnelle (environ 10 tonnes de masse sèche par hectare et par an, dans les meilleures conditions). Les raceways sont des photobioréacteurs ouverts très basiques qui ont l'avantage d'avoir des coûts de fabrication faibles, mais dans lesquels la maîtrise du milieu de culture est bien moins précise que dans un réacteur fermé. En effet les apports en lumière, CO₂ et minéraux, qui sont les trois éléments clés nécessaires à la croissance des microalgues, doivent être optimisés pour augmenter les performances du procédé. Les bassins ouverts sont également plus sujets à des contaminations extérieures que des réacteurs fermés et ne permettent pas de contrôler l'évaporation¹. Si les raceways sont tout indiqués pour assurer une production extensive qui satisfait les besoins actuels de molécules à haute valeur ajoutée (voir section précédente), le gain de productivité nécessaire pour assurer les besoins futurs et faire baisser les coûts de production passe, à notre sens, par l'utilisation de réacteurs fermés et optimisés.

À travers cette brève description du paysage des principaux modes de production et utilisations des microalgues on constate que la production actuelle satisfait une demande de faibles volumes en produits à haute valeur ajoutée. Les moyens de production correspondants à ce type de marché ne sont donc pas optimisés en terme de productivité : tant que les produits sont vendus à des prix élevés, il n'y a pas de nécessité d'augmenter les rendements ni de diminuer les

¹ En bassin ouvert l'évaporation participe cependant à la régulation de la température du milieu de culture.

coûts de production. Ces filières de production seront pourtant amenées à se transformer avec, par exemple, la demande croissante des fournisseurs d'aliment d'aquaculture et à plus long terme la raréfaction des ressources fossiles.

L'amélioration des procédés de production passe par la mise au point de nouvelles technologies de réacteurs. Afin de pouvoir comparer les différentes technologies entre elles il est nécessaire de définir des critères d'optimisation, qui donnent une information sur les performances de différents procédés.

I.2 Grandeurs d'intérêt pour l'optimisation de photobioréacteurs

I.2.1 Efficacité thermodynamique

Un photobioréacteur est un moyen de convertir l'énergie solaire, comme le font l'agriculture, les technologies photovoltaïque ou le solaire thermique. La différence entre ces technologies est la nature de l'énergie produite : l'énergie peut être produite sous forme de chaleur, d'électricité ou encore d'énergie potentielle chimique stockée dans des molécules organiques stables dans le cas de production de biomasse. Ces technologies diffèrent par la nature de l'énergie produite, mais également par le type de surface nécessaire pour chacune d'entre elles. En effet si on peut placer des panneaux photovoltaïques sur les toits ou dans des zones arides, l'agriculture nécessite des terres arables. Quant aux photobioréacteurs ils ont besoin principalement d'eau (non nécessairement potable) pour fonctionner. La nature des surfaces occupées et l'environnement nécessaire à l'implantation sont donc très différents d'une technologie à l'autre.

En revanche **l'efficacité thermodynamique** permet de comparer d'un point de vue énergétique les différentes technologies de conversion de l'énergie solaire. On peut la définir comme le rapport de la puissance produite $P_{produite}$ et de la somme de la puissance radiative reçue et de l'énergie dépensée pour faire fonctionner le procédé :

$$\eta_{thermo} = \frac{P_{produite}}{P_{radiative} + P_{consommée}} \quad (I.1)$$

L'efficacité thermodynamique ainsi définie est le rapport des flux énergétiques sortants et entrants du procédé. Cette définition permet une approche dite « boîte noire » du procédé.

$P_{produite}$ s'exprime directement en watts électriques ou thermiques respectivement dans le cas du photovoltaïque et du solaire thermique ; dans le cas de la biomasse on utilisera la puissance potentielle chimique produite qui est le produit de la productivité massique (en $\text{kg}\cdot\text{jour}^{-1}$ par

exemple) et de l'enthalpie libre standard massique de la biomasse (en J.kg^{-1}) qui est l'énergie potentielle chimique contenue dans un kilogramme de biomasse sèche. Dans le cas d'un procédé solaire hybride (qui produit simultanément biomasse et électricité par exemple, voir 1.3.3), $P_{produite}$ est la somme de toutes les puissances (les puissances chimique et électrique par exemple).

$P_{radiative}$ est la puissance reçue sous forme de rayonnement solaire. La ressource solaire disponible varie énormément d'un endroit à l'autre (600 W.m^{-2} à Dongola au Soudan et 230 W.m^{-2} à Clermont Ferrand en moyenne). En ramenant la puissance produite à la puissance disponible, l'efficacité thermodynamique permet donc de comparer différents procédés solaires, indépendamment de la technologie utilisée, pour différents sites d'implantations. Si la ressource solaire est inégale selon la localisation, on peut néanmoins considérer que la répartition de la puissance totale sur les domaines de longueurs d'onde reste identique partout : environ 48% de l'énergie dans le domaine infrarouge, 43% dans le domaine visible et 9% dans le domaine ultra-violet. Toutes les technologies solaires n'utilisent pas la totalité des longueurs d'ondes du spectre solaire. Par exemple les microalgues, et les organismes photosynthétiques en général, n'utilisent que les longueurs d'ondes qui appartiennent au PAR (Photosynthetically Active Radiations) qui sont les longueurs d'ondes assez énergétiques pour participer à la photosynthèse (entre 400 et 700 nm). Le PAR ne couvre qu'environ 40% du spectre solaire, ce qui signifie qu'un photobioréacteur utilise moins de la moitié du rayonnement solaire. Si il est pertinent de considérer $P_{radiative} = P_{PAR}$ pour comparer deux technologies de photobioréacteurs entre elles (qui n'utilisent toutes les deux que les longueurs d'onde du PAR), lorsque l'on compare un photobioréacteur à une autre technologie solaire, il faut prendre en compte l'ensemble des longueurs d'ondes pour le calcul de l'efficacité thermodynamique : $P_{radiative} = P_{solaire}$. Ainsi, puisqu'un photobioréacteur n'utilise qu'environ la moitié du spectre solaire, son efficacité est divisée par deux en comparaison avec un calcul dans lequel on considère que $P_{radiative} = P_{PAR}$.

$P_{consommée}$ regroupe toutes les dépenses énergétiques nécessaires au fonctionnement du procédé. Dans le cas d'un panneau photovoltaïque la puissance consommée est proche de zéro, alors que dans le cas d'un photobioréacteur elle regroupe par exemple l'énergie nécessaire à l'agitation, à la régulation de température mais aussi l'énergie apportée sous forme d'énergie potentielle chimique *via* les minéraux consommés par la réaction de photosynthèse¹. Dans le cas de l'agriculture, $P_{consommée}$ inclut les dépenses énergétiques liées au travail de la terre, à l'épandage des engrais et à la récolte notamment.

¹ Dans les faits, ces minéraux sont des molécules qui ont une très faible énergie libre, qui sera négligeable devant les puissances nécessaires à l'agitation ou devant $P_{radiative}$.

D'autres définitions, légèrement différentes, de l'efficacité thermodynamique, existent, notamment la suivante :

$$\eta_{thermo} = \frac{P_{produite} - P_{consommée}}{P_{radiative}} \quad (1.2)$$

Il n'est pas question ici d'argumenter sur les avantages et inconvénients des différentes expressions proposées, mais de défendre l'importance, à notre sens, d'une approche dite « boîte noire » du procédé. On considère ainsi tous les flux énergétiques qui entrent ou sortent du procédé. Cela permet, notamment lors du développement de nouveaux procédés, de garder une vision d'ensemble, sans occulter des dépenses énergétiques qui peuvent compenser, voire dépasser la puissance produite.

Dans le présent travail de thèse $P_{consommée}$ ne sera pas prise en compte. Si la démarche de développement de photobioréacteurs solaires présentée dans ce chapitre a guidé la conception du démonstrateur étudié, nous présentons ici une étude préliminaire, pour laquelle la considération de la puissance consommée n'est pas pertinente, ne serait-ce que parce que le démonstrateur fonctionne pour l'instant en lumière artificielle. Dans le reste de ce manuscrit nous considérerons donc que $P_{consommée} = 0$. Ainsi quelle que soit la définition de η_{thermo} , dans notre cas elle sera égale au rapport de $P_{produite}$ par $P_{radiative}$, qui sera la puissance lumineuse fournie par les lampes.

I.2.2 Productivité surfacique et variabilité temporelle de la ressource solaire

L'efficacité thermodynamique définie au paragraphe précédent permet de déterminer la **productivité énergétique surfacique** d'un procédé solaire. À tout instant la productivité surfacique instantanée est le produit de l'efficacité énergétique et du flux solaire $q_{solaire}$:

$$\mathcal{S} = \eta_{thermo} q_{solaire} \quad (1.3)$$

Elle s'exprime en watt par mètre carré, c'est la production nette d'énergie du procédé.

Au cours d'une journée le flux solaire varie selon la position du soleil et la météo. La productivité varie donc au cours de la journée. Pour obtenir la productivité surfacique moyenne entre deux instants t_1 et t_2 on l'intègre de la manière suivante :

$$\mathcal{S}_{t_1 \rightarrow t_2} = \int_{t_1}^{t_2} \eta_{thermo} q_{solaire} \frac{dt}{(t_2 - t_1)} \quad (1.4)$$

Dans le cas de la technologie photovoltaïque, par exemple, l'efficacité thermodynamique peut être considérée quasi-indépendante du flux¹, on peut donc calculer la productivité moyenne annuelle du procédé en multipliant simplement l'efficacité thermodynamique par le flux solaire moyen entre t_1 et t_2 :

$$S_{t_1 \rightarrow t_2} = \eta_{thermo} \int_{t_1}^{t_2} q_{solaire}(t) \frac{dt}{(t_2 - t_1)} \quad (1.5)$$

La moyenne du flux solaire entre t_1 et t_2 suffit pour calculer la productivité surfacique, et donc pour dimensionner une installation.

Dans le cas des photobioréacteurs, l'efficacité thermodynamique dépend non linéairement du flux incident, on ne peut donc pas sortir l'efficacité thermodynamique de l'intégrale :

$$S_{t_1 \rightarrow t_2} = \int_{t_1}^{t_2} \eta_{thermo}(q_{solaire}(t)) q_{solaire}(t) \frac{dt}{(t_2 - t_1)} \quad (1.6)$$

Un flux moyen annuel n'est pas suffisant pour prédire la productivité surfacique du procédé sur l'année. Le flux solaire moyen sur une période ne peut pas être directement converti en productivité du fait de cette non linéarité. Nous verrons que cette dépendance non linéaire de l'efficacité thermodynamique vis-à-vis du flux de photons incident provient de la cinétique de la photosynthèse dans le volume de réaction (voir I.4.1), elle sera régulièrement évoquée tout au long de cet écrit, puisqu'elle posera à plusieurs reprises des problèmes conceptuels (voir chapitre 3) et de mise en œuvre des calculs (voir chapitre 5).

Concernant le choix de la période d'intégration, c'est-à-dire le choix de t_1 et de t_2 , le plus pertinent est de choisir t_1 et t_2 distants d'une année, afin de prendre en compte les variations du flux au cours de la journée, les heures de production négative (lorsque la biomasse respire et consomme ses réserves) correspondant à la nuit, ainsi que les variations de flux saisonnières. En intégrant ainsi les variations de flux sur une année on estime au mieux la productivité surfacique annuelle². Dans le cas où l'efficacité ne dépend pas du flux, la productivité annuelle est calculée

¹ En revanche le flux reçu par le panneau dépend fortement de la position des panneaux (horizontale, verticale, inclinée) ou de la présence (ou non) d'un système de suivi du soleil. L'efficacité du panneau, elle, peut changer en fonction d'autres paramètres, on sait par exemple que le rendement des panneaux photovoltaïques chute fortement avec la température du panneau.

² Il est important de connaître la base de temps sur laquelle a été calculée une productivité surfacique annoncée, car certaines productivités annuelles annoncées sont en fait des extrapolations de résultats obtenus sur les mois les plus ensoleillés, ou pire, sur quelques heures particulièrement ensoleillées. Dans ce cas les variations d'ensoleillement annuelles ne sont pas prises en compte, la productivité surfacique annuelle est donc fortement surévaluée.

simplement grâce à la valeur du flux moyen annuel (voir équation I.5). En revanche dès que l'efficacité dépend du flux, une information beaucoup plus complète est nécessaire : la distribution des flux pendant l'année (voir équation I.6).

Si \mathcal{S} , qui est une grandeur énergétique, est utile pour pouvoir comparer différentes technologies solaires, dans le cadre des photobioréacteurs la **productivité surfacique massique** $\langle s_X \rangle$, qui s'exprime en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, est plutôt utilisée, sachant que les deux grandeurs sont liées par l'enthalpie libre standard massique de la biomasse Δg_X^0 :

$$\langle s_X \rangle = \frac{\mathcal{S}}{\Delta g_X^0} \quad (I.7)$$

Δg_X^0 dépend de la composition de la biomasse X produite (Roels, 1983).

La productivité surfacique (énergétique ou massique) est la grandeur que l'on va chercher à maximiser dans le cadre de l'optimisation de photobioréacteurs. En effet la productivité surfacique permet de déterminer la surface nécessaire pour assurer une production donnée. Si actuellement il est tout à fait légitime que la question d'optimiser les procédés de production de microalgues ne se pose pas (voir I.1) dans le cas où les microalgues sont amenées à être utilisées pour des usages de masse (voir également I.1) la question des surfaces utilisées deviendra cruciale. En effet, Chisti (2013) a par exemple estimé qu'avec les technologies actuelles de production (bassins ouverts) et de bioraffinage, il faudrait que les États-Unis dédient une surface équivalente à 18% de leurs terres arables à la culture de microalgues pour satisfaire leur consommation d'essence, diesel et kérosène. L'augmentation des productivités surfaciques des procédés de production permettrait de réduire les surfaces occupées, rendant ainsi plus crédible l'utilisation des microalgues. D'autant plus que, comme on l'a déjà mentionné, l'implantation de photobioréacteurs ne nécessite pas de terres arables. Leur culture ne rentre donc pas en compétition avec les cultures alimentaires.

L'approche de conception de photobioréacteurs présentée ici accorde à l'efficacité thermodynamique et à la productivité surfacique une place primordiale. Cette approche, basée sur l'énergétique, n'est pas celle pratiquée par tous les concepteurs de photobioréacteurs. Une partie de cette communauté adopte plutôt une approche qui ressemble à celle de la communauté du génie des procédés et des bioprocédés, basée sur la productivité volumique des photobioréacteurs.

I.2.3 Productivité volumique

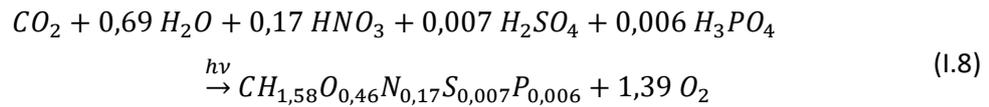
Pour la mise au point d'un procédé, la communauté du génie des procédés donne à la notion de **productivité volumique** une place capitale. Cette productivité s'exprime en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, c'est la productivité du procédé ramenée au volume réactionnel. Plus elle est élevée, plus le volume du réacteur nécessaire pour assurer une production donnée sera faible. Assurer une forte productivité volumique dans les procédés a des avantages multiples : le procédé est plus compact, réduisant ainsi les surfaces occupées et l'investissement nécessaire ; le volume manipulé est plus faible, ce qui réduit les coûts d'agitation, la consommation d'utilités et rend le procédé plus sûr ; les concentrations sont plus élevées (à productivité nette constante), ce qui limite les coûts de séparation. Un procédé avec une forte productivité volumique sera donc moins onéreux à l'investissement et pendant son fonctionnement et donc plus rentable. En génie des procédés classique (chimie, pétrochimie, fermentation, etc.) la productivité volumique est donc un critère d'optimisation primordial, puisqu'elle dimensionne le procédé.

Dans le cas des procédés solaires en général, c'est bien la productivité surfacique (ou l'efficacité thermodynamique) qui dimensionne l'installation en termes de production et d'investissement. Cependant augmenter la productivité volumique dans un photobioréacteur a les mêmes avantages que pour les procédés classiques, cela permet donc également de diminuer la puissance consommée ($P_{\text{consommée}}$ dans l'équation III.4) et donc d'augmenter son efficacité thermodynamique. Dans le présent travail de thèse, notre approche consiste à optimiser conjointement les productivités volumiques et surfaciques, ainsi que l'efficacité thermodynamique. Nous verrons cependant que dans le cas des photobioréacteurs, l'augmentation de la productivité volumique entre en conflit avec d'autres leviers d'optimisation (voir I.6.6).

I.3 Principaux axes d'optimisation des photobioréacteurs

I.3.1 Positionnement des problèmes de transfert

Dans un procédé de production de microalgues (photobioréacteur fermé ou raceway) on met en œuvre la réaction de photosynthèse naturelle. Pour optimiser un photobioréacteur il faut donc optimiser cette réaction. La photosynthèse convertit des nutriments, une source de carbone minéral et de l'eau en biomasse grâce à l'énergie apportée par le rayonnement. Dans le cas d'*Arthrospira platensis*, et pour des densités de flux lumineux intermédiaires, on peut résumer cette réaction par l'équation stœchiométrique :



Il faut donc assurer aux microorganismes d'une part un accès aux réactifs non limitant (nutriments, carbone et lumière) et d'autre part des conditions de culture optimales (température et pH notamment). Si on peut homogénéiser les concentrations en réactifs dans le volume du réacteur, la quantité de lumière disponible en tout point du volume est hétérogène : on ne peut pas « mélanger » les photons. En d'autres termes, si l'apport des nutriments et du carbone minéral aux microorganismes est un problème de **transfert de matière**, l'apport de photons relève quant à lui du **transfert radiatif**. L'optimisation de photobioréacteurs consiste donc à apporter des solutions à ces problèmes de transfert.

I.3.2 Transfert de matière et de chaleur

Le transfert de matière dans un milieu liquide et la régulation de la température et du pH sont des problèmes maîtrisés par la communauté du génie des procédés. Nous verrons au chapitre 2 que ces aspects affectent énormément la conception d'un photobioréacteur, et qu'il est nécessaire de consacrer du temps à s'assurer que le transfert de matière et les régulations ne sont pas limitants pour la photosynthèse. Dans le même temps, ces problèmes sont traités depuis longtemps par le génie des procédés, nous disposons donc de techniques de mesures, de modèles de compréhension avancés des phénomènes de transfert de matière et de chaleur, et surtout d'un retour d'expérience très important. Ainsi, si ces problèmes ne sont pas triviaux, nous pouvons considérer que nous disposons de connaissances suffisantes pour s'assurer qu'ils ne limitent pas les performances d'un photobioréacteur fermé.

I.3.3 Transfert de rayonnement

Le transfert de rayonnement est limitant dans un photobioréacteur (Cornet and Dussap, 2009; Cornet, 2007). Pour pouvoir optimiser un photobioréacteur il faut donc s'intéresser particulièrement au devenir des photons qui entrent dans le photobioréacteur.

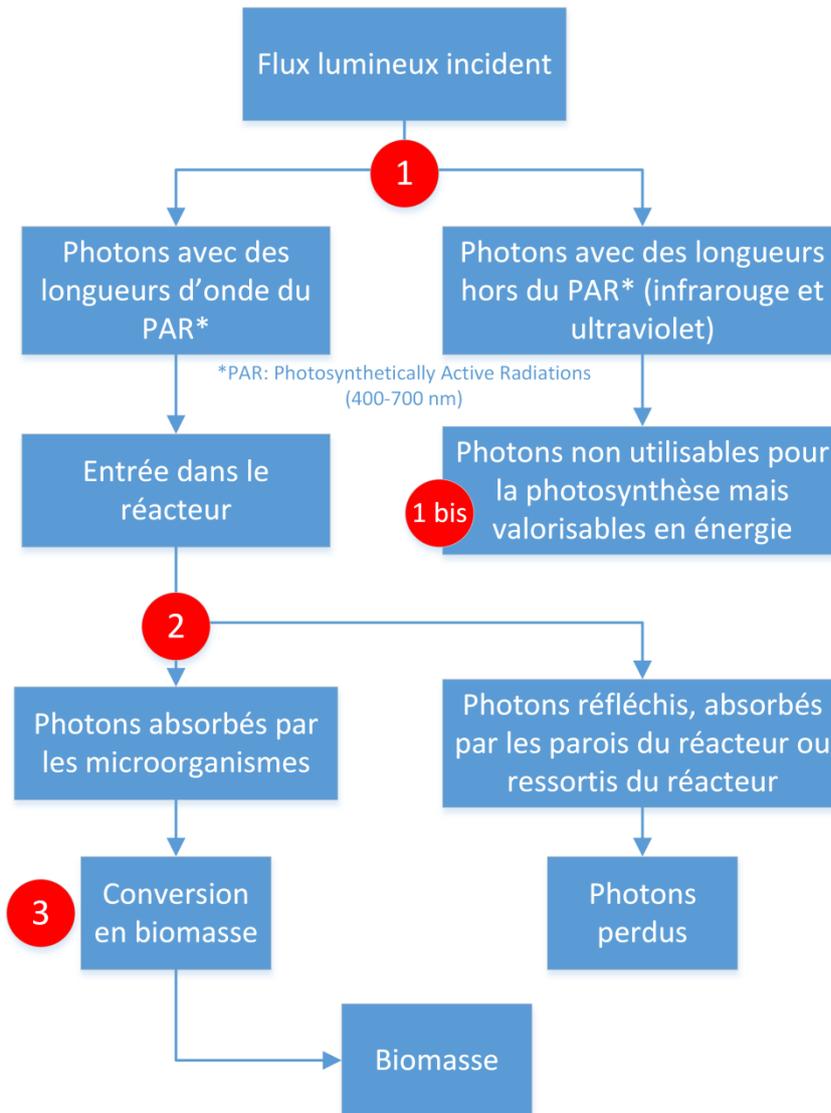


Figure 1 : Utilisation des photons dans un photobioréacteur. Les disques rouges numérotés correspondent aux quatre axes d'amélioration pour assurer une conversion maximale de l'énergie solaire en biomasse (voir texte).

Le flux lumineux qui pénètre dans un photobioréacteur se divise en deux catégories (voir figure 1), les longueurs d'ondes qui sont utilisées pour la photosynthèse (le PAR) et celles qui ne le sont pas. Le PAR s'étend de 400 à 700 nanomètres et représente environ 40% du spectre solaire en terme d'énergie. Les longueurs d'onde hors du PAR, donc non utilisées, sont en grande majorité dans l'infrarouge. Si ces photons ne sont pas utilisés par les microorganismes, ils apportent néanmoins une quantité d'énergie thermique importante au milieu de culture, et perturbent la régulation thermique (la température dans un photobioréacteur doit être maintenue entre 20 et 40°C selon la souche cultivée). L'énergie apportée par le rayonnement infrarouge doit être extraite du réacteur, ce qui constitue une dépense d'énergie importante.

Parmi les photons qui pénètrent dans le photobioréacteur, tous ne sont pas absorbés par les microorganismes : certains sont réfléchis avant de pénétrer dans la suspension de microorganismes, d'autres sont absorbés par les parois et dissipés sous forme de rayonnement thermique et d'autres enfin ressortent du réacteur sans avoir été absorbés. Ces photons ne participent pas à la photosynthèse car ils ne sont pas absorbés par des microalgues. Seuls ceux qui sont effectivement absorbés entrent dans le processus de production de biomasse.

L'intérêt d'un photobioréacteur est évidemment de convertir un maximum de photons en biomasse, avec un coût énergétique le plus faible possible. Une fois que l'on a fait état de la répartition des photons illustrée sur la figure 1, nous pouvons dégager plusieurs approches pour améliorer un procédé de production de biomasse :

- Figure 1, repère 1 : la séparation des photons hors du PAR. Ces photons (qui appartiennent majoritairement à l'UV et à l'infrarouge) ne participent pas à la photosynthèse, mais apportent de l'énergie au système, provoquant au mieux la montée en température du réacteur et au pire la dégradation des dispositifs optiques. Il faut alors extraire cette énergie thermique, ce qui augmente la puissance consommée par le procédé (ou le coût du procédé si on utilise des dispositifs passifs) ce qui diminue son efficacité (voir I.2.1). La séparation de ces longueurs d'onde par un système optique passif augmente donc l'efficacité énergétique du procédé.
- Figure 1, repère 1 bis : la valorisation des photons qui n'appartiennent pas au PAR. S'il est nécessaire d'empêcher les photons hors du PAR d'entrer dans le réacteur, il est aussi possible de les valoriser, soit sous forme d'énergie thermique, soit sous forme d'énergie électrique (*via* un moteur Stirling ou des cellules thermophotovoltaïques par exemple), éventuellement réutilisée directement pour le fonctionnement du photobioréacteur. La puissance consommée par le procédé global (photobioréacteur et procédé de valorisation du rayonnement hors PAR) est ainsi réduite. Si la puissance électrique générée est directement injectée dans le réseau, la puissance produite par le procédé est alors augmentée. Dans les deux cas cette valorisation augmente significativement l'efficacité énergétique du procédé total (voir I.2.1). La gestion des photons hors du PAR ne sera pas abordée dans cet écrit, mais le démonstrateur présenté au chapitre 2 a été conçu afin de pouvoir séparer à terme le rayonnement du PAR du reste du spectre solaire, et cette thématique fait l'objet de travaux au sein de l'Institut Pascal mais également dans d'autres équipes de recherche (Nakamura et al., 2009). Elle nécessite le développement technologique de dispositifs optiques sophistiqués qui permettent de séparer les photons selon leur longueur d'onde.

- Figure 1, repère 2 : s'assurer qu'un maximum de photons du PAR sont absorbés par les microalgues et non perdus par réflexion, dissipation aux parois ou transmis. Cette approche nécessite de comprendre comment les photons interagissent avec la suspension de microalgues et avec la géométrie du réacteur, elle fait donc appel à des notions de transfert radiatif qui feront l'objet d'une grande partie de ce travail de thèse. Cette approche a un impact de premier ordre sur la conception et en particulier la géométrie des photobioréacteurs. De cette approche vient le concept de champ de rayonnement optimal que l'on détaillera à la section I.6.1.
- Figure 1, repère 3 : améliorer la conversion des photons absorbés en biomasse. Il faut pour cela comprendre les mécanismes internes de conversion des photons absorbés en biomasse. Un modèle de connaissance présenté aux sections I.4 et I.5 nous conduira au concept de dilution du flux en volume (voir section I.6.5) qui nous permettra d'améliorer le rendement de cette conversion.

Ces quatre axes d'optimisation du transfert radiatif contribuent à augmenter l'**efficacité** et donc la **productivité surfacique** du procédé.

La compréhension des phénomènes de transfert radiatif et de leur couplage avec la cinétique de la photosynthèse est fondamentale pour l'optimisation des photobioréacteurs. Un modèle est donc nécessaire pour comprendre comment les photons entrent dans le réacteur, se propagent dans le milieu de culture, sont absorbés par les microalgues et enfin sont convertis en biomasse. Au centre de ce processus se trouve une grandeur physique fondamentale dans le présent manuscrit, appelée **vitesse locale d'absorption des photons** notée \mathcal{A} ou \mathcal{A}_s (voir encart ci-dessous).

Définition de la vitesse locale d'absorption des photons \mathcal{A} : c'est la quantité de photons absorbés par les microorganismes,

- soit par unité de temps et par unité de **volume réactionnel** ($\mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$) on parle alors de vitesse **volumique** locale, notée \mathcal{A} .
- Soit par unité de temps et par unité de **masse de biomasse** ($\mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) on parle alors de vitesse **spécifique** locale, notée \mathcal{A}_s .

Les vitesses volumiques et spécifiques sont liées par la concentration en biomasse C_X :

$$\mathcal{A} = C_X \mathcal{A}_s \quad (I.9)$$

Cette vitesse d'absorption des photons est une grandeur fondamentale pour la compréhension des phénomènes physiques qui ont lieu dans un photobioréacteur et pour le calcul de leurs

performances. En effet nous avons vu (voir figure 1) que seuls les photons effectivement absorbés par les microalgues sont convertis en biomasse.

Cette grandeur joue un rôle de charnière entre le transfert radiatif et mécanismes de photosynthèse. Les calculs de transfert radiatif ont pour but de donner le champ de \mathcal{A} (ou \mathcal{A}_s) (c'est-à-dire les valeurs de \mathcal{A} (ou \mathcal{A}_s) en tout point du volume), et c'est à partir de \mathcal{A} (ou \mathcal{A}_s) que sera calculée la vitesse locale de réaction.

Dans la majeure partie de ce manuscrit, nous manipulerons \mathcal{A} , qui est une grandeur volumique à laquelle la communauté du génie des procédés est plus habituée. En revanche, les relations de couplage entre transfert radiatif et les réactions de photosynthèse et respiration sont définies à l'échelle de la cellule, donc en fonction de \mathcal{A}_s . Le passage d'une grandeur à l'autre se fait facilement grâce à l'équation I.9.

L'irradiance locale, notée G , est une autre grandeur, préférée pour traiter le transfert radiatif notamment dans les domaines du photovoltaïque et du solaire concentré. G est la quantité de photons **disponibles** en un point du volume, alors que \mathcal{A} est la fraction de ces photons qui sont **absorbés**. La relation entre G et \mathcal{A} implique le coefficient linéique d'extinction k_a , qui sera défini plus loin (voir I.5.3) :

$$\mathcal{A} = k_a G \tag{I.10}$$

Le couplage entre le transfert radiatif et la cinétique de la photosynthèse se fait dans le volume de culture. Nous allons calculer des vitesses volumiques locales de réaction, ou productivité **volumique** (unité : $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) notées r . Jusqu'à présent on avait seulement parlé d'efficacité et de productivité **surfactive**, qui sont toujours les grandeurs que l'on cherche à maximiser. Cependant du fait du couplage en volume, il faut déterminer dans un premier temps le champ de vitesse volumique pour ensuite déterminer la productivité surfactive et l'efficacité thermodynamique (voir I.4.4 pour le détail du passage de la productivité volumique à surfactive).

Dans les deux sections qui suivent (I.4 et I.5) seront détaillés tout d'abord le lien entre \mathcal{A}_s et la vitesse volumique locale de production de biomasse, c'est-à-dire les cinétiques des réactions de photosynthèse et de respiration, puis des clés de compréhension pour comprendre comment obtenir le champ de \mathcal{A} en résolvant l'équation de transfert radiatif.

I.4 Les réactions de photosynthèse et de respiration

La photosynthèse et la respiration sont deux moyens dont disposent les microorganismes pour fournir l'énergie nécessaire au fonctionnement de leurs métabolismes internes. Pour fournir cette énergie, trois vecteurs énergétiques intracellulaires sont utilisés : l'ATP (adénosine triphosphate), le NADPH_2 (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate) et le NADH_2 (nicotinamide adenine dinucleotide). Les molécules NADPH_2 et NADH_2 sont également appelées cofacteurs. Ces trois molécules sont des molécules à très fort potentiel chimique qui assurent le transport de l'énergie (sous forme d'énergie potentielle chimique) à l'intérieur des cellules. Les réactions de photosynthèse produisent ATP et NADPH_2 , alors que les réactions de respirations produisent ATP et NADH_2 . Dans le cas de la photosynthèse, la génération de ces vecteurs énergétiques s'accompagne de **production** de biomasse et de dioxygène. Concernant la respiration il faut distinguer la respiration qui a lieu en présence de lumière (chez les eucaryotes et les plantes supérieures notamment) de la respiration qui a lieu chez tous les microorganismes photosynthétiques pendant les phases d'obscurité prolongées (la nuit notamment). La respiration qui a lieu à la lumière **consomme** alors directement le NADPH_2 produit par la photosynthèse, qui est alors converti en NADH_2 . En cas d'obscurité prolongée (la nuit par exemple), la photosynthèse n'a plus lieu, la respiration **consomme** alors les réserves énergétiques de la cellule (glycogène, glucides puis lipides).

Dans cette section sera exposé le modèle qui sera utilisé pour calculer les vitesses de ces deux réactions en fonction de la vitesse d'absorption spécifique locale \mathcal{A}_s . Ce modèle se divise en deux parties : la photosynthèse et la respiration. La partie photosynthèse a été proposée par Cornet (2003, 2002) et validée par de nombreux travaux expérimentaux portants sur des cyanobactéries (Cornet and Dussap, 2009; Cornet, 2007). Il est admis qu'en conditions d'éclairage suffisant, la respiration est négligeable chez les cyanobactéries. Ce modèle de photosynthèse a été complété par l'ajout d'un terme de respiration afin de s'appliquer à des microorganismes eucaryotes, qui en plus de la photosynthèse, respirent à la lumière (Takache et al., 2012). Cette version plus complète a également été validée expérimentalement (Pruvost et al., 2015a, 2015b, 2011). Ce modèle exprime la vitesse locale de production de biomasse r_x en fonction de l'irradiance G . Nous utiliserons une reformulation de ce modèle, qui exprime r_x en fonction de la vitesse spécifique locale d'absorption des photons \mathcal{A}_s , proposée par (Dauchet, 2012) et reprise par Souliès et. al (2016) et Pruvost et. al (2016).

Les relations données ici sont valables à l'échelle de l'élément de volume, en considérant que les transferts de matière sont non limitants.

I.4.1 La photosynthèse

La photosynthèse ne peut se faire sans lumière. La production de biomasse par photosynthèse dépend donc de \mathcal{A}_s . Comme \mathcal{A}_s est une valeur locale, la vitesse de production de biomasse sera également locale. Nous allons ici donner les étapes essentielles de la photosynthèse, schématisées dans la figure 2.

La première étape de conversion des photons en biomasse est l'absorption des photons par les microorganismes. Les photons sont absorbés sur des antennes photosynthétiques constituées de pigments. L'énergie radiative du photon absorbé est transmise aux antennes sous forme d'une **excitation électronique** qui se propage de proche en proche sur les molécules qui constituent les antennes. Cette excitation se propage jusqu'à parvenir à un centre réactionnel. Lorsque l'excitation parvient au centre réactionnel elle crée une séparation de charge, libérant ainsi un électron. Cette première étape du mécanisme est donc la conversion des photons absorbés en électrons. Cette conversion se fait avec un rendement appelé **rendement photochimique primaire** noté ρ . La vitesse de production de séparations de charge locale notée J_{e^-} s'exprime :

$$J_{e^-} = \rho \mathcal{A}_s \quad (I.11)$$

Il faut préciser ici que l'unique condition pour qu'un photon absorbé puisse être converti en séparation de charge est que sa longueur d'onde appartienne au PAR. La définition du PAR est d'ailleurs l'ensemble des longueurs d'onde qui ont la capacité de générer cette séparation de charge. Si on considère deux photons avec des longueurs d'onde $\lambda_1 = 460nm$ (bleu) et $\lambda_2 = 650nm$ (rouge), comme λ_1 et λ_2 appartiennent au PAR, ces deux photons ont la capacité de provoquer une séparation de charge sur un centre réactionnel. Ces deux photons ne transportent cependant pas la même énergie : respectivement 2,7 et 1,9 eV, mais donnent lieu à une même séparation de charge qui libère dans les deux cas un seul électron. Du point de vue énergétique, le photon bleu est donc moins efficace que le photon rouge. En photosynthèse naturelle, les photons sont dits « cinétiques » : leur participation à la photosynthèse est la même quelle que soit leur longueur d'onde —à condition qu'elle appartienne au PAR—. Il est donc plus simple de parler de nombre de photons absorbés plutôt que d'énergie absorbée, ainsi on privilégie comme unité pour les flux de photons la micromole de photons par seconde au watt (voir I.5.1).

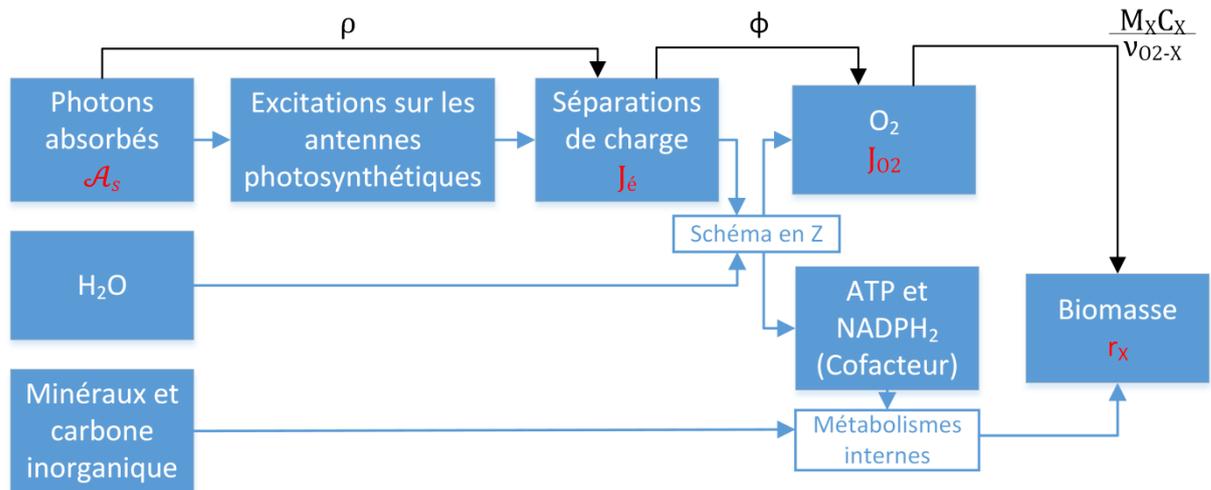


Figure 2 : Diagramme illustrant le processus de photosynthèse : la conversion des photons absorbés, de l'eau et des minéraux en dioxygène et en biomasse. En rouge apparaissent les vitesses de production évoquées dans le texte et en noir les grandeurs qui permettent passer d'une vitesse à l'autre (voir dans le texte les équations I.11, I.15 et I.13). Les cadres blancs symbolisent des processus qui regroupent un ensemble de réactions non détaillées.

Le rendement photochimique primaire ρ dépend de \mathcal{A}_s : si \mathcal{A}_s est grand, des phénomènes de dissipation des excitations apparaissent car les antennes photosynthétiques saturent, dégradant le rendement photochimique primaire, ce phénomène est modélisé de la façon suivante :

$$\rho = \rho_{MAX} \frac{K}{K + \mathcal{A}_s} \quad (I.12)$$

Avec ρ_{MAX} le rendement photochimique primaire maximum et K la constante de saturation des antennes photosynthétiques. Lorsque \mathcal{A}_s tend vers 0, ρ tend vers ρ_{MAX} , et lorsque \mathcal{A}_s augmente, ρ diminue. Ce phénomène de saturation des antennes photosynthétiques et la conversion des excitations en électrons sera abordé plus en détail à la section 0 où il nous mènera au concept de dilution du flux en volume.

Les séparations de charges produites aux centres réactionnels sont le moteur du schéma en Z de la photosynthèse. Ce schéma en Z est une chaîne de réactions d'oxydoréduction qui commence par l'oxydation de l'eau par des séparations de charges, et finit par la production de cofacteur. Nous ne détaillerons pas ici le schéma en Z, il faut simplement retenir qu'il consomme de l'eau et des séparations de charges pour produire du dioxygène et les vecteurs énergétiques : ATP et cofacteur (voir figure 2). Le rendement quantique stœchiométrique molaire ϕ est défini comme le rendement de conversion des excitations en dioxygène¹, la vitesse de production de dioxygène locale s'exprime alors :

¹ En première approximation ϕ est considéré comme indépendant de \mathcal{A}_s .

$$J_{O_2} = \phi J_{e^-} = \phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} \quad (I.13)$$

Cette vitesse spécifique s'exprime en mole de dioxygène par seconde et par kilogramme de biomasse.

Pour passer à la vitesse volumique molaire il suffit de la multiplier par la concentration en biomasse :

$$r_{O_2} = C_X J_{O_2} = C_X \phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} \quad (I.14)$$

À l'issue du schéma en Z, le dioxygène est libéré, et les vecteurs énergétiques intracellulaires participent à la grande variété des métabolismes internes (production de lipides, de glucides, de protéines, *etc.*). Les différents métabolismes consomment les minéraux et le carbone inorganique du milieu et mènent à la production d'un éventail de molécules organiques qui constituent la biomasse (voir figure 2). Dans l'équation stœchiométrique I.8, la diversité des molécules produites est encapsulée dans une composition moyenne de la biomasse. En l'absence de carence particulière cette composition moyenne est relativement stable et reproductible (Cornet et al., 1998). Si on veut passer de la vitesse de production molaire de dioxygène à la vitesse de production massique de biomasse il suffit d'utiliser le rapport stœchiométrique de production de dioxygène par rapport à la biomasse moyenne ν_{O_2-X} et la masse C-molaire de la biomasse M_X :

$$r_X = \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} C_X J_{O_2} = \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} r_{O_2} = C_X \phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} \quad (I.15)$$

I.4.2 La respiration

La respiration décrite dans cette partie est celle qui a lieu à la lumière ou pendant de courtes phases d'obscurité (passage dans un volume non éclairé d'un photobioréacteur par exemple), principalement chez les microorganismes eucaryotes (elle est souvent négligée chez les cyanobactéries). Nous présentons ici le modèle de respiration décrit dans (Takache et al., 2012).

L'activité locale de la respiration dans le noir (lorsque $\mathcal{A}_s = 0$) est caractérisée par la grandeur J_{NADH_2} qui est la vitesse locale de consommation de cofacteur par respiration en l'absence de rayonnement, elle s'exprime en mole de cofacteur par kilogramme de biomasse et par seconde. En présence de lumière la respiration est inhibée car la photosynthèse est privilégiée pour fournir l'ATP et les cofacteurs nécessaires aux métabolismes. Cette inhibition est modélisée en pondérant J_{NADH_2} par un facteur $\frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s}$ qui caractérise l'atténuation de la

respiration en fonction de \mathcal{A}_s , où K_r est la constante de saturation de l'inhibition de la respiration par la lumière (homogène à une vitesse d'absorption des photons). Ce facteur vaut 1 lorsque $\mathcal{A}_s = 0$ (en l'absence de lumière la vitesse de consommation de cofacteur par respiration est donc maximale) et tend vers 0 lorsque \mathcal{A}_s est grand. On peut passer de la vitesse de consommation de cofacteur à la vitesse de production de dioxygène r_{O_2} ou de biomasse r_X (r_{O_2} et r_X sont négatives puisque la respiration les consomme) avec les coefficients stœchiométriques et la masse molaire de la biomasse.

$$r_{O_2} = -C_X J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s} \frac{1}{\nu_{NADH_2-O_2}} \quad (I.16)$$

$$r_X = -C_X J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s} \frac{M_X}{\nu_{NADH_2-O_2} \nu_{O_2-X}} \quad (I.17)$$

I.4.3 Le point de compensation

Si \mathcal{A}_s est non nul, les réactions de respiration et de photosynthèse ont lieu mais s'opposent, les vitesses de production nettes de dioxygène et de biomasse sont donc la somme des deux termes (photosynthèse et respiration). Ainsi les équations I.14 et I.16 donnent :

$$r_{O_2} = C_X \left(\phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} - J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s} \frac{1}{\nu_{NADH_2-O_2}} \right) \quad (I.18)$$

Et les équations I.15 et I.17 donnent :

$$r_X = C_X \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} \left(\phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} - J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s} \frac{1}{\nu_{NADH_2-O_2}} \right) \quad (I.19)$$

Nous sommes ainsi parvenus à l'expression de la vitesse de production de biomasse en tout point du milieu, on parle également de **loi de couplage cinétique** (couplage entre le transfert radiatif et la cinétique de photosynthèse/respiration). Comme la vitesse d'absorption des photons \mathcal{A}_s est une valeur locale au sein du volume réactionnel (voir section suivante), la vitesse de production de biomasse est également locale : elle est grande près des sources lumineuses (où \mathcal{A}_s est grand, voir section suivante) alors qu'elle peut être négative dans les zones sombres lorsque \mathcal{A}_s est proche de zéro (la respiration est alors prépondérante par rapport à la photosynthèse).

Le **point de compensation** est le régime cinétique pour lequel la production de dioxygène (et de biomasse) est nulle : c'est-à-dire que le dioxygène produit par photosynthèse est entièrement consommé par la respiration. \mathcal{A}_{s_c} est ainsi défini comme la valeur de \mathcal{A}_s pour laquelle :

$$r_X(\mathcal{A}_{S_c}) = r_{O_2}(\mathcal{A}_{S_c}) = 0 \quad (I.20)$$

Et G_c est l'irradiance correspondante :

$$G_c = \frac{\mathcal{A}_{S_c}}{E_a} \quad (I.21)$$

E_a étant la section efficace spécifique d'absorption qui sera définie au paragraphe I.5.2.1.

Définissons également \mathcal{A}_c qui est la vitesse **volumique** locale d'absorption des photons telle que :

$$\mathcal{A}_c = C_X \mathcal{A}_{S_c} \quad (I.22)$$

Si le point de compensation est facile à décrire à l'échelle du microorganisme, il est difficile de transposer cette définition à l'intégralité du volume réactionnel, au sein duquel d'une part les valeurs de \mathcal{A}_s sont hétérogènes, et d'autre part où chaque microorganisme circule sous l'effet de l'agitation. Pour comprendre la complexité de cette question, il faut évoquer les différents temps caractéristiques des métabolismes des microalgues.

L'absorption et la conversion des photons en séparations de charge est le phénomène le plus rapide, de l'ordre de la milliseconde. Ce phénomène est plus rapide que les variations de \mathcal{A}_s perçues par une microalgue qui circule, sous l'effet de l'agitation du milieu dans le champ de \mathcal{A}_s . À chaque instant la vitesse de réaction de photosynthèse est donc dépendante de \mathcal{A}_s . Dans la loi de vitesse que nous avons présenté, le terme de respiration dépend également de la grandeur locale \mathcal{A}_s , ce qui implique que dans ce modèle, la vitesse de respiration varie également aussi rapidement que \mathcal{A}_s lorsque les microalgues circulent dans le réacteur. On sait pourtant que les métabolismes primaires associés à la respiration sont beaucoup plus lents (quelques secondes) et donc que ce phénomène est plutôt sensible à l'intégrale sur le volume de \mathcal{A}_s . Nous pointons ici une faiblesse de ce modèle, qui sera à nouveau discutée au chapitre 5.

I.4.4 Vitesse volumique moyenne et productivité surfacique

Expérimentalement il est très difficile de mesurer une vitesse locale de réaction, la seule valeur expérimentale que l'on peut mesurer est la vitesse volumique moyenne sur tout le volume \mathcal{V} :

$$\langle r_X \rangle = \int_{\mathcal{V}} r_X(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \quad (I.23)$$

En régime permanent, $\langle r_X \rangle$ est la **productivité volumique** du photobioréacteur.

Cette productivité volumique est utilisée pour déterminer la productivité surfacique, qui est le critère d'optimisation des photobioréacteurs. La productivité surfacique est la production totale ramenée à la surface de captation ou surface éclairée S_{light} :

$$\langle S_X \rangle = \frac{\langle r_X \rangle \mathcal{V}}{S_{light}} \quad (1.24)$$

En définissant la **surface spécifique éclairée** a_{light} comme suit¹ :

$$a_{light} = \frac{S_{light}}{\mathcal{V}} \quad (1.25)$$

On a :

$$\langle S_X \rangle = \frac{\langle r_X \rangle}{a_{light}} \quad (1.26)$$

Cette relation est valable à tout instant, et donne une productivité surfacique instantanée. Nous avons vu à la section 1.2.2 qu'une productivité surfacique instantanée n'est pas très représentative des performances d'un photobioréacteur solaire. De même qu'à la section 1.2.2 nous avons calculé la productivité surfacique énergétique \mathcal{S} moyenne entre deux instants t_1 et t_2 , nous pouvons calculer la productivité surfacique massique entre deux instants :

$$\langle S_X \rangle_{t_1 \rightarrow t_2} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\langle r_X \rangle(t)}{a_{light}} \frac{dt}{(t_2 - t_1)} \quad (1.27)$$

$\langle r_X \rangle$ dépend du champ de \mathcal{A} qui lui même dépend de q_0 (voir 1.5.3) qui varie dans le temps. Finalement, $\langle r_X \rangle$ dépend du temps.

En supposant \mathcal{A}_s connu en tout point du réacteur, et à condition de connaître les différents paramètres de la loi de couplage (ϕ , ρ_{MAX} , K , J_{NADH_2} , K_r ainsi que la stœchiométrie des réactions), nous sommes maintenant capables de calculer la vitesse locale de production de biomasse en tout point du réacteur. Les paramètres de la loi de couplage seront déterminés expérimentalement ou par modélisation au chapitre 5. Nous pouvons alors, à partir du champ de vitesse de production de biomasse, déduire la productivité volumique moyenne du réacteur, ainsi que la productivité surfacique, qui est notre principal critère d'optimisation.

¹ Cette grandeur est une grandeur clé pour un photobioréacteur : voir section 1.6.3.

Dans cette partie, nous avons supposé connue la vitesse d'absorption des photons \mathcal{A}_s en tout point (le champ de \mathcal{A}_s). Dans la partie suivante, nous allons voir comment obtenir le champ de \mathcal{A}^1 (relié à \mathcal{A}_s par l'équation I.9) en résolvant l'équation de transfert radiatif.

I.5 Éléments de transfert radiatif

Il sera introduit ici comment les photons se propagent dans une suspension de microalgues. Cela nous permettra d'obtenir en tout point la vitesse d'absorption \mathcal{A} supposée connue au paragraphe précédent, et utilisée pour déterminer la vitesse locale de production de biomasse. Pour cela, dans un premier temps nous resterons à l'échelle du microorganisme et nous évoquerons les interactions possibles entre les photons et ce microorganisme. Puis le passage à l'échelle de l'élément de volume sera détaillé dans un cas très simple, il permet de déterminer l'effet des interactions microscopiques sur le champ de rayonnement à l'échelle mésoscopique.

I.5.1 Unité de flux utilisée

\mathcal{A} s'exprime en micromoles de photons par seconde et par mètre cube. Cela se justifie par le fait que pour la photosynthèse les photons sont dits cinétiques (voir I.4.1). Les densités de flux seront donc exprimées en micromoles de photons par seconde et par mètre carré. La communauté du photovoltaïque et celle du solaire thermique expriment cependant les densités de flux solaires en watt par mètre carré. La conversion entre les deux unités se fait grâce à la constante de Planck et au nombre d'Avogadro. En effet une micromole de photons de longueur d'onde λ transporte une énergie E :

$$E = \frac{\mathcal{N}_a}{10^6} \frac{h c}{\lambda} \quad (I.28)$$

Avec \mathcal{N}_a le nombre d'Avogadro (le facteur 10^6 permet de passer en micromoles), h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide. En notant q'_λ la densité de flux incidente énergétique (exprimée en W.m^{-2}), et q_λ la densité de flux incidente molaire (exprimée en $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à la longueur d'onde λ , on a :

$$q'_\lambda = \frac{\mathcal{N}_a}{10^6} \frac{h c}{\lambda} q_\lambda \Leftrightarrow q_\lambda = \frac{\lambda}{1,1974.10^{-7}} q'_\lambda \quad (I.29)$$

Dans le cas d'une lumière polychromatique (la lumière solaire par exemple), il faut intégrer cette relation sur l'ensemble du spectre. Le facteur de conversion Ξ qui permet de passer d'une unité à l'autre, en tenant compte du spectre considéré, est déterminé par :

¹ Comme évoqué dans l'encart de la page 10, la partie suivante sera abordée en termes de vitesse **volumique** locale d'absorption des photons \mathcal{A} pour faciliter la compréhension par des lecteurs habitués à raisonner sur des éléments de volume plutôt que sur des kilogrammes de biomasse sèche.

$$\Xi = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} q_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} q_{\lambda} \lambda d\lambda} 1,1974 \cdot 10^{-7} \quad (I.30)$$

Dans le cas du spectre des lampes à décharge (voir chapitre 2) que nous utiliserons tout au long de ces travaux :

$$\Xi = 0,212 J. \mu mol_{h\nu}^{-1} \text{ soit } \boxed{1 W.m^{-2} = 4,7 \mu mol_{h\nu}. m^{-2}. s^{-1}} \quad (I.31)$$

Dans le cas de la partie visible du spectre solaire, Ξ vaut $0,2177 J. \mu mol_{h\nu}^{-1}$, soit un facteur **4,6** pour convertir les watts par mètre carré en micromole de photon par mètre carré et par seconde.

À partir de ce paragraphe nous privilégierons comme unité la micromole de photons par seconde.

I.5.2 Interactions photons-microorganismes à l'échelle microscopique

Les interactions entre les photons et les microorganismes sont de deux types : l'absorption et la diffusion.

I.5.2.1 Absorption

Lorsqu'un microorganisme est éclairé par un flux lumineux il absorbe des photons grâce à ses pigments. L'énergie radiative des photons absorbés est transmise au microorganisme (voir figure 3) et convertie en énergie potentielle chimique par la réaction de photosynthèse. L'absorption des photons est la première étape de la conversion des photons en biomasse (voir I.4.1).

La grandeur qui caractérise la capacité d'un microorganisme donné à absorber le rayonnement disponible à l'endroit où il se trouve est **la section efficace spécifique d'absorption** notée E_a , elle s'exprime en mètre carré par kilogramme de biomasse sèche. E_a dépend de la longueur d'onde λ considérée : par exemple *Arthrospira platensis* est une microalgue verte, ce qui signifie qu'elle absorbe bien mieux les longueurs d'ondes du rouge ou du bleu que celles du vert. Pour avoir une information complète il faut donc connaître le « spectre de E_a » du microorganisme qui donne la variation de E_a en fonction de la longueur d'onde.

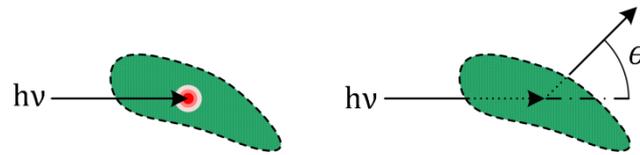


Figure 3 : Schématisation des deux interactions possibles entre un photon et un microorganisme : l'absorption à gauche et la diffusion à droite. Lorsqu'un photon est absorbé par les pigments d'un microorganisme, l'énergie transportée par le photon est absorbée par le micro-organisme. Lorsqu'un photon est diffusé du fait de l'hétérogénéité d'indice optique qu'est le microorganisme, il conserve son énergie mais sa direction de propagation est modifiée (on parle de diffusion élastique). L'angle θ formé par les directions d'incidence et de diffusion est appelé angle de diffusion.

1.5.2.2 Diffusion

D'un point de vue optique, les microorganismes sont des milieux hétérogènes. En effet la membrane extérieure constitue une interface d'indice optique qui perturbe la propagation de la lumière, qui est alors déviée par les microorganismes. Lorsqu'un photon rencontre une microalgue, il peut donc être diffusé, c'est-à-dire que sa direction de propagation change (voir figure 3). La direction d'incidence et la direction de diffusion forment un angle appelé **angle de diffusion**.

De la même manière que pour l'absorption, la grandeur qui caractérise la capacité d'un microorganisme à diffuser un photon est la **section efficace spécifique de diffusion** E_d qui s'exprime également en mètre carré par kilogramme de biomasse sèche, et qui dépend également de la longueur d'onde considérée : on utilisera des « spectres de E_d », qui donnent la capacité des microorganismes à diffuser les différentes longueurs d'onde, pour modéliser les phénomènes de diffusion.

En plus des sections efficaces spécifiques de diffusion, qui permettent de déterminer la probabilité pour un photon d'être diffusé par une microalgue, il faut connaître **la fonction de phase**, qui est la distribution des angles de diffusion. Elle est utilisée pour déterminer, à chaque diffusion, l'angle de diffusion (voir figure 3). Les variations d'indices optiques entre le milieu de culture et l'intérieur des microorganismes sont faibles, et la taille des microorganismes est grande devant la longueur d'onde, ce qui génère des angles de diffusion relativement petits en moyenne. Les photons qui sont diffusés ont donc une forte probabilité de voir leur trajectoire peu modifiée à chaque diffusion. En revanche plus la suspension est concentrée, plus le nombre de diffusions subies par un même photon est élevé, ce qui génère des chemins optiques complexes, qui sont à l'origine de l'aspect turbide d'une suspension de microalgues (voir figure 4).

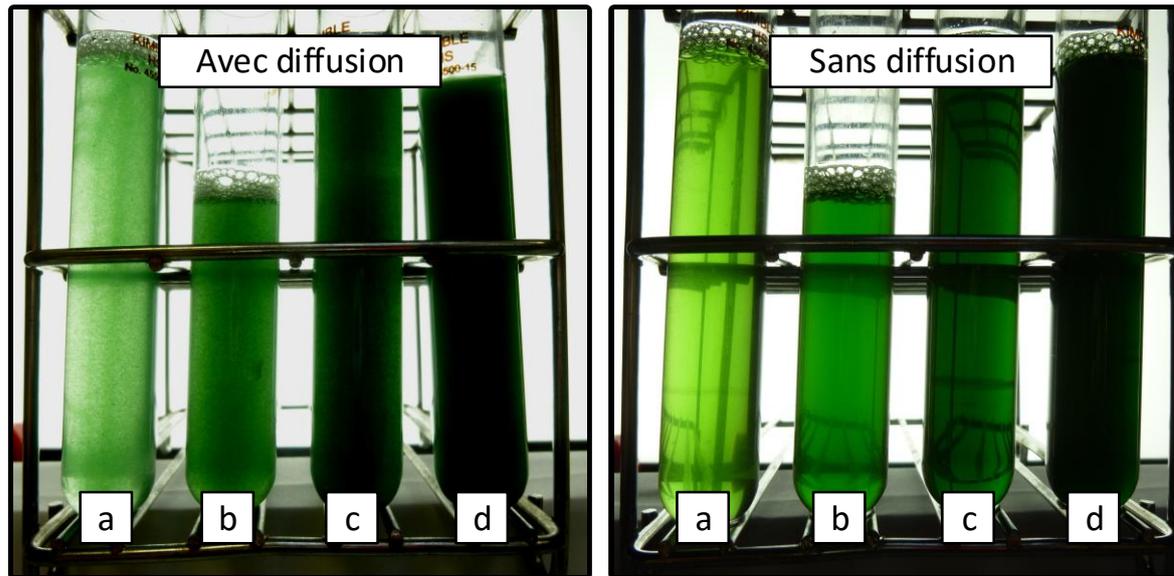


Figure 4 : Photographies de tubes remplis de cultures de microalgues (*Arthrospira Platensis*) à des concentrations croissantes du repère a à d. Tous les tubes sont éclairés avec le même flux (non mesuré). On constate que plus la concentration est élevée plus la proportion de photons absorbée est grande. Photographie de gauche : les microalgues sont entières, leurs membranes cellulaires sont des interfaces d'indice optique qui provoquent des phénomènes de diffusion, les liquides apparaissent turbides. Photographie de droite : les microalgues ont été exposées aux ultrasons qui ont la propriété de détruire les membranes cellulaires. Les phénomènes de diffusion ont donc disparu : les liquides apparaissent limpides. La différence entre les deux photographies montre l'impact des phénomènes de diffusion sur le champ de rayonnement : le déplacement des photons est différent.

1.5.3 Le transfert radiatif à l'échelle de l'élément de volume

Les phénomènes d'absorption et de diffusion qui ont lieu à l'échelle microscopique ont un effet sur le rayonnement dans le volume, c'est-à-dire sur le champ de rayonnement. Dans un premier temps, pour des raisons de commodité, nous considérerons une suspension de microalgues dont le comportement est dit *gris*, c'est-à-dire que les propriétés optiques (les sections efficaces spécifiques d'absorption et de diffusion, ainsi que la fonction de phase présentées à la section 1.5.2) ne dépendent pas de la longueur d'onde. Ainsi la dépendance spectrale du champ de rayonnement est évacuée afin de faciliter la compréhension. Dans les chapitres 4 et 5, pour les calculs de cinétique chimique et de transmittance, nous prendrons bien sûr en compte le fait que tous les photons qui entrent dans la suspension de microalgues n'ont pas la même longueur d'onde : nous utiliserons alors les spectres de E_a et de E_d évoqués à la section 1.5.2. Pour le modèle gris nous utilisons les valeurs moyennes sur le spectre E_a et E_d .

Considérons tout d'abord le phénomène d'absorption : plus on s'éloigne des sources de lumière dans le milieu, moins la quantité de photons qui parvient jusqu'à la position considérée est importante, du fait de l'absorption du rayonnement par les microalgues qui se situent entre la

position considérée et la source de lumière. On peut considérer le profil d'irradiance locale G (la quantité de photons disponibles), ou le profil de vitesse d'absorption des photons locale \mathcal{A} (la quantité de photons effectivement absorbés).

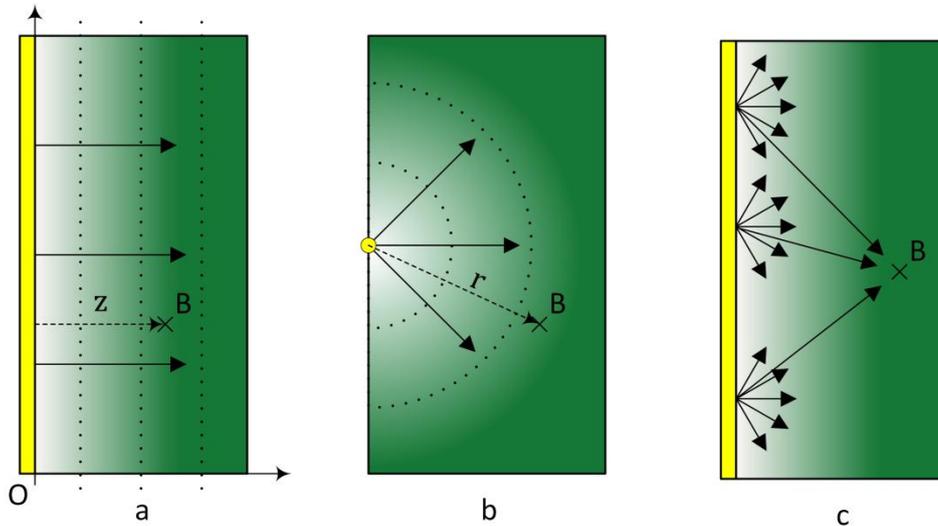


Figure 5 : Schéma de la propagation de photons dans une solution purement absorbante. a) cas d'une source plane collimatée normale : tous les photons sont émis selon la même direction (la normale à la surface). z est la distance d'une position quelconque B à la surface émettrice. b) Cas d'une source ponctuelle. r est la distance entre la source et une position quelconque B. c) Cas d'une source plane diffuse : chaque point de la surface est une source ponctuelle comme celle de la situation b. Les photons reçus à une position B quelconque proviennent de l'ensemble des points de la surface.

Considérons premièrement le cas a) de la figure 5, qui présente l'exemple d'une suspension de microalgues de concentration homogène éclairée par une source plane dont l'émission est **collimatée normale** (tous les photons sont émis dans la même direction). En l'absence de diffusion, la quantité de lumière disponible (c'est-à-dire l'irradiance G) en un point B du milieu dépend de sa distance à la source lumineuse z selon la loi de Bouguer (souvent appelée à tort Lambert ou Beer) :

$$G(B) = G_0 \exp(-k_a z) \quad (1.32)$$

Avec G_0 l'irradiance à la source, k_a le coefficient d'absorption linéique (défini ci dessous) et z la distance parcourue par les photons depuis la source, ici la distance entre le point B et la source de rayonnement (voir figure 5).

k_a contient l'information sur la capacité de la suspension de microalgues considérée à absorber le rayonnement. Il s'exprime en m^{-1} , il est égal au produit de la section efficace spécifique d'absorption massique E_a et de la concentration massique en microalgues C_X :

$$k_a = C_X E_a \quad (1.33)$$

Ainsi si la concentration augmente, l'atténuation est plus forte (voir figure 4), et, à concentration égale, si un microorganisme absorbe plus qu'un autre, sa section efficace d'absorption sera plus élevée. Le coefficient linéique d'extinction contient donc à la fois l'information sur la quantité de microorganismes (la concentration C_X) et sur la capacité du microorganisme considéré à absorber le rayonnement (sa section efficace spécifique d'absorption).

Les grandeurs physiques G et \mathcal{A} sont liées par le coefficient d'absorption linéique k_a :

$$\mathcal{A} = k_a G \quad (1.34)$$

La quantité de photons absorbés en B suit la même décroissance exponentielle que l'irradiance G :

$$\mathcal{A}(B) = \mathcal{A}_0 \exp(-k_a z) \quad (1.35)$$

Avec \mathcal{A}_0 la quantité de photons absorbés au plus près de la source.

Toujours dans le cas extrêmement simple illustré par la figure 5 cas a, c'est-à-dire une **émission collimatée normale** à la surface, on a, près de la source, en termes d'irradiance :

$$G_0 = q_0 \quad (1.36)$$

et en termes de vitesse d'absorption des photons :

$$\mathcal{A}_0 = k_a G_0 = k_a q_0 \quad (1.37)$$

avec q_0 la densité de flux incidente à la suspension, qui s'exprime en micromoles de photons par mètre carré et par seconde. Ainsi dans ce cas très simple, on obtient une expression analytique du champ de rayonnement :

$$G(B) = q_0 \exp(-k_a z) \quad (1.38)$$

en termes d'irradiance, ou :

$$\mathcal{A}(B) = k_a q_0 \exp(-k_a z) \quad (1.39)$$

en termes de vitesse locale d'absorption des photons.

La décroissance le long d'une trajectoire suit une loi de Bouguer, le facteur exponentiel étant en fait la transmittance d'une solution purement absorbante :

$$T(l) = \exp(-k_a l) \quad (1.40)$$

$(1 - T(l))$ est la proportion de photons absorbés par une épaisseur l de suspension de microalgues éclairée par une source collimatée (figure 5 cas a). Cette fraction ne dépend pas du flux incident : que l'on soit à fort ou faible flux, le même pourcentage du flux sera absorbé.

En l'absence de diffusion il est facile de faire le parallèle avec l'exemple d'une cuve de spectrophotomètre remplie d'une solution purement absorbante. Pour une suspension de microalgues donnée, la fraction de photons absorbés dépend donc uniquement de l'épaisseur de la solution. Dans les chapitres 3 à 5, lorsque nous échantillonnerons des longueurs d'absorption, nous considérerons cette atténuation d'un point de vue probabiliste. En effet nous ne suivrons qu'un photon à la fois, nous ne raisonnerons donc plus en termes de proportion de photons absorbés, mais en termes de probabilité d'absorption. Le détail des calculs de l'échantillonnage des longueurs d'absorption est donné à l'annexe 1, mais nous pouvons d'ores et déjà donner la fonction de densité de probabilité des longueurs d'absorption p_{L_a} :

$$p_{L_a}(l_a) = k_a \exp(-k_a l_a) \quad (1.41)$$

Cette fonction de densité de probabilité nous permettra d'échantillonner des longueurs d'absorption. Elle contient le même terme de décroissance exponentielle que les profils donnés par les équations 1.38 et 1.39 et que l'expression de la proportion de photons absorbés (équation 1.40). Ainsi si k_a augmente (si la concentration augmente par exemple), les longueurs d'absorption échantillonnées seront en moyenne plus petites.

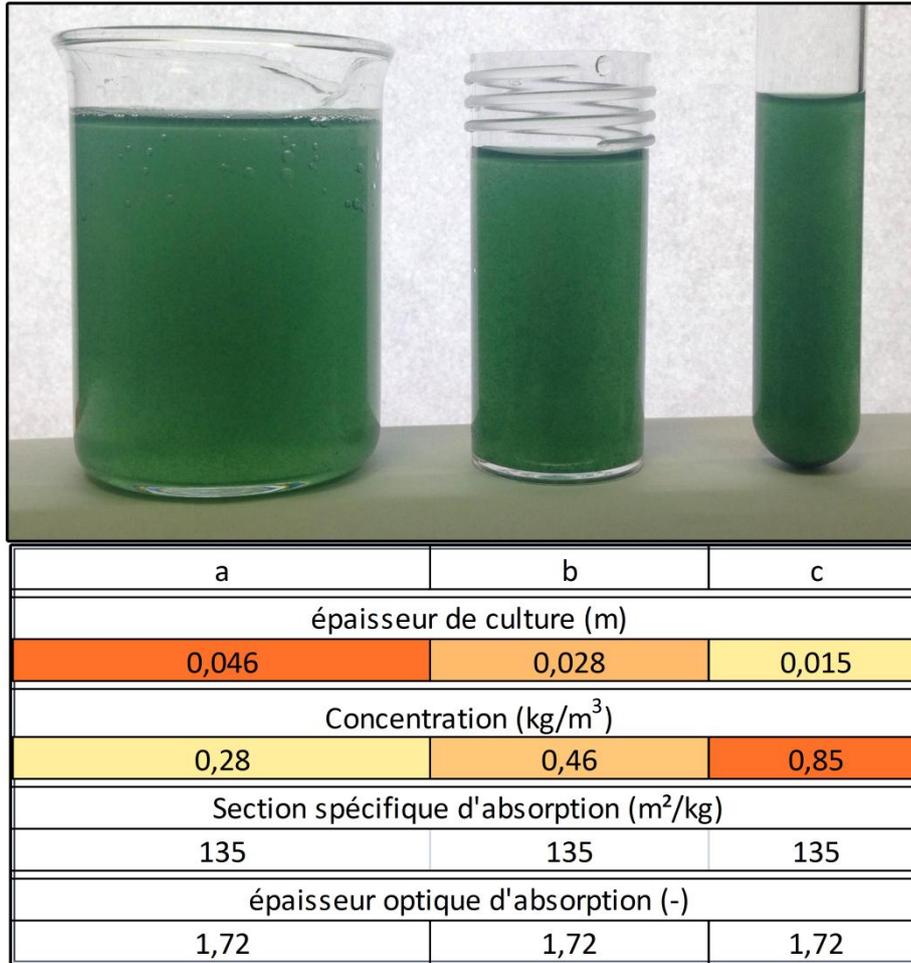


Figure 6 : Illustration de la notion d'épaisseur optique. Trois récipients cylindriques de diamètres différents ont été remplis avec des cultures d'*Arthrospira platensis* à des concentrations différentes afin d'assurer la même épaisseur optique. La part de rayonnement absorbé est la même dans les trois cas : c'est bien l'épaisseur optique (et non la concentration seule ou l'épaisseur de culture seule) qui permet de comparer des configurations différentes.

Ces constatations qualitatives nous amènent au concept d'**épaisseur optique d'absorption** : c'est la grandeur adimensionnelle contenue dans l'exponentielle de l'équation 1.40 : $k_a l$ ($= E_a C_X l$). Cette grandeur regroupe des informations sur trois paramètres de la suspension de microalgues : la quantité de microalgues présentes, leur capacité à absorber le rayonnement et l'épaisseur de culture. Ce sont bien ces trois paramètres combinés qui donnent une idée de l'importance de l'atténuation du rayonnement dans une configuration radiative donnée, une seule de ces données ne peut suffire. L'épaisseur optique permet donc de comparer la capacité d'absorption de situations très différentes les unes des autres comme par exemple :

- Une épaisseur de culture mince mais où la concentration est élevée, qui peut absorber une forte proportion du flux incident (voir figure 6, repère c). Dans ce cas le milieu est dit « optiquement épais ».

- Une culture diluée mais dans une géométrie où l'épaisseur de culture est grande, qui peut également absorber une grande partie du flux incident (voir figure 6, repère a). On est là encore dans le cas d'un milieu dit optiquement épais, bien que la géométrie soit différente.

L'équation I.40 lie l'épaisseur optique et la transmittance.

L'équation I.39 donne le champ de \mathcal{A} , c'est-à-dire la valeur de la vitesse **volumique** d'absorption des photons en tout point du réacteur, de façon analytique. En divisant cette équation par la concentration en microorganismes C_X , on obtient l'expression analytique du champ de la vitesse **spécifique** d'absorption des photons \mathcal{A}_S (voir encart page 25), qui est injectée dans l'équation I.19 afin d'obtenir une expression de la vitesse de production de biomasse en tout point du volume. Il suffit d'intégrer ces valeurs locales sur le volume (voir équation I.23) pour obtenir la vitesse moyenne de production de biomasse, qui est la valeur mesurée expérimentalement et que l'on souhaite optimiser.

Considérons maintenant les cas schématisés par les cas b) et c) de la figure 5. La difficulté conceptuelle à laquelle on se heurte en passant du cas a) à l'un de ces deux cas, est que les photons ne se déplacent plus selon une unique direction. Il devient alors difficile de raisonner directement en irradiance, il faut utiliser la luminance, qui est la grandeur physique qui caractérise la quantité de photons qui arrive en un point de l'espace selon une direction donnée¹. Nous n'utiliserons pas, dans la suite de ce manuscrit, la luminance. Nous ne donnerons donc pas les expressions du champ de rayonnement dans les cas b) et c) de la figure 5. Il s'agit seulement de comprendre que traiter des problèmes dans lesquels les photons se déplacent selon différentes directions nécessite de raisonner en termes de luminance, ce qui apporte une difficulté conceptuelle supplémentaire.

Jusqu'à présent, dans cette section nous n'avons pas tenu compte de la diffusion. En effet ne pas tenir compte de la diffusion dans un premier temps permet de se familiariser plus facilement avec le concept et le formalisme de l'absorption qui domine dans les photo-procédés. Dans les calculs de transfert radiatif, il est cependant primordial de tenir compte des phénomènes de diffusion, car leur impact sur le champ de rayonnement n'est pas négligeable. (voir figure 4 : comparer deux cas identiques en épaisseur optique d'absorption avec et sans diffusion).

En l'absence de diffusion, les trajectoires des photons (ou chemins optiques) sont rectilignes entre l'émission du photon et son absorption (voir figure 5), la résolution de l'équation de transfert radiatif demande d'intégrer la luminance sur l'ensemble des directions d'émission. En

¹ L'irradiance est donc l'intégrale de la luminance sur l'ensemble des directions de l'espace.

présence de diffusion, les photons sont déviés de leur trajectoire d'incidence, ce qui rend les chemins optiques plus complexes (voir figure 7). L'intégration de la luminance d'autant plus complexe car en tout point du milieu, les photons peuvent provenir de toutes les directions (pas seulement des direction d'incidence), en fonction des diffusions subies entre la source et le point considéré.

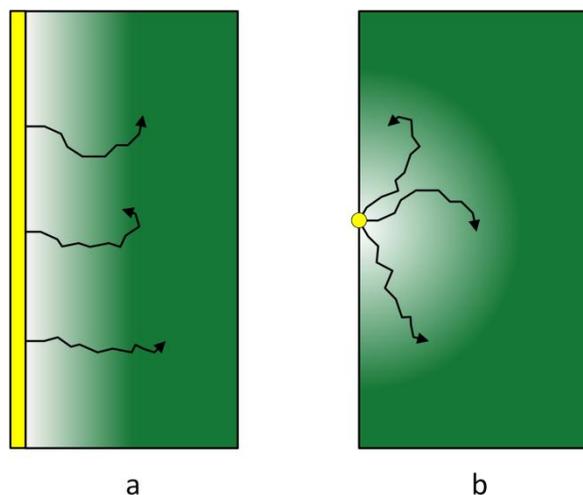


Figure 7 : Schéma de la propagation de photons en présence de diffusion. a) Cas d'une source plane collimatée. b) Cas d'une source ponctuelle.

Lorsque la diffusion est considérée, les considérations relatives à l'absorption sont toujours valides : la quantité de photons absorbés dépend toujours de la distance parcourue dans le milieu, cependant les trajectoires des photons ne sont plus rectilignes, la relation 1.39 qui donnait la vitesse d'absorption des photons \mathcal{A} en un point quelconque de la suspension dans le cas a de la figure 5 n'est plus valide. En effet, d'une part les photons n'arrivent plus en B selon une direction unique (il faut donc intégrer la luminance selon toutes les directions de l'espace), mais d'autre part la distance parcourue par un photon dans la suspension avant d'arriver en B est supérieure à la distance entre B et la source, du fait de la complexité des chemins optiques (voir figure 7). La diffusion multiple pose non seulement un problème conceptuel majeur, mais elle constitue également un obstacle important lorsqu'il s'agit de résoudre rigoureusement l'équation de transfert radiatif.

Il est possible de faire certaines approximations pour résoudre l'équation de transfert radiatif malgré ces difficultés et ainsi estimer la productivité d'un réacteur. Parmi ces approximations on peut notamment citer la méthode à deux flux (Cornet et al., 1995), revisitée par Cornet (2007) et par Dauchet et. al (2016). Cette approximation a été en particulier utilisée pour établir une relation simple, qui permet d'estimer les performances maximales d'un photobioréacteur (Cornet and Dussap, 2009). En s'appuyant sur les avancées récentes de la méthode de Monte

Carlo dans le domaine du transfert radiatif, nous proposerons au chapitre 5 un algorithme qui permet de résoudre *sans approximation* l'équation de transfert radiatif dans le cas d'une géométrie complexe et en tenant compte de la diffusion multiple.

Nous avons vu dans les deux parties précédentes les cinétiques de respiration et de photosynthèse ainsi que leur lien étroit avec le transfert radiatif. Au cœur de cette articulation entre transfert radiatif et réactions de respiration/photosynthèse se trouve la vitesse d'absorption des photons \mathcal{A} (ou \mathcal{A}_s). Grâce aux ces notions que nous venons d'introduire, il apparait clairement que le transfert radiatif tient une place prépondérante parmi les phénomènes mis en jeu dans un photobioréacteur. L'optimisation des photobioréacteurs passe donc par l'optimisation du transfert radiatif.

I.6 Optimisation du champ de rayonnement

Le transfert de rayonnement pilote les performances d'un photobioréacteur, l'optimisation du champ de rayonnement mène donc à des concepts de dimensionnement qui sont au centre de la suite des travaux présentés.

I.6.1 Mise en évidence d'un champ de rayonnement optimal

La vitesse volumique d'absorption des photons \mathcal{A} est maximale dans les zones les plus proches des sources lumineuses et diminue lorsque l'on s'en éloigne (voir I.5.3). Nous avons vu également la définition du point de compensation (voir I.4.3) : c'est la vitesse d'absorption \mathcal{A}_c pour laquelle les vitesses de production de dioxygène et de biomasse sont nulles. Ainsi on peut distinguer plusieurs zones dans le volume de culture:

- lorsque $\mathcal{A} > \mathcal{A}_c$, près des sources de lumières, la vitesse de production de biomasse est positive.
- lorsque $\mathcal{A} = \mathcal{A}_c$ la vitesse de production de biomasse est nulle car les vitesses de respiration et de photosynthèse sont égales et s'opposent.
- lorsque $\mathcal{A} < \mathcal{A}_c$, loin des sources de lumières, la vitesse de production de biomasse est négative, on dit que l'on est dans une **zone sombre** du volume.

Dans ces zones sombres la respiration est plus rapide que la photosynthèse, la vitesse nette de production de biomasse est négative. Il est donc clair que pour optimiser un photobioréacteur destiné à la production de biomasse il faut veiller à limiter ces zones sombres. D'autant plus que l'agitation et la régulation (de la température notamment) de ces volumes consomme inutilement de l'énergie.

Dans le même temps, nous avons vu (figure 1, repère 2) que pour optimiser un photobioréacteur il est nécessaire de faire en sorte que le maximum de photons qui entrent dans le photobioréacteur soient absorbés par les microalgues, et non perdus par absorption sur les parois du réacteur ou ressortis.

Il faut donc parvenir à contrôler le champ de rayonnement de façon à ce qu'aucun photon (ou un minimum) ne soit perdu, sans créer de zone sombre au sein de la suspension. Dans l'exemple d'une lame infinie éclairée par un flux collimaté normal (voir figure 8, où la géométrie est la même que celle de la figure 5, cas a), nous avons vu à la section 1.5.3 qu'en négligeant pour l'instant la diffusion on peut écrire \mathcal{A} (ou \mathcal{A}_s) en tout point du réacteur, et \mathcal{A} ne dépend que de la distance à la surface éclairée z :

$$\mathcal{A}(z) = q_0 E_a \exp(-k_a z) \quad (1.42)$$

En définissant z_c et γ comme suit :

$$\mathcal{A}(z_c) = \mathcal{A}_c \quad (1.43)$$

$$\gamma = \frac{z_c}{L} \quad (1.44)$$

Avec L l'épaisseur de la lame, on peut alors distinguer trois cas (voir figure 8) :

- Cas 1 : $\gamma < 1$: une partie du volume (au-delà de z_c) consomme de la biomasse, pourtant de l'énergie est dépensée pour l'homogénéiser et le chauffer, supprimer ces zones sombres améliore donc le bilan énergétique total.
- Cas 3 : $\gamma > 1$: tout le volume produit bien de la biomasse, cependant certains photons sont perdus à l'arrière de la lame et ne sont pas convertis en biomasse.
- Cas 2 : $\gamma = 1$: c'est le cas **optimal**. Tout le volume produit de la biomasse et aucun photon n'est perdu pour la photosynthèse.

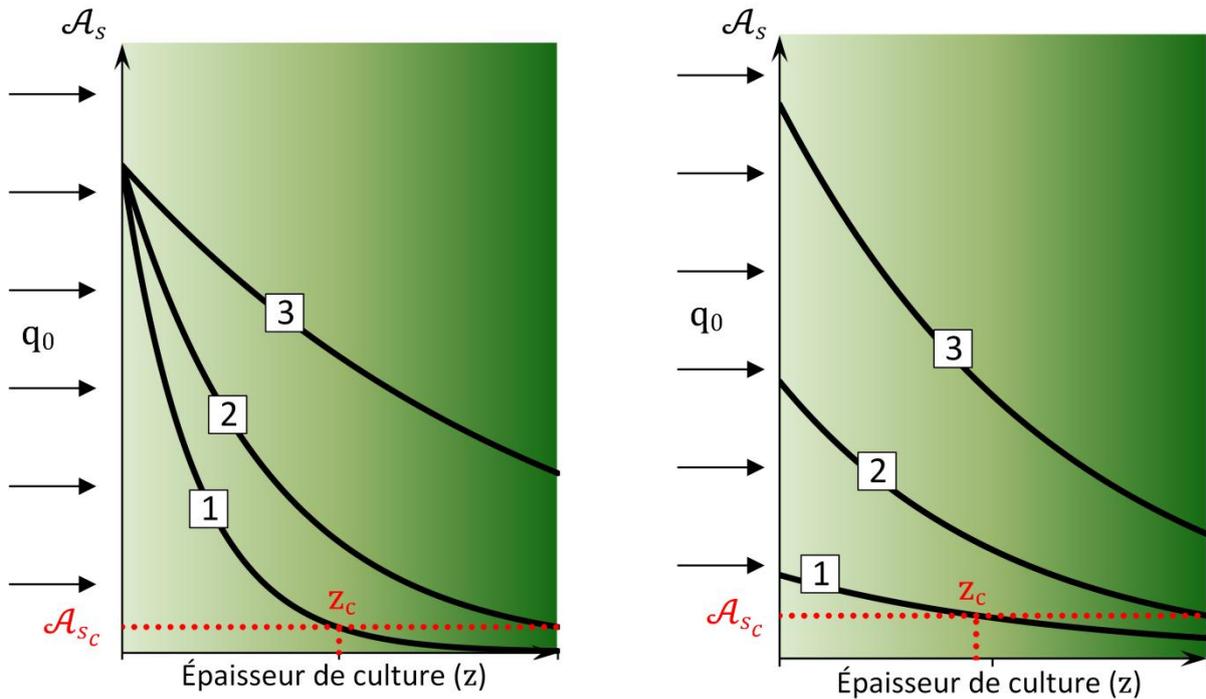


Figure 8 : Profils de vitesse spécifique locale d'absorption des photons dans une suspension de microalgues éclairée par une source plane collimatée. Sur les deux graphiques apparaissent trois cas qui illustrent trois configurations radiatives différentes. Dans les cas 1 le volume au-delà de z_c est un volume sombre, qui consomme de la biomasse. À l'opposé, dans le cas 3 des photons sont perdus à l'arrière du réacteur. Les cas 2 est le cas optimum : un minimum de photon est perdu et il n'y a aucun volume sombre.

Graphique de gauche : le flux incident est le même pour les trois cas, en revanche le coefficient linéique d'extinction k_a (donc l'épaisseur optique) diminue du cas 1 au cas 3 (par exemple sous l'effet de la concentration).

Graphique de droite : k_a est le même dans les trois cas, cette fois c'est le flux incident q_0 qui croît du cas 1 au cas 3.

Il faut considérer un couple flux incident / épaisseur optique d'absorption pour pouvoir se placer à l'optimum.

I.6.2 Conséquences sur la conduite du procédé

Nous avons mis en évidence un optimum de fonctionnement, l'objectif est de placer le réacteur à cet optimum et de l'y maintenir, on parle ici de conduite de procédé. Pour cela nous allons jouer sur les deux paramètres qui déterminent dans quel cas (1,2 ou 3) de la figure 8 on se trouve : la densité de flux incidente q_0 et l'épaisseur optique d'absorption $k_a L$ (définie à la section I.5.3). Rappelons que l'épaisseur optique d'absorption regroupe la section efficace spécifique d'absorption E_a (qui dépend du microorganisme cultivé), la concentration en microorganismes C_X et l'épaisseur de culture L . Nous disposons à priori de quatre paramètres (q_0, E_a, C_X et L) pour maintenir notre réacteur à l'optimum.

Dans ce manuscrit nous ne présenterons que des résultats obtenus en lumière artificielle contrôlée, à flux constant. Dans ce type de fonctionnement nous ne pouvons donc jouer que sur

les trois composants de l'épaisseur optique. Cependant il faut éliminer l'épaisseur de culture car la géométrie du réacteur est fixe. Il faut également retirer les propriétés d'absorption des microorganismes, puisqu'elles sont propres au microorganisme cultivé, et donc fixées une fois le microorganisme choisi (*Arthrospira platensis* dans le cas présent). Il ne reste plus que la concentration en microorganismes comme paramètre pour placer le photobioréacteur au point de fonctionnement optimal. Une unique valeur de concentration assurera l'épaisseur optique qui, associée au flux imposé, permet d'être à l'optimum de fonctionnement. Ainsi, si on veut conserver cet optimum de fonctionnement, la concentration en microorganismes doit rester constante tout au long de la culture, ce qui implique que les photobioréacteurs doivent fonctionner en **continu** et non en réacteur fermé. En effet lors d'un fonctionnement en réacteur fermé la concentration de départ est inférieure à la concentration optimale puis elle croît jusqu'à atteindre l'optimum (quelques heures, au mieux) et enfin dépasse l'optimum. Nous réglerons donc la concentration en microorganismes en jouant sur le temps de séjour du photobioréacteur. Pour un réacteur donné en lumière artificielle, on peut mettre en évidence l'existence de cet optimum de fonctionnement en enregistrant plusieurs points de fonctionnement en continu à des concentrations différentes. On obtient une courbe de productivité volumique en fonction de la concentration en régime permanent qui montre un optimum correspondant au champ de rayonnement optimal.

Dans le cas d'un fonctionnement en lumière solaire, le flux incident est variable et imposé. Ces variations correspondent aux alternances jour-nuit et saisonnières, qui sont des variations plutôt lentes et facilement prédictibles, auxquelles s'ajoutent les variations dues aux passages nuageux, qui sont quant à elles des variations très rapides et plus difficiles à prédire. La conduite d'un photobioréacteur dans ces conditions de flux variable est donc beaucoup plus difficile. On ne peut plus utiliser uniquement le levier du temps de séjour car la régulation de la concentration de cette façon est trop lente pour s'adapter aux variations de flux rapides. En particulier si on veut augmenter la concentration lorsque le flux augmente, les vitesses de croissance de microalgues sont trop faibles pour suivre ces variations de flux. En lumière solaire, on ne peut pas maintenir le photobioréacteur à l'optimum en jouant uniquement sur le temps de séjour. De plus on sait que les microalgues ont la capacité de modifier leurs teneurs en pigments en fonction du flux (Cornet, 1992; Farges et al., 2009; Souliès et al., 2016), ce qui modifie leur propriétés d'absorption (leur section efficace spécifique d'absorption (E_a), notamment), donc le champ de rayonnement, le point de fonctionnement optimal, et finalement la concentration à atteindre. La conduite de photobioréacteurs solaire est donc un problème complexe, qui nécessite pour l'aborder des travaux plus avancés en termes de modélisation du comportement

des microalgues, de conception des réacteurs et également de méthodes de prévisions météo à court terme, afin de dégager des procédures de conduite qui incluront certainement des heures de fonctionnement hors optimum.

Nous ne présenterons pas de résultats expérimentaux en condition de flux variable, et la conduite de photobioréacteurs sort du cadre des travaux présentés. Cependant on comprend à travers ces considérations toute l'importance du transfert radiatif pour la conception mais également pour la conduite de procédés et donc la nécessité d'y accorder une attention toute particulière. L'optimisation du champ de rayonnement que l'on vient d'aborder nécessite une compréhension précise du transfert radiatif.

