



HAL
open science

Migration de molécules volatiles dans un système aliment emballage bois : modélisation des transferts et mesure des coefficients de diffusion

Seyed Mohamad Ali Ebrahimzadeh Mousavie

► To cite this version:

Seyed Mohamad Ali Ebrahimzadeh Mousavie. Migration de molécules volatiles dans un système aliment emballage bois : modélisation des transferts et mesure des coefficients de diffusion. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998. Français. NNT : 1998INPL065N . tel-01750776

HAL Id: tel-01750776

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750776>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136019 4464

98 INPL 065 N

Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

THESE [5] 1998
ELBAAHIMZADEH MOUSAVI, S.M.A.

Présentée à l'INPL par

Seyed Mohamad Ali EBRAHIMZADEH MOUSAVI
Ingénieur IAA Université Téhéran - IRAN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Spécialité « Biotechnologie et Industries Alimentaires »

Sujet :

**Migration de molécules volatiles dans un système aliment-
emballage bois :**
**Modélisation des transferts et mesure des coefficients de
diffusion**

Soutenue publiquement le 11 septembre 1998 devant la commission d'examen

Jury :

Président : J.P. BRANCHER, Professeur à l'INPL – ENSEM
Rapporteurs : A. FEIGENBAUM, Directeur de Recherche à l'INRA
S. GUILBERT, Professeur à l'ENSAM de Montpellier
Examineurs : J. HARDY, Professeur à l'INPL – ENSAIA
S. DESOBRY, Maître de Conférences à l'INPL - ENSAIA
P. DEBARGE, Ingénieur de la société GROW FRANCE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

A mon père,
à ma mère,
à mon épouse Susan,
à mes filles Zeinab et Razieh

Avant propos

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physico-Chimie et Génie Alimentaires de l'Ecole National Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires sous la direction de Monsieur le professeur Joël HARDY. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude de m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour son soutien scientifique, ses encouragements et pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de cette étude.

Je tiens à remercier également Stéphane DESOBRY d'avoir co-encadré cette thèse, son soutien permanent tout au long de ce travail et ses conseils clefs sans lesquels cette étude n'aurait pas atteint ces buts.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Messieurs Alexandre FEIGENBAUM directeur de recherche à L'INRA de Reims et Stéphane GUILBERT, professeur à l'ENSA de Montpellier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, malgré leurs multiples charges.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Pierre BRANCHER, directeur du LEMTA de l'ENSEM d'avoir accepté de juger ce travail malgré tous ses engagements et charges et à Monsieur Jeann-Daniel DEBARGES, président de la société GROW FRANCE qui a suivi le déroulement de ce travail avec un œil attentif.

Enfin, je remercie l'ensemble de mes collègues et membres du laboratoire de Physico-chimie et Génie Alimentaires, en particulier Marie-Laure Antoine, Angèle Colas, Catherine Didier et Marie-Noelle Maucourt qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette étude, et de m'avoir supporté pendant les années de mes études, dans une ambiance toujours amicale et stimulante.

Publications et Communications Internationales

Publications effectuées dans le cadre du présent travail

- 1- Mousavi, SM. , Desobry, S., & Hardy, J., 1998. Mathematical modelling of volatil migration from packaging materials to foods via free space of packaging. Part I : Cylindrical shape foods. *J. Food Eng.*, **36**.
- 2- Mousavi, SM. , Desobry, S., & Hardy, J., 1998. Mathematical modelling of volatil migration from packaging materials to foods via free space of packaging. Part II : Spherical shape foods. *J. Food Eng.*, **36**.
- 3- Mousavi, SM. , Desobry, S. & Hardy, J. Etude de la migration du propanol-1 dans une pomme emballée dans un emballage bois. *Science des Aliments*, Article soumis.
- 4- Mousavi, SM., Desobry, S. & Hardy, J. Méthode de détermination des coefficients de diffusion massique de molécules volatiles dans un aliment solide. *Science des Aliments*. (Sous presse).

Communications Internationales

- 1- Mousavi, SM. , Barbana, C. , Desobry, S. & Hardy, J. Computational modelling of two-dimensional transfer from packaging to packaged disc-shape food. Article publié dans l'acte de CESA 98 (Computational Engineering in Systems Applications). Nabeul-Hammamat, Tunisie. 1-4 Avril 98. Article accepté pour une présentation orale.
- 2- Mousavi, SM. , Desobry, S. & Hardy, J. Predictive modelling of mass transfer in food packaging. Article accepté pour une présentation orale (25 minutes) à Aco Fop (Automatic Control of Food and Biological Process). Gotteborg, Sweden, 21-23 Septembre 98.