I.6.3 Productivité volumique et champ optimal

À la section I.2.3 nous avons évoqué les intérêts d'assurer une forte productivité volumique (économies d'utilités, sécurité du procédé, gains sur les étapes de séparation, etc.) dans un photobioréacteur. Appliquons cette notion maintenant que nous avons vu comment optimiser le champ de rayonnement : on cherche donc à diminuer le volume de culture et dans le même temps on veut conserver un champ optimal. Plaçons nous dans un premier temps à flux donné. Nous avons vu qu'à un flux correspond une seule épaisseur optique d'absorption qui assure un champ optimal. Rappelons que l'épaisseur optique est le produit de E_a (la section efficace spécifique d'absorption des microorganismes, considérée comme fixe ici), de C_X (la concentration en microorganismes) et de L (l'épaisseur de culture). Réduire le volume de culture signifie réduire L , ce qui va faire baisser l'épaisseur optique. Pour maintenir l'épaisseur optique optimale il faut augmenter le seul paramètre qui peut varier¹ : la concentration en microorganismes C_X .

La productivité volumique peut être augmentée en diminuant les épaisseurs de culture et en augmentant d'autant la concentration (Cornet and Dussap, 2009). En considérant que le champ de rayonnement optimal est maintenu, plus le flux est important, plus les vitesses de production de biomasse seront importantes et plus la productivité volumique sera grande. Selon ce principe on cherchera donc à se placer à fort flux, avec des épaisseurs de cultures les plus faibles possible et des concentrations en biomasse très importantes. La productivité volumique est ainsi améliorée et la consommation d'utilités diminuée. L'efficacité thermodynamique du procédé s'en trouve augmentée. Diminuer les épaisseurs de culture revient, dans le cas d'un champ

¹ En considérant que la souche cultivée est fixée, E_a est donc fixé si q_0 varie peu, ce qui est le cas de cette étude.

optimal, à augmenter la surface spécifique éclairée a_{light} définie à l'équation I.25. La surface spécifique éclairée devient ainsi un indicateur du niveau d'intensification du photobioréacteur.

I.6.4 Conséquences sur le choix du type d'éclairage

Le maintien d'une surface spécifique éclairée a_{light} élevée pose des problèmes lorsque l'on veut augmenter la capacité de production d'un photobioréacteur pilote. Prenons l'exemple d'un réacteur rectangulaire éclairé sur une face (figure 9, schéma de gauche) : si on veut augmenter sa production en conservant a_{light} et le champ de rayonnement optimal on ne peut jouer que sur deux dimensions : la hauteur et la largeur de la surface éclairée. En effet si on augmente la troisième dimension (l'épaisseur de culture L) alors on diminue a_{light} (égal à $1/L$ dans ce cas). Il s'avère donc difficile de réaliser des photobioréacteurs basés sur cette géométrie qui dépassent une centaine de litres¹. Pour des installations d'échelle industrielle il sera nécessaire de multiplier les unités de production de petit volume (quelques dizaines de litres), perdant les intérêts de l'effet de taille. Ce constat est valable pour tous les réacteurs à éclairage externe : si on prend maintenant l'exemple d'un réacteur cylindrique éclairé radialement (figure 9, schéma central), pour augmenter sa production on ne peut augmenter qu'un seul paramètre : sa hauteur, et non son diamètre D si on veut maintenir a_{light} (cette fois égal à $4/D$). Si on veut, à terme, pouvoir augmenter les capacités de production de photobioréacteurs pilotes, il est plus judicieux de travailler sur des réacteurs à **éclairage interne**, c'est-à-dire dans lesquels la lumière est apportée par des structures éclairantes immergées dans le milieu de culture (figure 9, schéma de droite). Pour augmenter la capacité d'un tel réacteur on dispose de plus de degrés de liberté pour augmenter le volume de production sans modifier a_{light} , car on peut multiplier les structures éclairantes.

À la section I.3.3 nous avons dégagé trois axes d'optimisation de l'utilisation des photons dans un photobioréacteur : la gestion des photons hors du PAR (nous ne détaillerons pas cet aspect), la minimisation des pertes par transmission, réflexion et absorption aux parois que l'on vient de voir avec la notion de champs de rayonnement optimal, et enfin l'optimisation de la conversion des photons absorbés en biomasse. Le concept de dilution du flux va nous permettre dans la section suivante d'améliorer ce dernier aspect.

¹ Avec cette géométrie, peu courante dans le domaine du génie des procédés, on perd également les avantages liés au retour d'expérience dont on dispose sur les cuves cylindriques par exemple.

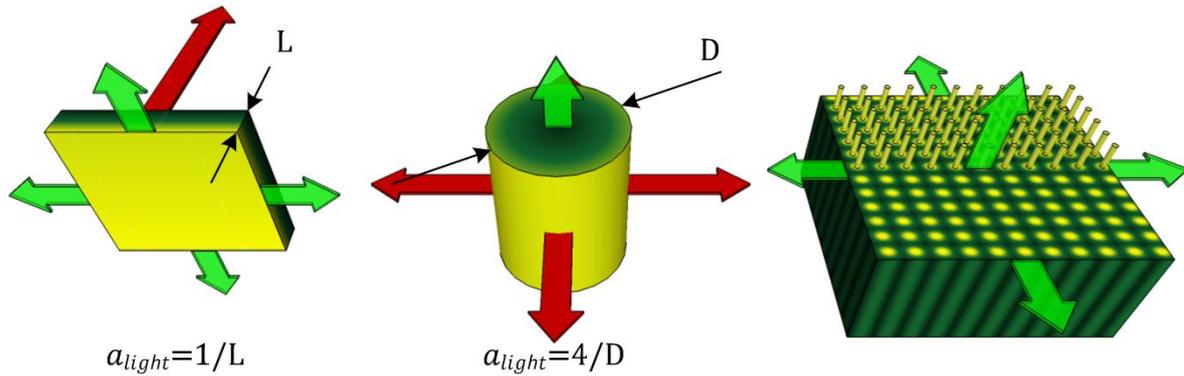


Figure 9 : Schématisation des degrés de liberté géométriques disponibles (flèches vertes) pour augmenter le volume d'un photobioréacteur sans modifier sa surface spécifique éclairée, qui est un paramètre clé dans le dimensionnement. On suppose que ce changement de volume s'opère à flux et épaisseur optique donnés. À gauche : photobioréacteur rectangulaire éclairé sur une de ses faces. Au centre : réacteur cylindrique à éclairage radial. À droite : exemple de géométrie d'un réacteur à éclairage interne : des structures éclairantes sont immergées dans le milieu de culture. Les flèches rouges symbolisent des directions selon lesquelles on ne peut pas augmenter la taille du réacteur, sous peine de modifier a_{light} . Dans le cas de l'éclairage interne, on peut multiplier les structures éclairantes et modifier leur taille : il n'y a donc pas de limite géométrique à l'augmentation du volume du réacteur.

I.6.5 Concept de la dilution du flux en volume

Nous avons vu dans la section I.4.1 que la loi de vitesse de la photosynthèse que nous utilisons est la suivante (voir section I.4.1, figure 2):

$$r_X = \rho \phi \frac{M_X C_X}{\nu_{O_2-X}} \mathcal{A}_s \quad (I.45)$$

Cette formule permet d'obtenir localement l'expression de la vitesse de production de biomasse en fonction de la vitesse spécifique d'absorption des photons. Dans cette expression on rappelle que ρ est le rendement photochimique primaire, qui correspond au rendement de la conversion des photons en séparation de charge par les antennes photosynthétiques ; et que ϕ est le rendement stoechiométrique molaire, c'est le rendement de la conversion des séparations de charges en dioxygène. Le terme $\frac{M_X C_X}{\nu_{O_2-X}}$ est quant à lui la conversion des moles de dioxygène en kilogrammes de biomasse à travers les métabolismes cellulaires. \mathcal{A}_s est la vitesse spécifique locale d'absorption des photons.

Nous allons ici revenir sur l'expression du rendement photochimique primaire ρ puis sur son influence sur le rendement quantique global et sur les productivités du procédé.

1.6.5.1 Variation du rendement photochimique primaire de la photosynthèse en fonction de \mathcal{A}_s

Le rendement photochimique primaire est le rendement de la conversion des photons absorbés en excitations électroniques à la surface des antennes photosynthétiques puis en séparations de charges aux centres réactionnels. Ce mécanisme est extrêmement efficace puisqu'en théorie, on peut atteindre un rendement maximal de 0,8 (Cornet and Dussap, 2009; Cornet, 2007). Ce rendement est pourtant uniquement atteint pour de faibles flux : plus le flux augmente, plus les antennes sont saturées et plus le rendement est dégradé par des phénomènes de dissipation des excitations électroniques. Cette variation locale du rendement photochimique primaire est prise en compte en multipliant le rendement maximal par un facteur dépendant de \mathcal{A}_s :

$$\rho = \rho_{MAX} \frac{K}{K + \mathcal{A}_s} \quad (1.46)$$

Ainsi pour \mathcal{A}_s tendant vers 0 on a $\rho = \rho_{MAX}$ et ρ diminue quand \mathcal{A}_s augmente. Si ρ_{MAX} est une valeur qui semble être universelle, la constante de saturation est propre à chaque microorganisme photosynthétique, pour *Arthrospira platensis*, le microorganisme utilisé dans les travaux présentés, la valeur de K sera donnée au chapitre 5.

1.6.5.2 Facteur de dilution du rayonnement

En diminuant le flux lumineux incident à la culture de micro algues, on diminue en tout point de la culture la valeur de la vitesse (spécifique ou volumique) locale d'absorption des photons (voir équation 1.39 dans le cas de la lame), et on améliore l'efficacité de la conversion des photons en biomasse (voir figure 10). En conséquence, on peut améliorer l'efficacité thermodynamique du procédé solaire.

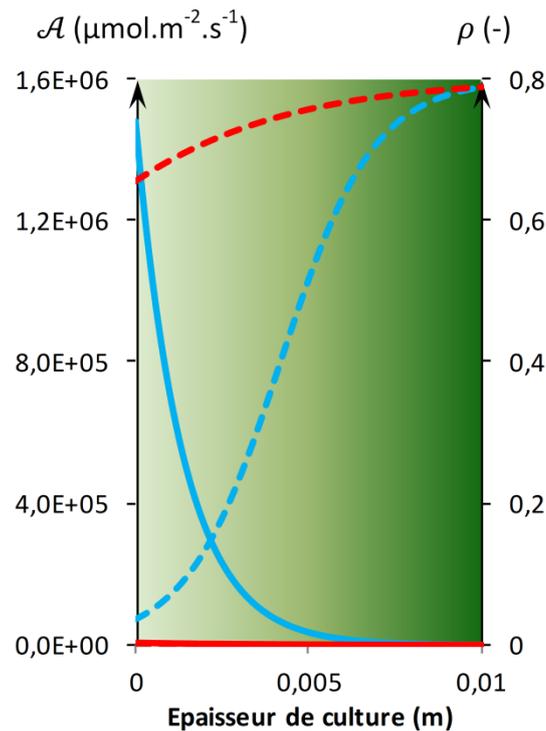


Figure 10 : Variation du rendement quantique en fonction de la vitesse volumique d'absorption des photons, dans le cas décrit au paragraphe 1.5.3 (géométrie : lame, rayonnement collimaté normal, modèle gris). Pour deux flux incidents différents (cas bleu : $2000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, équivalent plein soleil ; cas rouge : $20 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) sont tracés le profil de vitesse volumique d'absorption des photons (traits continus) et le rendement photochimique primaire associé (traits discontinus). Dans les deux cas, le champ de rayonnement est optimal. On constate que dans le cas d'un flux incident plus faible le rendement quantique moyen sur le volume est bien supérieur au cas de fort flux, en particulier près de la paroi éclairée, où on trouve dans les deux cas les vitesses d'absorption des photons les plus importantes.

En conditions solaires le flux incident est imposé. Si on élimine une part du rayonnement afin de diminuer le flux incident on améliore certes l'efficacité de la photosynthèse, mais on augmente la part de photons perdus. Si on revient à la figure 1, on améliore le point 3 mais on dégrade le point 2 car on perd des photons.

Pour diminuer \mathcal{A} et augmenter ρ il faudrait diminuer la densité de flux incidente q_0 (voir équation 1.39 pour le cas de la lame infinie) qui est imposée en conditions solaires. Il est donc impossible en captation directe (où la culture est directement exposée à q_0) de convertir tous les photons avec un bon rendement. C'est ici qu'intervient le concept de « dilution contrôlée du flux solaire en volume » (DiCoFluV): le flux solaire q_{solaire} est capté sur une surface $S_{\text{captation}}$ et réparti de façon homogène sur une surface S_{light} dans la culture, où les microalgues sont exposées à un flux q_0 (voir figure 11). La captation et la distribution du flux lumineux sont ainsi totalement découplées.

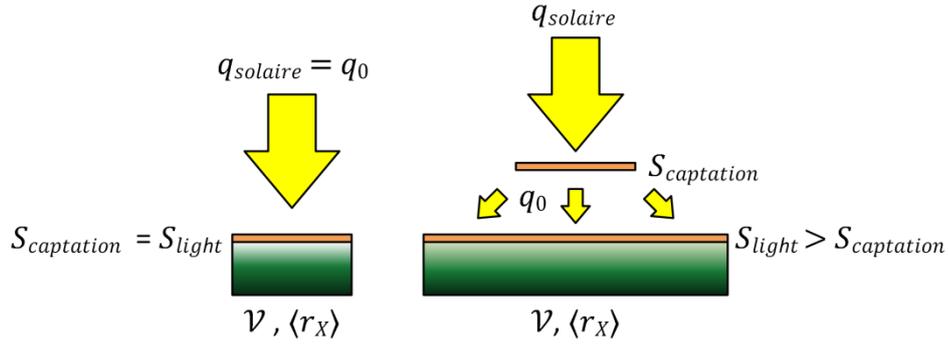


Figure 11 : Schématisation de la différence entre des photobioréacteurs à captation directe (schéma de gauche) et à dilution du flux en volume (schéma de droite), avec les notations du texte. Pour la captation directe, la surface de captation et la surface éclairée ne sont qu'une seule et même surface les microalgues sont directement exposées au flux $q_{solaire}$. Dans un système à dilution le flux solaire est capté sur une surface $S_{captation}$ et distribué sur une surface plus grande, S_{light} . Dans les deux cas le volume réactionnel est \mathcal{V} , au sein duquel la biomasse est produite à une vitesse volumique moyenne $\langle r_X \rangle$.

Dans un cas idéal, on a alors par conservation du nombre de photons:

$$S_{captation} q_{solaire} = S_{light} q_0 \Leftrightarrow q_0 = q_{solaire} \frac{S_{captation}}{S_{light}} = \frac{q_{solaire}}{\mathcal{D}} \quad (1.47)$$

Avec \mathcal{D} qui est le rapport de dilution¹ :

$$\mathcal{D} = \frac{S_{light}}{S_{captation}} \quad (1.48)$$

choisi supérieur à 1 pour que q_0 soit inférieur à $q_{solaire}$. Ainsi tous les photons sont convertis et ils le sont avec une efficacité thermodynamique bien supérieure à celle de la captation directe.

Si le système optique de captation-dilution n'est pas parfait, sa transmission, notée \mathcal{T} , est inférieure à 1 (des photons sont perdus entre la captation et le volume réactionnel) on a alors:

$$\mathcal{T} S_{captation} q_{solaire} = S_{light} q_0 \Leftrightarrow q_0 = q_{solaire} \frac{\mathcal{T}}{\mathcal{D}} \quad (1.49)$$

Le dispositif optique de captation – dilution a une importance non négligeable, car s'il est trop peu performant, la perte des photons dans le dispositif peut induire une perte d'efficacité thermodynamique du photobioréacteur supérieure au gain apporté par la dilution: le développement de systèmes de captation-dilution pour lesquels \mathcal{T} est élevé est un enjeu technologique crucial pour les concepts à dilution.

¹ Dans le domaine du solaire photovoltaïque et concentré on parle plutôt de rapport de concentration, qui est l'inverse de ce rapport de dilution. Dans le cas de la dilution le rapport de concentration est alors inférieur à 1.

I.6.6 Compétition entre productivité surfacique et productivité volumique

Nous avons vu à la section I.6.3 que pour augmenter la productivité volumique il faut exposer les microalgues à de forts flux lumineux en diminuant les épaisseurs de culture, pour augmenter les vitesses volumiques de production de biomasse. Cela permet d'économiser de l'énergie pour l'agitation et pour les régulations, et a d'autres intérêts déjà évoqués (voir I.2.3).

Ensuite, dans la section précédente, nous avons vu qu'il faut diluer le flux solaire, c'est-à-dire diminuer le flux auquel sont soumises les microalgues afin d'augmenter l'efficacité de la conversion des photons en biomasse.

Augmenter les deux productivités simultanément en jouant sur la densité de flux incidente est donc difficile : si la productivité surfacique augmente la productivité volumique diminue et inversement. Nous disposons tout de même du paramètre d'ingénierie qu'est la surface spécifique éclairée a_{light} , qui, si elle est augmentée, permet d'augmenter la productivité volumique sans dégrader la productivité surfacique (voir section suivante). Il reste cependant un optimum à trouver entre productivité surfacique et volumique lors du dimensionnement du réacteur. Bien que l'on ait montré dans ce chapitre la place prépondérante du transfert radiatif dans le dimensionnement et la conduite des photobioréacteurs, il n'est pas le seul arbitre dans ce problème : la diminution de la productivité volumique entraîne une consommation plus importante d'utilités, un réacteur plus grand (à production égale) et donc des coûts de fonctionnement et un investissement plus importants ; mais si la baisse de productivité volumique s'accompagne d'un gain significatif de productivité surfacique l'efficacité globale du procédé s'en trouve améliorée augmentant ainsi les revenus (qui dépendent aussi du prix de vente de la biomasse, encore très élevé mais amené à diminuer).

Ces considérations économiques ne se posent pas encore à l'étape d'un réacteur pilote en lumière artificielle, mais deviendront cruciales lors de l'étape d'industrialisation du procédé, et elles régiront certainement le dimensionnement final des réacteurs.

I.6.7 Calcul de la productivité surfacique pour un réacteur à dilution

Rappelons l'expression de la productivité surfacique dans le cas d'un photobioréacteur à captation directe, vue au paragraphe I.4.4 :

$$\langle s_X \rangle = \frac{\langle r_X \rangle}{a_{light}} \quad (1.26)$$

où il faut noter que $\langle r_X \rangle$ augmente avec a_{light} .

Pour calculer la productivité surfacique d'un réacteur à dilution, la formule est un peu différente. Comme pour la captation directe, dans le cas d'un réacteur à dilution la productivité surfacique est égale à la production totale ramenée à la surface de captation :

$$\langle s_X \rangle = \frac{\langle r_X \rangle \mathcal{V}}{S_{captation}} \quad (1.50)$$

Mais la surface de captation $S_{captation}$ est cette fois différente de la surface éclairée S_{light} (voir figure 11). Pour faire apparaître la surface spécifique a_{light} on multiplie et divise par S_{light} faisant ainsi apparaître le rapport de dilution :

$$\langle s_X \rangle = \frac{\langle r_X \rangle \mathcal{D}}{a_{light}} \quad (1.51)$$

Où l'on note que $\langle r_X \rangle$ diminue avec \mathcal{D} , du fait de la diminution de la densité de flux q_0 .

Si $\mathcal{D} = 1$ on retrouve bien le cas de la captation directe.

Ces relations simples permettent de calculer la productivité surfacique d'un photobioréacteur. En revanche il faut rester prudent sur les tendances de dimensionnement que l'on peut en tirer. En effet, en observant l'équation 1.51, on pourrait tirer la conclusion que pour maximiser $\langle s_X \rangle$ on peut diminuer a_{light} , ce qui s'avère en fait n'avoir aucun effet. Il faut garder à l'esprit que beaucoup d'informations concernant le couplage complexe qu'il existe entre transfert radiatif et vitesse de réaction sont contenues dans $\langle r_X \rangle$. Par exemple la diminution de a_{light} a un effet neutre sur $\langle s_X \rangle$ (en supposant que le champ de rayonnement optimal est maintenu), mais dégrade $\langle r_X \rangle$ (voir figure 12).

I.7 Performances des technologies existantes

Nous proposons, avant de conclure ce chapitre, de donner quelques ordres de grandeurs en termes de productivités volumiques et surfaciques de différents concepts de photobioréacteurs existants.

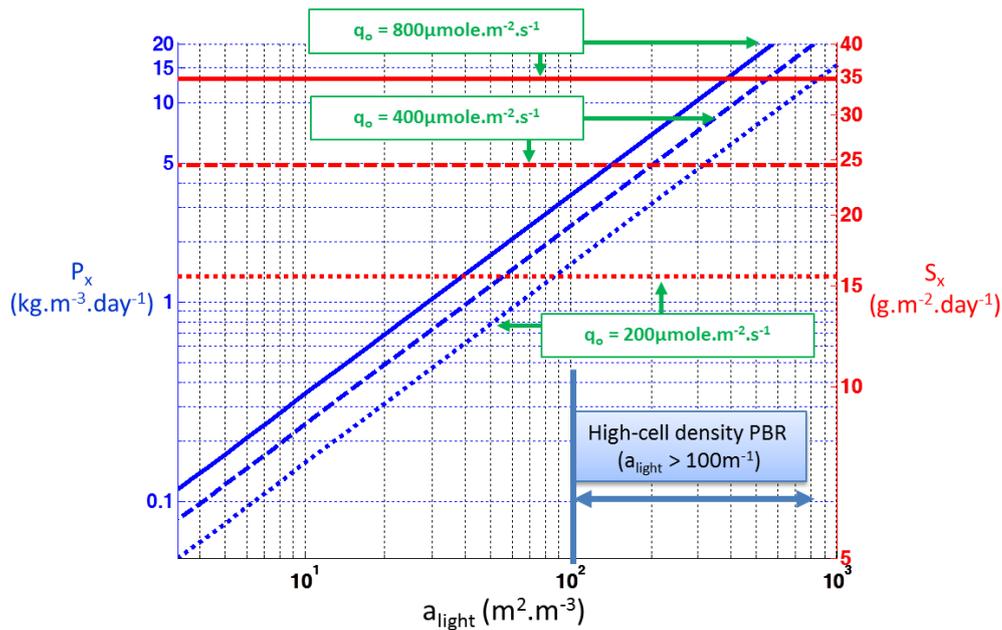


Figure 12 : D'après Pruvost et Cornet (2012), productivités volumiques (axe de gauche) et surfaciques (axe de droite) atteignables en maintenant un champ de rayonnement optimal dans un photobioréacteur à captation directe, en fonction du flux et de la surface spécifique éclairée (axe des abscisses).

La figure 12 montre les productivités volumiques qui peuvent être atteintes avec un photobioréacteur à captation directe dans lequel un champ de rayonnement optimal est maintenu. On constate notamment que la productivité volumique augmente avec a_{light} , alors que la productivité surfacique n'en dépend pas. Ce levier d'optimisation sera utilisé dans le chapitre 2 lors du dimensionnement du réacteur à dilution utilisé dans ces travaux afin d'y maintenir une productivité volumique conséquente.

La figure 13 montre le gain de productivité surfacique que permettent d'une part les microalgues (comparées aux plantes) et d'autre part le concept de dilution du flux en volume. Sur cette figure, on note également que les bassins ouverts (raceways) ont une productivité surfacique bien inférieure, cela est en grande partie dû au fait que, la plupart du temps, ces réacteurs sont limités par le transfert de matière (l'apport en carbone minéral notamment), et non par le transfert de rayonnement, ce qui dégrade la productivité surfacique.

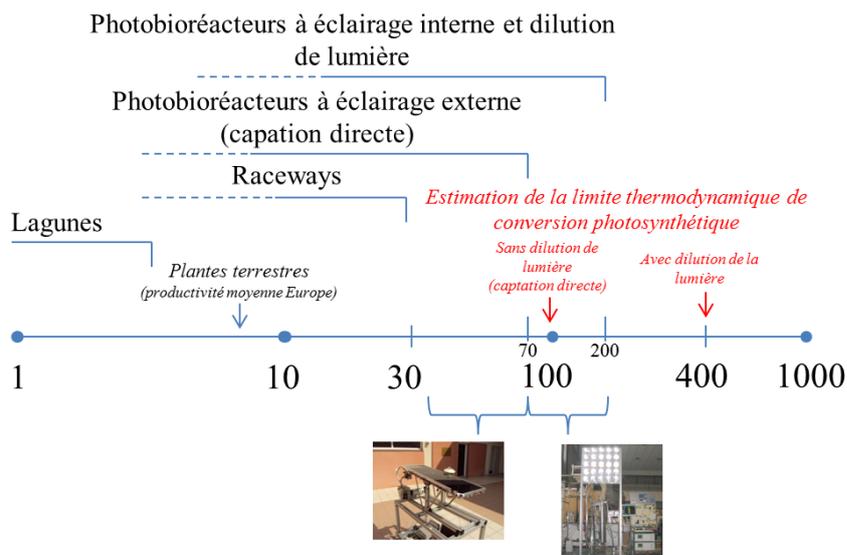


Figure 13 : D'après Pruvost et. al (2011), estimation des productivités surfaciques atteignables par différentes technologies de photobioréacteur.

I.8 Conclusion

Plusieurs domaines d'applications auront, à plus ou moins long terme, besoin de procédés de production de microalgues plus performants, en termes de coût de production et de bilan énergétique, que les bassins ouverts actuels. Pour cela nous proposons d'améliorer les photobioréacteurs avec comme critère principal d'optimisation l'efficacité thermodynamique du procédé.

Tout au long de ce chapitre nous avons proposé une démarche d'analyse des photobioréacteurs centrée sur le transfert radiatif. Cette approche pose de nombreuses questions peu communes dans le domaine du génie de procédés en ce qui concerne notamment la conception et la conduite des photobioréacteurs. Un modèle de connaissance du transfert radiatif et des réactions de photosynthèse et de respiration permet d'une part de prévoir les performances d'un photobioréacteur¹, et d'autre part de dégager des règles de conception et de conduite de procédé qui augmentent les performances des réacteurs :

- Le transfert de matière ne doit pas être limitant (voir I.3.2).
- La quantité de photons perdus entre la surface de captation et l'absorption par les microalgues doit être minimale (voir I.3.3).
- Le champ de rayonnement doit être maintenu optimal (voir I.6.1), le photobioréacteur doit donc fonctionner en continu.

¹ Dans ce chapitre nous avons uniquement évoqué la mise en œuvre numérique dans un cas très simple, les chapitres 3 à 5 aborderont la mise en œuvre numérique dans des configurations radiatives plus complexes : géométrie complexe, aspects spectraux et diffusion.

- La productivité volumique en biomasse doit être maximale (voir I.2.3).
- Le flux lumineux perçu par les microalgues doit être faible, afin d'augmenter le rendement de la conversion des photons en biomasse et donc la productivité surfacique (voir 0).

Si les deux derniers points sont antagonistes, nous allons proposer au chapitre 2 une méthode de dimensionnement afin de trouver un compromis entre productivité surfacique et volumique. Le chapitre 2 sera d'ailleurs consacré à la présentation du réacteur utilisé tout au long du présent travail de thèse : son dimensionnement, sa caractérisation hydrodynamique ainsi que ses spécificités.

Chapitre II

Concept DiCoFluV : principe et pilote

II.1 Historique et conception du réacteur DiCoFluV

La problématique liée à la conception de photoréacteurs à éclairage interne s'est d'abord présentée au laboratoire dans le cadre de l'éclairage artificiel pour des applications de régénération d'atmosphère (bases spatiales, sous-marins). Il s'agissait à l'époque de réfléchir à des concepts de réacteurs possédant des productivités volumiques élevées et extrapolables en volume sans difficulté. Ainsi, dès l'année 2005 (Cornet, 2005), les bases théoriques de photobioréacteurs à haute productivité volumique (dits HPV) ont été définies. Un premier démonstrateur en PVC transparent de 18 litres de volume total (comportant 420 fibres optiques à diffusion latérale de 3,5 mm de diamètre) a été développé dans le cadre d'un projet de Génie Physique de Polytech-Clermont et livré en 2007. Il a fait l'objet d'une culture biologique de quelques centaines d'heures qui a confirmé les potentialités de tels concepts. Un deuxième réacteur, d'aspect plus « industriel » a alors été envisagé, décliné à la fois dans une version utilisant à nouveau des fibres optiques (pouvant donc fonctionner en solaire ou en artificiel), mais aussi dans une version utilisant des tubes fluorescents de petit diamètre (environ 10 mm). Débuté en 2007, la réalisation de ce démonstrateur, à nouveau dans le cadre d'un projet de Génie Physique de Polytech-Clermont, a été intégrée dans le projet ANR Biosolis (2008-2011) obtenu l'année suivante par un consortium de trois laboratoires (GEPEA, PROMES et Institut Pascal) et qui concernait des développements originaux de photobioréacteurs solaires. En particulier, le concept de dilution du rayonnement solaire (Concept DiCoFluV : (Cornet, 2007, 2010)) permettant cette fois d'optimiser les productivités surfaciques, est né et a pris corps pendant cette période. Ainsi, un photobioréacteur pilote d'environ 30 litres totaux et 25 litres

utiles a été réalisé et livré en 2011, y compris son panneau de captation de lentilles de Fresnel, réalisé et qualifié en solaire réel au laboratoire PROMES. Le but de cette partie est de détailler les principes de conception et les principaux éléments qui ont présidé à sa réalisation, jusqu'au démarrage de la présente thèse l'année qui a suivi.

II.1.1 Objectifs, démarche, cahier des charges

Le réacteur que nous utilisons pour produire des Spirulines doit assurer l'apport de lumière d'une part et des réactifs (carbone inorganique et minéraux : phosphates, nitrates et sulfates) d'autre part. L'apport de lumière se fera *via* des structures éclairantes internes, permettant à terme de diluer le flux solaire (voir les avantages de l'éclairage interne et de la dilution du flux à la section I.6.4). Si l'apport d'énergie lumineuse dans un réacteur sort des compétences classiques du génie des procédés, en revanche l'apport en carbone inorganique et en minéraux est un problème de transfert de matière maîtrisé par la communauté du génie chimique : sur ce point nous bénéficions de plusieurs dizaines d'années de travaux théoriques et expérimentaux. Assurer un transfert de matière non limitant n'est donc pas un verrou. Les minéraux sont apportés directement en solution dans le milieu frais. Afin de les rendre disponibles en tout point du réacteur le temps de mélange doit être petit devant le temps de séjour et devant le temps caractéristique de réaction. Le carbone inorganique quand à lui est apporté soit directement sous sa forme carbonate dans le milieu frais (on retombe alors dans le cas des minéraux : il faut assurer un temps de mélange négligeable devant le temps de séjour et le temps de réaction) soit en enrichissant l'air injecté en CO_2 . Dans ce cas il faut assurer un bon transfert gaz-liquide c'est-à-dire assurer un coefficient volumétrique de transfert $K_L a$ suffisamment grand. Si l'état de l'art en procédés et bioprocédés permet facilement d'optimiser l'hydrodynamique d'un réacteur de 20 litres (maximiser son $K_L a$ et minimiser le temps de mélange), dans le cas du DiCoFluV il reste une inconnue : l'effet des structures éclairantes sur l'hydrodynamique, et en particulier sur le $K_L a$. La conception a été faite en optimisant particulièrement la circulation du liquide et la distribution du gaz afin d'assurer, quel que soit l'impact des fibres, un temps de mélange suffisamment court et un $K_L a$ satisfaisant.

Ce photoréacteur a été pensé pour la culture de micro-organismes (fonctionnement photobio-réacteur) mais la conception a été faite en gardant à l'esprit qu'il pourrait être amené à être utilisé pour d'autres réaction photochimiques que la photosynthèse (une réaction d'actinométrie par exemple, voir chapitre 4). Les matériaux choisis sont compatibles non seulement avec la biomasse et le pH élevé du milieu de culture mais également résistants à des espèces chimiques éventuellement plus agressives. L'acier inoxydable 316L, le polycarbonate et le PVC utilisés sont adaptés à ces exigences.

La description du réacteur qui suit se divise en deux sous parties : le faisceau de fibres et la cuve.

II.1.2 Apport de lumière – Faisceau de fibres

II.1.2.1 Dimensionnement par méthode Constructale

Dans un premier temps il faut déterminer la géométrie du contenant et des structures éclairantes ainsi que les paramètres à faire varier afin de dimensionner le réacteur. La plupart des moyens d'éclairage interne existants (tubes fluorescents, fibres optiques à diffusion latérale) sont de forme cylindrique, et la forme cylindre est également une géométrie très classique pour les contenants en génie des procédés (colonnes à bulle, colonnes de distillation, réacteurs, etc.). Il s'agit donc de trouver l'agencement optimal de structures éclairantes cylindriques dans un espace cylindrique. Cette recherche d'optimum a été faite par méthode constructale (Bejan, 2000), détaillée par Cornet (2010). Un agencement des fibres en maille hexagonale (la plus compacte) a été choisi. Les effets de bord sont négligés : d'une part en bout de structure (haut et bas), et d'autre part en périphérie de la maille, près de la cuve contenant l'ensemble des structures éclairantes. Le problème de dimensionnement consiste donc à trouver les valeurs optimales de deux paramètres : le diamètre des structures éclairantes d_s et la distance entre deux structures d_i (voir figure 14).

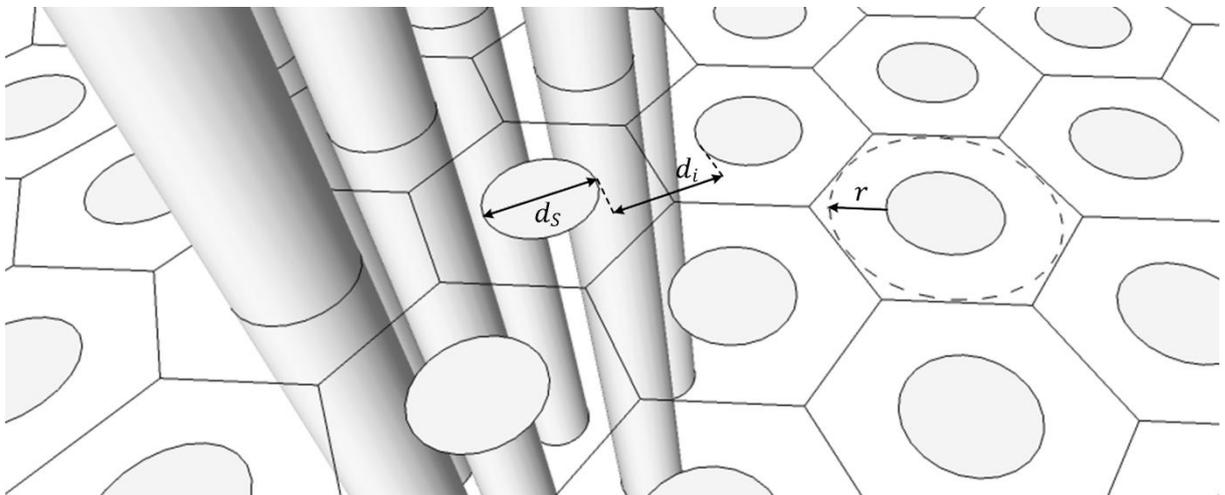


Figure 14 : Illustration du problème de dimensionnement géométrique des structures éclairantes. Nous avons choisi d'organiser les structures cylindriques selon une maille hexagonale. Le but du dimensionnement est de déterminer les deux valeurs optimales de d_s et de d_i .

Chronologiquement ce dimensionnement, qui correspond au réacteur fabriqué, a été réalisé bien avant de disposer des outils de simulation 3D que nous présenterons au chapitre 3 et que

nous utiliserons aux chapitres 4 et 5. Il utilise donc des approximations monodimensionnelles en coordonnées cylindriques.

La première étape consiste à trouver la distance entre les fibres d_i qui permet d'obtenir un champ de radiation optimal. Cette distance dépend de la densité de flux q_0 émis par les structures et de la concentration en microorganismes C_X présente entre les structures. Pour déterminer ce champ, l'hypothèse faite est que le milieu est suffisamment absorbant pour que chaque structure ne soit influencée que par son plus proche voisin (approche pseudo-1D ; (Cornet, 2010)). Ainsi en notant r la distance à la surface de la structure dans l'élément de maille qui entoure chaque structure (voir figure 14), on fait l'hypothèse qu'au sein d'une maille, le champs de rayonnement ne dépend que de r . r_c est défini tel que :

$$G(r_c) = G_c \text{ et } \mathcal{A}(r_c) = \mathcal{A}_c \quad (\text{II.1})$$

avec G_c et \mathcal{A}_c l'irradiance locale et la vitesse locale d'absorption des photons au point de compensation (voir I.4.3). L'écart entre les surfaces des fibres doit alors être tel que :

$$d_i = 2 r_c \quad (\text{II.2})$$

Nous disposons alors, à partir de la résolution de l'équation de transfert radiatif, d'une relation entre la densité de flux q_0 , la concentration C_X et la distance optimale entre les structures $d_{i,opt}$. Cette relation, non précisée ici, peut être approchée de façon satisfaisante par la relation (Cornet, 2007):

$$d_{i,opt} = \frac{1,12 \cdot 10^{-2}}{C_X} \ln(q_0) + \frac{1,49 \cdot 10^{-2}}{C_X^{0,924}} \quad (\text{II.3})$$

Si le seul critère d'optimisation est la productivité volumique (r_X), la solution optimale est alors un nombre de structures et une concentration qui tendent vers l'infini, le diamètre des structures et les épaisseurs de culture qui tendent vers 0. Cette recherche d'optimum ainsi formulée est donc stérile. Il faut reformuler le problème en maximisant la productivité volumique non pas ramenée au volume de liquide mais au volume total V_{TOT} : le volume réactionnel \mathcal{V} plus le volume occupé par les structures V_{STRUC} .

$$V_{TOT} = \mathcal{V} + V_{STRUC} \quad (\text{II.4})$$

On définit alors une surface spécifique éclairée pour chaque volume :

$$a_{light} = \frac{S_{light}}{\mathcal{V}}, a_{STRUC} = \frac{S_{light}}{V_{STRUC}} \text{ et } a_{TOT} = \frac{S_{light}}{V_{TOT}} \quad (\text{II.5})$$

Remarquons que les surfaces spécifiques s'ajoutent comme des capacités électriques en parallèle :

$$\frac{1}{a_{TOT}} = \frac{1}{a_{light}} + \frac{1}{a_{STRUC}} \quad (II.6)$$

On note alors ε la fraction occupée par les structures :

$$\varepsilon = \frac{V_{STRUC}}{V_{TOT}} = \frac{a_{TOT}}{a_{STRUC}} = \frac{\sqrt{3} \pi d_S^2}{6 (d_S + d_i)^2} \quad (II.7)$$

On a alors :

$$a_{TOT} = a_{light} (1 - \varepsilon) \quad (II.8)$$

Grâce à ces notations, la productivité volumique ramenée au volume total $\langle r_{X,TOT} \rangle$ s'exprime

$$\langle r_{X,TOT} \rangle = \langle r_X \rangle \frac{\mathcal{V}}{V_{TOT}} = \langle r_X \rangle \frac{a_{TOT}}{a_{light}} = \langle r_X \rangle (1 - \varepsilon) \quad (II.9)$$

Ainsi en maximisant $\langle r_{X,TOT} \rangle$ plutôt que $\langle r_X \rangle$, nous évitons le cas décrit plus haut, dans lequel ε tend vers 1.

En utilisant une expression de $\langle r_X \rangle$ approchée (Cornet and Dussap, 2009), tout à fait valable dans notre cas pseudo monodimensionnel, on obtient une expression de $\langle r_{X,TOT} \rangle$ en fonction, entre autres, de d_i , d_S , q_0 et C_X . La valeur optimale de d_i est déterminée par l'équation II.3 en fonction de q_0 et C_X choisis. Pour trouver la valeur optimale de d_S il suffit alors de dériver l'expression de $\langle r_{X,TOT} \rangle$ par rapport à d_S pour identifier un maximum de productivité. Nous obtenons alors la contrainte très simple :

$$d_{S,opt} = d_{i,opt} \quad (II.10)$$

En injectant cette relation dans l'équation II.7 (Cornet, 2010):

$$\varepsilon = \frac{\pi}{8\sqrt{3}} = 0,2267 \quad (II.11)$$

II.1.2.2 Réalisation

La lumière est apportée par six lampes à décharge (ampoules : BLV, 270 411 MHR 250N) à travers 977 fibres optiques de diamètre 1,5 mm en PMMA¹ à diffusion latérale (réparties en 6 torons - un par lampe). Les longueurs d'onde correspondant aux domaines ultra-violet et

¹ Polyméthacrylate de méthyle

infrarouge sont éliminées grâce à des filtres optiques. Sur leur longueur immergée ces fibres sont traitées au laser : les impacts créent des irrégularités géométriques par lesquelles les photons s'échappent. Ces fibres ayant un coût élevé elles ne sont pas en contact direct avec la phase liquide (éventuellement corrosive pour d'autres applications envisagées à la conception, voir aussi la réaction d'actinométrie au chapitre 4) elles sont placées dans des tubes en polycarbonate de diamètre extérieur 2,4 mm (épaisseur 0,35 mm) qui seront par la suite appelés **gainés**. À leur sommet, ces gainés sont solidaires d'un couvercle en acier inoxydable 316L (elles sont fixées au moyen d'époxy Loctite EA 9483) et fermées par thermo soudure à leur extrémité immergée pour empêcher le milieu de culture de remonter dans les gainés et d'être ainsi en contact avec les fibres. Ces gainés sont réparties en maille hexagonale de pas 4,8 mm (respectant ainsi le dimensionnement présenté section II.1.2.1). Les gainés permettent également de maintenir une couche d'air autour des fibres, ce qui élimine un éventuel problème de différence d'indice de réfraction entre le PMMA des fibres et le milieu de culture. En effet si cette différence est trop faible elle peut empêcher les photons de sortir des fibres¹. Les perçages du couvercle en inox prévus pour les gainés ont été réalisés avec un outil à commande numérique : les gainés respectent donc bien la maille hexagonale à leur sommet, elles sont cependant très souples. Pour s'assurer qu'elles restent dans une position proche de la maille hexagonale sur toute leur longueur, un **panier** a été placé à l'extrémité inférieure des fibres. Ce panier est fait d'une bande de tôle d'acier inoxydable 316L cintrée en rond et soudée sur elle-même. Cette tôle a été percée de trous² permettant de faire passer un fin câble en acier inoxydable afin de maintenir les fibres dans la position de la maille. Cette tôle est maintenue à bonne hauteur par trois tiges en acier inoxydable 316L incluses dans la maille³. Le couvercle, les gainés, les tiges métalliques et le panier sont donc solidaires et forment un ensemble appelé par la suite **faisceau**. Le fait que ce faisceau puisse être manipulé d'un seul bloc s'est avéré extrêmement pratique pour le nettoyage des gainés et du réacteur ainsi que pour la maintenance en général. Nous recommandons fortement pour la conception d'un tel réacteur de faciliter au maximum l'opération d'entrée/sortie du faisceau dans le réacteur. Nous attirons l'attention du lecteur sur les dimensions du panier : la différence entre son diamètre extérieur et le diamètre intérieur de la cuve doit être assez importante (2,5 mm dans notre cas) et sa hauteur telle qu'il descende plus bas que l'extrémité des gainés afin de faciliter l'entrée des gainés dans le réacteur. Ces deux considérations permettent à une personne seule de sortir ou rentrer le

¹ Ce phénomène a été remis en question par les premières simulations de transport des photons à l'intérieur d'une fibre, la nécessité d'une couche d'air entre la fibre et le milieu reste donc à confirmer.

² Ces perçages ont été réalisés par découpe jet d'eau

³ Le couvercle est percé de 980 trous : trois sont occupés par ces tiges, il reste 977 trous pour les gainés.

faisceau facilement et rapidement à l'aide d'un palan. Dans sa réalisation initiale le faisceau était muni de plusieurs paniers de diamètre trop important : il était alors difficile et long de sortir le faisceau. Il est pourtant, à notre sens, essentiel que l'inspection du faisceau et de l'intérieur de réacteur soit aisée et rapide sans qu'il soit nécessaire de vider le réacteur de son contenu.

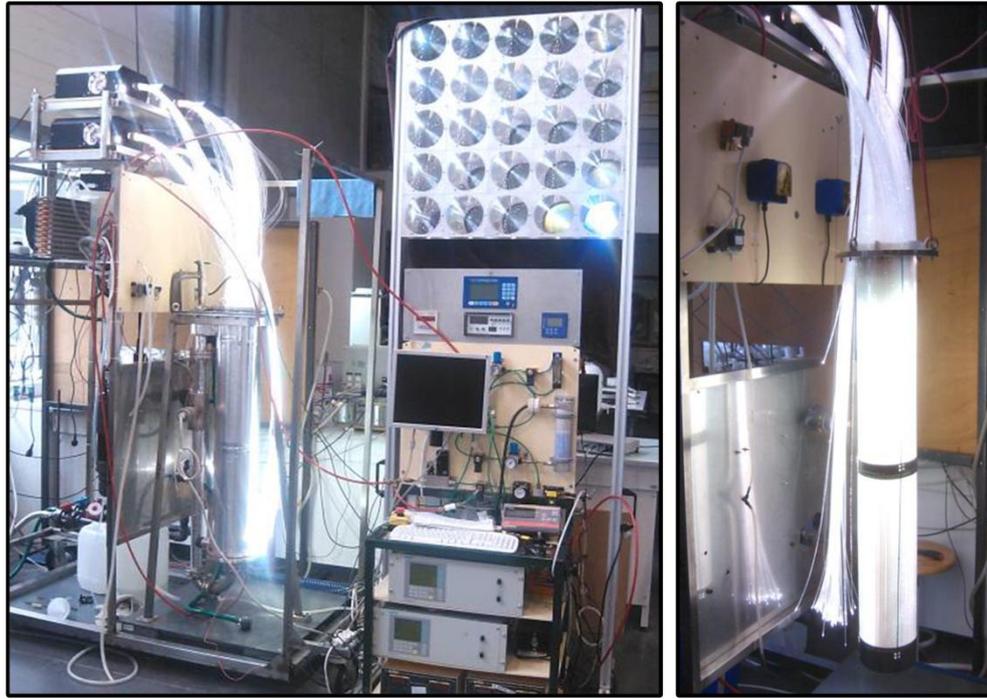


Figure 15 : Photographies de l'installation. À gauche : installation complète (lampes, fibres et réacteur sur la partie gauche, poste de contrôle à droite, et au dessus le panneau de lentilles prévu pour le fonctionnement solaire. À droite : les fibres à diffusion latérale en dehors du réacteur. On peut noter la présence de deux paniers (en bas et à mi-hauteur des fibres, qui maintiennent les fibres dans leur agencement en maille hexagonale. Dans la version finale le panier du milieu a été retiré, pour minimiser la formation de polysaccharides (voir section II.6.3). On peut noter que le bas du panier positionné au pied des fibres descend plus bas que les fibres, ce qui permet d'insérer très facilement le faisceau dans le réacteur.

Idéalement le traitement au laser de la surface de la partie immergée des fibres doit être fait de façon à ce que la densité de flux émise soit homogène sur toute la hauteur des fibres sans résidu de lumière à leur extrémité. Dans la version actuelle des fibres ce n'est pas le cas. La mise au point de procédés de production de fibres à diffusion latérale en maîtrisant le profil d'émission en tout point est un sujet de recherche à part entière qui sort du cadre de cette thèse. Nous avons cependant montré la prépondérance du transfert radiatif dans le réacteur, il est donc important de ne pas négliger cette inhomogénéité du flux. Le chapitre 4 sera entièrement consacré à La quantification de la densité de flux. En revanche les résultats de mesures qualitatives du profil d'émission réalisées avec un capteur plan (capteur LI-COR Quantum, boîtier LI-COR LI-189) sont présentés dans le paragraphe suivant.

La mesure quantitative de la densité de flux émise par des fibres à diffusion latérale cylindriques de 1,5 mm de diamètre avec un capteur plan de 8 mm de diamètre pose un problème de facteur de forme. Le facteur de forme $F_{fibres \rightarrow capteur}$ est défini comme le rapport entre la densité de flux $q_{capteur}$ mesurée par le capteur et la densité de flux q_{fibres} émise par les fibres :

$$F_{fibres \rightarrow capteur} = \frac{q_{capteur}}{q_{fibres}} \quad (II.12)$$

En connaissant $F_{fibres \rightarrow capteur}$ nous pourrions donc mesurer quantitativement le flux émis par les fibres grâce au capteur. Le facteur de forme dépend de la configuration géométrique, c'est-à-dire de la position du capteur par rapport aux fibres (par exemple il diminue quand le capteur s'éloigne de la fibre) et de la nature de l'émission à la surface des fibres (collimatée ou lambertienne). Si la position du capteur par rapport aux fibres est connue, en revanche le degré de collimation du flux émis est une inconnue, il est donc difficile de mesurer quantitativement la densité de flux émise par les fibres avec ce capteur en modélisant le capteur de forme. Il est cependant possible de mesurer un profil d'émission (voir figure 16) en positionnant le capteur à différentes hauteurs toujours dans la même position (donc avec un facteur de forme constant si le type d'émission est considéré uniforme sur toute la fibre et la densité de flux émise par la fibre est lui considérée constante au voisinage du capteur). La courbe de la figure 16 est ainsi obtenue. Le flux n'est pas uniforme : les fibres émettent un flux plus fort sur leur partie haute (il y a presque un facteur deux entre le maximum et le minimum). La densité de flux en bout de fibre a également été mesuré¹ : il est deux fois supérieur à la valeur maximale émise par les parois latérales (toujours pour un problème de facteur de forme il faut se contenter de résultats relatifs). Ces données seront reprises dans la partie modélisation du chapitre 5.

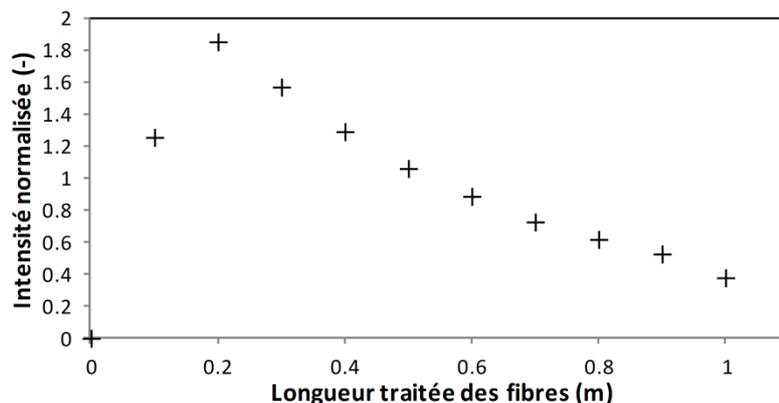


Figure 16 : Profil d'émission des fibres normalisé (aire sous la courbe égale à 1)

¹ Le principe sur lequel repose ces fibres à diffusion latérale (créer des discontinuités géométrique à la surface des fibres) nécessite qu'il reste au moins 20% de l'énergie en bout de fibre.

Dans les travaux présentés ici les fibres sont reliées à des sources de lumière artificielle, mais, toujours dans le cadre du projet ANR Biosolis, le fonctionnement solaire de ce réacteur a été envisagé. Dans la version solaire du procédé les fibres sont reliées à un panneau de 25 lentilles de Fresnel mis au point au laboratoire PROMES. Les lentilles concentrent les rayons sur les fibres qui conduisent les photons jusque dans le réacteur.

II.1.3 Cuve

Ce réacteur est conçu sur la base d'un réacteur airlift ou gazosiphon avec une boucle de recirculation externe, avec une partie montée et une partie descente (voir figures 17 et 18). L'intégralité de la cuve est réalisée en acier inoxydable 316L. Une double enveloppe autour de la montée permet de réguler la température. L'injection de gaz en pied de la partie montée crée une circulation permet l'homogénéisation de la phase liquide (voir II.3). La distribution du gaz est assurée par deux organes : une boîte à air avec un fritté très performant (afin d'assurer une valeur de $K_L a$ élevée) ainsi qu'un bulleur (la répartition du débit gaz total entre ces deux éléments est ajustable, voir schéma de principe figure 19). Le fritté est annulaire au retour de la boucle de circulation et le bulleur est placé au centre, à eux deux ils assurent une répartition du bullage sur toute la section de montée. L'ajout du bulleur central fait suite à un problème d'accumulation de polysaccharides détaillé dans la section II.6.3. La séparation gaz-liquide se fait en haut du réacteur : le gaz s'échappe par la sortie gaz et le liquide descend dans la boucle de recirculation où se trouvent les sondes de pH, pO₂, turbidité et température (cette boucle de retour est à l'obscurité). Le capot du réacteur est en PVC translucide afin de pouvoir observer le niveau et l'écoulement du liquide : il est important de pouvoir vérifier le niveau de liquide qui doit être au moins trois à quatre centimètres au dessus de la surverse. Si le niveau de liquide est trop bas l'homogénéisation du liquide peut être mauvaise, des différences de température ou d'O₂ dissous peuvent apparaitre entre la montée (éclairée, aérée et chauffée) et la descente où sont les sondes (à l'obscurité, sans gaz et sans chauffage) (voir également II.3.2). Sur le capot en PVC un volume de dégagement gazeux supplémentaire a été aménagé (non illustré sur la figure 17) avec un tube PVC pression de diamètre extérieur 63 mm afin d'éviter des remontées de mousse trop importantes (pour plus de détails voir II.6.2). Ce capot en PVC accueille le couvercle en acier inoxydable du faisceau de fibres.

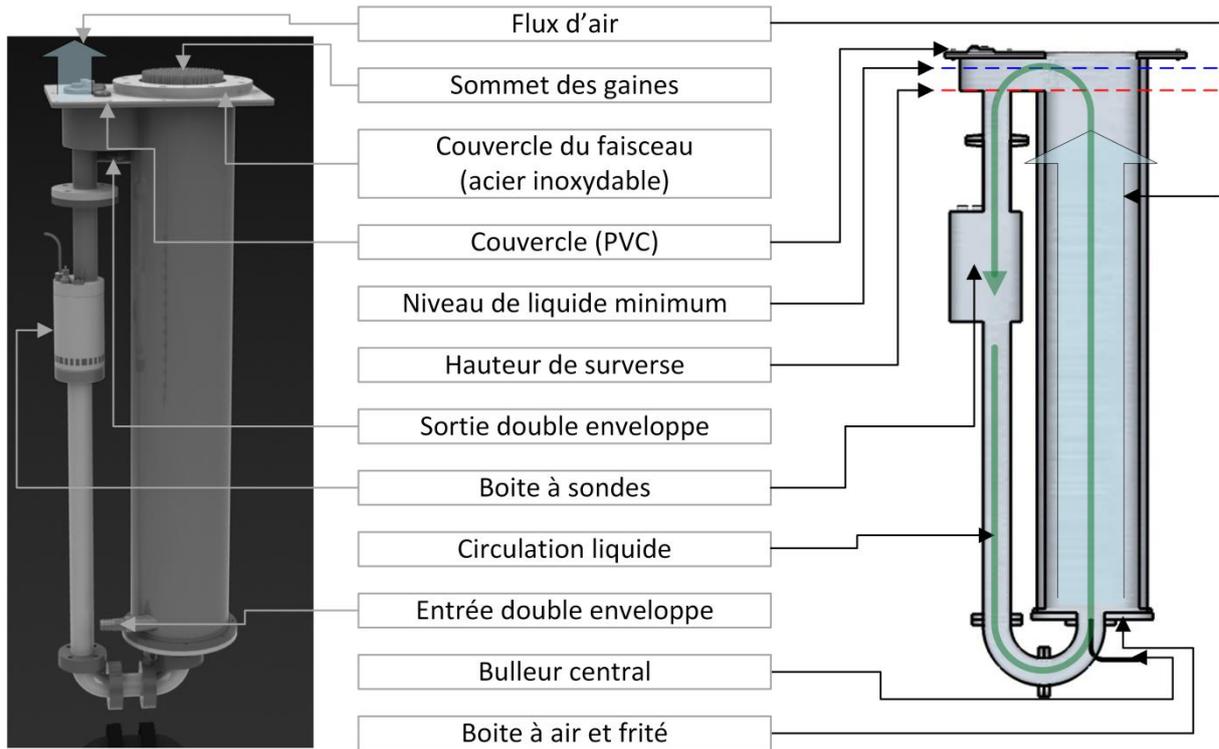


Figure 17 : Vue extérieure (à gauche) et vue en coupe sans le faisceau de fibres (à droite) de la cuve du réacteur

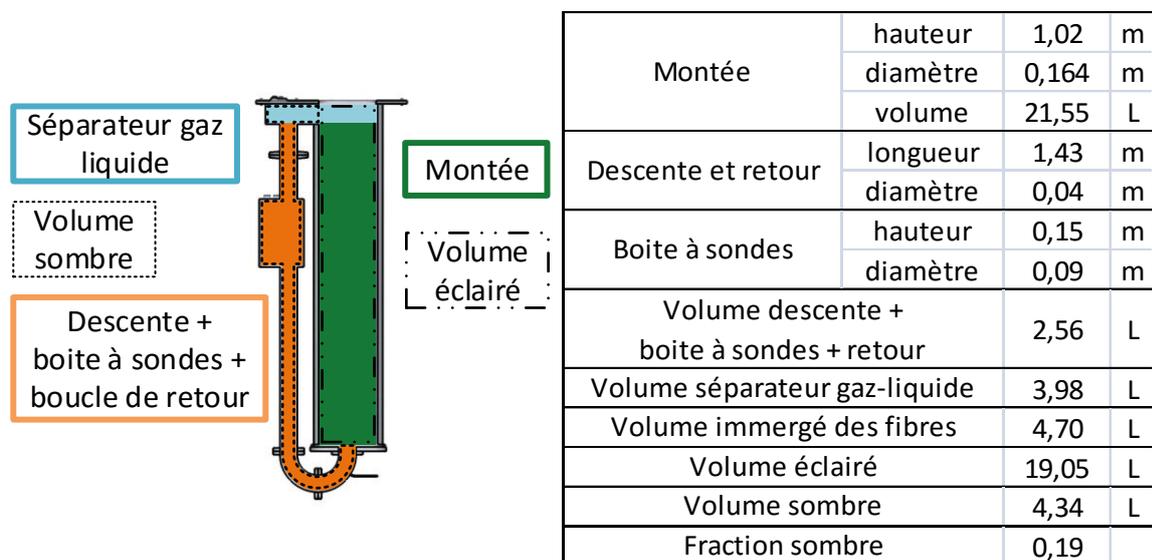


Figure 18 : Répartition des différents volumes du réacteur et dimensions principales

II.1.4 Schéma de principe de l'installation complète

Comme souvent en génie des procédés, si le réacteur présenté constitue l'élément d'étude central, l'ensemble des éléments qui assurent sa sécurité, son automatisation, son contrôle ainsi que les mesures ont également demandé du temps de conception, de réalisation et de maintenance. Dans cette partie nous présentons le schéma de principe de l'installation dans son ensemble.

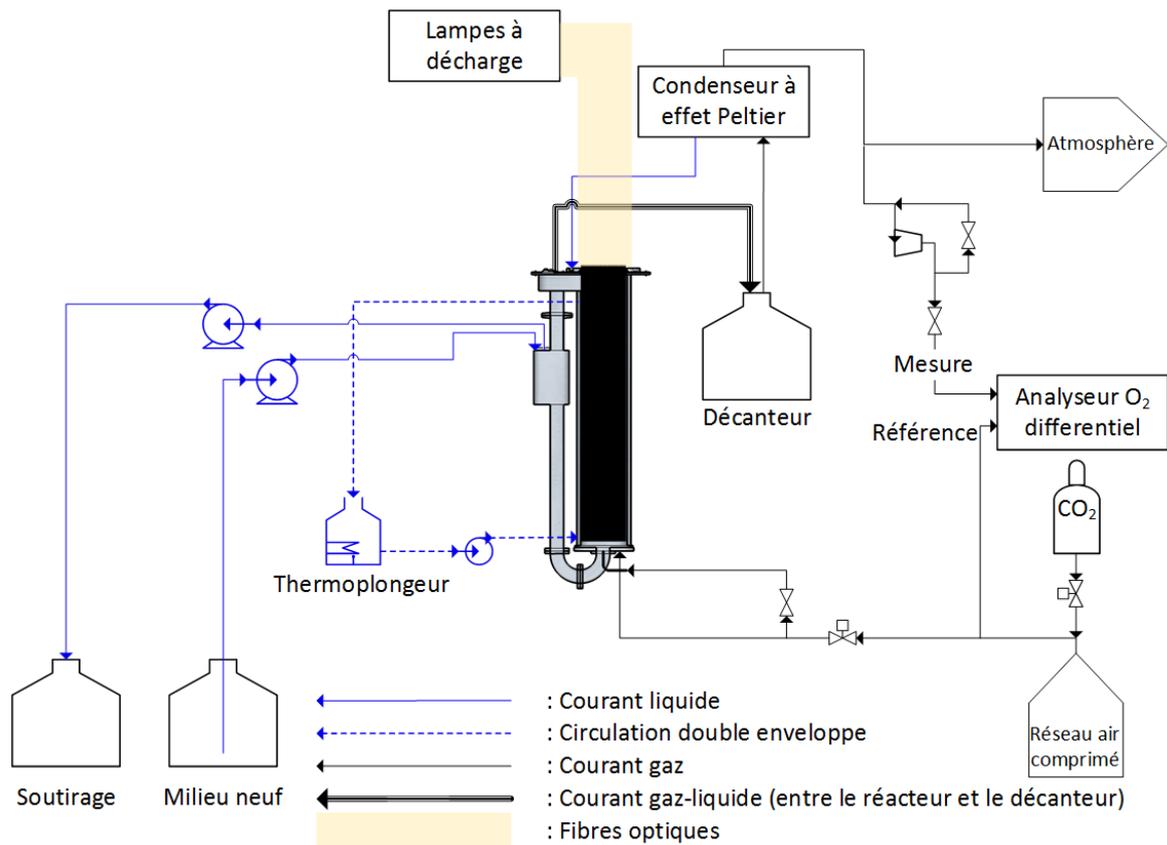


Figure 19 : Schéma de principe de l'installation.

Circuit gaz : Flèches noires : Pour le contrôle du pH, le CO₂ d'une bouteille est ajouté à l'air comprimé du réseau avec un débit contrôlé de 0,1 L.min⁻¹. Une faible proportion (8 mL.min⁻¹) du mélange ainsi obtenu sert de gaz de référence à l'analyseur différentiel, le reste passe par un débitmètre régulateur puis est injecté dans le réacteur *via* les deux éléments de bullage : le fritté et le bulleur central (voir II.1.3). À la sortie du réacteur le gaz s'est chargé en humidité et éventuellement en mousse (voir II.6.2). Il est débarrassé de la mousse dans le décanteur (volume : 20 litres) puis pénètre dans le condenseur à effet Peltier. L'eau condensée est renvoyée dans le réacteur. À la sortie du condenseur un dispositif permet d'injecter le débit gaz nécessaire à l'analyseur (entre 0,2 et 1 L.min⁻¹) à une pression constante (0,7 bar relatif), le reste du gaz est rejeté à l'atmosphère.

Circulation double enveloppe : Pointillés bleus : Un circulateur permet de transférer la chaleur du thermoplongeur au réacteur *via* la double enveloppe (voir partie II.4.2 pour la régulation)

Gestion du temps de séjour : A gauche de la figure : Deux pompes péristaltiques Chemical control assurent l'apport de milieu neuf et le soutirage des algues (voir partie II.4.2 pour la régulation du temps de séjour).

Une version plus complète de cette figure incluant les dispositifs de sécurité et d'automatisation sera proposée section II.4.

Bilan gazeux

L'analyseur Siemens Oxymat 6E est un analyseur de gaz différentiel, il mesure la différence de composition en O₂ entre l'entrée et la sortie du réacteur. Cette différence est très faible (0,15% au maximum) car les débits gaz sont importants (de 5 à 20 L.min⁻¹) il faut donc mettre l'analyseur

dans les meilleures conditions pour obtenir des mesures exploitables. Il mesure la différence de compositions de ces deux gaz en comptant les molécules d'O₂ par une mesure des propriétés paramagnétiques des gaz, directement reliées à la teneur en oxygène. Il est donc important de maintenir un débit et surtout une pression constants dans l'analyseur pour maintenir une densité de gaz constante malgré les éventuelles fluctuations de pression et/ou de débit dans le circuit amont. Pour cela (voir figure 19) une partie du gaz de sortie est comprimé dans un volume équipé de deux vannes qui permettent de régler indépendamment la pression et le débit à l'entrée de l'analyseur. L'étalonnage se fait en utilisant ce montage (l'étalonnage et les mesures doivent se faire dans les mêmes conditions de débit, pression et humidité^{1,2}) en utilisant deux points : l'air ambiant (20,93%) et un mélange étalon à 23,02% en O₂ produit par Air Liquide.

II.2 Mise en œuvre et contrôle d'une culture de Spiruline

II.2.1 Souche et précultures

La souche utilisée lors de cette étude est *Arthrospira platensis* PCC 8005 (Institut Pasteur, Paris, France). Cette souche est conservée au laboratoire par repiquages réguliers de culture stériles en erlenmeyers. Le passage de ces petits volumes de conservation au réacteur DiCoFluV (environ 20 litres) se fait par une culture intermédiaire dans un réacteur cylindrique à éclairage extérieur de 5 litres (photobioréacteur 3 dans Cornet (2009)).

II.2.2 Composition du milieu de culture

	Concentration	
	(mol.L ⁻¹).10 ³	(g.L ⁻¹)
NaCl	17,1	1
CaCl ₂	0,27	0,03
K ₂ SO ₄	5,7	1
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,81	0,2
NaNO ₃	29,4	2,5
K ₂ HPO ₄	2,9	0,5
NaHCO ₃	128,0	10,5
Na ₂ CO ₃	72,0	7,6
EDTA	0,22	0,08
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,036	0,01
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,0012	0,00023
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,00038	0,00011

¹ L'humidité est contrôlée en faisant passer le gaz de référence et le gaz de mesure dans des cartouches de Drierite®.

² Cela signifie que si les conditions de débit, pression et/ou humidité changent l'étalonnage doit être refait.

CuSO₄·5H₂O	0,00012	0,00003
---	---------	---------

Tableau 1 : Composition du milieu de culture d'*Arthrospira platensis* (Cogne et al., 2003b)

Dans toutes les cultures le milieu de culture utilisé est le milieu Zarrouk modifié (Cogne et al., 2003b) dans lequel le carbonate de sodium a été remplacé par un mélange carbonate/bicarbonate de sodium afin d'obtenir un effet tampon pH. La composition du milieu est donnée dans le tableau 1. La composition de ce milieu correspond à la composition d'un milieu naturel d'*Arthrospira Platensis*. En considérant la stœchiométrie de la photosynthèse donnée au chapitre 1 ce milieu permet d'atteindre une concentration en Spiruline d'environ 4 g.L⁻¹ en réacteur fermé (les carbonates sont alors les éléments limitants). Pour pouvoir atteindre des concentrations supérieures les concentrations du milieu sont augmentées proportionnellement à la concentration visée.

II.2.3 Température et pH

La température dans le réacteur est réglée à 36°C et le pH dans la plage 8 – 10 (voir les détails de la régulation dans la section II.4.2). Dans cette plage on se place préférentiellement à des pH élevés autour de 9,5 pour limiter le développement d'autres microorganismes (il n'est pas possible de stériliser le réacteur).

II.2.4 Mesure de la concentration en biomasse sèche

La concentration en biomasse sèche est la valeur de référence pour quantifier la concentration en biomasse. Elle est déterminée expérimentalement en filtrant un volume donné de suspension de microalgues sur des filtres membranes Millipore dont le diamètre de pores n'excède pas 0,65 microns préalablement séchés (au moins 4 heures à 110°C) et pesés (des diamètres de pores plus importants pourraient être utilisés, les spirulines mesurent environ 6 microns de diamètre et jusqu'à une centaine de microns de long). Les filtres sont ensuite séchés pendant 24 heures dans une étuve à 110°C. La masse sèche ainsi pesée ramenée au volume filtré nous donne la concentration en biomasse sèche de l'échantillon.

La concentration en biomasse sèche est la valeur de référence, mais elle nécessite un délai de 24 heures pour être déterminée, ce qui est trop long pour piloter un photobioréacteur. Nous utilisons donc en complément deux corrélations qui permettent un suivi plus rapide : la densité optique à 750 nm hors ligne et la densité optique en ligne à 620 nm.

II.2.5 Densité optique à 750 nm

La densité optique à 750 nm de chaque échantillon prélevé est mesurée dans un spectrophotomètre (Thermo Scientific Biomate 3S). 750nm est une longueur d'onde qui n'est pas absorbée par les microalgues, l'atténuation du rayonnement dans le spectrophotomètre

n'est donc due qu'à la diffusion par les membranes cellulaires (turbidité), proportionnellement à la concentration en microalgues. Avec les mesures de poids sec nous avons pu établir la corrélation

$$C_X = 1,10 DO_{750} \quad (\text{II.13})$$

avec C_X la concentration en biomasse sèche et DO_{750} la densité optique à 750 nanomètres mesurée avec le spectrophotomètre mentionné ci-dessus. Cette corrélation a été établie en diluant les échantillons 4 fois pour déterminer DO_{750} . Comme la lumière est diffusée par les microorganismes, cette corrélation n'est valable que dans ce spectromètre (voir section chapitre 5). Cette corrélation permet d'estimer la concentration en biomasse sèche sans attendre 24 heures.

II.2.6 Densité optique en ligne

Le réacteur est équipé d'une sonde de turbidité OPTEK AS16 qui est un spectrophotomètre immergé dans la suspension de microalgues. Mais contrairement à un spectrophotomètre, la longueur d'onde ne peut pas être réglée sur ce modèle, qui émet à 620 nanomètres. Cette longueur d'onde étant absorbée et diffusée par les microalgues, cette mesure est moins précise que la DO à 750 nanomètres prise sur un échantillon, mais elle a l'avantage d'être mesurée directement dans le réacteur. De même que pour la DO à 750 nanomètres, nous avons établi la corrélation

$$C_X = 0,90 DO_{OPTEK}^2 + 1,55 DO_{OPTEK} - 0,10 \quad (\text{II.14})$$

Cette mesure est assez sensible à l'orientation de la sonde par rapport au flux liquide qui la balaye, la corrélation ci-dessus a été obtenue avec la sonde tournée vers le bas. Elle est également très sensible à des particules en suspension, notamment de polysaccharides (voir II.6.3), qui viennent éventuellement perturber la mesure. Il arrive alors que la mesure soit tellement parasitée qu'elle devient inexploitable. Ces perturbations sont un bon indicateur pour estimer la quantité de polysaccharide formé dans le réacteur (voir II.6.3).

II.2.7 Dosage des carbonates

Le dosage des carbonates permet de s'assurer de l'absence de carence en carbonate. Ce dosage se fait sur un échantillon de microalgues entières, directement prélevées dans le réacteur. Il s'agit d'un dosage double par l'acide chlorhydrique. Le pH de la solution est suivi avec un pHmètre Metler Toledo (boîtier : SevenMulti, sonde : Inlabs Solids Pro) lors de l'ajout d'acide. Le premier saut de pH correspond au titrage du couple HCO_3^- / CO_3^{2-} il a lieu à pH=8,3 le volume d'acide ajouté est le titre alcalimétrique TA . Le second saut de pH correspond au titrage du

couple H_2CO_3/HCO_3^- il a lieu à pH compris entre 4 et 4,6 le volume d'acide ajouté est le titre alcalimétrique complet *TAC*.

La quantité d'ions CO_3^{2-} et HCO_3^- contenus dans l'échantillon de départ est donnée par :

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = (TAC - TA) \frac{N}{V} \quad (II.15)$$

Avec *N* la normalité de la solution d'HCl servant au titrage et *V* est le volume de l'échantillon de départ.

À pH 9,5, la concentration en carbone inorganique total est maintenue au dessus de $5.10^{-2}M$ (Marty and Gros, 1997).

II.2.8 Détermination des concentrations en nitrates, phosphates et sulfates

La détermination des concentrations en minéraux (nitrates, sulfates et phosphates) se fait par chromatographie anionique. Connue sous le nom de résine échangeuse d'ions, la chromatographie ionique permet de doser différents ions dans une solution. Pour doser des anions, une colonne chargée positivement est utilisée. L'interaction entre les ions et la résine de la colonne étant différente pour chaque ion, ces derniers seront élués par la phase mobile à des temps différents pour chaque espèce dosée. La détection est réalisée par conductimétrie. Grâce à un étalonnage de l'appareil, il est alors possible d'avoir une évaluation précise de la concentration de chaque ion dans l'échantillon testé.

La chromatographie ionique utilisée pour ces analyses est une 882 Compact IC plus fournie par Metrohm. Les anions sont dosés avec une colonne à résine positive Metrosep A Supp 5, Metrohm. La phase mobile est composée de bicarbonate de sodium à 0,084 g/L et de carbonate de sodium à 0,339 g/L. La boucle d'injection présente un volume de 20 μ L, et il est nécessaire d'injecter 1 mL d'échantillon pour une analyse.

Les échantillons doivent être déprotéinés et filtrés sur 0,22 μ m avant d'être injectés dans la chromatographie cationique. La déprotéinisation est réalisée en ajoutant 50 μ L de baryte 0,3 M et 50 μ L de sulfate de zinc à 5%, à 4,9mL d'échantillon. L'ensemble est vortexé et centrifugé pendant 5 minutes à 10000 g avant d'être filtré à 0,22 μ m.

Cette méthode a été peu utilisée, seulement pour vérifier qu'aucun nutriment n'était épuisé. Cependant pour éviter toute limitation le milieu de culture utilisé présente un large excès en nutriments.

II.2.9 Analyse de la composition des polysaccharides

Le détail des protocoles utilisés pour extraire et caractériser les polysaccharides contenus dans la culture de microalgues est donné à l'annexe 2.

II.3 Caractérisation hydrodynamiques et transfert gaz-liquide

Nous avons vu que le réacteur DiCoFluV a été conçu en s'appuyant sur le fait que le transfert radiatif, et non le transfert de matière, était limitant. Si la présence de fibres est inhabituelle pour un objet conçu par des ingénieurs en génie chimique, nous disposons de toutes les techniques de mesure disponibles pour quantifier leur impact sur l'hydrodynamique du réacteur et vérifier qu'on a les moyens de rendre le transfert de matière non limitant dans ce réacteur.

Dans cette partie les méthodes de mesures des taux de gaz, temps de circulation, temps de mélange et $K_L a$ ainsi que les résultats obtenus seront présentés. Ces résultats dépendent du débit de gaz injecté dans le réacteur mais également de la force ionique du milieu. En terme de débit de gaz, nous avons exploré une plage allant de 4 à 40 L.min⁻¹ et nous avons testé l'effet de la force ionique du milieu en utilisant de l'eau du réseau (milieu coalescent) ou une solution de chlorure de sodium à 0,42 mol.L⁻¹ qui a une force ionique proche de celle du milieu de culture (milieu non coalescent). Nous avons également étudié le réacteur avec et sans les fibres.

Les mesures de taux de gaz ont été refaites après l'ajout du bulleur central (voir II.1.3), ce qui n'est pas le cas des mesures de temps de circulation et de $K_L a$. Les résultats présentés correspondent donc à un bullage uniquement à travers le frité.

II.3.1 Mesure du taux de gaz

Il s'agit ici de déterminer la fraction gazeuse ε en fonction du débit de gaz. Le fonctionnement airlift du réacteur impose que le niveau de liquide soit toujours le même (3 ou 4 centimètres au dessus de la sur verse), c'est-à-dire la somme des volumes gaz et liquide doit être constante, quel que soit le débit de gaz. Pour chaque débit de gaz il nous faut donc déterminer le couple volume de liquide et volume de gaz qui satisfait cette contrainte. Nous commençons par mesurer le volume total V_{TOT} en mesurant par pesée la quantité d'eau nécessaire pour atteindre le niveau requis en l'absence de gaz ($V_{TOT} = 24,15 L$). Puis, pour chaque débit gaz, la mesure du taux de gaz a été réalisée en suivant les étapes suivantes :

- Réacteur vide, réglage du débit gaz à la valeur souhaitée dans la plage (4 - 40 litres par minute)

- Remplissage du réacteur jusqu'au niveau requis avec de l'eau du réseau (milieu coalescent) ou une solution de NaCl à 0,42 mol.L⁻¹ (milieu non coalescent).
- Mesure du volume liquide V_L nécessaire pour atteindre le niveau de liquide requis

On a par définition :

$$\varepsilon = \frac{V_G}{V_{TOT}} = 1 - \frac{V_L}{V_{TOT}} \text{ et } V_{TOT} = V_G + V_L \quad (\text{II.16})$$

avec V_G Le volume du réacteur occupé par le gaz et V_L le volume occupé par le liquide.

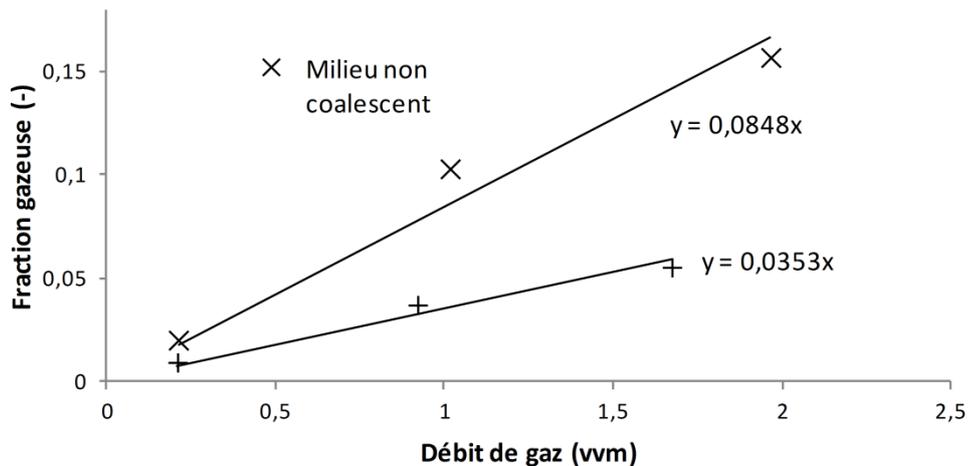


Figure 20 : Fraction gazeuse mesurées en fonction du débit de gaz dans le cas d'un milieu coalescent et d'un milieu non coalescent. Mesures réalisées avec les fibres en place dans le réacteur.

Le fait d'utiliser un milieu non coalescent augmente la fraction gazeuse (voir figure 20). Les bulles ont moins tendance à fusionner, leur taille reste faible sur toute la hauteur du réacteur, et leur vitesse est donc plus faible.

II.3.2 Mesures du temps de circulation et du temps de mélange

Le temps de circulation a été mesuré en injectant une quantité connue d'un traceur et en détectant ce traceur dans la boucle de recirculation. Dans le cas du milieu coalescent (eau) nous avons pu utiliser comme traceur des solutions de chlorure de sodium à saturation et demie saturation et le détecter par une mesure de conductivité. Dans le cas du milieu non coalescent (qui est déjà une solution de chlorure de sodium) nous avons utilisé une solution turbide de sulfate de baryum à 2,5 g/L détectée par la sonde de turbidité Optek AS-16. Le signal de réponse du détecteur en fonction du temps $s(t)$ est enregistré. Ce signal nous donne le temps de circulation t_c (temps entre deux maximums consécutifs) duquel est déduit le débit liquide circulant moyen

$$Q = \frac{V_L}{t_c} \quad (\text{II.17})$$

avec V_L le volume liquide. Nous en déduisons par conservation du débit les vitesses d'écoulement liquide dans les différentes parties du réacteur :

$$Q = v_{BS}S_{BS} = v_D S_D = v_M S_M (1 - \varepsilon) \quad (\text{II.18})$$

Avec v la vitesse du liquide et S la section disponible pour l'écoulement, les indices BS , D , et M désignent respectivement la boîte à sondes, la descente et la montée (dans laquelle la section disponible pour l'écoulement du liquide est corrigée avec la fraction gazeuse ε).

Sur le signal enregistré le nombre de Péclet Pe est identifié grâce au modèle de Voncken et al. (1964) modifié par Takao (1982) :

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi\theta}} \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{Pe(j-\theta)^2}{4\theta}\right) \quad (\text{II.19})$$

Avec E la réponse normalisée $\frac{s}{s_\infty}$ où s_∞ est la réponse une fois le traceur totalement dispersé et θ le temps normalisé par le temps de circulation $\frac{t}{t_c}$.

Nous déterminons également le temps de mélange à 95% t_{95} pour lequel :

$$\forall t > t_{95}, |s(t) - s_\infty| < |s(t_{95})| \quad (\text{II.20})$$

Débit Gaz (L.min ⁻¹)	Temps de circulation (s)		Temps de mélange à 95% (s)		Nombre de Péclet		Vitesse du liquide dans la montée (m.s ⁻¹)		Vitesse du liquide dans la descente (m.s ⁻¹)	
	Vide	Fibres	Vide	Fibres	Vide	Fibres	Vide	Fibres	Vide	Fibres
4	60	40	79	78	15	18	0,020	0,030	0,250	0,380
10	40	26	55	41	19	16	0,029	0,045	0,370	0,570
20	27	22	39	29	20	15	0,042	0,052	0,530	0,650
40	20	14	30	25	22	15	0,050	0,072	0,640	0,910

Tableau 2 : Résultats des expériences de caractérisation de l'hydrodynamique du réacteur DiCoFluV

Les temps de mélange à 95% sont très courts devant les temps caractéristiques de la réaction de photosynthèse, nous pourrions donc bien faire l'hypothèse que le volume liquide est parfaitement agité.

II.3.3 Mesure du $K_L a$

Le coefficient de transfert gaz-liquide $K_L a$ a été déterminé par la méthode dynamique à l'électrode (Poughon et al., 2003). L'oxygène dissous est éliminé dans le liquide en faisant buller de l'azote dans le réacteur : la pO_2 diminue jusqu'à une valeur proche de zéro. À un instant t_0 l'azote est remplacé par de l'air et la vitesse à laquelle le liquide se sature à nouveau en oxygène est mesurée. Lors de l'oxygénation, à tout instant on a :

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C^* - C) \quad (\text{II.21})$$

Avec C la concentration en O_2 dans le liquide et C^* la concentration en O_2 à saturation, déterminée par la loi de Henry. En ajoutant le temps de réponse de la sonde pO_2 (19 secondes environ) *via* la constante de temps $\frac{1}{\alpha}$, on a :

$$\overline{C^M}(t) = 1 - \frac{1 - \overline{C^0}}{1 - \frac{K_L a}{\alpha}} e^{-K_L a t} - \frac{1 - \overline{C^0}}{1 - \frac{\alpha}{K_L a}} e^{-\alpha t} \quad (\text{II.22})$$

Avec $\overline{C^M}(t)$ la concentration en O_2 mesurée normée par C^* et $\overline{C^0}$ la concentration initiale normée par C^* . En minimisant l'écart entre ce modèle et les points expérimentaux la valeur de $K_L a$ est déterminée. Les résultats sont présentés dans la figure 21.

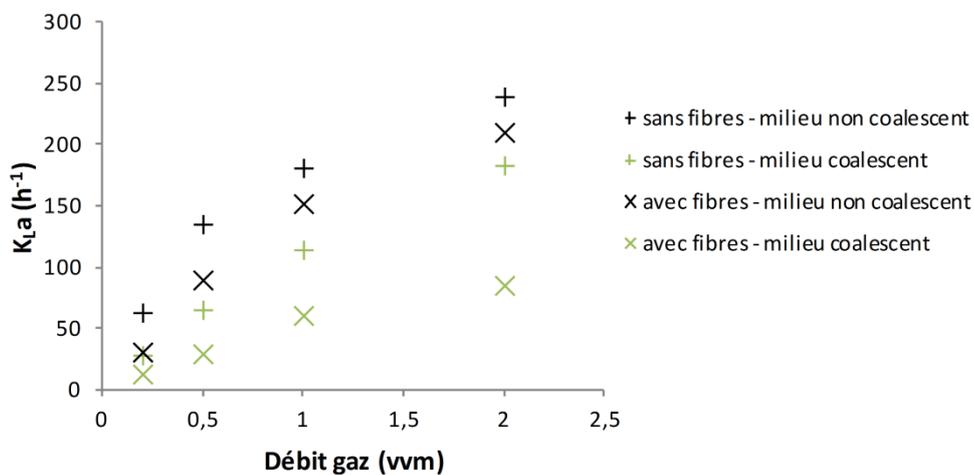


Figure 21 : Résultats des mesures de $K_L a$ (précision : 10%)

Le premier constat est que le coefficient de transfert gaz-liquide sans les fibres est globalement élevé, en restant classique pour un réacteur à airlift pilote. Ces bonnes performances viennent certainement de la qualité du fritté qui assure une faible taille des bulles et donc une grande surface de contact. La présence des gaines ne dégradent qu'assez peu le $K_L a$ dans le cas d'un milieu non coalescent (ce qui sera bien dans ce cas lors des cultures de microalgues). Les valeurs

obtenues, toujours supérieures à 25 h⁻¹ permettent de ne jamais observer de limitation par le transfert de CO₂.

II.4 Automatisation

Le pilote est équipé d'un automate programmable qu'il a fallu configurer lors de ce travail. Cet automate est connecté à l'ensemble des capteurs et actionneurs (pompes, thermoplongeur, etc.) de l'installation.

II.4.1 Objectifs

L'automatisation du pilote a plusieurs objectifs :

1. Assurer la sécurité de l'installation en mettant en place des contrôles et des alarmes (voir II.4.3).
2. Donner à l'installation de l'autonomie, en effet les cultures de biomasse en continu sont longues et nécessitent un fonctionnement 24 heures sur 24, 7 jours sur 7: chaque régime continu doit être maintenu entre trois et cinq fois le temps de séjour moyen soit jusqu'à un mois et demi. Il est donc inenvisageable que le fonctionnement ne puisse se faire sans une personne physique.
3. Assurer l'enregistrement en continu des données des capteurs mais également des actions effectuées par l'automate.

L'automatisation telle que décrite au paragraphe suivant permet de réduire les interventions humaines aux prélèvements et aux réapprovisionnements en milieu neuf. Au total l'installation aura fonctionné pendant environ 21 mois (dont une culture menée pendant 12 mois sans nouvelle inoculation, voir chapitre 5) sans problème majeur.

II.4.2 Fonctionnement

L'automate de contrôle programmable (modèle : Eurotherm T2550) possède 16 emplacements dans lesquels sont placés des modules d'entrées analogiques (pour recevoir des signaux 4-20 mA venant de capteurs par exemple), des modules de contrôle par relais (pour gérer l'alimentation d'une pompe par exemple) ou des modules de sortie analogique (pour contrôler en 0-10V les alimentations électriques du condenseur par exemple). Il est donc physiquement connecté à tous les capteurs et actionneurs de l'installation mais également au réseau informatique par un port Ethernet (voir figure 22). Cette connexion lui permet de communiquer avec un ordinateur *via* lequel il peut être programmé (voir les exemples de régulation ci-dessous), piloter son fonctionnement et faire l'acquisition des mesures. Tous les capteurs et actionneurs reliés à

l'automate apparaît sur la figure 23, qui est une version plus complète du schéma de principe donné à la figure 19.

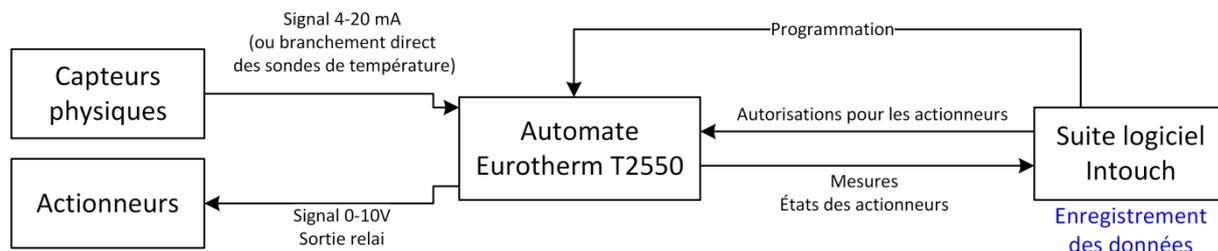


Figure 22 : Illustrations des communications entre les différents organes d'automatisation

Pour illustrer le fonctionnement du système voici trois exemples de régulations mises en place.

La régulation de la température du réacteur se fait grâce à la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur. Comme le réacteur doit être maintenu à 36°C, et qu'il ne produit pas de chaleur, seule une action de chauffe est nécessaire. Un capteur de température intégré à la sonde pH donne la température du réacteur à l'automate, qui la compare à la valeur de consigne (donnée par l'utilisateur *via* l'ordinateur et le réseau). Un régulateur proportionnel intégral¹ détermine alors l'alimentation du thermoplongeur actionné par l'automate *via* un relai forte puissance Eurotherm T7100s. A cette régulation s'ajoutent des sécurités (voir II.4.3).

La régulation du niveau liquide du réacteur se fait par le poids total du réacteur : sa valeur est donnée par la balance qui supporte tout le réacteur. En considérant la masse volumique de la suspension constante au cours du temps la valeur du poids donne donc une indication sur le niveau de liquide dans le réacteur. L'automate peut activer deux pompes péristaltiques *Chemical control* (une pour l'alimentation l'autre pour le soutirage). L'utilisateur donne une consigne de poids et choisit un fonctionnement : réacteur fermé ou continu. En fonctionnement fermé l'automate maintient le poids égal à la consigne : il apporte du milieu neuf pour compenser les pertes par évaporation et/ou lyse (voir II.6.2) et soutire du milieu si le poids augmente (ce qui n'est pas sensé arriver en l'absence de dysfonctionnement). En fonctionnement continu l'automate apporte du milieu frais au débit spécifié par l'utilisateur et soutire afin de garder la masse constante. En négligeant toutes les pertes (évaporation et lyse (voir II.6.2)) les débits d'alimentation et de soutirage sont strictement identiques. Ces débits sont mesurés en pesant les bidons de milieu frais et se soutirage à intervalle de temps régulier (toutes les 12 à 24 heures environ).

¹ Paramètres du régulateur : gain : 12,7%, constante de temps d'intégration : 33,3 minutes

La régulation du pH dans le réacteur se fait *via* l'ajout de CO₂ au gaz de bullage. La fraction de CO₂ ajoutée est pilotée par une vanne manuelle, non reliée à l'automate. Pourtant, à l'origine la régulation du pH se faisait grâce à l'ajout d'acide¹ sulfurique concentré. Ce mode de régulation était piloté par l'automate, qui actionnait une vanne pour injecter de l'acide. Ce mode de régulation a été abandonné car il était soupçonné induire de la lyse cellulaire au point d'injection d'acide (voir II.6.2).

¹ La réaction de photosynthèse ayant tendance à basifier le milieu, seule une action acide est nécessaire pour la régulation.

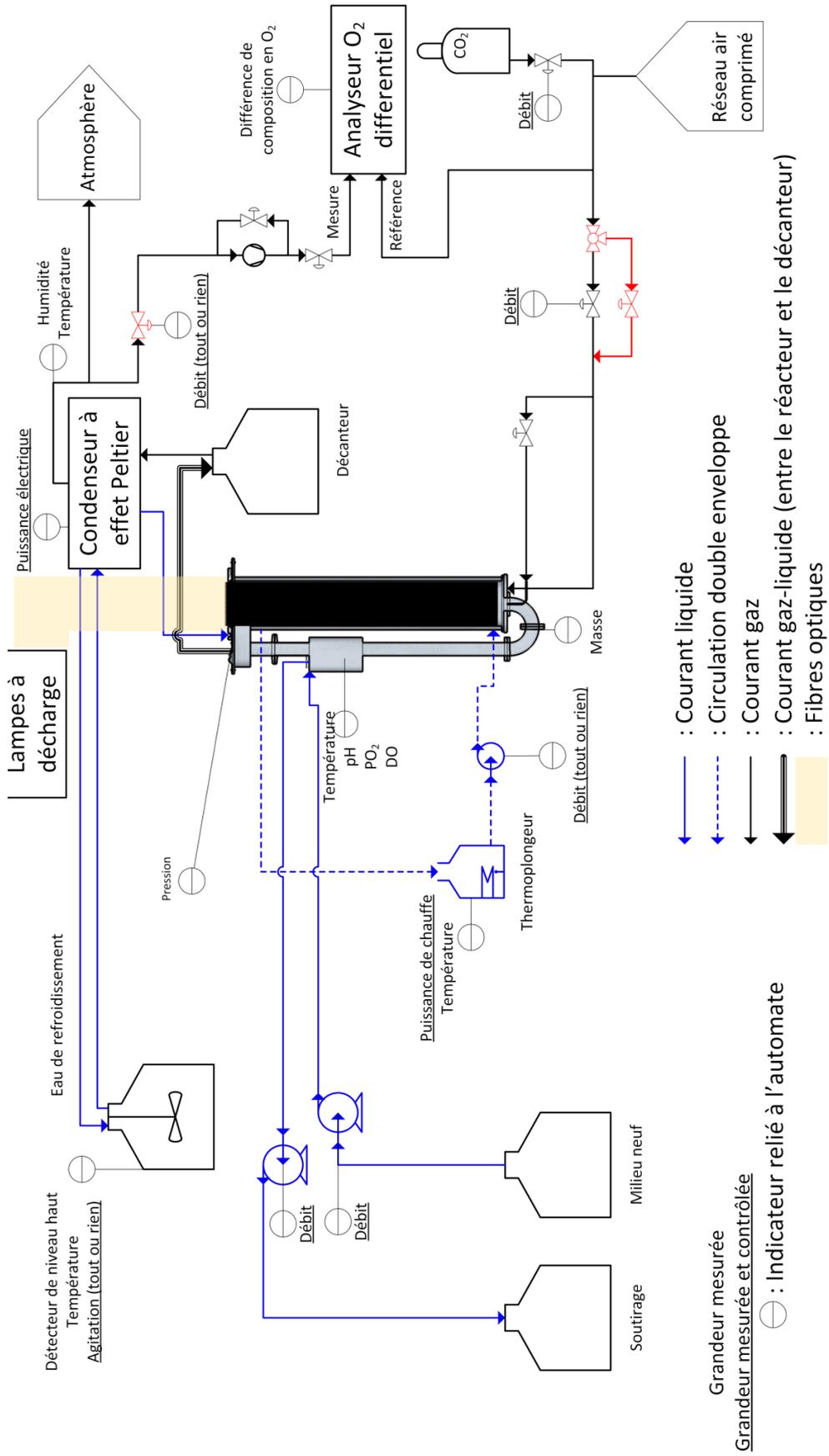


Figure 23 : Schéma complet de l'installation. Les grands équipements mesurés et/ou contrôlés apparaissent à côté des indicateurs. Les organes de sécurité apparaissent en rouge. Le pH n'est pas identifié comme étant contrôlé par l'automate, en revanche il est bien contrôlé, via une vanne manuelle, par l'injection de CO₂ dans le gaz de buage. Afin de ne pas surcharger la figure, les boucles de contrôle n'apparaissent pas. La densité optique et la masse du réacteur sont contrôlées via les pompes péristaltiques d'ajout de milieu neuf et de soutirage. La température du réacteur est régulée via la puissance de chauffe du thermoplongeur.

II.4.3 Sécurités prévues sur le pilote

Outre les régulations, des dispositifs spécifiques aux questions de sécurité permettent de prévenir certains dysfonctionnements comme des défaillances matérielles ou des coupures de courant. Ces questions sont d'autant plus importantes que les cultures sont longues (plusieurs mois), avec certains appareils qui fonctionnent 24 heures sur 24 et sont donc plus sujets à défaillance, quelle que soit leur fiabilité d'origine. Des dispositifs ont donc été mis en place pour protéger le matériel et si possible maintenir la culture en cas de défaillance.

Le circuit d'alimentation de la double enveloppe qui contient le thermoplongeur a dû être en partie refait au début des travaux présentés. En effet le thermoplongeur avait été alimenté alors que le circuit était en déficit d'eau. Certaines pièces en PVC ont fondu avant que le thermoplongeur lui-même ne soit hors service. Pour éviter que cela ne se reproduise nous avons ajouté deux purgeurs d'air automatiques (un au point haut du circuit et un au dessus du thermoplongeur) pour éviter une accumulation d'air dans le circuit (cela facilite également le remplissage du circuit) et un capteur de température près du thermoplongeur. L'automate est programmé pour couper l'alimentation du thermoplongeur si cette température dépasse 80°C (pour protéger les abords immédiats du thermoplongeur) mais également si l'écart avec la température du réacteur dépasse 15°C. En effet nous avons vu (voir II.1.3) que la mesure de température du réacteur se fait dans la descente alors que la double enveloppe ne chauffe que la montée : le risque est donc que le niveau dans le réacteur baisse suffisamment pour que la circulation s'arrête (la montée et la descente sont alors isolées l'une de l'autre puisque le réacteur n'est plus agité) et que la régulation chauffe trop la double enveloppe risquant de dépasser largement la consigne dans la montée, endommageant ainsi la culture.

L'analyseur qui permet de déterminer la différence de teneur en oxygène entre l'entrée et la sortie du réacteur est l'un des composants les plus onéreux et les plus fragiles du démonstrateur, en particulier la présence d'eau liquide dans la cellule de mesure peut le mettre définitivement hors service. Une électrovanne normalement fermée (donc fermée pendant une coupure de courant, voir figure 23) pilotée par l'automate permet de l'isoler de l'effluent gaz du réacteur si l'humidité mesurée à la sortie du condenseur passe au dessus d'un seuil fixé par l'utilisateur.

En cas de coupure de courant l'ordinateur et l'automate sont alimentés par un onduleur et une électrovanne trois voies court-circuite le débitmètre gaz pour assurer l'aération de la culture (voir le circuit gaz sur la figure 23).

II.5 Développement technologique du réacteur pilote

Comme précisé en introduction de ce chapitre, cette thèse a débuté avec un démonstrateur tout juste terminé (dans le cadre du projet ANR Biosolis notamment) mais non éprouvé ni testé en fonctionnement biologique réel. L'architecture globale (cuve, condenseur, automate) était en place au début des travaux présentés ici, mais rendre l'installation entièrement fonctionnelle a nécessité un travail de développement technologique considérable dans cette thèse.

L'étanchéité des gaines est assurée par une thermosoudure réalisée en bas de la gaine. Un certain nombre des gaines en place en 2012 étaient mal fermées, ce qui, combiné à la surpression dans le réacteur (jusqu'à 0,1 bar) provoquait des fuites. Un protocole de thermosoudure et de remplacement des gaines défectueuses a été mis au point. Une pièce en aluminium dans laquelle est percé un trou conique et borgne est chauffée grâce à un fer à souder. L'insertion de la gaine dans cette cavité permet de réaliser la thermosoudure. Les soudures sont réalisées avant de mettre en place les gaines. La gaine défectueuse est retirée grâce à un foret de 2,5 mm puis la résine époxy qui entoure le trou ainsi obtenu est retirée à l'aide d'une fraise. La nouvelle gaine, correctement soudée, est insérée et de la nouvelle résine est injectée autour pour assurer l'étanchéité.

Initialement il avait été prévu de maintenir les gaines en place grâce à quatre *paniers* répartis sur la hauteur. Chaque panier assurant alors le guidage des gaines dans une seule direction (voir figure 24). Ces paniers étaient de diamètre trop important, ce qui provoquait, lors de l'extraction ou de l'insertion du faisceau de fibre dans la cuve du réacteur, de grandes difficultés et des frottements qui ont endommagé les câbles alors en place. La difficulté à organiser ce réseau (chaque gaine doit passer au bon endroit dans chacun des paniers successifs) avait été contournée lors de la réalisation. Le passage des gaines dans les paniers (au bon endroit dans chaque panier) avait alors été réalisé avant de sceller les gaines au couvercle en acier inoxydable (avec de la résine époxy). Ce système a été modifié afin de réduire le nombre de paniers (voir les motivations au paragraphe II.6.3) et de permettre une maintenance plus facile. Nous avons réalisé un seul panier qui contient les trois directions guides. La réalisation du maillage est alors réalisée avec les fibres en place. Pour s'assurer du bon positionnement des câbles, ceux-ci sont passés entre les fibres, juste sous le couvercle en acier inoxydable. En effet, ce couvercle ayant été réalisé grâce à une machine à commande numérique, la maille est parfaitement respectée immédiatement sous le couvercle. Lors du remplacement de gaines (voir paragraphe précédent) le panier est alors remonté au sommet des gaines pour que lors de l'introduction des nouvelles gaines il soit plus facile de les faire passer au bon endroit.



Figure 24 : Système de maintien des gaines tel qu'originellement conçu (à gauche) et panier modifié, utilisé lors de ces travaux (à droite). À l'origine (à gauche), cinq paniers répartis sur la hauteur du faisceau maintenaient les fibres en position, chaque panier ne portait qu'une seule nappe de câbles, orientés selon une seule direction. Le nombre de paniers a été réduit à un seul, positionné en bas des fibres. L'unique panier possède alors trois nappes de câbles, qui permettent de maintenir les fibres dans leur position de maille hexagonale.

Au début de cette thèse, le système de chauffe de la double enveloppe était hors service, suite à une surchauffe. Nous avons donc refait les pièces endommagées et ajouté des sécurités (un capteur de température près du thermoplongeur et des purgeurs automatiques) afin de s'assurer de la présence d'eau et de sa température. De plus, l'alimentation électrique du thermoplongeur a été reliée, *via* un relai fortes puissances, à l'automate de l'installation.

La sortie gazeuse du réacteur contient beaucoup de vapeur d'eau. Afin de limiter au maximum les pertes par évaporation le gaz sortant du réacteur est donc dirigé vers un décanteur puis vers un condenseur à effet Peltier. Ce condenseur est un prototype dont il a fallu refaire l'étanchéité. Dans sa version originale il fonctionnait à eau perdue (du réseau), un circuit de refroidissement fermé a donc été mis en place. Pour cela un réservoir, un circulateur et un radiateur ventilé ont été installés. Des capteurs mesurent la température du réservoir, la température de l'eau de refroidissement à la sortie du condenseur ainsi que la température et l'humidité de l'air à la sortie de l'air. L'ensemble de ces capteurs et actionneurs ainsi que des alimentations électriques pilotables ont été installés et reliés à l'automate.

Le bulleur central (évoqué à la partie II.1.3) a également été ajouté à la version initiale suite à la première culture menée dans le réacteur (voir II.6.3). Pour cela un raccord fileté a été soudé sur une tubulure du retour liquide. Un débitmètre permet le réglage de la distribution du débit entre le bulleur et le fritté situé au fond de la cuve.

Il est important de pouvoir contrôler le niveau dans le réacteur. Pour cela le couvercle en inox initialement présent a été remplacé par une version en PVC translucide. Un volume de

dégagement a également été ajouté (voir II.6.2). Ce couvercle permet un contrôle visuel, mais le contrôle automatisé du niveau se fait par la régulation du poids du réacteur et de son contenu. Pour cela une balance pèse le réacteur et la suspension de microalgues. La précision nécessaire à une régulation efficace est assez fine (on tolère un écart de 0,5kg pour un poids total du réacteur d'environ 120kg). Pour assurer cette précision il a fallu rigidifier les supports de la balance, pour cela de la tôle d'acier inoxydable de 10 mm d'épaisseur a été utilisée.

II.6 Conduite du procédé

II.6.1 Fonctionnements utilisés

Pour mener les cultures de microalgues à flux lumineux fixé dans le réacteur nous avons utilisé deux types de fonctionnements continus : le *chemostat* et le *turbidostat*.

Le chemostat consiste à imposer un temps de séjour fixe au réacteur, et à laisser la concentration de biomasse se stabiliser. Une valeur stable est obtenue au bout de trois à cinq temps de séjour. Du fait de la réaction de production de biomasse lente, les temps de séjour sont longs (entre 150 et 300 heures), ce qui impose de faire fonctionner le réacteur environ deux mois afin d'obtenir un point de fonctionnement. Cette technique est intéressante pour apporter des éléments de connaissance sur le comportement des microalgues et leur adaptation à une densité de flux constante. Cependant le temps pour atteindre le régime permanent est très long, ce qui implique que l'expérience est plus exposée aux incidents du type coupure de courant, panne d'air comprimé ou dysfonctionnement matériel. Il est de plus très long d'acquérir plusieurs points de fonctionnement par cette approche.

Le turbidostat consiste quand à lui à maintenir une concentration donnée en ajustant le temps de séjour. Le pilotage du temps de séjour n'a pas été automatisé, il s'est fait manuellement en se basant sur plusieurs grandeurs observables. Tout d'abord nous avons utilisé des mesures de poids sec, qui sont précises (nous nous sommes basés sur cette mesure pour déterminer la concentration en biomasse) mais dont le résultat n'est connu que 24 heures après le prélèvement. Pour plus de réactivité nous avons donc également utilisé des mesures de DO à 750nm réalisées sur des échantillons mais également la mesure de turbidité en ligne. Le fonctionnement en turbidostat permet de réaliser des mesures plus rapides des régimes de fonctionnement. Ce fonctionnement se rapproche également plus de la conduite d'un photobioréacteur solaire (la variation du flux lumineux en moins).

II.6.2 Lyse cellulaire et fort débit de gaz

Les débits de gaz classiquement rencontrés en photobioréacteurs à airlift sont de l'ordre de 0,2 vvm. Lors de la conception du DiCoFluV une des grandes préoccupations était la qualité du transfert gaz-liquide (éventuellement dégradé par la présence des fibres) et de l'homogénéisation du volume liquide. En particulier les espaces confinés entre les fibres faisaient craindre la formation de biofilm sur les surfaces en cas d'agitation insuffisante.

Ces deux éventuels problèmes ont donc conduit à envisager initialement des débits de gaz supérieurs aux valeurs classiques : plutôt autour de 1vvm. En effet : un fort débit de gaz augmente le K_La et augmente la vitesse de circulation du liquide (voir section II.3), ce qui va à la fois dans le sens d'un bon transfert gaz-liquide et de la prévention de l'adhérence des microalgues sur la surface des fibres.

Un fort débit de gaz pose cependant des problèmes de séparation gaz-liquide au sommet du réacteur. En effet en cas d'apparition de phénomènes de lyse cellulaire des composés contenus dans les cellules sont libérés dans le milieu : en particulier des protéines, qui combinées à un débit de gaz important sont à l'origine de l'apparition de mousse qui peut être extrêmement persistante¹ (voir figure 25).

¹ Ce phénomène nous a également poussés à nous détourner de la méthode de régulation du pH par injection d'acide sulfurique 1M : l'injection induisait localement de la lyse et donc de la mousse en quantité non négligeable.



Figure 25 : Photographies de la mousse que l'on rencontre lors de l'apparition de phénomènes de lyse cellulaire. La persistance de la mousse peut être observée, elle pose beaucoup de problèmes, notamment d'écoulement dans les tuyaux. Photos prises à l'occasion d'un nettoyage du réacteur (le faisceau de fibres a été retiré)

Ce phénomène de mousse a été une vraie problématique expérimentale, à l'origine de plusieurs problèmes ou observations :

1. Cette mousse remplit le volume dédié à la séparation gaz-liquide et peut remonter très loin dans les canalisations normalement réservées au gaz, comme le condenseur et, plus grave, le panneau gaz menant à l'analyseur O₂ qui peut-être détérioré si de l'eau liquide, même en faible quantité, pénètre dans la cellule de mesure. Cette problématique fait l'objet d'une sécurité dans la partie sécurité (II.4.3)
2. L'écoulement de cette mousse dans des tuyaux de sections prévues pour l'écoulement de gaz seul crée des pertes de charges supplémentaires. Cela se traduit par une montée en pression du réacteur d'abord assez lente, correspondant à la formation d'un bouchon de mousse de plus en plus obstruant, puis un pic de pression au moment où le bouchon obstrue complètement la sortie gaz, avant que la pression ne revienne à sa valeur initiale lorsque le bouchon est éliminé. Si les pressions absolues atteintes dans le réacteur restent faibles (inférieures à 1,1 bar) cela implique de prévoir une étanchéité

parfaite de tout le système, y compris au dessus de la surface de liquide, car les sauts de pression peuvent faire remonter du milieu de culture par des tubulures connectées sous la surface jusqu'à un mètre au dessus du niveau de liquide à l'intérieur du réacteur.

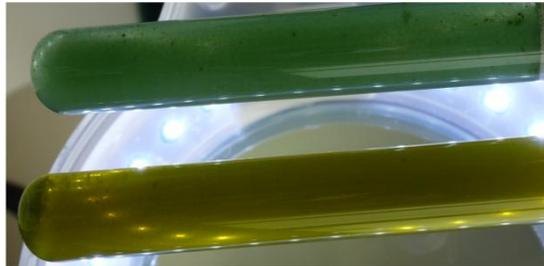


Figure 26 : Photographie de deux tubes remplis de suspension de microalgues provenant du réacteur (en haut) et du liquide provenant de la décantation de la mousse extraite par la sortie gazeuse du réacteur (en bas). On constate que la couleur des deux suspensions n'est pas du tout la même, et que la suspension du bas est beaucoup moins turbide que celle du haut, ce qui laisse penser que le nombre de cellules entières y est bien moindre. Cette observation est confirmée par une observation au microscope, où nous n'avons observé qu'un très faible nombre de microalgues entières et correctement pigmentées. Le flux de gaz sépare donc les cellules vivantes et les produits de lyse cellulaire.

3. Ce qui est remarquable c'est que le liquide obtenu après décantation de cette mousse n'est absolument pas représentatif de la phase liquide contenue dans le réacteur. A l'œil nu tout d'abord : la couleur diffère radicalement entre les deux échantillons (voir figure 26). Cela se confirme en observant les deux échantillons au microscope : il n'y a quasiment pas de cellules entières et bien pigmentées dans ce qui provient de la mousse. Il est donc possible de séparer (avec des performances qui restent entièrement à déterminer) les cellules entières et en bonne santé des cellules lysées ou dépigmentées dans une culture donnée. Nous avons pu d'ailleurs l'expérimenter lors des nettoyages du faisceau de fibres pendant lesquels les microalgues sont quasiment privées de lumière pendant environ une heure : à la reprise de la culture, il est nécessaire de baisser le débit de gaz initial de trois quarts et de le remonter par paliers afin d'éviter des sauts de pression trop importants en éliminant progressivement les produits de lyse cellulaire accumulés pendant la phase d'obscurité. De même, nous avons été amenés à stocker des cultures de spiruline concentrées dans des récipients clos à l'obscurité: nous avons pu constater qu'au moment de les réintroduire dans le réacteur il est nécessaire de commencer à aérer le milieu avec un débit très faible puis de l'augmenter par paliers afin d'éliminer les produits de lyse cellulaire.
4. Cette mousse doit être séparée de la phase gaz avant qu'elle ne pénètre dans le condenseur. Dans un premier temps nous avons installé un décanteur entre le réacteur et le condenseur sur la ligne gaz avec un retour de la phase liquide dans le réacteur.

Après avoir constaté la différence de composition entre la phase liquide sortant du décanteur et le contenu du réacteur (voir paragraphe précédent), il a été jugé préférable de retirer le retour liquide. En effet si les produits de lyse sont responsables de l'apparition de mousse et des problèmes associés il semble préférable de les retirer du réacteur et d'éviter ainsi leur accumulation. Dans le cas contraire un débit liquide entre le réacteur et le décanteur ne cesse de croître ce qui pose des problèmes d'écoulement (dans des tuyaux prévus pour un gaz seul). Cependant, en piégeant ainsi les produits de lyse liquides sans les renvoyer dans le réacteur on crée un soutirage liquide dont le débit dépend de l'amplitude de la lyse cellulaire dans le réacteur, or nous avons vu qu'il est nécessaire de maintenir le niveau de liquide dans le réacteur sous peine de faire face à d'importants problèmes d'inhomogénéité (voir II.1.3) : nous avons donc paramétré la régulation du poids (et donc du niveau) du réacteur pour qu'elle compense à tout instant les pertes par lyse cellulaire par un apport de milieu neuf. Ainsi, dès que des phénomènes de lyse apparaissent, le débit de liquide sortant devient non nul et ces pertes sont compensées par un apport de milieu neuf. Cela revient à faire fonctionner le réacteur en continu, avec un temps de séjour piloté par l'amplitude des phénomènes de lyse. En conséquence le réacteur, dans les résultats présentés, n'a pas pu fonctionner strictement en réacteur fermé lorsque des phénomènes de lyse sont apparus.

- Pour pouvoir faire les bilans matière lors des phases de régime continu nous avons mesuré séparément les débits de soutirage par lyse et par la pompe de soutirage. Lors des phases de mise au point du réacteur, nous avons mesuré des débits de soutirage par lyse atteignant parfois 80% du débit massique de soutirage total.

Ces problèmes de mousse et de lyse ont disparus en revenant à des débits de gaz plus faibles (correspondant à des débits de gaz de l'ordre de 0,5 voire 0,2 vvm) et en changeant le mode de régulation du pH (l'injection d'acide a été remplacée par l'ajout de CO₂ dans le gaz de bullage). Le débit de soutirage par lyse est alors inférieur à 5% du débit de soutirage total. Comme la diminution du débit de gaz diminue également l'homogénéisation du volume réactionnel (voir section II.3.2), nous nous sommes assuré que la concentration reste bien homogène dans le réacteur. Nous avons effectué des mesures de poids secs sur trois prélèvements faits à trois endroits différents du réacteur (le haut, la boîte à sonde et la purge en bas de réacteur) pour nous assurer que la concentration est bien homogène dans le réacteur : nous avons retrouvé trois fois le même résultat, à l'erreur de mesure près. Il reste à déterminer si la diminution de la

quantité de liquide dans la sortie gaz est due à la disparition de lyse ou à un débit de gaz insuffisant pour entrainer la mousse hors du réacteur.

II.6.3 Culture en milieu confiné - production de polysaccharides

Lors de la première culture effectuée dans le réacteur, le bulleur central (voir II.1.3) n'avait pas encore été ajouté : le bullage se faisait uniquement à travers le fritté annulaire (vois également II.1.3) donc seulement sur une fraction de la section de la montée du réacteur. Après deux semaines de culture lorsque le faisceau a été retiré pour une inspection nous y avons découvert un amas de gel (à priori de la biomasse avec des exopolysaccharides, voir figure 27) localisé sur toute la hauteur du faisceau à la verticale de la boucle de retour liquide, au centre du faisceau. Si ce phénomène peut être très intéressant pour des équipes de recherche qui travaillent sur les polysaccharides, dans notre cas il faut l'éviter. En effet ces amas qui se forment entre les fibres fixent de la biomasse et posent alors de problèmes d'homogénéisation de la culture, provoquant certainement des gradients de concentration en minéraux et en oxygène dissous. Les cellules retenues dans cette matrice ne sont plus exposées aux mêmes conditions de culture que les cellules qui circulent librement, leur métabolisme est donc très certainement différent. Dans le réacteur deux populations de microalgues cohabitent : celle de la phase dite « circulante », à l'extérieur des amas de polysaccharides, et celle, fixée, contenue dans les amas de polysaccharide.



Figure 27 : Photographies des amas de polysaccharides qui se forment dans le faisceau de fibres optiques lors de cultures de Spiruline. Ces photos montrent principalement le bas du faisceau, là où se trouve le panier en inox qui maintient les fibres en position, cet endroit concentre l'essentiel des polysaccharides formés. La formation de ces amas reste présente mais a été nettement ralentie par l'ajout d'un bulleur central

Une extraction des polysaccharides a été effectuée par Céline Laroche sur deux types d'échantillons : d'une part sur un échantillon de suspension de microalgues de la phase circulante et d'autre part sur un échantillon d'amas prélevé au sein du faisceau de fibres, dans la phase fixée. Les polysaccharides extraits¹ représentent 0,7% de la masse sèche de l'échantillon de la phase circulante et 7% de la masse sèche de l'échantillon de la phase fixe, soit un rapport 10 en relatif. Ces valeurs respectives semblent relativement faibles au regard de l'aspect visuel des amas dans le cas de la phase fixe, et au regard de données expérimentales et d'un modèle de composition de la biomasse (Cornet, 2007). Ces données devront être confirmées par d'autres méthodes de dosage. On peut néanmoins considérer que le facteur 10 obtenu entre la phase circulante et la phase fixe prouve que l'aspect gélifié des amas est bien du à la présence inhabituellement importante d'exopolysaccharides.

Une analyse de la composition des polysaccharides contenus dans ces échantillons a également été réalisée et a montré que les polysaccharides contenus dans les amas ont une composition très différente des polysaccharides présents dans la phase circulante (voir figure 28). Cela tend à confirmer qu'un métabolisme différent de celui de la phase « circulante » se met en place dans le réacteur.

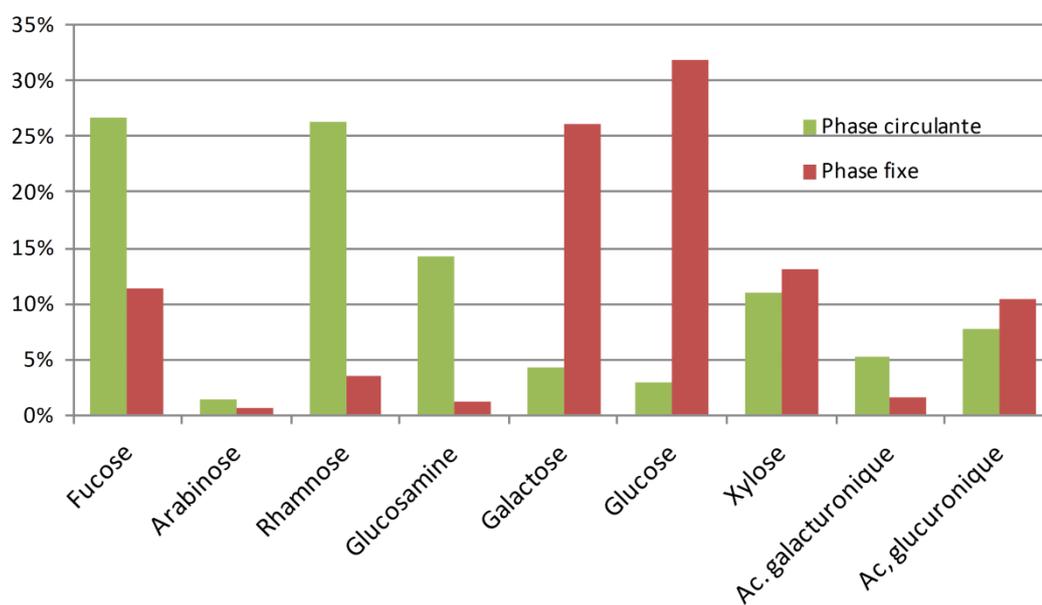


Figure 28 : Composition des polysaccharides extraits de deux échantillons provenant d'une part de la phase fixe créée par la formation d'amas gélifiés dans le réacteur (voir figure 27) et d'autre part de la phase liquide circulante dans le réacteur. Les compositions des deux échantillons sont très différentes : les monosaccharides présents en majorité dans la phase

¹ Il est très probable que l'extraction des polysaccharides n'extrait qu'une fraction du polysaccharide présent dans l'échantillon.

fixe sont le glucose et le galactose, alors ce sont le fucose et le rhamnose dans la phase circulante.

Pour éviter la formation de ces amas, l'expérience acquise au laboratoire GEPEA semble montrer que la distribution du gaz tient une place de premier plan : les surfaces en contact avec le milieu de culture doivent être balayées par des bulles de gaz pour éviter ces phénomènes d'adhérence. C'est ce qui a motivé la mise en place du bulleur central, et les résultats sont très satisfaisants : les amas ont dans leur très grande majorité disparu.

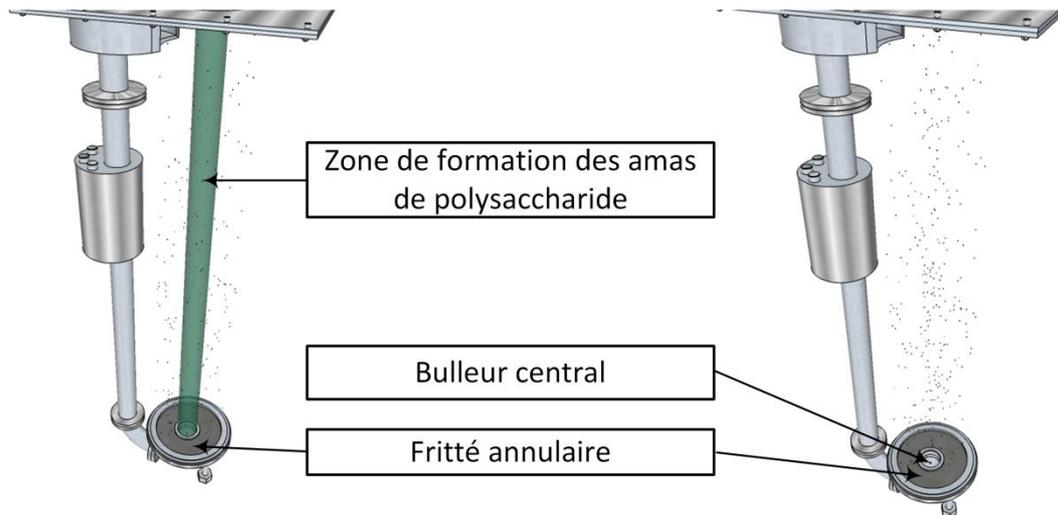


Figure 29 : Illustration de la problématique de formation de polysaccharide dans la partie centrale de la cuve (les parois de la cuve principale et le faisceau de fibres ne sont pas représentés). Illustration de gauche : sans le bulleur central il n'y a pas de bulles qui balayent les surfaces des fibres au centre du faisceau de fibres, des polysaccharides se forment. Illustration de droite : l'ajout du bulleur central permet de distribuer les bulles de gaz sur toute la section du réacteur, la formation de polysaccharides est nettement diminuée.

D'après nos observations expérimentales, nous pouvons formuler quelques recommandations pour éviter la formation de ces amas de polysaccharides dans un photobioréacteur en milieu confiné :

- La distribution du gaz doit se faire de sorte que toutes les surfaces sont balayées par des bulles d'air. Dans notre cas nous avons réparti le débit d'air total entre le fritté et le bulleur selon la fraction de section de la montée que chacun couvre (20 à 25% pour le bulleur central et le reste pour le fritté). En respectant cette répartition nous avons pu abaisser le débit total jusqu'à 0,2 vvm sans constater de problème important de formation de polysaccharide.
- Éviter au maximum les surfaces rugueuses : nous avons par exemple fait un effort particulier concernant l'extrémité immergée des gaines en polycarbonate. Nous avons observé que certaines des soudures qui fermaient les gaines (voir II.1.2) présentaient un

état de surface très rugueux, avec beaucoup d'aspérités. Lors du nettoyage nous retrouvions des amas de polysaccharide extrêmement compacts et difficiles à retirer autour de ces soudures. Elles ont donc été remplacées par des soudures mieux réalisées, plus lisses, sur lesquelles aucun polysaccharide ne se forme.

- Éviter dans la mesure du possible les structures qui gênent l'écoulement du liquide et du gaz. Dans la version actuelle du faisceau, l'élément qui concentre le plus de polysaccharides lors du nettoyage du faisceau est le panier (voir II.1.2) qui tient en place les gaines dans leur partie inférieure grâce à un câble fin qui reproduit la maille hexagonale. Sur ce câble du polysaccharide parvient à se fixer, mais les quantités accumulées sont très faibles en comparaison avec les quantités engendrées par la mauvaise répartition du gaz. Ces paniers étaient initialement au nombre de deux, nous avons fait le choix de conserver seulement celui du bas pour assurer la bonne position des fibres sans mettre trop d'obstacles à l'écoulement.
- Assurer une circulation liquide suffisante : dans une version précédente du capot, celui-ci était en acier inoxydable, il était donc impossible d'observer la circulation liquide au niveau de la surverse. Les amas de polysaccharide formés dans le faisceau qui se décrochent ont tendance à flotter : ils se sont accumulés en haut de la descente car la vitesse du liquide n'était pas suffisante pour les faire circuler (voir figure 30). Leur accumulation progressive ralentit encore plus la circulation du liquide, le processus est donc « auto-catalytique » et a conduit à des problèmes d'inhomogénéité très importants (voir II.1.3). Dans le cas du DiCoFluV la hauteur de liquide est la grandeur clé à surveiller : même avec un faible débit de gaz le mélange est assuré si la hauteur est correcte, en revanche des problèmes d'inhomogénéité peuvent apparaître, même avec un débit gaz important (1 vvm) si la hauteur de liquide est insuffisante.

Grâce à ces considérations, dans sa version actuelle le réacteur supporte de fonctionner jusqu'à 4 semaines en continu sans nettoyage. Cependant la vitesse de formation de ces amas de polysaccharide semble augmenter avec la concentration en microalgues¹.

¹ Les travaux présentés n'ont pas inclus la mise au point d'une méthode de quantification de la quantité d'amas de polysaccharides présente dans le réacteur. Cependant nous avons observé que le bruit du signal renvoyé par la sonde de densité optique en ligne (voir II.2.6) permet d'estimer la quantité de petits amas circulants (ces amas sont ceux que l'on observe en filtrant grossièrement le contenu du réacteur). D'après nos observations, la quantité des ces amas « circulants » est liée à la quantité d'amas, de taille plus importante, piégés dans le faisceau de fibres.

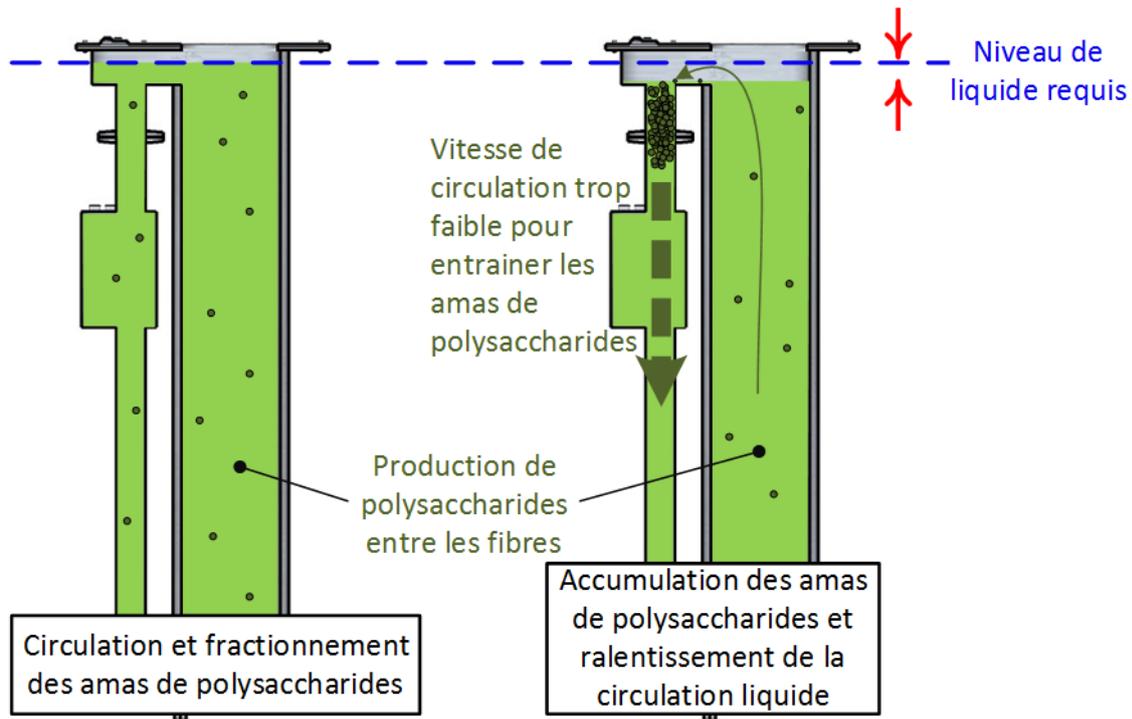


Figure 30 : Illustration de la problématique du niveau de liquide dans la cuve et de la vitesse de circulation insuffisante. Dans le cas du schéma de gauche le niveau dans le réacteur est suffisamment haut pour que la circulation liquide soit assez rapide pour faire circuler et fractionner les amas de polysaccharides qui se forment entre les fibres (non représentées) dans la partie montée. Dans le cas de droite, La vitesse de circulation liquide est faible en raison du niveau de liquide trop bas, les amas de polysaccharides produits dans le faisceau de fibres et décrochés par le gaz s'accumulent en haut de la descente, où ils freinent encore plus la circulation liquide.

Cette problématique de formation d'amas de polysaccharides doit, pour une prochaine version de ce réacteur, être au centre d'une réflexion plus approfondie portant sur la conception du réacteur, en particulier la distribution du gaz et du retour de liquide en bas des fibres.

Si nous avons pu trouver une première solution technologique à ce problème pratique de formation de polysaccharides en milieu confiné, le problème théorique reste entier. Encore une fois, l'expérience acquise au GEPEA semble montrer que ces problèmes ne se posent pas pour des épaisseurs de culture supérieures à un centimètre. Il semble donc exister une dimension limite en dessous de laquelle ces phénomènes apparaissent. Cette limite semble se situer entre l'échelle du millimètre et celle du centimètre. Il est clair qu'en dessous de cette limite le métabolisme des cyanobactéries peut changer radicalement (voir chapitre 5), les causes restant entièrement à identifier (l'hydrodynamique constitue éventuellement une piste de réflexion).

II.7 Conclusion

Le premier pilote reposant sur le concept de Dilution Contrôlée du Flux en Volume (DiCoFluV) a été dimensionné et réalisé. Ce réacteur est un réacteur à airlift de 24 litres utiles réalisé en acier inoxydable. L'objectif expérimental de cette thèse est de réaliser des mesures de productivité volumique pour différents points de fonctionnement (en faisant varier la concentration, les résultats expérimentaux seront présentés au chapitre 5). Pour cela, un long travail de développement technologique a été mené. Le réacteur a également été caractérisé du point de vue de l'hydrodynamique et du transfert gaz-liquide avec des techniques usuelles du génie des procédés : mesure du taux de gaz, des temps de circulation et de mélange, ainsi que du $K_L a$.

La géométrie particulière du réacteur (l'éclairage interne *via* des fibres à diffusion latérale notamment) impose des conditions de cultures particulières qui semblent modifier le métabolisme d'*Arthrospira platensis* d'une façon rarement observée jusqu'ici (voir chapitre 5). Une des conséquences de ces conditions est la formation d'amas de polysaccharides à l'intérieur du réseau de fibres. Le réacteur contient alors deux populations de microalgues : une population fixée dans ces amas gélatineux, et l'autre continuant à circuler sous l'effet de l'agitation pneumatique. Après analyse, il s'avère que la composition des polysaccharides contenus dans les amas est différente de la composition de ceux qui se trouvent dans la phase circulante. Un changement de métabolisme a donc lieu dans les conditions de cultures du réacteur. Une modification du système de distribution du gaz a largement participé à la diminution de formation de ces amas, qui restent néanmoins présents. Ces amas contraignent à nettoyer régulièrement les fibres du réacteur, sous peine de poser des problèmes d'homogénéité non négligeables.

Grâce au développement technologique du démonstrateur réalisé (l'automatisation de l'installation notamment), nous disposons d'un outil d'étude expérimental autonome, qui permet de mener des cultures de microalgues pendant plus d'un an, en fonctionnement continu. Cet objet d'étude sera central dans la suite des travaux présentés.

Chapitre III

Chaine méthodologique pour la modélisation prédictive des photobioréacteurs

L'équipe « systèmes photoréactifs » de l'institut Pascal développe en collaboration avec d'autres laboratoires (GEPEA, RAPSODEE, LAPLACE et plus généralement une dizaine de laboratoires de l'axe photoprocédés de la fédération FédESol) une chaine méthodologique dont l'objectif est de déterminer, de façon prédictive, les performances d'un photobioréacteur quels que soient sa géométrie, le microorganisme qui y est cultivé, son type de fonctionnement (réacteur fermé ou continu) ou le flux lumineux qui l'éclaire. Cette chaine méthodologique permet donc d'estimer les performances d'un photobioréacteur existant (simulation), de concevoir un nouveau photobioréacteur (conception) ou de dimensionner un photobioréacteur selon des objectifs de production (optimisation). Elle apporte de plus des éléments importants pour déterminer des stratégies de conduite de photobioréacteurs solaires (contrôle).

L'accord entre les performances prédites par l'intégralité de la chaine méthodologique et les performances mesurées expérimentalement témoigne, le cas échéant, d'une compréhension très fine de l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans un photobioréacteur, qualitativement et quantitativement.

III.1 Présentation de la chaine

Grâce à cette chaine méthodologique, il est possible de calculer les productivités (volumique puis surfacique) ainsi que l'efficacité thermodynamique d'un photobioréacteur en partant de données d'entrée qui vont des propriétés physiologiques des microorganismes aux conditions de cultures. Cette chaine méthodologique suit une progression dans les échelles de l'espace :

depuis les échelles microscopiques, en passant par l'échelle mésoscopique jusqu'à l'échelle du procédé. On retrouve ainsi une démarche qui est très ancrée dans la communauté du génie des procédés. Nous avons commencé à présenter cette progression dans le chapitre 1 en évoquant les interactions entre les photons et les microorganismes à l'échelle microscopique, puis l'influence de ces interactions à l'échelle de l'élément de volume du réacteur sur le champ radiatif, et enfin le passage à la vitesse de production de microalgue locale et moyenne.

La figure 31 nous servira de support tout au long de cette section, elle montre cette progression depuis l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle du procédé. Conceptuellement, cette progression se fait en trois étapes successives : l'obtention des propriétés radiatives, la résolution de l'équation de transfert radiatif et enfin le couplage du transfert radiatif à la cinétique de photosynthèse.

Avant de détailler ces trois étapes, il est important de positionner cette approche, qui repose sur le traitement du transfert radiatif, par rapport à d'autres approches de modélisation de photobioréacteurs existantes. En effet il existe des modèles qui reposent sur des lois de couplage de représentation utilisant un taux de croissance (Molina Grima et al., 1999). Ce taux de croissance provient des travaux de modélisation portant sur les micro-organismes aérobies et qui utilisent des lois comme celle de Monod (Monod, 1941). Le taux de croissance s'exprime alors, selon les modèles, soit uniquement en fonction des conditions aux limites (q_0 ou G_0) ou en fonction de l'irradiance moyenne dans le réacteur (Molina Grima et al., 1999). En revanche rares sont les modèles qui considèrent l'intégralité du transfert radiatif et permettent de décrire un couplage dans le volume, comme nous proposons de la faire ici.

Nous allons maintenant détailler les trois étapes principales (obtention des propriétés radiatives, résolution de l'équation de transfert radiatif et couplage du transfert radiatif à la cinétique de photosynthèse) notamment les entrées et sorties de chacune d'elle.

III.1.1 Obtention des propriétés radiatives

Les propriétés radiatives¹ permettent de décrire les interactions entre un microorganisme isolé et un photon : absorption et diffusion (voir I.5.2). Ces données sont extrêmement importantes, puisqu'elles sont susceptibles de modifier fortement le champ de rayonnement du réacteur, et donc ses performances. Les travaux présentés ici ne portent pas sur le calcul des propriétés radiatives, nous utilisons un modèle d'électromagnétisme (Dauchet et al., 2015) préexistant. Ce

¹ Le terme « propriétés radiatives » regroupe les sections efficaces spécifiques d'absorption et de diffusion (voir I.5.2), ainsi que la fonction de phase (voir V.1.2.2).

modèle nous donne une estimation des propriétés radiatives à partir de données physiologiques et morphologiques des microalgues : leur forme, leur distribution de taille et leurs teneurs en pigments. Ce modèle repose sur l'approximation de Schiff (Dauchet et al., 2015; Schiff, 1956). Nous pouvons utiliser cette approximation car, d'une part, les particules étudiées (les microalgues) sont grandes devant les longueurs d'ondes étudiées, et d'autre part, le contraste d'indice de réfraction avec le milieu est faible. En effet, l'indice de réfraction des microalgues est très proche de celui du milieu de culture (assimilé à de l'eau).

Le détail des calculs et hypothèses nécessaires à l'obtention prédictive des propriétés radiatives ne sera pas abordé dans les travaux présentés ici. En effet, la problématique d'obtenir ces propriétés radiatives de façon prédictive est centrale dans la communauté du transfert radiatif et fait l'objet de nombreux travaux dédiés (e.g. (Charon et al., 2016)). En revanche au vu de l'impact de ces propriétés radiatives sur les calculs de la suite de la chaîne méthodologique (modification du champ de rayonnement et donc des productivités du réacteur) il est impératif de valider ces calculs en les confrontant à des mesures expérimentales. Ces résultats de simulation seront donc analysés et comparés à des mesures expérimentales de transmittance dans le chapitre 5, voir V.1.

III.1.2 Résolution de l'équation de transfert radiatif

La seconde étape est la résolution de l'équation de transfert radiatif, c'est-à-dire la détermination du champ radiatif \mathcal{A} en tout point du réacteur. À la section 1.5.3 nous avons présenté un exemple de calcul de champ dans un cas très simple, nous n'avions alors pas listé explicitement toutes les grandeurs et informations nécessaires à cette résolution, nous allons le faire ici (voir également figure 31).

III.1.2.1 Paramètres d'entrée de l'équation de transfert radiatif

Pour décrire le déplacement des photons au sein de la suspension et obtenir le champ de \mathcal{A} , la vitesse locale d'absorption des photons, il faut connaître les propriétés du milieu de culture : **les propriétés radiatives** (obtenues à la section précédente) des microorganismes mais également leur **concentration**. En effet plus la suspension de microalgues est concentrée plus les phénomènes d'absorption et de diffusion seront importants, modifiant ainsi le champ radiatif. La **géométrie du réacteur**, dans laquelle nous allons implémenter le modèle, est également une donnée d'entrée de l'équation de transfert radiatif. Nous avons également vu qu'il faut connaître la **densité de flux lumineux incident** au milieu de culture, en effet cette grandeur est déterminante pour le champ radiatif dans le milieu réactionnel. La densité de flux fait partie des **conditions aux limites**, qui regroupent également la **distribution angulaire des directions**

d'incidence et les *réflectivités des matériaux du réacteur* (polycarbonate et acier inoxydable pour le DiCoFluV). Ces réflectivités nous permettront de modéliser les réflexions des photons sur les parois du réacteur. Si les réflectivités sont accessibles dans la littérature ou en les calculant à partir des indices de réfraction des matériaux, en revanche la détermination de la densité de flux émise par les fibres n'est pas triviale : cette étape occupera l'intégralité du chapitre 4 de ce manuscrit.

Une fois que l'on dispose de toutes ces données, nous pouvons résoudre l'équation de transfert radiatif.

III.1.2.2 Résultats de l'équation de transfert radiatif : champ local ou moyen sur le volume

La résolution de l'équation de transfert radiatif nous permet de calculer une vitesse d'absorption des photons notée \mathcal{A} .

La résolution de l'équation de transfert radiatif peut servir à déterminer soit la vitesse d'absorption moyenne sur le volume du réacteur $\langle \mathcal{A} \rangle$, soit l'ensemble des valeurs locales de cette vitesse, c'est à dire le champ de \mathcal{A} . Nous verrons dans la suite de ce chapitre (voir III.3.2 que, grâce à la méthode de Monte Carlo, l'obtention de la vitesse d'absorption moyenne ne se fait pas en moyennant les valeurs locales sur l'ensemble du volume pour obtenir $\langle \mathcal{A} \rangle$. Grâce à cette méthode numérique, il est possible de faire un calcul dit « sonde » (\mathcal{A} en un point donné du volume du réacteur) ou un calcul de $\langle \mathcal{A} \rangle$ pour le même temps de calcul. Ainsi lorsque l'on pourra se contenter de déterminer une vitesse d'absorption moyenne (voir III.1.3) nous n'aurons pas besoin de passer par la construction du champ de \mathcal{A} .

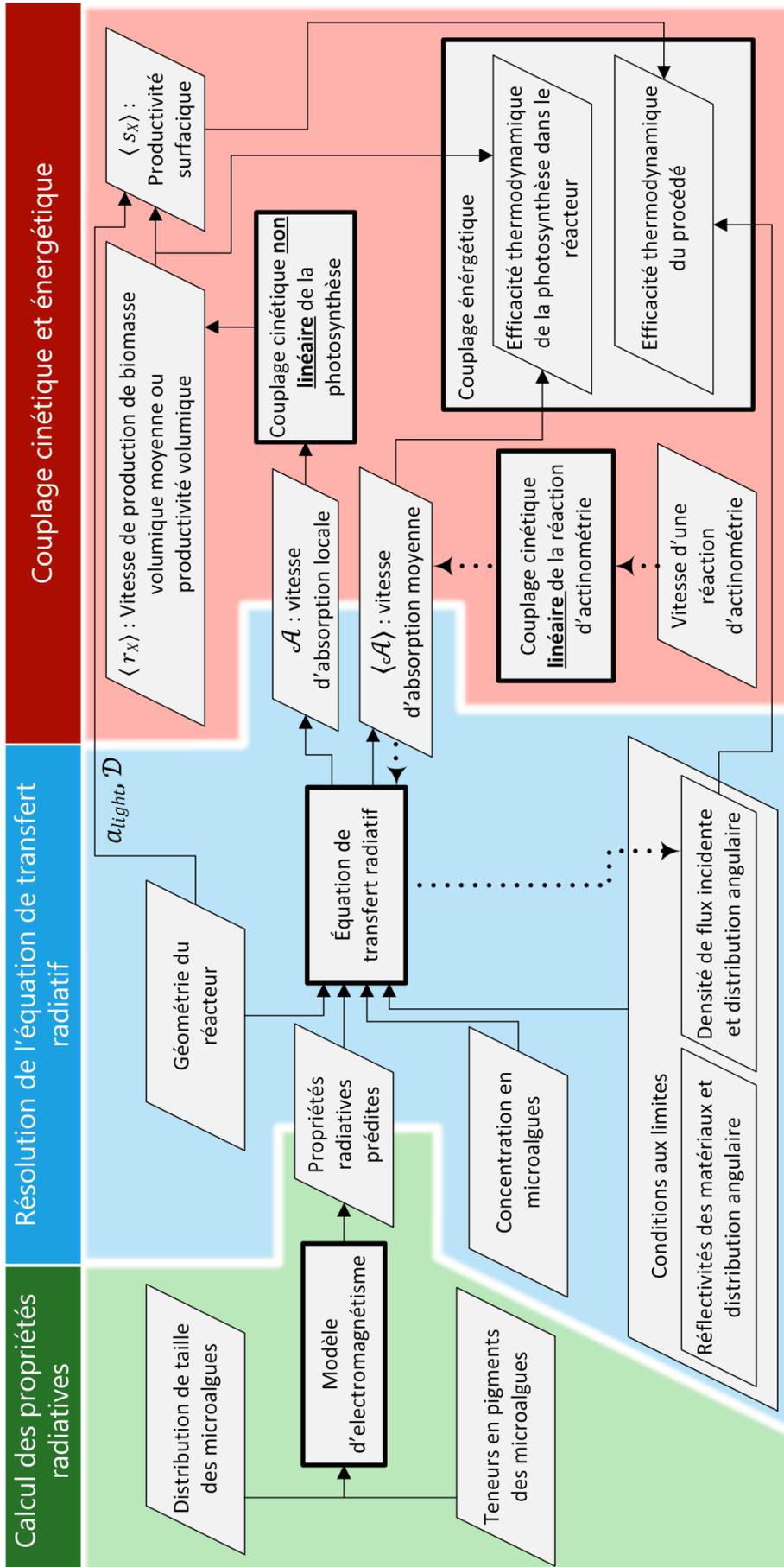


Figure 31 : chaîne méthodologique pour calculer les performances d'un photobioréacteur. Les parallélogrammes représentent des données alors que les rectangles représentent des étapes de calcul. Les flèches en trait plein montrent la progression des échelles microscopiques vers l'échelle du procédé, alors que les flèches en pointillés montrent le procédé d'inversion de la résolution de l'équation de transfert radiatif utilisé au chapitre 4 pour identifier la densité de flux incidente émise par les fibres.

III.1.3 De la vitesse d'absorption des photons à la vitesse de réaction : le couplage cinétique

Généralement la vitesse d'absorption des photons, qu'elle soit locale ou moyenne, n'est pas mesurable. Néanmoins la grandeur à laquelle nous avons toujours accès, et que l'on souhaite optimiser dans le cas de la photosynthèse, est la vitesse volumique moyenne de la réaction qui se déroule dans le réacteur. Dans les travaux présentés ici nous étudierons deux réactions : la réaction de photosynthèse évoquée depuis le début, mais également une réaction dite d'actinométrie qui nous servira à déterminer la densité de flux émise par les fibres dans le volume réactionnel (voir chapitre 4). Dans ces deux réactions, il faudra passer par un **couplage cinétique** pour relier la vitesse d'absorption des photons \mathcal{A} (déterminée par résolution de l'ETR) à la vitesse de réaction moyenne sur le volume $\langle r \rangle$ expérimentalement observée. La nature de ce couplage, qui dépend de la réaction considérée, détermine complètement la façon dont nous traitons le problème.

Dans le cas de l'actinométrie, (voir chapitre 4), le couplage cinétique est **linéaire**, c'est-à-dire que la vitesse de réaction r locale dépend linéairement de la vitesse locale d'absorption des photons : pour toute position \vec{x} du volume réactionnel on a donc :

$$r(\vec{x}) = \phi \mathcal{A}(\vec{x}) \quad (\text{III.1})$$

avec ϕ le rendement quantique. Dans le cas de l'actinométrie ce rendement est constant, la relation entre r et \mathcal{A} est **linéaire** (la concentration est considérée homogène dans le volume). Quelle que soit la vitesse d'absorption locale des photons, une mole de photons absorbés donne ϕ moles de produit de la réaction. On peut directement intégrer cette loi de vitesse sur le volume en prenant les moyennes sur le volume:

$$\langle r \rangle = \int_{\mathcal{V}} r(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} = \int_{\mathcal{V}} \phi \mathcal{A}(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} = \phi \int_{\mathcal{V}} \mathcal{A}(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \Leftrightarrow \langle r \rangle = \phi \langle \mathcal{A} \rangle \quad (\text{III.2})$$

\mathcal{V} étant le volume réactionnel, $\langle r \rangle$ et $\langle \mathcal{A} \rangle$ les valeurs moyennes sur le volume réactionnel des vitesses de réaction et d'absorption des photons, respectivement. Ceci implique que l'on va pouvoir complètement séparer la résolution du transfert radiatif qui détermine $\langle \mathcal{A} \rangle$ (par un bilan sur les photons) et le traitement de la cinétique pour déterminer $\langle r \rangle$.

Dans le cas de la photosynthèse, nous l'avons vu dans le chapitre 1, la valeur de ϕ dépend de $\mathcal{A}(\vec{x})$: le couplage est **non linéaire**. Pour déterminer $\langle r \rangle$ nous ne pouvons pas nous passer d'utiliser des valeurs locales, car l'équivalence de l'équation III.2 est fautive, on a seulement :

$$\langle r \rangle = \int_{\mathcal{V}} r(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} = \int_{\mathcal{V}} \phi(\mathcal{A}(\vec{x})) \mathcal{A}(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \Leftrightarrow \langle r \rangle = \int_{\mathcal{V}} r(\mathcal{A}(\vec{x})) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \quad (\text{III.3})$$

Pour traiter le couplage non linéaire de la photosynthèse il faut donc rester à l'échelle locale, non seulement pour déterminer $\mathcal{A}(\vec{x})$ mais également pour déterminer $r(\vec{x})$. Pour calculer $\langle r \rangle$, à ce stade de l'écrit, nous pourrions envisager de mailler le volume réactionnel, déterminer $\mathcal{A}(\vec{x})$ en tout point du maillage, puis $r(\vec{x})$ grâce à la relation I.19 donnée au chapitre 1. L'intégration sur le volume se fait alors en moyennant toutes les valeurs de $r(\vec{x})$ obtenues pour chaque maille. Si cette approche est envisageable, nous verrons dans la suite de ce chapitre que nous utiliserons plutôt une méthode numérique (Monte Carlo), plus rapide et qui ne nécessite pas de maillage. De plus, cette méthode nous permettra de résoudre simultanément le transfert radiatif et le couplage cinétique non linéaire de manière rigoureuse. Ceci est rendu possible par des avancées méthodologiques récentes pour le traitement des non linéarités par la méthode de Monte Carlo (Dauchet, 2012).

La distinction entre couplage linéaire et non linéaire se résume à ce qui est montré dans la figure 31 : pour un couplage linéaire une valeur de vitesse d'absorption moyenne est suffisante (cas de l'actinométrie) alors que dans le cas d'un couplage non linéaire il faut descendre à l'échelle locale pour le transfert radiatif et le couplage à la cinétique (cas de la réaction de photosynthèse).

III.1.4 Performances énergétiques

Une fois la vitesse de réaction moyenne de production de biomasse $\langle r_X \rangle$ ou productivité volumique du réacteur connue, il est possible de déterminer la productivité surfacique du réacteur, comme vu au chapitre 1 :

$$\langle s_X \rangle = \frac{\langle r_X \rangle \mathcal{D}}{a_{light}} \quad (\text{I.51})$$

a_{light} est la surface spécifique éclairée, \mathcal{D} est le rapport de dilution. Si le réacteur est à captation directe, $\mathcal{D} = 1$. Cette grandeur a été définie à la section I.6.7.

Pour calculer l'efficacité thermodynamique, définie au chapitre 1, il faut exprimer la puissance chimique produite. Elle est égale au produit de la productivité surfacique massique en biomasse et de l'enthalpie libre standard massique de la biomasse Δg_X^0 . En ramenant cette puissance chimique produite à la densité de flux incidente $q_{captation}$ on détermine l'efficacité thermodynamique du procédé :

$$\eta_{thermo} = \frac{\langle s_X \rangle \Delta g_X^0 4,7}{q_{solaire}} = \frac{\langle r_X \rangle \mathcal{D} \Delta g_X^0 4,7}{\alpha_{light} q_{solaire}} \quad (III.4)$$

En exprimant ainsi l'efficacité thermodynamique du procédé, nous négligeons la puissance chimique apportée par les réactifs ainsi que la puissance électrique consommée pour la régulation et l'automatisation du réacteur pilote (cf. section I.3.3). Nous avons déjà évoqué le fait que la puissance chimique fournie par l'apport des réactifs est effectivement négligeable devant la puissance chimique que représente la production de biomasse. Concernant la puissance électrique consommée, nous ne la prendrons pas en compte dans la suite de notre étude. La réduction des coûts énergétiques est au centre du concept de réacteur DiCoFluV (choix d'un airlift, possibilité d'hybridation, *etc.*), mais la gestion du poste de dépense relatif aux utilités et à la régulation est une problématique à part entière hors de propos dans ce travail préliminaire en éclairage artificiel.

On peut également calculer l'efficacité thermodynamique de la photosynthèse dans le réacteur. Dans ce cas l'énergie produite est comparée à l'énergie absorbée par les microorganismes :

$$\eta_{photosynthèse} = \frac{\langle r_X \rangle \Delta g_X^0 4,7}{\langle \mathcal{A} \rangle} \quad (III.5)$$

Le facteur 4,7 permet de réaliser la conversion de $\langle \mathcal{A} \rangle$ en $W.L^{-1}$ (voir chapitre 1). Cette grandeur se concentre sur l'efficacité de la photosynthèse à l'échelle du microorganisme, en évacuant notamment les problématiques de pertes de photons aux parois et de transmission des photons entre captation et milieu de culture.

Nous disposons ainsi de toutes les grandeurs qui nous permettront d'évaluer les performances d'un photobioréacteur donné dans des conditions d'éclairage et de culture données.

Nous venons de parcourir l'ensemble de la chaîne méthodologique qui permet d'estimer de façon complètement prédictive les performances de photobioréacteurs. Pour pouvoir mettre en place cette méthodologie il est nécessaire de savoir quelle est la géométrie du réacteur, quel micro organisme y est cultivé, et les conditions de culture (flux incident et concentration en microorganismes). Une fois ces informations réunies, les trois étapes successives : calcul des propriétés radiatives, résolution de l'équation de transfert radiatif et couplage cinétique permettent d'accéder aux critères d'optimisation définis au chapitre 1 : productivité volumique, productivité surfacique et efficacité thermodynamique.

III.2 Utilisations de la chaine méthodologique dans la suite du manuscrit

Dans la suite de ce manuscrit nous allons utiliser la chaine méthodologique présentée dans la section précédente, partiellement ou intégralement, pour différentes applications :

- Au chapitre 4, afin de mesurer la densité de flux incidente au milieu de culture par actinométrie, nous utiliserons une partie de la chaine méthodologique non pas de façon prédictive mais en inversant le modèle afin d'identifier la densité de flux incidente (voir figure 31). En mesurant la vitesse volumique $\langle r \rangle$ d'une réaction photochimique dont le rendement quantique est connu (réaction d'actinométrie) nous remonterons à la vitesse d'absorption des photons moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ puis à la densité de flux incidente q_0 .
- Dans le chapitre 5, nous confronterons les propriétés radiatives données par le modèle prédictif d'électromagnétisme (Dauchet et al., 2015) à des mesures de spectroscopie. Nous utiliserons ces propriétés radiatives prédictives pour estimer la transmittance d'une cuve de spectromètre afin d'en comparer la valeur avec celle mesurée expérimentalement. Nous devons pour cela résoudre l'équation de transfert radiatif, et donc avoir toutes les données d'entrée : les teneurs en pigments, la forme des microorganismes, leur distribution de taille, les conditions aux limites, la géométrie de la cuve, la concentration en biomasse, *etc.*
- Enfin, toujours dans le chapitre 5, nous utiliserons l'intégralité de la chaine méthodologique afin de prédire la productivité du réacteur DiCoFluV à différentes concentrations en microalgues.

Dans chacune de ces applications il faudra résoudre l'équation de transfert radiatif et éventuellement traiter le couplage cinétique associé. Nous avons vu au chapitre 1 qu'en dehors de configurations radiatives extrêmement simples, la résolution de l'équation de transfert radiatif est souvent une difficulté à part entière. Dans notre travail, cette constatation est vérifiée, tout particulièrement en ce qui concerne la géométrie : nous travaillons ici sur un photobioréacteur qui présente une géométrie complexe résultant d'une optimisation de l'agencement des structures éclairantes. Or, la complexité de la géométrie est justement un paramètre qui complique particulièrement la résolution de l'équation de transfert radiatif. Il est donc nécessaire d'avoir à notre disposition un outil numérique permettant de résoudre d'une part le transfert radiatif dans des configurations complexes mais également la problématique du couplage cinétique non linéaire.

Jusqu'ici nous avons présenté notre chaîne méthodologique en trois étapes successives bien distinctes : le calcul des propriétés radiatives, la résolution de l'équation de transfert radiatif et enfin le couplage cinétique. Ces trois étapes sont séquentielles et conceptuellement indépendantes, mais en pratique les algorithmes de Monte Carlo que nous utiliserons au chapitre 5 résolvent simultanément le transfert radiatif et le couplage cinétique. Afin d'implémenter ces algorithmes, nous allons, dans la section qui suit, présenter le principe de la méthode de Monte Carlo ainsi que les outils dont nous disposons pour l'utiliser en géométrie complexe.

III.3 Mise en œuvre numérique d'algorithmes de Monte Carlo

Dans la section III.1 nous avons présenté une chaîne méthodologique dans laquelle nous avons mis en évidence les trois étapes clés auxquelles correspondent trois difficultés numériques bien identifiées : la résolution de l'approximation de Schiff pour l'obtention des propriétés radiatives (Charon et al., 2016), la résolution du transfert radiatif et le couplage cinétique non linéaire dans le cas de la photosynthèse. Pour chacune de ces trois problématiques nous proposons dans les travaux présentés ici, et dans la continuité des travaux de Jeremi Dauchet (Dauchet, 2012), d'utiliser la méthode de Monte Carlo. Cette méthode est une méthode de référence pour la résolution du transfert radiatif. Elle présente notamment l'avantage reconnu d'estimer, en plus des grandeurs physiques calculées, l'incertitude associée pour le même temps de calcul. Afin de mettre en œuvre cette méthode dans le cas de photoréacteurs nous bénéficions d'une part de tout un savoir faire bien établi (Howell, 1998), et d'autre part des avancées plus récentes parmi lesquelles le calcul des sensibilités, le concept zéro variance et le traitement des non linéarités (Dauchet, 2012; Dauchet et al., 2013; Delatorre et al., 2014). Ces avancées récentes sont issues d'un travail sur la formulation sous forme intégrale des algorithmes : en effet Monte Carlo est une méthode de résolution d'intégrales, et chacun des trois problèmes évoqués ci-dessus (approximation de Schiff, transfert radiatif et couplage non linéaire) se ramène à un problème de résolution d'intégrales.

Pour illustrer le principe de la méthode de Monte Carlo et aborder la formulation intégrale de problèmes, nous proposons de résoudre ici une intégrale déjà vue dans le chapitre 1 qui ne traite pas de transfert radiatif : l'intégrale sur le volume réactionnel de la vitesse de production de biomasse locale r_X . Nous avons vu que la vitesse volumique moyenne $\langle r_X \rangle$ est l'intégrale sur le volume des valeurs locales :

$$\langle r_X \rangle = \int_{\mathcal{V}} r_X(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \quad (\text{I.23})$$

Pour ce premier exemple, supposons connue en tout point la vitesse locale de production de biomasse r_X . L'algorithme de Monte Carlo qui permet de résoudre cette intégrale consiste à échantillonner uniformément N positions \vec{x}_i du volume \mathcal{V} et à évaluer la vitesse locale r_X pour chaque position. La vitesse moyenne est alors estimée par la moyenne arithmétique de l'ensemble des N vitesses échantillonnées. L'algorithme est le suivant :

Algorithme 1 : Intégration du champ de vitesse sur le volume

- (1) Une position \vec{x}_1 du volume \mathcal{V} est tirée aléatoirement et de façon uniforme
- (2) La vitesse de production locale $r_X(\vec{x}_1)$ est estimée (on suppose connu r_X en tout point du volume)
- (3) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant les indices 1 d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations

Le résultat de l'algorithme est alors la moyenne arithmétique de toutes les vitesses locales échantillonnées :

$$\langle r_X \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_X(\vec{x}_i) \quad (\text{III.6})$$

Dans les algorithmes de Monte Carlo on parle en fait de **poïds** : à chaque réalisation i (chaque position tirée dans le cas présenté) on attribue un poids, noté w_i . Dans l'exemple considéré le poids est la vitesse locale de production de biomasse :

$$w_i = r_X(\vec{x}_i) \quad (\text{III.7})$$

Le résultat final est donc la moyenne arithmétique des poids des N réalisations :

$$\langle r_X \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w_i \quad (\text{III.8})$$

Plus le nombre de réalisations est grand plus $\langle r_X \rangle$ est estimé précisément. Pour N réalisations, l'erreur numérique est donnée par l'écart type des poids :

$$\sigma_N = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (w_i)^2 \right) - \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w_i \right)^2} \quad (\text{III.9})$$

Dans la suite de ce manuscrit, nous ne donnerons plus que les poids de chaque réalisation de nos algorithmes, le résultat final et son incertitude étant toujours calculés de la manière décrite ci-dessus, par la moyenne arithmétique et l'écart-type de l'ensemble des poids. Pour plus de détails sur le principe et le formalisme des algorithmes de Monte Carlo, le lecteur est invité à se référer à la littérature dédiée (Delatorre et al., 2014; Howell, 1998).

Ce premier exemple montre l'équivalence entre :

- Intégrer une grandeur (ici r_X) sur un domaine (ici sur le volume \mathcal{V})
- Sommer les contributions d'une grandeur (ici r_X) qui varie sur un domaine (ici sur le volume \mathcal{V})
- Échantillonner des valeurs d'une grandeur (ici r_X) qui varie sur un domaine (ici sur le volume \mathcal{V})

Une qualité reconnue des algorithmes de Monte Carlo est cette intuitivité, en effet c'est une méthode numérique qui permet de rester au contact des phénomènes physiques. Dans la suite de ce manuscrit, lorsque nous raffinerons les modèles (ajout du transfert radiatif avec diffusion multiple) en géométrie complexe) cet aspect intuitif des algorithmes sera toujours conservé.

III.3.1 Premier algorithme de transfert radiatif : évaluation de \mathcal{A} local

Pour l'exemple précédent nous avons considéré connu le champ de vitesse de réaction locale, or nous avons vu dans le chapitre 1 que, dans le cas de réactions photochimiques, pour estimer cette vitesse il faut connaître la vitesse locale d'absorption des photons \mathcal{A} .

Comme dans le chapitre 1, plaçons nous dans une configuration radiative très simple : le milieu est purement absorbant (il n'y a pas de diffusion) et le coefficient linéique d'absorption k_a est connu, la concentration et la section efficace spécifique d'absorption du microorganisme sont donc connues. De plus k_a est indépendant de la longueur d'onde : le milieu est dit « gris ». La géométrie inclut deux types de surfaces : les surfaces éclairantes et les surfaces non éclairantes. Dans les deux cas elles sont non réfléchissantes. Les surfaces éclairantes émettent une densité de flux surfacique q_0 homogène. Une complexité supplémentaire est tout de même ajoutée par rapport au chapitre 1 : les surfaces émettent de façon lambertienne, chaque élément de surface émet dans toutes les directions dirigées vers le milieu. Nous avons discuté au chapitre 1 la difficulté qu'une émission lambertienne apporte, puisque cela demande d'intégrer sur toutes les directions d'émissions. Nous allons voir ici qu'ajouter cette intégrale dans un algorithme de Monte Carlo se fait aisément. Nous illustrerons (voir figure 32) cet algorithme dans deux

géométries différentes : la lame monodimensionnelle, présentée au chapitre 1, et le réacteur DiCoFluV.

Dans un premier temps nous allons donner un algorithme qui permet de calculer non pas \mathcal{A} (valeur locale), ni $\langle \mathcal{A} \rangle$ (valeur moyenne) mais p , qui est la proportion de photons absorbés par les microorganismes. p et $\langle \mathcal{A} \rangle$ sont liés par la relation simple III.10 donnée plus loin. Cet algorithme consiste à échantillonner tout d'abord une position d'émission sur les surfaces émettrices (voir figure 32), pour sommer les contributions de tous les éléments de surface éclairante. Une direction d'émission est ensuite échantillonnée, afin d'intégrer sur l'ensemble des directions d'émission. Une demie droite est ainsi définie par la position d'émission et la direction d'émission. Le photon sera absorbé sur cette demie droite, soit dans le volume réactionnel, soit par la première paroi rencontrée. Pour déterminer cette position d'absorption une longueur est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité des longueurs d'absorption donnée au chapitre 1 :

$$p_{L_a}(l_a) = k_a \exp(-k_a l_a) \quad (I.41)$$

Les détails de mise en œuvre de l'échantillonnage sont donnés dans l'annexe 1. Cette longueur est comprise entre 0 et l'infini. Plus la concentration est forte, plus le milieu devient absorbant (l'épaisseur optique augmente), plus les longueurs d'absorption tirées deviennent, en moyenne, courtes. Si le photon est absorbé avant de rencontrer une surface, il est absorbé dans le volume un poids égal à 1 lui est attribué. En revanche s'il est absorbé par une paroi le poids qui lui est attribué est égal à 0. La proportion de photons absorbés dans le volume est estimée en réalisant un grand nombre de tirage et en calculant la moyenne des 0 et des 1. L'algorithme est le suivant :

Algorithme 2 : Calcul de la proportion de photons absorbés

- (1) Une position d'émission \vec{x}_1 est échantillonnée aléatoirement et de façon uniforme sur l'ensemble des surfaces éclairantes
- (2) Une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est échantillonnée aléatoirement selon une densité de probabilité lambertienne sur l'ensemble des directions pointant vers le milieu (donc sur un hémisphère)
- (3) Une longueur d'absorption l_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité des longueurs d'absorption donnée par l'équation I.41.
- (4) Un poids est attribué au photon en fonction de sa position d'absorption :
 - a. Si l_1 est plus petit que la distance à la première surface rencontrée, le photon est absorbé dans le volume par une microalgue, son poids est égal à 1. L'algorithme va à l'étape (5).
 - b. Si l_1 est plus grand que la distance à la première surface rencontrée, le photon est absorbé par la surface, son poids est égal à 0. L'algorithme va à l'étape (5).
- (5) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant les indices 1 d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations

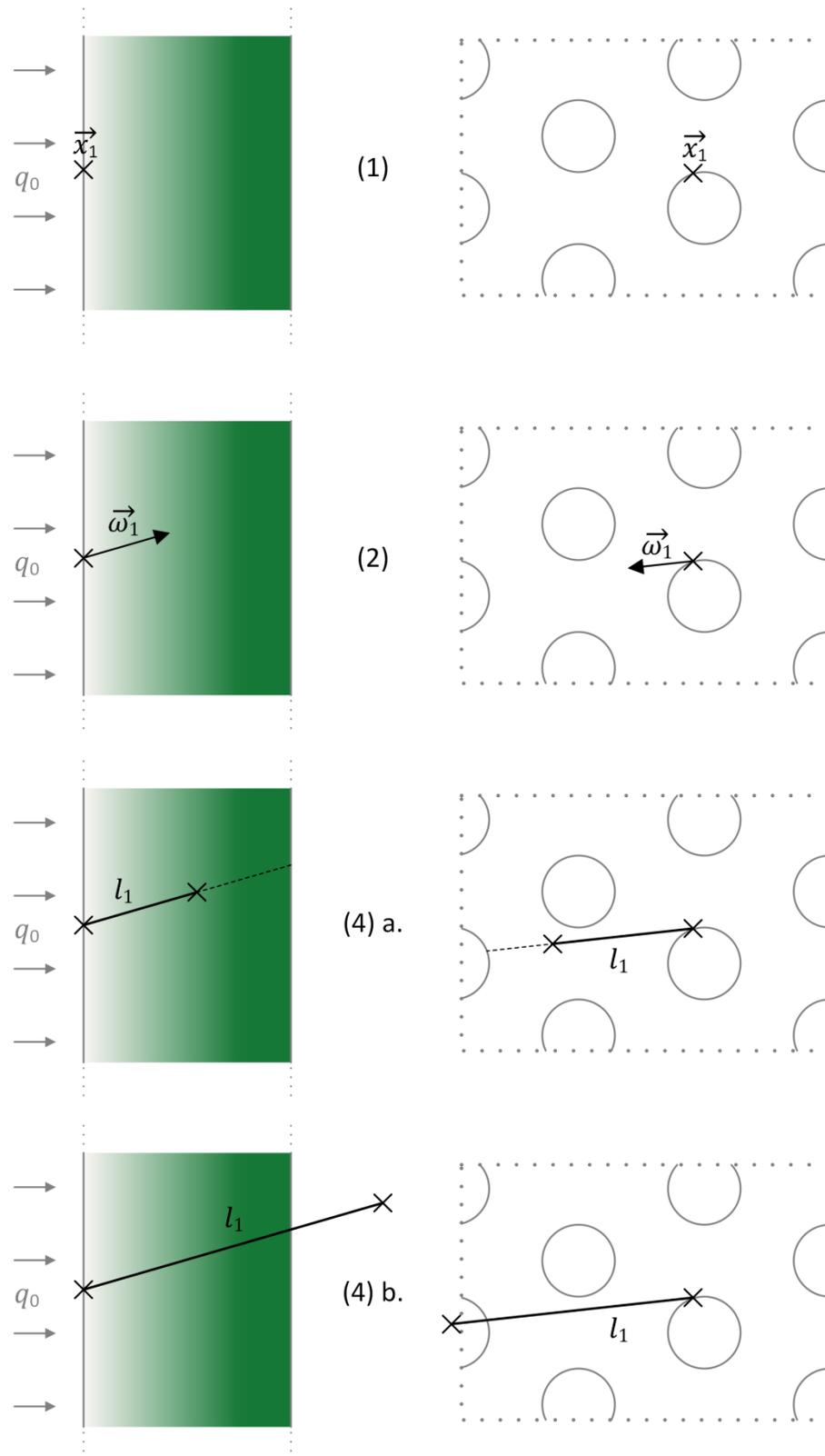


Figure 32 : Illustration de l’algorithme 2 dans deux géométries : une lame (à gauche) et le réacteur DiCoFluV (à droite).

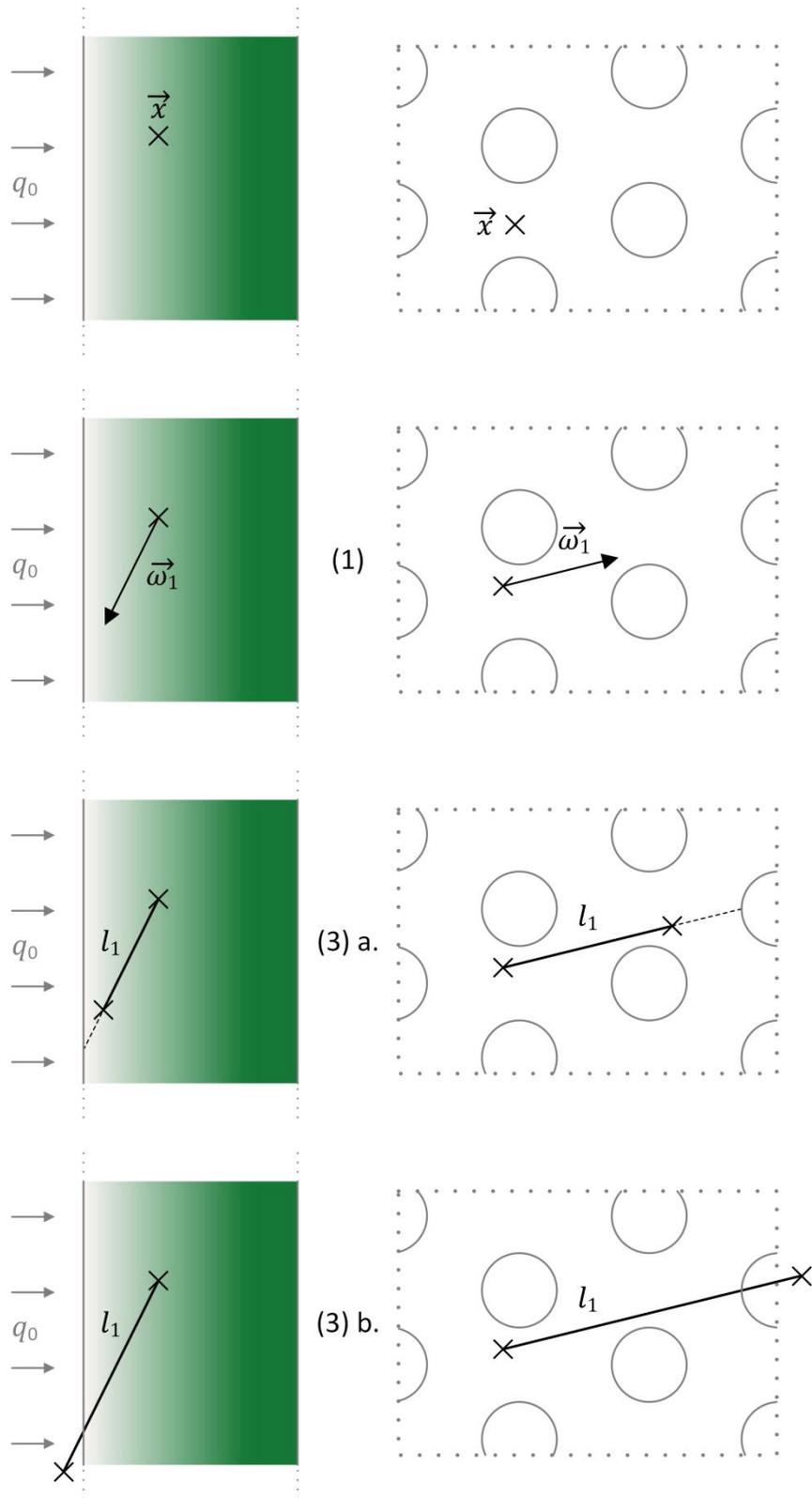


Figure 33 : Illustration de l'algorithme 3 (échantillonnage « inverse » des chemins optiques) dans deux géométries : une lame (à gauche) et le réacteur DiCoFluV (à droite)

Dans cet algorithme nous retrouvons les notions évoquées plus haut : l'échantillonnage sur les surfaces éclairantes permet de sommer les contributions de chaque élément de surface, c'est-à-

dire d'intégrer sur l'ensemble des surfaces éclairantes. De même l'échantillonnage des directions d'émission permet d'intégrer sur les directions d'émission. En d'autres termes, on échantillonne des **chemins optiques**, c'est-à-dire une trajectoire possible pour un photon. Dans cet exemple un chemin optique est défini par une position d'émission, une direction d'émission, et une longueur d'absorption. De même que l'algorithme 1 échantillonne des positions dans le volume et somme leur contribution à la vitesse moyenne de réaction, l'algorithme 2 échantillonne des chemins optiques et somme leur contribution à la proportion de photons absorbés.

L'algorithme 2 évalue la proportion de photons absorbés dans le volume, notée p . La relation entre p et $\langle \mathcal{A} \rangle$ est la suivante :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = p q_0 a_{light} \quad (\text{III.10})$$

Avec q_0 la densité de flux émise par les surfaces émettrices en tout point et a_{light} la surface spécifique éclairée de la géométrie considérée. Il serait possible d'évaluer directement $\langle \mathcal{A} \rangle$ sans passer par p grâce à l'algorithme 2, en changeant l'attribution des poids. À l'étape (4)a. un poids non pas égal à 1 mais directement égal à $q_0 a_{light}$ est affecté aux photons absorbés dans le milieu.

L'algorithme 2 est donc en mesure de calculer $\langle \mathcal{A} \rangle$. Nous cherchons à présent à calculer \mathcal{A} local pour une position donnée \vec{x} , c'est-à-dire la quantité de photons qui partent des fibres et sont absorbés en \vec{x} . Nous pourrions imaginer un algorithme qui, comme précédemment, échantillonne des chemins optiques qui vont de la surface des fibres jusqu'à l'absorption en \vec{x} , cependant il faut attribuer un poids égal à zéro à tous les chemins qui ne finissent pas en \vec{x} . Un tel algorithme pose des problèmes de convergence : en effet nous ne parviendrons jamais à échantillonner un chemin optique qui se termine exactement en \vec{x} .

Une solution à ce problème est de se servir de la réciprocité des chemins optiques. Plutôt que de suivre les photons depuis les fibres vers la position \vec{x} , nous allons faire le contraire : partir de \vec{x} et remonter jusqu'aux fibres (voir figure 33). Cette technique, très classique en transfert radiatif, revient à intervertir émission et absorption : les photons sont « émis » à la position du volume \vec{x} et ils sont « absorbés » par les surfaces éclairantes. Entre ces deux événements, le suivi de photon reste cependant identique à celui d'un algorithme « direct », avec les mêmes phénomènes physiques (dans le cas présent uniquement l'absorption, mais cela restera valable lorsque nous ajouterons la diffusion ou la réflexion). Comme précédemment, les chemins optiques échantillonnés se terminent soit par une absorption sur une paroi soit par une absorption dans le volume. Les chemins qui partent du volume et arrivent dans le volume

n'existent pas physiquement, le poids qui leur est attribué est égal à zéro. De même pour ceux qui partent du volume et se terminent sur une surface non éclairante. En revanche, les chemins optiques qui prennent fin sur une surface éclairante, sont des chemins optiques qui contribuent à \mathcal{A} , le poids qui leur est attribué est non nul. Déterminer l'expression de ce poids constitue une difficulté des algorithmes dits « inverses ». Le calcul du poids demande un travail sur la formulation intégrale qu'on ne détaillera pas ici. Pour cet algorithme le poids attribué à un chemin optique allant d'un point du milieu jusqu'à une surface émettrice vaut $4 q_0 k_a$ (Dauchet et al., 2013; Fournier, 2003).

Algorithme 3 : Calcul de \mathcal{A} local, pour une position \vec{x} donnée

- (1) Une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est tirée aléatoirement et de façon isotrope (sur l'ensemble des directions partantes de \vec{x})
- (2) Une longueur d'absorption l_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité des longueurs d'absorption donnée par l'équation I.41.
- (3) Un poids est attribué au photon en fonction de sa position d'absorption :
 - a. Si l_1 est plus petite que la distance à la première surface rencontrée, le photon est absorbé dans le volume par une microalgue, ce chemin optique part du volume et finit dans le volume, il n'existe pas physiquement, son poids est égal à 0. L'algorithme va à l'étape (4).
 - b. Si l_1 est plus grande que la distance à la première surface rencontrée, le photon est absorbé par la surface.
 - i. Si la surface est non éclairante, le chemin optique échantillonné n'existe pas physiquement, son poids est égal à 0. L'algorithme va à l'étape (4).
 - ii. Si la surface est éclairante, le poids du chemin optique est égal à $4 q_0 k_a$. L'algorithme va à l'étape (4).
- (4) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant les indices 1 d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations

Une autre qualité des algorithmes de Monte Carlo est celle de pouvoir estimer pour chaque réalisation i plusieurs poids $(w_{1_i}, w_{2_i}, w_{3_i}, \dots, w_{n_i})$. Par exemple pour cet algorithme, pour chaque réalisation i on peut, après avoir échantillonné un chemin optique, calculer deux poids : le premier (w_{1_i}) correspondant au calcul de \mathcal{A} , et un deuxième (w_{2_i}) correspondant au calcul de l'irradiance locale G . Aux étapes (3)a et (4)b.i. de l'algorithme 3 les deux poids sont égaux à 0, mais à l'étape (3)b.ii., les deux poids suivants sont calculés :

$$w_{1_i} = 4 q_0 k_a \text{ et } w_{2_i} = 4 q_0 \tag{III.11}$$

Pour le même nombre de chemins optiques échantillonnés deux grandeurs physiques sont calculées : G comme la moyenne des w_{1_i} et \mathcal{A} comme la moyenne des w_{2_i} . Dans cet exemple, comme nous avons fait l'hypothèse d'un milieu gris, le passage de \mathcal{A} à G peut se faire en post traitement, une fois les N réalisations effectuées. En revanche, dès que nous ajouterons les aspects spectraux dans les chapitres 4 et 5, le passage de \mathcal{A} à G en post traitement deviendra impossible (car k_a et q_0 dépendront de la longueur d'onde), et le calcul de poids multiples montrera tout son intérêt. Pouvoir attribuer plusieurs poids à un même chemin optique s'avérera donc très utile pour gagner en temps de calcul. Ainsi nous ne serons pas obligés de lancer deux algorithmes distincts : un pour le calcul de \mathcal{A} et un pour le calcul de G , ce qui double le temps de calcul (car c'est l'échantillonnage des chemins optiques qui requiert le plus de temps de calcul, voir III.3.2), un seul algorithme suffira. Dans ce chapitre nous utiliserons également des poids multiples pour contrôler les fuites de photons (voir III.3.3.3).

Ces premiers algorithmes de Monte Carlo montrent bien la conservation de la compréhension des phénomènes physiques lors de la résolution de l'équation de transfert radiatif (avec une nuance en ce qui concerne le calcul des poids d'algorithmes « inverse », qui demande une analyse de la formulation intégrale). De plus cela montre que ces algorithmes sont très flexibles : en ajoutant des étapes supplémentaires dans le suivi de photons nous pourrions par la suite ajouter les réflexions sur les parois ou la diffusion multiple. Il est même possible de simuler le procédé solaire complet, en ajoutant un suivi des photons non pas jusqu'aux surfaces du réacteur mais également à travers les structures éclairantes, voir jusqu'au soleil, en intégrant sa position dans le modèle. Il s'agit d'une démarche classique dans le cadre du dimensionnement de champs d'héliostats, afin de calculer les ombrages des héliostats en fonction de la position du soleil (Delatorre et al., 2014).

III.3.2 Empilement d'intégrales et positionnement du problème du couplage entre les réactions de photosynthèse et respiration et le transfert radiatif

Une qualité reconnue de la méthode de Monte Carlo est la facilité avec laquelle se fait l'ajout de domaines d'intégration à un algorithme existant. Pour illustrer cela, considérons les algorithmes 1 et 3. Le premier permet de calculer une valeur moyennée sur le volume ($\langle r_X \rangle$) à partir des valeurs locales supposées connues. Le deuxième (algorithme 3) permet de déterminer les valeurs locales de \mathcal{A} . Nous allons donc donner un nouvel algorithme qui permet de déterminer

$\langle \mathcal{A} \rangle$ en fusionnant les deux précédents¹. Cet algorithme consiste alors à échantillonner une position dans le volume réactionnel (intégrale sur le volume) puis, à partir de ce point échantillonner un chemin optique jusqu'aux surfaces éclairantes (intégrale sur les chemins optiques).

Algorithme 4 : Calcul de $\langle \mathcal{A} \rangle$, avec échantillonnage « inverse » des chemins optiques

- (1) Une position \vec{x}_1 du volume \mathcal{V} est échantillonnée aléatoirement et de façon uniforme
- (2) Une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est tirée aléatoirement et de façon uniforme sur l'ensemble des directions partantes de \vec{x}_1
- (3) Une longueur d'absorption l_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité des longueurs d'absorption donnée par l'équation I.41.
- (4) Un poids est attribué au photon en fonction de sa position d'absorption :
 - a. Si l_1 est plus petite que la distance à la première surface rencontrée, le photon est absorbé dans le volume par une microalgue, ce chemin optique part du volume et finit dans le volume, il n'existe pas physiquement, son poids est égal à 0. L'algorithme va à l'étape (5).
 - b. Si l_1 est plus grande que la distance à la première surface rencontrée, le photon est absorbé par la surface.
 - i. Si la surface est non émettrice, le chemin optique n'existe pas physiquement, son poids est égal à 0. L'algorithme va à l'étape (5).
 - ii. Si la surface est émettrice, le poids du chemin optique vaut $4 q_0 k_a$. L'algorithme va à l'étape (5).
- (5) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant les indices 1 d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations

Nous sommes donc passés d'un algorithme qui évalue \mathcal{A} local pour une position donnée à un algorithme qui évalue $\langle \mathcal{A} \rangle$ en ajoutant simplement une étape : l'échantillonnage de la position de départ dans le volume. Une valeur locale peut ainsi être moyennée sans avoir à mailler le volume, ce qui constitue un avantage considérable. Le maillage du volume pose un certain nombre de questions complexes comme le raffinement du maillage ou les symétries du problème. Ces questions sont complètement évacuées grâce à la méthode de Monte Carlo. De

¹ L'algorithme ainsi obtenu est parfaitement équivalent à l'algorithme 2, qui évalue la proportion de photon absorbés dans le volume réactionnel (c'est-à-dire $\langle \mathcal{A} \rangle$ via l'équation III.10). Cependant il sera plus facile de raffiner le modèle à partir de ce nouvel algorithme, qui échantillonne les chemins optiques en « inverse ».

plus le maillage est dépendant de la géométrie considérée, l'éviter permet d'implémenter un même algorithme quelle que soit la géométrie. Cet exemple illustre bien la flexibilité des algorithmes de Monte Carlo, et la facilité avec laquelle le modèle peut être complexifié. Dans le chapitre 4 lorsque nous ajouterons les aspects spectraux, nous ajouterons simplement l'échantillonnage d'une longueur d'onde.

Non seulement l'ajout de domaines d'intégration est facile en pratique, mais en plus il ne change pas le temps de calcul. En effet, le temps de calcul d'un algorithme de Monte Carlo est piloté par l'intégrale qui a la plus grande source de variance, c'est-à-dire l'intégrale la plus difficile à faire converger (Dauchet et al., 2013). Dans tous les algorithmes présentés dans ce manuscrit, il s'agira de l'intégrale sur les chemins optiques. De plus, en termes de temps de calcul, l'opération la plus longue est aussi l'échantillonnage des chemins optiques, qui demande de générer une grande quantité de nombres aléatoires¹ et de calculs d'intersections (voir section III.3.3). En revanche l'ajout d'un échantillonnage sur le volume, ou sur la distribution des longueurs d'ondes, n'induit pas d'augmentation du temps de calcul perceptible. À même nombre de réalisations, les algorithmes 3 et 4 demandent des temps de calcul similaires. Un calcul intégral ($\langle \mathcal{A} \rangle$) ou un calcul sonde (\mathcal{A} local) demandent le même temps de calcul, ce qui constitue une autre qualité reconnue des algorithmes de Monte Carlo.

Il reste cependant une intégrale que l'on ne va pas pouvoir ajouter facilement au modèle : celle qui concerne le couplage non linéaire. La vitesse locale de réaction est une fonction non linéaire de la vitesse locale spécifique d'absorption des photons \mathcal{A}_s (égale à $\frac{\mathcal{A}}{c_X}$), on rappelle l'équation I.19 du chapitre 1 :

$$r_X = C_X \frac{M_X}{v_{O_2-X}} \left(\phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} - J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s} \frac{1}{v_{NADH_2-O_2}} \right) \quad (I.19)$$

Le passage à l'intégrale sur le volume \mathcal{V} est inenvisageable du fait de cette non linéarité :

$$\begin{aligned} \langle r_X \rangle &= \int_{\mathcal{V}} r_X(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \\ &= \int_{\mathcal{V}} C_X \frac{M_X}{v_{O_2-X}} \left(\phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s(\vec{x})}{K + \mathcal{A}_s(\vec{x})} \right. \\ &\quad \left. - J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s(\vec{x})} \frac{1}{v_{NADH_2-O_2}} \right) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \end{aligned} \quad (III.12)$$

¹ La génération d'un nombre aléatoire est une opération coûteuse en temps, puisqu'il faut notamment s'assurer de l'indépendance des tirages. Lorsque l'on ajoutera les réflexions et les diffusions multiples lors de l'échantillonnage des chemins optiques, le temps de calcul sera donc plus long.

En effet dans cette équation, $\mathcal{A}_s(\vec{x})$ est lui-même le résultat d'un empilement d'intégrales (sur les longueurs d'ondes, sur les chemins optiques qui finissent au point \vec{x} , etc.).

Une approche possible consisterait à concevoir un algorithme qui échantillonnerait une position \vec{x} dans le milieu, puis calculerait $\mathcal{A}(\vec{x})$ en échantillonnant un grand nombre de chemins optiques depuis cette position (comme dans l'algorithme 3). Pour chaque position, il serait alors nécessaire de tirer un nombre suffisamment grand de photons pour obtenir une précision satisfaisante. Le maillage du volume est évité, et l'algorithme reste indépendant de la géométrie. Cependant si on considère qu'il faut échantillonner 10^6 chemins optiques par position, et 10^6 positions pour moyenner convenablement sur le volume, cela nous conduit à échantillonner 10^{12} chemins optiques. Le temps de calcul nécessaire à l'algorithme 3 est ainsi multiplié ainsi par 10^6 . La qualité des algorithmes de Monte Carlo, qui est de préserver des temps de calcul raisonnables malgré l'ajout de domaines d'intégration, est perdue et cela est uniquement dû à la non linéarité de la loi de couplage (Dauchet, 2012; Dauchet et al., 2016).

Dans ce paragraphe, il s'agit simplement de positionner la difficulté conceptuelle que pose le couplage non linéaire. Dans le chapitre 5 nous utiliserons un algorithme proposé par Dauchet (2012) qui permet de résoudre ce problème en conservant un temps de calcul raisonnable (environ seulement 30 fois plus important que pour l'algorithme 3). La méthode utilisée s'applique à une loi de couplage non linéaire mais continue et infiniment dérivable, ce qui est bien notre cas. Cependant l'algorithme perd en partie la vision séquentielle, de progression dans les échelles, et donc l'intuitivité d'autres algorithmes.

III.3.3 Mise en œuvre en géométrie complexe

Dans la section III.3.1 nous avons illustré deux algorithmes (2 et 3) sur deux géométries différentes (voir figures 32 et 33). Dans l'énoncé des algorithmes, il n'est fait référence à la géométrie qu'à un seul endroit : au moment de déterminer où a lieu l'absorption, dans le milieu ou sur une surface. En effet ces algorithmes sont valables quelle que soit la géométrie dans laquelle ils sont implémentés : dans une lame monodimensionnelle ou dans une géométrie complexe comme celle du DiCoFluV. La seule différence réside dans le calcul de la distance à la première surface rencontrée, ce qui se ramène à un problème géométrique bien posé : un calcul d'intersection. Suivre des photons revient en fait à être en mesure de trouver la solution du problème suivant : « Soit un point de l'espace géométrique et soit un rayon qui part ce point dans une direction donnée, quelle est la première surface de la géométrie que va rencontrer ce rayon, et quelles sont les coordonnées du point d'intersection ? ». Si ce problème de géométrie est trivial dans le cas d'une lame (constituée de seulement deux plans infinis), sa complexité va

croissante avec le nombre de surfaces considérées. En l'occurrence dans le réacteur DiCoFluV il faut pouvoir considérer les surfaces des 1000 fibres optiques. Être en mesure de suivre des photons revient donc à être en mesure de trouver la première intersection entre n'importe quelle demi droite et la géométrie considérée.

III.3.3.1 Outils de la synthèse d'image pour le suivi de photons

Notre capacité à implémenter nos algorithmes dans des géométries complexes se ramène uniquement à notre capacité à mener des recherches d'intersections dans ces géométries. La recherche d'intersection est un problème bien cerné par la communauté de la synthèse d'images. En effet la synthèse d'image consiste à implémenter des algorithmes de Monte Carlo en suivant des rayons sur des « scènes » (qui sont l'équivalent de nos géométries, parfois très complexes, constituées de plusieurs millions de facettes) depuis le point de vue de l'observateur jusqu'aux sources de lumières (sources artificielles ou lumière solaire). Le rendu, notamment le réalisme, des images ainsi synthétisées dépend d'une part de la précision avec laquelle est décrite la scène, et d'autre part de la précision du modèle physique utilisé pour le suivi de photon. En effet plus les détails géométriques de la scène sont finement modélisés, plus le rendu est proche de la réalité. En contrepartie les scènes, ou géométries, dans lesquelles le suivi des photons est effectué sont de plus en plus complexes. Dans le même temps, le rendu est d'autant plus réaliste que le suivi de photons est exact (description précise des réflexions, des diffractions, de l'absorption par les matériaux, etc.), c'est-à-dire que les modèles de transfert radiatif décrivent précisément les phénomènes physiques de transport des photons. Si nos objectifs diffèrent de ceux de la communauté de la synthèse d'image (nous cherchons à décrire avec rigueur le transfert radiatif alors que leurs critères de performance sont plutôt le rendu ou le réalisme des images obtenues), dans la pratique nous allons pouvoir nous inspirer de leurs travaux puisqu'ils font également, dans le cadre de la méthode de Monte Carlo, du suivi de photons en géométrie complexe.

Pour la production d'un film d'animation, le nombre de scènes est élevé (25 par seconde, pendant 90 minutes environ), la communauté de la synthèse d'image a donc proposé de nombreux outils grâce auxquels ***l'algorithme de Monte Carlo est indépendant de la géométrie***. Ainsi, malgré le nombre de scènes (ou géométries) élevé, un unique algorithme, qui décrit les phénomènes physiques du transfert radiatif, est utilisé. Cette indépendance entre algorithme et géométrie résonne totalement avec la démarche de conception de nouvelles géométries de photobioréacteurs, dans lesquels la modélisation du transfert radiatif est toujours la même.

De plus, désormais certains jeux vidéo utilisent le lancer de rayon pour produire 25 images par seconde en temps réel, le temps de calcul devient alors un paramètre clé. Le travail de cette communauté a donc largement porté sur l'accélération du suivi de rayons. Pour cela des notions comme celle d'« arbres d'intersections » sont l'aboutissement de nombreuses années de développement dont nous allons pouvoir bénéficier. Si le temps de calcul n'est pas un critère de premier plan dans la conception, ou pour des études préliminaires comme les travaux comme ceux présentés ici, à terme pour des problématiques de conduite en temps réel des photobioréacteurs, les apports des outils de la synthèse d'image seront d'une aide très précieuse pour réduire les temps de calcul.

La communauté de la synthèse d'images a développé un outil académique très bien documenté pour réaliser le suivi de rayon : le projet PBRT (Physically Based Rendering Theory). Cet outil concentre les résultats de plusieurs dizaines d'années de recherche en matière de suivi de rayon en géométrie complexe. Si PBRT est un outil puissant, un travail d'appropriation était nécessaire pour pouvoir utiliser cet outil en transfert radiatif. Ce travail a été réalisé par le groupe Starwest (STARWest, n.d.), constitué de physiciens spécialistes du transfert radiatif et de la méthode de Monte Carlo notamment aux laboratoires LAPLACE, RAPSODEE, PROMES et Institut Pascal. Il en résulte **EDStar** (EDStar, n.d.), un programme basé sur PBRT qui lui emprunte ses outils de calcul d'intersection, mais conçu pour implémenter des algorithmes de transfert radiatif dans des géométries complexes.

EDStar propose un environnement dans lequel on peut définir des « rayons » et met notamment à notre disposition des bibliothèques de fonctions. Par exemple, lors de la mise en œuvre des algorithmes 2 et 3, on cherche à connaître la première intersection avec la géométrie d'un rayon lancé depuis un point avec une direction donnée. La fonction « intersect » de la librairie EDStar prend en entrée un « rayon » et renvoie sa première intersection avec la géométrie. Une autre fonction d'EDStar qui nous permet, dans l'algorithme 2, de générer une position aléatoire sur l'ensemble des surfaces éclairantes de la géométrie.

Les données d'entrée de EDStar sont de 3 types, chacun correspondant à un fichier séparé :

- La géométrie dans laquelle est implémenté l'algorithme. Ce fichier renferme non seulement toutes les surfaces qui composent la géométrie, mais également l'orientation de chaque surface, le type de surface (éclairante ou non) ainsi que certaines de leurs propriétés optiques comme leur réflectivité (voir III.3.3.2).

- L'algorithme à proprement parler, il définit comment se fait l'échantillonnage des chemins optiques (absorptions, réflexions, diffusion, *etc.*) et comment sont attribués les différents poids.
- D'autres données d'entrée dont voici une liste non exhaustive : le spectre d'émission sur lequel seront échantillonnées les longueurs d'onde des photons, la concentration en microorganismes, la densité de flux lumineux émise par les fibres, *etc.*

Du fait de la linéarité de l'équation de transfert radiatif (les photons n'interagissent pas entre eux, chaque chemin est donc indépendant des autres) les calculs peuvent être parallélisés massivement, suivant le nombre de processeurs disponibles. Chaque processeur génère un ensemble de chemins optiques et calcule leurs poids associés. Le calcul s'arrête quand le nombre de réalisations demandé est atteint. Un processeur se charge enfin du calcul de la moyenne et de l'écart type des poids de l'ensemble des réalisations

EDStar préserve l'avantage considérable de PBRT qui est de totalement séparer l'algorithme de la géométrie dans laquelle il est implémenté. Cela impacte directement notre approche de modélisation car la problématique du calcul d'intersections en géométrie complexe est évacuée par les outils fournis dans PBRT, les efforts peuvent être consacrés à la compréhension et à la modélisation des phénomènes physiques (les réflexions aux parois, les absorptions dans le volume, *etc.*) dans l'algorithme. L'indépendance entre géométrie et algorithme a également un intérêt pour la mise au point de nouveaux photobioréacteurs, dont les géométries évoluent constamment. Avec un outil tel qu'EDStar, la question de savoir s'il sera possible de résoudre le transfert radiatif dans de nouvelles géométries (parfois très complexes) est évacuée. Les efforts peuvent donc se concentrer sur l'amélioration des modèles de transfert radiatif d'une part, et d'autre part sur la mise au point de nouveaux concepts de photobioréacteurs.

III.3.3.2 Modélisation de la géométrie

Les géométries dans lesquelles nos algorithmes sont implémentés sont spécifiées sous forme de fichiers. Ces fichiers contiennent non seulement les positions des différentes surfaces, mais également leur orientation (sens du vecteur normal). Cela permet de donner des propriétés différentes aux deux faces d'une surface. Un attribut permet également de distinguer les surfaces éclairantes des surfaces non éclairantes. Le fichier contient également les réflectivités de chaque surface, ainsi qu'un indice de surface qui permet de définir différents types de surfaces.

Nous disposons de deux moyens pour définir les différentes surfaces dans le fichier : la méthode directement issue de PBRT ou une méthode que nous avons développée, qui utilise un fichier de CAO (conception assistée par ordinateur). PBRT permet de définir des formes (disque, sphère, cylindre, triangle, *etc.*) en donnant leurs paramètres. Par exemple une sphère peut être définie en donnant les coordonnées de son centre ainsi que son rayon. Avec cette méthode nous avons modélisé les fibres du réacteur DiCoFluV comme 980 cylindres d'un mètre de haut, de 2,4 millimètres de diamètre, répartis en maille triangulaire. La cuve est un cylindre plus large qui contient les fibres, fermé à ses extrémités par deux disques. Cette géométrie sera par la suite appelée **géométrie 1**. Parallèlement, nous avons exploré la possibilité de créer un fichier de géométrie à partir d'un logiciel de CAO (dans le cas présent Sketchup (2015)). Dans cette **géométrie 2** chaque surface est définie comme un ensemble de triangles. Par exemple les sections droites des fibres ne sont pas des cercles mais des polygones réguliers (voir figure 34). Ce fichier de géométrie contient donc 72 000 triangles, mais grâce aux outils de la synthèse d'image le temps de calcul reste stable lorsque l'on implémente un algorithme dans la géométrie 1 (1 000 cylindres) puis dans la géométrie 2 (72 000 triangles). Cette démarche originale a nécessité la mise au point d'une chaîne de conversions de fichiers et d'un algorithme dédié à la validation des ces géométries (afin de s'assurer de l'orientation de faces notamment) détaillés dans l'annexe 4. L'exploration de cette méthode originale de modélisation géométrique a toute sa place dans le développement d'une démarche de développement et d'optimisation de nouveaux photobioréacteurs. En effet dans le cadre de développement de nouveaux photobioréacteurs, les ingénieurs sont habitués à utiliser des logiciels de CAO. La chaîne méthodologique présentée dans la section III.1 pourra ainsi être implémentée dans des géométries issues de logiciels de CAO.

Ces outils (CAO et EDStar) facilitent grandement la modélisation des géométries et la simulation du transfert radiatif en leur sein. Une conséquence pratique de ces outils dans notre travail est l'évacuation de la difficulté que constitue la géométrie complexe. Par exemple simuler le transfert radiatif dans la géométrie rigoureuse d'une cuve de spectrophotomètre (avec ses bords, ses surfaces d'entrée et de sortie, voir section V.1.2.3) est aussi facile que de le faire dans une lame monodimensionnelle, géométrie généralement utilisée pour modéliser une cuve de spectrophotomètre.

Ces travaux exploratoires que nous avons menés montrant la faisabilité, pour la communauté du génie des procédés, de la simulation d'un photobioréacteur à géométrie quelconque défini par une CAO, grâce à l'utilisation de la méthode de Monte Carlo et des outils de la synthèse d'images. Cependant les outils informatiques correspondant à ce travail (voir notamment

annexe 3 pour la génération des fichiers géométrie) ne sont pas à un stade de maturité permettant leur large diffusion. En vue d'une mise à disposition de nos outils, la suite de ce travail implique des questions d'ingénierie informatique qui nécessiteront une interaction avec des spécialistes, par exemple dans le cadre des collaborations déjà engagées avec la SAS MésoStar

III.3.3.3 Fuites de photons

Une des problématiques que pose le suivi de rayon dans des géométries complexes est la perte, ou fuite, de photons. Cette problématique est bien identifiée par la communauté de la synthèse d'image. Ces pertes de photons peuvent se produire dans plusieurs cas :

- Lorsque la trajectoire d'un photon intersecte la géométrie très proche de la frontière entre deux composants, le moteur de recherche d'intersection manque cette surface, et renvoie à l'algorithme une intersection avec une surface qui se trouve derrière, pas forcément prévue par le modèle (voir figure 34). Dans le cas du DiCoFluV, ce problème peut être illustré par un photon qui rentrerait à l'intérieur d'une fibre suite à la non détection de la première surface. Ce type de fuite est d'autant plus probable que le nombre de frontières entre surfaces de la géométrie est important. Il sera donc plus probable dans la géométrie 2 (72 000 triangles) que dans la géométrie 1 (1000 cylindres).

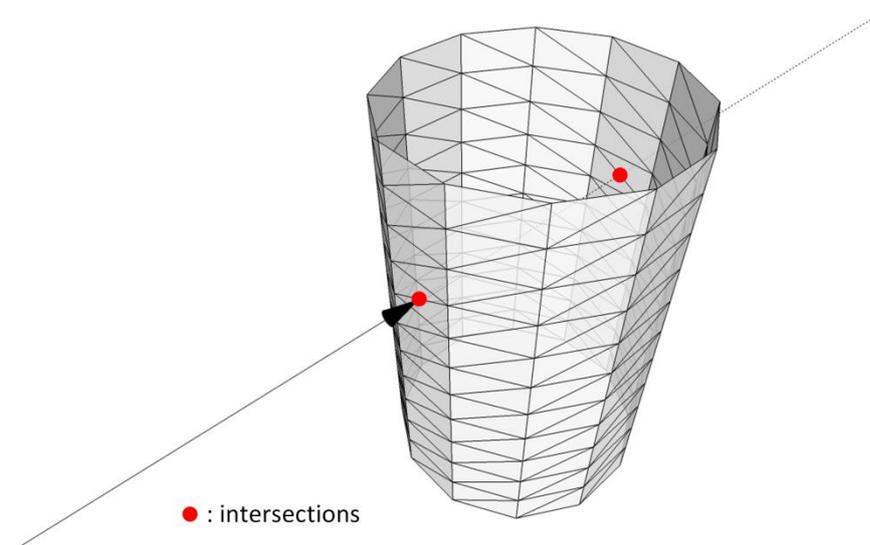


Figure 34 : Illustration d'une fuite de photon : lorsqu'une recherche d'intersection est effectuée suivant une direction (flèche) qui passe près de la jonction entre deux éléments de la géométrie (deux triangles qui définissent la paroi d'une fibre sur la figure), il est possible, selon la précision numérique du moteur de recherche, que l'intersection ne soit pas identifiée. Le

photon est alors suivi dans un volume que le modèle ne prend pas en charge (l'intérieur d'une fibre dans l'exemple)

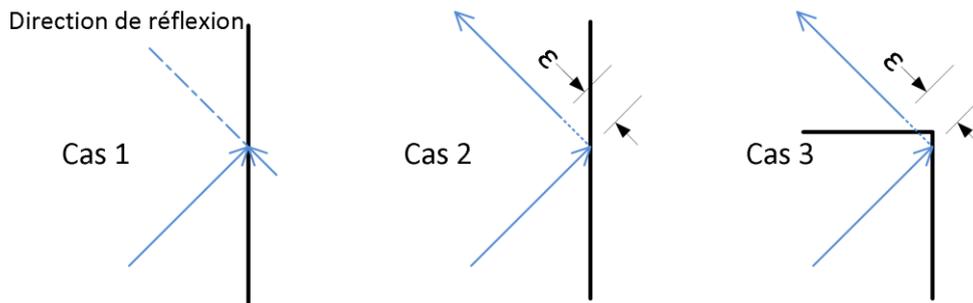


Figure 35 : Illustration des problématiques de suivi de photons lors d'une réflexion sur une surface. Cas 1 : le moteur de recherche d'intersection cherche la prochaine intersection sur la direction de réflexion mais retrouve la même surface, empêchant ainsi l'algorithme de continuer. Cas 2 : le moteur de recherche ne commence sa recherche qu'après une longueur ϵ , ce qui permet d'éviter le cas 1. Cas 3 : dans le cas d'une réflexion dans une zone exigüe de la géométrie, le moteur de recherche manque la surface suivante car elle se trouve à une distance inférieure à ϵ .

- Lors d'une réflexion sur une surface, un nouveau rayon suivi est défini, qui part du point de réflexion selon une direction de réflexion donnée. Du fait des erreurs d'arrondi et de troncature inhérentes au calcul numérique, il peut arriver que le moteur de recherche renvoie une intersection avec la même surface où vient d'avoir lieu la réflexion (figure 35, cas 1). Une manière de gérer cette erreur consiste à ne pas chercher d'intersection avant une certaine longueur ϵ sur la trajectoire (figure 35, cas 2). Cette astuce fonctionne très bien, mais présente une limite lorsque la réflexion a lieu dans une zone « exigüe » de la géométrie. Il est alors possible de manquer une intersection dans cette longueur epsilon (figure 35, cas 3).

Dans ces deux cas, le problème d'un photon que l'on suit à un endroit où il ne doit pas être se pose. Si la fréquence de ces erreurs peut être diminuée (en diminuant ϵ par exemple), elle ne peut pas être réduite à zéro : c'est un problème identifié par la communauté de la synthèse d'image. Il faut donc, pour tout algorithme de lancer de rayon suivre la proportion de photons perdus (grâce à un poids dédié) dans l'algorithme et s'assurer qu'elle reste négligeable ; nous prendrons comme critère que la fraction de photons perdus doit être inférieure à 10^{-5} . Pour cela il faut être en mesure de diagnostiquer qu'un photon a fuit. Dans le cas où le moteur de recherche d'intersection manque une surface en bordure de la géométrie (donc derrière laquelle il n'y a plus aucune surface) il ne renverra alors aucune intersection : il est donc impossible de poursuivre l'algorithme, ce photon est compté comme perdu. Dans le cas où une autre surface se trouve derrière celle manquée (par exemple un photon qui rentre dans une fibre), nous

vérifions pour chaque intersection trouvée que le signe du produit scalaire du vecteur directeur du rayon et de la normale à la surface intersectée est bien négatif (figure 36, cas 1), dans le cas contraire le photon est compté comme perdu (figure 36, cas 2). Il reste un cas dans lequel l'intersection manquée n'est pas détectable : c'est le cas où le photon traverse une fibre, c'est-à-dire que le moteur de recherche manque deux intersections coup sur coup (figure 36, cas 3). La proportion de photons perdus est, en moyenne, la probabilité de manquer une surface lors du suivi d'un rayon. Si la proportion de photons perdus reste inférieure à 10^{-5} on peut accepter que la probabilité de manquer deux surfaces coup sur coup est négligeable car inférieure à 10^{-5} . Nous considérerons dans la suite que même si nous ne pouvons pas les détecter, ces événements sont si rares que le biais qu'ils introduisent n'influence pas les résultats obtenus. Nous avons systématiquement vérifié cette hypothèse en appliquant une procédure de contrôle, détaillée dans l'annexe 3, à chaque géométrie générée.

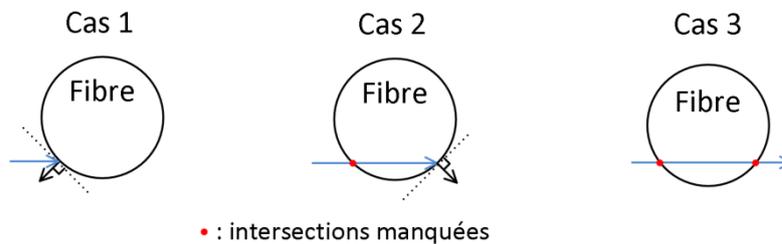


Figure 36 : Illustration des problématiques de détection de fuites de photons. Cas 1 : le produit scalaire du vecteur directeur du rayon et de la normale à la surface est bien négatif, l'intersection est correcte. Cas 2 : une intersection a été manquée, l'orientation de l'intersection suivante n'est donc pas correcte, ce photon doit être compté comme perdu. Cas 3 : deux intersections sont manquées, nous ne pouvons pas détecter que le chemin optique que l'on suit n'est pas correct, mais cet événement est suffisamment rare pour pouvoir le négliger.

Pour éviter de surcharger les descriptions des algorithmes, dans la suite de ce manuscrit, nous ne décrivons pas les tests effectués pour détecter les fuites de photons. Il est pourtant essentiel de contrôler la proportion de photons perdus, car des fuites de photons trop importantes peuvent introduire un biais dans le résultat final. Dans tout algorithme de suivi de photon il convient d'appliquer les mesures suivantes :

- À chaque calcul d'intersection, vérifier l'existence d'une intersection avec la géométrie¹. S'il n'existe pas d'intersection, le photon est considéré comme perdu, un nouveau chemin optique est échantillonné.

¹ Toutes les géométries que l'on va utiliser ici définissent un volume fermé, donc s'il n'existe pas d'intersection avec la géométrie c'est bien qu'une fuite de photon a eu lieu. Dans le cas de géométries ouvertes, on peut utiliser une sphère englobante qui délimite le volume dans lequel on suit les photons.

- À chaque calcul d'intersection avec une surface, vérifier le signe du produit scalaire du vecteur directeur du rayon incident et du vecteur normal à la surface. Si le signe n'est pas celui attendu le photon est considéré comme perdu.
- Une variable, par exemple notée n_{perdu} , est dédiée au comptage des photons perdus. Elle est initialisée à 0 au début de chaque réalisation et incrémentée de 1 à chaque fois qu'un photon est perdu. Dans le cas d'un algorithme où un seul chemin optique est échantillonné par réalisation (ce qui est le cas pour tous les algorithmes présentés jusqu'ici), à la fin de chaque réalisation le poids dédié au suivi de la fraction de photons perdus vaut $\frac{n_{perdu}}{n_{perdu}+1}$.

III.3.4 Bilan et perspectives

Grâce à l'appropriation d'outils de synthèse d'images par la communauté du transfert radiatif, nous sommes en mesure de résoudre le transfert de rayonnement dans un photobioréacteur modélisé par CAO. Nous pouvons ainsi estimer ses performances pour un flux et une concentration donnés quelle que soit la géométrie du réacteur. En couplant nos codes à un algorithme d'optimisation (réseau de neurones, essaim de particules, *etc.*), il est possible de pousser ce concept encore plus loin en imaginant un outil informatique qui serait en mesure, à partir d'un concept de réacteur, de trouver les paramètres géométriques ainsi que le flux et la concentration qui permettent d'atteindre une productivité maximale. Nous disposerions alors d'un outil capable d'optimiser automatiquement un photobioréacteur.

Dans cette optique, l'utilisation du calcul des sensibilités par la méthode de Monte Carlo pourrait guider le processus d'optimisation afin de l'accélérer. En effet il a été montré que lorsqu'un algorithme de Monte Carlo permet de déterminer une grandeur physique (prenons par exemple $\langle r_x \rangle$) il est possible de calculer simultanément¹, sans augmentation significative du temps de calcul, les sensibilités de cette grandeur à n'importe quel paramètre (la concentration en microorganismes par exemple). De tels calculs de sensibilité ont déjà été mis en œuvre dans les cas des photobioréacteurs pour l'estimation des sensibilités à la réflectivité des parois, à la concentration en microorganismes et à leurs teneurs en pigments (Dauchet et al., 2013; Delatorre et al., 2014). Il faut en revanche préciser que l'évaluation des sensibilités aux paramètres géométriques (diamètre des fibres du DiCoFluV par exemple) en sont aujourd'hui à un stade exploratoire qui ne permet pas encore leur utilisation directe pour l'optimisation de photobioréacteurs (Dauchet, 2012; Roger et al., 2005).

¹ Chaque sensibilité correspond à un nouveau poids dans l'algorithme de Monte Carlo, voir III.3.2.

III.4 Récapitulatif des difficultés et organisation de la suite du manuscrit

Grâce à EDStar nous disposons d'un outil pour mettre en œuvre informatiquement des algorithmes de Monte Carlo, ce qui nous permet d'évacuer complètement la difficulté de la gestion de la géométrie (complexe ou pas). Dans la suite de ce manuscrit, nous ajouterons au modèle les phénomènes physiques qui nous intéressent pour résoudre l'équation de transfert radiatif dans différentes configurations radiatives. Une progression dans la complexité des phénomènes modélisés sera suivie :

Dans le chapitre 4 nous nous intéresserons à la mesure de la densité de flux incidente au milieu de culture par une technique appelée actinométrie. Nous aurons alors besoin de résoudre l'ETR dans le cas d'un milieu purement absorbant (sans diffusion) mais en ajoutant la **dépendance spectrale** (variation des propriétés d'absorption en fonction de la longueur d'onde) et les **réflexions aux parois**. Nous mènerons les expérimentations dans deux géométries différentes :

- Un réacteur torique qui nous servira à valider la méthode de détermination de la densité de flux. En effet dans cette géométrie quasi monodimensionnelle nous pourrons confronter les résultats de notre algorithme de Monte Carlo à un modèle analytique.
- La **géométrie complexe** du réacteur DiCoFluV, où nous ne disposerons cette fois que de l'algorithme de Monte Carlo (validé sur la géométrie précédente) pour déterminer la densité de flux émise par les lampes et transmis par les fibres au milieu de culture. Cette valeur de flux est une des conditions aux limites de l'équation de transfert radiatif, elle est donc nécessaire pour la suite de notre travail.

Dans le chapitre 5, pour modéliser une suspension de microalgues, nous ajouterons la **diffusion multiple** à notre modèle de transfert radiatif. Dans un premier temps nous nous concentrerons uniquement sur le transfert de rayonnement à travers la modélisation de la transmittance d'une cuve de spectrophotomètre afin de valider expérimentalement le calcul prédictif des propriétés radiatives utilisé (voir III.1.1). Cette étude sera d'abord menée en géométrie simple (la cuve sera assimilée à une lame infinie), puis la géométrie complexe de la cellule de spectrophotométrie sera prise en compte (grâce aux outils présentés à la section III.3.3.2). Dans un deuxième temps, toujours dans le chapitre 5, lorsque nous voudrions estimer les productivités et l'efficacité attendues dans le réacteur DiCoFluV, nous ajouterons le **couplage non linéaire** entre transfert radiatif et cinétique de la photosynthèse, et ce en géométrie complexe.

Cinq difficultés de modélisation se dégagent de cette progression : la complexité de la géométrie (que l'on a en fait évacuée dans ce chapitre, en présentant EDStar), la dépendance spectrale, la réflexion multiple, la diffusion multiple et le couplage cinétique non linéaire. Le positionnement de chacune de ces difficultés dans la suite du manuscrit est résumé dans le tableau 3.

	Actinométrie Chapitre 4		Suspension de microalgues Chapitre 5		
	Réacteur torique	Réacteur DiCoFluV	Cellule de spectrophotomètre assimilée à une lame monodimensionnelle	Cellule de spectrophotomètre en géométrie complexe	Réacteur DiCoFluV
Géométrie complexe		•		•	•
Dépendance spectrale		•	•	•	•
Réflexion multiple	•	•			•
Diffusion multiple			•	•	•
Couplage cinétique non linéaire					•

Tableau 3 : Organisation de la suite du manuscrit. Chaque point représente une difficulté conceptuelle et/ou numérique présente dans les chapitres suivants.

Chapitre IV

Mesure de la densité de flux incidente par actinométrie

Dans le chapitre 5, lorsque nous déterminerons les performances du réacteur DiCoFluV, nous aurons besoin de toutes les conditions aux limites dont la densité de flux émis par les fibres à l'intérieur du réacteur. C'est à la détermination de cette densité de flux que nous allons nous intéresser dans ce chapitre.

IV.1 Positionnement du problème et démarche

Le flux lumineux qui éclaire un photoréacteur est un paramètre clé, puisque l'apport de lumière détermine les performances du réacteur. Afin de modéliser un photoréacteur il est donc capital d'être en mesure d'évaluer le plus précisément possible le flux incident. Il existe pour cela plusieurs méthodes.

Tout d'abord les *capteurs physiques surfaciques plans*, qui mesurent la densité de flux incidente moyenne sur leur surface. Il faut les positionner à la place du milieu réactionnel pour avoir une estimation du flux incident. Ils sont facilement utilisables pour des configurations radiatives simples : un flux collimaté homogène notamment (par exemple le rayonnement solaire direct ou une source artificielle plane de type panneau de LED). Dans ces cas un capteur physique permet de vérifier que les effets de bord sont négligeables, c'est-à-dire qu'il est pertinent considérer le flux homogène sur toute la surface éclairée du réacteur. Cependant les limites de la mesure de la densité de flux avec un capteur physique apparaissent lorsque la configuration n'est plus aussi simple : notamment quand la densité de flux est hétérogène sur la surface éclairée et/ou quand les courbures de la géométrie ne sont pas négligeables devant la taille du capteur. En effet si le flux est hétérogène sur la surface (éclairage par des sources ponctuelles par exemple) il est nécessaire de réaliser une cartographie complète du flux à la surface, afin de pouvoir prendre en

compte ces variations dans le modèle de transfert radiatif. Cette cartographie pose des problèmes de mise en œuvre pratique concernant le choix du capteur (sa taille doit être suffisamment petite devant les variations spatiales du flux, puisque le capteur donne une moyenne du flux à sa surface) et concernant son dispositif de positionnement. Si le positionnement du capteur est relativement facile à assurer dans le cas d'une source plane, c'est une tâche plus complexe dans le cas d'un réacteur cylindrique ou même de forme plus complexe. Dans le cas du réacteur DiCoFluV, les structures éclairantes sont si fines (2,4 millimètres de diamètre) qu'il n'existe pas de capteur assez petit pour pouvoir réaliser une cartographie de la densité de flux à leur surface, la courbure de la surface des fibres est trop importante par rapport à la taille du capteur. Le problème qui se pose est alors un problème de facteur de forme (déjà abordé à la section II.1.2). En effet, selon la position du capteur par rapport à la fibre une fraction plus ou moins importante du flux émis est reçue par le capteur, ce qui empêche de réaliser une mesure quantitative fiable du flux. La méthode de Monte Carlo présentée au chapitre 3 est très utilisée pour déterminer des facteurs de forme, il serait donc tout à fait possible de calculer le facteur de forme correspondant à une configuration donnée afin de déterminer le flux émis par les fibres à partir de mesures réalisées avec un capteur. Cette méthode implique d'une part de faire une hypothèse sur le type d'émission à la surface des fibres (collimatée, lambertienne ou autre) dans le calcul du facteur de forme. D'autre part, il faut mettre au point un protocole et/ou un dispositif afin d'assurer un facteur de forme (donc un positionnement relatif capteur - fibre) constant pour différentes positions sur une fibre, ainsi que pour différentes fibres. La cartographie quantitative du flux des 1000 fibres à l'aide d'un capteur plan est donc une tâche laborieuse.

Dans le cas du réacteur DiCoFluV nous avons préféré une méthode différente plus simple et plus précise : l'**actinométrie**. Cette méthode, qui est l'objet de ce chapitre, consiste à déterminer le flux émis par les fibres en effectuant le suivi cinétique d'une réaction photochimique menée en réacteur fermé et discontinu. Cette méthode présente, dans notre cas, l'avantage de donner directement la densité de flux moyenne sur toutes les surfaces émettrices. Cela permet de prendre en compte les éventuelles différences de flux émis d'une fibre à l'autre, ce qui n'aurait été rendu possible avec la méthode du capteur qu'en cartographiant un grand nombre de fibres. Dans la littérature, l'actinométrie est uniquement utilisée dans des configurations qui présentent des épaisseurs optiques importantes (voir plus loin IV.2.2). Grâce à une étude radiative, nous serons en mesure d'étendre cette méthode aux configurations à faible épaisseur optique, comme cela sera le cas dans le DiCoFluV.

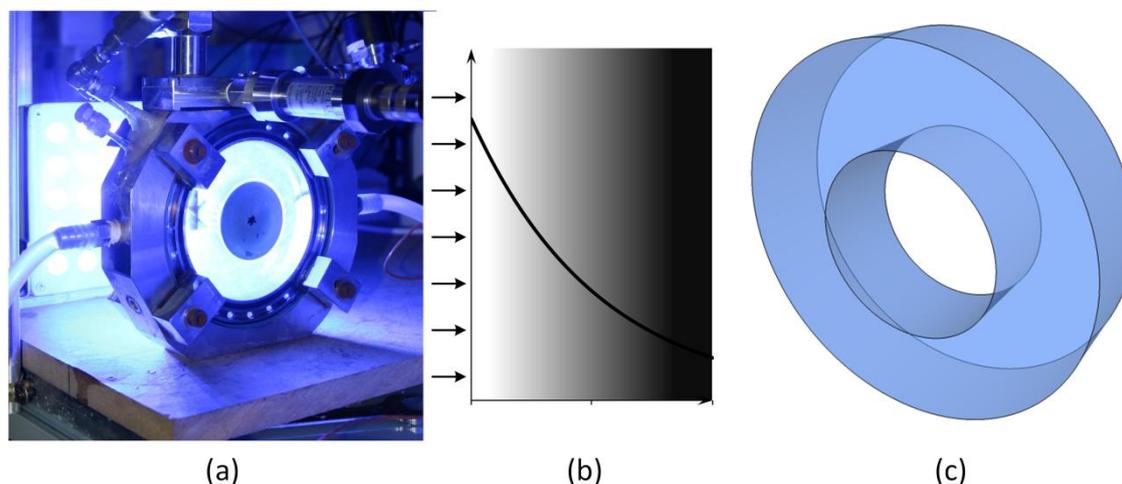


Figure 37 : Réacteur torique. (a) : photographie du réacteur torique éclairé par le panneau de LEDs bleues. On peut distinguer dans le réacteur l'hélice qui permet d'agiter le volume réactionnel. (b) Modèle monodimensionnel (lame infinie) utilisé pour résoudre l'équation de transfert radiatif à la section IV.3.1. (c) Géométrie complexe utilisée dans laquelle est implémenté l'algorithme de Monte Carlo pour résoudre l'équation de transfert radiatif à la section IV.3.2.

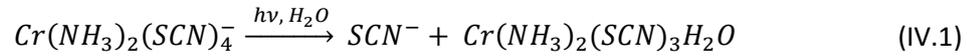
Nous allons mettre en œuvre cette réaction d'actinométrie dans deux réacteurs différents : un réacteur d'étude torique éclairé par un panneau de LEDs bleues (voir figure 37) et le DiCoFluV décrit au chapitre 2. Dans le réacteur d'étude, nous pourrions utiliser et confronter les deux méthodes décrites ci-dessus (capteur physique et actinométrie). Cela nous permettra de valider notre protocole expérimental ainsi que le traitement proposé, afin de réaliser en toute confiance une estimation de la densité de flux dans le réacteur DiCoFluV par actinométrie.

IV.2 Principe de l'actinométrie

La détermination de la densité de flux incidente au milieu réactionnel par actinométrie consiste à mettre en œuvre une réaction photochimique dont nous connaissons le rendement quantique : dans notre cas nous avons utilisé la réaction de substitution d'un complexe de chrome appelé sel de Reinecke. Cette démarche se base en grande partie sur un protocole déjà établi (Cornet et al., 1997), cependant deux raffinements ont été apportés. Premièrement la prise en compte de l'absorption du rayonnement par le coproduit lors de la résolution de l'équation de transfert radiatif permet d'accroître la précision et la pertinence de cette méthode. Deuxièmement la mise en œuvre de l'actinométrie dans un réacteur à géométrie aussi complexe que celle du DiCoFluV est une avancée rendue possible par les outils de résolution de l'équation de transfert radiatif qui ont été présentés au chapitre 3.

IV.2.1 La réaction de substitution du sel de Reinecke

Le sel de Reinecke est un complexe de chrome qui possède deux ligands amine et quatre ligands équatoriaux thiocyanate. Lorsqu'il absorbe un photon, le complexe de chrome libère un groupement thiocyanate avec une probabilité égale au rendement quantique ϕ :



Cette réaction sera par la suite notée de manière synthétique comme :



Tous les photons ne provoquent pas cette réaction : il faut que leur longueur d'onde soit inférieure à 750 nm¹ (Wegner and Adamson, 1966). Les photons qui ont une longueur d'onde supérieure à cette valeur ne provoquent pas de libération de thiocyanate. Beaucoup d'autres actinomètres existent (ferrioxalate notamment (Zalazar et al., 2005)), ils nécessitent pour la plupart des photons plus énergétiques (UV) pour provoquer la réaction. Dans le cas du DiCoFluV, grâce à des filtres, seules les longueurs d'onde dans le domaine visible (plus exactement dans le PAR) atteignent le milieu réactionnel. Le sel de Reinecke a donc été choisi car il est parmi les seuls actinomètres à avoir une plage d'absorption aussi étendue dans le domaine visible.

IV.2.2 Suivi cinétique et détermination du flux

Dès qu'un photoréacteur contenant une solution de sel de Reinecke est éclairé, la réaction de substitution démarre. Cette réaction libère des ions thiocyanate (SCN^-), dont la concentration est facilement accessible par spectrophotométrie (voir IV.4.4). Nous allons donc suivre l'avancement de la réaction au cours du temps, dans un réacteur fermé (en fonctionnement discontinu) en réalisant à intervalles réguliers des prélèvements dans lesquels nous déterminerons la concentration en SCN^- . Ce suivi cinétique donne la vitesse de production d'ions thiocyanate, qui n'est autre que la vitesse de réaction : pour chaque molécule de A qui réagit, un ion SCN^- est produit. Comme cette réaction est photochimique, sa vitesse est reliée à la densité de flux incidente q_0 : plus la densité de flux est importante plus la réaction sera rapide. Nous allons dans les paragraphes suivants déterminer la relation qui nous donne la vitesse de réaction volumique en fonction de la densité de flux. Nous pourrons ensuite inverser cette loi de vitesse pour déterminer la densité de flux correspondante à la vitesse de réaction mesurée.

¹ Les longueurs d'ondes testées vont jusqu'à 316 nm. L'effet des longueurs d'onde inférieure à 316nm n'est pas connu, en revanche il est certain qu'entre 316 et 750 nm les photons provoquent la réaction. Dans les deux systèmes étudiés ici les sources n'émettent pas de photons de longueur d'onde inférieure à 400nm, voir les configurations radiatives à la section IV.3.

Contrairement à la photosynthèse, pour laquelle le rendement quantique dépend de la vitesse locale d'absorption (voir chapitre 1), une réaction d'actinométrie présente un rendement quantique constant. C'est ce qui définit un actinomètre : une espèce chimique qui réagit sous l'effet d'un rayonnement avec un **rendement quantique constant** à longueur d'onde fixée¹. Plus exactement le rendement quantique n'est généralement constant que dans certaines conditions (pH, température, etc.) qui seront détaillées à la section IV.4.3 dans le cas du sel de Reinecke.

Nous avons vu à la section III.1.3 que dans le cas d'une réaction dont le rendement quantique est constant (ce qui revient à dire que le couplage cinétique est linéaire) la vitesse moyenne de réaction peut être directement déterminée à partir de la vitesse moyenne d'absorption des photons. Il n'est pas nécessaire de passer par les valeurs locales de cette vitesse, car l'équivalence suivante est valable (rappel de l'équation III.2 du chapitre 3):

$$\begin{aligned} \langle r_{SCN^-} \rangle &= \int_{\mathcal{V}} r_{SCN^-}(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} = \int_{\mathcal{V}} \phi \mathcal{A}(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} = \phi \int_{\mathcal{V}} \mathcal{A}(\vec{x}) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} \\ &\Leftrightarrow \langle r_{SCN^-} \rangle = \phi \langle \mathcal{A} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Par bilan sur le thiocyanate, à tout instant dans le réacteur fermé :

$$\langle r_{SCN^-} \rangle = \frac{d[SCN^-]}{dt} = \langle r_B \rangle = -\langle r_A \rangle = \phi \langle \mathcal{A} \rangle \quad (\text{IV.3})$$

avec $\langle r_i \rangle$ les vitesses volumiques moyennes de production des espèces i (réactif A et produits SCN^- et B) moyennées sur tout le volume réactionnel, ϕ le rendement quantique et $\langle \mathcal{A} \rangle$ la vitesse volumétrique moyenne d'absorption des photons. Les conditions initiales de cette équation différentielle, c'est-à-dire les concentrations des trois espèces à l'instant initial sont connues.

$$[SCN^-]_{t=0} = [B]_{t=0} = 0 ; [A]_{t=0} \text{ fixée par la préparation de la solution} \quad (\text{IV.4})$$

Contrairement au cas de la photosynthèse, ici le passage de $\langle \mathcal{A} \rangle$ à la vitesse de réaction volumique moyenne $\langle r_{SCN^-} \rangle$ se fera une fois $\langle \mathcal{A} \rangle$ déterminé, indépendamment des calculs de transfert radiatif. Cette vision séquentielle des calculs est possible du fait de la linéarité du couplage cinétique. Au chapitre 5, dans le cas de la photosynthèse, transfert radiatif et couplage cinétique seront traités obligatoirement simultanément.

¹ Si ce n'est pas le cas du sel de Reinecke, il existe des actinomètres pour lesquels le rendement quantique dépend de la longueur d'onde.

La densité de flux de photons hémisphérique incidente par unité de surface qui pénètre dans le milieu réactionnel est q_0 . Ces photons pénètrent à travers la surface éclairante du réacteur et se répartissent dans le volume réactionnel, le rapport de cette surface et de ce volume n'est autre que la surface spécifique éclairée a_{light} définie dans le chapitre 1. On a donc :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{MAX} = a_{light} q_0 \quad (IV.5)$$

avec $\langle \mathcal{A} \rangle_{MAX}$ la vitesse maximale d'absorption moyenne dans le volume réactionnel, dans le cas où tous les photons sont absorbés par des molécules de sel de Reinecke. En réalité seule une fraction p de ces photons est effectivement absorbée par le sel de Reinecke, et participe donc bien à la réaction (les autres sont dissipés aux parois ou absorbés par d'autres espèces absorbantes, notamment le coproduit noté B dans l'équation IV.2), on a donc :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = p \langle \mathcal{A} \rangle_{MAX} = p a_{light} q_0 \quad (IV.6)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, déterminer $\langle \mathcal{A} \rangle$ peut donc se ramener à déterminer p . En injectant cette équation dans l'équation IV.3, nous obtenons finalement l'expression de la vitesse de réaction (*i.e.* la vitesse de production d'ions thiocyanate) suivante :

$$\langle r_{SCN^-} \rangle = \phi p a_{light} q_0 \quad (IV.7)$$

Dans cette équation $\langle r_{SCN^-} \rangle$ est mesuré par prélèvements et dosage des ions thiocyanate, ϕ est donné par la littérature (environ 0,3 (Wegner and Adamson, 1966)), a_{light} est connu (calculé en fonction de la géométrie ou par l'algorithme présenté à l'annexe 4) et q_0 est la grandeur que nous souhaitons déterminer. Il nous reste donc à déterminer p , la proportion de photons absorbés par le sel de Reinecke, ce qui nécessite une analyse radiative.

L'approche classique de l'actinométrie consiste à se placer expérimentalement dans une situation où on peut faire l'hypothèse $p = 1$, c'est-à-dire qu'aucun photon n'est absorbé par le coproduit ou dissipé aux parois. Pour cela une concentration en sel de Reinecke suffisamment importante est introduite dans le réacteur afin que tous les photons soient absorbés par le sel de Reinecke : p est alors égal à 1 et la vitesse de production de thiocyanate est constante égale à $\phi a_{light} q_0$. Cette approche a deux conséquences : d'une part on ne peut considérer que les instants initiaux de la réaction, car au-delà la concentration en sel de Reinecke diminue au profit de la concentration en coproduit B qui absorbe également des photons ; p n'est donc plus égal à 1, on ne peut donc plus considérer la vitesse de réaction constante. D'autre part, il faut s'assurer que, même dans les premiers instants, on peut bien faire l'hypothèse $p = 1$; c'est-à-dire que l'épaisseur optique d'absorption doit être assez grande pour qu'aucun photon ne soit absorbé

par les parois. Nous allons calculer l'épaisseur optique dans le cas du DiCoFluV dans les premiers instants de la réaction. Nous rappelons que l'épaisseur optique est le produit de la concentration de l'espèce absorbante, de sa section efficace d'absorption et de la longueur caractéristique du réacteur (considérons l'espacement entre les fibres dans le cas du DiCoFluV : 2,4mm). La section efficace d'absorption E_a du sel de Reinecke dépend de la longueur d'onde (le spectre complet sera donné à la section IV.4.1). Pour ce calcul préliminaire considérons la valeur moyenne de E_a sur la plage 400-700 nm : environ $10 \text{ m}^2/\text{mol}$. Pour la concentration en sel de Reinecke, la valeur classiquement utilisée dans la littérature (Cornet et al., 1997), 15 mol.m^{-3} , correspond à une épaisseur optique égale à 0,36. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la transmittance d'un milieu purement absorbant suit une loi de Bouguer, elle est donc égale à $\exp(-0,36) = 0,7$. Cela signifie que 70% des photons émis parviennent à la surface d'une autre fibre sans être absorbés par le milieu (c'est une estimation haute car on a considéré la longueur la plus petite possible entre deux surfaces dans le réacteur). Une part non négligeable des photons atteignent donc les parois du réacteur (fibres ou cuve en inox) sans avoir été absorbée par le sel de Reinecke. Pour tendre vers une situation dans laquelle p est proche de 1 (fixons par exemple une transmission inférieure à 1%) il faut assurer une épaisseur optique supérieure à 4,6. La géométrie du réacteur et la section efficace d'absorption du sel de Reinecke étant fixées, il faudrait augmenter la concentration en sel de Reinecke jusqu'à une valeur d'au moins 192 mol.L^{-1} . Cela pose d'une part des problèmes de coût¹ mais surtout de solubilité du sel dans l'eau : la concentration maximale en sel de Reinecke que l'on peut dissoudre dans l'eau est égale à $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ (Adamson, 1958). Dans le cas du DiCoFluV, il est donc très difficile de se placer dans une situation expérimentale dans laquelle on peut faire l'hypothèse $p = 1$, y compris dans les premiers instants de la réaction. Ce qui implique que sans moyen d'estimer p à tout instant, le flux incident du réacteur DiCoFluV ne peut pas être déterminé par actinométrie. Grâce aux éléments de transfert radiatif présentés au chapitre 1, nous verrons qu'il est possible de calculer p tout au long d'une expérience d'actinométrie en résolvant l'équation de transfert radiatif (voir section suivante).

Une fois que nous disposerons d'un moyen de calculer p à tout instant (voir section suivante), plusieurs méthodes sont envisageables pour déterminer l'évolution temporelle de la concentration en thiocyanate en résolvant l'équation différentielle :

¹ En 2011 le sel de Reinecke coûtait environ 3 000 € TTC/kg, sa masse molaire est $336,43 \text{ g.mol}^{-1}$. La préparation de 20 litres (contenance approximative du DiCoFluV) de solution à 15 mol.m^{-3} coûte donc environ 300€, donc 20 litres de solution à 192 mol.L^{-1} coûteraient près de 3900€ pour chaque expérience d'actinométrie.

$$\frac{d[SCN^-]}{dt} = \phi p([A](t), [B](t)) a_{light} q_0 \quad (IV.8)$$

obtenue en injectant l'équation IV.7 dans IV.3, où :

$$[B](t) = [SCN^-](t) \text{ et } [A](t) = [A]_{t=0} - [SCN^-](t) \quad (IV.9)$$

Dans notre cas, nous avons choisi de tabuler p pour les compositions de milieu envisageables. Nous avons établi un tableau des valeurs de p qui correspondent à des valeurs de concentration en sel de Reinecke qui varient de 0 à 15 mol.m⁻³ et à des valeurs de concentration en coproduit (également comprises entre 0 et 15 mol.m⁻³). Nous avons ensuite mis en place un algorithme d'Euler pour résoudre l'équation différentielle IV.8 (les concentrations initiales en Reinecke et en coproduit sont connues). À chaque pas de temps, pour la composition courante de la solution (concentrations en sel de Reinecke et en coproduit), la valeur de p est interpolée linéairement dans le tableau¹. En fixant une densité de flux incidente q_0 arbitraire dans l'équation IV.8 nous obtenons l'évolution temporelle de $[SCN^-]$. La valeur expérimentale de q_0 est identifiée en minimisant l'écart quadratique entre ce modèle et les points expérimentaux.

Après avoir présenté la méthode d'identification, la section suivante se concentre sur la détermination de p en résolvant l'équation de transfert radiatif pour n'importe quelles concentrations $[A]$ et $[B]$.

IV.3 Résolution de l'équation de transfert radiatif en milieu absorbant

Dans le cas de l'actinométrie le milieu est purement absorbant (il n'y a pas de diffusion). Dans la configuration du réacteur torique on peut faire l'hypothèse que le rayonnement incident est collimaté normal², le problème se ramène donc à un problème monodimensionnel, dans ce cas l'ETR a une solution analytique. Nous allons donc pouvoir comparer cette solution à celle donnée par un algorithme de Monte Carlo. En revanche, dans le cas du DiCoFluV, du fait de la complexité de la géométrie, nous ne pourrions utiliser que l'algorithme de Monte Carlo. Dans chacun des deux cas p varie au cours de la réaction, puisqu'il dépend de la composition du milieu, en particulier des concentrations des espèces absorbantes, qui évolue dans le temps.

¹ Une autre méthode consiste à calculer p à chaque pas de temps, en appelant un algorithme de Monte Carlo.

² Ceci a été vérifié par des mesures de densité de flux réalisées avec le capteur plan. Une cartographie de la densité de flux émis par le panneau de LEDs a été effectuée et a montré que la densité de flux est bien homogène sur la surface éclairée du réacteur. Cette mesure a été répétée à différentes distances du panneau, afin de vérifier le degré de collimation du flux émis par les LEDs.

En plus de l'absorption par le sel de Reinecke, nous proposons de tenir compte dans notre modèle de l'absorption par le coproduit B. Le calcul de p en tenant compte de l'absorption des photons par le coproduit constitue une avancée récente (Zalazar et al., 2005), qui permet *in fine* de gagner en précision sur le flux identifié. Cela est particulièrement pertinent dans le cas du sel de Reinecke car les spectres d'absorption du sel et de son coproduit (A et B) sont proches l'un de l'autre. L'absorption des photons par le coproduit a un impact sur la valeur de p .

IV.3.1 Solution analytique en géométrie monodimensionnelle et incidence collimatée

Dans le cas du réacteur torique, comme les longueurs d'onde émises par le panneau de LEDs sont comprises dans un intervalle très étroit autour de 460 nanomètres, un modèle gris est satisfaisant. C'est-à-dire que les sections efficaces d'absorption des espèces sont considérées comme indépendantes de la longueur d'onde.

Nous ne considérerons que deux espèces absorbantes : le sel de Reinecke (noté A) et le coproduit de la réaction (noté B). Les ions thiocyanate sont considérés comme non absorbants. Rappelons l'expression des coefficients linéiques d'absorption :

$$k_{aA} = C_A E_{aA} \text{ et } k_{aB} = C_B E_{aB} \quad (\text{IV.10})$$

avec C les concentrations molaires. Et on note :

$$k_{a_{tot}} = \sum_{i \text{ composés absorbants}} C_i E_{a,i} \quad (\text{IV.11})$$

Donc dans le cas considéré :

$$k_{a_{tot}} = k_{aA} + k_{aB} \quad (\text{IV.12})$$

La transmission à l'arrière du réacteur s'exprime donc :

$$T(L) = \exp(-k_{a_{tot}}L) \quad (\text{IV.13})$$

Les sections efficaces d'absorption sont déterminées à la section IV.4.1. $T(L)$ est la probabilité pour un photon qui entre dans le milieu réactionnel d'en ressortir sans avoir été absorbé. La fraction de photons absorbée (indifféremment par A ou B) est donc égale à $1 - T(L)$. Lorsqu'un photon est absorbé, en tout point du volume, il a une probabilité $\frac{k_{aA}}{k_{a_{tot}}}$ de l'être par une molécule de A et une probabilité $\left(1 - \frac{k_{aA}}{k_{a_{tot}}}\right)$ (ou $\frac{k_{aB}}{k_{a_{tot}}}$) de l'être par une molécule de B. Comme les concentrations en A et en B sont homogènes dans le milieu (le réacteur torique est considéré

comme parfaitement agité), cette probabilité est homogène dans le volume, donc finalement p est le produit des probabilités qu'un photon soit absorbé dans le milieu d'une part, et qu'il le soit par une molécule de A d'autre part:

$$p = \frac{k_{aA}}{k_{a_{tot}}} [1 - \exp(-k_{a_{tot}}L)] \quad (\text{IV.14})$$

Dans la méthode originale (Cornet et al., 1997), la prise en compte de l'absorption des photons par le coproduit n'est pas présente, p s'exprime alors :

$$p = 1 - \exp(-k_{aA}L) \quad (\text{IV.15})$$

Ce raffinement du modèle a un impact important sur le flux identifié, et constitue une avancée dans la mise en œuvre de la technique d'actinométrie.

IV.3.2 Calcul par la méthode de Monte Carlo

Cette fois nous allons déterminer p en considérant toutes les longueurs d'ondes émises par les lampes à décharge qui éclairent le milieu réactionnel du DiCoFluV et en tenant compte des réflexions aux parois. Nous allons utiliser un algorithme de Monte Carlo, proche de l'algorithme 2, afin de calculer la fraction de photons absorbés par une molécule de sel de Reinecke, participant ainsi à la réaction. Rappelons ici que le milieu est purement absorbant (il n'y a pas de diffusion) et la question du couplage à la cinétique de la réaction a été évacuée dans le paragraphe IV.2.

Dans le chapitre 3 nous avons présenté deux façons d'échantillonner des chemins optiques : en direct (depuis les surfaces émettrices jusque dans le volume) et « inverse » (depuis un point du volume jusqu'aux surfaces émettrices). Dans le cas présent nous avons choisi d'utiliser un échantillonnage dans le sens direct. D'une part nous cherchons à déterminer une proportion de photons absorbés moyenne dans le volume, nous ne sommes donc pas contraints de faire un échantillonnage « inverse ». D'autre part nous souhaitons modéliser deux types d'émission aux fibres : lambertienne et collimatée. L'algorithme 4 présenté au chapitre 3 permet d'obtenir p ou $\langle A \rangle$ avec un échantillonnage « inverse », mais seulement dans le cas d'une émission lambertienne. L'échantillonnage « inverse » de chemins optiques sous l'hypothèse d'une émission collimatée dans une géométrie complexe pose des difficultés de mise en œuvre des algorithmes, qui n'ont pas été traitées dans les travaux présentés ici. L'algorithme que nous utilisons ici est donc une version plus complète de l'algorithme 2 du chapitre 3.

À partir de ce point du manuscrit, nous avons fait le choix de distinguer dans la présentation des algorithmes la procédure d'échantillonnage d'un chemin optique du reste de l'algorithme

(attributions des poids notamment). Les algorithmes se présentent donc en deux parties : un encart concernant l'échantillonnage des chemins optiques et un encart qui contient l'algorithme à proprement parler, qui fait appel au premier. Ce choix traduit une vision bien réelle des algorithmes de Monte Carlo qui est leur flexibilité. L'échantillonnage des chemins optiques est modifié lorsque l'on veut ajouter des phénomènes (ici les réflexions aux parois, ou la diffusion au chapitre 5), alors que le reste de l'algorithme est modifié lorsque l'on calcule une grandeur différente, ou que l'on ajoute un échantillonnage des longueurs d'onde ou des positions d'émission. Par exemple dans ce cas il s'agit d'ajouter (par rapport à l'algorithme 2 du chapitre 3) les aspects spectraux : toutes les longueurs d'onde ne sont pas absorbées de la même manière par le milieu. Cette intégrale sur les longueurs d'onde est très facilement ajoutée en échantillonnant, à chaque réalisation, une longueur d'onde sur le spectre des lampes qui éclairent le réacteur DiCoFluV (voir annexe 1 pour les détails de l'échantillonnage). Une fois la longueur d'onde échantillonnée, E_{a_A} , E_{a_B} et donc k_{aTOT} , qui dépendent de la longueur d'onde (voir spectres à la section IV.4.1) sont donc connus. Une position d'émission sur la ou les surfaces émettrice(s) est ensuite échantillonnée grâce à une fonction d'EDStar. Cette fonction nous renvoie une position sur une surface déclarée comme émettrice dans le fichier géométrie.

L'échantillonnage d'un chemin optique commence à cette étape. Pour émettre un photon il faut une direction d'émission qui dépend de la nature de l'émission supposée : à cette étape la nature de l'émission est une hypothèse. Nous n'avons traité que les deux cas extrêmes, à savoir émission lambertienne et collimatée normale (voir figure 38). Dans le cas d'une émission collimatée, la direction d'émission est directement la normale à la surface au point d'émission, EDStar nous la fournit. Dans le cas d'une émission lambertienne, EDStar dispose également d'une fonction qui renvoie une direction d'émission générée aléatoirement selon une densité de probabilité lambertienne autour de la normale au point d'émission.

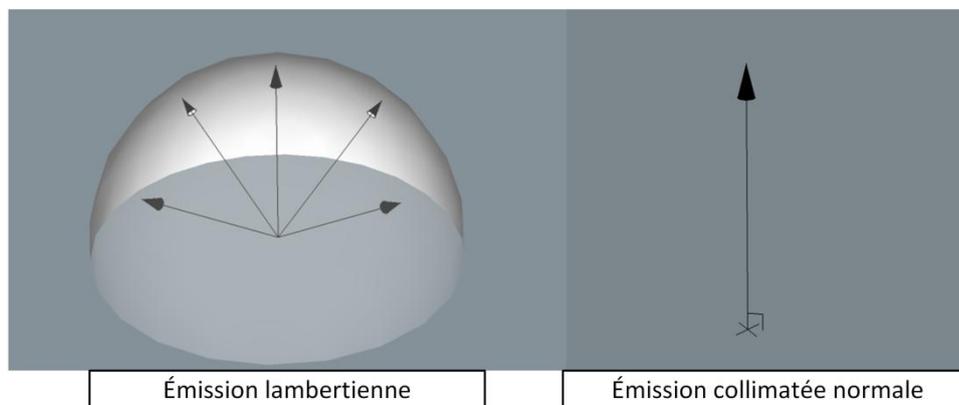


Figure 38 : illustration des deux types d'émission surfacique modélisés

Une fois que le photon est émis, l'échantillonnage du chemin optique ressemble à celui des algorithmes du chapitre 3, en ajoutant les réflexions sur les parois. Une longueur d'absorption est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité (voir procédure pratique à l'annexe 1)

$$p_L(l) = k_{a_{TOT}} \exp(-k_{a_{TOT}}l) \quad (IV.16)$$

Cette longueur d'absorption est comparée à la distance à la première paroi rencontrée. Si la longueur d'absorption est la plus courte, le photon est absorbé dans le volume. Si la distance à la première surface est la plus courte le photon interagit avec la paroi. Pour modéliser les réflexions sur les parois on procède alors comme suit : lorsque le rayon suivi atteint une paroi, EDStar nous renvoie la réflectivité de cette surface (donnée dans le fichier géométrie). La réflectivité des parois sera considérée indépendante de la longueur d'onde. Un nombre aléatoire est généré uniformément dans $[0; 1]$: si ce nombre est supérieur à la réflectivité du matériau¹ le photon est absorbé à la paroi et l'échantillonnage du chemin optique s'arrête, si ce nombre est inférieur à la réflectivité le photon est réfléchi. On dit que l'on réalise une **roulette russe**. La direction de réflexion dépend des propriétés optiques de la surface : les deux cas extrêmes sont les réflexions **spéculaire** et **diffuse** (voir figure 39), avec une multitude de cas intermédiaires possibles. Dans les travaux présentés ici nous avons modélisé uniquement des réflexions diffuses. Ainsi lorsqu'un photon est réfléchi une direction de réflexion est échantillonnée selon une densité de probabilité lambertienne (une fonction de EDStar assure ce tirage) et le suivi du rayon continue. Lorsqu'un photon est absorbé dans le volume l'échantillonnage du chemin optique s'arrête (voir la synthèse de la procédure d'échantillonnage de chemins optiques 1).

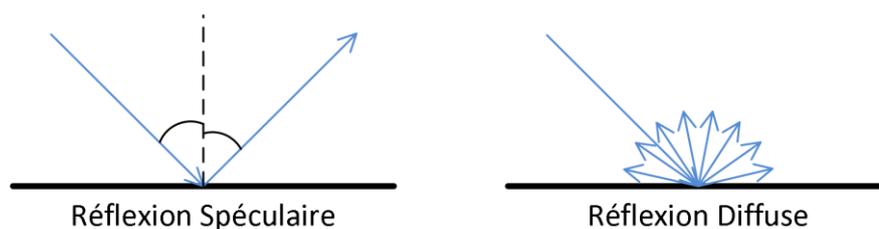


Figure 39 : Illustration de deux types de réflexion sur une surface : spéculaire et diffuse

L'ensemble de l'échantillonnage des chemins optiques est résumé dans la procédure d'échantillonnage de chemins optiques 1 :

¹ Les valeurs réflectivités utilisées sont 0,5 pour l'acier inoxydable et 0,1 pour le polycarbonate.

Procédure d'échantillonnage de chemins optiques 1 : échantillonnage direct avec absorption et réflexion aux parois

- (1) Depuis une position donnée d'émission \vec{x}_1 sur les surfaces éclairantes, une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est tirée aléatoirement selon le type d'émission souhaitée :
- a. Si l'émission est lambertienne la direction d'émission est échantillonnée sur l'hémisphère sortant de la fibre selon une densité de probabilité lambertienne
 - b. Si l'émission est normale, il n'y a pas d'échantillonnage : le photon est émis en suivant la normale à la surface de la fibre au point d'émission.
- (2) EDStar est alors en mesure de nous donner la position \vec{y}_2 et la réflectivité ρ^s de la première surface intersectée par la demi-droite $(\vec{x}_1; \vec{\omega}_1)$.
- Une longueur d'absorption l_1 est échantillonnée dans l'intervalle $[0; +\infty]$ selon la densité de probabilité donnée par l'équation IV.16 (procédure complète donnée dans l'annexe 1).
 - a. Si la longueur d'absorption l_1 est plus courte que la distance à la prochaine surface $\|\vec{x}_1 - \vec{y}_1\|$ le photon est **absorbé dans le volume réactionnel** : le suivi de rayon s'arrête.
 - b. Si la longueur d'absorption l_0 est plus longue que la distance à la prochaine surface $\|\vec{x}_1 - \vec{y}_1\|$, le photon interagit avec la surface de réflectivité ρ^s , un nombre aléatoire r_1 est alors tiré :
 - i. Si $r_1 > \rho^s$ le photon est **absorbé par une paroi**, le suivi de rayon s'arrête.
 - ii. Si $r_1 < \rho^s$ le photon est **réfléchi**, une direction de réflexion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité des directions de réflexion et l'échantillonnage du chemin optique continue en retournant à l'étape (2) en incrémentant les indices d'une unité.

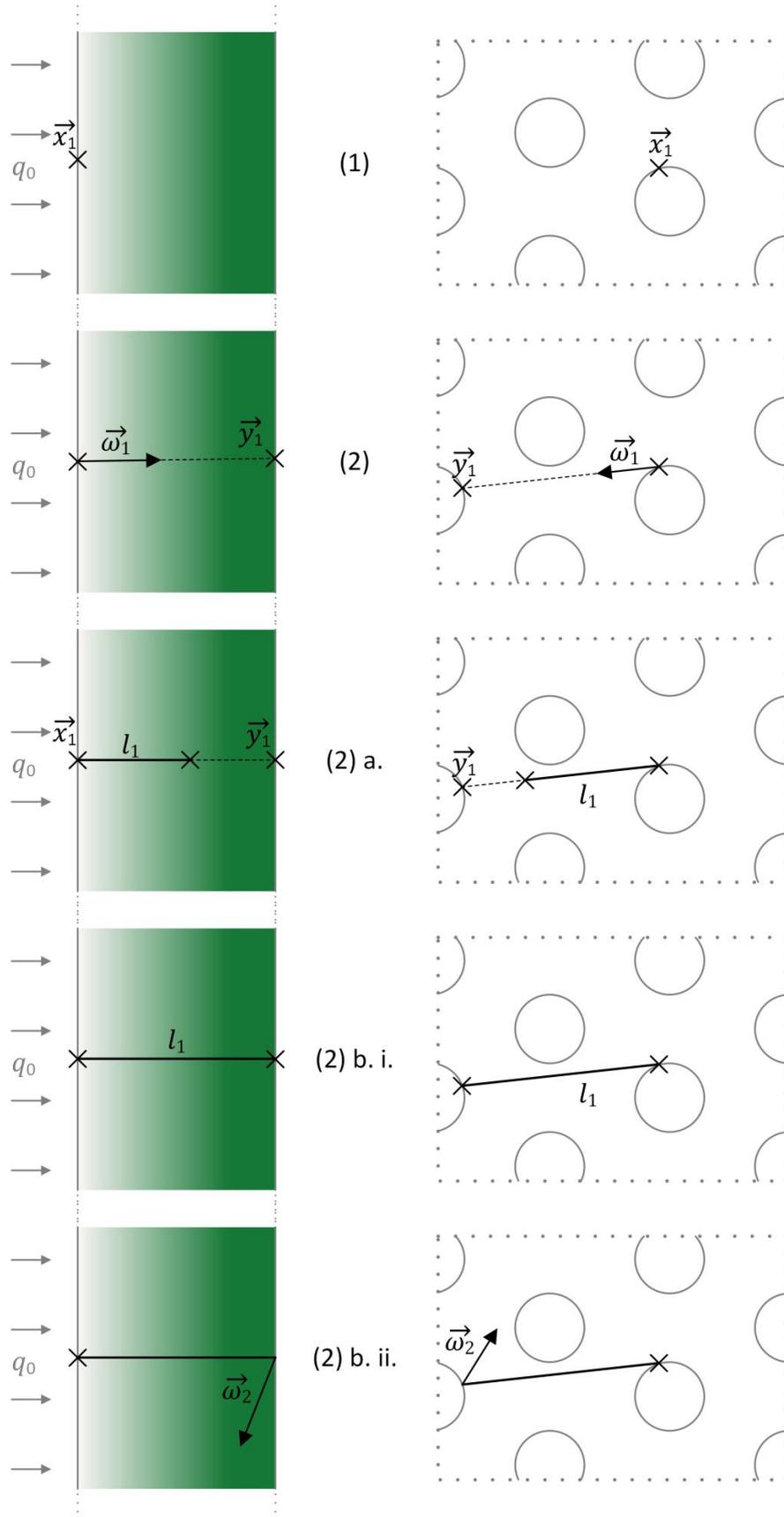


Figure 40 : Illustration de la procédure d'échantillonnage de chemins optiques 1 dans les cas considérés : émission collimatée dans une lame (à gauche) utilisée pour modéliser le réacteur torique et émission lambertienne dans le réacteur DiCoFluV (à droite).

Pour les photons absorbés dans le milieu, il reste à déterminer laquelle des deux espèces (A ou B) les a absorbés, afin de déterminer s'ils participent ou non à la réaction. Nous avons vu qu'un photon absorbé dans le volume a une probabilité $\frac{k_{aA}}{k_{atot}}$ de l'être par une molécule de A et une probabilité $\frac{k_{aB}}{k_{atot}}$ de l'être par une molécule de B . Une nouvelle roulette russe est implémentée : un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 est échantillonné et comparé à $\frac{k_{aA}}{k_{atot}}$. Si le nombre aléatoire est inférieur à $\frac{k_{aA}}{k_{atot}}$ le photon est absorbé par A , il participe à la réaction, il se voit donc attribué un poids égal à 1. Dans le cas contraire son poids est égal à 0.

L'algorithme est le suivant :

Algorithme 5 : Calcul de p avec réflexions multiples

- (1) Une longueur d'onde λ_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité du spectre des lampes (voir annexe 1). Cette longueur d'onde fixe k_{aA} , k_{aB} et donc k_{atot} .
- (2) Une position d'émission \vec{x}_1 est générée aléatoirement de manière uniforme sur la surface des fibres
- (3) Un chemin optique est échantillonné suivant la procédure d'échantillonnage de chemins optiques 1. Le poids de la réalisation dépend de la position d'absorption du photon :
 - a. Si le photon est **absorbé dans le volume réactionnel** : une roulette russe est implémentée : un nombre aléatoire r_1 est échantillonné selon une fonction densité de probabilité uniforme
 - i. Si $r_1 < \frac{k_{aA}}{k_{atot}}$ le photon est **absorbé par une molécule de sel de Reinecke**, il participe à la réaction, son poids est égal à 1. L'algorithme va à l'étape (4).
 - ii. Si $r_1 > \frac{k_{aA}}{k_{atot}}$ le photon est **absorbé par une molécule de coproduit**, il ne participe pas à la réaction, son poids est égal à 0. L'algorithme va à l'étape (4).
 - b. Si le photon est **absorbé par une paroi**, son poids est égal à 0 car il ne participe pas à la réaction. L'algorithme va à l'étape (4).
- (4) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant les indices 1 d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations

Nous pouvons remarquer que, comme dans le chapitre 3, l'algorithme présenté est indépendant de la géométrie : le même algorithme peut être implémenté aussi bien dans la géométrie du réacteur torique que dans celle du DiCoFluV ; et de manière générale il peut être mis en œuvre dans n'importe quelle géométrie qui définit un volume fermé et pour laquelle des surfaces éclairantes sont définies. Le calcul de p par résolution de l'équation de transfert radiatif en géométrie complexe permet donc d'étendre la pratique de l'actinométrie à n'importe quel photoréacteur, quelle que soit sa géométrie.

En calculant grâce à cet algorithme la proportion de photons absorbés par A pour les différentes concentrations en sel de Reinecke et en coproduit au cours du temps nous pouvons déterminer la vitesse de réaction au cours du temps (voir IV.2.2) et ainsi déterminer l'évolution de la concentration en thiocyanate en fonction du temps pour une densité de flux q_0 donnée (voir figure 41).

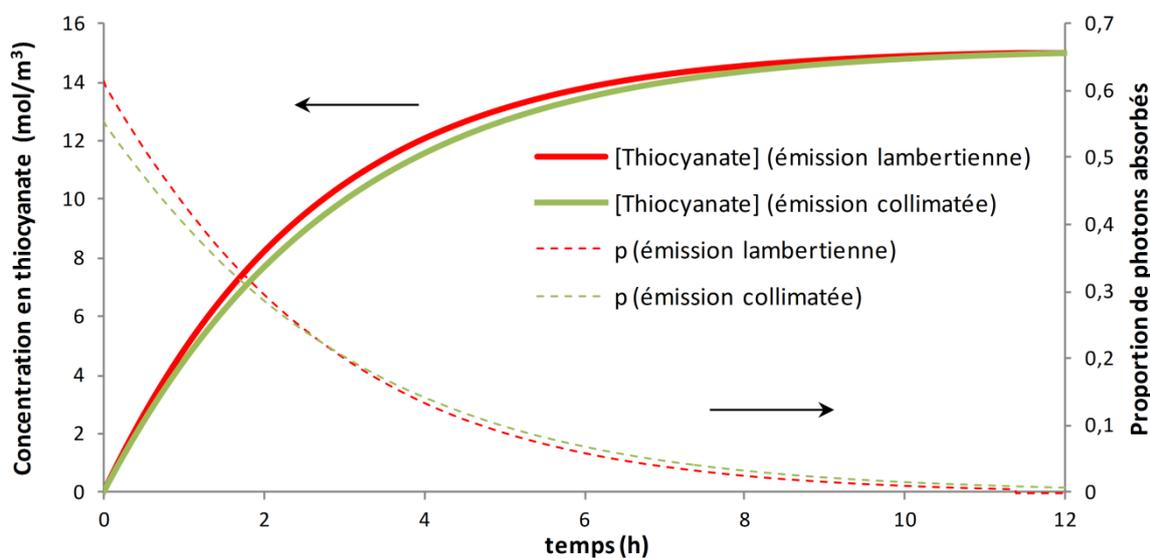


Figure 41 : Cas du réacteur DiCoFluV : évolutions temporelles modélisées de la concentration en thiocyanate (trait continu) et de la proportion de photons absorbés (pointillés) dans deux cas : le rayonnement émis par les fibres est lambertien (courbes rouges) et le rayonnement émis par les fibres est collimaté (courbes vertes), pour une densité de flux de $20 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

IV.4 Protocole expérimental

IV.4.1 Détermination des sections efficaces d'absorption

Pour pouvoir résoudre le transfert radiatif dans chacun des réacteurs nous avons besoin de connaître les sections efficaces d'absorption des espèces en présence, à savoir le sel de Reinecke ainsi que le coproduit de la réaction. Les sections efficaces du sel de Reinecke sont données par Wegner et Adamson (1966). Une solution de sel de Reinecke de concentration connue a été préparée selon le protocole de Cornet et al (1997) (voir IV.4.2). Cette solution a brièvement été

exposée à la lumière, et l'avancement a été déterminé par dosage des ions SNC^- (voir IV.4.4 pour les détails du dosage). Les concentrations des deux espèces A et B (coproduit) sont alors connues. La transmittance T a ensuite été mesurée pour les longueurs d'ondes comprises entre 400 et 750 nanomètres.

Pour chaque longueur d'onde, la transmittance mesurée vaut :

$$T = \exp(-k_{a_{tot}}L) = \exp(-(C_A E_{aA} + C_B E_{aB})L) \quad (\text{IV.13})$$

La seule inconnue de cette équation est la section efficace d'absorption du coproduit E_{aB} (car la largeur de la cellule de mesure L est connue). Nous avons ainsi déterminé la variation de la section d'absorption du coproduit en fonction de la longueur d'onde, ou spectre de E_a (voir figure 42).

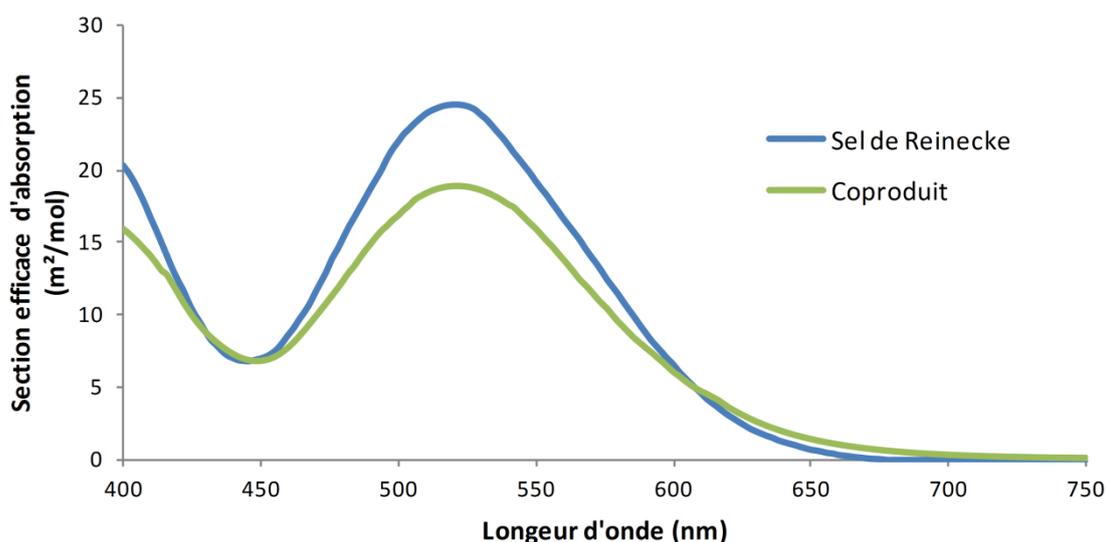


Figure 42 : Sections efficaces d'absorption molaires du sel de Reinecke et de son coproduit mesurées. On constate que le sel de Reinecke absorbe bien sur une large gamme de longueurs d'onde visibles. Les spectres des deux espèces sont proches, ce qui justifie de tenir compte de l'absorption des photons par le coproduit lors de la résolution de l'équation de transfert radiatif. Les sections efficaces d'absorption du coproduit sont en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature (Adamson, 1958; Glick, 1944; Mainusch et al., 1997; Shibata and Matsuno, 1920, 1918; Shriver et al., 1990). Le pic d'absorption du coproduit se situe à la même longueur d'onde que celui du sel de Reinecke, ce qui est en accord avec substitution d'un seul ligand SCN^- par de l'eau (Edwards, 2009; Pamfilov et al., 1964).

IV.4.2 Préparation de la solution de sel de Reinecke

La préparation de la solution de sel de Reinecke se fait autant que possible à l'obscurité, afin de préserver le réactif photosensible. Le sel est dissous à chaud (40°C) dans une solution à 10^{-3}

mol.L⁻¹ de KOH (pH=11)¹. La dissolution du sel a pour effet d'acidifier la solution, le pH est alors maintenu autour de 11 par ajout de la quantité nécessaire d'une solution à 47% de KOH commerciale. La solution est alors dégazée² afin d'éliminer les contre ions ammonium, en effet comme le pH de la solution est supérieur au pKa du couple NH₄⁺/NH₃, les contre ions ammonium passent alors sous forme NH₃ gazeux et sont ainsi évacués. La stabilité du pH autour de 11 témoigne de la dissolution complète du sel. La température est alors abaissée à 23°C afin de se mettre dans les conditions de la réaction. Une fois que la désorption de l'ammoniac est terminée, le pH est abaissé entre 3 et 5 en ajoutant de l'acide sulfurique concentré (solution commerciale à 95%). Avant le début de la réaction (c'est-à-dire l'allumage³ des lampes ou du panneau de LEDs) une partie de la solution préparée est conservée à l'extérieur du réacteur et à l'obscurité, elle servira de référence. En effet si la substitution est largement due à l'absorption de rayonnement par le sel de Reinecke, même à l'obscurité on observe, avec une vitesse de réaction bien inférieure, une libération d'ions thiocyanate par hydrolyse. Garder une référence à l'obscurité permet pour chaque prélèvement (voir détails dans le paragraphe suivant) de distinguer les ions thiocyanate libérés suite à l'absorption de rayonnement de ceux libérés par hydrolyse.

IV.4.3 Conditions de réaction

Toute la réaction se déroule à 23°C et à pH entre 3,5 et 4,8. Dans ces conditions, le rendement quantique est considéré constant et égal à 0,3 sur la bande spectrale du visible. (Cornet et al., 1997; Wegner and Adamson, 1966)

IV.4.4 Suivi cinétique

Réacteur	Volume du prélèvement (mL)	Volume de réactif ferrique (mL)	Volume d'eau (mL)	Taux de dilution de l'échantillon (-)
Torique	0,25	0,75	5	24
DiCoFluV	1	3	20	

Tableau 4 : Composition des échantillons passés dans le spectromètre

¹ Dans le protocole original (Cornet et al., 1997), le pH était fixé à 13. Dans l'optique d'utiliser cette réaction dans le réacteur DiCoFluV, pour éviter le contact des gaines en plastique avec une solution trop agressive, le pH a été abaissé à 11. Nous avons validé dans le réacteur torique que cela n'impacte pas la densité de flux incidente identifiée.

² Cette étape conditionne le choix de préparer la solution dans une bouteille ou directement dans le réacteur. Dans le cas du réacteur torique, la solution a été préparée dans une bouteille fumée (pour protéger la solution de la lumière) le dégazage a donc été réalisé en agitant la bouteille. La solution est alors introduite dans le réacteur une fois la préparation terminée. Dans le cas du réacteur DiCoFluV, la solution a été préparée directement dans le réacteur, puisque le dégazage peut s'effectuer directement dans le réacteur grâce à l'agitation pneumatique

³ Pour maintenir un flux constant dès le début l'expérience, on retire les torons de fibres puis on allume les lampes le temps qu'elles chauffent. La réaction débute lorsque l'on branche les torons sur les lampes allumées, ce qui correspond au temps zéro de l'expérience.

Tout au long de la réaction la différence de concentration en SCN^- entre la référence et le photoréacteur est déterminée par spectrophotométrie. Pour chaque point expérimental on prélève 1 volume (1 mL dans le DiCoFluV et 0,25 mL dans le réacteur torique) du contenu du réacteur d'une part et 1 volume de la référence d'autre part. Ces échantillons sont tous les deux mélangés à 3 volumes de réactif ferrique afin de révéler la présence d'ions SCN^- . Le réactif ferrique a toujours la même composition à savoir 0,1 mol/L de nitrate de Fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) dans une solution à 0,5 mol/L d'acide perchlorique. La solution ainsi obtenue est diluée avec 20 volumes d'eau distillée afin d'être dans la gamme de densité optique du spectrophotomètre. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 4.

La différence de densité optique à 450 nm (DO_{450}) entre l'échantillon et la référence est ensuite déterminée grâce à un spectrophotomètre (Shimadzu UV-160A UV-Visible recording spectrophotometer) à double faisceau. Cette valeur nous permet de remonter à la différence de concentration en thiocyanate [SCN^-] via le coefficient d'extinction molaire ϵ et le taux de dilution des échantillons (24 dans tous les cas discutés ici):

$$[SCN^-] = 24 \frac{DO_{450}}{\epsilon} \quad (IV.17)$$

IV.4.5 Détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ

La relation entre l'absorbance relative mesurée (DO_{450}) et la concentration en SCN^- est donnée par le coefficient d'extinction molaire ϵ . Ce coefficient est déterminé en préparant une gamme étalon de solutions de thiocyanate de potassium (Sigma-Aldrich) à des concentrations entre 0 et 15 mol.m⁻³. Après ajout de réactif et d'eau (selon les proportions données dans le tableau 4), l'absorbance relative d'un échantillon de chaque solution de la gamme est mesurée. Cette mesure s'effectue par rapport à une référence dans laquelle la solution étalon est remplacée par de l'eau distillée pour assurer le même taux de dilution dans l'échantillon et la référence. Les compositions des deux solutions sont récapitulées dans le tableau 5.

Solution	Volume de solution de thiocyanate de potassium (mL)	Volume de réactif ferrique (mL)	Volume d'eau (mL)
Échantillon	1	3	20
Référence	0	3	21

Tableau 5 : Composition de l'échantillon et de la référence pour la détermination du coefficient d'extinction molaire

Nous connaissons donc la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en SCN^- dans la cuve du spectrophotomètre (donc 24 fois inférieure à la concentration de la solution étalon). Le coefficient d'extinction molaire est la pente de cette droite, il vaut ici $3,2 \pm 0,2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La présence de sel de Reinecke non réagi à 15 mol/m^3 dans les solutions étalon induit une différence inférieure à 4% sur le coefficient d'extinction, on dose donc bien uniquement les ions thiocyanate par cette méthode.

IV.5 Résultats

Il s'agit maintenant d'identifier la densité de flux incidente dans chacun des deux réacteurs en superposant le modèle aux points expérimentaux.

IV.5.1 Réacteur torique

Le réacteur torique est éclairé par un panneau de LEDs piloté par un logiciel (Easy Stand Alone, Nicolaudie) qui permet de faire varier la densité de flux. Nous avons donc réalisé plusieurs expérimentations à des flux différents afin de comparer les flux donnés par la méthode actinométrie d'une part et par une mesure avec un capteur physique (capteur LI-COR 190 Quantum, boîtier LI-COR LI-189) d'autre part.

Pour chaque position du potentiomètre étudiée nous avons réalisé un suivi cinétique du type de celui présenté sur la figure 43 et identifié la densité de flux correspondante.

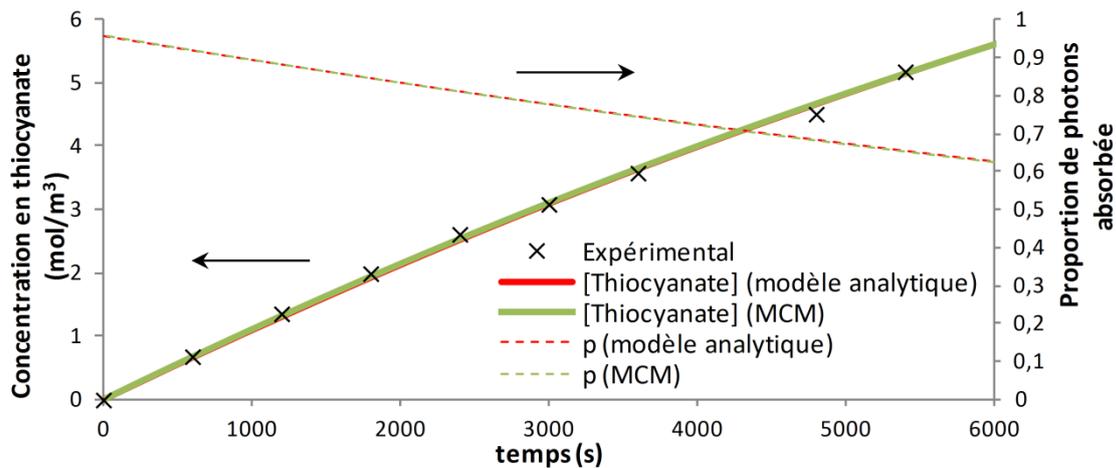


Figure 43 : Suivi cinétique de la réaction d'actinométrie dans le réacteur torique : évolution temporelle de la concentration en thiocyanate mesurée (croix noires) et modélisée (traits continus). L'évolution de la proportion p de photons absorbés par le sel de Reinecke (pointillés) est calculée de deux manières : solution analytique équation IV.14 de l'équation de transfert radiatif (pointillés rouges) et résolution numérique de l'équation de transfert radiatif par la méthode de Monte Carlo dans la géométrie présentée à la figure 37 (pointillés verts). L'évolution temporelle de la concentration en thiocyanate est calculée avec un algorithme d'Euler en utilisant les deux jeux de valeurs de p , par la méthode de Monte Carlo et par résolution analytique (traits continus vert et rouge). Les deux évolutions temporelles sont identiques (traits vert et rouge confondus) ce qui valide notre algorithme de Monte Carlo. Dans le cas présenté, le flux identifié pour réconcilier le modèle avec les points expérimentaux est égal à $120 \pm 10 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Les deux méthodes numériques (solution analytique et méthode de Monte Carlo) donnent les mêmes résultats (voir figure 43). Notre résolution de l'équation de transfert radiatif par la méthode de Monte Carlo est donc bien validée. De plus, une fois la densité de flux q_0 identifiée, le modèle est en accord avec les points expérimentaux sur toute la durée de l'expérience, il décrit donc bien à la fois le transfert radiatif et son couplage à la cinétique de la réaction.

Les flux identifiés par actinométrie pour les différents réglages du logiciel (qui permet de faire varier l'alimentation du panneau de LEDs) sont cohérents avec les flux mesurés avec le capteur plan (voir figure 44). En confrontant ces deux modes de mesure, nous validons qu'il est possible, grâce à l'actinométrie, de mesurer le flux incident dans un photoréacteur et ce avec une meilleure précision (voir les barres d'erreur sur la figure 44). Cette précision est déterminée par linéarisation du modèle et en évaluant l'incertitude de la régression linéaire, elle est toujours inférieure à 7%.

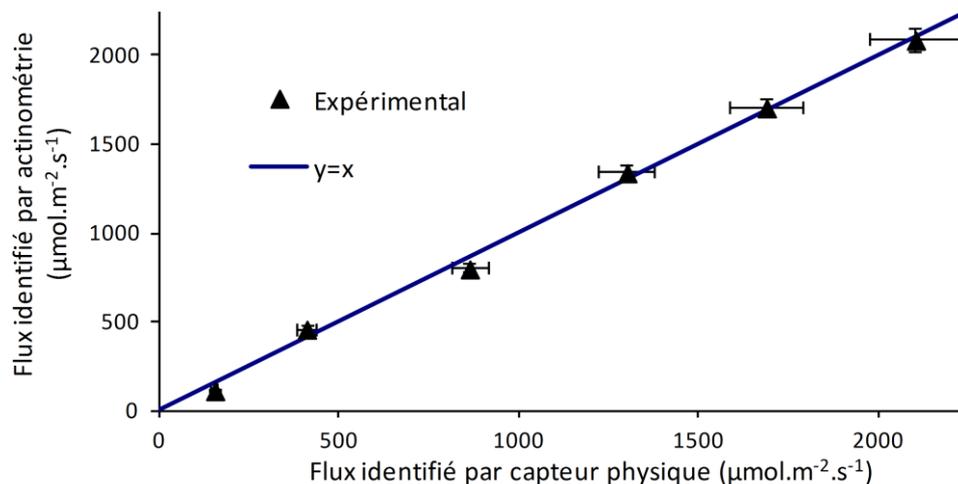


Figure 44 : Comparaison des densités de flux déterminés par actinométrie et par capteur plan. Les deux modes de mesure ont été utilisés pour différents réglages du logiciel qui pilote l'intensité du panneau de LEDs. Sur toute la gamme explorée, l'accord entre les deux modes de mesure est excellent.

IV.5.2 DiCoFluV

Dans le DiCoFluV il est cette fois difficile, du fait de la géométrie des structures éclairantes, de réaliser une mesure avec un capteur physique. Dans le chapitre 2 nous avons montré une mesure qualitative de la densité de flux le long des fibres, réalisée avec un capteur plan, mais ces mesures demandent un lourd travail de détermination de facteur de forme pour obtenir une quantification exploitable du flux sortant des fibres, avec une précision inférieure à celle de l'actinométrie. Implémenter une réaction d'actinométrie dans ce réacteur nous permet d'obtenir une mesure quantitative de la densité de flux précise à 10%. La validation du

protocole, de l'algorithme de Monte Carlo et des résultats sur le réacteur torique nous permettent d'avoir pleinement confiance en cette méthode.

Nous avons répété l'expérience à quatre reprises dans le réacteur DiCoFluV. Les points expérimentaux des quatre expériences sont cohérents entre eux, la répétabilité de l'expérience est bonne (voir figure 45).

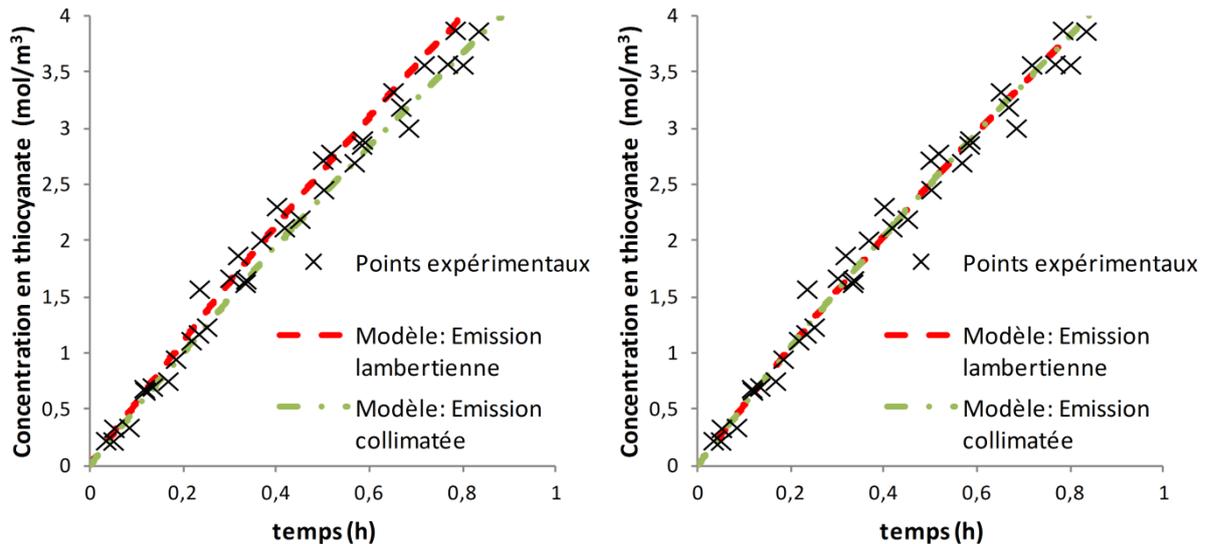


Figure 45 : Évolution de la concentration en ions thiocyanate dans le réacteur DiCoFluV. Graphique de gauche : les deux modèles (émission aux fibres collimatée et lambertienne) sont tracés pour la même densité de flux : $23,6 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (soit $5,0 \text{ W.m}^{-2}$) la différence entre les deux courbes est inférieure à l'erreur expérimentale des mesures de la concentration en thiocyanate, on ne peut donc pas conclure sur le type d'émission à la surface des fibres. Graphique de droite : les deux modèles (émission aux fibres collimatée et lambertienne) sont confondus, mais ne correspondent pas à la même densité de flux de photons identifié : $22,4 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($4,8 \text{ W.m}^{-2}$) si l'émission est lambertienne et $24,7 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (soit $5,3 \text{ W.m}^{-2}$) si l'émission est collimatée.

Contrairement au réacteur torique, dans lequel nous avons fait l'hypothèse que le flux incident est collimaté selon la normale à la surface d'entrée dans le réacteur, dans le DiCoFluV peu d'éléments permettent a priori de faire une hypothèse sur la nature de l'émission des photons à la surface des fibres. Nous avons donc identifié deux densités de flux différentes : l'une correspondant à l'hypothèse d'une émission collimatée ($24,7 \pm 0,8 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ soit $5,3 \text{ W.m}^{-2}$), l'autre à l'hypothèse d'une émission lambertienne ($22,4 \pm 0,7 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ soit $4,8 \text{ W.m}^{-2}$). Ces deux cas sont les cas extrêmes. Par simple observation des fibres, nous savons que le rayonnement n'est pas strictement collimaté puisque, depuis une position donnée, de la lumière provenant de l'intégralité de la longueur traitée des fibres est perçue. Cependant la précision des mesures ne nous permet pas de conclure quant à la distribution angulaire de l'émission des photons à la surface des fibres (voir figure 45).

L'écart de densité de flux identifiée entre les deux types d'émission s'explique par le fait que dans le réacteur DiCoFluV, en absorption pure (sans diffusion) et sous l'hypothèse d'une émission collimatée, les chemins optiques sont en moyenne plus courts qu'en considérant une émission lambertienne, la fraction des photons absorbés par l'actinomètre est donc plus faible. Pour une même vitesse de réaction, le flux identifié est donc plus élevé.

IV.5.3 Conclusion

L'actinométrie nous a permis de mesurer le flux incident d'abord dans le cas du réacteur torique où nous avons comparé la densité de flux identifiée à celle mesurée avec un capteur plan. Nous avons également comparé les deux méthodes de calcul de la proportion de photons absorbés : la solution analytique et un algorithme de Monte Carlo. L'ajout au modèle, par rapport au protocole d'origine, de l'absorption du rayonnement par le coproduit de la réaction permet de gagner en précision sur le flux identifié. Les deux méthodes de mesure donnent des résultats compatibles. Cette première étape nous a permis de valider notre protocole expérimental et notre algorithme de Monte Carlo.

Dans le cas du DiCoFluV la mesure du flux par capteur, plus difficile à mettre en œuvre et moins précise, a été écartée, nous disposons uniquement de l'actinométrie pour mesurer le flux. Comme la méthode a été validée sur le réacteur torique nous l'utilisons avec confiance dans le réacteur DiCoFluV. La mise en œuvre de l'actinométrie dans le réacteur DiCoFluV est rendue possible par les outils de résolution de l'équation de transfert radiatif en géométrie complexe présentés au chapitre 3 qui permettent à tout instant de calculer la fraction de photons absorbés par l'actinomètre A. L'actinométrie est une utilisation originale de ces outils, qui permettent désormais d'utiliser l'actinométrie dans n'importe quel photoréacteur.

La densité de flux a été identifiée sur les points expérimentaux ($23,6 \pm 2 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ soit $5,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), elle est inférieure à celle attendue ($10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) au regard des lampes utilisées. Cela est dû d'une part à la présence des filtres optiques qui empêchent les longueurs d'ondes de l'infrarouge et de l'ultraviolet d'être transmises au milieu de culture qui retiennent également en partie les longueurs d'onde du domaine visible¹; et d'autre part à un léger dépôt verdâtre observé sur les gaines à la suite des quatre expériences d'actinométrie. La précision expérimentale ne nous permet pas d'obtenir une estimation de la distribution angulaire de l'émission.

¹ Ces filtres ont dû être ajoutés suite à la dégradation des fibres optiques par les lampes à décharge.

IV.6 Limites du protocole et perspectives

Nous avons vu dans la section précédente qu'avec nos résultats expérimentaux nous ne pouvons pas déterminer le degré de collimation de l'émission à la surface des fibres. Cette information est pourtant une condition aux limites qui est, au même titre que le flux, un paramètre d'entrée du modèle complet présenté dans le chapitre 5.

Notre modèle de cinétique de la réaction d'actinométrie est en mesure de déterminer l'évolution de la concentration en thiocyanate au delà des avancements utilisés dans la section IV.5 pour déterminer le flux incident : voir figures 41 et 46. On constate alors que la différence maximale entre le profil correspondant à une émission collimatée et celui correspondant à une émission lambertienne se trouve dans la zone de virage, entre 4 et 8 mol.m⁻³ en thiocyanate. Nous avons donc logiquement effectué le suivi cinétique jusqu'à des avancements bien plus grands dans l'optique de pouvoir discriminer le type d'émission, en particulier dans cette zone, voir figure 46. Or on remarque qu'au-delà de 4 à 5 mol/m³ en thiocyanate, nous ne parvenons pas à modéliser correctement la cinétique de réaction : la concentration en thiocyanate dépasse notamment la concentration maximale théorique (nous avons observé jusqu'à 300% de l'avancement final théorique pour des temps très longs). Des réactions de polysubstitution semblent se produire (Adamson, 1958), chaque molécule de sel de Reinecke libère plus d'un ligand thiocyanate, ce qui explique une quantité d'ions thiocyanate plus importante qu'attendu.

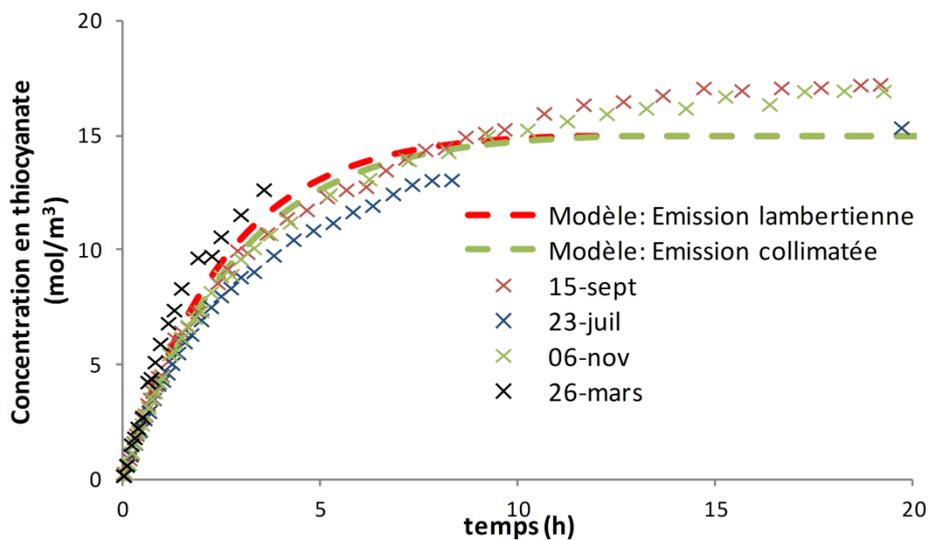


Figure 46 : Évolution de la concentration en ions thiocyanate dans le réacteur à des avancements plus grands que ceux présentés sur la figure 45. Les trois séries de points expérimentaux correspondent aux trois expériences différentes menées. Pour des avancements qui dépassent 4 heures on constate une déviation du modèle par rapport aux points expérimentaux. Des cinétiques de polysubstitution du complexe de chrome deviennent non négligeables, et la concentration finale en thiocyanate dépasse la concentration maximale

théorique de notre modèle. Notre modèle n'est donc valable que pour des avancements courts.

Après plusieurs tests (effet du pH de la préparation, changement de fournisseur, *etc.*) la conclusion a été la suivante : nous ne sommes pas encore en mesure de décrire avec précision ces processus de polysubstitution de ce sel, qui relèvent de la chimie des complexes. Seuls les premiers instants de la réaction peuvent être modélisés, instants pendant lesquels l'hypothèse suivante peut être formulée : dans le milieu, seules les molécules du complexe non substituées et les molécules de complexe monosubstitué absorbent le rayonnement et libèrent des ions thiocyanate.

Nous avons également mis en évidence que dès la dilution de l'équivalent de 15 mol.m^{-3} de sel, celui-ci libère l'équivalent de près de 8 mol.m^{-3} en ions thiocyanate : la dégradation du sel est déjà à moitié effectuée (nous avons pu mettre en évidence ce fait en dosant les ions thiocyanate non pas en différentiel, mais en absolu). Cela implique que dès le début du suivi cinétique, la quantité de molécules monosubstituées (B) est égale voire supérieure à celle de molécules non substituées (A) : l'avancement est en fait déjà supérieur ou égal à 50%. Sachant que les molécules de B absorbent le rayonnement, si nous implémentons ces données dans notre modèle transfert radiatif nous obtenons des proportions de photons absorbés par A environ deux fois inférieures, et donc un flux identifié multiplié par deux. Pourtant en appliquant le protocole référence de la littérature, nous retrouvons bien des valeurs de flux compatibles avec celles mesurées par capteur physique.

L'hypothèse la plus vraisemblable consiste à penser que lors de la mesure du rendement quantique publiée (Wegner and Adamson, 1966), ce problème était déjà présent, mais indétectable tant que le dosage des ions thiocyanate n'est effectué qu'en différentiel. Le rendement quantique référence égal à 0,3 serait donc un rendement apparent, qui englobe le fait que dès le début de la réaction, seule une moitié des molécules du milieu participent effectivement à la production d'ion thiocyanate. En effet en considérant un rendement quantique divisé par deux et une concentration en coproduit initiale égale à la concentration en sel de Reinecke, nous retrouvons bien les flux mesurés avec un capteur plan.

D'autres explications mettant en œuvre la photochimie des complexes de chrome peuvent certainement être proposées, mais elles sont hors d'atteinte des compétences disponibles à l'Institut Pascal.

IV.7 Conclusion

La densité de flux incidente au milieu de culture est une des conditions aux limites de l'équation de transfert radiatif dont nous aurons besoin pour modéliser la croissance des microalgues dans le photobioréacteur DiCoFluV. Dans ce réacteur la mesure de la densité de flux par capteur plan a été écartée, nous avons choisi d'utiliser l'actinométrie. En réalisant le suivi cinétique d'une réaction photocatalytique il est possible de déterminer le flux incident, à condition d'être en mesure de résoudre l'équation de transfert radiatif.

Cette méthode a, dans un premier temps été validée avec succès dans un réacteur d'étude torique éclairé par un panneau de LEDs, dont le flux a été mesuré à l'aide d'un capteur plan. L'actinométrie donne bien les mêmes résultats que les mesures du capteur, avec une incertitude inférieure.

Le domaine de validité de notre modèle de cinétique de la réaction de substitution du sel de Reinecke se limite aux faibles avancements. Au-delà des réactions de polysubstitutions, encore mal comprises et donc absentes du modèle, apparaissent. L'exploitation des résultats n'utilise donc que les mesures effectuées aux avancements courts, lorsque la réaction est maîtrisée et comprise, et que le protocole peut être utilisé avec confiance.

La densité de flux identifiée dans le DiCoFluV ($23,6 \pm 2 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ soit $5,0 \text{ W.m}^{-2}$) par actinométrie est inférieure à celui attendu (10 W.m^{-2}). De ce fait nous attendons des productivités (mesurées au chapitre suivant) inférieures à celles envisagées au moment du dimensionnement dans le chapitre 2.

Ce faible flux aura d'ailleurs un impact bien plus important puisqu'il nous contraint à explorer des gammes de flux rarement rencontrées en fonctionnement solaire avec des réacteurs à éclairage direct, mais qui seront classiques pour des réacteurs à dilution du flux. Cela aura un impact direct sur le modèle cinétique envisagé.

Chapitre V

Culture de microalgues : transfert radiatif et loi de couplage

Dans ce dernier chapitre nous allons estimer les performances du réacteur en termes de productivité volumique de biomasse. Les valeurs expérimentales tirées de cultures d'*Arthrospira Platensis* en fonctionnement continu et en lumière artificielle seront comparées aux résultats donnés par les simulations prédictives. Pour réaliser ces simulations nous disposons d'ores et déjà de tous les outils de simulation présentés aux chapitres précédents. D'une part une chaîne méthodologique de modélisation prédictive de photobioréacteurs et d'autre part l'implémentation des algorithmes de Monte Carlo dans l'environnement EDStar, qui nous permet de mettre en œuvre des simulations en géométrie complexe. Nous avons présenté au chapitre précédent l'implémentation d'algorithmes qui incluent non seulement la géométrie complexe, mais également les réflexions multiples ou les aspects spectraux dans les phénomènes d'absorption et d'émission. À ces algorithmes déjà élaborés nous allons devoir, dans ce chapitre, ajouter deux raffinements du modèle : la **diffusion multiple** et le **couplage non linéaire à la cinétique** des réactions de photosynthèse et de respiration. Ces deux considérations constituent les deux dernières difficultés listées en conclusion du chapitre 3.

Dans un premier temps, nous présenterons une analyse des propriétés radiatives obtenues par notre modèle prédictif grâce à des mesures de transmittance d'une suspension de microalgues. Cette étude radiative, sans considération de cinétique, nous permettra d'introduire les notions liées à la modélisation du transfert radiatif en diffusion multiple au sein d'une culture de microalgues. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux de mesure de productivité à densité de flux constante en lumière artificielle. Cette étape est un pré requis à une compréhension du fonctionnement en solaire réel, bien plus

complexe. Nous présenterons également le calcul de la productivité volumique en tenant compte du couplage cinétique ainsi que la détermination des paramètres de la loi de couplage utilisée. Dans une troisième partie nous proposerons une méthode de calcul qui permet d'estimer la productivité annuelle d'un photobioréacteur solaire à partir de données d'ensoleillement, en capitalisant sur les résultats obtenus à faible densité de flux.

V.1 Analyse des propriétés radiatives

L'obtention des propriétés radiatives de façon prédictive fait intégralement partie du travail de modélisation du transfert radiatif au sein d'un photobioréacteur, c'est d'ailleurs la première étape de la chaîne méthodologique de modélisation présentée au chapitre 3 (voir figure 31). Le calcul des propriétés radiatives se fait à partir de paramètres morphologiques et physiologiques des microorganismes tels que leur forme, leur taille ou leurs teneurs en pigments. Dans les travaux présentés ici nous ne détaillons pas les calculs et méthodes numériques utilisés pour obtenir ces propriétés radiatives. Nous utilisons des travaux récents issus de collaborations entre l'équipe « systèmes photoréactifs » de l'Institut Pascal et d'autres équipes partenaires (Charon et al., 2016; Dauchet et al., 2015). Les propriétés radiatives ont un rôle prépondérant sur le calcul du champ de rayonnement, et donc sur l'estimation des performances du réacteur. Sans détailler les calculs, nous analysons donc en profondeur la capacité des travaux utilisés à prédire des mesures expérimentales réalisées avec *Arthrospira platensis* dans cette thèse et nous proposons des améliorations des calculs de propriétés radiatives.

Les propriétés radiatives calculées seront confrontées à des mesures de transmittance normale hémisphérique. Ainsi, la validation des propriétés radiatives proposée ici ne repose pas, comme pour l'actinométrie, sur la mesure d'une vitesse de réaction dans un volume de milieu réactionnel. Considérer une transmittance et non une vitesse de réaction évite de passer par un couplage cinétique, qui est une problématique de modélisation à part entière (voir V.2). Nous proposons de nous baser sur la transmittance d'un échantillon de milieu de culture, l'analyse se faisant donc directement sur une observable du transfert radiatif. La démarche est la suivante :

- D'une part la mesure d'un spectre de transmittance (la fraction de photons transmis) d'un échantillon de microalgues est réalisée sur un banc de spectroscopie optique. Cette mesure se fait en incidence quasi-collimatée normale.
- D'autre part, les teneurs en pigments des microalgues, leur forme ainsi que leur distribution de tailles sont mesurées. Ces données permettent d'implémenter la méthode qui nous permet d'estimer les propriétés radiatives (les sections efficaces

d'absorption et de diffusion spécifiques ainsi que la fonction de phase) en suivant la démarche présentée dans Dauchet et. al (2015).

- Avec les propriétés radiatives ainsi estimées, et grâce à un algorithme de Monte Carlo, la résolution de l'équation de transfert radiatif pour chaque longueur d'onde permet de calculer le spectre de transmittance d'une épaisseur donnée de culture.

La confrontation des transmittances calculées et mesurées permet d'estimer le niveau de précision avec lequel les propriétés radiatives ont été estimées. Ce travail d'analyse nous mènera à proposer deux raffinements originaux du modèle. Le premier de ces raffinements est la prise en compte d'une distribution de forme dans la population d'*Arthrospira platensis* (voir V.1.2.1). Le deuxième raffinement est la modélisation du banc de spectrométrie en géométrie complexe. Enfin, nous présenterons la mesure directe des sections spécifiques efficaces d'absorption par inversion (voir V.1.3.6).

V.1.1 Protocoles expérimentaux

Sur un échantillon de culture d'*Arthrospira platensis* Nous mesurons la transmittance normale hémisphérique et les paramètres physiologiques nécessaires à l'obtention prédictive des propriétés radiatives : la forme, la distribution de taille et les teneurs en pigments.

V.1.1.1 Mesure de spectres de transmittance

La mesure de la transmittance est une mesure utilisée pour de nombreuses applications. Le principe est le suivant : une source émet un faisceau à la longueur d'onde spécifiée par l'utilisateur, le faisceau traverse une cuve d'épaisseur connue qui contient l'échantillon. Derrière l'échantillon, un détecteur mesure l'atténuation du rayonnement, déterminant ainsi la fraction de photons transmis ou transmittance. Dans le cas où l'échantillon absorbe les photons sans les diffuser, la distance entre le capteur et la cuve n'influence pas la mesure (voir figure 47, cas a), donc tous les appareils donnent le même résultat, à la précision de mesure près. En revanche dès que des phénomènes de diffusion apparaissent (dans le cas des microalgues par exemple, voir figure 47, cas b), la direction de propagation des photons à la sortie de la cuve est différente de la direction du faisceau incident. Les mesures effectuées sur des spectrophotomètres classiques sont difficilement interprétables, car elles ne sont pas reproductibles d'un appareil à l'autre. En effet la mesure dépend de l'angle solide perçu par le capteur, qui dépend de la configuration de l'appareil, notamment de la distance entre la cuve et le capteur et de la taille du capteur (photomultiplicateur). Pour cette raison, les corrélations du type de celle donnée au chapitre 2 (entre la densité optique à 750 nm et la concentration en biomasse par exemple), réalisées sur des spectrophotomètres classiques, sont dépendantes de l'appareil utilisé. En

d'autres termes, avec un spectrophotomètre classique il est difficile de distinguer les photons absorbés des photons diffusés qui traversent l'échantillon mais ne rencontrent pas le capteur.

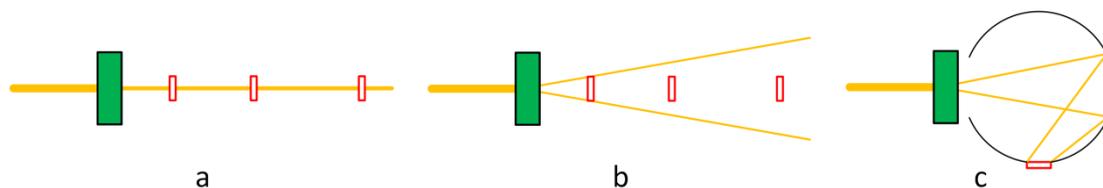


Figure 47 : Schématisation de la problématique du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la transmittance d'un échantillon. Cas a : lorsque l'échantillon (en vert) est purement absorbant (pas de diffusion) les photons transmis se propagent selon la même direction que le faisceau incident (traits orange). Dans ce cas la position du capteur (en rouge) n'influence pas la mesure, tous les spectrophotomètres donnent le même résultat (quel que soit le trajet optique du rayon transmis). Cas b : si l'échantillon diffuse les photons, les différents spectrophotomètres ne donneront pas le même résultat, en fonction de la position du capteur (en rouge). Il est impossible de distinguer les photons perdus car absorbés et ceux perdus car diffusés. Dans ce cas, seules des corrélations (transmittance en fonction de la concentration par exemple) peuvent être établies. Ces corrélations sont spécifiques à chaque appareil. Cas c : l'utilisation d'une sphère d'intégration (cercle noir) permet de collecter les photons diffusés et de les rediriger vers le capteur. Ainsi la fraction des photons effectivement absorbés est mesurée.

Pour étudier une suspension de microalgues, ou plus généralement d'un échantillon qui contient des particules diffusantes, on préférera mesurer la transmittance normale hémisphérique avec une **sphère d'intégration** (voir figure 47, cas c). Ce dispositif permet de renvoyer vers le détecteur les photons transmis avec des directions différentes de la direction d'incidence. De plus l'ouverture de la sphère d'intégration est très grande devant le diamètre du faisceau incident (d'un facteur 5 environ) et du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la cuve (1,6 fois plus grande).

Une cuve de spectroscopie (cuve 40x40x10 mm, Hellna Analytics en quartz SUPRASIL)¹ est remplie d'une solution de microalgues. La transmittance de cette cuve est mesurée grâce à un spectrofluorimètre (Flx Safas, Monaco) couplé à une sphère d'intégration (Labsphere, États-Unis). La mesure est effectuée pour des longueurs d'ondes allant de 350 à 820 nm.

V.1.1.2 Dosage des pigments photosynthétiques

Les concentrations des différents pigments contenus dans les microorganismes ont une importance capitale dans la détermination des propriétés radiatives des microalgues. Les principaux pigments d'*Arthrospira platensis* sont la **phycocyanine c** et l'**allophycocyanine**

¹ Une autre cuve d'épaisseur 1mm a également été utilisée : cuve en quartz (40x40x1 mm, Safas, Monaco).

(pigments bleus), ainsi que la **chlorophylle a**, et les **caroténoïdes** (photosynthétiques et de protection) (Dauchet et al., 2015).

Leur dosage s'effectue de la manière suivante :

- Congélation d'un échantillon de 15 mL dans un tube Falcon par immersion dans de l'azote liquide.
- Décongélation pendant quelques minutes de l'échantillon dans un bain d'eau thermostaté à 37°C. Le temps de décongélation doit être minimum, elle s'arrête dès que les derniers cristaux de glace ont disparus.
- Ajout de chlorure de calcium solide pour atteindre la concentration de 6 g/L, puis attendre entre 45 minutes et une heure en maintenant l'échantillon sous agitation grâce à un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Centrifugation à 10 000g pendant 5 minutes.
- Détermination des concentrations en phycocyanine c et allophycocyanine dans le surnageant grâce aux densités optiques (ou absorbances) à 615 et 652 nanomètres et à la corrélation suivante (Bennett, 1973) :

$$C_{\text{phycocyanine } c} = \frac{(DO_{615} - 0,474 DO_{652})}{5,34} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (V.1)$$

$$C_{\text{allophycocyanine}} = \frac{(DO_{652} - 0,208 DO_{615})}{5,09} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (V.2)$$

- Extraction des chlorophylles et caroténoïdes du culot à l'acétone à 80% puis centrifugation à 10 000g pendant 5 minutes. À la suite de cette centrifugation le culot doit être blanc.
- Détermination des concentrations en chlorophylles a et b¹ et caroténoïdes dans le surnageant grâce aux densités optiques (ou absorbance) à 470, 663,2 et 646,8 nanomètres et à la corrélation (Porra, 2002) :

$$C_{\text{Chlorophylle } a} = 12,25 DO_{663,2} - 2,79 DO_{646,8} \left[\frac{mg}{L} \right] \quad (V.3)$$

$$C_{\text{Chlorophylle } b} = 21,5 DO_{646,8} - 5,1 DO_{663,2} \left[\frac{mg}{L} \right] \quad (V.4)$$

¹ Porra (2002) donne une corrélation pour déterminer une concentration en chlorophylle b, absente chez *Arthrospira platensis*, nous pouvons donc nous assurer que cette corrélation donne une concentration négligeable.

$$C_{\text{Caroténoïdes}} = \frac{(1000 DO_{470} - 1,82 C_{\text{Chlorophylle a}} - 85,02 C_{\text{Chlorophylle b}})}{198} \left[\frac{mg}{L} \right] \quad (\text{V.5})$$

Les caroténoïdes se répartissent entre caroténoïdes de protection (43% massiques) et caroténoïdes photosynthétiques (57% massiques). Cette répartition est considérée constante (Cornet, 2007; Dauchet et al., 2015).

Les concentrations dans les échantillons sont ramenées au poids sec, mesuré d'autre part grâce au protocole décrit à la section II.2.4. Si des dilutions (en particulier lors de l'extraction à l'acétone) ont lieu, elles sont prises en compte. Les fractions massiques (en pourcentage massique de biomasse sèche) sont ainsi obtenues.

Les fractions massiques en pigments attendues sous faible éclaircissement (Cornet, 2007, 1992; Dauchet et al., 2015) sont environ : 15 à 17% en phycocyanines (phycocyanine c + allophycocyanine) et 1% en chlorophylle a.

Ce protocole permet d'effectuer un dosage des pigments en quelques heures, ce qui est satisfaisant dans le cadre de notre étude des propriétés radiatives (d'autant plus que le calcul des fractions massiques requiert d'attendre 24 heures le résultat de la mesure du poids sec). Une méthode de dosage plus rapide permettrait d'effectuer des dosages plus fréquents, et donc d'analyser finement l'évolution des teneurs en pigments, en fonction des conditions de culture notamment (voir V.2.2). D'autres méthodes de dosage sont en phase de mise au point à l'Institut Pascal, par chromatographie notamment.

V.1.1.3 Mesure de la forme et des distributions de taille

Arthrospira platensis a une structure pluricellulaire, en chapelet (voir figure 48). Nous considérerons que la longueur de chaque individu est indépendante de son diamètre. Les spirulines que nous avons utilisées ont la particularité de ne pas être spiralées¹, elles sont assimilées à des cylindres droits. Les distributions de longueurs et de diamètres sont mesurées en effectuant des clichés d'une lame sur laquelle une goutte d'un échantillon de culture a été déposée. Nous souhaitons obtenir une distribution des longueurs d'une part et une distribution des diamètres d'autre part. Ces deux dimensions ne sont pas du même ordre de grandeur, deux grossissements différents sont utilisés (x10 pour les longueurs et x100 pour les diamètres). Les spirulines les plus longues pouvant dépasser 200 micromètres, il n'est pas toujours possible de les photographier en un seul cliché, plusieurs clichés sont superposés en post traitement. Sans cette opération la mesure des algues les plus longues est impossible, ce qui introduit un biais

¹ La cause de ce changement de morphologie reste inconnue.

dans la mesure de distribution des tailles. En effet, si les algues qui n'apparaissent pas entièrement sur des clichés (pris à des positions aléatoirement réparties de manière uniforme sur la lame) sont ignorées, les algues les plus longues, qui ont une probabilité plus grande de ne pas apparaître entièrement sur les clichés, ne sont pas comptées. Prendre des séquences d'images contiguës pour les recoller ensuite est donc une contrainte à ne pas négliger. Afin que les microalgues bougent le moins possibles entre deux clichés, la lamelle a été rodée avec du vernis à ongles transparent¹. Le rodage permet d'éviter l'évaporation du liquide sur les bords de la lamelle qui provoque des mouvements importants dans le liquide. Une fois les images obtenues et recollées, les mesures des longueurs et des diamètres ont été réalisées manuellement grâce au logiciel Fiji (Schindelin et al., 2012).

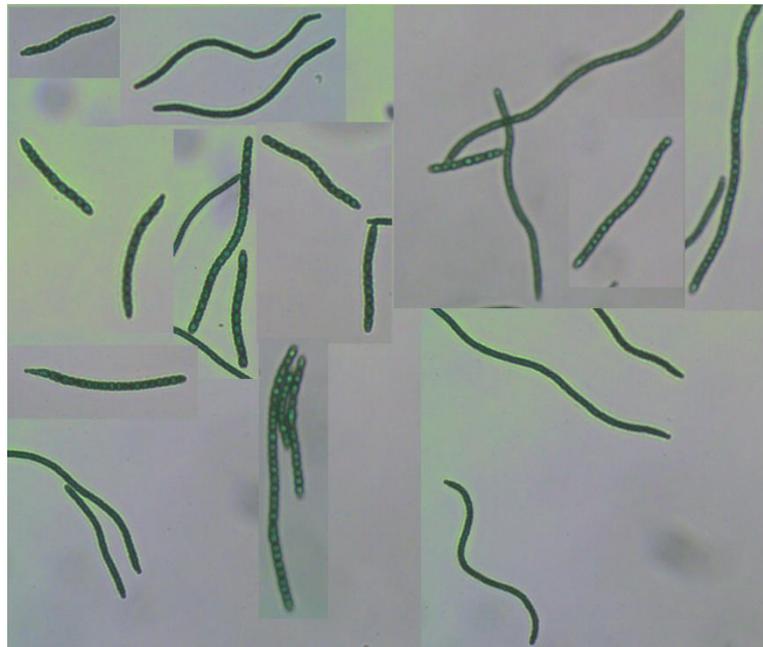


Figure 48 : Compilation de clichés d'*Arthrospira platensis* réalisés au microscope optique. On constate la structure pluricellulaire de chaque individu. Le nombre de cellule détermine la longueur le l'individu, indépendamment de son diamètre, qui est déterminé par la taille des cellules.

De la même manière que pour les pigments, la morphologie des microalgues est modifiée par les conditions de culture, il est donc important d'être en mesure de la mesurer rapidement sur de nombreux échantillons. Contrairement au protocole de dosage des pigments, qui est facilement réalisable, la mesure de la distribution des diamètres et des longueurs a posé des difficultés pratiques, principalement à cause de dysfonctionnements matériels. L'importance de la distribution morphologique pour la détermination des propriétés radiatives est l'une des conclusions du travail d'analyse présenté dans les parties suivantes. L'acquisition de matériel et

¹ Des essais avec de la paraffine (plus classique pour cette utilisation) ont été faits mais se sont révélés moins satisfaisants.

l'optimisation du protocole permettant une mesure rapide des distributions de taille va donc devenir un axe de travail dégagé par ces travaux.

V.1.2 Modélisation

En regard des mesures expérimentales de transmittances normale-hémisphériques décrites à la partie V.1.1.1, nous estimons, par le calcul, la transmittance d'une épaisseur de 10 mm (le trajet optique de la cuve utilisée¹) de suspension de microalgues. Pour cela, nous présenterons dans un premier temps une méthode de calcul des propriétés radiatives (Dauchet et al., 2015) utilisée dans la chaîne méthodologique (voir chapitre 3) pour estimer les propriétés radiatives à partir de données physiologiques mesurées dans les parties V.1.1.2 et V.1.1.3. Dans un second temps il s'agira de résoudre l'équation de transfert radiatif. Nous avons vu au chapitre 1 que les microalgues absorbent et diffusent le rayonnement. Si l'absorption a été traitée dans les algorithmes présentés aux chapitres 3 et 4, traiter la diffusion reste, en termes de modélisation, une des difficultés majeures listées à la fin du chapitre 3. Une partie sera donc dédiée à la modélisation de la diffusion multiple. Dans cette partie nous donnerons tous les éléments nécessaires pour comprendre et modéliser les phénomènes de diffusion. Une fois les propriétés radiatives calculées, et la diffusion intégrée aux procédures d'échantillonnage, nous pourrons alors résoudre l'équation de transfert radiatif afin d'estimer la fraction du rayonnement transmis à travers une cuve de spectrophotomètre.

V.1.2.1 Calcul prédictif des propriétés radiatives

Afin de pouvoir modéliser le champ de rayonnement au sein d'une suspension de microalgues, il faut calculer les propriétés radiatives : les sections efficaces d'absorption et de diffusion ainsi que la fonction de phase. Les propriétés radiatives sont calculées à partir de la distribution de taille et des teneurs en pigments des microalgues.

Le modèle utilisé considère les microorganismes comme des particules homogènes équivalentes, c'est-à-dire dans lesquelles l'indice de réfraction est homogène. La partie imaginaire de l'indice de réfraction (liée à l'absorption du rayonnement) est déterminée grâce aux teneurs en pigments mesurées et à une base de données de spectres d'absorption des pigments purs². Dans un deuxième temps, la partie réelle est obtenue grâce aux relations de Kramers-Krönig qui permettent d'obtenir la partie réelle de l'indice de réfraction à partir de la partie imaginaire et d'un point d'ancrage. Ce point d'ancrage est la valeur de la partie réelle pour une longueur

¹ Une autre cuve, de largeur 1mm a également été utilisée ponctuellement, mais elle n'a pas été modélisée.

² Cette base de données de spectres est disponible sur le site de EDStar (voir références).

d'onde. La longueur d'onde choisie est 820 nm, une longueur d'onde qui n'est pas absorbée par les microorganismes.

Une fois l'indice de réfraction homogène déterminé, il s'agit de résoudre le problème d'électromagnétisme de la diffusion d'une onde plane par une particule. Un algorithme de Monte Carlo (non détaillé) intègre cette résolution sur la population en échantillonnant une particule (selon la distribution de taille) ainsi qu'une orientation¹. On obtient ainsi les propriétés radiatives, non pas d'un individu, mais de la population moyenne en termes de tailles et d'orientations.

Pour les microorganismes assimilables à des sphères (*Chlamydomonas reinhardtii* notamment) on dispose de la théorie de Mie. Cette méthode permet de ne pas faire d'approximation concernant l'électromagnétisme, mais ne s'applique qu'à des sphères. Une autre approche, développée dans (Dauchet, 2012; Dauchet et al., 2015) consiste à utiliser l'approximation de Schiff² (Charon et al., 2016). L'électromagnétisme est alors résolu de manière approchée, mais cette méthode a l'avantage de s'appliquer dans le cas de particules de formes différentes de la sphère (par exemple *Rhodospirillum rubrum* ou *Arthrospira platensis*). Cette méthode est validée sur *Chlamydomonas reinhardtii*, où elle peut être comparée à la solution de référence qu'est la théorie de Mie. Concernant *Rhodospirillum rubrum*, modélisé comme un cylindre droit (forme pour laquelle la théorie de Mie n'est plus valable), les propriétés radiatives calculées avec l'approximation de Schiff permettent de retrouver des valeurs de transmittance expérimentales. Le cas d'*Arthrospira platensis* reste cependant problématique, puisque les propriétés radiatives calculées ne permettent pas de retrouver les transmittances expérimentales. Avant cette étude, le décalage entre les propriétés radiatives calculées et mesurées était attribué principalement à l'écart entre la forme des particules modélisées (cylindre droit) et la forme réelle (spirale).

Cependant, dans cette étude, les spirulines utilisées étaient « droites ». Ce changement de morphologie, déjà observé au sein du laboratoire, reste tout à fait inexplicable mais largement reporté dans la littérature. Cela nous a cependant permis de faire des expériences avec des spirulines droites, donc au plus près de la forme modélisée, le cylindre droit.

¹ Dans la suspension les microalgues sont considérées comme orientées de façon isotrope : du fait de l'agitation du milieu tout d'abord, mais également du fait de l'absence de phénomène qui oriente les microalgues dans une direction particulière ou qui les ségrègue selon leur orientation.

² L'utilisation de cette approximation requiert que la taille des particules soit grande devant la longueur d'onde, et que le contraste d'indice soit faible. Ces deux conditions sont bien réunies dans le cas des microalgues.

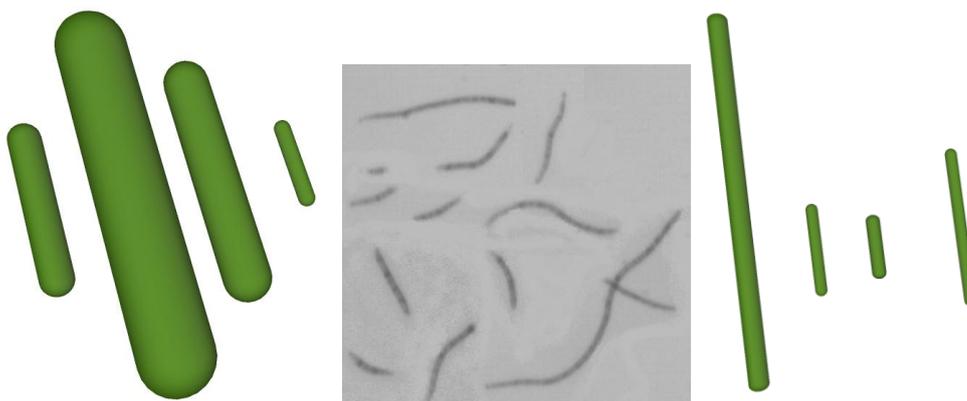


Figure 49 : Schématisation des deux types de populations modélisées pour la détermination des propriétés radiatives. À gauche : les spirulines sont modélisées par des cylindres droits avec un facteur de forme constant, ce sont toutes des « mises à l'échelle » d'une spiruline référence. La mise à l'échelle des différentes spirulines est pilotée par une distribution des volumes mesurée expérimentalement. Leur forme est constante ; seule leur distribution de taille est considérée. À droite : les spirulines sont modélisées par des cylindres dont la longueur est pilotée par une distribution des longueurs expérimentale et dont le rayon est piloté par une distribution des rayons, également mesurée expérimentalement mais indépendante de la distribution des longueurs. Au centre : clichés de spirulines au microscope optique, la modélisation de droite (forme variable) correspond mieux à l'observation que celle de gauche (forme constante).

Dans la plupart des travaux existants sur les propriétés radiatives, la forme des particules est supposée constante (forme moyenne sur la population). Seule la distribution des volumes est considérée, la plupart du temps *via* la distribution du rayon de la sphère équivalente en volume ou en surface. Ici, cela revient à décrire *Arthrospira platensis* comme un cylindre droit dont le facteur de forme est constant dans la population, c'est-à-dire que le rapport de la longueur et du diamètre est identique pour toutes les particules (voir figure 49, illustration de gauche). Toutes les spirulines sont des « mises à l'échelle » d'une spiruline de référence.

Nous avons exploré ici un raffinement supplémentaire du modèle : la variabilité morphologique est considérée en prenant en compte deux distributions indépendantes : une distribution des longueurs et une distribution des diamètres (voir figure 49, illustration de droite). Ainsi lors du calcul des propriétés radiatives, la population modélisée présente des individus dont la géométrie se rapproche beaucoup plus de ce que l'on constate lorsque l'on observe des spirulines au microscope (voir figure 49, illustration centrale).

V.1.2.2 Résolution de l'équation de transfert radiatif avec diffusion multiple

Nous avons abordé le phénomène de diffusion à plusieurs reprises (aux chapitres 1 et 3) de manière qualitative. Nous avons évoqué son importance pour l'évaluation des performances de

photobioréacteurs. Nous allons voir ici en détail comment ce phénomène est modélisé et les conséquences sur le suivi des photons utilisé pour déterminer le champ de rayonnement.

Comme expliqué au chapitre 1, la diffusion des photons par les micro-organismes est un phénomène qui modifie la direction de propagation des photons. Elle est due aux variations d'indice optique entre le microorganisme et le milieu de culture. Ces variations d'indice optique perturbent la propagation des photons dans la suspension qui ne se déplacent plus en ligne droite : leur trajectoire change lorsqu'ils sont diffusés.

Pour modéliser la diffusion des photons par un microorganisme nous avons besoin de deux informations contenues dans les propriétés radiatives : sa **section efficace de diffusion** $E_{d,\lambda}$ et la **fonction de phase** pour toutes les longueurs d'onde du domaine visible (400 – 700 nm).

La **section efficace de diffusion** est un scalaire qui reflète la capacité d'une microalgue à diffuser un photon de longueur d'onde donnée. E_d dépend donc de la longueur d'onde du rayonnement considérée : certaines longueurs d'ondes sont plus facilement diffusées que d'autres. De la même manière que la section efficace d'absorption E_a nous permettait d'obtenir la distribution des longueurs d'absorption (voir chapitres 1, 3 et 4), la section efficace de diffusion nous permet d'échantillonner des longueurs de diffusion. Plus la section efficace de diffusion est grande, plus la distance moyenne parcourue par un photon entre deux diffusions successives est petite. La fonction de densité de probabilité des longueurs de diffusion est :

$$p_{L_d}(l_d) = k_d \exp(-k_d l_d) \quad (\text{V.6})$$

Avec l_d la longueur de diffusion et k_d le coefficient d'absorption linéique défini par :

$$k_d = C_X E_d \quad (\text{V.7})$$

On peut également définir la **section efficace d'extinction** E_{ext} , qui somme les deux phénomènes : absorption et diffusion :

$$E_{ext} = E_a + E_d \quad (\text{V.8})$$

On définit alors le coefficient linéique d'extinction :

$$k_{ext} = C_X E_{ext} = k_a + k_d \quad (\text{V.9})$$

Et la fonction densité de probabilité des longueurs d'extinction :

$$p_{L_{ext}}(l_{ext}) = k_{ext} \exp(-k_{ext} l_{ext}) \quad (\text{V.10})$$

Par la méthode de Monte Carlo, lorsqu'on « lance » un photon, une longueur d'extinction est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité des longueurs d'extinction. La position d'interaction du photon avec le milieu est alors obtenue. Afin de déterminer la nature de cette interaction, *l'albédo de diffusion simple* est utilisé :

$$\alpha_d = \frac{k_d}{k_{ext}} = \frac{k_d}{k_d + k_a} = \frac{E_d}{E_d + E_a} \quad (V.11)$$

L'albédo de diffusion simple est la probabilité qu'un photon qui interagit avec une microalgue soit diffusé plutôt qu'absorbé (la probabilité pour que le photon soit absorbé est donc égale à $(1 - \alpha_d)$).

Après avoir échantillonné une longueur d'extinction, une roulette russe est implémentée : un nombre aléatoire r compris entre 0 et 1 est généré uniformément, pour déterminer la nature de l'interaction. Si $r > \alpha_d$ le photon est absorbé, si $r < \alpha_d$ le photon est diffusé¹. La position où a lieu la diffusion est donc connue, il reste à déterminer une direction de diffusion. Cette information est contenue dans la fonction de phase.

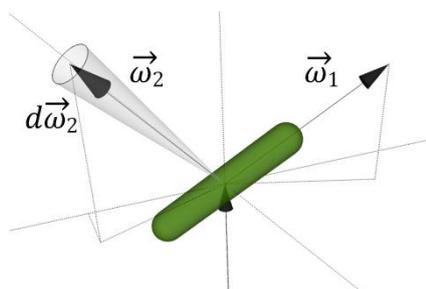


Figure 50 : Illustration des notations utilisées pour décrire la fonction de phase d'un microorganisme. Lorsqu'un photon se propageant selon l'axe Oz est diffusé par un microorganisme (en vert) orienté selon une direction $\vec{\omega}_1$, la fonction de phase donne la probabilité qu'il soit diffusé selon une direction comprise dans un élément d'angle solide $d\vec{\omega}_2$.

La **fonction de phase** est la distribution des directions de diffusion : sachant qu'un photon qui se propage selon l'axe Oz sur un micro-organisme orienté selon une direction $\vec{\omega}_1$ est diffusé (voir figure 50 pour les notations), la fonction de phase est la densité de probabilité qu'il soit diffusé selon la direction $\vec{\omega}_2$. Nous avons vu au chapitre 1 que la probabilité qu'un photon soit absorbé à un endroit très précis du volume est strictement égale à zéro : il faut raisonner en probabilité qu'un photon soit absorbé dans un élément de longueur. Dans ce problème de diffusion il en est de même : la probabilité qu'un photon soit diffusé très précisément dans une direction $\vec{\omega}_2$ est

¹ Une autre procédure parfaitement équivalente consiste à échantillonner d'une part une longueur d'absorption l_a (suivant la fonction densité de probabilité des longueurs d'absorption) et une longueur de diffusion l_d d'autre part (suivant la fonction densité de probabilité des longueurs de diffusion). Le type d'interaction est alors déterminé par la longueur la plus courte : si $l_a < l_d$ alors le photon est absorbé avant d'être diffusé, et inversement.

strictement égale à 0, il faut raisonner en probabilité qu'un photon soit diffusé dans un élément d'angle solide $d\omega_2$ autour de la direction $\vec{\omega}_2$.

Les fonctions de phases calculées par la méthode décrite au paragraphe V.1.2.1 sont moyennées sur les orientations avec une distribution isotrope. Dans ces conditions, la fonction de phase ne dépend que de l'angle formé par la direction d'incidence et la direction de diffusion. En pratique, dans la procédure d'échantillonnage des chemins optiques, lorsqu'un photon se propageant selon une direction $\vec{\omega}_1$ est diffusé en un point \vec{x} du milieu (voir figure 51), deux angles θ_1 et θ_2 sont tiré aléatoirement : le premier angle θ_1 est échantillonné selon la fonction de densité de probabilité donnée par la fonction de phase. Le deuxième angle θ_2 est échantillonné uniformément dans $[0 ; 2\pi]$. La direction de diffusion $\vec{\omega}_2$ est ainsi obtenue.

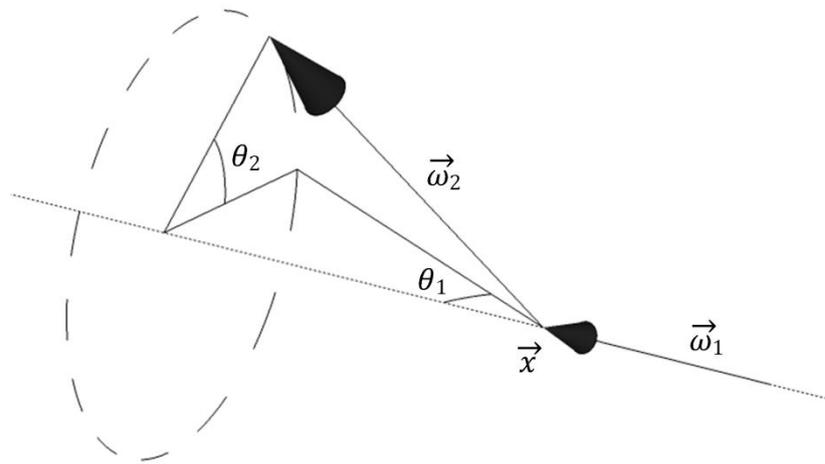


Figure 51 : Schéma de l'échantillonnage d'une direction de diffusion. Lorsqu'un photon se propageant suivant une direction $\vec{\omega}_1$ subit une diffusion au point \vec{x} , un premier angle θ_1 est échantillonné selon la fonction densité de probabilité donnée par la fonction de phase. Un deuxième angle θ_2 est ensuite échantillonné selon la densité de probabilité homogène 2π . Les angles θ_1 et θ_2 déterminent la direction de diffusion ω_2 .

Lors de la mise en œuvre d'algorithmes de Monte Carlo, la prise en compte de la diffusion impacte essentiellement la procédure d'échantillonnage des chemins optiques. En ajoutant la diffusion à procédure d'échantillonnage des chemins optiques 2 du chapitre précédent, nous obtenons la procédure suivante, qui permet de réaliser l'intégration sur l'ensemble des chemins optiques de diffusion multiple :

Procédure d'échantillonnage des chemins optiques 2 : échantillonnage direct avec absorption, diffusion et réflexion

- (1) Depuis une position donnée d'émission \vec{x}_1 sur les surfaces éclairantes, une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est tirée aléatoirement selon le type d'émission souhaitée :
 - a. Si l'émission est lambertienne la direction d'émission est échantillonnée sur le demi-hémisphère sortant de la fibre selon une densité de probabilité lambertienne
 - b. Si l'émission est normale, il n'y a pas d'échantillonnage : le photon est émis en suivant la normale à la surface de la fibre au point d'émission.
 - c. Si l'émission se fait dans un angle solide d'ouverture angulaire φ , l'échantillonnage est le même que pour une émission lambertienne, jusqu'à ce que la direction échantillonnée et la normale à la surface forment un angle inférieur ou égal à φ .
- (2) EDStar nous donne le premier point d'intersection avec la géométrie du réacteur, la distance $l_{surface,1}$ et la réflectivité de la surface ρ_S .
- (3) Une longueur d'extinction l_1 est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité donnée par l'équation V.10
 - a. Si la longueur d'extinction l_1 est supérieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon interagit avec la surface au point $\vec{x}_1 + l_{surface,1}\vec{\omega}_1$: un nombre aléatoire r_1 est tiré uniformément entre 0 et 1
 - i. Si $r_1 < \rho_S$: le photon est **réfléchi**, une direction de réflexion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée selon une densité de probabilité lambertienne et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.
 - ii. Si $r_1 > \rho_S$: le photon est **absorbé par la paroi**, l'échantillonnage du chemin optique s'arrête.
 - b. Si la longueur de diffusion l_1 est inférieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon interagit avec le milieu : un nombre aléatoire r est tiré uniformément entre 0 et 1
 - i. Si $r_1 < \frac{k_d}{k_{ext}}$ le photon est **diffusé** au point $x_1 + l_1\vec{\omega}_1$, une direction de diffusion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée selon la fonction de phase et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.
 - ii. Si $r_1 > \frac{k_d}{k_{ext}}$ le photon est **absorbé dans le volume**, l'échantillonnage du chemin optique s'arrête.

Dans le cas des microalgues les contrastes d'indice sont faibles, les angles de diffusion sont donc en moyenne faibles (voir figure 52). Les probabilités correspondantes aux angles très grands sont donc très faibles, on dit que les fonctions de phase sont très « orientées vers l'avant », à chaque diffusion la direction de propagation est en moyenne peu perturbée. Une grandeur permet de quantifier cette tendance : le **paramètre d'asymétrie** noté g . Ce paramètre, compris entre -1 et 1, est défini comme la moyenne des cosinus des angles de diffusion θ_1 (voir notation figure 51) pondéré par la densité de probabilité $p_\Theta(\theta_1)$:

$$g = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} p_\Theta(\theta_1) \cos(\theta_1) d\cos(\theta_1) \quad (\text{V.12})$$

Par exemple, pour une fonction de phase isotrope¹ (la même probabilité est affectée à toutes les directions), $g = 0$. Autre exemple : pour une fonction de phase qui conserve dans tous les cas la direction incidente, $g = 1$. Dans le cas des microalgues, des valeurs du paramètre d'asymétrie se situent (selon la souche considérée) aux alentours de 0,98, ce qui signifie bien qu'à chaque diffusion la trajectoire de propagation des photons est peu modifiée.

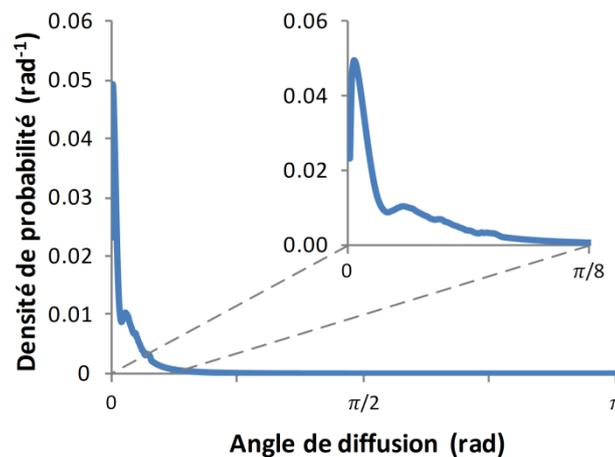


Figure 52 : Tracé de la fonction de phase d'*Arthrospira platensis* calculée à 550 nm. On constate que les angles de diffusion importants ont une densité de probabilité très faible, en moyenne un photon est peu dévié lorsqu'il est diffusé par une microalgue.

En résumé, la diffusion est caractérisée par deux grandeurs : la section efficace de diffusion qui permet d'évaluer la probabilité qu'un photon soit diffusé lorsqu'il parcourt une unité de longueur, et la fonction de phase qui donne une distribution des angles de diffusion. Nous avons vu au chapitre 1 la notion d'épaisseur optique d'absorption. Rappelons que cette épaisseur optique d'absorption vaut $k_a l$, avec k_a le coefficient linéique d'extinction et l l'épaisseur de culture. Cette grandeur permet de comparer, en ne tenant compte que des phénomènes

¹ g est également nul pour une fonction de phase symétrique.

d'absorption, des situations optiques très différentes (épaisseur de culture, concentration en micro-organismes, nature du microorganisme). De façon analogue, une **épaisseur optique de diffusion** peut être définie, elle vaut $k_d l(1 - g) = E_d C_X l(1 - g)$. Plus ce nombre est grand, plus les trajectoires de photons sont modifiées par les phénomènes de diffusion. Cette fois le paramètre d'asymétrie g est inclus, ce qui permet de tenir compte de l'information angulaire de la fonction de phase. Si en absorption k_a ou E_a peuvent être considérés seuls pour avoir une idée de l'importance de l'absorption par unité de longueur, en diffusion, k_d ou E_d sont indissociables de $(1 - g)$. Ainsi, à épaisseur l constante, une solution dans laquelle les photons subissent en moyenne peu de diffusion (car k_d est petit) mais avec des angles de diffusion en moyenne grands (car g est loin de 1) peut avoir la même épaisseur optique de diffusion qu'une solution où les photons subissent beaucoup de diffusion par unité de longueur parcourue (k_d grand) mais avec des angles de diffusion petits (g proche de 1). En effet, plus la fonction de phase est « orientée vers l'avant », plus g tend vers 1, ce qui fait tendre l'épaisseur optique de diffusion vers 0. Une épaisseur optique de diffusion proche de 0 traduit le fait que la diffusion impacte peu la trajectoire des photons¹. À l'opposé, même si $g \approx 0,98$ dans un photobioréacteur, $k_d l$ est généralement suffisamment élevé (lors d'un fonctionnement proche du champ de rayonnement optimal, voir chapitre 1) pour que la diffusion joue un rôle significatif. Chaque diffusion perturbe peu, en moyenne, la trajectoire d'un photon mais le nombre de ces diffusions est suffisamment élevé pour que finalement le photon soit significativement dévié de sa direction d'incidence (Dauchet et al., 2016).

Du point de vue de la physique du transport, une suspension de microalgues dans un photobioréacteur est un milieu complexe à modéliser car la suspension présente une épaisseur optique de diffusion intermédiaire ($k_d l(1 - g) \approx 1$). Dans une suspension de microalgues éclairée, la diffusion est suffisamment importante pour modifier le champ de rayonnement, elle n'est pas négligeable, mais elle n'est pas assez importante pour pouvoir utiliser des approximations macroscopiques adaptées aux fortes épaisseurs optiques de diffusion (milieu optiquement épais). Ceci ne pose pas de problème dans la présente thèse puisque nous résolvons l'équation de transfert radiatif de manière rigoureuse, quelle que soit l'épaisseur optique, par la méthode de Monte Carlo.

¹ Un cas extrême est celui où la fonction de phase est un Dirac vers l'avant : la probabilité d'être diffusé dans la direction incidente vaut 1, et celle d'être diffusé dans d'autres directions 0. Dans ce cas, quelque soit la valeur de k_d ou de l , l'épaisseur optique de diffusion vaut 0 car $g = 1$. En d'autres termes, quelque soit le nombre de diffusion subies, la direction de propagation n'est jamais modifiée.

Nous sommes maintenant en mesure de modéliser les phénomènes de diffusions. Nous pouvons donc résoudre l'équation de transfert radiatif dans les cas où le milieu est absorbant et diffusant, dans le cas de la cuve de spectrophotomètre utilisée pour les mesures de transmittance.

V.1.2.3 Influence de la géométrie utilisée pour modéliser le spectrophotomètre

Pour estimer la transmittance d'une épaisseur de suspension de microalgues, il faut résoudre l'équation de transfert radiatif dans le cas d'une cuve de spectrophotomètre remplie d'un échantillon de milieu de culture.

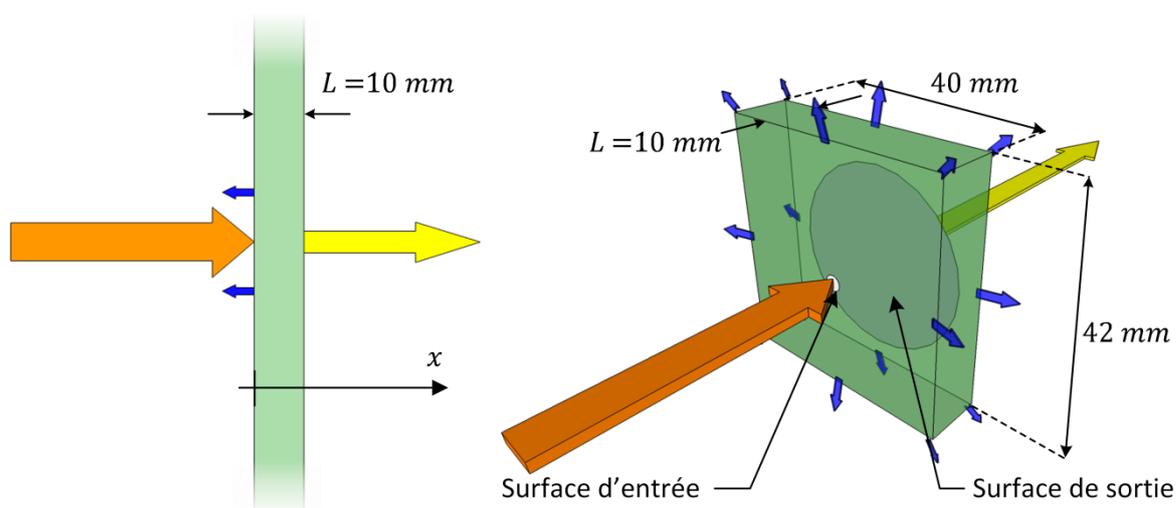


Figure 53 : Illustration des deux modèles utilisés pour le calcul de transmittance. À gauche : modèle de la lame infinie : les photons incidents (flèche orange) sont soit absorbés dans le volume, soit transmis (flèche jaune) soit rétrodiffusés suite aux diffusions multiples (flèches bleues). À droite : la cuve en quartz modélisée en géométrie complexe. Les photons entrent par la surface d'entrée (flèche orange) et ne sont comptés dans la fraction transmise que s'ils sortent par le disque de sortie (c'est-à-dire s'ils entrent dans la sphère d'intégration). Les photons qui sortent de la suspension selon une surface différente (flèches bleues) ne sont pas comptés comme transmis.

Du fait des précautions expérimentales prises pour collecter les photons diffusés (voir V.1.1.1), tous les photons qui rentrent dans la sphère d'intégration sont considérés comme comptés par le détecteur. Si les phénomènes de diffusion deviennent plus importants (si la concentration augmente par exemple), les trajectoires des photons s'écartent beaucoup de la direction d'incidence et certains sont même diffusés au point qu'ils ressortent par la face d'entrée. En spectrométrie classique, les résultats sont analysés grâce à un modèle monodimensionnel, c'est-à-dire que l'on assimile la cuve du spectromètre à une lame infinie (voir schéma de gauche de la figure 53). Il n'y a que deux façons pour un photon de sortir de la cuve, soit par la face arrière, il est alors transmis ; soit par la face avant, il est alors réfléchi. Du fait de la taille importante de la cuve (40x40 millimètres) et de l'ouverture de la sphère d'intégration (diamètre : 32,7

millimètres) devant le rayon du faisceau incident (7 millimètres à l'entrée de la cuve), cette hypothèse monodimensionnelle est tout à fait crédible, les effets des bords de la cuve sont bien négligeables. Tous les photons qui traversent le milieu entrent dans la sphère d'intégration et sont donc comptés comme transmis. Seuls ceux qui sortent par la face éclairée sont considérés comme réfléchis. Pour estimer la transmittance un suivi de photon est réalisé et le statut de chaque photon (absorbé, transmis ou rétrodiffusé) est déterminé uniquement en fonction de son abscisse. L'algorithme utilisé pour réaliser le calcul est le suivant :

Algorithm 6 : Calcul de la transmittance d'une lame infinie

(1) Les trois poids sont initialisés à 0 :

- a. $w_{transmis}$ correspond au calcul de la fraction de photons transmis
- b. $w_{absorbés}$ correspond au calcul de la fraction de photons absorbés
- c. $w_{réfléchis}$ correspond à la fraction de photons réfléchis

La longueur d'onde λ est fixée, selon la longueur d'onde à laquelle la transmittance est calculée. k_a , k_d et donc k_{ext} sont donc connus.

(2) La position d'émission est initialisée à l'origine et la direction d'émission ω_1 est parallèle à l'axe Ox .

(3) Une longueur d'extinction l_1 est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité donnée par l'équation V.10. La position $\vec{x}_2 = \vec{x}_1 + \vec{\omega}_1 l_1$ d'interaction du photon avec le milieu est alors connue.

a. Si l'abscisse de \vec{x}_2 est supérieure à l'épaisseur de la lame, le photon a été **transmis**. L'échantillonnage du chemin optique s'arrête, les poids valent :

$$w_{transmis} = 1, w_{absorbé} = 0 \text{ et } w_{réfléchis} = 0, \text{ l'algorithme passe à l'étape (4).}$$

b. Si l'abscisse de \vec{x}_2 est comprise entre 0 et l'épaisseur de la lame, le photon interagit avec le milieu à l'intérieur de la lame : un nombre aléatoire r_1 est tiré uniformément entre 0 et 1

i. Si $r_1 < \alpha_d$ le photon est **diffusé** au point $x_1 + l_1 \vec{\omega}_1$, une direction de diffusion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée suivant la fonction de phase et l'algorithme boucle à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.

ii. Si $r_1 > \alpha_d$ le photon est **absorbé dans le volume**. L'échantillonnage du chemin optique s'arrête, les poids valent : $w_{transmis} = 0$, $w_{absorbé} = 1$ et $w_{réfléchis} = 0$, l'algorithme passe à l'étape (4).

c. Si l'abscisse de \vec{x}_2 est inférieure à 0, le photon a été **réfléchi**. L'échantillonnage du chemin optique s'arrête, les poids valent : $w_{transmis} = 0$, $w_{absorbé} = 0$ et $w_{réfléchis} = 1$, l'algorithme passe à l'étape (4).

(4) L'algorithme boucle à l'étape (2) jusqu'à avoir effectué N réalisations.

L'assimilation de la cuve du spectrophotomètre à une lame infinie est classique et tout à fait justifiée du fait de toutes les précautions expérimentales décrites plus haut. Cependant, grâce aux outils de modélisation décrits au chapitre 3 (EDStar, ainsi que la procédure qui permet d'obtenir des fichiers de géométrie à partir d'une CAO), il s'est avéré tout aussi facile de modéliser précisément la géométrie d'une cuve fermée, sans l'approximer par une lame. Ainsi le modèle a pu être raffiné en distinguant, parmi les photons qui traversent la lame, ceux qui

entrent effectivement dans la sphère de ceux qui ont été trop diffusés, et qui passent « à côté » (voir figure 53). Les photons qui sortent de la cuve par les parois latérales sont également modélisés. Nous retrouvons les avantages des algorithmes de Monte Carlo listés à la section III.3, notamment la flexibilité lors d'un raffinement du modèle. En effet nous avons pu également ajouter au modèle la distribution angulaire avec laquelle les photons entrent dans la cuve. Cette distribution a été construite en mesurant le diamètre de la tâche laissée par le faisceau incident à différentes distances : les photons sont considérés comme entrant dans la cuve à la surface d'un disque de 7mm de diamètre, avec une direction formant un angle maximum de 3,2 degrés avec la normale à la surface.

L'algorithme associé à la simulation tenant compte de la géométrie complexe est le suivant :

Algorithme 7 : Calcul de la transmittance en géométrie complexe

(1) Les trois poids sont initialisés à 0 :

- a. $w_{transmis}$ correspond au calcul de la fraction de photons transmis
- b. $w_{absorbé}$ correspond au calcul de la fraction de photons absorbés
- c. $w_{hors\ sphère}$ correspond à la fraction de photons qui sortent de la géométrie sans entrer dans la sphère d'intégration

La longueur d'onde λ est fixée, selon la longueur d'onde à laquelle la transmittance est calculée. k_a , k_d et donc k_{ext} sont donc connus.

(2) Une position est échantillonnée sur le disque d'émission.

(3) Un chemin optique partant de cette position est échantillonné selon la procédure d'échantillonnage de chemins optiques 1 (émission dans un cône d'angle au sommet = 3,2 degrés et réflectivité des parois nulle), les poids de la réalisation dépendent de la position d'absorption du photon :

- a. Si le photon **interagit avec la paroi**, il est forcément « absorbé » par la paroi puisque les réflectivités sont nulles, le photon sort de la géométrie, un poids lui est attribué en fonction de la surface :
 - i. Si la surface est le disque d'entrée dans la sphère (voir figure 53), le photon est **transmis**, et sera donc compté par le système de mesure (la sphère d'intégration et le spectrophotomètre). Les poids valent : $w_{transmis} = 1$, $w_{absorbé} = 0$ et $w_{hors\ sphère} = 0$.
 - ii. Si la surface est une autre surface que le disque d'entrée dans la sphère, le photon sort de la géométrie **hors de la sphère**, il ne sera pas compté comme un photon transmis. Les poids valent : $w_{transmis} = 0$, $w_{absorbé} = 0$ et $w_{hors\ sphère} = 1$.
- b. Si le photon est **absorbé dans le volume**, les poids valent : $w_{transmis} = 0$, $w_{absorbé} = 1$ et $w_{hors\ sphère} = 0$.

(4) L'algorithme boucle à l'étape (1) jusqu'à avoir effectué N réalisations.

V.1.3 Résultats

V.1.3.1 Teneurs en pigments retenues

La mesure des teneurs en pigments a été réalisée sur différents échantillons de microalgues, tous provenant du réacteur DiCoFluV, mais correspondant à des régimes de fonctionnement différents. Nous retenons trois compositions pigmentaires parmi toutes les mesures effectuées, ainsi que la composition considérée dans (Dauchet et al., 2015) (voir tableau 6). Ces valeurs donnent une idée des compositions extrêmes mesurées, elles nous permettront au cours de

cette section de préciser avec quelle composition les différents calculs de propriétés radiatives ont été effectués.

Teneurs en pigments (% massiques)					
N° composition	phycocyanine	allophycocyanine	chlorophyll e a	caroténoïdes photosynthétiques	caroténoïdes de protection
1	9,0	6,0	1,0	0,17	0,13
2	31,9	12,4	1,5	0,4	0,3
3	18,2	5,0	0,9	0,3	0,2
4	12,5	3,6	1,4	0,3	0,2

Tableau 6 : Compositions pigmentaires retenues. La composition 1 est celle donnée dans Dauchet et. al (2015). Les compositions 2 à 4 ont été mesurées (voir protocole section V.1.1.2) sur trois échantillons différents, à différentes phases de la culture.

Nous remarquons une forte variation des teneurs mesurées, parfois loin des valeurs « standards » données à la section V.1.1.2. Il est notamment remarquable que la composition pigmentaire 2 présente des teneurs en phycocyanines inhabituellement élevées. Ces résultats ont été obtenus dans des conditions de culture correspondantes à de faibles concentrations et à de faibles productivités volumiques. Dans cette zone de fonctionnement dit « régime cinétique » nous avons observé des changements de la composition pigmentaire des microalgues très importants et le comportement métabolique des microalgues a été très mal compris (voir V.2.3.2).

V.1.3.2 Distributions de longueur et de diamètre retenues

N° distribution	Paramètres de la loi normale représentant la distribution des diamètres		Paramètres de la loi log-normale représentant la distribution des longueurs	
	Diamètre moyen (µm)	Écart type (µm)	Longueur médiane \bar{l} (µm)	Déviations (-)
1	8,1	1,0	282	1,32
2	6,23	1,0	44,3	1,95
3	5,8	1,0	122	3,03

Tableau 7 : Distribution de taille (diamètres et longueurs) mesurées expérimentalement (voir protocole section V.1.1.3).

Concernant les distributions de forme, nous ne disposons que de deux mesures directes effectuées lors de ces travaux : les distributions de tailles numéro 2 et 3 du tableau 7, en raison du protocole expérimental techniquement difficile à mettre en œuvre (voir V.1.1.3). La distribution de taille numéro 1 est une distribution des tailles mesurée en 2003. Les distributions des diamètres ont été considérées comme répondant à une distribution de type loi normale, et les distributions des longueurs comme répondant à une distribution de type loi log-normale :

$$p_L(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l \ln(s)} \exp \left[-\frac{(\ln(l) - \ln(\bar{l}))^2}{2 \ln^2(s)} \right] \quad (\text{V.13})$$

Les tracés des différentes distributions de taille sont proposés à la figure 54.

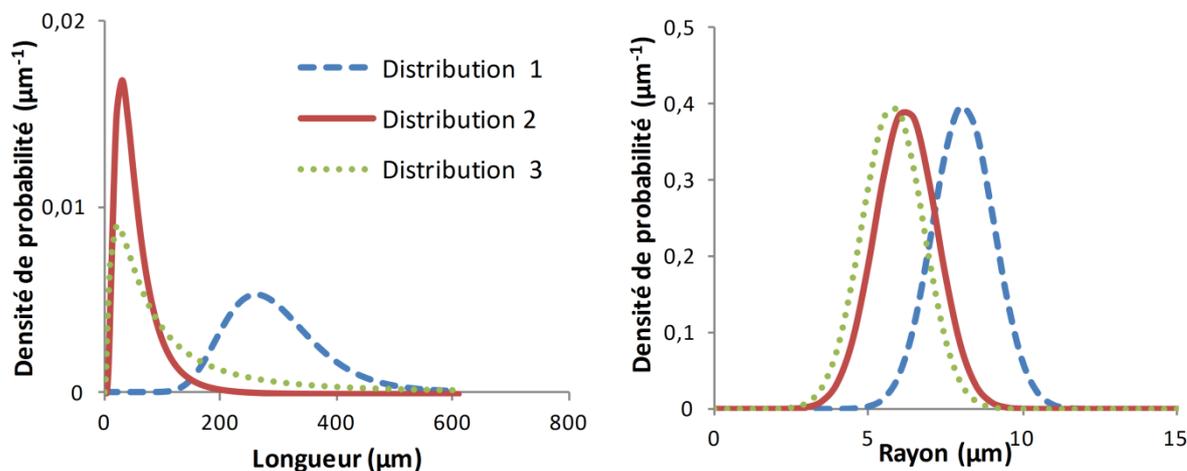


Figure 54 : Fonctions de densité de probabilité des longueurs (à gauche) et des rayons (à droite), dans le cas de la distribution de tailles 1 (trait discontinu bleus), de la distribution de taille 2 (trait continu rouge) et de la distribution de taille 3 (pointillés verts).

Comme pour les teneurs en pigments, nous avons observé une forte variabilité des tailles des microorganismes, en particulier de leur longueur. Comme abordé en fin de paragraphe V.1.1.3, cela montre l'importance de remédier aux difficultés techniques qui nous ont empêchées lors de ces travaux de faire autant de mesures de distribution de taille que de dosages de pigments. D'autant plus que, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, la distribution de taille joue un rôle important dans le calcul des propriétés radiatives.

V.1.3.3 Effets de la prise en compte de la variabilité des formes

Nous avons modifié le calcul des propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis* : afin de tenir compte de deux distributions indépendantes : une distribution des longueurs et une distribution des diamètres (voir V.1.2.1). Ce raffinement du modèle a pour effet de diminuer légèrement les sections efficaces d'absorption et de diffusion (voir figure 55).

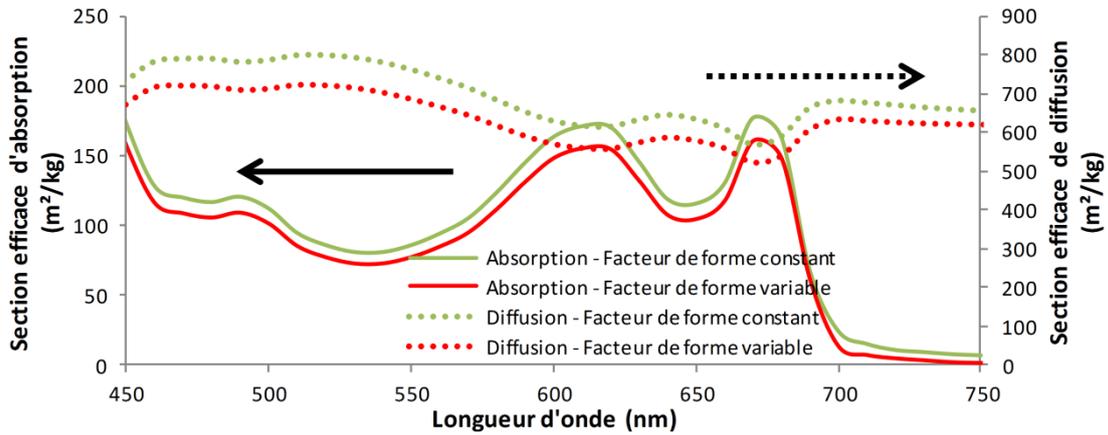


Figure 55 : Spectres de section efficace d'absorption (trait continu) et de diffusion (pointillés) d'*Arthrospira platensis* calculés. En bleu : calculs effectués en considérant une population de microalgues modélisée avec une forme constante (distribution des longueurs)(Dauchet et al., 2015). En rouge : calculs effectués en considérant une population modélisée avec une distribution des longueurs et une distribution des diamètres. Calcul des propriétés radiatives effectués en considérant la composition pigmentaire 1 et la distribution de taille 1

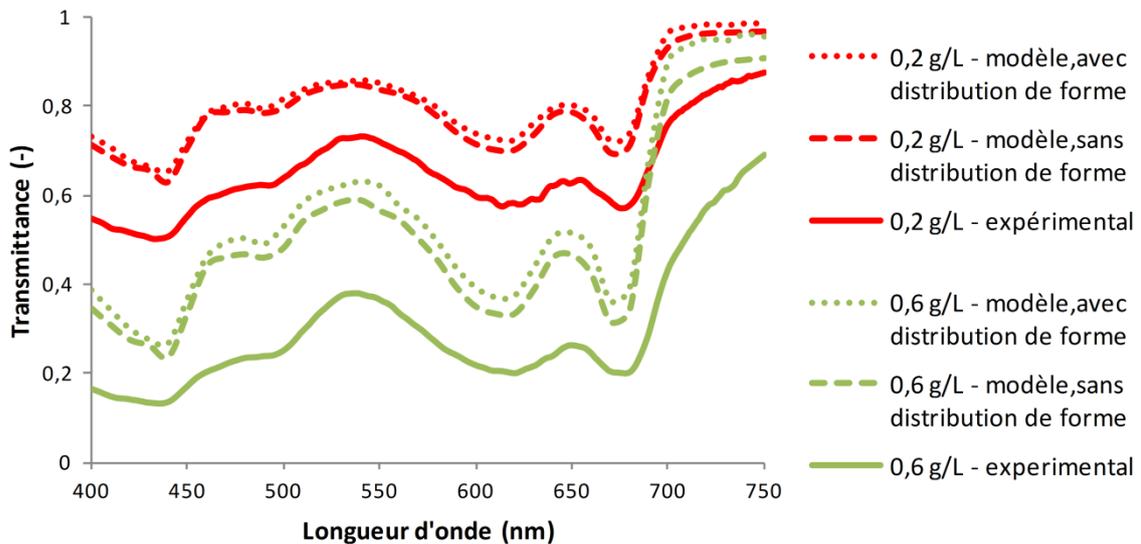


Figure 56 : Transmittances expérimentales (traits continus) et calculées en utilisant deux jeux de propriétés radiatives différents : l'un calculé en considérant une forme fixe dans la population d'*Arthrospira platensis* (traits discontinus), l'autre en incluant une distribution de forme (pointillés) (voir V.1.2.1). Calcul des propriétés radiatives effectués en considérant la composition pigmentaire 1 et la distribution de taille 1. La configuration radiative modélisée est la géométrie complexe décrite dans la partie V.1.2.3. L'incertitude numérique sur les valeurs calculées est en tout point inférieure à 2%.

La prise en compte d'une distribution de forme dans la population ne permet pas d'améliorer la précision concernant les transmittance calculées. Cette modification éloigne même les transmittances calculées des mesures expérimentales. Il est pourtant certain que la considération d'une distribution des formes décrit mieux les populations d'*Arthrospira platensis* observées au microscope qu'une distribution des volumes. Cela laisse penser que l'erreur

commise en considérant une distribution des volumes va dans le sens d'une diminution de la transmittance calculée.

V.1.3.4 Effet de la géométrie du spectrophotomètre

La prise en compte des frontières de la cuve de spectrophotomètre et de la distribution angulaire du flux incident dans la modélisation est une autre originalité de ce travail, rendue possible par le développement des outils présentés au chapitre 3, et notamment par la possibilité de convertir un fichier de CAO en fichier géométrie compatible avec PBRT, méthode développée lors de ces travaux, détaillée dans l'annexe 4. Ce raffinement de la modélisation d'une cuve de spectrophotomètre montre qu'une lame est un modèle satisfaisant dans le PAR (voir figure 57). En effet dans ce domaine de longueurs d'onde, l'absorption est importante, et les photons qui s'écartent beaucoup de la direction incidente (donc ceux qui ont été fortement diffusés) parcourent une distance suffisamment grande pour que leur probabilité d'être absorbé avant de sortir de la cuve soit très grande. En revanche, lorsque la concentration augmente, un décalage entre les deux modèles est observé au-delà de 700 nanomètres, gamme spectrale où les microorganismes n'absorbent pas le rayonnement.

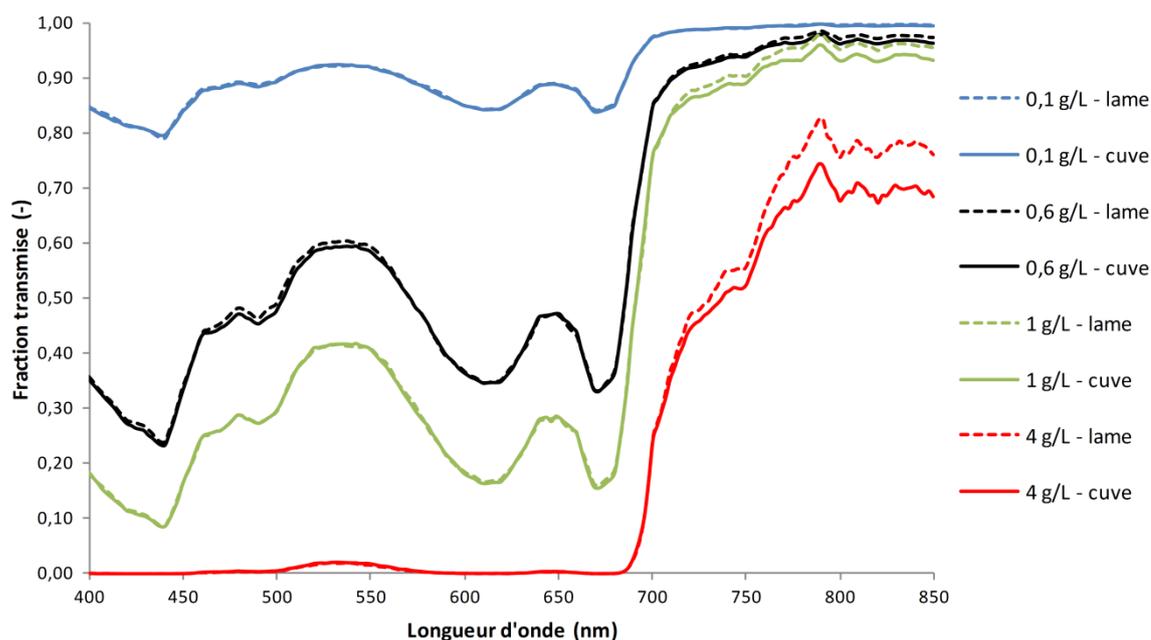


Figure 57 : Spectres de transmittance calculés pour différentes concentrations en biomasse sèche (de 0,1 à 4 g.L⁻¹). Pour chaque concentration la simulation a été réalisée avec les deux modèles : lame et cuve en géométrie complexe. Les propriétés radiatives utilisées ont été calculées en considérant la composition pigmentaire 1 et la distribution de taille 1, ainsi qu'une population sans distribution de forme. Dans le PAR (jusqu'à 700 nm), les deux modèles donnent les mêmes résultats. En revanche dans le domaine proche infrarouge, là où aucune absorption n'est modélisée, à partir de la concentration de 1g.L⁻¹, une différence notable est observée.

Depuis le chapitre 1, nous avons uniquement parlé des longueurs d'ondes entre 400 et 700 nm. En effet seules les longueurs d'onde du PAR participent à la photosynthèse. Cependant le domaine infrarouge est utilisé dans la détermination des propriétés radiatives. Dans ce domaine les pigments n'absorbent pas, les photons sont donc uniquement diffusés par les microalgues. Une mesure de transmittance expérimentale à 820 nm peut être utilisée pour déterminer l'indice de réfraction des microorganismes par inversion du modèle afin de mesurer le point d'ancrage (Dauchet et al., 2015). Il est donc important de modéliser au plus juste cette transmittance dans le domaine infrarouge. Il faut donc prendre garde à la configuration géométrique utilisée lors de l'inversion à 820 nm.

V.1.3.5 Comparaison des transmittances mesurée et modélisée

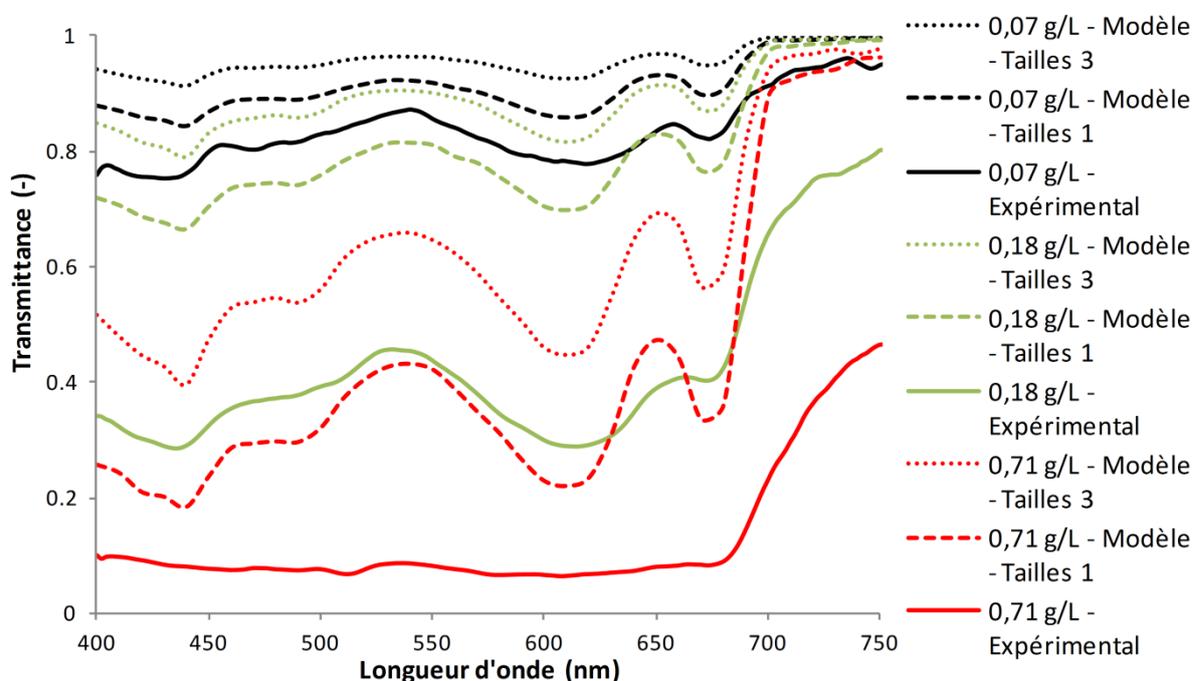


Figure 58 : Transmittances expérimentales (traits continus) et calculées pour deux distributions de formes différentes : la distribution de formes n°1 (traits discontinus) et la distribution de formes n°3 (pointillés). Dans les deux cas la composition pigmentaire utilisée est la n°3. On constate que le modèle ne parvient pas à reproduire les transmittances mesurées. On constate également l'effet important de la distribution de taille sur les propriétés radiatives, et donc sur les transmittances calculées.

Malgré les modifications proposées nous ne parvenons pas à retrouver de façon prédictive les spectres de transmittance de suspensions d'*Arthrospira platensis* (voir figure 58). Les propriétés radiatives estimées ne permettent pas de retrouver les transmittances expérimentales sur une plage de concentration allant de $7 \cdot 10^{-2}$ à $0,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On remarque néanmoins l'impact que la distribution de forme considérée a sur les propriétés radiatives calculées (jusqu'à 50% d'écart en transmittance calculée). Il est donc important de développer des méthodes et des outils qui

permettent de mesurer des distributions de formes rapidement, afin de pouvoir analyser leur effet sur les propriétés radiatives des microalgues.

Dans le cas de micro organismes autres qu'*Arthrospira platensis* (*Chlamydomonas reinhardtii* modélisée comme un sphéroïde, mais surtout *Rhodospirillum rubrum* modélisée comme un cylindre droit) les résultats des calculs prédictifs approchent les mesures de façon très satisfaisante (Dauchet, 2012; Dauchet et al., 2015). Jusqu'à présent la difficulté rencontrée pour faire de même dans le cas d'*Arthrospira platensis* était mise sur le compte de la difficulté à prendre en compte la forme spiralée de ces microorganismes. La conclusion majeure de ce travail d'analyse, réalisé avec des microorganismes droits (non spiralés), est donc qu'il reste un autre paramètre, qui reste à identifier, pour expliquer les transmittances expérimentales systématiquement plus basses que celles estimées. L'impact de la forme hélicoïdale des spirulines n'est donc pas le seul verrou pour déterminer les propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis*. Une prochaine modification du modèle envisagée est la remise en cause de l'hypothèse de particules homogène. En effet lors de la résolution de l'électromagnétisme (par la théorie de Mie ou par l'approximation de Schiff) les microorganismes sont considérés comme des particules d'indice de réfraction homogène. Cependant les spirulines sont constituées d'une multitude de cellules indépendantes, disposant chacune de sa propre membrane et agencées en chapelet. Il existe des modèles basés sur la théorie de Mie, qui permettent de calculer les propriétés radiatives d'agencements de sphères homogènes contiguës (Mackowski and Mishchenko, 1996). Ce type de modèle est notamment utilisé pour modéliser le comportement radiatif de suies (qui sont des agglomérats de particules). Un travail de validation des spectres d'absorption des pigments purs utilisés pour la détermination de la partie complexe de l'indice de réfraction a également été entamé, notamment sur la phycocyanine c.

V.1.3.6 Détermination des sections efficaces d'absorption en diffusion simple par inversion

Il est possible d'estimer les sections efficaces d'absorption directement à partir de mesures de transmittance (FédÉsol, 2015). En effet, en diluant les échantillons, la concentration diminue et donc le nombre moyen de diffusions subies par un photon lors de la traversée de la cuve. En dessous d'une certaine concentration (qui sera déterminée par la suite), on peut toujours faire l'approximation de la diffusion simple. De plus, les microorganismes ont une fonction de phase très « orientée vers l'avant » (le paramètre d'asymétrie est très proche de 1). Nous pouvons donc faire l'hypothèse que les photons rétrodiffusés (diffusés une seule fois et vers l'arrière) sont négligeables. Les photons diffusés sont captés dans la sphère d'intégration et donc comptés comme transmis. Dans ce cas on peut considérer que :

$$T(\lambda) = 10^{-A(\lambda)} = \exp(-C_X E_a(\lambda) l) \quad (\text{V.14})$$

Avec $T(\lambda)$ la transmittance normale hémisphérique à la longueur d'onde λ , $A(\lambda)$ l'absorbance (ou densité optique) à la longueur d'onde λ , et l l'épaisseur de la cuve du spectrophotomètre.

Donc :

$$E_a(\lambda) = -\frac{\ln(T(\lambda))}{C_X l} = \frac{A(\lambda) \ln(10)}{C_X l} \quad (\text{V.15})$$

Pour pouvoir utiliser ces formules on doit pouvoir négliger les photons rétrodiffusés, c'est-à-dire que les phénomènes de diffusion perturbent peu les chemins optiques. Ainsi, dans le cas des microorganismes pour lesquels la fonction de phase est très orientée vers l'avant, même si des diffusions ont lieu, les photons sont en moyenne peu déviés, si bien qu'ils sont tout de même collectés dans la sphère d'intégration, et donc comptés comme transmis. Pour évaluer l'importance des phénomènes de diffusion nous disposons de l'épaisseur optique de diffusion définie à la section V.1.2.2 comme égale à $C_X E_a l (1 - g)$. Pour pouvoir utiliser l'équation V.15 il faut que cette épaisseur optique de diffusion soit négligeable devant 1, nous nous sommes fixé comme critère qu'elle doit être inférieure à 0,01. En termes de concentration, puisque $l = 0,01 \text{ m}$, $g \geq 0,95$ et que $E_a \leq 500 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (voir figure 59), cela nous impose de maintenir la concentration dans la cuve inférieure à $0,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

La difficulté de ce genre de mesure réside dans le fait que plus on dilue l'échantillon, plus la transmittance tend vers 1. Avec un matériel peu précis, il y a de fortes chances pour que la transmittance mesurée ne puisse pas être distinguée de 1, à cause de la précision expérimentale. Grâce au dispositif expérimental rare dont nous disposons, la précision est suffisamment bonne pour pouvoir analyser avec confiance les transmittances mesurées à $0,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ($1 - T(\lambda)$ est toujours significativement plus grand que la précision expérimentale).

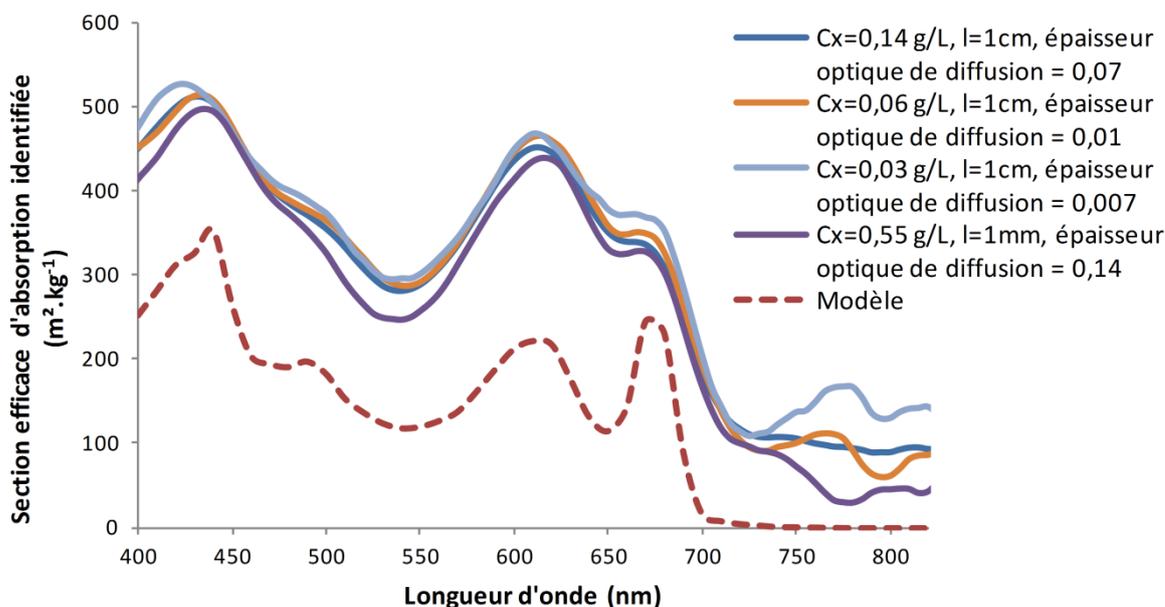


Figure 59 : Traits continus : valeurs des sections efficaces d'absorption identifiées pour différentes configuration optiques. Dans tous les cas l'épaisseur optique de diffusion est inférieure à 0,07, on peut donc bien négliger les photons rétrodiffusés et utiliser l'équation V.15 afin d'obtenir des valeurs expérimentales des sections efficaces d'absorption. Pointillés : Valeurs des sections efficaces d'absorption données par le calcul prédictif des propriétés radiatives, valeurs obtenues avec la composition pigmentaire 4 et la distribution de tailles 1.

Le critère que nous nous sommes fixé en termes d'épaisseur optique de diffusion (donc en termes de concentration dans notre cas) est très sévère puisqu'en considérant des cas dans lesquels l'épaisseur optique est plus de dix fois supérieure à 0,01, nous retrouvons des valeurs de E_a compatibles avec les valeurs obtenues lorsque le critère est bien respecté. Cela montre que la fraction rétrodiffusée reste négligeable pour des épaisseurs de diffusion supérieures à 0,01 (*i.e.* pour des concentrations supérieures à $0,04 \text{ g.L}^{-1}$ dans le cas des microorganismes étudiées et dans la configuration du banc de spectrophotométrie).

Les valeurs des sections efficaces d'absorption identifiées sont bien supérieures (d'un facteur 1,4 au niveau du pic d'absorption des chlorophylles a (440 nm) et d'un facteur 2 au niveau du pic de la phycocyanine c (620)) aux valeurs prédites par le modèle. Ce décalage plus prononcé dans la zone du pic d'absorption de la phycocyanine c nous pousse à valider le spectre d'absorption du pigment pur utilisé pour déterminer la partie complexe de l'indice de réfraction des microalgues. Une étude est actuellement en cours sur ce sujet.

Les sections efficaces d'absorption ont été mesurées par inversion deux fois, à 11 jours d'intervalle, lors d'un fonctionnement en régime cinétique, donc avec une grande variation temporelle des teneurs en pigments (mesurée), et des distributions de taille (supposée). Ces mesures montrent qu'avec des teneurs en pigments plus faibles (-30% en phycocyanines notamment : 23,3% et 16,1% respectivement), les sections efficaces d'absorption mesurées

peuvent être plus importantes (+30% environ : 262 et 341 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ respectivement). Pourtant les sections efficaces d'absorption varient comme les teneurs en pigments car les pigments sont les seules espèces absorbantes. Cet exemple laisse à penser que la distribution de taille (non mesurée dans le cas évoqué) a un impact tel qu'il peut contrebalancer une baisse des teneurs en pigments.

Jusqu'à présent les teneurs en pigments étaient considérées comme ayant un fort impact surtout sur l'absorption des photons, et la forme et la taille des particules considérées comme pilotant principalement la diffusion. Cette vision plutôt cloisonnée entre : absorption et pigments d'un côté et taille, diffusion et forme de l'autre est remise en cause, dans le cas d'*Arthrospira platensis* par plusieurs exemples basés sur des mesures. Il semble bien que la distribution de taille ait un effet non négligeable sur l'absorption.

De plus, on constate que les sections d'absorption mesurées par inversion dans le domaine proche infra rouge (au-delà de 720 nm) ne sont pas nulles (100 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ environ). Pour les calculs des propriétés radiatives nous utilisons une base de données qui nous fournit les spectres d'absorption des différents pigments purs. Or, dans cette base de données, aucun pigment n'absorbe au-delà de 720 nm, les sections efficaces d'absorption sont donc nulles au-delà de 720 nm¹. Avec ces données nous ne pouvons pas expliquer que les sections efficaces d'absorption mesurées ne soient pas nulles au-delà de 720 nm. Ce décalage dans le domaine proche infrarouge entre mesure et modèle pose de nombreuses questions en ce qui concerne la mise en œuvre des mesures et le calcul des propriétés radiatives. La cause de ce décalage est peut-être aussi à l'origine de celui observé dans le domaine visible.

V.1.4 Conclusion

Il est important d'être en mesure de calculer de manière prédictive les propriétés radiatives, à partir de données physiologiques et morphologiques mesurées. Cela est d'autant plus important que de fortes variations en termes de compositions pigmentaires et de distributions de tailles ont été constatées, en particulier dans des fonctionnements en régime cinétique. Ces changements morphologiques et physiologiques conduisent à des variations des propriétés radiatives et donc de champ de rayonnement dans un photobioréacteur. Le modèle doit donc être capable de prédire ces modifications.

Parallèlement à leur calcul, nous avons cherché à valider les propriétés radiatives expérimentalement en choisissant comme observable une grandeur du transfert radiatif : la

¹ En revanche nous soupçonnons que la chlorophylle a, « *in vivo* » (c'est-à-dire dans les conditions dans lesquelles elle se trouve dans une cellule vivante), absorbe jusqu'à 780 nm. Un travail sur ce sujet est en cours.

transmittance. Cela permet de ne pas utiliser le couplage cinétique de la photosynthèse, qui fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre. Pour relier les propriétés radiatives à la transmittance nous avons dû résoudre l'équation de transfert radiatif dans la configuration radiative d'une cuve de spectrophotomètre. Pour cela nous avons inclut la diffusion à notre modèle, ce qui nous a mené, entre autres, à la notion d'épaisseur optique de diffusion. Du point de vue de la physique du transport, ce qui caractérise le transfert radiatif dans les photobioréacteurs est justement une épaisseur optique de diffusion intermédiaire (proche de 1) : ni trop faible (on peut alors négliger la diffusion) ni trop importante (on dispose alors d'approximations adaptées aux milieux très diffusants). La méthode de Monte Carlo permet de traiter non seulement la géométrie complexe (voir chapitres 3 et 4) mais également de résoudre rigoureusement l'équation de transfert radiatif même pour des épaisseurs de diffusion intermédiaires. Pour résoudre l'équation de transfert radiatif nous avons profité des outils de simulation présentés à la section III.3 pour modéliser la cuve du spectrophotomètre non plus comme une lame infinie (hypothèse classique en spectrophotométrie) mais avec une géométrie plus précise. Nous avons en effet modélisé la cuve de spectrophotomètre entière, avec ses frontières et une émission non collimatée. La conclusion de la comparaison de ces deux géométries est que la lame infinie est un modèle pertinent pour modéliser notre banc de mesure dans les longueurs d'onde visibles. En revanche, dans le domaine de longueurs d'onde proches de l'infrarouge, un écart peut apparaître. Si cet écart n'a pas d'impact dans le PAR, cela montre néanmoins l'intérêt des outils de modélisations, notamment la création de géométries compatibles avec EDStar à partir de CAO (procédure développée dans ces travaux, voir annexe 4). Ces outils nous permettent de raffiner facilement les géométries des configurations radiatives étudiées. Pour d'autres applications de spectrophotométrie, l'écart de transmittance observé dans le domaine proche infrarouge peut avoir une importance capitale. Par exemple lors du calcul des propriétés radiatives, nous avons besoin de connaître la valeur du point d'ancrage, c'est-à-dire de la valeur de l'indice de réfraction réel des microorganismes pour une longueur d'onde non-absorbée (souvent prise à 820 nm). La valeur de ce point d'ancrage peut-être déterminée de manière prédictive, à partir d'une base de données des indices de réfraction des structures intracellulaires, lorsque les fractions volumiques de ces structures sont connues (ce qui s'avère rare en pratique). Lorsque les fractions volumiques ne sont pas connues, une mesure de transmittance à 820 nm est souvent utilisée pour déterminer, par inversion, le point d'ancrage (Dauchet et al., 2015). Dans ce cas, l'écart entre les deux modèles (lame infinie ou géométrie complexe) pourrait s'avérer déterminant pour le résultat final.

La méthode de calcul prédictive des propriétés radiatives utilisée est très satisfaisante dans le cas de micro organismes de forme sphérique, sphéroïde (*Chlamydomonas reinhardtii*) ou de cylindres courts (*Rhodospirillum rubrum*), mais dans le cas d'*Arthrospira platensis*, en forme de cylindre hélicoïdal, ce calcul reste problématique. L'écart entre les mesures et les valeurs prédites par le modèle était, dans Dauchet (2015) attribué à la difficulté théorique que représente la considération de l'hélice des spirulines. Pourtant, dans les travaux présentés ici, les mesures ont été effectuées avec des micro-organismes droits (l'origine de ce changement morphologique reste inconnue), la forme modélisée et la forme observée sont donc très proches. De plus à la différence de la méthode décrite dans Dauchet et. al (2015), les calculs de propriétés radiatives ont été modifiés pour inclure une distribution du facteur de forme au sein de la population de micro-organismes modélisée. Il semble donc que, dans le présent travail, la différence entre la forme modélisée et la forme des microorganismes ne soit pas responsable de l'écart entre le modèle et l'expérience. La détermination des propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis* reste un verrou à l'heure actuelle.

Les améliorations originales proposées dans ces travaux (résolution de l'équation de transfert radiatif en géométrie complexe et ajout d'une distribution d'élongation dans la population de spirulines) rendent le modèle plus proche de la situation étudiée mais ne permettent pas de retrouver de façon satisfaisante les données expérimentales. Deux principales perspectives de travail sur le calcul des propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis* se dégagent. La première est un travail d'analyse des spectres d'absorption des pigments purs utilisés pour déterminer la partie imaginaire de l'indice de réfraction homogène (voir V.1.2.1). Le spectre des phycocyanines (allophycocyanine et phycocyanine c) notamment sont source d'incertitude. Du fait des techniques d'extraction et de purification des pigments et de l'insolubilité de certains pigments¹ dans l'eau, les spectres sont souvent mesurés dans des conditions différentes des conditions *in vivo* (notamment dans des solvants autres que l'eau), ce qui modifie la position des pics d'absorption. La deuxième perspective de travail est la remise en cause de l'hypothèse de particule homogène. En effet les spirulines sont constituées de cellules indépendantes les unes à la suite des autres, plutôt que de les traiter comme des cylindres homogènes, on peut donc imaginer les traiter comme un chapelet de sphères homogènes (Mackowski and Mishchenko, 1996). Une autre piste est de pousser plus loin l'approximation de Schiff, déjà utilisée avec succès pour *Rhodospirillum rubrum*, pour modéliser *Arthrospira platensis* comme un cylindre hétérogène.

¹La chlorophylle a et les caroténoïdes ne sont pas solubles dans l'eau. Les phycocyanines le sont.

Si à la suite de ces travaux nous ne sommes pas en mesure de calculer des propriétés radiatives qui permettent de réconcilier mesures expérimentales et valeurs prédites par le modèle, le travail de questionnement et d'analyse mené au cours de la présente thèse a permis d'affiner le modèle et de dégager des pistes de travail pour la suite.

Propriétés radiatives retenues pour la suite des travaux :

Malgré la difficulté à calculer de façon prédictive et/ou mesurer des propriétés radiatives qui permettent de retrouver les résultats expérimentaux de mesure de transmittance, il est nécessaire de choisir un jeu de propriétés radiatives qui nous permette de modéliser au plus juste le transfert radiatif dans le réacteur DiCoFluV, dans lequel la question centrale sera la loi de couplage entre transfert radiatif et vitesse de production de biomasse.

Nous avons choisi de conserver les sections efficaces d'absorption mesurées tracées sur la figure 59, qui ont été obtenues avec la composition pigmentaire 4. Cette composition pigmentaire est proche de celles mesurées pour la plupart des régimes permanents présentés dans la deuxième partie de ce chapitre et utilisés pour l'étude du couplage cinétique.

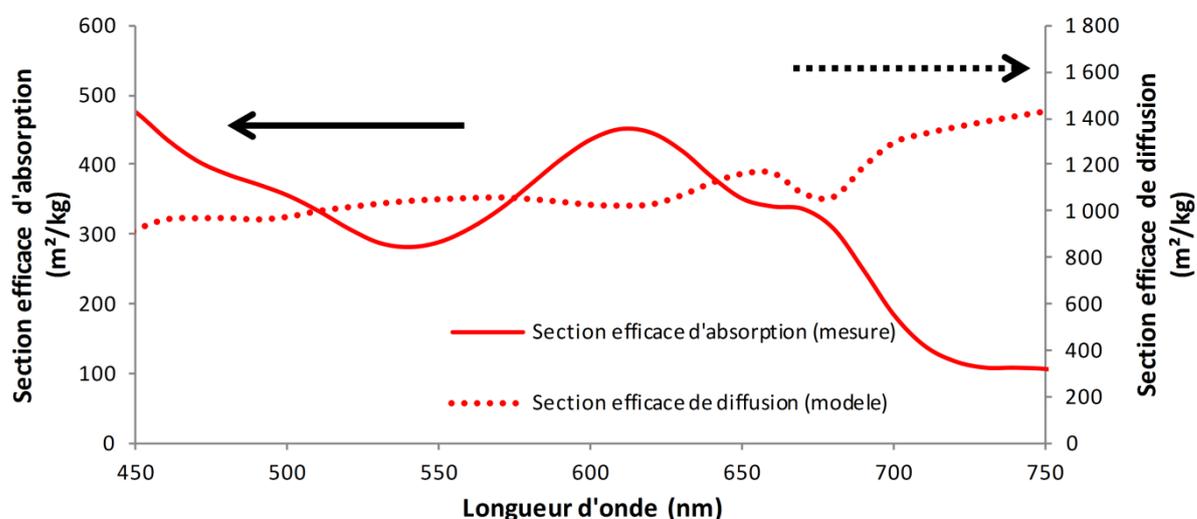


Figure 60 : Sections efficaces spécifiques d'absorption et de diffusion retenues pour la suite des travaux présentés. Les sections efficaces spécifiques d'absorption proviennent d'une mesure en diffusion simple (voir V.1.3.6) et les sections efficaces spécifiques de diffusion proviennent du calcul prédictif. La fonction de phase associée à ces sections efficaces a un paramètre d'asymétrie moyen égal à 0,98.

En choisissant les sections efficaces d'absorption mesurées et en conservant les sections efficaces de diffusion et fonctions de phase calculées (voir figure 60)Figure 60 : Sections efficaces spécifiques d'absorption et de diffusion retenues pour la suite des travaux présentés. Les sections efficaces spécifiques d'absorption proviennent d'une mesure en diffusion simple (voir V.1.3.6) et les sections efficaces spécifiques de diffusion proviennent du calcul prédictif. La

fonction de phase associée à ces sections efficaces a un paramètre d'asymétrie moyen égal à 0,98., nous retrouvons évidemment¹ les transmittances expérimentales pour les faibles concentrations (voir figure 61). Pour une concentration supérieure (0,55 g/L), lorsque la diffusion devient significative, les résultats restent satisfaisants. Nous conserverons ces données dans la suite du manuscrit.

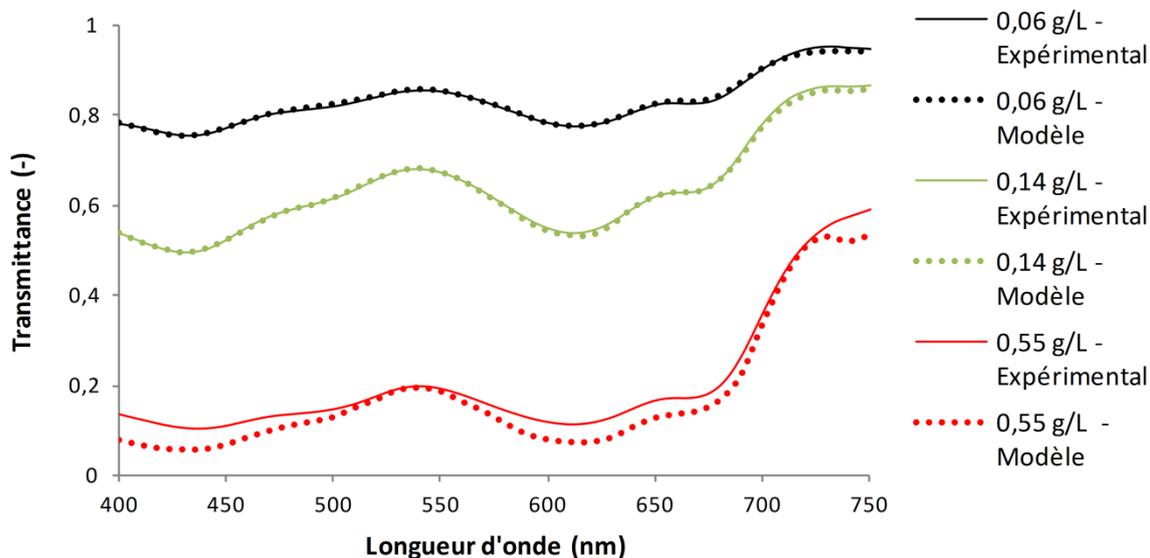


Figure 61 : Transmittances expérimentales (traits continus) et calculées (pointillés) en utilisant les propriétés radiatives retenues pour la suite (voir texte).

V.2 Couplage cinétique dans le photobioréacteur DiCoFluV

L'objet d'étude central de cette thèse est le réacteur DiCoFluV présenté au chapitre 2. Au chapitre 4 nous avons caractérisé la densité de flux lumineux incidente au milieu de culture dans ce réacteur. Cette densité de flux incidente est inférieure à celle envisagée lors du dimensionnement du réacteur, du fait des filtres optiques² qui ont été ajoutés, et du dépôt coloré observé suite aux expériences d'actinométrie. Cela va nous donner l'opportunité d'explorer les fonctionnements à faible densité de flux incidente. Au terme de la première partie de ce chapitre, nous disposons des propriétés radiatives des micro-organismes cultivés dans le réacteur, qui étaient les dernières données manquantes pour résoudre l'équation de transfert radiatif dans le réacteur (avec la distribution angulaire de l'émission, qui n'a pas pu être déterminée par actinométrie au chapitre 4). Nous allons désormais nous pencher sur les performances de ce réacteur en termes de productivité en biomasse.

¹ Les sections efficaces spécifiques d'absorption ont été identifiées sur ces données. Cela nous permet tout de même de faire une première validation de notre algorithme.

² Afin de retirer les longueurs d'onde des domaines ultra-violet et infrarouge.

La microalgue *Arthrospira platensis* a été cultivée dans le réacteur en fonctionnement continu. Différents points de fonctionnement en régime permanent (chacun correspondant à une concentration différente) ont été mesurés. Dans un premier temps, nous présenterons les bilans matière qui ont permis de calculer, à partir des mesures, la productivité volumique pour chaque point de fonctionnement. Les résultats de ces mesures seront ensuite présentés et analysés. Dans une troisième partie, nous discuterons les paramètres de la loi de couplage utilisée. Nous exposerons ensuite la méthode de calcul utilisée afin de traiter la dernière des difficultés de mise en œuvre du modèle listées à la fin du chapitre 3 : le couplage non linéaire entre transfert radiatif et vitesse de production de biomasse.

V.2.1 Bilans matière

Afin de déterminer la vitesse volumique moyenne de croissance $\langle r_X \rangle$ expérimentale dans réacteur on utilise des bilans matière. Rappelons que l'on fait l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité.

Par bilan sur la biomasse dans le réacteur, la variation de concentration est due à la somme des contributions de la production par photosynthèse et du soutirage liquide :

$$\frac{dC_X}{dt} = \langle r_X \rangle - \frac{C_X}{\tau} \quad (\text{V.16})$$

Avec τ le temps de séjour moyen dans le réacteur.

En régime permanent on a donc :

$$\langle r_X \rangle = \frac{C_X}{\tau} \quad (\text{V.17})$$

Nous obtenons ainsi une estimation de la productivité volumique.

Il est également possible d'estimer la productivité en dioxygène. Dans la phase gaz un bilan sur l'oxygène donne :

$$\frac{dn_{O_2}^{gaz}}{dt} = Gy^E - Gy^S + K_L a \mathcal{V}(C_{O_2} - C_{O_2}^*) \quad (\text{V.18})$$

Avec $n_{O_2}^{gaz}$ le nombre de moles de dioxygène gazeux total dans le réacteur, y^E et y^S les fractions molaires en dioxygène respectivement dans les courants gazeux d'entrée et de sortie du réacteur, G le débit de gaz traversant le réacteur (supposé constant entre l'entrée et la sortie), $K_L a$ le coefficient de transfert gaz-liquide, \mathcal{V} le volume de liquide dans le réacteur, et C_{O_2} et $C_{O_2}^*$

les concentrations en dioxygène dissous dans la phase liquide respectivement effective et à l'équilibre.

Le bilan sur le dioxygène dans la phase liquide donne quand à lui :

$$\frac{dn_{O_2}^{liquide}}{dt} = QC_{O_2}^E - QC_{O_2}^S + \langle r_{O_2} \rangle \mathcal{V} - K_L a \mathcal{V} (C_{O_2} - C_{O_2}^*) \quad (V.19)$$

Avec $n_{O_2}^{liquide}$ le nombre total de moles de dioxygène dissous dans le réacteur, Q le débit de liquide traversant le réacteur, $C_{O_2}^E$ et $C_{O_2}^S$ les concentrations en dioxygène dissous respectivement dans les courants d'entrée et de sortie.

En régime permanent les termes de gauche des équations V.18 et V.19 sont nuls. L'équation V.18 devient donc :

$$K_L a (C_{O_2} - C_{O_2}^*) = \frac{G}{\mathcal{V}} (y^S - y^E) \quad (V.20)$$

En ce qui concerne l'équation V.19, en plus d'être en régime permanent, les termes d'apport et de soutirage de dioxygène dissous sont considérés négligeables devant les termes de production par photosynthèse et de soutirage par transfert gaz liquide. L'équation devient :

$$\langle r_{O_2} \rangle = K_L a (C_{O_2} - C_{O_2}^*) \quad (V.21)$$

En combinant les équations V.20 et V.21 on obtient finalement :

$$\langle r_{O_2} \rangle = \frac{G}{\mathcal{V}} (y^S - y^E) \quad (V.22)$$

La différence $(y^S - y^E)$ nous est donnée directement par l'analyseur gaz, G est mesuré par un débitmètre et le volume liquide \mathcal{V} par pesée.

V.2.2 Résultats expérimentaux et choix de la loi de couplage cinétique

En utilisant la méthode détaillée à la section précédente, les productivités volumiques de différents régimes de fonctionnement ont été mesurées, pour des concentrations allant de 0,4 à 3,6 g/L. Tous les fonctionnements présentés ont été réalisés avec le même inoculum, sur une durée totale de 12 mois (voir figure 62). Le premier de ces régimes a été réalisé avec un fonctionnement en chemostat, alors que les autres ont été réalisés lors d'un fonctionnement en turbidostat (voir section II.6.1).

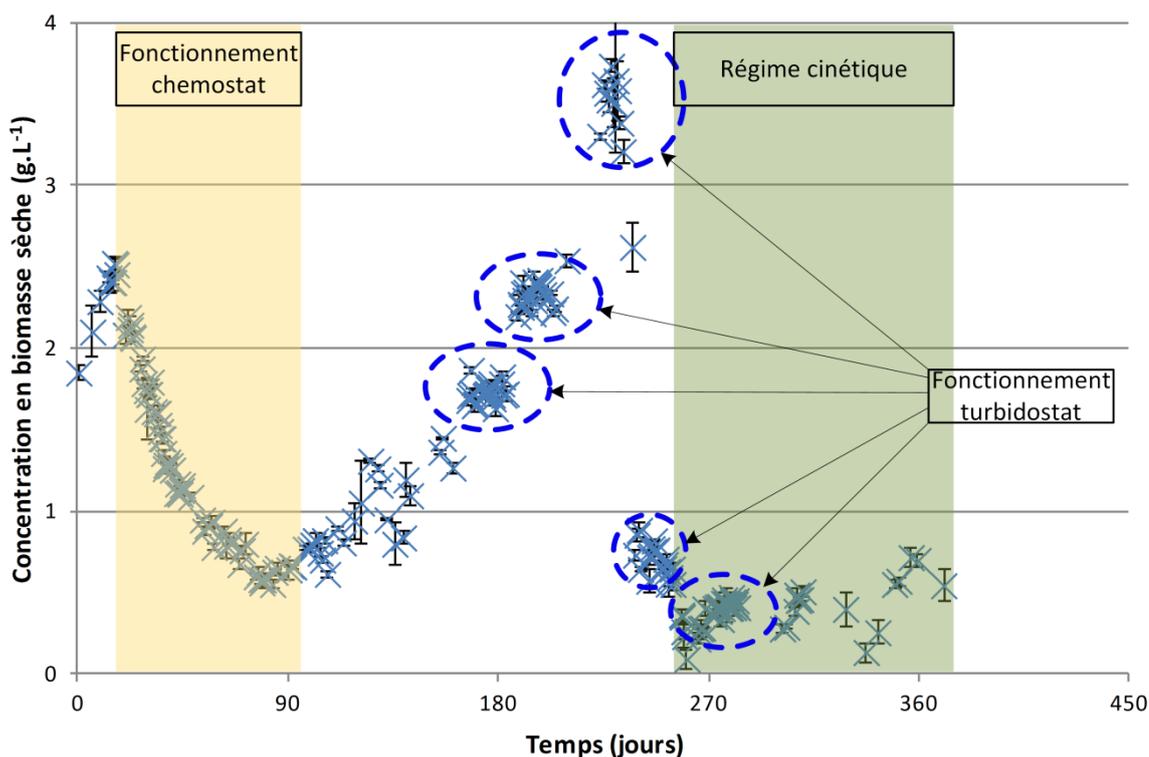


Figure 62 : Évolution temporelle de la concentration au sein du réacteur, lors de la mesure des différents régimes de fonctionnement. Le temps 0 est arbitraire, il correspond à la première mesure de concentration effectuée, l'inoculation ayant eu lieu plusieurs jours avant. Cinq régimes de fonctionnement ont été mesurés : le premier en fonctionnement dit chemostat (zone jaune) : le temps de séjour est fixé, la concentration dans le réacteur tend vers une valeur fixe. Les cinq autres régimes ont été mesurés en fonctionnement turbidostat (ellipses en pointillés bleus) : une concentration est fixée, et le temps de séjour ajusté afin de maintenir la concentration constante. La zone verte correspond à une période pendant laquelle la concentration était inférieure à $0,8 \text{ g.L}^{-1}$, le réacteur était en régime cinétique, fonctionnement pendant lequel des modifications très importantes du métabolisme, des teneurs en pigments et de la distribution de taille ont été constatées. Par exemple, pendant cette période nous avons observé des baisses de concentrations en biomasse sèche, alors que le réacteur fonctionnait en réacteur fermé. C'est également pendant cette période qu'on été mesurées les teneurs en pigments inhabituelles présentées dans le tableau 6 (en particulier les compositions 2 et 3).

Les productivités en oxygène sont présentées dans le tableau 8 et les productivités en biomasse sont présentées sur la figure 63.

Concentration expérimentale (g.L^{-1})	Productivité en dioxygène gazeux ($\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Fonctionnement utilisé
0,69	$(1,5 \pm 1,7) 10^{-4}$	turbidostat
0,78	$(2,6 \pm 1,7) 10^4$	chemostat
1,72	$(3,0 \pm 1,7) 10^4$	turbidostat
2,34	$(2,1 \pm 1,7) 10^4$	turbidostat

Tableau 8 : Productivités en dioxygène gazeux expérimentales pour les régimes où la mesure a été significative. Les productivités sont trop faibles pour pouvoir être mesurées de façon

satisfaisante, l'erreur expérimentale relative est trop grande. Cette erreur est majoritairement liée à l'incertitude de la mesure de la différence de teneur en oxygène dans le gaz entre l'entrée et la sortie. Les productivités correspondantes aux deux régimes de fonctionnement qui ne figurent pas dans le tableau (0,42 et 3,58 g.L⁻¹) sont hors précision.

Ces productivités en dioxygène ne sont pas exploitables, du fait de la trop grande incertitude expérimentale de la mesure de la différence de teneur en oxygène entre le gaz en entrée et en sortie du réacteur.

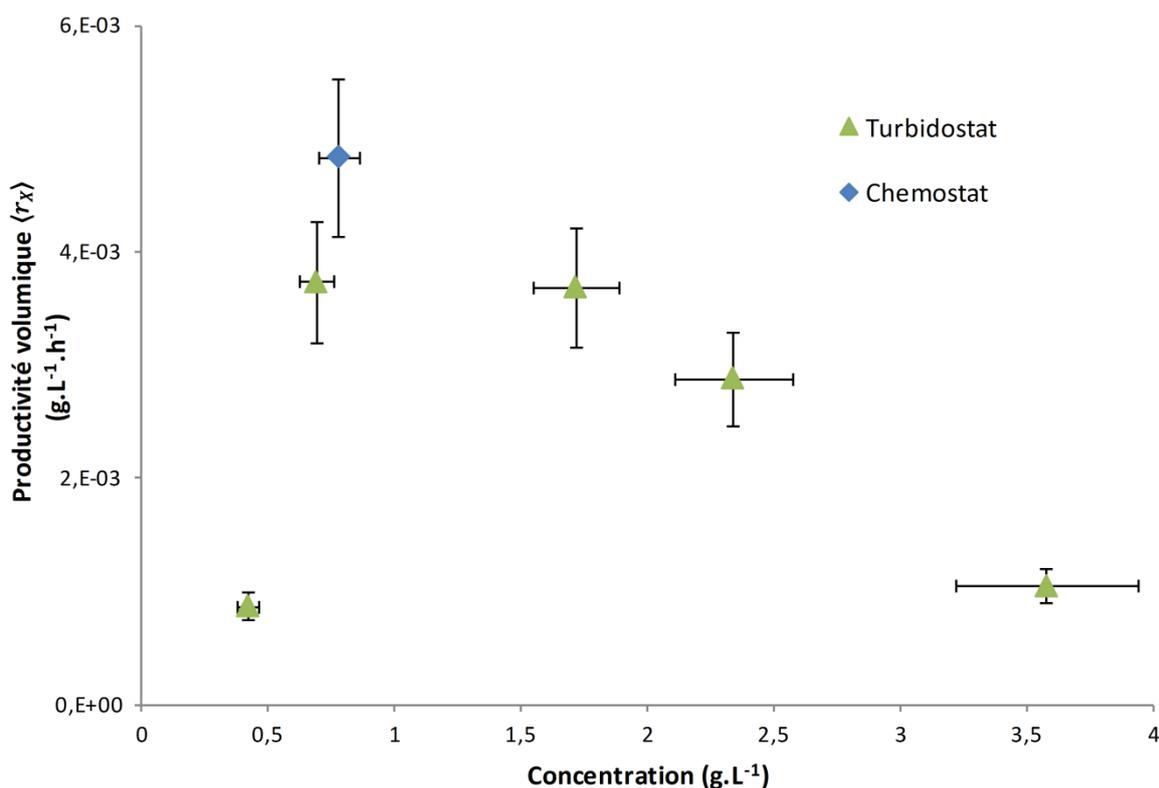


Figure 63 : Productivités expérimentales. Ces résultats ont été obtenus en fonctionnement continu, chaque point correspond à une moyenne de productivité mesurée sur 10 jours consécutifs minimum. L'adéquation entre le régime mesuré en fonctionnement chemostat et ceux mesuré en régime turbidostat est bonne. Contrairement au comportement a priori attendu pour des cyanobactéries, nous n'observons pas de croissance stricte de la productivité, mais un optimum.

Concernant les productivités volumiques en biomasse, l'adéquation entre les fonctionnements mesurés en chemostat et en turbidostat est bonne. Nous remarquons que la courbe de productivité expérimentale présente un maximum aux alentours de 1g.L⁻¹. Au-delà de cette concentration, la productivité volumique chute et tend vers zéro. La décroissance de la productivité que l'on observe au-delà du maximum ne peut être expliquée par les modèles classiques de croissance de spiruline. En effet, il est admis que les cyanobactéries, dont *Arthrospira platensis*, n'utilisent pas leurs chaînes respiratoires dans un photobioréacteur « suffisamment » éclairé (Cornet, 2007). Dans ce cas, la courbe de productivité volumique en

fonction de la concentration ne présente alors pas de maximum, elle est strictement croissante. Dans les volumes où la vitesse spécifique locale d'absorption des photons \mathcal{A}_s est inférieure à la vitesse d'absorption de compensation \mathcal{A}_{s_c} la vitesse de production de biomasse est alors nulle. La productivité volumique moyenne est donc toujours positive puisqu'en tout point du milieu la vitesse de production de biomasse est positive ou nulle. Une loi de vitesse de production de biomasse utilisée pour modéliser ce comportement est :

$$r_X = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathcal{A}_s < \mathcal{A}_{s_c} \\ C_X \phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} & \text{si } \mathcal{A}_s \geq \mathcal{A}_{s_c} \end{cases} \quad (\text{V.23})$$

La vitesse locale de production de biomasse est égale au terme de photosynthèse présenté au chapitre 1 si la vitesse d'absorption des photons est suffisante, et elle est nulle sinon¹. Ce modèle sans respiration a été éprouvé et validé sur de nombreuses géométries de réacteurs pour des densités de flux supérieures à celle mesurée dans le réacteur DiCoFluV.

En modélisant la croissance des microalgues avec une telle loi de couplage, nous ne pouvons pas expliquer la chute de la productivité volumique observée dans le cas de notre réacteur au-delà d'une concentration en biomasse de 1g.L^{-1} . En revanche, ce type de décroissance est observé pour des microorganismes eucaryotes, qui respirent non seulement à l'obscurité mais également à la lumière. Dans les zones sombres (d'autant plus importantes que la concentration est grande, à flux fixé), du fait de la respiration, la vitesse de production de biomasse devient alors négative. Lorsque la concentration augmente, les zones sombres représentent une part croissante du volume réactionnel, ce qui explique cette décroissance de la productivité.

Dans le réacteur DiCoFluV nous avons testé des conditions de culture peu courantes (faibles flux et milieu confiné notamment) qui, au vu de l'allure de la courbe de productivité, sortent du domaine de validité du modèle sans respiration dont la loi de couplage est donnée par l'équation V.23. Nous avons donc modélisé la croissance d'*Arthrospira platensis* dans le réacteur DiCoFluV avec une loi de vitesse qui inclut de la respiration, comme pour les microorganismes eucaryotes. La loi de vitesse locale utilisée est celle donnée par Takache et. al (2012) puis reformulée en fonction de \mathcal{A}_s par Dauchet (2012) présentée au chapitre 1 :

$$r_X = C_X \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} \left(\phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_s}{K + \mathcal{A}_s} - J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s} \frac{1}{\nu_{NADH_2-O_2}} \right) \quad (\text{V.24})$$

¹ Cette loi de vitesse est donc discontinue.

En utilisant ce modèle de croissance, nous observons bien un maximum de productivité, puis une décroissance. Avant l'optimum se trouve une plage de concentrations dans laquelle le régime de fonctionnement est dit « cinétique » (Cornet, 2007; Pruvost and Cornet, 2012). Ce type de régime est identifié comme difficile à maintenir d'après l'expérience acquise au laboratoire GEPEA. Dans notre cas, cela s'est traduit par des chutes rapides de concentration en biomasse sèche malgré un temps de séjour très long, voir en fonctionnement de réacteur fermé, et par des variations importantes des teneurs en pigments. À partir de la concentration optimale, et lorsque la concentration augmente, des volumes au sein desquels la production de biomasse était positive deviennent des volumes où la respiration est prépondérante devant la photosynthèse, donc où r_x devient négative. Dans cette plage de concentration, le réacteur fonctionne en limitation physique, il est plus facile à maintenir en régime permanent.

Il semble évident qu'un champ de faibles valeurs de \mathcal{A}_s soit à l'origine de l'apparition de la respiration à la lumière chez les cyanobactéries. La faible densité de flux identifiée par actinométrie dans le chapitre 4 ($23,6 \pm 2 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ne permet pas à l'inhibition de la respiration de se mettre en place. L'autre facteur peu courant dans les études sur les cyanobactéries est la géométrie du réacteur, en particulier les faibles épaisseurs de culture ainsi que le confinement de la culture. Ces deux paramètres : faible flux (ou faible $\langle \mathcal{A}_s \rangle$) et milieu de culture confiné, sont les deux principaux facteurs suspectés d'être à l'origine de l'apparition de respiration. Au chapitre 2, nous avons également mis en évidence un changement de métabolisme concernant la production de polysaccharide de structure inhabituelle pour *Arthrospira platensis* à faible densité de flux. Il est probable que les faibles densités de flux et/ou le confinement du milieu de culture soient également à l'origine de cette observation, en revanche nous ne disposons pas actuellement de modèle qui permette de prédire une production de polysaccharides¹.

V.2.3 Analyse de la respiration à la lumière chez *Arthrospira platensis* et de son inhibition

Dans la section précédente nous avons justifié l'utilisation d'une loi de couplage qui inclut de la respiration (équation V.24), qui permet d'expliquer qualitativement la présence d'un optimum de productivité dans les résultats expérimentaux. Il reste néanmoins à déterminer les paramètres de cette loi de couplage qui permettent d'expliquer quantitativement les productivités mesurées.

¹ De sérieuses pistes de réflexion ont été données par Cornet (2007)

En fonction des différents paramètres de la loi de couplage que nous choisissons, la concentration qui correspond au maximum de productivité et la productivité maximale diminuent (voir figure 64). L'optimum devient également plus net, ce qui se traduit expérimentalement par une conduite du photobioréacteur plus difficile. En effet le comportement du réacteur devient plus instable.

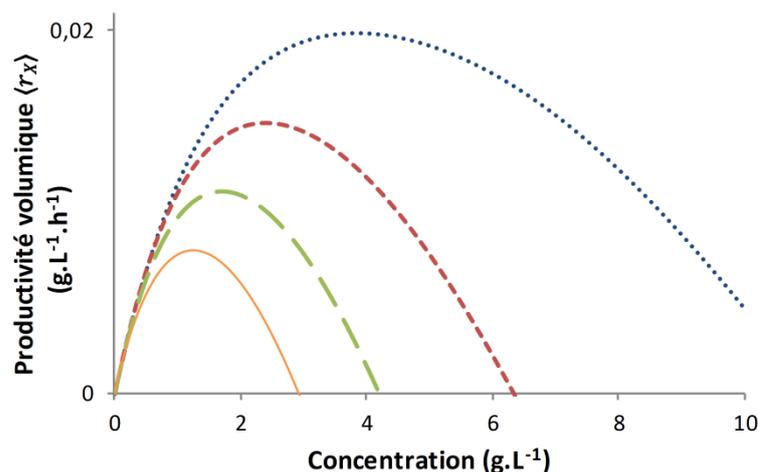


Figure 64 : Illustration du déplacement de l'optimum de productivité en fonction des paramètres de la loi de couplage. Plus les phénomènes de respiration sont importants, plus l'optimum se déplace vers les faibles productivités, plus la concentration optimale diminue et plus l'optimum de concentration est « étroit », le photobioréacteur est alors plus instable et plus difficile à maintenir à la concentration optimale. Ces courbes de productivités ont été obtenues en modélisant une lame infinie d'épaisseur 7 mm éclairée des deux côtés (voir annexe 4), dans laquelle la suspension de microalgues a été traitée comme un milieu purement absorbant. Les différentes lois de couplages ont été obtenues en faisant varier les paramètres ϕ , K_r et J_{NADH_2} .

Parmi les paramètres de la loi de couplage (voir équation V.24), certains seront considérés ici comme invariables (voir tableau 9) car obtenus de façon prédictive (Cornet, 2007; Dauchet et al., 2016) et leur valeur ont été éprouvées dans de multiples situations.

Paramètre	Symbole	Valeur
Masse molaire de la biomasse (kg.mol^{-1})	M_X	0,024
Coefficient stœchiométrique de conversion de l'oxygène en biomasse (-)	ν_{O_2-X}	1,41
Coefficient stœchiométrique de cofacteur en oxygène (-)	$\nu_{NADH_2-O_2}$	2
Rendement photochimique primaire maximal (-)	ρ_{MAX}	0,8

Tableau 9 : Paramètres de la loi de couplage dont les valeurs ne seront pas discutées dans ces travaux.

Discutons maintenant les paramètres restants : ϕ et K dans le terme de photosynthèse, J_{NADH_2} et K_r dans le terme de respiration. En ce qui concerne le terme de photosynthèse, c'est un

modèle largement validé dans le cas d'*Arthrospira platensis*, nous disposons donc de valeurs robustes des paramètres ϕ et K (Cornet and Dussap, 2009; Cornet, 2007) que nous validerons à la section V.2.3.2. Concernant le terme de respiration, c'est un raffinement du modèle plus récent, et initialement développé pour des microorganismes eucaryotes. Si des valeurs des paramètres J_{NADH_2} et K_r ont été validées pour d'autres microorganismes (*Chlamydomonas reinhardtii* notamment (Pruvost et al., 2015a, 2015b)), elles sont moins éprouvées et surtout dépendantes du microorganisme. Nous proposons une mesure de ces paramètres dans le cas d'*Arthrospira platensis*, microorganisme pour lequel il s'agit, à notre connaissance, de la première fois qu'une loi de couplage de ce type est appliquée.

V.2.3.1 Détermination de la vitesse spécifique de consommation de cofacteurs par respiration J_{NADH_2}

La constante J_{NADH_2} est la vitesse à laquelle les microalgues consomment les cofacteurs par respiration, c'est un paramètre important de la loi de couplage.

Nous avons déjà évoqué la différence de métabolisme entre la respiration qui a lieu en présence de lumière et la respiration qui a lieu lors de longues périodes d'obscurité (la nuit notamment) (voir section I.4.2). La première est habituellement (dans des photobioréacteurs suffisamment éclairés) négligeable pour les cyanobactéries, mais elle est, dans ces travaux, incluse dans le modèle afin d'expliquer la présence d'un maximum de productivité. C'est ce type de respiration qui nous intéresse ici. La seconde permet, toujours chez les cyanobactéries, d'alimenter uniquement les métabolismes de maintenance. Nous disposons d'une valeur mesurée de J_{NADH_2} correspondante à cette respiration de maintenance : Cornet (1992) a donné une valeur de $4 \cdot 10^{-5}$ mol.kg⁻¹.s⁻¹ (valeur obtenue avec le même dispositif expérimental utilisé ici, voir ci-dessous). Cette respiration ne se met, à priori, pas en place dans notre réacteur, puisque, malgré la faible densité de flux incidente, les microalgues sont très régulièrement exposées au rayonnement. Les vitesses de réaction de ces deux types de respiration sont certainement très différentes, correspondant à deux valeurs différentes de J_{NADH_2} .

Nous avons mesuré la vitesse de consommation de dioxygène dissous (r_{O_2}) dans une suspension de microalgues maintenue à l'obscurité. Cette vitesse est déterminée expérimentalement grâce à une électrode de Clarks (Hansatech Instruments, boîtier Oxygraph, électrode S1 et chambre DW2/2) qui permet le suivi de la concentration en dioxygène dissous dans un petit volume de culture. La température de la chambre est régulée par une double enveloppe. Les mesures ont été effectuées à 25°C et à 36°C. Pour passer de $\langle r_{O_2} \rangle$ à J_{NADH_2} on utilise l'équation I.18 :

$$r_{O_2} = C_X \left(\phi \rho_{MAX} \frac{K \mathcal{A}_S}{K + \mathcal{A}_S} - J_{NADH_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_S} \frac{1}{v_{NADH_2-O_2}} \right) \quad (I.18)$$

dans laquelle \mathcal{A}_S est égal à zéro (car la cellule est maintenue à l'obscurité). La cellule mesure le courant induit par une différence de potentiel de 700 mV entre deux électrodes, ce courant est proportionnel à la concentration en dioxygène dissous. Des réactions d'oxydoréduction ont lieu aux électrodes, dont l'une consomme de l'oxygène. Cette consommation est confondue avec la consommation par respiration des microalgues. Il convient donc de réaliser une mesure de cette consommation par oxydoréduction en introduisant dans la cellule du milieu de culture sans microalgues. Nous avons ainsi mesuré une consommation inférieure à 10^{-2} nanomoles d' $O_2 \cdot mL^{-1} \cdot s^{-1}$ en l'absence de microalgues. La concentration en microalgues dans la cellule doit donc être suffisamment importante pour que les vitesses de consommation de dioxygène par les microalgues soient supérieures d'un facteur 10 à la consommation par la cellule, soit 10^{-1} nanomoles d' $O_2 \cdot mL^{-1} \cdot s^{-1}$.

Température	Valeur de J_{NADH_2} identifiée
25°C	$(2,8 \pm 0,9) 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
36°C	$(3,9 \pm 1,4) 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau 10 : Valeurs de J_{NADH_2} identifiées à 25°C et 36°C.

Les valeurs obtenues (voir tableau 10) sont bien supérieures (d'un facteur 10 environ) aux valeurs précédemment obtenues par Cornet (1992) pour des mesures de la respiration à l'obscurité prolongée, de la respiration de maintenance. Une telle différence laisse penser que nous avons bien réussi à mesurer une respiration différente de celle de maintenance. Cependant les valeurs mesurées ont été obtenues à l'obscurité totale, il convient donc de rester prudent sur les valeurs obtenues. En effet nous cherchons idéalement à déterminer la valeur de J_{NADH_2} pour des microalgues qui sont placées dans des conditions d'éclairage proches de celles du réacteur. Il n'existe pas, à notre connaissance, de dispositif expérimental qui permette de mesurer quantitativement, dans des conditions d'éclairement données, la vitesse de consommation de dioxygène par respiration, car sous éclairage la production de dioxygène par photosynthèse vient perturber la mesure. Lors des mesures nous avons fait en sorte de réduire au maximum de temps écoulé entre le prélèvement de l'échantillon et son introduction dans la cellule de mesure, afin de minimiser les perturbations du métabolisme. De plus nous avons effectué des mesures de vitesse de consommation de dioxygène sur des temps longs afin de détecter un éventuel changement de vitesse, qui aurait pu traduire un changement de métabolisme, la transition d'une respiration à la lumière à une respiration de maintenance. Enfin nous avons

procédé à des mesures après avoir à nouveau éclairé l'échantillon, dans la cellule¹. Ces contrôles n'ont pas permis de mettre en évidence de changement de vitesse de consommation de dioxygène hors de l'incertitude (importante) de mesure.

Nous retiendrons la valeur de J_{NADH_2} à 36°C (température du réacteur) donnée dans le tableau 10 (arrondie à 4.10^{-4} mol.kg⁻¹.s⁻¹, vu la précision), afin de rendre compte de la respiration en présence de lumière.

V.2.3.2 Mesures du rapport des vitesses de production d'oxygène par photosynthèse et par respiration

La respiration en présence de lumière chez les cyanobactéries telles qu'*Arthrospira platensis* est habituellement négligeable. La présence d'un maximum de productivité sur la figure 63 semble pourtant être une preuve de la présence de respiration chez *Arthrospira platensis*. En reprenant des données expérimentales de Cornet (1992), dont nous proposerons une nouvelle analyse, nous apporterons une deuxième mesure qui montre la présence de respiration chez *Arthrospira platensis* pour des faibles densités de flux.

Au moyen d'une électrode de type Haxo et Blinks il est possible de mesurer avec une sensibilité remarquable (jusqu'à 10^{-16} mole par seconde) la production d'oxygène associée à un éclairage modulé à des fréquences allant jusqu'à 500Hz (Joliot, 1966). En distinguant dans le signal de réponse la composante continue (due à la respiration) de la composante modulée (due à la photosynthèse, qui contrairement à la respiration est capable de réagir à haute fréquence) il est possible de distinguer les vitesses de production de dioxygène par respiration et par photosynthèse. Cette mesure est effectuée pour différents flux lumineux allant de 0 à 300 W.m⁻² (soit de 0 à 1380 μmol.m⁻¹.s⁻¹ en lumière blanche). Dans la cellule, seule une très petite quantité de microalgues sédimentées sur une très faible épaisseur est utilisée, on considère donc que l'on travaille à l'échelle d'une cellule. Le champ de \mathcal{A}_s est considéré homogène et égal à :

$$\mathcal{A}_s = q_0 E_a \quad (V.25)$$

Les vitesses de production de dioxygène sont ainsi connues pour différentes valeurs de \mathcal{A}_s . Cette expérience permet donc, à l'échelle de la cellule, de mesurer la dépendance entre \mathcal{A}_s et r_{O_2} , c'est-à-dire la loi de couplage cinétique donnée par l'équation I.18.

¹ Pour ce type de mesure, l'échantillon est introduit dans la cellule et maintenu à l'obscurité jusqu'à quasi épuisement du dioxygène dissous. Dans un deuxième temps la cellule est éclairée jusqu'à ce que, par photosynthèse, la quantité d'oxygène dissous remonte jusqu'à au moins 50% de sa valeur initiale. Lors d'une troisième phase, la cellule est replongée dans l'obscurité et la vitesse de consommation instantanée du dioxygène dissous à nouveau mesurée.

La valeur de E_a utilisée est la moyenne des valeurs de E_a mesurée en diffusion simple (voir V.1.3.6) soit $340 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$. Cette valeur peut être discutée, puisque les sections efficaces d'absorption n'ont pas été mesurées au moment de l'expérience. En revanche, cette valeur a été mesurée avec des microalgues dont les teneurs en pigments (composition 4 du tableau 6) sont proches des valeurs observées dans une culture hors du régime cinétique, donc avec des teneurs dites « normales ».

Cette électrode ne pouvant pas être étalonnée, nous ne pouvons pas obtenir de valeur absolue, mais uniquement le rapport des vitesses (on obtient en fait distinctement les deux vitesses en unité arbitraire). En revanche, nous avons mesuré la vitesse de production (négative) de dioxygène par respiration à flux nul grâce à une électrode de Clark (au paragraphe précédent). Nous connaissons donc d'une part la vitesse absolue de consommation de dioxygène à l'obscurité, et d'autre part la réponse, en unité arbitraire, de l'électrode de Haxo et Blinks. Nous proposons donc de convertir les mesures relatives en mesures absolues en utilisant les mesures à flux nul réalisées avec chacune des deux électrodes. Il est donc possible d'obtenir d'une part la production nette de dioxygène en fonction de \mathcal{A}_s (voir figure 65), et d'autre part la variation des vitesses de production de dioxygène par respiration et par photosynthèse en fonction de \mathcal{A}_s distinctement (voir figure 66). Cette expérience a été menée à température ambiante (25°C , il n'est pas possible de réguler la température de la cellule utilisée), les résultats ont été corrigés de la température à partir des données de Cornet (1992) quantifiant l'effet de la température sur la respiration et sur la photosynthèse d'*Arthrospira platensis*.

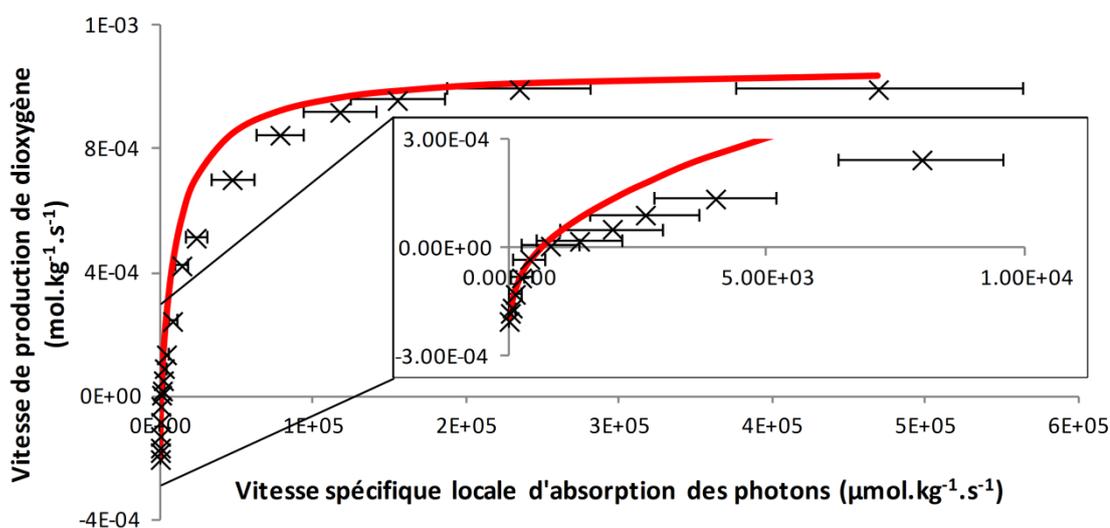


Figure 65 : Évolution de la vitesse de production nette de dioxygène par photosynthèse et par respiration en fonction de \mathcal{A}_s . Les points expérimentaux (croix noires) sont comparés au modèle prédictif d'*Arthrospira platensis* couplé à la valeur de J_{NADH_2} obtenue à l'électrode de Clarks (trait continu rouge, voir paramètres utilisés dans le tableau 11).

Ces mesures montrent la présence de consommation de dioxygène, donc de respiration pour des cellules d'*Arthrospira platensis* éclairées par de faibles densités de flux (voir figures 65 et 66). Elles montrent également que les métabolismes associés à la photosynthèse d'une part et à la respiration d'autre part n'ont pas les mêmes constantes de temps de réponse. En effet, selon Cornet (1992) et Joliot (1966) la respiration n'est plus mesurée pour un flux lumineux modulée au delà de 25 à 50 Hz, alors que la photosynthèse répond encore à 500 Hz.

Concernant la photosynthèse, cette expérience permet de confirmer les valeurs prédictives de $\phi = 1,13.10^{-7} \text{ mol}_{O_2} \cdot \mu\text{mol}_{h\nu}$ et de $K = 1.17.10^4 \mu\text{mol}_{h\nu} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ qui ont toujours été utilisées pour le terme de photosynthèse de la loi de couplage d'*Arthrospira platensis* (Dauchet et al., 2016). L'utilisation d'une loi de couplage exprimée en fonction de \mathcal{A}_s et non en fonction de l'irradiance G est récente (Dauchet, 2012; Dauchet et al., 2016; Souliès et al., 2016), cependant nous disposons de nombreux travaux qui donnent une valeur de K proche de la valeur présentée ici (à la conversion d'unité près).

Les mesures montrent bien la saturation de la photosynthèse lorsque \mathcal{A}_s augmente (ce qui est modélisé par le facteur $\frac{K}{K+\mathcal{A}_s}$ présent dans le terme de photosynthèse).

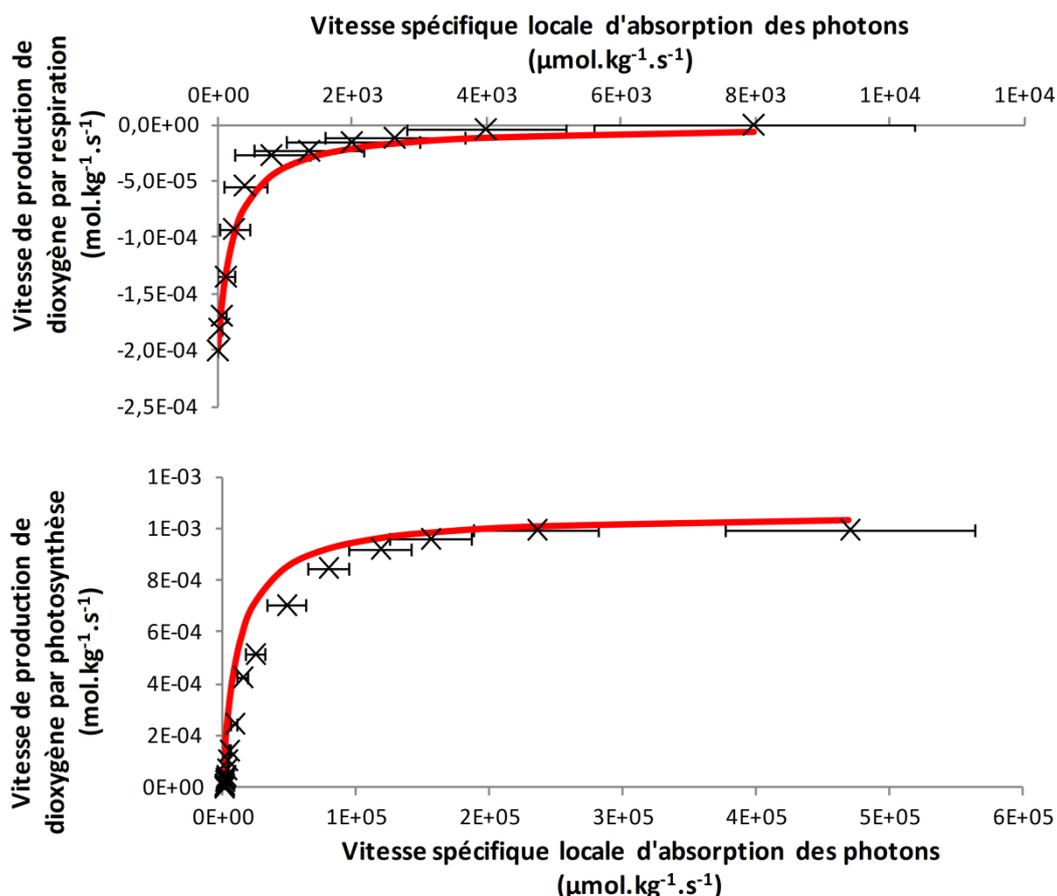


Figure 66 : Évolution des vitesses spécifiques de production d'oxygène par respiration pour les valeurs de \mathcal{A}_s faibles (graphique du haut) et par photosynthèse (graphique du bas) en fonction de \mathcal{A}_s mesurées (croix noires) et modélisées (traits continus rouges, voir paramètres utilisés dans le tableau 11). Pour des valeurs de \mathcal{A}_s faibles (allant jusqu'à environ $6000 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$) une consommation de dioxygène due à la respiration est observée, pour des valeurs de \mathcal{A}_s supérieures, la respiration est totalement inhibée, si bien qu'elle peut être négligée. Lorsque \mathcal{A}_s est grand (graphique du bas), un phénomène de saturation des antennes photosynthétiques est observé, il conduit à un plafonnement de la production de dioxygène par photosynthèse.

Concernant la respiration, cette expérience montre non seulement la présence de respiration chez *Arthrospira platensis* pour les faibles densités de flux, mais également l'inhibition totale de la respiration pour des valeurs de \mathcal{A}_s supérieures à $6000 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La vitesse de respiration diminue jusqu'à 0, lorsque \mathcal{A}_s augmente (ce qui est pris en compte dans notre modèle par la présence du facteur $\frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s}$ présent dans le terme de respiration, voir loi de couplage : équation V.24).

Paramètre	Symbole	Valeur
Vitesse de consommation de cofacteur par respiration locale en l'absence de rayonnement ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	J_{NADH_2}	4.10^{-4}
Constante de saturation de l'inhibition de la respiration par la lumière ($\mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	K_r	$2,29.10^2$

Vitesse spécifique locale d'absorption des photons au point de compensation ($\mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	\mathcal{A}_{s_c}	626
Constante de saturation des antennes photosynthétiques ($\mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	K	$1,17.10^4$
Rendement quantique stœchiométrique molaire ($\text{mol}_{\text{O}_2}.\mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}$)	ϕ	$1,13.10^{-7}$

Tableau 11 : Valeurs des paramètres de la loi de couplage utilisées pour obtenir les courbes de modèle des figures 65 et 66.

Le point de compensation peut être fixé par K_r , ou par \mathcal{A}_{s_c} , qui est la valeur de la vitesse locale d'absorption des photons pour laquelle la vitesse de production de biomasse locale est nulle. Raisonner avec \mathcal{A}_{s_c} permet de conserver plus de sens physique, mais nécessite de déduire K_r , qui est utilisé dans la loi de couplage, grâce à la relation suivante¹ :

$$K_r = \frac{\mathcal{A}_{s_c}}{\frac{J_{NADH_2}}{\rho_{MAX} \phi v_{NADH_2-O_2}} \left(\frac{1}{\mathcal{A}_{s_c}} + \frac{1}{K} \right) - 1} \quad (\text{V.26})$$

Fixer K_r ou \mathcal{A}_{s_c} est strictement équivalent, puisqu'on peut déduire un paramètre de l'autre et inversement.

Le point de compensation est bien défini à l'échelle de la cellule par la communauté des biologistes : c'est la valeur de \mathcal{A}_s pour laquelle r_{O_2} (ou r_X) est égal à 0. En revanche, en génie des procédés, le raisonnement se fait plutôt à l'échelle de l'élément de volume qui contient déjà un grand nombre de cellules (milieu continu). Il est difficile de traduire la définition du point de compensation établie à l'échelle de la cellule, à l'échelle du photobioréacteur, en intégrant la circulation des cellules dans un champ de \mathcal{A}_s très variable. Le point de compensation reste une grandeur à mieux comprendre à l'échelle du procédé.

La valeur de K_r donnée dans le tableau 11 est discutable, car la mauvaise précision expérimentale sur les flux² combinée au fait que la vitesse de respiration est extrêmement sensible à K_r en font un paramètre difficile à identifier de façon satisfaisante sur ces données.

¹ La relation inverse, qui permet de passer de K_r à \mathcal{A}_{s_c} nécessite de résoudre une équation du second degré dont le discriminant est : $\Delta = \left(\frac{\alpha - \beta}{K} \right)^2 + \frac{4\alpha\beta}{K_r}$, avec α et β tel que définis à l'équation V.30. \mathcal{A}_{s_c} est alors la plus grande des deux racines (dans tous les cas explorés, la plus petite racine était négative, donc dénuée de sens physique) :

$$\mathcal{A}_{s_c} = \frac{\frac{\beta - \alpha}{K} + \sqrt{\Delta}}{2 \frac{\alpha}{K_r}}$$

² En pratique la variation du flux (et donc de \mathcal{A}_s) dans la cellule de Haxo et Blinks a été réalisée en ajoutant un nombre croissant de filtres optiques devant la source éclairante. Les incertitudes sur la transmittance de chaque filtre s'ajoutent, si bien que plus la valeur de \mathcal{A}_s est faible, plus l'incertitude relative est grande.

Ces deux mesures (avec les électrodes de Clarks et de Haxo et Blinks) nous ont permis de valider les valeurs des paramètres K et ϕ admises pour *Arthrospira platensis* dans la littérature. Elles nous ont également permis d'estimer J_{NADH_2} ainsi qu'une valeur de K_r (ou \mathcal{A}_{sc}) qui reste à valider. Nous avons montré l'intérêt de la cellule de Haxo et Blinks, qui permet de réaliser des mesures à l'échelle du microorganisme tout à fait pertinentes pour l'étude des lois de couplage.

Nous disposons désormais de valeurs pour chaque paramètre de la loi de couplage envisagée. Nous allons désormais discuter comment intégrer cette loi de couplage sur l'ensemble du volume réactionnel.

V.2.4 Calcul de la productivité en géométrie complexe par Monte Carlo

Dans cette partie il s'agit de calculer $\langle r_X \rangle$, la vitesse volumique moyenne de production de biomasse sur le volume réactionnel. Pour assurer une progression, nous avons divisé en deux sous parties le détail des calculs : dans un premier temps nous donnerons un algorithme qui permet de déterminer $\langle \mathcal{A}_s \rangle$, la vitesse spécifique d'absorption des photons moyenne sur le volume réactionnel. Cet algorithme permet de résoudre l'équation de transfert radiatif en considérant les phénomènes de réflexion et de diffusion multiples. Dans un deuxième temps nous expliciterons la méthode développée par Dauchet (2012) qui permet de passer d'un algorithme permettant de calculer $\langle \mathcal{A}_s \rangle$ à un algorithme qui permet d'évaluer $\langle r_X \rangle$. Dans la troisième partie, nous détaillerons les calculs qui permettent de tenir compte de la fraction volumique sombre du réacteur, et enfin dans la dernière partie nous proposerons un raffinement du modèle qui permet de tenir compte de l'hétérogénéité du flux à la surface des fibres (le constat de cette hétérogénéité a déjà été évoqué à la section II.1.2.2).

V.2.4.1 Calcul de $\langle \mathcal{A}_s \rangle$

À la section V.1.2.2 nous avons illustré comment implémenter la diffusion multiple dans un algorithme de Monte Carlo. La procédure d'échantillonnage des chemins optiques que nous avons utilisée était alors une procédure « directe » (depuis les sources vers le volume). Nous avons évoqué au chapitre 3 la possibilité d'effectuer l'échantillonnage des chemins optiques en « inverse ». Reprenons donc la procédure d'échantillonnage des chemins optiques 4 « inverse » utilisée au chapitre 3 en y ajoutant les réflexions aux parois (vues au chapitre 4) et la diffusion multiple (vue à la section V.1.2.2). Nous obtenons alors la procédure d'échantillonnage suivante :

Procédure d'échantillonnage des chemins optiques 3 : échantillonnage inverse avec absorption, diffusion et réflexion

- (1) Depuis une position donnée d'émission \vec{x}_1 du volume réactionnel, une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est échantillonnée selon la densité de probabilité isotrope
- (2) EDStar nous donne le point d'intersection avec la surface la plus proche, la distance $l_{surface,0}$ et la réflectivité de la surface ρ_S .
- (3) Une longueur d'extinction l_1 est échantillonnée sur la fonction de densité de probabilité donnée par l'équation V.10
 - a. Si la longueur d'extinction l_1 est supérieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon interagit avec la surface au point $x_1 + l_{surface,1}\vec{\omega}_1$: un nombre aléatoire r_1 est tiré uniformément entre 0 et 1
 - i. Si $r_1 < \rho^S$: le photon est **réfléchi**, une direction de réflexion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée sur la densité de probabilité lambertienne et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.
 - ii. Si $r_1 > \rho^S$: le photon est **absorbé par la paroi**, l'échantillonnage du chemin optique s'arrête.
 - b. Si la longueur d'extinction $l_{ext,1}$ est inférieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon interagit avec le milieu : un nombre aléatoire r_1 est tiré uniformément entre 0 et 1
 - i. Si $r_1 < \frac{k_d}{k_{ext}}$ le photon est **diffusé** au point $x_1 + l_1\vec{\omega}_1$, une direction de diffusion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée suivant la fonction de phase et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.
 - ii. Si $r_1 > \frac{k_d}{k_{ext}}$ le photon est **absorbé dans le volume**, l'échantillonnage du chemin optique s'arrête.

Nous avons évoqué (voir section III.3.1) les difficultés que pose l'échantillonnage inverse des chemins concernant le calcul du poids. Lorsque l'on rajoute de la réflexion aux parois, comme nous venons de le faire, il faut ajouter un facteur $\frac{1}{1-\rho^S}$ au poids, avec ρ^S la réflectivité de la surface éclairante. Cette modification du poids s'explique par une analyse de la formulation intégrale non détaillé ici (Dauchet et al., 2013). Le poids d'un chemin optique devient :

$$w_{\gamma_i} = \frac{4 q_0 k_a}{1 - \rho^S} \quad (\text{V.27})$$

Dans un premier temps nous présentons un algorithme qui calcule la vitesse volumique moyenne d'absorption des photons $\langle \mathcal{A}_s \rangle$ dans un milieu absorbant et diffusant.

Algorithme 8 : Calcul de $\langle \mathcal{A}_s \rangle$ « inverse »

- (1) Une longueur d'onde λ_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité du spectre des lampes (voir annexe 1). k_a , k_d et donc k_{ext} sont alors connus.
- (2) Une position \vec{x}_1 est échantillonnée de manière uniforme dans le volume réactionnel.
- (3) Un chemin optique est échantillonné selon la procédure d'échantillonnage des chemins optiques 3. Le poids de la réalisation dépend de la position d'absorption du photon :
 - a. Si le photon est **absorbé dans le volume**, le chemin optique part du volume et finit dans le volume, il n'existe pas physiquement, son poids est égal à 0.
 - b. Si le photon est **absorbé par une surface**, son poids dépend du type de surface :
 - i. Si la surface est non éclairante, le chemin optique échantillonné n'existe pas physiquement, son poids est égal à 0.
 - ii. Si la surface est éclairante, le poids du chemin optique est calculé grâce à l'équation V.27.
- (4) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant l'indice 0 d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations.

Cet algorithme peut poser des problèmes de temps de calcul en cas de forte épaisseur optique : il est amené à tirer des chemins avec potentiellement beaucoup de diffusions sans obtenir d'information, car les chemins finissent souvent dans le volume réactionnel (leur poids est alors égal à zéro). Or le temps de calcul prédominant correspond justement à la génération aléatoire de chemins optiques, et ce temps augmente avec le nombre moyen de diffusions puisqu'à chaque diffusion un nouveau calcul d'intersection est nécessaire. Pour rendre cet algorithme plus efficace, on peut considérer uniquement la diffusion lors de l'échantillonnage des chemins optiques jusqu'à l'absorption du photon par une surface éclairante, l'absorption est alors reportée dans le poids de chaque réalisation. Tous les chemins optiques échantillonnés terminent ainsi par l'absorption du photon sur une surface. Ce qui a pour effet d'améliorer la convergence de l'algorithme.

Procédure d'échantillonnage des chemins optiques 4 : échantillonnage « inverse » avec diffusion et réflexion, sans absorption

- (1) Depuis une position donnée d'émission \vec{x}_1 du volume réactionnel, une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est tirée aléatoirement selon la densité de probabilité isotrope.
- (2) EDStar nous donne le point d'intersection avec la surface la plus proche, la distance $l_{surface,1}$ et la réflectivité de la surface ρ^s .
- (3) Une longueur de **diffusion** l_1 est échantillonnée sur la fonction de densité de probabilité donnée par l'équation V.6
 - a. Si la longueur de diffusion l_1 est supérieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon interagit avec la surface au point $x_1 + l_{surface,1}\vec{\omega}_1$. $l_{surface,1}$ est ajouté à la longueur totale du chemin optique l_{TOT} . Un nombre aléatoire r_1 est tiré entre 0 et 1.
 - i. Si $r_1 < \rho^s$: le photon est **réfléchi**, une direction de réflexion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée sur la fonction de densité de probabilité isotrope et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.
 - ii. Si $r_1 > \rho^s$: le photon est **absorbé par la paroi**, l'échantillonnage du chemin optique s'arrête.
 - b. Si la longueur de diffusion l_1 est inférieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon est **diffusé** au point $x_1 + l_1\vec{\omega}_1$. l_1 est ajouté à la longueur totale du chemin optique l_{TOT} . Une direction de diffusion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée suivant la fonction de phase et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.

On ne tient plus compte de l'absorption lors de l'échantillonnage des chemins optiques. L'absorption est directement prise en compte dans le poids qui est multiplié par $\exp(-k_a l_{TOT,\gamma_i})$. Ce facteur est la fraction de photons transmis (non absorbés) sur la longueur totale du chemin échantillonné. Le poids vaut donc :

$$w_{\gamma_i} = \frac{4 q_0 k_a}{1 - \rho^s} \exp(-k_a l_{TOT,\gamma_i}) \quad (V.28)$$

avec l_{TOT,γ_i} la longueur totale du chemin γ_i . Ainsi les chemins très longs, donc peu probables, voient leur poids diminué. Cela permet de n'attribuer aucun poids égal à zéro, y compris pour des milieux très absorbants et/ou très diffusants. Ainsi, l'écart type des poids (c'est-à-dire l'incertitude numérique pour un nb de réalisations donné) est en général réduit.

Algorithme 9 : Calcul de $\langle \mathcal{A}_s \rangle$ « inverse » avec absorption dans le poids

- (1) Une longueur d'onde λ_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité du spectre des lampes (voir annexe 1). k_a , k_d et donc k_{ext} sont alors connus.
- (2) Une position \vec{x}_0 est échantillonnée uniformément dans le volume réactionnel.
- (3) Un chemin optique est échantillonné selon la procédure d'échantillonnage des chemins optiques 4. Le poids de la réalisation dépend de la position d'absorption du photon :
 - a. Si la surface est non éclairante, le chemin optique échantillonné n'existe pas physiquement, son poids est égal à 0.
 - b. Si la surface est éclairante, le poids du chemin optique est calculé grâce à l'équation V.28.
- (4) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant les indices 0 d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations.

V.2.4.2 Calcul de $\langle r_X \rangle$ et $\langle r_{O_2} \rangle$

Nous avons vu aux chapitres 1 et 3 que pour passer du champ de \mathcal{A}_s à la productivité volumique r_X il faut utiliser une loi de couplage cinétique. Ce passage constitue la dernière des difficultés pointées dans le tableau 3 à la fin du chapitre 3 : le couplage cinétique non linéaire de la photosynthèse. Les difficultés induites par la non linéarité de la loi de couplage lors de l'évaluation de $\langle r_X \rangle$ par la méthode de Monte Carlo ont été exposées à la section III.3.2. Nous utilisons dans la suite un algorithme reporté dans (Dauchet, 2012), qui met à profit les dernières avancées méthodologiques pour le traitement des non-linéarités par la méthode de Monte Carlo. La solution proposée par Dauchet (2012) consiste à développer la loi de couplage en série de Taylor. Dans le cas considéré ce développement est possible car la loi de couplage est continue et infiniment dérivable :

$$r_X(\vec{x}) = C_X \left[\alpha \frac{K \mathcal{A}_s(\vec{x})}{K + \mathcal{A}_s(\vec{x})} - \beta \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s(\vec{x})} \right] \quad (V.29)$$

avec

$$\alpha = \rho_M \phi \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} \text{ et } \beta = \frac{J_{NADH_2} M_X}{\nu_{O_2-X} \nu_{NADH_2-O_2}} \quad (V.30)$$

ou en termes de production d'oxygène :

$$r_{O_2}(\vec{x}) = C_X \left[\alpha_{O_2} \frac{K \mathcal{A}_s(\vec{x})}{K + \mathcal{A}_s(\vec{x})} - \beta_{O_2} \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s(\vec{x})} \right] \quad (V.31)$$

avec

$$\alpha_{O_2} = \rho_M \phi \text{ et } \beta_{O_2} = \frac{J_{NADH_2}}{v_{NADH_2-O_2}} \quad (\text{V.32})$$

Afin de calculer $\langle r_X \rangle$ et $\langle r_{O_2} \rangle$, nous commencerons par échantillonner une position du volume réactionnel (pour intégrer sur le volume). À partir de chaque position échantillonnée, plusieurs chemins optiques sont échantillonnés : un par ordre de développement. Après chaque chemin optique, un test d'arrêt est effectué, pour savoir si la loi de couplage est développée d'un ordre supplémentaire, c'est-à-dire si un nouveau chemin optique est échantillonné.

Le test d'arrêt est implémenté de la façon suivante : à chaque chemin optique γ_i tiré, son poids w_{γ_i} est calculé grâce à la relation :

$$w_{\gamma_i} = 4 q_0 \frac{1}{1 - \rho^\delta} E_a \exp(-k_a l_{TOT, \gamma_i}) \quad (\text{V.33})$$

une roulette russe est alors implémentée pour déterminer si on effectue un échantillonnage supplémentaire. La probabilité d'arrêt suivante est définie :

$$p_i = \frac{w_{\gamma_i}}{\mathcal{A}_{s_0}} \quad (\text{V.34})$$

avec \mathcal{A}_{s_0} qui est un majorant de w_{γ_i} :

$$\mathcal{A}_{s_0} = 4 q_0 \frac{1}{1 - \rho^\delta} E_{a_{MAX}} \quad (\text{V.35})$$

avec $E_{a_{MAX}}$ la valeur maximale de E_a sur le spectre des sections efficaces d'absorption¹. En pratique, après chaque chemin optique échantillonné, un nombre aléatoire r_i compris entre 0 et 1 est tiré uniformément et on le compare à p_i . Si r_i est supérieur à la probabilité d'arrêt p_i , le développement en série de Taylor continue, un nouveau chemin optique est échantillonné. Si r_i est inférieur à la probabilité d'arrêt p_i , le développement en série de Taylor s'arrête, et le poids de la réalisation est calculé comme expliqué au paragraphe suivant, uniquement en fonction de l'ordre de développement atteint.

Pour chaque position échantillonnée, donc pour chaque réalisation, j chemins optiques sont donc échantillonnés, j étant piloté par le critère d'arrêt défini ci-dessus. Le poids de la réalisation est alors calculé selon la formule :

¹ \mathcal{A}_{s_0} est donc le poids w_{γ_i} correspondant à un chemin optique de longueur de chemin nulle et de longueur d'onde qui correspond au maximum de la section efficace d'absorption.

$$w_{r_X,1} = \Lambda_0$$

$$w_{r_X,j>1} = \Lambda_0 - \sum_{n=1}^{j-1} \Lambda_n \quad (\text{V.36})$$

Les expressions des coefficients Λ_i proviennent du développement en série de Taylor de la loi de couplage donnée par l'équation V.29 :

$$\Lambda_0 = C_X \left[\alpha \frac{K \mathcal{A}_{s_0}}{K + \mathcal{A}_{s_0}} + \beta \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_{s_0}} \right]$$

$$\Lambda_n = C_X \left[\alpha \frac{K^2}{K + \mathcal{A}_{s_0}} \left(\frac{\mathcal{A}_{s_0}}{K + \mathcal{A}_{s_0}} \right)^n + \beta \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_{s_0}} \left(\frac{\mathcal{A}_{s_0}}{K + \mathcal{A}_{s_0}} \right)^n \right] \quad (\text{V.37})$$

L'algorithme qui permet d'estimer $\langle r_X \rangle$ est donc le suivant :

Algorithme 10 : Calcul de $\langle r_x \rangle$

- (1) Une longueur d'onde λ_0 est échantillonnée selon la densité de probabilité du spectre des lampes (voir annexe 1). k_a , k_d et donc k_{ext} sont alors connus.
- (2) Une position \vec{x}_0 est échantillonnée dans le volume réactionnel.
- (3) Un chemin optique γ_1 est échantillonné selon la procédure d'échantillonnage des chemins optiques 4. Son poids w_{γ_1} lui est attribué en fonction du type de surface sur laquelle le photon est absorbé.
 - a. Si la surface est non éclairante, le chemin optique n'existe pas physiquement, son poids est nul, $w_{\gamma_1} = 0$.
 - b. Si la surface est éclairante, le poids du chemin est calculé grâce à l'équation V.33.
- (4) Une roulette russe est implémentée : un nombre aléatoire r_1 est tiré uniformément entre 0 et 1.
 - a. Si $r_1 > \frac{w_{\gamma_1}}{\mathcal{A}_{s_0}}$ le développement en série de Taylor est poussé un ordre plus loin, l'algorithme boucle à l'étape (3) en incrémentant les indices de γ_1 et de w_{γ_1} d'une unité.
 - b. Si $r_1 < \frac{w_{\gamma_1}}{\mathcal{A}_{s_0}}$ le développement en série de Taylor s'arrête, le poids de la réalisation $w_{r_{x,j}}$ est calculé avec l'équation V.36 (j est le nombre de chemins optiques échantillonnés pour la position \vec{x}_0) et l'algorithme passe à l'étape (5).
- (5) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant l'indice de \vec{x}_0 d'une unité et en réinitialisant les indices de γ_1 et de w_{γ_1} jusqu'à avoir effectué N réalisations.

Il est également possible de calculer, à chaque réalisation de l'algorithme 10, un deuxième poids $w_{r_{O_2,j}}$ permettant d'estimer la vitesse de production de dioxygène en remplaçant, dans l'équation V.37, les coefficients α et β par les coefficients α_{O_2} et β_{O_2} donnés par l'équation V.32. Un troisième poids peut être dédié au calcul de $\langle \mathcal{A}_s \rangle$, il est égal à w_{γ_1} , le poids du premier chemin optique échantillonné pour chaque position¹.

En termes de temps de calcul, l'algorithme 10 est plus lent que l'algorithme 9, car pour chaque position du volume réactionnel échantillonnée, non pas un mais plusieurs chemins optiques sont

¹ Attention, pour le calcul de $\langle \mathcal{A} \rangle$, pour chaque position, il est impératif d'utiliser le poids du **premier** chemin échantillonné. En effet, dans les algorithmes présentés ici une roulette russe est utilisée pour déterminer si oui ou non l'échantillonnage du chemin optique continue lors d'une réflexion sur une paroi en inox. Un chemin optique qui se termine sur l'inox a un poids w_{γ_i} égal à zéro. Lorsqu'un tel chemin est échantillonné, il est certain que le test d'arrêt sera négatif : un nouveau chemin optique sera obligatoirement échantillonné. Ainsi, si pour le calcul de $\langle \mathcal{A} \rangle$ nous utilisons le dernier chemin optique échantillonné, un biais est introduit, puisqu'aucun de ces chemins n'aura un poids égal à zéro.

échantillonnés. Or nous avons vu que l'échantillonnage des chemins optiques est l'opération qui consomme le plus de temps de calcul. Le temps de calcul est piloté par le nombre moyen de chemins échantillonnés pour chaque position, ce nombre est noté \hat{j} . Ainsi, si pour une configuration radiative donnée l'algorithme 9 nécessite un temps de calcul t_4 , pour la même configuration, l'algorithme 10 aura besoin d'un temps $t_5 = \hat{j} t_4$. De plus, le nombre \hat{j} est piloté par la configuration radiative. Par exemple, le nombre moyen de chemins tirés par position augmente avec la concentration.

La méthode décrite dans cette section présente deux limites : premièrement on ne peut estimer $\langle r_X \rangle$ que sous l'hypothèse d'une émission lambertienne, et on ne peut intégrer des lois de couplage non linéaires seulement si elles sont continues et infiniment dérivables.

En effet, cette méthode passe par un échantillonnage des chemins optiques dans le sens « inverse ». Dans ce cas, tenir compte d'une émission collimatée en géométrie complexe demande un travail conséquent sur l'algorithme de calcul¹, qui n'a pas été inclus dans ces travaux. La méthode proposée s'applique donc uniquement à une émission lambertienne. Dans le cas de la géométrie complexe du réacteur DiCoFluV, nous ne sommes donc pas en mesure de discuter de l'impact de la distribution angulaire sur les productivités volumiques. Nous discuterons l'effet de la distribution angulaire à la section V.2.5.3, en modélisant le réacteur DiCoFluV par une lame infinie équivalente.

La méthode de calcul proposée repose sur un développement en série de Taylor de cette loi. Pour pouvoir effectuer ce développement, il faut que cette loi soit continue et infiniment dérivable. Si la loi de couplage est discontinue, elle ne peut pas être traitée avec cette méthode. Par exemple, la loi de couplage d'*Arthrospira Platensis* utilisée dans un photobioréacteur éclairé par un flux incident supérieur à $25 \mu\text{mol}_{\text{hv}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ donnée par l'équation V.23 est discontinue : en dessous du point de compensation la vitesse de production de biomasse est nulle et au dessus elle est décrite par le terme de photosynthèse. Cette loi, discontinue, n'est pas traitable avec la méthode proposée. L'intégration d'une loi de vitesse discontinue par la méthode de Monte Carlo, en conservant des temps de calcul raisonnables, reste un verrou théorique important. Dans la section V.3.1 nous proposerons une méthode, bien plus exigeante en termes de temps de calcul, qui permet tout de même d'intégrer une loi de couplage discontinue.

¹ Il faut que les chemins échantillonnés se terminent sur les surfaces émettrices avec une incidence normale. Un travail sur la formulation intégrale de l'équation de transfert radiatif ainsi que sur la mise en œuvre est nécessaire. Si ce travail ne pose pas de problème conceptuel (contrairement à l'intégration d'une loi de couplage discontinue) il nécessite tout de même un effort conséquent.

V.2.4.3 Prise en compte de la fraction volumique sombre

L'algorithme présenté précédemment permet d'estimer $\langle \mathcal{A}_s \rangle$, $\langle r_X \rangle$ et $\langle r_{O_2} \rangle$ dans la partie éclairée du réacteur, c'est-à-dire dans le volume de la montée, là où se trouvent les fibres optiques. Cependant, le volume de la descente est un volume sombre.

Concernant \mathcal{A}_s , sa valeur est nulle dans le volume sombre, on corrige donc simplement $\langle \mathcal{A}_s \rangle$ par la fraction de volume éclairée pour obtenir la moyenne sur le volume total :

$$\langle \mathcal{A}_s \rangle_{TOT} = (1 - f_d) \langle \mathcal{A}_s \rangle \quad (V.38)$$

avec f_d la fraction volumique sombre du réacteur (*dark fraction*). Dans le cas du DiCoFluV,

$$f_d = 0,19 \quad (V.39)$$

Dans le cas où la loi de vitesse n'inclut pas de respiration (modélisation classique des cyanobactéries), il en est de même pour la vitesse de production de biomasse. r_X est nul dans le volume sombre, la vitesse volumique moyenne de production de biomasse sur le volume total $\langle r_X \rangle_{TOT}$ peut donc être calculée en pondérant simplement $\langle r_X \rangle$ par la fraction de volume éclairée :

$$\langle r_X \rangle_{TOT} = (1 - f_d) \langle r_X \rangle \quad (V.40)$$

De même pour la vitesse de production de dioxygène :

$$\langle r_{O_2} \rangle_{TOT} = (1 - f_d) \langle r_{O_2} \rangle \quad (V.41)$$

Dans le cas que l'on considère, les vitesses de production sont négatives dans les volumes sombres, il faut donc inclure ce phénomène dans les calculs des vitesses totales :

$$\langle r_X \rangle_{TOT} = (1 - f_d) \langle r_X \rangle - f_d \langle r_X \rangle_{\mathcal{A}=0} = (1 - f_d) \langle r_X \rangle - f_d C_X \beta \quad (V.42)$$

Et pour la vitesse de production de dioxygène :

$$\langle r_{O_2} \rangle_{TOT} = (1 - f_d) \langle r_{O_2} \rangle - f_d C_X \beta_{O_2} \quad (V.43)$$

Dans ces deux cas, la prise en compte de la fraction volumique sombre ne requiert que des opérations linéaires. Il est donc possible, au choix, d'inclure ces calculs dans l'algorithme (dans les calculs des poids) ou les faire en post-traitement, directement sur les vitesses moyennes, comme présenté ci-dessus.

V.2.4.4 Ajout de l'hétérogénéité du flux au modèle

Jusqu'ici nous avons considéré la densité de flux émise par les fibres homogène sur toute leur hauteur. Or à la section II.1.2.2 nous avons montré des résultats de mesures réalisées avec un capteur plan qui montrent bien que la densité de flux n'est pas homogène sur la hauteur des fibres. Du fait d'un problème de facteur de forme, ces mesures donnent seulement la densité de flux à une constante près. Cependant cette information est suffisante pour construire ici une fonction densité de probabilité pour la position d'émission sur les fibres.

Les mesures par capteur plan montrent que la moitié haute des fibres émet un flux plus fort que le bas, et qu'un rayonnement fort est émis par la section droite en bas des fibres. La densité de flux en bas des fibres est 2,2 fois plus importante que la densité de flux la plus forte mesurée sur la paroi des fibres. D'autre part nous savons, grâce aux mesures de flux par actinométrie réalisées au chapitre 4, que le flux total émis, toutes surfaces émettrices confondues, est égal à $23,6 \mu\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La cartographie complète de l'ensemble des fibres n'a pas été réalisée, nous faisons l'hypothèse que toutes les fibres ont la même émission.

À partir de ces informations, nous avons raffiné notre modèle en introduisant une distribution de la densité de flux sur la hauteur des fibres (voir figure 67). La densité de flux surfacique qui est émise par les parois latérales est notée q_1 et la densité de flux surfacique émise par la section droite au bout des fibres notée q_2 (voir figure 67). Si la surface latérale des fibres est notée S_1 et la surface des sections droites en bout de fibres S_2 , par bilan sur les photons :

$$q_0 = q_1 \frac{S_1}{S_1 + S_2} + q_2 \frac{S_2}{S_1 + S_2} = 23,6 \mu\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (\text{V.44})$$

Les mesures par capteur plan présentées à la section chapitre 2 servent de base à l'établissement d'un profil d'émission sur la hauteur des fibres. Cette courbe est donc normée (voir la procédure à l'annexe 1) afin d'obtenir une fonction de densité de probabilité p_z . Une fonction $\dot{q}_1(z)$, qui est la variation du flux surfacique en fonction de la hauteur, est introduite, dont la moyenne sur la hauteur vaut q_1 :

$$q_1 = \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \dot{q}_1(z) \frac{dz}{L} \quad (\text{V.45})$$

La fonction de densité de probabilité p_z est définie par :

$$p_z(z) = \frac{\dot{q}_1(z)}{\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \dot{q}_1(z) dz} = \frac{\dot{q}_1(z)}{q_1 L} \Leftrightarrow \dot{q}_1(z) = p_z(z) q_1 L \quad (\text{V.46})$$

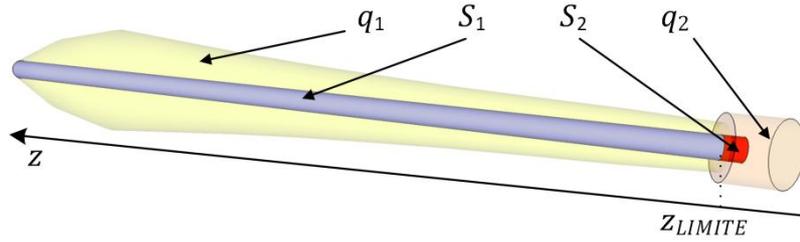


Figure 67 : Schéma de la répartition du flux à la surface des fibres utilisée. Sur la partie supérieure (surface bleue S_1), les fibres émettent un flux q_1 réparti selon une fonction de densité de probabilité $p_z(z)$ (surface jaune). Sur leur partie inférieure (surface rouge S_2) les fibres émettent de façon uniforme un flux q_2 (surface rose). La cote z_{LIMITE} désigne la limite entre les deux surfaces S_1 et S_2 . z_{LIMITE} est fixé 1 millimètre plus grand que la cote correspondante au bout des fibres.

Afin de déterminer q_1 et q_2 on introduit comme condition supplémentaire basée sur les mesures par capteur plan :

$$q_2 = 2,2 \max(\dot{q}_1(z)) = 2,2 \max(pdf(z)) q_1 L = 81,96 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \quad (\text{V.47})$$

On obtient alors à partir de l'équation V.44, avec $S_1 = 7,39 \text{ m}^2$ et $S_2 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$

$$\begin{cases} q_1 = 20,06 \\ q_2 = 81,96 \end{cases} \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \quad (\text{V.48})$$

Considérer cette inhomogénéité du flux dans nos calculs a un impact sur les algorithmes proposés. Dans un algorithme qui échantillonne des chemins optiques dans le sens « direct » (depuis les structures éclairantes vers le volume réactionnel), la position d'émission n'est plus générée uniformément sur la surface des fibres. Ainsi, on échantillonne plus de chemins qui partent des zones à forte densité de flux. En pratique, l'échantillonnage de la cote de la position de départ se fait en deux temps : tout d'abord un premier nombre aléatoire est généré uniformément entre 0 et 1 afin de déterminer si le photon considéré est émis par S_1 ou par S_2 . Si ce nombre est inférieur à $\frac{q_1 \cdot S_1}{q_0 \cdot S_1 + S_2}$, alors le photon est émis sur la surface S_1 , sinon il est émis sur la surface S_2 . Dans un deuxième temps, la cote de la position d'émission est générée aléatoirement, selon la densité de probabilité p_z si le photon est émis sur S_1 , et selon une densité de probabilité homogène si le photon est émis sur S_2 .

Dans le cas des algorithmes « inverses » que l'on utilise dans ce chapitre, l'inhomogénéité du flux impacte l'expression du poids de chaque réalisation. Dans les algorithmes 9 et 10, le calcul du poids w_{γ_i} se fait alors avec la relation suivante :

$$w_{\gamma_i} = 4 q(z_{ABS}) \frac{1}{1 - \rho^S} E_a \exp(-k_a l_{TOT,\gamma_i}) \quad (V.49)$$

où z_{ABS} est la hauteur du point où l'absorption qui termine le chemin optique a eu lieu. La valeur de la densité de flux à cette position est déterminée comme suit :

$$q(z_{ABS}) = \begin{cases} p_Z(z_{ABS}) q_1 L & \text{si } z_{ABS} > z_{LIMITE} \\ q_2 & \text{si } z_{ABS} \leq z_{LIMITE} \end{cases} \quad (V.50)$$

z_{LIMITE} désigne la hauteur de la limite entre la portion des fibres qui émet un flux q_1 (au dessus de z_{LIMITE}) et celle qui émet un flux q_2 (en dessous de z_{LIMITE}), voir figure 67.

Ce raffinement du modèle modifie également le critère d'arrêt de l'algorithme 10. En effet, nous avons vu que le critère d'arrêt du développement en série de Taylor est défini en fonction de \mathcal{A}_{s_0} , qui est un majorant de l'ensemble des poids w_{γ_i} que l'on peut rencontrer dans le réacteur. Lorsque le flux est homogène sur la surface éclairante, \mathcal{A}_{s_0} est défini par l'équation V.35, qui contient le flux uniforme à la paroi q_0 . Lorsque le flux devient hétérogène, \mathcal{A}_{s_0} doit rester un majorant, dans l'équation V.35 q_0 est donc remplacé par un majorant du flux surfacique q_{MAX} :

$$\mathcal{A}_{s_0} = 4 q_{MAX} \frac{1}{1 - \rho^S} E_{a_{MAX}} \quad (V.51)$$

Dans notre cas, du fait de la condition fixée donnée par l'équation V.47 :

$$q_{MAX} = q_2 \quad (V.52)$$

La valeur de \mathcal{A}_{s_0} étant ainsi plus grande lorsque l'hétérogénéité est ajoutée, les chemins échantillonnés qui finissent à la surface d'une fibre ont une probabilité plus faible de satisfaire le critère d'arrêt. Pour chaque position un nombre moyen de chemins optiques \hat{j} plus grand sont tirés avant que le test d'arrêt ne soit positif. Le temps de calcul augmente donc lorsque ce raffinement du modèle est ajouté.

V.2.5 Résultats et discussion

La plupart des paramètres de la loi de couplage donnée par l'équation V.24 sont, à ce stade de l'écrit fixés. M_X , ν_{O_2-X} , $\nu_{NADH_2-O_2}$ et ρ_{MAX} proviennent de la littérature (Cornet, 2007), et leur valeurs (voir tableau 9) ne sont pas discutées dans ces travaux. À la section V.2.3.1 nous nous sommes proposés de mesurer J_{NADH_2} à l'obscurité, et nous retiendrons la valeur mesurée : 4.10^{-4} mol.kg⁻¹.s⁻¹. À la section V.2.3.2, l'analyse d'anciennes données nous a permis de valider les valeurs des paramètres K et ϕ que l'on trouve dans la littérature. Il ne reste alors, à priori, que la

valeur du point de compensation (qui fixe K_r et dont la valeur est toujours problématique à déterminer à l'échelle du photobioréacteur) à identifier sur les productivités expérimentales. Cependant, aucune valeur envisageable de K_r ne permet de faire correspondre le modèle et les points expérimentaux de la figure 63. Nous avons donc émis l'hypothèse qu'un métabolisme de photorespiration vient dégrader la valeur de ϕ .

V.2.5.1 Prise en compte de la photorespiration

Les deux seules voies métaboliques connues qui sont capables d'affecter le rendement de la photosynthèse à la lumière sont la réaction de Mehler et la photorespiration (Cornet, 1992).

La réaction de Mehler (ou cycle eau-eau) réduit le dioxygène avec des électrons provenant du photosystème 1 en anion superoxyde qui devient ensuite du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , se décomposant en eau et dioxygène (Heber, n.d.). Contrairement à la photorespiration, cette voie, compétitive de la photophosphorylation cyclique, ne conduit donc pas à une consommation nette d' O_2 , ni à une consommation d'ATP ; elle est considérée comme marginale chez les cyanobactéries et les microalgues dans la plupart des conditions de culture.

La photorespiration met en œuvre un nombre important de réactions métaboliques conduisant à une perte nette d'assimilation du CO_2 (25% estimé chez les plantes supérieures), à une consommation d' O_2 à la lumière modifiant la stœchiométrie globale de production de dioxygène par C-mole de carbone produite et enfin à une importante consommation d'ATP et cofacteurs réduits. La photorespiration diminue ainsi notablement le rendement quantique stœchiométrique de la photosynthèse ϕ . Jusqu'à il y a peu, la photorespiration qui est connue, chez les plantes supérieures, pour avoir lieu dans les chloroplastes, le peroxysome et la mitochondrie (Moroney et al., 2013), était considérée comme absente ou inactive chez les cyanobactéries (Colman, 1989; Cornet, 1992). Elle avait néanmoins été mise en évidence dans des biofilms comportant des cyanobactéries sans qu'il soit toutefois certain que ces mesures n'étaient pas faussées par la présence de bactéries (Kühl et al., 1996).

Grâce aux avancées de la biologie moléculaire, ces idées ont été battues en brèche récemment puisqu'une abondante littérature s'est fait l'écho de la preuve avérée, chez la cyanobactérie *Synechocystis*, puis par suite chez de nombreuses autres souches, de la présence dans le génome de non seulement tous les enzymes de la voies classique (glycine/sérine) de la photorespiration connue chez les plantes supérieures (et les microalgues ?), mais également de deux nouvelles voies : la voie du glycérate et la voie de la décarboxylation (Bauwe et al., 2012, 2010; Maurino and Peterhansel, 2010). Il s'agit d'un bouleversement considérable puisque si la voie de la décarboxylation ne semble exister que chez très peu de souches de cyanobactéries, la voie du

glycérate existe, avec la voie classique, chez toutes les cyanobactéries. Ainsi, à l'opposé de ce que l'on pensait il y a encore quelques années, la capacité à faire de la photorespiration semble très répandue chez les cyanobactéries qui possèdent même plusieurs voies métaboliques, et ce seraient les plantes supérieures (et les microalgues ?) qui auraient perdu dans l'évolution, deux de ces voies pour ne conserver que la voie classique de la glycine/sérine.

La voie de la photorespiration nécessite cependant pour se déclencher une activité oxygénase de la Rubisco, l'enzyme qui classiquement présente une activité carboxylase et fixe le CO_2 dans les cellules via le cycle de Calvin. Il est connu depuis très longtemps que les deux fonctionnements de l'enzyme sont régis par le rapport des pressions partielles $\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}}$ dans la cellule. Comme les cyanobactéries (ainsi que les microalgues) concentrent le carbone intracellulaire (particulièrement intensément en limitation par la source de carbone) qui entre dans la cellule par transport actif sous forme d'ion HCO_3^- dans des carboxysomes, de façon à garder une p_{CO_2} élevée, il était couramment admis que « généralement » la photorespiration n'a pas lieu chez les cyanobactéries (cet argument était entre autres utilisé pour argumenter l'absence de la photorespiration chez les cyanobactéries, en plus de l'absence des enzymes nécessaires). Il est certain qu'en 25 ans d'expérimentation et de culture d'*Arthrospira platensis* dans différentes géométries « classiques » de photobioréacteurs et pour des densités de flux incidentes supérieures à celle mesurée dans le réacteur DiCoFluV, elle n'a jamais été mise en évidence. Cependant, les résultats cinétiques et énergétiques obtenus tout au long de la présente thèse sur le photobioréacteur DiCoFluV ne peuvent être expliqués que par une importante perte d'efficacité de la photosynthèse à la lumière (en plus de la respiration inhibée par la lumière, mais présente dans les zones sombres et à faible lumière, comme démontré par les mesures à l'électrode Haxo-Blinks). Compte tenu des avancées récentes de la littérature fondamentale sur le sujet, il s'agit alors très probablement de la voie glycérate de la photorespiration qui aujourd'hui apparaît comme la voie métabolique la plus probable chez les cyanobactéries (Bauwe et al., 2012, 2010; Maurino and Peterhansel, 2010; Moroney et al., 2013), alors même qu'elle n'existe pas chez les eucaryotes. Cette voie, schématisée de façon simplifiée sur la figure 68, présente en plus la caractéristique de consommer 1 ATP et 1 cofacteur réduit par C-mole de carbone impliquée, ce qui contribue à augmenter légèrement le rapport $\text{P}/2e^-$ intracellulaire moyen dans le métabolisme (la voie classique glycine/sérine chez les eucaryotes conduit à la conclusion opposée, mais dans ce cas, il existe de toute façon un degré de liberté supplémentaire pour le métabolisme lié à l'existence de la respiration dans des organites compartimentés). Il pourrait s'agir là (en restant cependant très prudent sur cette hypothèse) d'une explication à la synthèse permanente d'exopolysaccharide en faible teneur

constatée sur toutes nos cultures, même après avoir réglé le problème d'adhésion sur les fibres par le bullage de gaz, alors que les modèles structurés de la photosynthèse « classique » dont nous disposons amènent à penser qu'aux densités de flux lumineux utilisés, la teneur en polysaccharides reste inférieure à 7%. Enfin, l'existence de la photorespiration dans nos conditions devrait pouvoir également être évaluée à partir de la vitesse volumique de production d'O₂ et de l'estimation du quotient photosynthétique Q_p (défini comme le rapport des vitesses molaires de production de dioxygène et de dioxyde de carbone : $\frac{r_{O_2}}{r_{CO_2}}$) qui doit être alors sensiblement inférieur à la valeur stœchiométrique « classique » attendue de 1,415 dans nos conditions de culture (Cornet et al., 1998; Dauchet et al., 2016). Malheureusement, les vitesses de production de dioxygène étant très faibles, il n'a pas été possible ici de mesurer significativement une diminution de ce quotient (voir V.2.1).

Reste que les conditions physiques et métaboliques qui conduisent à l'apparition d'une activité oxygénase de la Rubisco et à la mise en place de la photorespiration dans le photobioréacteur restent très mal comprises. Tout au plus peut-on remarquer, qu'avec une surface spécifique aussi élevée qu'environ 400 m² de surface éclairée par m³ de réacteur, entre 20 et 50% du volume (selon les caractéristiques de l'écoulement et la géométrie) se retrouve dans des zones où l'hydrodynamique n'est pas conventionnelle (couches limites), ce qui peut éventuellement créer des conditions locales propices à des modifications métaboliques. A ce stade de l'étude, il est néanmoins impossible de dire si l'apparition de photorespiration est due aux faibles valeurs de la vitesse spécifique d'absorption des photons dans le photoréacteur, à l'existence de la respiration à la lumière, au confinement, ou bien à tous ces facteurs à la fois.

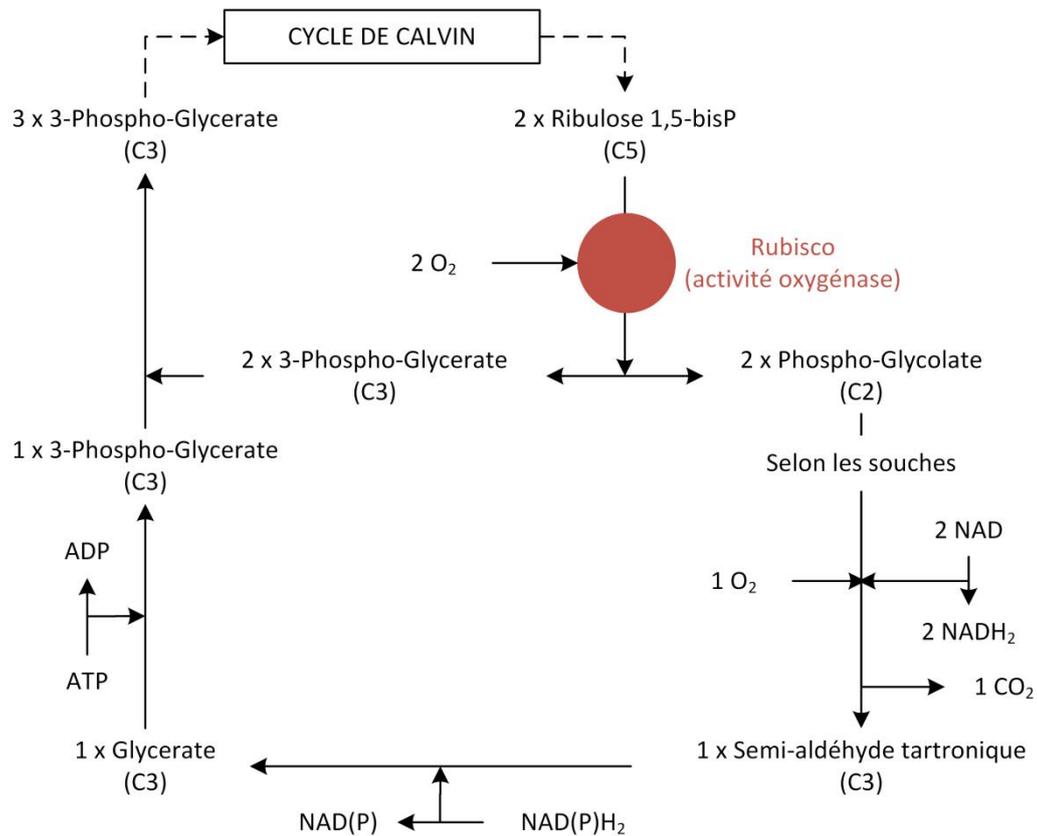


Figure 68 : Représentation simplifiée de la voie glycérate pour la photorespiration présente chez les cyanobactéries et sa connexion avec la voie classique d'assimilation du CO₂ par le cycle de Calvin. (d'après Bauwe et al. (2012, 2010); Maurino & Peterhansel (2010)).

De façon à pouvoir déterminer l'influence de cette photorespiration sur le rendement quantique de la photosynthèse ϕ , il serait nécessaire de formuler une analyse fine des voies métaboliques impliquées, de les intégrer dans un réseau métabolique d'*Arthrospira. platensis* tel que développé par Cogne (2003a), et de réaliser une étude paramétrique de l'influence de la proportion x d'activité oxygénase de la Rubisco (fraction de photorespiration) sur les performances cinétiques résultantes. Cette étude complète n'a pas pu être menée dans le cadre de cette thèse et l'on propose ici simplement une toute première analyse globale et très simplifiée de ce problème. Celle-ci découle d'une analyse, sur une base commune, de la consommation stœchiométrique en O₂, ATP et cofacteurs réduits impliqués dans le cycle de photorespiration par la voie du glycérate (voir figure 68), de façon à recalculer, par couplage avec l'équation stœchiométrique structurée de la biomasse par photosynthèse classique (cycle de Calvin) dans nos conditions de culture (Cornet et al., 1998; Dauchet et al., 2016), les coefficients stœchiométriques nets de production de cofacteurs et d'O₂ (le rapport Q_P) par C-mole de biomasse synthétisée. Ces valeurs déterminées, associées à une évaluation de la modification du rapport $P/2e^-$ dans le métabolisme global (qui présente finalement peu d'influence sur le résultat final), permettent de calculer un nouveau rendement

stœchiométrique quantique net de la photosynthèse **en présence de photorespiration** noté ϕ_{PR} à partir de sa formule générale (Cornet and Dussap, 2009; Dauchet et al., 2016) :

$$\phi_{PR} = \frac{10^{-6}}{2\nu_{NADPH_2-x}(1 + P/2e^-)} Q_P \left[\frac{mol_{O_2}}{\mu mol_{hv}} \right] \quad (V.53)$$

La base commune de calcul est fixée par le fait que l'activité oxygénase et carboxylase de la Rubisco mobilisent dans les deux situations un cycle mettant en jeu 3 molécules de 3-phosphoglycérate PGA (3 molécules de glycéraldéhyde 3-phosphate dans le cycle de Calvin, ce qui revient au même) pour pouvoir fonctionner en régime pseudo-permanent (Cornet, 1992; Maurino and Peterhansel, 2010). On retiendra alors pour établir les deux stœchiométries concurrentes dans nos conditions de culture les données suivantes :

- pour la photosynthèse conventionnelle (activité carboxylase, cycle de Calvin, fraction $1 - x$) (Cornet et al., 1998; Dauchet et al., 2016): $P/2e^- = 1,28$; $Q_P = 1,415$; 1,5 mole de CO₂ consommée pour 3 moles de PGA ;
- pour la photorespiration (activité oxygénase, fraction x) (voir la figure 68 et toutes les références associées) : $P/2e^- = 1,0$; $Q_P = 1/3$; 1,0 mole de CO₂ produite pour 3 moles de PGA.

Il est donc possible de recalculer les trois facteurs qui interviennent dans la relation V.53 en fonction du taux de photorespiration x . On peut alors en déduire aisément le rendement quantique apparent ϕ_{PR} ainsi que la fraction y de perte d'assimilation en carbone (lorsque cette fraction vaut 1, l'assimilation de carbone résultante par la photosynthèse est nulle, plus aucune croissance cellulaire ne peut être observée).

Les résultats obtenus par cette approche, encore une fois très préliminaire, sont donnés sur la figure 69. On y constate la chute très importante du quotient photosynthétique apparent Q_P , ainsi que celle du rendement quantique stœchiométrique apparent ϕ qui intervient dans la loi de couplage. La tendance obtenue, qui devra être étayée par une approche biochimiquement structurée plus détaillée, est néanmoins confirmée par les données publiées sur les plantes supérieures pour lesquelles la photorespiration est bien quantifiée (Moroney et al., 2013). On sait en effet que la photorespiration chez les plantes supérieures est responsable d'une perte d'assimilation du carbone $y = 0,25$, ce qui correspond d'après nos estimations à une fraction $x = 0,15$ et par suite à un quotient photosynthétique résultant de 1,2 (voir la figure 69). Or, les données structurées publiées dans ces conditions (Cornet, 1992) permettent de calculer que ce quotient est estimé chez les plantes supérieures à 1,15. Sachant que la voie de la photorespiration chez les plantes présente exactement le même bilan en O₂ que chez les

cyanobactéries (sous les hypothèses utilisées ici), et que la formule C-molaire des plantes, présentant un rapport C/O inférieur (elle est moins réduite), possède donc un Q_P associé plus faible, on peut considérer comme tout à fait satisfaisant, dans ce domaine de photorespiration en tout cas, le résultat des approximations qui ont été faites dans l'approche préliminaire présentée précédemment.

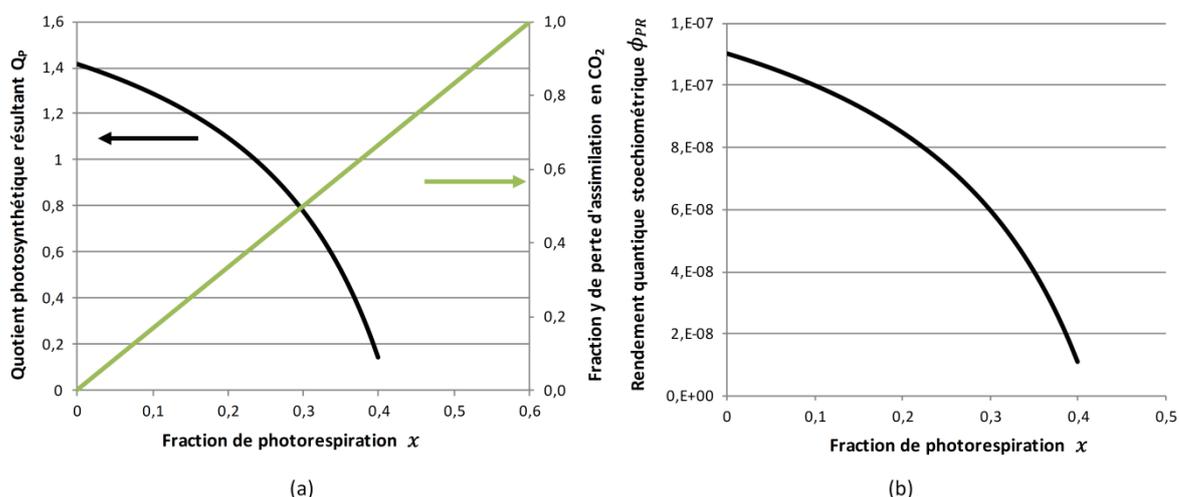


Figure 69 : Estimation très préliminaire des principales conséquences de l'apparition de la photorespiration chez les cyanobactéries par la voie du glycérate avec l'hypothèse d'une oxydation du phosphoglycolate par l'oxygène moléculaire. (a) Estimation de la chute du quotient photosynthétique apparent et de l'assimilation du CO_2 en fonction de la photorespiration, (b) Estimation de la chute du rendement quantique primaire stœchiométrique apparent de la photosynthèse en présence de photorespiration ϕ_{PR} en fonction de la photorespiration. On constate que pour environ 40% de photorespiration, la perte d'assimilation en carbone inorganique est évaluée à 60% et l'efficacité cinétique de la photosynthèse chute d'un facteur 10.

V.2.5.2 Identification de ϕ_{PR} et de K_r et résultats

L'algorithme présenté à la section V.2.4 a été utilisé pour tracer la courbe des productivités en fonction de la concentration en microalgues (sous l'hypothèse d'une émission lambertienne), et les valeurs de ϕ_{PR} et de K_r ont été identifiées (voir valeurs dans le tableau 12) en comparant le modèle aux points expérimentaux (voir figure 70).

Paramètre	Symbole	Valeur
Vitesse de consommation de cofacteur par respiration locale en l'absence de rayonnement ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	J_{NADH_2}	4.10^{-4}
Constante de saturation de l'inhibition de la respiration par la lumière ($\mu mol_{hv}.kg^{-1}.s^{-1}$)	K_r	105
Vitesse spécifique locale d'absorption des photons au point de compensation ($\mu mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	\mathcal{A}_{s_c}	764
Constante de saturation des antennes photosynthétiques ($\mu mol_{hv}.kg^{-1}.s^{-1}$)	K	$1,17.10^4$

Rendement quantique stœchiométrique molaire de la photosynthèse en présence de photorespiration ($\text{mol}_{\text{O}_2} \cdot \mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}$)

$$\phi_{PR} \quad 4,2 \cdot 10^{-8}$$

Tableau 12 : Paramètres de la loi de couplage retenus suite à l'identification de ϕ_{PR} et de K_r sur les points expérimentaux (voir figure 70).

La valeur de ϕ_{PR} identifiée correspond à une fraction de photorespiration x égale à 0,34, valeur deux fois supérieure à celle admise chez les plantes supérieures.

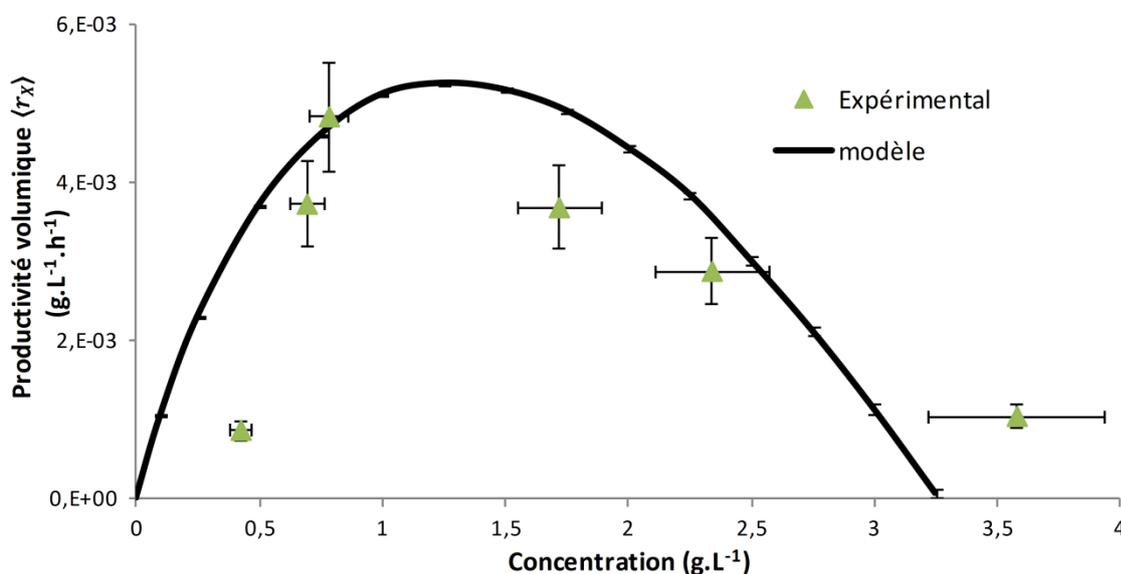


Figure 70 : Productivités volumiques expérimentales (triangles verts) et calculées (trait noir) grâce à l'algorithme de Monte Carlo présenté à la section V.2.4, en utilisant les paramètres de la loi de couplage donnés dans les tableaux 9 et 12, sous l'hypothèse d'une émission lambertienne à la surface des fibres.

Les valeurs identifiées de ϕ_{PR} et de K_r permettent de retrouver les productivités expérimentales qualitativement (présence d'un optimum de productivité) mais également quantitativement. Les valeurs de productivités estimées avec ces paramètres (en considérant de la photorespiration, $\phi_{PR} = 4,21 \cdot 10^{-8} \text{ mol}_{\text{O}_2} \cdot \mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}$) sont finalement environ 5 fois inférieures aux valeurs calculées en l'absence de photorespiration (si $\phi = 1,13 \cdot 10^{-7} \text{ mol}_{\text{O}_2} \cdot \mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}$). Il s'agit là d'une première tentative d'identification des paramètres, dont les valeurs ne sont pas éprouvées mais permettent, dans les conditions de culture particulières et peu étudiées du réacteur DiCoFluV, d'expliquer les faibles productivités volumiques mesurées. Un travail de validation de ces paramètres, qui pourrait par exemple s'appuyer sur de nouvelles expériences réalisées avec une électrode de type Haxo et Blinks, ainsi qu'un travail d'analyse des métabolismes intracellulaires devront être menés afin de pouvoir expliquer ou même prédire les valeurs des paramètres identifiées.

Nous nous proposons d'évaluer les efficacités de la photosynthèse et du réacteur, selon les équations III.5 et III.4 données au chapitre 3. Concernant l'efficacité de la photosynthèse, elle est donnée par :

$$\eta_{photosynthèse} = \frac{\langle r_X \rangle_{TOT} \Delta g_X^0 4,7}{\langle \mathcal{A}_s \rangle_{TOT} C_X} \quad (V.54)$$

où la valeur de Δg_X^0 est $2,5 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($6 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'après Roels (1983), et en considérant $M_X = 0,024 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Compte tenu des valeurs de $\langle r_X \rangle$ obtenues, l'efficacité de la photosynthèse présentée à la figure 71 est logiquement bien inférieure au maximum théorique de 14% (Cornet, 2007). Cette perte d'efficacité est due aux effets combinés de la respiration et de la photorespiration, qui dégradent le rendement de la conversion des photons en biomasse.

On se propose également de calculer une efficacité thermodynamique du photobioréacteur. On considère en première approximation que $\mathcal{T} = 1$, on a alors¹ :

$$\eta_{thermo} = \frac{\langle r_X \rangle_{TOT} \Delta g_X^0 4,7}{a_{light} q_0} \quad (V.55)$$

Les efficacités de la photosynthèse et du réacteur sont distinctes pour les faibles concentrations (inférieures à $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), car dans ces régimes de fonctionnement une quantité non négligeable de photons sont dissipés aux parois, ce qui dégrade l'efficacité du réacteur (voir figure 71). Au-delà de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, les deux efficacités sont identiques (à l'erreur numérique près), puisque lorsque la concentration augmente, $\langle \mathcal{A} \rangle$ tend vers $\langle \mathcal{A} \rangle_{MAX} = a_{light} q_0$, la majorité des photons émis dans le réacteur sont absorbés par les microalgues. L'efficacité du réacteur est alors égale à celle de la photosynthèse. Cela montre que le dimensionnement du réacteur est réussi : à partir de 1 g/L , la grande majorité des photons est bien absorbée par les microalgues et convertie en biomasse, peu d'entre eux sont dissipés sur les parois du réacteur.

¹ Si $\mathcal{T} = 1$, $q_0 = \frac{q_{solaire}}{\mathcal{D}}$, on retrouve alors bien l'équation III.4 du chapitre 3. Nous calculons en fait ici l'efficacité thermodynamique du photobioréacteur si il était éclairé par un flux solaire égal à $q_0 \mathcal{D}$.

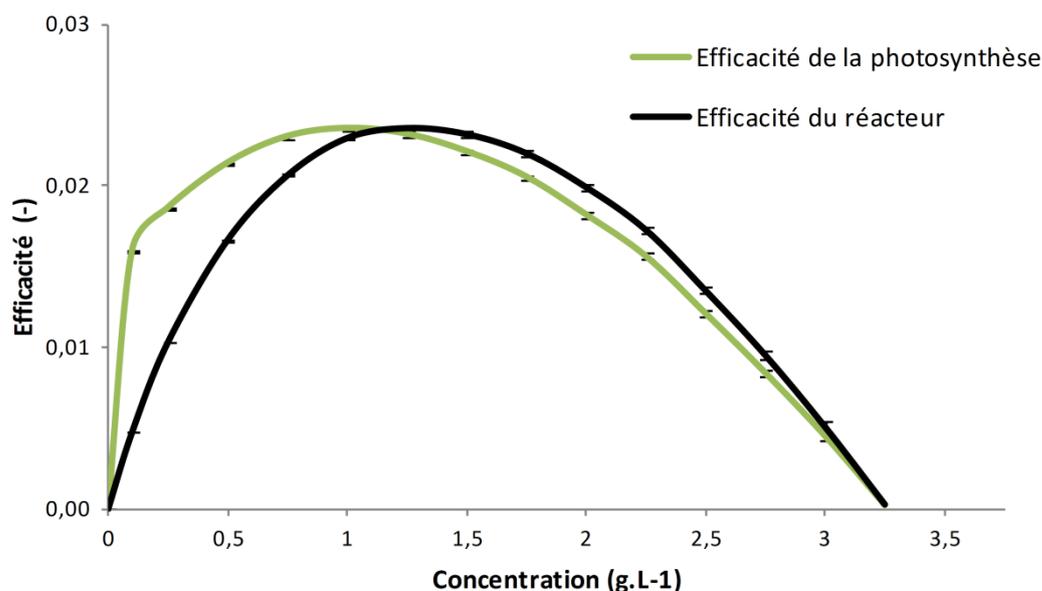


Figure 71 : Efficacités de la photosynthèse dans le réacteur (vert) et du réacteur (noir). Les efficacités sont distinctes pour les faibles concentrations ($< 1 \text{ g.L}^{-1}$), régimes dans lesquels tous les photons ne sont pas absorbés par des microalgues (ils sont dissipés aux parois), ce qui dégrade l'efficacité du réacteur par rapport à celle de la photosynthèse. Au-delà de 1 g.L^{-1} , les deux efficacités sont confondues puisque la majorité des photons émis dans le réacteur sont absorbés par les microalgues.

V.2.5.3 Étude de l'influence de la distribution angulaire de l'émission dans une lame infinie équivalente au réacteur étudié

Les productivités ont été estimées en considérant une émission lambertienne, l'algorithme utilisé est en mesure de calculer $\langle r_X \rangle$ uniquement sous cette hypothèse (voir V.2.4.2). Afin de pouvoir discuter de la différence entre émission collimatée et lambertienne dans le cas discuté ici (en géométrie complexe et à faible densité de flux), nous proposons d'utiliser comme modèle une lame infinie éclairée sur ses deux faces. Dans cette géométrie, non seulement nous sommes en mesure de résoudre l'équation de transfert radiatif et d'intégrer une loi de couplage quel que soit le type d'émission, mais en plus nous obtenons les mêmes tendances en termes de productivités volumiques qu'avec la géométrie complexe (c'est cette géométrie monodimensionnelle qui a été utilisée pour dimensionner le photobioréacteur DiCoFluV).

Pour calculer la productivité dans une lame infinie, quelle que soit la distribution angulaire du flux, nous utilisons un échantillonnage direct des chemins optiques pour déterminer le profil des vitesses spécifiques locales d'absorption des photons \mathcal{A}_s . Ce type d'échantillonnage est impossible à mettre en place en géométrie complexe, puisque la probabilité de passer par un

point donné du volume en partant d'un point donné des surfaces éclairantes est nulle¹ (ce point a déjà été discuté à la section III.3.1). Ce problème ne se pose pas dans le cas d'une lame infinie puisque, de par les symétries du problème, le calcul de \mathcal{A}_s n'est pas fait pour un point donné de l'espace mais pour une abscisse donnée, et la probabilité de rencontrer une abscisse donnée en partant d'une des parois n'est pas nulle.

Le détail de l'algorithme qui permet de déterminer le profil de \mathcal{A}_s dans une lame infinie éclairée des deux côtés quel que soit le type d'émission est donné à l'annexe 4.

Afin de discuter l'effet de la distribution angulaire de l'émission, nous avons identifié l'épaisseur de la lame équivalente au réacteur DiCoFluV, c'est-à-dire l'épaisseur pour laquelle on retrouve une variation des productivités volumiques proche de celles mesurées, cette épaisseur vaut 4,5 mm. Cela permet d'avoir une première estimation de la différence de productivité observée entre une émission lambertienne et une émission collimatée dans le réacteur DiCoFluV (voir figure 72). En revanche, comme pour l'actinométrie, les précisions expérimentales ainsi que les incertitudes sur les paramètres de la loi de couplage ne permettent pas de déterminer la distribution angulaire de l'émission aux parois des fibres.

Pour les faibles concentrations, il est remarquable que les productivités soit supérieures dans le cas d'une émission lambertienne. En effet, généralement les émissions lambertiennes sont considérées moins productives que les émissions collimatées (Cornet, 2007; Pruvost et al., 2015a; Souliès et al., 2016; Takache et al., 2012). Ce constat, établi pour des densités de flux plus élevées que celles utilisées ici, semble être remis en cause pour de faibles densités de flux et pour des concentrations correspondantes au régime cinétique (inférieures à 1g.L^{-1} dans le cas présenté). Nous avons vérifié qu'en fixant une densité de flux plus importante, la concentration à laquelle les courbes se croisent tend bien vers 0, nous retrouvons donc bien une productivité plus élevée pour une émission collimatée sur tout le domaine de concentration lorsque les flux sont élevés.

Concernant la fraction volumique éclairée (c'est-à-dire là où $\mathcal{A}_s > \mathcal{A}_{s_c}$), il est remarquable que, contrairement à ce qui a été exposé au chapitre 1 concernant le champ de rayonnement optimal, l'optimum de productivité apparaisse avant la concentration à laquelle $\gamma = 1$ (qui est la concentration la plus élevée pour laquelle la fraction volumique éclairée est encore égale à 1). Cela montre que les concepts exposés au chapitre 1, obtenus pour une lame éclairée d'un seul côté, sont remis en question lorsque la configuration radiative se complexifie, même si les

¹ Un travail sur la formulation intégrale de l'équation de transfert radiatif ainsi que sur la mise en œuvre est nécessaire. Si ce travail ne pose pas de problème conceptuel (contrairement à l'intégration d'une loi de couplage discontinue, voir V.2.4.2) il nécessite tout de même un effort conséquent.

images restent valables. Ce phénomène est une autre conséquence de la non-linéarité du couplage entre transfert radiatif et les cinétiques de photosynthèse et de respiration.

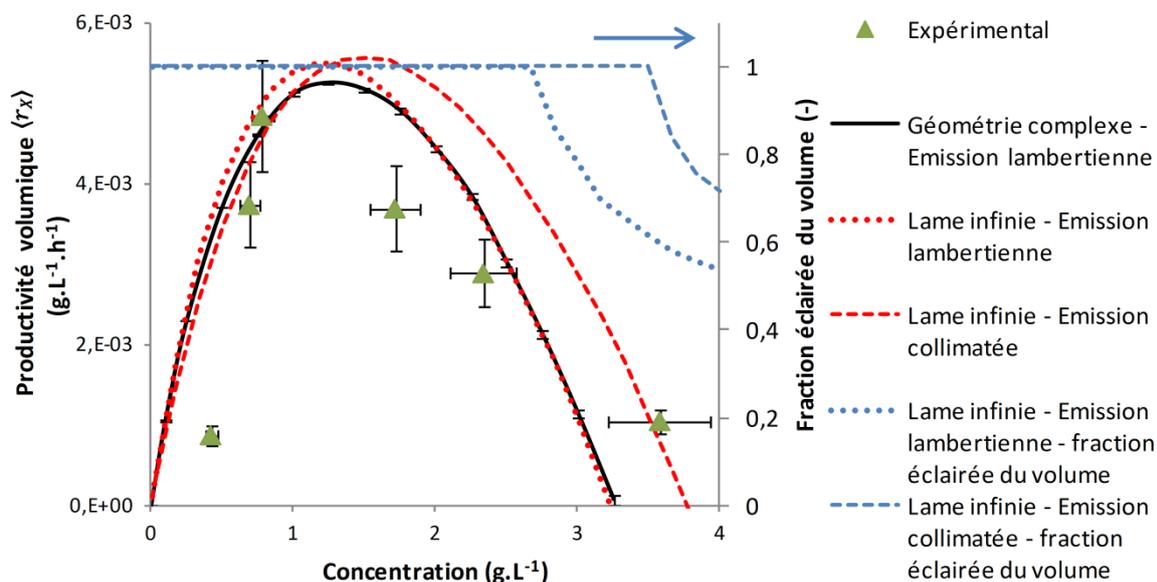


Figure 72 : Productivités volumiques expérimentales (triangles verts, axe des ordonnées de gauche) et calculées en géométrie complexe en considérant une émission aux fibres lambertienne (trait continu noir, axe des ordonnées de gauche). Les deux autres courbes (rouges, axe des ordonnées de gauche) sont des estimations de la productivité dans une lame infinie (épaisseur = 4,5 mm) dans le cas d'une émission collimatée (trait discontinu) et dans le cas d'une émission lambertienne (pointillés). Les productivités volumiques calculées dans une lame ont été corrigées pour tenir compte de la fraction de volume sombre du réacteur DiCoFluV (égale à 0,19). Variation de la fraction éclairée (courbes bleues, axe des ordonnées de droite). Calculs effectués en utilisant les paramètres de la loi de couplage donnés dans les tableaux 9 et 12.

En conclusion la différence de productivité volumique entre les deux types d'émission (collimatée et lambertienne) n'est pas significative, elle est du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales. Ces résultats devront être confirmés par des calculs effectués en géométrie complexe en considérant une émission collimatée, ce qui demande un travail supplémentaire sur l'algorithme.

V.2.6 Conclusion

L'allure de la courbe de productivité en fonction de la concentration obtenue dans la présente étude n'a pas l'allure attendue pour des cyanobactéries. Ceci est certainement dû à des conditions de cultures qui sortent du domaine de validité des modèles de croissance validés (faible densité de flux, milieu confiné, etc.). En effet, la courbe de productivité présente un optimum, phénomène qu'on ne peut, dans l'état actuel de nos connaissances, expliquer que par la présence de respiration dans le métabolisme des cyanobactéries. Une loi de couplage développée pour des microorganismes eucaryotes (Takache et al., 2012) a donc été utilisée pour

décrire la croissance d'*Arthrospira platensis*. Certains paramètres de cette loi de couplage (ρ_{MAX} , M_X , v_{O_2-X} et $v_{NADH_2-O_2}$) sont déterminés de façon prédictive (Cornet, 2007), nous avons utilisé ces valeurs. Les autres paramètres de la loi de couplage ont été mesurés ou validés en utilisant les résultats de deux expériences distinctes. La mesure de la vitesse de consommation de dioxygène à l'obscurité avec une électrode de Clarks a permis de déterminer la vitesse spécifique de production de cofacteurs par respiration J_{NADH_2} . En utilisant cette valeur, nous avons proposé la conversion des résultats qualitatifs d'une deuxième expérience, réalisée avec une électrode de type Haxo et Blinks, en résultats quantitatifs. Ceci nous a permis de valider les valeurs suggérées par la littérature de la constante de saturation de l'inhibition de la respiration par la lumière K ainsi que du rendement quantique ϕ pour les fortes densités de flux. Malgré l'ajout de la respiration au modèle de croissance, les productivités expérimentales restaient inférieures à celles prédites. Nous avons donc inclus au modèle des phénomènes de photorespiration, qui ont pour effet de dégrader le rendement quantique molaire de la photosynthèse ϕ . L'ampleur de la photorespiration étant dans l'état actuel des connaissances difficile à obtenir par un calcul prédictif, une valeur de ϕ en présence de photorespiration (notée ϕ_{PR}) a été identifiée sur les données expérimentales.

Pour intégrer cette loi de couplage non linéaire sur l'ensemble du volume sous l'hypothèse d'une émission aux parois des fibres lambertienne, nous avons utilisé un algorithme de Monte Carlo proposé par Dauchet (2012), auquel nous avons ajouté la considération de l'hétérogénéité du flux à la surface des fibres. Nous avons ainsi pu obtenir la variation de la productivité en fonction de la concentration prédite par le modèle avec des temps de calcul raisonnables (de l'ordre de quelques minutes sur un ordinateur portable de bureau).

De futurs travaux devront déterminer quel(s) facteur(s) est (sont) à l'origine de ce basculement métabolique (apparition de respiration et de photorespiration). La faible densité de flux incidente et la culture en milieu confiné constituent pour le moment les deux pistes de réflexion les plus sérieuses.

En fonctionnement solaire, le flux incident au milieu de culture ne sera pas toujours très important, en particulier dans un photobioréacteur à dilution du flux. En effet pendant toutes les périodes de faible flux solaire, du fait du rapport de dilution, la densité de flux à l'intérieur du réacteur sera encore plus faible. Il est donc important de comprendre les basculements métaboliques qui se produisent aux faibles densités de flux pour estimer la productivité annuelle au plus juste.

V.3 Estimation de productivités annuelles

Les expérimentations présentées dans la section précédente ont été réalisées en lumière artificielle contrôlée. Le flux est resté constant au cours du temps. Nous proposons ici une méthode pour extrapoler ces résultats afin d'estimer une productivité moyenne annuelle.

V.3.1 Méthode de calcul

Nous disposons de bases de données de flux solaires pour différentes villes. Ces bases donnent, heure par heure, tout au long de l'année, la valeur de la densité de flux solaire. À partir de ces bases solaires nous sommes donc en mesure de déterminer une densité de probabilité du flux solaire à un endroit donné, c'est-à-dire la répartition des différentes classes de flux pendant l'année (voir figure 73). Nous avons choisi trois villes : Clermont-Ferrand (France), Rabat (Maroc) et Dongola (Soudan).

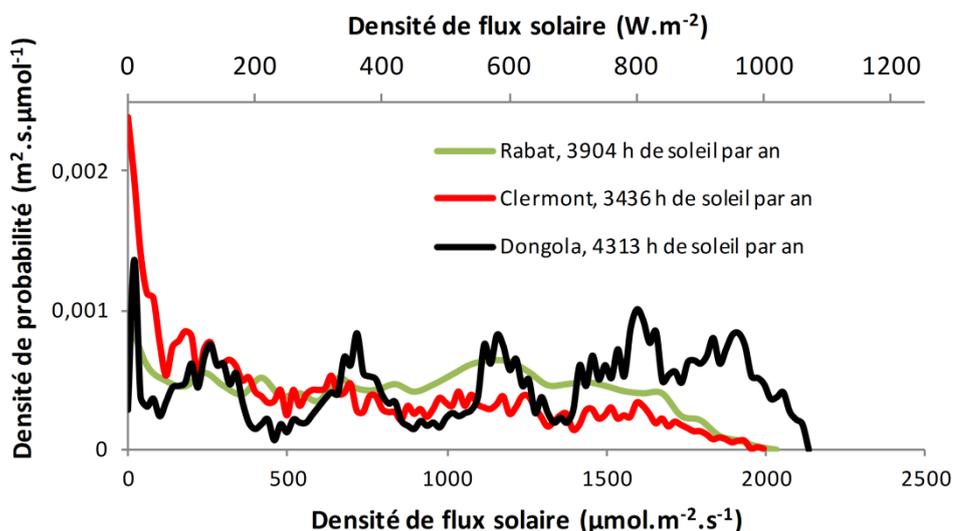


Figure 73 : Fonctions de densité de probabilité de la répartition des flux solaires pour trois villes : Dongola (Soudan), Rabat (Maroc) et Clermont-Ferrand (France). Ces densités de probabilité sont ramenées au nombre maximum théorique d'heures ensoleillées par an : 4380. Les densités de flux solaires données sont ramenées au PAR (un facteur 0,433 a été appliqué aux valeurs de densité de flux données pour l'intégralité du spectre solaire). On constate que Clermont-Ferrand est bien moins ensoleillée que Rabat, elle-même moins ensoleillée que Dongola. Les densités de flux considérées sont les densités de flux normales directes.

Nous souhaitons intégrer la productivité surfacique moyenne (sur le volume du réacteur et sur les heures ensoleillées de l'année) sur ces différentes classes de flux. Nous avons vu que l'ajout d'un domaine d'intégration supplémentaire se fait facilement grâce aux algorithmes de Monte Carlo. Il est donc possible, a priori, d'ajouter facilement une intégration sur la distribution des densités de flux solaires grâce à l'algorithme 10. Cependant, les mesures de productivité volumiques ont mis en évidence un basculement métabolique lorsque le flux est insuffisant.

Nous souhaitons donc utiliser deux lois de couplage différentes, en fonction de la densité de flux échantillonnée. Pour les faibles flux (limite entre flux forts et faibles discutée plus loin), nous utiliserons la loi de couplage incluant la respiration avec les paramètres déterminés à la section V.2.5.2. Pour les flux plus forts, nous utiliserons la loi de couplage qui ne considère que la photosynthèse, validée dans de nombreux cas de photobioréacteurs (Cornet, 2007). Le fait d'utiliser deux lois de couplages dans l'algorithme est tout à fait envisageable en termes de mise en œuvre de l'algorithme, cependant une des deux lois que l'on veut utiliser (la deuxième) est discontinue. Nous avons pointé le fait que les lois de couplage discontinues restent un obstacle à l'intégration par la méthode de Monte Carlo de la vitesse de production volumique locale sur le volume (voir V.2.4.2). Nous ne sommes donc pas en mesure de réaliser ce calcul avec un algorithme similaire à ceux utilisés jusqu'à présent.

Nous proposons donc une méthode qui demande des temps de calcul plus longs, mais permet d'intégrer la productivité volumique sur l'année, en tenant compte des variations de flux solaire, en utilisant deux lois de couplage différentes (dont une discontinue) et sans maillage du volume réactionnel. Cette méthode présente aussi l'intérêt de faire appel à la densité de probabilité de \mathcal{A} (voir plus loin), qui est un outil sous utilisé, et pourtant central dans l'analyse et l'optimisation des photobioréacteurs (Dauchet, 2012).

Nous avons fait l'hypothèse que la concentration reste constante égale à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ tout au long de l'année. Cette valeur de concentration a été fixée telle que la proportion de photons absorbés soit supérieure à 95% (la proportion de photons absorbés ne dépend pas du flux). Aucun régime transitoire n'est donc modélisé. De plus nous n'avons considéré aucune perte de biomasse pendant les nuits¹. Ces hypothèses sont très fortes, elles occultent notamment la problématique du choix d'une stratégie de conduite d'un photobioréacteur. En effet la gestion des régimes transitoires et des périodes d'ensoleillement très faible ou nul (la nuit en particulier) est une problématique à part entière, qui n'a pas été abordée dans la présente thèse, mais d'une importance considérable pour le développement de photobioréacteurs solaires.

D'un point de vue pratique, nous proposons d'estimer la fonction de densité de probabilité des vitesses spécifiques locales d'absorption des photons dans le réacteur, notée $p_{\mathcal{A}_s}$. Pour cela nous utiliserons l'algorithme 3 dans lequel nous utiliserons la procédure d'échantillonnage des chemins optiques 4, qui permet d'estimer \mathcal{A}_s à une position donnée du milieu réactionnel. Pour un grand nombre de positions générées aléatoirement dans le milieu réactionnel selon une

¹ Chez *Arthrospira platensis*, en considérant les vitesses de consommation de dioxygène lors des longues phases d'obscurité données par Cornet (1992), on peut estimer ces pertes à 2% de la masses sèche durant la nuit.

densité de probabilité uniforme, l'algorithme de Monte Carlo estime précisément la valeur de \mathcal{A}_s locale. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer, pour chaque position, un grand nombre de tirages (fixé à 10^6 dans le cas présent), et de faire ce calcul pour un grand nombre de positions (également fixé à 10^6 dans le cas présent). Il est important d'estimer $p_{\mathcal{A}_s}$ précisément, car il sera difficile de propager l'erreur commise sur $p_{\mathcal{A}_s}$ dans les étapes de calcul qui suivent. Le temps de calcul nécessaire pour effectuer ce calcul est donc très important¹ (plusieurs dizaines de jours sur un serveur de calcul, contre quelques dizaines de minutes pour l'estimation de $\langle r_X \rangle$ avec l'algorithme 10 présenté à la section V.2.4).

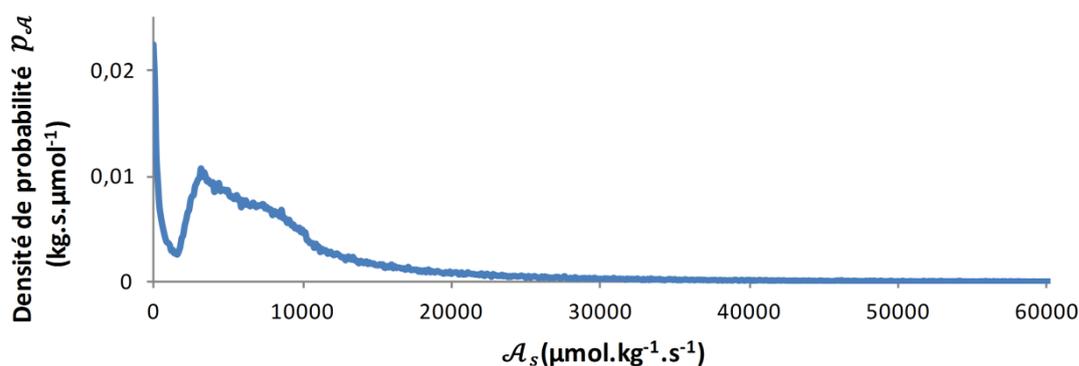


Figure 74 : Tracé de la fonction densité de probabilité $p_{\mathcal{A}_s}$ des valeurs de \mathcal{A}_s dans le photobioréacteur DiCoFluV obtenue pour un flux incident total de $20,1 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et une concentration en microalgues de $2,5 \text{g.L}^{-1}$.

La fonction de densité de probabilité des valeurs locales de \mathcal{A}_s dans le réacteur ($p_{\mathcal{A}_s}$) ainsi calculée est valable uniquement à la concentration à laquelle elle a été estimée. En effet la concentration en microalgues modifie l'allure de la densité de probabilité de \mathcal{A}_s , un nouveau calcul doit être lancé si l'on souhaite modifier la concentration. En revanche, un rapide calcul en post-traitement permet de construire la densité de probabilité pour n'importe quelle valeur de la densité de flux incidente q_0 . Il suffit de faire une homothétie de la fonction selon le flux que l'on veut utiliser. La procédure sera donnée plus loin dans cette section.

La fonction de densité de probabilité des valeurs locales de \mathcal{A}_s dans le réacteur obtenue donne une information précieuse sur le champ de rayonnement. Elle permet de représenter l'ensemble du champ en évacuant toute considération spatiale. La fonction de densité de probabilité de \mathcal{A}_s permet de visualiser les valeurs de \mathcal{A}_s dans l'ensemble du réacteur, sur un simple graphique. Elle constitue donc un outil d'analyse puissant. Si nous avons insisté sur le fait que l'optimisation des photobioréacteurs se réduit essentiellement à l'optimisation du champ de rayonnement, en

¹ Ce sont les temps de calculs qui seraient nécessaires pour calculer $\langle r_X \rangle$ dans le réacteur si nous utilisons une stratégie de maillage du volume réactionnel. Cela montre bien l'énorme intérêt que représente l'approche proposée à la section V.2.4

fait elle se ramène surtout à l'optimisation de la densité de probabilité des valeurs de \mathcal{A}_s . Pour chaque configuration radiative (microorganisme, concentration, géométrie et flux incident) la densité de probabilité de \mathcal{A}_s est différente, mais elle permet toujours de représenter l'ensemble des valeurs de \mathcal{A}_s rencontrées par un microorganisme qui se déplace aléatoirement dans le volume éclairé. Idéalement, cette fonction devrait être une distribution de Dirac, à la valeur optimale de \mathcal{A}_s , le champ de rayonnement serait alors uniforme.

Le calcul de la productivité d'un photobioréacteur à partir de la fonction $p_{\mathcal{A}_s}$ se fait grâce au changement de variable suivant :

$$\langle r_X \rangle = \int_{\mathcal{V}} r_X(\mathcal{A}_s(\vec{x})) \frac{d\vec{x}}{\mathcal{V}} = \int_{\mathcal{A}_s^{MIN}}^{\mathcal{A}_s^{MAX}} p_{\mathcal{A}_s}(\mathcal{A}_s) r_X(\mathcal{A}_s) d\mathcal{A}_s \quad (V.56)$$

où l'on utilise le fait que la vitesse locale de production de biomasse r_X ne dépend pas directement de la position \vec{x} , mais seulement de $\mathcal{A}_s(\vec{x})$. On remplace ainsi l'intégration sur le volume réactionnel \mathcal{V} par une intégration sur les valeurs de \mathcal{A}_s au sein du volume.

Une fois obtenue la fonction de densité de probabilité de \mathcal{A}_s , nous utilisons un nouvel algorithme de Monte Carlo afin de calculer la productivité annuelle du réacteur. Cet algorithme commence par échantillonner une valeur de flux solaire $q_{solaire}$ selon la densité de probabilité des flux établie grâce aux bases solaires (voir figure 73). Grâce au facteur de dilution \mathcal{D} et la transmission du dispositif de captation-dilution \mathcal{T} définis à la section 1.6.5.2, la valeur de la densité de flux q_0 émise par les fibres à l'intérieur du réacteur est déterminée :

$$q_0 = \frac{q_{solaire}}{\mathcal{D}} \mathcal{T} \quad (V.57)$$

Une valeur de \mathcal{A}_s notée \mathcal{A}_{sREF} est ensuite échantillonnée selon une densité de probabilité de référence qui a été calculée pour un flux émis aux fibres référence, noté q_{REF} (en pratique égal à $20,1 \mu\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)¹. Il faut donc effectuer une « mise à l'échelle » de la valeur de \mathcal{A}_s échantillonnée² afin de tenir compte du fait que nous travaillons à la densité de flux q_0 et non q_{REF} :

$$\mathcal{A}_s = \mathcal{A}_{sREF} \frac{q_0}{q_{REF}} \quad (V.58)$$

¹ Cette valeur correspond à une première valeur, non définitive, du flux identifiée par actinométrie.

² Cette méthode est équivalente à celle qui consiste à reconstruire, pour chaque flux q échantillonné, une nouvelle fonction densité de probabilité $p_{\mathcal{A}_s}(a, q)$ en fonction de la densité de probabilité de \mathcal{A}_s calculée au flux q_{REF} notée $p_{\mathcal{A}_s}^{REF}(a)$ avec la formule : $p_{\mathcal{A}_s}(a, q) = p_{\mathcal{A}_s}^{REF}\left(\frac{q_{REF}}{q}a\right)\frac{q_{REF}}{q}$. L'échantillonnage des valeurs de \mathcal{A}_s se fait alors directement selon cette nouvelle fonction de densité de probabilité.

Un test est effectué pour déterminer quelle loi de couplage sera utilisée. Nous avons décidé de baser ce test sur la valeur de la densité de flux à l'intérieur du réacteur q_0 . Pour les densités de flux à l'intérieur du réacteur q_0 supérieures à une valeur limite q_{LIM} (discutée plus loin) la productivité volumique en biomasse est calculée en utilisant la loi de vitesse qui inclut uniquement la photosynthèse (sans respiration ni photorespiration) :

$$r_X = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathcal{A}_s < \mathcal{A}_{s_c} \\ (1 - f_d) C_X \alpha_1 \mathcal{A}_s \frac{K}{K + \mathcal{A}_s} & \text{si } \mathcal{A}_s \geq \mathcal{A}_{s_c} \end{cases} \quad (V.59)$$

avec

$$\alpha_1 = \rho_M \phi \frac{M_X}{v_{O_2-X}} \quad (V.60)$$

Les valeurs de ρ_M , M_X et de v_{O_2-X} sont données dans le tableau 9. Les valeurs de ϕ et de \mathcal{A}_{s_c} utilisées sont celles déterminées en l'absence de photorespiration à la section V.2.3.2 (voir tableau 11), car la photorespiration n'a jamais été observée à forte densité de flux. Nous utiliserons la valeur $\mathcal{A}_{s_c} = 0$ dans un seul cas (voir figure 75, cas 1).

Pour les faibles densités de flux (lorsque $q_0 < q_{LIM}$) nous utilisons la loi de couplage précédemment établie, qui contient un terme de photosynthèse ainsi qu'un terme de respiration :

$$r_X = (1 - f_d) C_X \left(\alpha_2 \mathcal{A}_s \frac{K}{K + \mathcal{A}_s} - \beta \frac{K_r}{K_r + \mathcal{A}_s} \right) - f_d C_X \beta \quad (V.61)$$

avec

$$\beta = \frac{J_{NADH_2} M_X}{v_{O_2-X} v_{NADH_2-O_2}} \quad (V.62)$$

La valeur de α_2 est elle choisie en fonction de si l'utilisateur souhaite considérer la photorespiration aux faibles densités de flux, ou pas. Si on ne considère pas de photorespiration :

$$\alpha_2 = \alpha_1 = \rho_M \phi \frac{M_X}{v_{O_2-X}} \quad (V.63)$$

Si on considère de la photorespiration :

$$\alpha_2 = \alpha_{PR} = \rho_M \phi_{PR} \frac{M_X}{\nu_{O_2-X}} \quad (V.64)$$

où ϕ_{PR} est la valeur du rendement quantique stœchiométrique molaire de la photosynthèse en présence de photorespiration ($\phi_{PR} = 4,21 \cdot 10^{-8} \text{ mol}_{O_2} \cdot \mu\text{mol}_{hv}^{-1}$). Dans les deux cas les valeurs de ρ_M , M_X et de ν_{O_2-X} sont celles données dans le tableau 9.

La valeur de flux limite q_{LIM} , entre « forts flux » et « faibles flux », qui oriente le choix de la loi de couplage est fixée à $25 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $5,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. D'après les résultats présentés à la section V.2.3.2, elle correspond à la densité de flux en dessous de laquelle de la respiration apparait. En considérant la précision disponible sur les densités de flux, cette valeur est discutable, et une investigation plus précise concernant sa valeur serait nécessaire. Nous utiliserons la valeur $q_{LIM} = 0$ dans un seul cas, lorsque nous modéliserons l'absence de respiration. En effet, si q_{LIM} est nul, la loi de vitesse utilisée sera toujours celle sans respiration.

L'algorithme est le suivant :

Algorithme 11 : Calcul de la productivité annuelle

- (1) Une valeur de \mathcal{A}_s notée \mathcal{A}_{sREF} est tirée aléatoirement selon la densité de probabilité des valeurs de \mathcal{A}_s dans le réacteur préalablement calculée pour une densité surfacique de flux aux fibres de référence q_{REF} .
- (2) Une valeur de flux solaire $q_{solaire}$ est tirée aléatoirement selon la densité de probabilité calculée à partir des bases solaires. Le flux q_0 émis par les fibres à l'intérieur du réacteur est alors calculé grâce à l'équation V.57, ainsi que la valeur de \mathcal{A}_s grâce à l'équation V.58.
 - a. Si $q_0 > q_{LIM}$ alors le poids est calculé grâce à l'équation V.59
 - b. Si $q_0 < q_{LIM}$: le poids est calculé grâce à l'équation V.61 dans laquelle :
 - i. $\alpha_2 = \alpha_1$ si l'utilisateur a choisi de ne pas considérer de la photorespiration
 - ii. $\alpha_2 = \alpha_{PR}$ si l'utilisateur a choisi de considérer de la photorespiration
- (3) L'algorithme boucle à l'étape (1) jusqu'à avoir effectué N réalisations.

L'algorithme 11 estime la valeur de $\langle r_X \rangle$, mais pour un photobioréacteur solaire la grandeur intéressante à considérer est la productivité surfacique $\langle s_X \rangle$, calculée grâce à l'équation I.51 du chapitre 1 :

$$\langle s_X \rangle = \frac{\langle r_X \rangle \mathcal{D}}{a_{light}} \quad (I.51)$$

Dans le cas du réacteur DiCoFluV, la surface spécifique éclairée¹ vaut : $a_{light} = 379 \text{ m}^{-1}$. Attention cette valeur correspond à la surface éclairée ramenée au volume éclairé uniquement ($V_{light} = 19,4 \text{ L}$), si on tient compte de la fraction de volume sombre ($V_{TOT} = 24 \text{ L}$), on trouve une valeur de $a_{lightTOT} = 304 \text{ m}^{-1}$. Ces deux valeurs sont liées entre elles par la fraction volumique sombre f_d :

$$a_{light} = \frac{a_{lightTOT}}{(1 - f_d)} \quad (V.65)$$

Si la valeur de a_{light} est souvent utilisée, car on raisonne souvent uniquement sur le volume éclairé, dans ce cas $\langle r_X \rangle$ est calculé en tenant compte de la fraction volumique sombre du réacteur, il faut donc calculer $\langle s_X \rangle_{TOT}$ en tenant compte de la fraction volumique sombre, donc en utilisant $a_{lightTOT}$ plutôt que a_{light} :

$$\langle s_X \rangle_{TOT} = \frac{\langle r_X \rangle \mathcal{D}}{a_{lightTOT}} \quad (V.66)$$

V.3.2 Résultats

En répétant les calculs présentés à la section précédente pour différentes valeurs du facteur de dilution \mathcal{D} , nous avons estimé les productivités surfaciques pour différentes valeurs des paramètres q_{LIM} et J_{NADH_2} et en considérant ou non de la photorespiration (voir figure 75).

L'algorithme utilisé converge vite et correspond à des temps de calcul courts², les erreurs numériques des résultats ne sont donc pas représentées (elles sont dans l'épaisseur du trait). L'erreur associée à l'estimation de la fonction p_A n'a pas été propagée dans les calculs de productivité.

¹ Ces valeurs de surface spécifique éclairée sont extrêmement sensibles aux dimensions utilisées pour leur calcul, et donc au niveau de remplissage du réacteur.

² Dans l'algorithme 11 aucun chemin optique n'est échantillonné, aucune recherche d'intersection n'est effectuée, les temps de calcul sont donc bien inférieurs aux algorithmes dans lesquels on effectue des échantillonnages de chemins optiques.

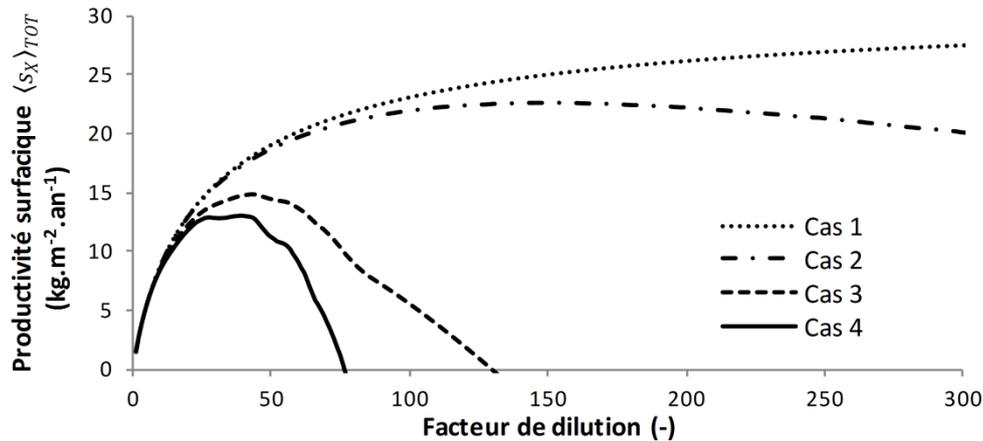


Figure 75 : Productivités surfaciques annuelle moyennes calculées avec la densité de probabilité de Dongola dans quatre cas :

Cas 1 (pointillés) : quel que soit le flux, la loi de couplage utilisée n'inclut pas de respiration : $q_{LIM} = 0$ et le point de compensation est nul : $\mathcal{A}_{s_c} = 0$, donc quelle que soit la valeur de \mathcal{A}_s , la photosynthèse a lieu.

Cas 2 (trait discontinu court) : quel que soit le flux, la loi de couplage utilisée n'inclut pas de respiration : $q_{LIM} = 0$ et $\mathcal{A}_{s_c} = 626 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, donc si $\mathcal{A}_s < \mathcal{A}_{s_c}$, $r_X = 0$.

Cas 3 (trait discontinu) : les deux lois de couplage (avec et sans le terme de respiration) sont utilisées : $q_{LIM} = 25 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, $\mathcal{A}_{s_c} = 626 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, et on ne modélise pas de photorespiration à faible flux : $\alpha_2 = \alpha_1$.

Cas 4 (trait continu) : $q_{LIM} = 25 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, $\mathcal{A}_{s_c} = 626 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, et la photorespiration est modélisée pour les faibles densités de flux : $\alpha_2 = \alpha_{PR}$ ($\phi = \phi_{PR} = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{mol}_{\text{O}_2}\cdot\mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}$).

Calculs effectués en utilisant une valeur de $a_{light_{TOT}}$ égale à 304m^{-1} .

La courbe de la figure 75, cas 1 ne montre aucun optimum, c'est une limite haute purement théorique de la productivité surfacique atteignable (en considérant les densités de flux solaire de Dongola). Pour l'obtenir, on modélise une photosynthèse qui a lieu sans respiration quelle que soit la valeur de \mathcal{A}_s , en fixant la valeur de q_{LIM} à 0 ainsi que celle \mathcal{A}_{s_c} à 0 dans l'équation V.59. Cette courbe n'a de sens physique que pour des facteurs de dilution inférieurs à 10 (où les autres courbes sont d'ailleurs très proches de celle-ci). Au-delà, ce modèle n'est plus valable : les valeurs de \mathcal{A}_s dans le réacteur tendent vers 0 lorsque \mathcal{D} augmente (le flux solaire est de plus en plus dilué), pourtant la photosynthèse a toujours lieu, et son efficacité tend vers sa valeur maximale (le terme $\frac{K}{K+\mathcal{A}_s}$ tend vers 1).

Lorsque des phénomènes qui font diminuer l'efficacité de la photosynthèse pour les faibles densités de flux, et/ou pour les faibles valeurs de \mathcal{A}_s , sont pris en compte, un optimum de productivité surfacique apparaît (voir figure 75, cas 2, 3 et 4).

Le cas 2 de la figure 75 montre l'intégration de la loi de couplage habituellement utilisée pour modéliser la croissance d'*Arthrospira platensis* : la loi donnée par l'équation V.59 dans laquelle

\mathcal{A}_{s_c} prend sa valeur identifiée aux fortes densités de flux (voir tableau 11). Si $\mathcal{A}_s < \mathcal{A}_{s_c}$, la vitesse de production de biomasse est nulle. La valeur de q_{LIM} en revanche reste, comme dans le cas 1, égale à 0. La loi incluant le terme de respiration n'est donc jamais utilisée. La courbe montre alors un optimum, puisque lorsque \mathcal{D} augmente, la part des valeurs de \mathcal{A}_s échantillonnées qui sont inférieures à \mathcal{A}_{s_c} (donc pour lesquelles $r_x = 0$) augmente. En revanche l'optimum n'est pas très marqué, et la valeur de \mathcal{D} optimale est très grande (environ 150).

Lorsque l'on considère que les microalgues respirent en dessous de $q_{LIM} = 25 \mu mol.m^{-2}.s^{-1}$ (cas 3 de la figure 75), la productivité surfacique maximale et le facteur de dilution optimal diminuent, et l'optimum est plus marqué. Comme r_x est négatif lorsque $q_0 < q_{LIM}$ et $\mathcal{A}_s < \mathcal{A}_{s_c}$, la décroissance lorsque \mathcal{D} dépasse sa valeur optimale est bien plus rapide que dans le cas précédent (cas 2).

L'ajout de photorespiration à la loi de couplage (utilisation de la valeur ϕ_{PR} , cas 4 de la figure 75) fait encore chuter la productivité maximale et fait encore diminuer la valeur du facteur de dilution optimal. La loi de couplage utilisée lorsque $q_0 < q_{LIM}$ est alors celle que nous avons utilisée pour modéliser le réacteur DiCoFluV à la section V.2.5.2. Il est tout de même remarquable que la baisse de productivité provoquée par la division de ϕ par un facteur 3 (entre la valeur de ϕ donnée dans le tableau 11 et la valeur de ϕ_{PR}) n'engendre une baisse de productivité surfacique que d'un facteur 0,8.

La conclusion de cette analyse est que les phénomènes de respiration et de photorespiration (et plus généralement les phénomènes qui apparaissent aux faibles densités de flux) déterminent l'allure de la courbe de productivité surfacique en fonction du facteur de dilution et donc les coordonnées de l'optimum. Il est donc tout à fait nécessaire, pour développer le concept DiCoFluV, d'acquérir une connaissance fine de ces phénomènes afin d'être en mesure de déterminer le facteur de dilution optimal et de fournir des prévisions de productivité surfacique fiables pour ce type de photobioréacteur. Cela implique de continuer à développer les modèles de connaissance de couplage entre transfert radiatif et les métabolismes de photosynthèse, de respiration, ou tout autre métabolisme se produisant à faible densité de flux.

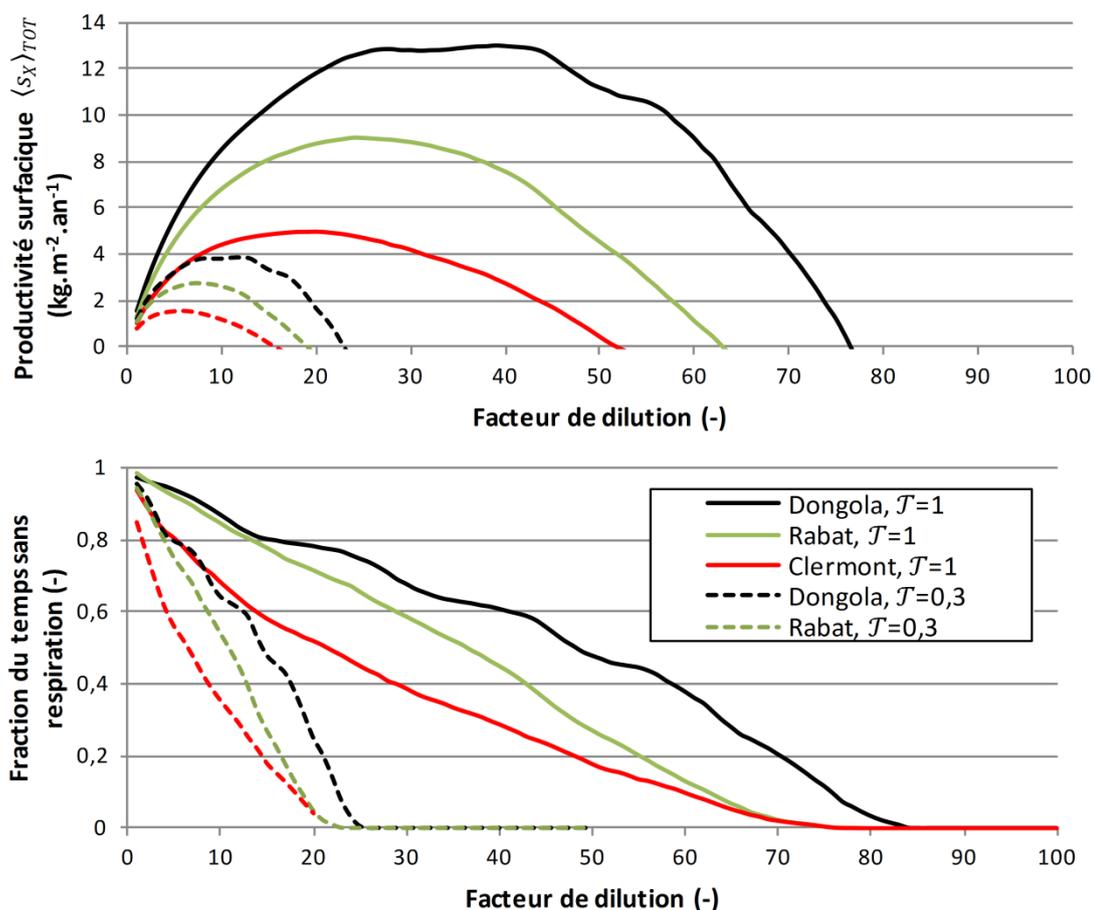


Figure 76 : Productivités surfaciques moyennes annuelles (graphique du haut) et fraction du temps sans respiration (graphique du bas), pour trois villes : Dongola (noir), Rabat (vert) et Clermont Ferrand (rouge). Simulations réalisées dans le cas d'un système de captation-dilution idéal ($\mathcal{T} = 1$, traits continus) et du système dont nous disposons ($\mathcal{T} = 0,3$, valeur mesurée par le laboratoire PROMES, traits discontinus). $q_{LIM} = 25 \mu\text{mol}_{hv} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, les paramètres de la loi de couplage utilisée pour les faibles flux sont ceux donnés par les tableaux 9 et 12. La fraction du temps sans respiration est la fraction de temps pendant laquelle $q_0 > q_{LIM}$.

La figure 76 présente les productivités surfaciques moyennes annuelles calculées pour les trois localisations retenues (Clermont Ferrand, Rabat et Dongola). Il est évident que les photobioréacteurs solaires sont d'autant plus productifs qu'ils sont installés à des positions géographiques ensoleillées (voir la répartition des flux par ville, figure 73). L'impact de la transmission est bien sûr important : en passant de $\mathcal{T} = 1$ à $\mathcal{T} = 0,3$, 70% des photons sont perdus, ce qui dégrade d'autant la productivité surfacique maximale. La mise au point de dispositifs de captation-dilution performants est donc indissociable du développement du concept DiCoFluV.

Les productivités surfaciques présentées à la figure 76 ont été obtenues en considérant la concentration en biomasse constante tout au long de l'année, une estimation plus haute peut

certainement être obtenue en incluant un contrôle de la concentration autour d'un optimum¹. Un exemple de conduite de procédé pourrait être de laisser la concentration en biomasse augmenter le matin (en augmentant le temps de séjour τ), puis de la faire diminuer dans l'après midi (en diminuant τ), afin de récolter des microalgues avant la nuit, où l'obscurité provoque une perte de biomasse. Un deuxième paramètre d'amélioration est la fraction volumique sombre du réacteur DiCoFLuV f_d , estimée à 0,19, qui pourrait facilement être ramenée autour de 0,1 (et même, idéalement, supprimée) par un travail de conception. Troisièmement, la source d'azote utilisée pour *Arthrospira platensis* est constituée de nitrates, d'autres souches de microalgues sont capables d'utiliser les ions ammonium, ce qui augmente l'efficacité de la photosynthèse d'un facteur $\frac{4}{3}$ environ (Cornet, 2007).

Il est intéressant de noter sur la figure 76 que pour toutes les courbes de productivité surfacique, l'optimum est atteint pour un facteur de dilution pour lequel la fraction de temps passé sans respiration vaut environ 60%. Ce pourcentage est régit par le choix de la valeur de q_{LIM} , identique pour tous les cas présentés sur la figure 76. La connaissance du flux qui détermine l'apparition de respiration est également très importante, puisqu'elle détermine, avec la loi de couplage utilisée aux faibles densités de flux, les coordonnées de l'optimum de productivité surfacique.

Ces simulations valident le concept DiCoFLuV, qui permet de maintenir une efficacité thermodynamique de la photosynthèse élevée, y compris aux forts flux, là où les photobioréacteurs à captation directe voient leur efficacité diminuer. Cela s'observe lorsque l'on compare les énergies annuelles reçues aux trois positions simulées, les productivités en captation directe (lorsque $\mathcal{D} = 1$) et en dilution (pour la valeur de \mathcal{D} optimale), voir tableau 13. Par rapport à Clermont-Ferrand (l'ensoleillement le plus faible), on remarque que Dongola (par exemple) reçoit 2,25 fois plus d'énergie, mais ne produit que 1,46 fois plus en captation directe, alors que ce chiffre monte à 2,61 en incluant de la dilution, ce qui représente un gain de productivité surfacique d'un facteur 9. Ce rapport est à considérer avec prudence, puisque dans les calculs en captation directe nous n'avons considéré que le rayonnement solaire direct. Un avantage indéniable que garde la captation directe par rapport au système à dilution du flux est d'être capable d'utiliser, en plus du rayonnement direct, le rayonnement diffus. Les productivités estimées en captation directe sont donc sous estimées, ce qui explique ce facteur

¹ En utilisant la méthode de calcul proposée ici (voir V.3.1) cela implique de déterminer une fonction densité de probabilité $p_{\mathcal{A}}$ par concentration modélisée, ce qui représente des temps de calcul extrêmement importants.

9, bien supérieur au rapport des ordres de grandeur de productivité surfacique entre captation directe et dilution donné au chapitre 1 (plutôt autour de 3).

	Énergie radiative totale reçue (PAR uniquement)		Productivité en captation directe ($\mathcal{D} = 1$)		Productivité surfacique maximale (valeur de \mathcal{D} optimale, $\mathcal{J} = 1$)	
	Nette ($\text{kW.h.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	Par rapport à Clermont-Ferrand (-)	Nette ($\text{kg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	Par rapport à Clermont-Ferrand (-)	Nette ($\text{kg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	Par rapport à Clermont-Ferrand (-)
Dongola	2476	2,25	1,06	1,46	9,07	2,61
Rabat	1725	1,57	0,94	1,29	6,32	1,82
Clermont-Ferrand	1098	1	0,73	1	3,48	1

Tableau 13 : Énergie radiative totale reçue par mètre carré pendant l'année et productivité surfacique maximale calculée, pour les trois lieux considérés.

Nous avons choisi de modéliser le basculement métabolique en termes de flux : dans notre modèle les microalgues respirent en dessous de q_{LIM} , et pas au dessus. Ce choix est une première proposition de modèle, faite suivant les données dont nous disposons. Une investigation plus poussée devra déterminer si le passage d'une loi de couplage à une autre doit être formulé en termes de densité de flux, de $\langle \mathcal{A}_s \rangle$ ou en fonction d'un autre critère (à priori lié au transfert radiatif). Cette réflexion rejoint la problématique déjà abordée de la définition du point de compensation à l'échelle d'un photobioréacteur. La densité de probabilité des valeurs de \mathcal{A} dans le réacteur $p_{\mathcal{A}}$ est certainement un outil encore sous utilisé qui permettra une discussion prolifique autour de cette problématique.

V.4 Conclusion

Au cours du présent chapitre nous avons mesuré expérimentalement les performances (efficacité et productivité volumique) du prototype de réacteur DiCoFluV présenté au chapitre 2. Les résultats obtenus ont été analysés et discutés à partir d'un modèle complet du photobioréacteur. Pour cela nous avons mis en œuvre la chaîne méthodologique présentée au chapitre 3, depuis la détermination des propriétés radiatives d'une suspension de microorganismes jusqu'au couplage à la cinétique de photosynthèse et l'estimation des performances du procédé. Plus qu'une simple mise en œuvre d'un savoir faire déjà établi, les discussions qui ont émergées du présent travail nous ont amené à proposer plusieurs raffinements originaux du modèle (distribution des formes des microorganismes lors du calcul des propriétés radiatives, analyse spectroscopique en géométrie complexe, hétérogénéité de la densité surfacique de flux émise aux fibres optiques, développement d'une nouvelle loi de couplage), des protocoles expérimentaux (notamment la mesure des teneurs en pigments, des distributions de tailles et des spectres de sections efficaces d'absorption) ainsi qu'une nouvelle

stratégie d'implémentation numérique dans le cas délicat des lois de couplage discontinues (utilisation de la fonction densité de probabilité p_A). Nous avons ainsi pu mettre en évidence un basculement métabolique au sein du réacteur (en cohérence avec la production de polysaccharides se structure inhabituels mise en évidence au chapitre 2), qui nous a amené à engager un travail exploratoire sur la loi de couplage cinétique d'*Arthrospira platensis* en présence de respiration et de photorespiration. Fort de ces travaux sur notre prototype, nous avons enfin proposé une estimation des productivités surfaciques annuelles moyennes attendues pour différentes localisations géographiques, à partir de bases de données solaires disponibles. Ceci nous a permis de valider le concept de dilution du flux en volume et de déterminer un taux de dilution optimal en fonction de la position géographique du réacteur.

Dans les conditions de culture du réacteur DiCoFluV (faible densité de flux et milieu confiné), en particulier en régime cinétique, nous avons mis en évidence des modifications de la composition pigmentaire et les distributions de taille des microorganismes. Ces modifications, parfois importantes, entraînent une variation des propriétés radiatives et donc du champ de rayonnement. La modélisation du photobioréacteur nécessite donc d'être en mesure de déterminer ces propriétés radiatives à tout instant. Ce calcul se base sur des mesures de paramètres physiologiques (teneurs en pigments) et morphologiques (distributions de taille). Si la mesure des teneurs en pigments a été effectuée avec un protocole satisfaisant, la détermination de la distribution de taille n'a pas pu être effectuée aussi souvent que nous l'aurions souhaité, pour des raisons purement techniques. Cela est d'autant plus dommageable que nous avons montré l'impact important de la distribution de taille sur l'ensemble des propriétés radiatives. Le développement d'une méthode rapide de détermination des distributions de taille est un objectif du laboratoire qui doit être atteint à court terme. Dans le cas de la microalgue *Arthrospira platensis*, malgré les améliorations proposées, le modèle utilisé ne permet actuellement pas un calcul prédictif des propriétés radiatives satisfaisantes (bien qu'il donne satisfaction pour d'autres microalgues, notamment *Chlamydomonas reinhardtii* et *Rhodospirillum rubrum*). En revanche l'utilisation d'un banc de mesure performant, incluant une sphère d'intégration, nous a permis de mesurer directement les sections efficaces d'absorption. Le développement d'un meilleur modèle de connaissance qui permettrait le calcul des propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis* est un objectif important, qui nécessite un travail dédié.

Les productivités volumiques expérimentales sont significativement inférieures à celles attendues suite au dimensionnement du réacteur, et nous avons mesuré, après une valeur maximale correspondant à une concentration de 1 g.L^{-1} , une décroissance de la productivité

volumique. Cette décroissance ne peut être expliquée avec les modèles classiques de croissance d'*Arthrospira platensis*, validés pour des photobioréacteurs éclairés par des fortes densités de flux, qui ne tiennent compte d'aucun phénomène de respiration. Nous avons ainsi mis en évidence la présence de respiration à la lumière chez *Arthrospira platensis*, dans les conditions de culture investiguées ici (faible densité de flux incidente et milieu confiné). Afin de quantifier ce phénomène nous avons proposé d'utiliser un modèle jusqu'ici réservé aux microorganismes eucaryotes, qui inclut un terme de respiration, auquel nous avons également ajouté des phénomènes de photorespiration. Nous avons proposé un jeu de paramètres de cette nouvelle loi de couplage, en nous basant à la fois sur la littérature, sur des expériences de mesures de vitesse de production/consommation de dioxygène menées à l'échelle de l'élément de volume et sur les productivités mesurées dans le réacteur. Les valeurs des paramètres proposées permettent d'expliquer les productivités mesurées, et ouvre des perspectives de travail sur le couplage cinétique à faible densité de flux et sur la définition du point de compensation à l'échelle d'un photobioréacteur, qui, à notre sens, ne peuvent s'envisager que sur le long terme.

Il reste également à identifier le(s) facteur(s) à l'origine de l'apparition de respiration et de photorespiration. À l'issue de ces travaux, il apparaît que les paramètres à étudier en priorité sont les faibles densités de flux ainsi que le confinement du milieu. Deux expériences distinctes permettront d'alimenter cette réflexion : d'une part une culture en réacteur d'étude en milieu non confiné (torique ou cylindrique) éclairé par une faible densité de flux et d'autre part une nouvelle culture dans le réacteur DiCoFluV (en milieu confiné) avec une densité de flux supérieure à celle utilisée dans ces travaux, afin de valider si le basculement métabolique est lié à un seul de ces deux facteurs, à une interaction des deux, ou à d'autres paramètres qui restent à identifier.

Un modèle de croissance valable pour des faibles densités de flux est d'ailleurs indispensable, puisque, dans le cas des photobioréacteurs solaires à dilution du flux, nous avons montré que cette partie du modèle détermine la valeur du facteur de dilution qui optimise la productivité surfacique annuelle. Un modèle de connaissance des métabolismes caractéristiques des faibles densités de flux est donc essentiel pour modéliser non seulement le comportement du réacteur étudié dans ces travaux, mais surtout pour déterminer le facteur de dilution optimal d'un photobioréacteur à dilution du flux solaire. Ce modèle nécessite un travail plus approfondi sur les lois de couplage utilisées : sur les valeurs des paramètres et sur l'identification des conditions d'éclairement précises qui induisent l'apparition de respiration, et de photorespiration.

Conclusion

La mise au point de photobioréacteurs solaires optimisés est nécessaire pour accroître la productivité des procédés de production industrielle de microalgues. Elle peut rendre envisageable la production de biocarburant de troisième génération, associée à la production de nombreuses autres molécules stables d'intérêt issues de la biomasse, séparées dans des bioraffineries.

L'ensemble des travaux théoriques et pratiques centrés sur le transfert radiatif conduits à l'Institut Pascal pendant les 25 dernières années a permis de développer un concept de photobioréacteur baptisé DiCoFluV (dilution contrôlée du flux solaire en volume) qui fait l'objet de la présente thèse. Dans ce réacteur, d'un volume utile de 24 litres, la lumière est apportée au milieu réactionnel *via* mille fibres optiques à diffusion latérale (FODL). L'objectif des présents travaux était d'aborder de front les différents aspects de la démarche d'ingénierie de l'équipe « génie des systèmes photoréactifs » de l'Institut Pascal : développer le premier démonstrateur DiCoFluV (en commençant par le rendre fonctionnel), étudier son fonctionnement en lumière artificielle contrôlée, analyser ses performances, confronter ces performances aux modèles de réacteurs existants et proposer des améliorations de ces modèles. Ces différentes étapes de notre démarche sont restées, tout au long de ces travaux, en interaction forte les unes avec les autres et ont permis de parvenir aux conclusions exposées dans cette section finale.

Tout d'abord le réacteur a été caractérisé en termes d'hydrodynamique et de transfert gaz liquide par les méthodes classiquement utilisées en génie des procédés. Ensuite, un important développement technologique portant sur la commande, la sécurité et la fiabilité a été réalisé afin d'automatiser le fonctionnement du réacteur, et de pouvoir mener des cultures d'*Arthrospira platensis* en continu sur de longues périodes. Enfin, des améliorations de la conception et du fonctionnement ont été apportées (ajout d'un bulleur, modification de la régulation du pH, gestion de la lyse cellulaire, etc.). Ce travail aboutit aujourd'hui à un démonstrateur opérationnel, capable de fonctionner sans interruption durant des périodes d'un an, ce qui constituait un enjeu significatif en début de thèse.

Dans la continuité du travail de modélisation existant, nous avons poursuivi le développement d'une chaîne méthodologique, qui permet de déterminer de façon prédictive les performances de tout photobioréacteur. Des avancées majeures dans l'utilisation et le développement des différentes étapes de cette chaîne ont été proposées, tant en ce qui concerne les protocoles

expérimentaux que les briques de modélisation et leur mise en œuvre informatique en géométrie complexe par la méthode de Monte Carlo. En termes de mise en œuvre de la chaîne méthodologique, ces travaux se sont largement appuyés sur la récente thèse de doctorat de Jérémie Dauchet (2012), notamment ceux portant sur le calcul prédictif de propriétés radiatives, sur le développement d'algorithmes de Monte Carlo et leur implémentation en géométrie complexe grâce à l'outil EDStar. Cet outil a vu son potentiel accru par le développement, dans les présents travaux de thèse, d'une méthodologie qui permet de créer des géométries dans lesquelles il est possible d'implémenter nos algorithmes, à partir d'un logiciel de conception assistée par ordinateur. Cela a notamment débouché sur la modélisation plus précise d'une cuve de spectrophotomètre, en tenant compte des parois latérales, afin de tester les limites de validité du modèle de lame infinie prédominant en spectrophotométrie. De plus, un protocole d'actinométrie a été validé afin de caractériser la densité de flux lumineux incidente au milieu de culture. Ce protocole a permis de quantifier la densité de flux incidente, indispensable à la résolution de l'équation de transfert radiatif, avec une précision de 10%. À cette occasion, nous avons implémenté pour la première fois la pratique de l'actinométrie dans un réacteur à géométrie complexe (notamment grâce à l'utilisation d'EDStar). D'autre part, si l'estimation prédictive des propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis* reste un verrou, la méthode de calcul a été améliorée, afin de tenir compte d'une distribution des formes des microorganismes. De plus une méthode d'identification des sections efficaces spécifiques d'absorption par inversion à partir de spectres de transmittance a été développée et utilisée avec succès. Les sections efficaces d'absorption obtenues permettent de modéliser avec confiance les phénomènes d'absorption, qui sont prédominants dans les photobioréacteurs.

Une culture d'*Arthrospira platensis* en continu a été menée pendant plus d'une année à partir d'un unique inoculum. Nous avons ainsi produit une année de données expérimentales fiables pour différents régimes continus (régime cinétique, régime optimal et régime de limitation physique). Ces expérimentations ont mis au jour des comportements d'*Arthrospira platensis* encore jamais observés à notre connaissance. En premier lieu nous avons observé la formation d'importants amas de polysaccharides entre les fibres. Ces polysaccharides, qui forment une phase gélifiée distincte de la phase liquide agitée, ont une structure différente des polysaccharides présents dans la phase liquide et habituellement observés dans une culture d'*Arthrospira platensis*. En second lieu, nous avons montré la présence de respiration dans le métabolisme d'*Arthrospira platensis*. Pourtant, dans le cas des cyanobactéries cultivées en réacteur suffisamment éclairé, la respiration est habituellement négligée. Un nouveau modèle de croissance d'*Arthrospira platensis* a alors été développé, il inclut non seulement la

photosynthèse mais également des phénomènes de respiration à la lumière et de photorespiration, métabolisme récemment mis en évidence chez les cyanobactéries par la communauté de la biologie moléculaire. Une analyse des valeurs des paramètres de ce modèle a été réalisée en s'appuyant sur des mesures expérimentales ainsi que sur la littérature. La nouvelle loi de couplage ainsi obtenue permet d'expliquer les productivités volumiques mesurées dans le réacteur DiCoFluV, et ouvre une discussion sur le couplage cinétique à faible densité de flux. Troisièmement, des variations très importantes des teneurs en pigments et des distributions de taille ont été constatées, en particulier en régime dit « cinétique ». Nous avons par exemple mesuré des teneurs en phycocyanines supérieures à 40% massiques, soit plus de deux fois supérieures aux teneurs « normales ». La faible densité de flux surfacique moyenne ($23,6 \pm 2 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) ainsi que la géométrie réacteur, qui impose une croissance en milieu confiné, sont les deux principaux facteurs suspectés d'être à l'origine de ces métabolismes inhabituels mis en évidence, et donc des très faibles productivités volumiques mesurées.

Une méthode originale de calcul des productivités annuelles a été proposée, elle repose sur l'utilisation de la fonction densité de probabilité des valeurs de vitesse locale d'absorption des photons dans le réacteur (p_A). En intégrant les flux solaires de différentes positions géographiques, nous avons montré l'importance des modèles de croissance à faible densité de flux, qui déterminent, pour les photobioréacteurs à dilution du flux, la valeur optimale du facteur de dilution du système captation – dilution. Le calcul des productivités annuelles est un exemple de l'utilisation de la fonction p_A , qui préfigure du potentiel considérable de cette fonction en tant qu'outil d'analyse du transfert radiatif dans les photobioréacteurs.

Grâce au temps investi dans le développement technologique du pilote, l'Institut Pascal dispose désormais d'un objet d'étude dans lequel il est facile de mener des cultures d'*Arthrospira platensis*. Le réacteur pourra continuer à produire des échantillons et des points de fonctionnement très variés, à analyser pour tester la robustesse des modèles de calcul de propriétés radiatives (qui sont pour l'instant mis en défaut dans le cas d'*Arthrospira platensis*) et des lois de couplage entre transfert radiatif et photosynthèse. Le réacteur permettra ainsi de maintenir une interaction forte entre modélisation et expérimentations. Le développement d'un modèle de connaissance prédictif qui parviendrait à saisir la grande variabilité des teneurs en pigments et distributions de tailles rencontrées dans le réacteur DiCoFluV reste un enjeu de taille. L'objet d'étude qu'est le réacteur DiCoFluV autorisera l'exploration d'un grand nombre de pistes de réflexion.

La suite logique de ces travaux se répartit en deux grands axes. D'une part accroître la compréhension des métabolismes inhabituels chez *Arthrospira platensis* observés dans le

Conclusion

réacteur (respiration et photorespiration). Cela inclut un travail plus avancé sur les lois de couplages dans des conditions de culture particulières, ainsi que la détermination précise de l'effet des faibles flux et/ou des milieux de culture confinés. D'autre part réaliser le passage d'un fonctionnement en lumière artificielle contrôlée à un fonctionnement en lumière solaire. Cet aspect mènera à des réflexions concernant les stratégies de pilotage d'un photobioréacteur solaire, mais nécessitera également une investigation (qui est sûrement l'enjeu le plus important listé ici) du couplage qui existe entre conditions de culture et variabilité des propriétés physiologiques (teneurs en pigments) et morphologiques des microalgues. Par ailleurs, effectuer la transition vers un fonctionnement en lumière solaire sera l'occasion de poursuivre un travail, tout juste amorcé, sur l'opportunité qu'offre le concept de captation – dilution de séparer les longueurs d'ondes du PAR et de l'infrarouge, afin de développer un procédé hybride combinant un photobioréacteur et une technologie solaire thermique.

Notations

$A(\lambda)$	Absorbance (ou densité optique ¹) à la longueur d'onde λ
\mathcal{A}	Vitesse volumique d'absorption des photons locale [$\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$]
\mathcal{A}_s	Vitesse spécifique d'absorption des photons locale [$\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$]
$\langle\mathcal{A}\rangle$	Vitesse volumique d'absorption des photons moyenne sur le volume réactionnel éclairé [$\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$]
$\langle\mathcal{A}_s\rangle$	Vitesse spécifique d'absorption des photons moyenne sur le volume réactionnel éclairé [$\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$]
a_{light}	Surface spécifique éclairée [m^{-1}]
b	Fraction rétrodiffusée [-]
C	Concentration [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
C^*	Concentration à saturation [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
\overline{C}	Concentration normée par la concentration à saturation [-]
C^0	Concentration initiale lors de la détermination du $K_L a$ [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
C^M	Concentration mesurée lors de la détermination du $K_L a$ [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
c	Vitesse de la lumière dans le vide = $299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
\mathcal{D}	Rapport de dilution du flux incident [-]
D	Diamètre du réacteur [m]
d_i	Distance entre les structures éclairantes du réacteur DiCoFluV [m]
d_s	Diamètre des structures éclairantes cylindriques du réacteur DiCoFluV [m]
DO_i	Densité optique (ou absorbance ¹) à i nanomètres [-]
E	Chapitre 1 : énergie [eV ou J] Chapitre 2 : réponse normalisée lors de la mesure du temps de mélange [-]
E_a	Section spécifique d'absorption [$\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$]
E_d	Section spécifique de diffusion [$\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$]
E_{ext}	Section spécifique d'extinction [$\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$]
$F_{a\rightarrow b}$	Facteur de forme d'une entité a vers une entité b [-]
f_d	Fraction volumique sombre du réacteur [-]

Notations

G	Chapitres 1 à 4 : irradiance [$\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$] Chapitre 5 : débit de gaz traversant le réacteur [L.min^{-1}]
h	Constante de Planck = $6,6260755.10^{-34}$ J.s
J_i	Vitesse spécifique molaire de production de l'espèce i [$\text{mol.kg}_x^{-1}.\text{s}^{-1}$]
\hat{j}	Nombre moyen de chemins optiques échantillonnés pour une position dans l'algorithme de Monte Carlo [-]
K	Constante de saturation des antennes photosynthétiques [$\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$]
K_r	Constante de saturation de l'inhibition de la respiration par la lumière [$\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$]
$K_L a$	Coefficient volumétrique de transfert gaz – liquide [h^{-1}]
k_a	Coefficient linéique d'absorption [m^{-1}]
k_d	Coefficient linéique de diffusion [m^{-1}]
k_{ext}	Coefficient linéique d'extinction [m^{-1}]
L	Épaisseur du milieu réactionnel [m]
l	Longueur [m]
M_i	Masse molaire de l'espèce i [g.mol^{-1} ou kg.mol^{-1}]
\mathcal{N}_a	Nombre d'Avogadro = $6,02.10^{23}$ [mol^{-1}]
N	Chapitre 2 : normalité d'une solution [mol.L^{-1}] Chapitres 3 à 5 : nombre de réalisations d'un algorithme de Monte Carlo [-]
n_i	Quantité de matière de l'espèce i [mol]
P	Puissance [W ou $\mu\text{mol.s}^{-1}$]
p	Proportion de photons absorbés [-]
Pe	Nombre de Péclet [-]
$p_I(i)$	Fonction densité de probabilité de la variable aléatoire I pour sa réalisation i [(unité de i) $^{-1}$]
Q	Débit [L.s^{-1}]
Q_P	Quotient photosynthétique $\frac{r_{O_2}}{r_{CO_2}}$ [-]
q	Densité de flux (molaire) [$\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$]
q'	Densité de flux (énergétique) [W.m^{-2}]
q_0	Densité de flux incidente au milieu de culture [$\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$]
$q_{captation}$	Densité de flux incidente à la surface de captation [$\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$]

Notations

r_i	Vitesse volumique de production de l'espèce i [$\text{g.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ ou $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$]
$\langle r_i \rangle$	Vitesse volumique de production de l'espèce i [$\text{g.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ ou $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$]
\mathcal{S}	Productivité surfacique du procédé [W.m^{-2}]
S	Surface [m^2]
S_{light}	Surface éclairée du réacteur, au contact du volume réactionnel [m^2]
s	Signal du détecteur lors de la mesure du temps de mélange (chapitre 2) [+]
\mathcal{T}	Transmission du dispositif optique [-]
T	Transmittance ¹ [-]
TA	Titre alcalimétrique du dosage des carbonates [mL ou L]
TAC	Titre alcalimétrique complet du dosage des carbonates [mL ou L]
t	Temps [s ou h]
t_{95}	Temps de mélange à 95% [s ou h]
\mathcal{V}	Volume réactionnel [L ou m^3]
V	Volume (autre que le volume réactionnel) [L ou m^3]
v	Vitesse d'écoulement liquide [m.s^{-1}]
w	Poids d'un algorithme de Monte Carlo [+]
y	fraction molaire en dioxygène dans la phase gazeuse [-]
z	Distance [m]

Lettres Grecques

α	Chapitre 2 : constante de temps de réponse de la sonde pO_2 [s^{-1}] Chapitre 5 : paramètre du terme de photosynthèse de la loi de couplage entre transfert radiatif et photosynthèse
α_d	albédo de diffusion simple
β	Constante du terme de respiration de la loi de couplage
γ	Fraction volumique éclairée du réacteur [-]
Δg_i^0	Enthalpie libre standard massique de l'espèce i [J.kg^{-1}]
ε	Fraction volumique [-]
ϵ	Coefficient d'extinction molaire [$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$]

¹ $T(\lambda) = 10^{-A(\lambda)} = 10^{-D O \lambda}$

Notations

η_{thermo}	Efficacité thermodynamique [-]
θ	Chapitre 2 : temps normalisé par le temps de circulation t_c [-] Chapitre 5 : angle [rad]
Λ	Coefficient du développement en série de Taylor de la loi de couplage
λ	Longueur d'onde [nm ou m]
ν_{i-j}	Coefficient stœchiométrique de conversion de l'espèce i en espèce j . [-]
Ξ	Coefficient de conversion des joules en micromoles de photons dans le cas du spectre d'émission des lampes à décharge utilisées [$J \cdot \mu\text{mol}^{-1}$]
ρ	Rendement photochimique primaire [-]
ρ_M	Rendement photochimique primaire maximum [-]
ρ^S	Réfectivité de la surface S [-]
σ	Écart Type
τ	Temps de séjour liquide dans le réacteur [h]
ϕ	Rendement quantique stœchiométrique molaire [-]
φ	Angle (colatitude des coordonnées sphériques) [rad]

Indices

e^-	Relatif aux séparations de charges
c	Relatif au point de compensation de la photosynthèse
G	Relatif au gaz
L	Relatif au liquide
OPT	Grandeur optimale
$OPTEK$	Relatif à la sonde de densité optique en ligne OPTEK AS16 (longueur d'onde : 620 nanomètres)
$STRUC$	Relatif aux structures éclairantes
TOT	Relatif à une grandeur totale
X	Relatif à la biomasse

Abréviations

ANR	Agence Nationale de la Recherche
ATP	Adénosine Triphosphate
CAO	Conception Assistée par Ordinateur
DiCoFluV	Dilution Contrôlée Du Flux en Volume
PAR	Photosynthetically Active Radiations
PBRT	Physically Based Rendering Theory
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle
PVC	Polychlorure de Vinyle
NADPH	Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate

Bibliographie

- Adamson, A.W., 1958. Substitution Reactions of Reinecke's Salt. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3183–3189.
- Bauwe, H., Hagemann, M., Fernie, A.R., 2010. Photorespiration: players, partners and origin. *Trends Plant Sci.* 15, 330–6.
- Bauwe, H., Hagemann, M., Kern, R., Timm, S., 2012. Photorespiration has a dual origin and manifold links to central metabolism. *Curr. Opin. Plant Biol.* 15, 269–75.
- Bejan, A., 2000. Shape and structure, from engineering to nature. Cambridge university press.
- Bennett, A., 1973. Complementary chromatic adaptation in a filamentous blue-green alga. *J. Cell Biol.* 58, 419–435.
- Charon, J., Blanco, S., Cornet, J.-F.F., Dauchet, J., El Hafi, M., Fournier, R., Abboud, M.K., Weitz, S., 2016. Monte Carlo implementation of Schiff's approximation for estimating radiative properties of homogeneous, simple-shaped and optically soft particles: Application to photosynthetic micro-organisms. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 172, 3–23.
- Chisti, Y., 2013. Raceways-based production of algal crude oil, in: Posten, C., Walter, C. (Eds.), *Green*. De Gruyter, Berlin, pp. 195–216.
- Cogne, G., Gros, J.-B., Dussap, C.-G., 2003a. Identification of a metabolic network structure representative of *arthrospira (spirulina) platensis* metabolism. *Biotechnol. Bioeng.* 84, 667–676.
- Cogne, G., Lehmann, B., Dussap, C.-G., Gros, J.-B., 2003b. Uptake of macrominerals and trace elements by the cyanobacterium *Spirulina platensis* (*Arthrospira platensis* PCC 8005) under photoautotrophic conditions: culture medium optimization. *Biotechnol. Bioeng.* 81, 588–93.
- Colman, B., 1989. Photosynthetic carbon assimilation and the suppression of photorespiration in the cyanobacteria. *Aquat. Bot.* 34, 211–231.
- Cornet, J.F., 2007. Procédés Limités par le Transfert de Rayonnement en Milieu Hétérogène Étude des Couplages Cinétiques et Énergétiques dans les Photobioréacteurs par une Approche Thermodynamique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Cornet, J.F., 2005. Principe de conception d'un photobioréacteur à haute productivité volumique (PBR-HPV). Envel. Soleau n° 243050 du 27 octobre 2005.
- Cornet, J.-F., 2010. Calculation of optimal design and ideal productivities of volumetrically lightened photobioreactors using the constructal approach. *Chem. Eng. Sci.* 65, 985–998.
- Cornet, J.-F., 1992. Etude cinétique et énergétique d'un photobioréacteur: établissement d'un modèle structuré ; applications à un écosystème clos artificiel. Université Paris XI Orsay.
- Cornet, J.-F., Dussap, C., Gros, J.-B., 1998. Kinetics and Energetics of Photosynthetic Micro-Organisms in Photobioreactors Application to *Spirulina* Growth. *Bioprocess Algae React. Technol.* Apoptosis 59, 153–224.
- Cornet, J.-F., Dussap, C.-G., 2009. A Simple and reliable formula for assessment of maximum volumetric productivities in photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* 25, 424–435.
- Cornet, J.F., Dussap, C.G., Gros, J.-B., Binois, C., Lasseur, C., 1995. A simplified monodimensional approach for modeling coupling between radiant light transfer and growth kinetics in photobioreactors. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1489–1500.

- Cornet, J.F., Dussap, C.G., Leclercq, J.J., 2002. Simulation, Design and Model Based Predictive Control of Photobioreactors, in: Hofman, M., Thonart, P. (Eds.), Engineering and Manufacturing for Biotechnology SE - 15, Focus on Biotechnology. Springer Netherlands, pp. 227–238.
- Cornet, J.F., Favier, L., Dussap, C.G., 2003. Modeling stability of photoheterotrophic continuous cultures in photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* 19, 1216–1227.
- Cornet, J.-F., Marty, A., Gros, J.-B., 1997. Revised Technique for the Determination of Mean Incident Light Fluxes on Photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* 13, 408–415.
- Dauchet, J., 2012. Analyse radiative des photobioréacteurs. Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand.
- Dauchet, J., Blanco, S., Cornet, J.-F., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., 2013. The practice of recent radiative transfer Monte Carlo advances and its contribution to the field of microorganisms cultivation in photobioreactors. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 128, 52–59.
- Dauchet, J., Blanco, S., Cornet, J.-F., Fournier, R., 2015. Calculation of the radiative properties of photosynthetic microorganisms. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 161, 60–84.
- Dauchet, J., Cornet, J.-F., Gros, F., Roudet, M., Dussap, C.-G., 2016. Photobioreaction Engineering, Advances in Chemical Engineering, Advances in Chemical Engineering. Elsevier.
- Delatorre, J., Baud, G., Bézian, J.J., Blanco, S., Caliot, C., Cornet, J.F., Coustet, C., Dauchet, J., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., Gautrais, J., Gourmel, O., Joseph, D., Meilhac, N., Pajot, A., Paulin, M., Perez, P., Piaud, B., Roger, M., Rolland, J., Veynandt, F., Weitz, S., 2014. Monte Carlo advances and concentrated solar applications. *Sol. Energy* 103, 653–681.
- EDStar, n.d. <http://edstar.lmd.jussieu.fr/> [WWW Document].
- Edwards, J.O., 2009. Progress in Inorganic Chemistry, Inorganic Reaction Mechanism. John Wiley & Sons.
- Farges, B., Laroche, C., Cornet, J.-F., Dussap, C., 2009. Spectral Kinetic Modeling and Long-Term Behavior Assessment of *Arthrospira platensis* Growth in Photobioreactor Under Red (620 nm) Light Illumination. *Biotechnol. Prog.* 25, 151–162.
- FédEsol, 2015. Détermination expérimentale des propriétés radiatives de particules par inversion.
- Fournier, S.B. and R., 2003. An invariance property of diffusive random walks. *EPL (Europhysics Lett.* 61, 168.
- Glick, D., 1944. Concerning the Reineckate method for the determination of choline. *J. Biol. Chem.* 156, 643–652.
- Heber, U., n.d. Irrungen, Wirrungen? The Mehler reaction in relation to cyclic electron transport in C3 plants. *Photosynth. Res.* 73, 223–231.
- Howell, J.R., 1998. The Monte Carlo Method in Radiative Heat Transfer. *J. Heat Transfer* 120, 547–560.
- Joliot, P., 1966. Oxygen evolution in algae illuminated by modulated light., in: Brookhaven Symposia in Biology. p. 418.
- Kühl, M., Glud, R.N., Ploug, H., Ramsing, N.B., 1996. Microenvironmental control of photosynthesis and photosynthesis-coupled respiration in an epilithic cyanobacterial biofilm. *J. Phycol.* 32, 799–812.

- Mackowski, D.W., Mishchenko, M.I., 1996. Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres. *JOSA A* 13, 2266–2278.
- Mainusch, B., Karocki, A., Guldi, D.M., Stasicka, Z., Wasgestian, F., 1997. Charge transfer photochemistry of Reinecke's salt and of some of its analogues containing organic amines. *Inorganica Chim. Acta* 255, 87–93.
- Marty, A., Gros, J.-B., 1997. Etude et modélisation du comportement de *Spirulina platensis* en photobioréacteur en condition de limitation par la lumière et la source de carbone = Study and modeling of the behaviour of *Spirulina platensis* in a photobioreactor under light and carbon limi.
- Maurino, V.G., Peterhansel, C., 2010. Photorespiration: current status and approaches for metabolic engineering. *Curr. Opin. Plant Biol.* 13, 249–56.
- Molina Grima, E., Fernández, F.G.A., García Camacho, F., Chisti, Y., 1999. Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup. *J. Biotechnol.* 70, 231–247.
- Monod, J., 1941. *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*. Hermann, Paris.
- Moroney, J. V, Jungnick, N., DiMario, R.J., Longstreth, D.J., 2013. Photorespiration and carbon concentrating mechanisms: two adaptations to high O₂, low CO₂ conditions. *Photosynth. Res.* 117, 121–131.
- Nakamura, T., Van Pelt, A.D., Yorio, N.C., Drysdale, A.E., Wheeler, R.M., Sager, J.C., 2009. Transmission and Distribution of Photosynthetically Active Radiation (PAR) from Solar and Electric Light Sources. *Habitation* 12, 103–117.
- Norsker, N.-H., Barbosa, M.J., Vermuë, M.H., Wijffels, R.H., 2011. Microalgal production--a close look at the economics. *Biotechnol. Adv.* 29, 24–7.
- Pamfilov, A. V, Lopushanskaya, A.I., Zueva, T.S., 1964. Spectrophotometric study of ammonium tetrathiocyanatodiamminechromate(III). *Ukr. Khimicheskii Zhurnal (Russian Ed.)* 30, 1339–1344.
- Porra, R.J., 2002. The chequered history of the development and use of simultaneous equations for the accurate determination of chlorophylls a and b. *Photosynth. Res.*
- Posten, C., Walter, C., 2012. *Microalgal Biotechnology: Potential and Production*.
- Poughon, L., Duchez, D., Cornet, J.F., Dussap, C.G., 2003. k L a determination: comparative study for a gas mass balance method. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 25, 341–348.
- Pruvost, J., Cornet, J.F., 2012. Knowledge models for the engineering and optimization of photobioreactors. *Microalgal Biotechnol. Potential Prod.* Gruyter, Berlin, Ger. 181–224.
- Pruvost, J., Cornet, J.F., Le Borgne, F., Goetz, V., Legrand, J., 2015a. Theoretical investigation of microalgae culture in the light changing conditions of solar photobioreactor production and comparison with cyanobacteria. *Algal Res.* 10, 87–99.
- Pruvost, J., Cornet, J.-F., Le Borgne, F., Jenck, J., 2011. Production industrielle de microalgues et cyanobactéries. *Tech. l'Ingénieur* 1–17.
- Pruvost, J., Cornet, J.-F., Pilon, L., 2016. *Algae Biotechnology: Products and Processes*, in: Bux, F., Chisti, Y. (Eds.), . Springer International Publishing, Cham, pp. 41–66.
- Pruvost, J., Le Gouic, B., Lepine, O., Legrand, J., Le Borgne, F., 2015b. Microalgae culture in building-integrated photobioreactors: biomass production modelling and energetic analysis. *Chem. Eng. J.* 284, 850–861.
- Roels, J., 1983. *Energetics and kinetics in biotechnology*. Elsevier Biomedical Press.

- Roger, M., Blanco, S., El Hafi, M., Fournier, R., 2005. Monte Carlo Estimates of Domain-Deformation Sensitivities. *Phys. Rev. Lett.* 95, 180601.
- Schiff, L.I., 1956. Approximation method for high-energy potential scattering. *Phys. Rev.* 103, 443.
- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., 2012. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat. Methods* 9, 676–682.
- Shibata, Y., Matsuno, K., 1920. Recherches sur les spectres d'absorption des ammine-complexes métalliques. : 3. Spectres d'absorption des sels complexes de nickel, de chrome et de cuivre. *J. Coll. Sci. Tokyo Imp. Univ.* 41, 1–37.
- Shibata, Y., Matsuno, K., 1918. Absorption spectra of aqueous solutions of complex nickel, chromium and copper salts. *Tokyo Kagaku Kaishi* 39, 661–709.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., 1990. *Inorganic chemistry*. Oxford, Royaume-Uni, Australie.
- SketchUp, 2015. www.sketchup.com.
- Souliès, A., Legrand, J., Marec, H., Pruvost, J., Castelain, C., Burghelca, T., Cornet, J.-F., 2016. Investigation and modeling of the effects of light spectrum and incident angle on the growth of *Chlorella vulgaris* in photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* n/a–n/a.
- STARWest, n.d. www.starwest.ups-tlse.fr.
- Takache, H., Pruvost, J., Cornet, J.-F., 2012. Kinetic modeling of the photosynthetic growth of *Chlamydomonas reinhardtii* in a photobioreactor. *Biotechnol. Prog.* 28, 681–92.
- Takao, M., Ono, S., Hirose, T., Murakami, Y., 1982. A mathematical solution for response of tracer pulse in a loop reactor with open boundary and recycle. *Chem. Eng. Sci.* 37, 796–798.
- Voncken, R.M., Holmes, D.B., den Hartog, H.W., 1964. Fluid flow in turbine-stirred, baffled tanks—III. *Chem. Eng. Sci.* 19, 209–213.
- Wegner, E.E., Adamson, A.W., 1966. Photochemistry of Complex Ions. III. Absolute Quantum Yields for the Photolysis of Some Aqueous Chromium(III) Complexes. *Chemical Actinometry in the Long Wavelength Visible Region*. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 394–404.
- Zalazar, C.S., Labas, M.D., Martín, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2005. The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chem. Eng. J.* 109, 67–81.

Annexe 1 : Procédure d'échantillonnage sur une densité de probabilité

Dans les algorithmes de Monte Carlo présentés dans ce manuscrit nous sommes souvent amenés à échantillonner des paramètres physiques (des directions d'émission, des longueurs d'absorption ou encore des longueurs d'ondes). Nous allons expliciter ici le vocabulaire et les techniques calculatoires classiquement associés à ces tirages aléatoires en considérant deux exemples : le *tirage d'une longueur d'onde sur le spectre d'émission des lampes* (exemple 1) et le *tirage d'une longueur d'absorption sur un profil d'atténuation qui suit la loi de Bouguer* (exemple 2).

Informatiquement on ne génère que des nombres aléatoires compris entre zéro et un de manière uniforme. Nous allons détailler ici comment passer d'un nombre entre zéro et un à une longueur d'onde ou à une longueur d'absorption, en respectant la distribution du spectre d'émission (exemple 1), ou le profil d'atténuation (exemple 2).

Les deux exemples choisis se différencient l'un de l'autre de par la forme sous laquelle on dispose de la distribution statistique des tirages. Dans le cas du tirage des longueurs d'ondes, la donnée de base est la mesure du spectre d'émission des lampes : nous disposons alors d'un tableau de valeurs qui donne un signal en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas des longueurs d'absorption, nous disposons d'une expression analytique de la densité de probabilité en fonction de la longueur d'absorption.

A1.1 La fonction de densité de probabilité

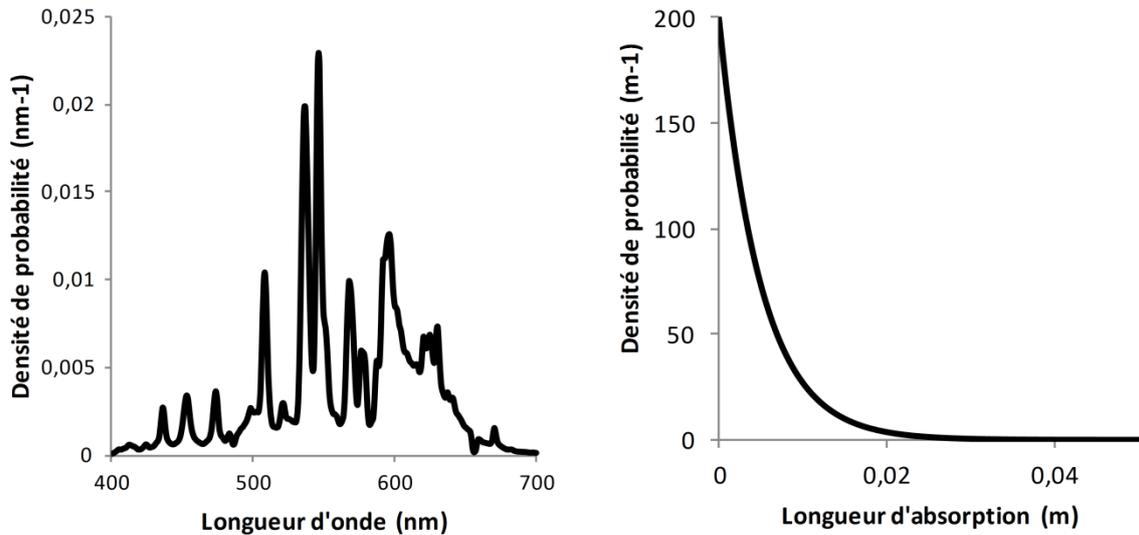


Figure 77 : Densités de probabilité des exemples 1 et 2. À gauche : spectre normalisé (aire sous la courbe = 1) d'émission des lampes à décharge. À droite : densité de probabilités des longueurs d'absorption ($k_a = 200 \text{ m}^{-1}$), cette fonction a une expression analytique (voir équation A1.4).

La densité de probabilité $p_X(x)$ est la fonction qui donne sur la plage de définition d'une variable aléatoire X (entre 400 et 700 nanomètres pour l'exemple 1, et entre 0 et $+\infty$ pour l'exemple 2) la probabilité p d'une réalisation ou d'un tirage dans n'importe quel sous-intervalle $[x_{min}; x_{max}]$:

$$p = \int_{x_{min}}^{x_{max}} p_X(x) dx \quad (\text{A1.1})$$

Dans le cas des lampes, c'est tout simplement le spectre d'émission des lampes. Sur ce spectre (figure 77, graphique de gauche) on comprend que l'échantillonnage doit se faire plus souvent autour de 540 nm (longueur d'onde à laquelle se trouve un pic d'émission) que de 400 nm (peu de photons sont émis à cette longueur d'onde). Dans le cas de l'exemple 2 (figure 77, graphique de droite) on devra échantillonner la plupart des longueurs entre 0 et 0,02 m, et quasiment aucune au delà de 0,04 m.

Toute fonction densité de probabilité est normée c'est-à-dire que, pour l'exemple 1 :

$$\int_{400 \text{ nm}}^{700 \text{ nm}} p_\Lambda(\lambda) d\lambda = 1 \quad (\text{A1.2})$$

Cela signifie que la probabilité pour qu'un tirage de λ soit dans $[400 ; 700 \text{ nm}]$ est égale à 1. Afin d'obtenir une densité de probabilité normée à partir d'un signal $s(\lambda)$ quelconque, il suffit de le normer par sa propre intégrale :

$$p_{\Lambda}(\lambda) = \frac{s(\lambda)}{\int_{400}^{700} s(\lambda) d\lambda} \quad (\text{A1.3})$$

Dans le cas de l'exemple 1, on dispose d'un tableau (voir tableau 14) de valeurs de densité de probabilité associées à chaque intervalle de longueur d'onde $d\lambda$ (ici $d\lambda = 0,5 \text{ nm}$).

Intervalle (nm)	$p_{\Lambda} (\text{nm}^{-1})$
400 – 400,5	4,24E-05
400,5 – 401	4,97E-05
401 – 401,5	5,94E-05
...	...
699,5 - 700	9,90E-05

Tableau 14 : Illustration de la forme sous laquelle on dispose de la fonction densité de probabilité tabulée dans le cas de l'exemple 1.

Dans le cas de l'exemple 2 la densité de probabilité a une expression analytique :

$$p_L(l) = k_a \exp(-k_a l) \quad (\text{A1.4})$$

Cette fonction densité de probabilité est bien normée :

$$\int_0^{+\infty} p_L(l) dl = 1 \quad (\text{A1.5})$$

Il est important d'apporter ici une précision : la probabilité qu'un photon ait une longueur d'onde λ précise est strictement égale à zéro. De même la probabilité qu'un photon soit absorbé après avoir parcouru précisément une distance l est strictement égale à zéro. En revanche la probabilité qu'un photon ait une longueur d'onde qui appartient à un intervalle $d\lambda$ centré sur λ , ou une longueur d'absorption comprise dans un petit intervalle dl centré sur l , est, elle, non nulle. Ces probabilités sont respectivement égales à $p_{\Lambda}(\lambda) d\lambda$ et $p_L(l) dl$. Lorsque l'on mesure le spectre des lampes, on récupère d'ailleurs la distribution des longueurs d'onde par intervalles.

A1.2 La densité de probabilité cumulée

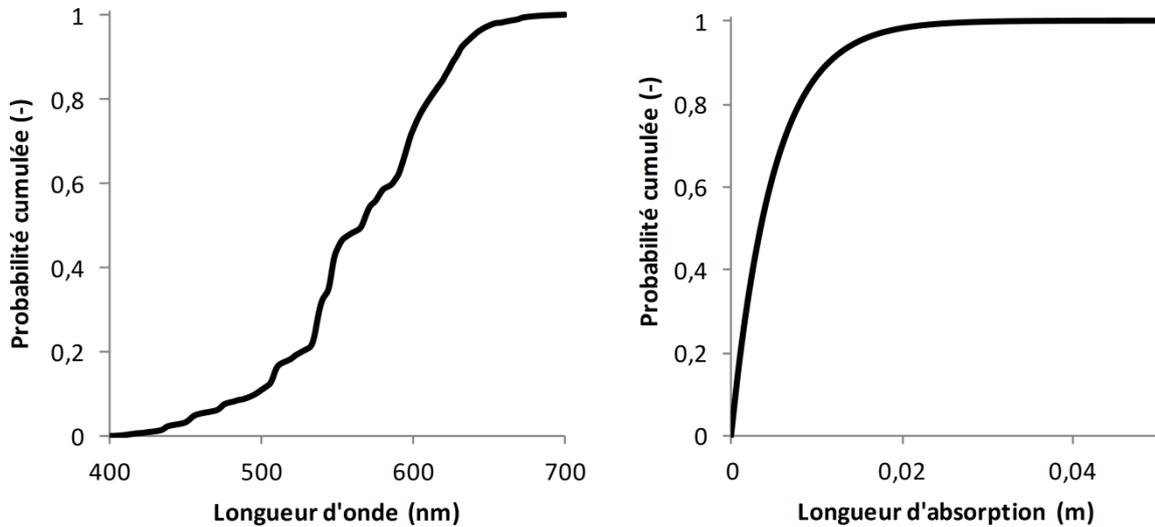


Figure 78 : Densités de probabilité cumulées. Exemple 1 à gauche, exemple 2 à droite.

Une fois que nous disposons d'une fonction densité de probabilité, on calcule les densités de probabilité cumulées, notées c_1 pour l'exemple 1 (longueur d'onde) et c_2 pour l'exemple 2 (longueur d'absorption) :

$$c_1(\lambda) = \int_{400 \text{ nm}}^{\lambda} p_{\Lambda}(\lambda') d\lambda' \quad (\text{A1.6})$$

Comme le spectre des lampes a été mesuré par un appareil qui nous donne des valeurs tabulées pour un ensemble de longueurs d'ondes i , en pratique nous avons choisi de calculer $c_1(\lambda)$ par la méthode des trapèzes :

$$c_1(\lambda_i) = \sum_{n=0}^{i-1} \frac{p_{\Lambda}(\lambda_n) - p_{\Lambda}(\lambda_{n+1})}{2} d\lambda \quad (\text{A1.7})$$

où l'intervalle $d\lambda = \lambda_{n+1} - \lambda_n$ est ici constant.

Dans le cas des longueurs d'absorption (exemple 2), l'expression de la densité de probabilité cumulée est analytique :

$$c_2(l) = \int_0^l p_{L_2}(l') dl' = 1 - \exp(-k_a l) \quad (\text{A1.8})$$

La densité de probabilité cumulée est une fonction strictement croissante (voir figure 78) qui doit vérifier, dans les deux exemples considérés :

$$c_1: [400; 700] \rightarrow [0; 1] \tag{A1.9}$$

$$c_2: [0; +\infty] \rightarrow [0; 1] \tag{A1.10}$$

En particulier :

$$c_1(400) = 0 \text{ et } c_1(700) = 1 \tag{A1.11}$$

$$c_2(0) = 0 \text{ et } \lim_{n \rightarrow \infty} c_2(n) = +\infty \tag{A1.12}$$

En effet $c_1(\lambda)$ est la probabilité pour que la longueur d'onde soit inférieure à λ , et $c_2(l)$ est la probabilité pour que la longueur d'absorption soit inférieure à l .

A1.3 La cumulée inverse

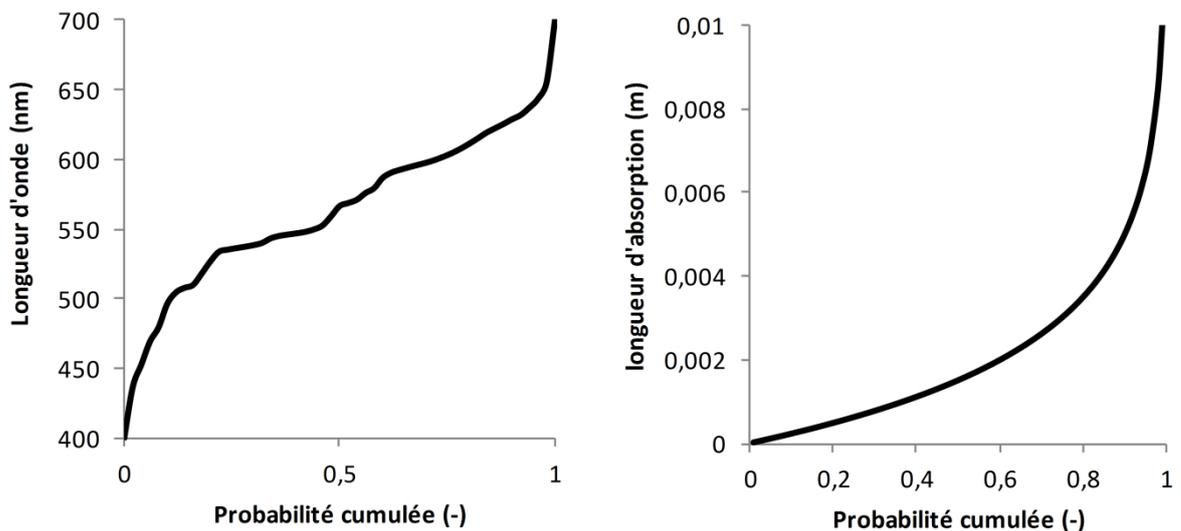


Figure 79 : Tracé des densités de probabilité inverse. Exemple 1 à gauche, exemple 2 à droite.

La densité de probabilité cumulée est alors inversée, on obtient ainsi les cumulées inverses, notées i_1 et i_2 . Pour l'exemple 1 on procède par interpolation linéaire, afin d'obtenir un tableau de valeurs avec un pas de probabilité constant (ici 10^{-3}), ce qui facilite la détermination de la longueur d'absorption en fonction du nombre aléatoire échantillonné (voir tableau 15).

p_c	λ (nm)
0	400
0,001	405,9
...	...
0,999	691,8
1	700

Tableau 15 : Illustration de la forme sous laquelle on dispose de la fonction densité de probabilité inverse dans le cas de l'exemple 1.

Dans le cas de l'exemple 2, la cumulée inverse a une expression analytique, qui associe une unique longueur d'absorption l à la probabilité cumulée notée ici p_c :

$$i_1(p) = \frac{\ln(1 - p_c)}{-k_a} \quad (\text{A1.13})$$

Les fonctions obtenues vérifient :

$$i_1: [0; 1] \rightarrow [400; 700] \quad (\text{A1.14})$$

$$i_2: [0; 1[\rightarrow [0; +\infty[\quad (\text{A1.15})$$

En particulier :

$$i_1(0) = 400 \text{ et } i_1(1) = 700 \quad (\text{A1.16})$$

$$i_2(0) = 0 \text{ et } \lim_{x \rightarrow 1} i_2(x) = +\infty \quad (\text{A1.17})$$

Nous obtenons alors bien deux fonctions qui associent à un nombre compris entre zéro et un une longueur d'onde (i_1) ou une longueur d'absorption (i_2), en respectant les distributions initiales. En pratique, on tire de manière uniforme un nombre aléatoire r compris entre zéro et un (des fonctions permettant d'effectuer ce tirage existent dans la plupart des bibliothèques de calcul scientifique) et la valeur de la longueur d'onde générée est donnée par $i_1(r)$ ou $i_2(r)$ pour la longueur d'absorption.

On peut vérifier qu'en effectuant un grand nombre de tirages et en faisant un histogramme normé des valeurs tirées on retrouve les densités de probabilité de départ (p_Λ et p_L) : nous avons donc généré des nombres aléatoires λ et l_{ABS} selon leur densité de probabilité.

Annexe 2 : Protocole d'extraction et d'analyse des polysaccharides d'*Arthrospira platensis*

A2.1 Extraction des polysaccharides

Le protocole dérive de celui de Filali Mouhim et al. (1993).

L'échantillon (culot de biomasse congelé) est mis en suspension dans de l'eau milli-Q et additionné de 10 volumes de CTAB à 3%. Après centrifugation à 10000g pendant 10 minutes, le culot est repris dans 20mL de KCl à 1M, puis précipité par 3 volumes d'éthanol à 95° glacé. Après 1 nuit à -20°C, le précipité est centrifugé à 10000g pendant 10 min et le culot est repris dans 20mL de KCl 0,3M. Après précipitation par 3 volumes d'éthanol à 95° glacé et 1 nuit à -20°C, le précipité est centrifugé à 10000g pendant 10 min et le

culot est repris dans 20mL d'eau milli-Q. La solution est ultrafiltrée (Vivaflow 200 de Sartorius) avec une membrane de seuil de coupure 10kDa. Le rétentat contenant le polysaccharide est lavé par diafiltration jusqu'à ce que la conductivité du filtrat soit inférieure à 2 μ S/cm. Le rétentat est alors concentré et lyophilisé.

A2.2 Dosage des acides uroniques et des oses neutres

Les liaisons glycosidiques subissent une hydrolyse, à chaud, en présence d'acide sulfurique. La déshydratation des unités osidiques conduit à la formation de composés furfuriques. Ces derniers interagissent avec les composés phénoliques (résorcinol ou méta-hydroxybiphényle) par condensation pour former des composés absorbant à 450 ou 520 nm (Blumenkrantz and Asboe-Hansen, 1973; Monsigny et al., 1988).

Deux gammes étalons sont réalisées, une gamme étalon de glucose pour les oses neutres et une gamme étalon d'acide glucuronique pour les acides uroniques avec des concentrations en oses comprises entre 0,05 et 0,3 g.L⁻¹.

A2.2.1 Dosage des oses neutres

Une solution de résorcinol à 6 g.L⁻¹ est préparée avec de l'eau ultra pure pour doser les oses neutres. La solution est stable pendant un mois lorsqu'elle est conservée à 4°C à l'abri de la lumière.

Mélanger dans des tubes:

- 200 μ L d'échantillon
- 200 μ L de résorcinol
- 1 mL d'acide sulfurique 80% (m/v)

Les tubes sont incubés à 90°C pendant 30 min, puis 30 min à température ambiante à l'abri de la lumière.

Le milieu réactionnel est ensuite dilué avec 1,4 mL d'eau ultra pure et son absorbance est mesurée à 450 nm.

Le report des DO des échantillons par rapport à une gamme étalon de glucose permet d'obtenir la quantification des oses totaux, et ainsi de calculer la pureté d'un échantillon de polysaccharide.

A2.2.2 Dosage des oses acides

Deux réactifs sont nécessaires au dosage des oses acides : une solution de Borax et une solution de méta-hydroxybiphényle (m-HBP).

La solution de borax (0,12 M) est préparée en solubilisant 22,88 g de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dans 500 mL d'acide sulfurique 96 % (m/v) pendant 16 h à 4°C à l'abri de la lumière. Elle est conservée à 4°C à l'abri de la lumière. Une solution de méta-hydroxybiphényl (m-HBP) est préparée en solubilisant 100 mg de m-HBP dans 1 mL de DMSO. La solution est stockée à 4°C à l'abri de la lumière. Juste avant utilisation 102 μL de la solution sont dilués dans 5 mL d'acide sulfurique 80% (m/v) (la solution se colore progressivement en jaune puis vire au rose).

Pour chaque essai, mélanger dans un tube :

- 200 μL d'échantillon
- 1 mL de la solution de borax

Les tubes sont incubés à 90°C pendant 1h. Immédiatement après cette incubation ajouter 200 μL de la solution de m-HBP/acide sulfurique et agiter. Mesurer l'absorbance à 520 nm.

A2.2.3 Correction des interférences des oses neutres/osés acides.

Lors du dosage des polysaccharides, il existe des interférences entre les oses neutres et les oses acides qui entraînent des erreurs de quantification. Ces erreurs sont corrigées à partir du tracé des gammes étalon ($DO = f(\text{concentration}) (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$) par la méthode de Montreuil et Spik (1963).

- α : pente de la gamme étalon ON (glucose) pour le dosage des oses neutres
- β : pente de la gamme étalon OA (acide glucuronique) pour le dosage des oses neutres
- α' : pente de la gamme étalon ON pour le dosage des oses acides
- β' : pente de la gamme étalon OA (acide glucuronique) pour le dosage des oses acides

$$DO_{\text{résorcinol}} = \alpha[\text{ON}] + \beta[\text{OA}] \quad (\text{A2.1})$$

$$DO_{m\text{-HBP}} = \alpha'[\text{ON}] + \beta'[\text{OA}] \approx \beta'[\text{OA}] \quad (\text{A2.2})$$

(La concentration en oses neutres est négligeable lors du dosage des oses acides)

Donc :

$$[\text{ON}] = \frac{\left(DO_{\text{résorcinol}} - \left(\beta \left(\frac{DO_{m\text{-HBP}}}{\beta'} \right) \right) \right)}{\alpha} \quad (\text{A2.3})$$

$$[\text{OA}] = \frac{DO_{m\text{-HBP}}}{\beta'} \quad (\text{A2.4})$$

A2.3 Dosage de groupement sulfates au BaCl_2 /gélatine

Selon Dodgson et Price (1962).

Principe :

Les ions sulfatés libérés par l'hydrolyse des polysaccharides secs vont former, en présence de chlorure de baryum et de gélatine, un précipité de sulfate de baryum dont l'apparition est suivi à 550 nm.

Préparation de réactifs :

Réactif BaCl₂/gélatine :

On dissout 150 mg de gélatine dans l'eau 50 mL à 60 - 70 °C. Après refroidissement 16 h à 4 °C, on la réchauffe à 20 - 30 °C et la solution de gélatine est additionnée de 0,5 g de BaCl₂.

Mode opératoire :

Pour réaliser ce dosage, les polysaccharides secs (120 mg) sont hydrolysés avec 3 mL d'HCl 2 M pendant 2 heures à 100°C. Ensuite le mélange est centrifugé à 30 000 g pendant 15 minutes.

À 1 mL d'échantillon est additionné 9 mL d'eau distillée, 1 mL d'HCl 0,5 M et 0,5 mL de réactif BaCl₂/ gélatine.

Après un repos de 30 minutes à température ambiante, le mélange est agité et l'absorbance est déterminée à 550 nm.

La gamme étalon est effectuée avec le K₂SO₄ mais tracée en eq. SO₄.

A2.4 Hydrolyse acide pour HPAEC

En fonction du type d'échantillon à analyser, plusieurs hydrolyses acides sont possibles.

Dans le cas de l'analyse du polysaccharide d'*Arthrospira platensis*, 10 mg d'échantillon sont additionnés de 1,4 mL d'HCl 2M et incubés à 100°C pendant 2h, puis neutralisés à l'aide d'ammoniaque concentrée.

A2.5 Composition en monosaccharides par HPAEC

La chromatographie échangeuse d'anions haute performance (CEAHP) a été utilisée pour identifier et quantifier les monosaccharides constitutifs des polysaccharides après hydrolyse acide. La chromatographie ionique utilisée dans cette étude est de type ICS 3000 (Dionex Corporation, Sunnyvale (CA), USA). Elle est composée d'un injecteur automatique AS40, d'un module de pompe pouvant fonctionner en gradient et d'un détecteur ampérométrique pulsé (CEAHP-DAP). L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par le logiciel Chromeleon (version 6.8).

Les échantillons sont filtrés à 0,22 μm puis élués dans une pré-colonne et une colonne CarboPac PA1 (Dionex, respectivement 4 x 50 mm; et 4 x 250 mm). La phase stationnaire est une résine échangeuse d'anions qui va permettre de séparer les molécules anioniques. Cette phase est constituée de billes de polystyrène et de divinylbenzène de 10 μm de diamètre, sur lesquelles sont agglomérées des particules fonctionnalisées par des groupements ammonium quaternaire (NR_4^+). Ce type de phase stationnaire peut supporter des pressions de 4 000 psi (275 bars) dans une large gamme de pH (de 0 à 14).

Les monosaccharides sont transformés dans la phase mobile en alcoolates à des pH supérieurs au pKa de leurs fonctions hydroxyles ($-\text{OH} \rightarrow -\text{O}^-$). La phase mobile est constituée d'un gradient d'acétate de sodium et d'hydroxyde de sodium à un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Gradient utilisé en CEAHP pour l'analyse des monosaccharides neutres et acides

Temps (min)	Hydroxyde de sodium (NaOH) 200 mM	Acétate de sodium (CH ₃ COONa) 1M Hydroxyde de sodium (NaOH) 200 mM	Hydroxyde de sodium (NaOH) 18 mM	Eau ultra pure
-5	0	0	100%	0
30	0	0	100%	0
30	30%	10%	0	60%
50	50%	50%	0	0
51	0	100%	0	0
70	0	100%	0	0
71	100%	0	0	0
85	100%	0	0	0
86	0	0	100%	0
92	0	0	100%	0

Lorsque les monomères sont élués de la colonne, ils sont oxydés à la surface d'une électrode en or. L'oxydation génère un courant électrique proportionnel à la concentration en analytes ce qui rend l'analyse quantitative. Le potentiel appliqué à l'électrode, génère des produits d'oxydation qui abîment sa surface. Afin de prévenir la diminution du signal, la surface de l'électrode est nettoyée par l'application d'une série de potentiels pendant des périodes fixées après le potentiel de détection (amperométrie pulsée).

Une gamme d'étalons externes (entre 0,001 et 0,01g/L) est réalisée à chaque séquence d'injections : Fucose, Arabinose, Galactose, Rhamnose, Mannose, Fructose, Rhamnose, Galactosamine, Glucose, N-AcétylGalactosamine, Ribose, Acide galacturonique, Glucosamine, N-AcétylGlucosamine, Xylose, Acide Glucuronique.

Après une première analyse de l'échantillon seul, l'ajout d'étalons internes permet d'identifier formellement les monosaccharides constitutifs.

A2.6 Références

- Blumenkrantz, N., Asboe-Hansen, G., 1973. New method for quantitative determination of uronic acids. *Anal. Biochem.* 54, 484–489.
- Dodgson, K.S., Price, R.G., 1962. A note on the determination of the ester sulphate content of sulphated polysaccharides. *Biochem. J.* 84, 106–110.

Filali Mouhim, R., Cornet, J.-F., Fontane, T., Fournet, B., Dubertret, G., 1993. Production, isolation and preliminary characterization of the exopolysaccharide of the cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Biotechnol. Lett.* 15, 567–572.

Monsigny, M., Petit, C., Roche, A.-C., 1988. Colorimetric determination of neutral sugars by a resorcinol sulfuric acid micromethod. *Anal. Biochem.* 175, 525–530.

Montreuil, J., Spik, G., 1963. Microdosage des glucides : méthodes colorimétriques de dosage des glucides totaux.

Annexe 3 : Procédure de création et de validation d'une géométrie complexe compatible avec EDStar à partir de SketchUp

Nous avons exploré la possibilité d'implémenter des algorithmes de Monte Carlo dans une géométrie dessinée avec le logiciel SketchUp. Pour cela il est nécessaire d'être en mesure de convertir le fichier issu de SketchUp dans le format « .pbrt » nécessaire à EDStar. Il est également impératif de vérifier que l'orientation des surfaces est correcte et que la géométrie est bien fermée. Nous proposons pour cela une procédure présentée ici.

A3.1 Passage de SketchUp à PBRT

SketchUp ne permet pas d'exporter une géométrie dessinée directement en « .pbrt ». La solution, proposée par Benjamin Piaud (Mésostar) (2012), consiste à exporter la géométrie en « .dae » depuis SketchUp, puis à ouvrir le fichier ainsi obtenu avec le logiciel MeshLab. La géométrie ainsi obtenue comprend alors jusqu'à trois fois plus de points que de faces. En effet nous avons constaté que l'export en « .dae » de SketchUp multiplie inutilement les points (*vertices* en anglais). Dans MeshLab il est donc conseillé d'utiliser la fonction *Filters > Cleaning and repairing > Merge close vertices*¹. On peut alors exporter la géométrie en « .obj ».

Dans un deuxième temps une routine informatique « OBJtoPBRT » permet de convertir le fichier « .obj » en fichier « .pbrt »². Le fichier obtenu est une suite de deux listes. La première est la liste des points, chacun défini par trois coordonnées. La seconde liste est la liste des surfaces, chaque surface est définie par trois points nommés par leur position dans la première liste.

Si on veut définir plusieurs types de surfaces dans la géométrie (différences de réflectivité, indice ou surface éclairante) ou devra faire autant d'export depuis SketchUp que de types de surfaces désirées. En effet le contenu du fichier « .obj » ne contient pas d'information sur les différents types de surfaces. Cette procédure permet seulement de convertir les coordonnées des différentes surfaces. Il faut donc ensuite réunir les différents exports dans un même fichier

¹ Le nombre de points devrait alors être inférieur au nombre de triangles, sauf pour une géométrie ouverte, avec une forte proportion de points en bordure de géométrie, qui définissent moins de triangles que ceux situés loin des bords d'une surface.

² Sous linux, voici les deux lignes de commande à exécuter : « `c++ -o OBJtoPBRT OBJtoPBRT.cpp` » pour compiler et « `./OBJtoPBRT 0.0254 file.obj` » pour la conversion à proprement parler. Le paramètre 0.0254 sert à effectuer la conversion des pouces en mètre. Le programme OBJtoPBRT est disponible à l'adresse <https://github.com/jasonch/cs348b/blob/master/src/tools/OBJtoPBRT.cpp>.

« .pbrt » en spécifiant les réflectivités, les indices de surface et préciser si la surface est émettrice. Les différents exports de SketchUp se positionnent correctement les uns par rapport aux autres dans le repère global de la scène, car le repère utilisé reste celui défini dans SketchUp tout au long de la procédure.

A3.2 Validation de la géométrie

Sur le fichier « .pbrt » obtenu, il reste à valider l'orientation des faces, et à vérifier que la géométrie délimite bien un volume fermé, pour éviter les fuites de photons. Pour finaliser cette validation, nous utilisons une propriété d'invariance des phénomènes de transport (Blanco et Fournier, 2003) : la moyenne des chemins de premier retour est égale à $\frac{4}{a_{light}}$, a_{light} étant la surface spécifique éclairée définie par l'équation 1.25. Pour cela, nous implementons dans la géométrie testée un algorithme consistant simplement à lancer des chemins optiques depuis les surfaces éclairante et à les suivre jusqu'à rencontrer à nouveau une surface éclairante et à évaluer la distance ainsi parcourue (nous ne considérons ni absorption ni diffusion ici). Cet algorithme calcule ainsi la moyenne des longueurs de chemins **de premier retour** que nous pourrions comparer à la valeur théorique $\frac{4}{a_{light}}$ attendue.

Algorithme 12 : Calcul de la longueur des chemins optiques de premier retour

- (1) Le poids est initialisé à 0
- (2) Un point d'émission est échantillonné uniformément sur les surfaces définies comme éclairantes dans la géométrie.
- (3) Une direction d'émission est échantillonnée selon une densité de probabilité lambertienne. EDStar nous donne le premier point d'intersection avec la géométrie.
- (4) La suite dépend de la surface rencontrée :
 - a. Si la surface rencontrée est une surface éclairante, la distance parcourue depuis la dernière intersection est ajoutée au poids et l'algorithme s'arrête : le poids est égal à la distance totale parcourue depuis l'émission
 - b. Si la surface rencontrée n'est pas éclairante, la distance parcourue depuis la dernière intersection est ajoutée au poids et l'algorithme boucle à l'étape (3).
- (5) L'algorithme boucle à l'étape (1) jusqu'à ce que le nombre de réalisations demandé soit atteint.

Cet algorithme permet en premier lieu de vérifier que la proportion de photons perdus reste acceptable¹ ($< 10^{-5}$). Cela permet de s'assurer que la géométrie est bien fermée et que les faces sont dans leur grande majorité correctement orientées², ce qui est particulièrement important pour une géométrie qui est la somme de plusieurs exports. D'autre part cette validation permet de s'assurer que la valeur de a_{light} est bien celle attendue.

Dans le cas de géométries très complexes (où le calcul géométrique de a_{light} est difficile) dans lesquelles on a pu s'assurer par d'autres techniques que l'orientation des faces est correcte et que la géométrie est bien fermée, cet algorithme permet de l'estimer a_{light} très précisément.

A3.3 Références

Blanco, S., Fournier, R., 2003. An invariance property of diffusive random walks. EPL (Europhysics Lett. 61, 168.

Piaud, B. (2012). *Projet exploratoire premier soutient de la cellule énergie du CNRS Intensification des transferts radiatifs pour le développement de photobioréacteurs à haute productivité volumique.*

¹ Les tests de fuite de photon décrits au chapitre 3 sont effectués tout au long de l'algorithme, une attention particulière doit être portée au test de l'orientation des faces (voir section III.3.3.3).

² Cette méthode ne permet pas une détection exhaustive des faces mal orientées, d'autres méthodes issues notamment de la synthèse d'images, non détaillées ici, permettent une recherche beaucoup plus précise.

Annexe 4 : Calcul de la productivité volumique moyenne d'une lame infinie éclairée sur ses deux faces

L'algorithme exposé ici permet de calculer la vitesse volumique moyenne de production de biomasse $\langle r_X \rangle$ dans une lame infinie éclairée sur ses deux faces, quel que soit le type d'émission aux parois, et en tenant compte des phénomènes de diffusion multiple. De par les symétries géométriques du problème, le champ de rayonnement ne dépend que de l'abscisse x . Le profil de vitesse d'absorption des photons \mathcal{A} peut donc être établi en maillant, ici régulièrement, l'épaisseur de la lame, et en déterminant la valeur de \mathcal{A} pour chaque abscisse. $\langle r_X \rangle$ sera alors obtenu en moyennant les vitesses de production locales $r_X(\mathcal{A})$ calculées pour les différentes abscisses.

Afin de déterminer \mathcal{A} pour une abscisse donnée, un échantillonnage de chemins optiques sera réalisé dans le sens « direct », c'est-à-dire depuis les surfaces émettrices en direction du volume. À chaque fois que le chemin optique passe par l'abscisse considérée, on y calcule la puissance absorbée dans un élément de volume.

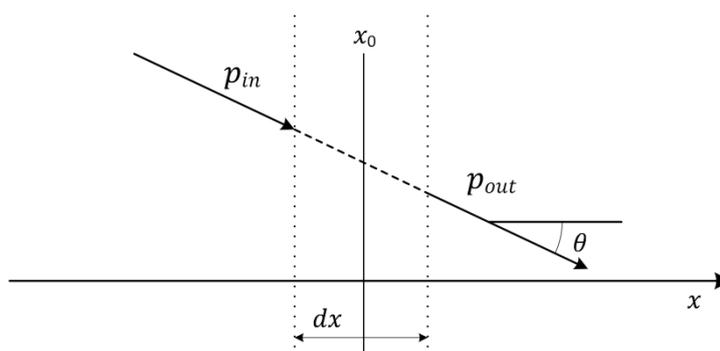


Figure 80 : Illustration du problème du calcul de la vitesse d'absorption des photons à une abscisse x_0 donnée dans une lame infinie dont les parois sont perpendiculaires à l'axe Ox . On considère un élément de volume d'épaisseur dx , traversé par un chemin optique dont la direction de propagation forme un angle θ avec l'axe des ordonnées Ox . La puissance incidente à l'élément de volume est notée p_{in} et la puissance transmise par l'élément de volume est notée p_{out} .

La puissance incidente à l'élément de volume d'épaisseur dx par unité de surface dans le plan (Oy, Oz) vaut

$$p_{in} = q_0 e^{-k_a d} \quad (\text{A4.1})$$

avec q_0 la densité de flux émise par la paroi, k_a le coefficient linéique d'absorption du milieu et d la longueur du chemin optique pour parvenir jusqu'à l'abscisse d'entrée dans l'élément de volume considéré (l'abscisse $x_0 - \frac{dx}{2}$ dans le cas de la figure 80).

La puissance sortante de l'élément de volume considérée, vaut

$$p_{out} = p_{in} e^{-\frac{k_a dx}{|\cos\theta|}} = q_0 e^{-k_a d} e^{-\frac{k_a dx}{|\cos\theta|}} \quad (\text{A4.2})$$

où $e^{-\frac{k_a dx}{|\cos\theta|}}$ est la transmittance à travers une lame d'épaisseur infinitésimale dx (même en présence de diffusion). La puissance absorbée dans l'élément de volume d'épaisseur dx vaut donc

$$p_{abs} = p_{in} - p_{out} = q_0 e^{-k_a d} \left(1 - e^{-\frac{k_a dx}{|\cos\theta|}} \right) \quad (\text{A4.3})$$

par unité de surface perpendiculaire à Ox . On définit alors a_i comme la limite de $\frac{p_{abs}}{dx}$ lorsque dx tend vers 0 :

$$a_i = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{p_{abs}}{dx} = q_0 e^{-k_a d_i} \frac{k_a}{|\cos\theta_i|} \quad (\text{A4.4})$$

a_i est la participation d'un chemin optique qui croise l'abscisse x_0 une fois, avec un angle d'incidence θ_i , et après avoir parcouru une distance d_i .

$\mathcal{A}(x_0)$ est donc égal à l'intégrale sur l'espace des chemins optiques Γ , de la contribution de chaque chemin. Du fait de la diffusion multiple, chaque chemin optique peut croiser plusieurs fois l'abscisse x_0 , sa participation est alors la somme de chaque intersection avec x_0 :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(x_0) &= \int_{\Gamma} p_{\Gamma}(\gamma) d\gamma \sum_{i \text{ intersections}} a_i \\ &= \int_{\Gamma} p_{\Gamma}(\gamma) d\gamma \sum_{i \text{ intersections}} q_0 e^{-k_a d_i} \frac{k_a}{|\cos\theta_i|} \end{aligned} \quad (\text{A4.5})$$

Et en termes de vitesse d'absorption spécifique :

$$\mathcal{A}_s(x_0) = \frac{\mathcal{A}(x_0)}{C_X} = \int_{\Gamma} p_{\Gamma}(\gamma) d\gamma \sum_{i \text{ intersections}} q_0 e^{-k_a d_i} \frac{E_a}{|\cos\theta_i|} \quad (\text{A4.6})$$

L'algorithme consiste donc à suivre des chemins optiques depuis les surfaces éclairantes de la lame infinie, en tenant compte de la diffusion, et à ajouter a_i au poids du chemin à chaque fois

que le chemin considéré traverse l'abscisse x_0 . L'échantillonnage du chemin optique s'arrête lorsque le photon est absorbé par une paroi. Le poids de la réalisation (c'est-à-dire du chemin optique échantillonné) est alors la somme des contributions a_i de toutes les intersections i entre le chemin optique et l'abscisse x_0 .

La procédure d'échantillonnage utilisée est donc une procédure « directe », dans laquelle l'absorption n'est pas prise en compte : tous les chemins échantillonnés partent et se terminent sur une des surfaces de la lame. La procédure d'échantillonnage des chemins optiques utilisée reprend des notions des procédures d'échantillonnage 2 et 4 présentées au chapitre 5. L'échantillonnage est direct (comme dans la procédure 2), les diffusions et les réflexions sont prises en compte (comme dans les procédures 2 et 4), mais l'absorption n'est pas prise en compte lors de l'échantillonnage des chemins (comme dans la procédure 4), elle est incluse dans le poids.

Procédure d'échantillonnage des chemins optiques 5 : échantillonnage direct avec diffusion et réflexion, sans absorption, depuis une position donnée \vec{x}_1

- (1) Depuis la position donnée d'émission \vec{x}_1 sur les surfaces éclairantes, une direction d'émission $\vec{\omega}_1$ est tirée aléatoirement selon le type d'émission souhaitée :
 - a. Si l'émission est lambertienne la direction d'émission est échantillonnée sur le demi-hémisphère entrant selon une densité de probabilité lambertienne
 - b. Si l'émission est normale, il n'y a pas d'échantillonnage : le photon est émis en suivant la normale entrant en \vec{x}_1 .
 - c. Si l'émission se fait dans un angle solide d'ouverture angulaire φ , l'échantillonnage est le même que pour une émission lambertienne, jusqu'à ce que la direction échantillonnée et la normale à la surface forment un angle inférieur ou égal à φ .
- (2) EDStar nous donne le premier point d'intersection avec la géométrie du réacteur, la distance $l_{surface,1}$ et la réflectivité de la surface ρ_S .
- (3) Une longueur de diffusion l_1 est échantillonnée selon la fonction de densité de probabilité donnée par l'équation V.6
 - a. Si la longueur de diffusion l_1 est supérieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon interagit avec la surface au point $\vec{x}_1 + l_{surface,1}\vec{\omega}_1$: un nombre aléatoire r_1 est tiré uniformément entre 0 et 1
 - i. Si $r_1 < \rho_S$: le photon est **réfléchi**, une direction de réflexion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée selon une densité de probabilité lambertienne et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.
 - ii. Si $r_1 > \rho_S$: le photon est **absorbé par la paroi**, l'échantillonnage du chemin optique s'arrête.
 - b. Si la longueur de diffusion l_1 est inférieure à la distance $l_{surface,1}$, le photon est **diffusé** au point $x_1 + l_1\vec{\omega}_1$, une direction de diffusion $\vec{\omega}_2$ est échantillonnée selon la fonction de phase et l'échantillonnage continue en retournant à l'étape (3) en incrémentant les indices d'une unité.

Comme cette procédure d'échantillonnage des chemins optiques est directe, on peut considérer n'importe quel type d'émission, notamment les deux cas extrêmes qui nous intéressent particulièrement : émission collimatée et émission normale.

De par les symétries du problème, la position d'émission dans le plan perpendiculaire à Ox n'a pas d'influence sur le résultat. Dans notre algorithme, tous les chemins partent d'une position telle que $y = 0$ et $z = 0$. Puisque la lame est éclairée sur ses deux faces, il y a deux positions d'émission possibles ($x = 0, y = 0, z = 0$) et ($x = E, y = 0, z = 0$), où E est l'épaisseur de la lame. Nous attribuons une probabilité d'émission de $\frac{1}{2}$ à chacune de ces deux positions.

L'algorithme est alors le suivant :

Algorithme 13 : Calcul de la vitesse spécifique locale d'absorption des photons \mathcal{A} à une abscisse x_0 donnée, dans une lame infinie

- (1) Un nombre aléatoire r est généré de manière uniforme sur $[0; 1]$:
 - a. Si $r < 0,5$, la position d'émission est en $x = 0$.
 - b. Si $r > 0,5$, la position d'émission est en $x = E$.
- (2) Une longueur d'onde λ_1 est échantillonnée selon la densité de probabilité du spectre des lampes (voir annexe 1). La fonction de phase, k_a, k_d et donc k_{ext} sont alors connus.
- (3) Un chemin optique γ_1 est échantillonné selon la procédure d'échantillonnage des chemins optiques 5. À chaque intersection i entre le chemin optique et l'abscisse x_0 , le poids w_{γ_1} est incrémenté d'une valeur a_i donnée par l'équation A4.4, où d_i est la longueur du chemin γ_i parcourue pour arriver en x_0 , et θ_i l'angle d'incidence du chemin en x_0 .
- (4) L'algorithme boucle à l'étape (1) en incrémentant les indices d'une unité jusqu'à avoir effectué N réalisations.

Une fois obtenue la valeur de \mathcal{A} locale grâce à l'algorithme 13, on peut en déduire les valeurs locales de \mathcal{A}_s et de r_X . En répétant cette démarche pour chaque abscisse du maillage, on obtient le champ de r_X dans la lame. $\langle r_X \rangle$ est alors obtenu en intégrant ce profil sur toute l'épaisseur de la lame.

Résumé : La présente thèse, concernant l'ingénierie de la photosynthèse naturelle et notamment l'optimisation des procédés de production de microalgues, a été menée à l'Institut Pascal. L'approche suivie repose sur la construction de modèles de connaissance des photobioréacteurs, capables d'en prédire les performances quelle que soit leur géométrie, les conditions d'éclairement, ou le type de microalgues cultivées. Ces modèles de connaissance permettent de dégager des stratégies de conception et de conduite du procédé, qui sont utilisées pour développer et réaliser des démonstrateurs performants, à l'échelle pilote. Cette thèse a pour objet d'étude un photobioréacteur pilote de 24 litres utiles à agitation pneumatique dans lequel la lumière est apportée dans le volume réactionnel par 1000 fibres optiques à diffusion latérale. Sa conception repose sur le principe innovant de Dilution Contrôlée du Flux solaire en Volume (DiCoFluV) dont l'objectif est d'atteindre l'efficacité thermodynamique maximale de la photosynthèse. Au cours de cette thèse, le réacteur a été étudié en conditions d'éclairement parfaitement contrôlées, grâce à des lampes à décharges. Il a été rendu fonctionnel (en incluant sa régulation et son amélioration), puis caractérisé en termes d'hydrodynamique et de transfert radiatif. Notamment, le flux radiatif incident à la surface des fibres optiques a été déterminé par des expériences d'actinométrie (sel de Reinecke), grâce à un traitement original permettant l'analyse de situations avec absorption partielle du rayonnement et en géométrie complexe. Ensuite, une année de culture ininterrompue de la cyanobactérie *Arthrospira platensis* (dont six phases de fonctionnement continu) ont permis de mesurer la vitesse volumétrique moyenne de production de biomasse et l'efficacité thermodynamique du pilote. Pour les faibles densités de flux testées (dilution), les résultats expérimentaux ont montré l'apparition d'un phénomène de photorespiration qui a été intégré dans le modèle de couplage thermocinétique. De plus, ce manuscrit présente également l'utilisation de la méthode de Monte Carlo pour la résolution des modèles radiatifs dans la géométrie réelle du procédé, définie à partir d'une conception assistée par ordinateur, ce qui est une nouvelle avancée pour le traitement des géométries complexes. Après validation de l'adéquation entre les mesures expérimentales et l'estimation prédictive par le modèle, des premières simulations du pilote en fonctionnement solaire ont été menées, à partir de bases de données solaires (DNI). Les résultats obtenus donnent des premières indications quant aux paramètres d'ingénierie (en particulier le facteur de dilution) menant à une productivité surfacique moyenne annuelle maximale, en fonction de l'implantation géographique.

Mots clés : Photobioréacteur, Transfert radiatif, Dilution solaire, Monte Carlo, *Arthrospira platensis*.

Title: Development and modeling of a solar photobioreactor with internal dilution of radiation.

Abstract: The present PhD dissertation deals with photobioreaction engineering for efficient microalgae production. The approach is based on the construction of knowledge models that permit predicting the performances of the process, whatever its design, the illumination conditions, or the microalgae species cultivated. These models are used to establish optimal design and control strategies that are implemented to construct and operate pilot-scale plants. Here, a 24 liters air-lift photobioreactor is studied, that is based on the principle of incident solar light-flux dilution for approaching the maximum thermodynamic efficiency of natural photosynthesis. For that purpose, the culture volume is internally illuminated by 1000 light-diffusing optical fibers. As a first step toward solar production, this PhD work focuses on perfectly controlled illumination conditions ensured by discharge lamps. First, the reactor hydrodynamics and radiative transfer are characterized. In particular, incident light-flux density at the fiber surfaces is measured by actinometry (with Reinecke salt), thanks to a novel treatment enabling analyses of situations with partial light absorption and complex geometries. Then, the mean volumetric rate of biomass production and the process efficiency are measured based on one year of continuous *Arthrospira platensis* culture. For the low radiative flux densities tested (dilution), photorespiration by the cyanobacterium is observed and included in the thermokinetic model. Moreover, this dissertation includes a presentation of the Monte Carlo method for solving the radiative transfer equation within the complex geometry of the computer aided design used for manufacturing the reactor. After validation against experimental results, the model is predictively used to simulate the pilot operating with natural solar light, based on solar DNI databases. These results indicate engineering parameters (in particular the dilution factor) for optimal yearly-averaged surface productivity, as a function of Earth location.

Keywords: Photobioreactor, Radiative transfer, Solar light-flux dilution, Monte Carlo, *Arthrospira platensis*.