Autres communications

- 1- Mousavi, SM. , Desobry, S. & Hardy, J. Modèle mathématique généralisé pour la prédiction de la migration des volatils vers un aliment modèle sphérique emballé dans un emballage bois. Présentation par poster. Neuvièmes rencontres AGORAL Nancy 1997.
- 2- Mousavi, SM., Desobry, S. & Hardy, J., 1998. Transfert bi-dimensionnel des composés volatils de l'emballage vers un aliment cylindrique. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. 60 (12), 182-187. Acte du séminaire Promen, Nancy, 1997.

Sommaire

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. L'emballage bois et ses composés volatils	6
1.1. <i>Composés volatils du peuplier</i>	6
1.2. <i>Le dosage des composés volatils</i>	8
2. Transfert de matière et modélisation mathématique	10
2.1. <i>Généralités sur le transfert de matière</i>	10
2.2. <i>Mathématique du transfert</i>	21
2.3. <i>Modélisation mathématique du transfert de matière dans un système alimentaire</i>	27
2.4. <i>Conclusion</i>	34
CHAPITRE 2 : ASPECTS THEORIQUES	35
1. Transfert des composés volatils par convection dans l'air inclus dans l'emballage puis diffusion dans l'aliment	36
1.1. <i>Cas d'un objet sphérique</i>	36
1.2. <i>Cas d'un objet cylindrique de grande longueur</i>	43
1.3. <i>Cas d'un objet parallélépipédique rectangle</i>	52
2. La diffusion bi-directionnelle transitoire dans un aliment en contact avec l'emballage par toutes ses faces	56
2.1. <i>Cas d'un cylindre plat</i>	56
2.2. <i>Cas d'un objet parallélépipédique</i>	61
3. Transfert dans un objet parallélépipédique avec une seule face en contact avec l'emballage	65
3.1. <i>Distribution de concentration</i>	65
3.2. <i>Prédiction de la concentration moyenne</i>	67

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES 69

1 Matériels 70

1.1 Aliment simulé 70

1.2 Matériau d'emballage 70

1.3 Matériels informatiques 71

2 Méthodes 71

2.1. Identifications et choix des composés volatils du bois de peuplier 71

2.2. Etude de la libération des composés volatils du bois de peuplier 72

2.3. Détermination du coefficient de diffusion des molécules volatiles choisies 72

2.4. Détermination du coefficient de partage des molécules volatiles entre l'aliment et le bois d'emballage 77

2.5. Méthode de validation du modèle de transfert de matière dans un objet sphérique 77

2.6. Validation de modèle du transfert de matière dans un cylindre plat en contact avec le matériau d'emballage 79

2.7. Etude de transfert de matière dans un aliment cylindrique long à travers de l'air inclus dans l'emballage 79

2.8. Etude de transfert de matière dans un parallélépipède 80

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION	82
1. Identification des composés volatils du peuplier	83
<i>1.1. Identification des molécules volatiles du bois de peuplier</i>	83
<i>1.2. Dosage des molécules volatiles</i>	85
<i>1.3. Volatilité des composés volatils du peuplier</i>	85
2. Coefficients de diffusion des composés volatils du bois dans l'aliment simulé à base d'agar .	87
<i>2.1. Coefficients de diffusion des composés volatils du peuplier dans le gel d'agar</i>	87
<i>2.2. Coefficients de partage de certaines molécules volatiles du peuplier entre différents milieux</i>	90
3. Migration et accumulation des composés	91
<i>3.1. Cas d'un aliment sphérique</i>	92
<i>3.2. Cas d'un aliment cylindrique</i>	95
<i>3.3. Cas d'un cylindre plat</i>	99
<i>3.4. Cas du parallélépipède</i>	101
<i>3.5. Discussion</i>	102
CONCLUSION GENERALE	104
PERSPECTIVES	107
REFERENCES	109

Nomenclature

NOMENCLATURE

<i>ADI</i>	Alternating Direction Implicit
α	Coefficient de proportionnalité (cm.s ⁻¹)
<i>C</i>	Concentration (μg.g ⁻¹)
<i>C_b</i>	Concentration massique du composé volatil dans le bois (μg.g ⁻¹)
<i>C_m</i>	Concentration moyenne (μg.g ⁻¹)
<i>C_o</i>	Concentration initiale (μg.g ⁻¹)
<i>C_s</i>	Concentration à la surface (μg.g ⁻¹)
<i>CPG</i>	Chromatographie en Phase Gazeuse
<i>CPG-ET</i>	Chromatographie en phase gazeuse à espace de tête
<i>C_{i,j}^{n'}</i>	Concentration au temps intermédiaire et l'espace i,j
<i>C_{i,j}ⁿ</i>	Concentration au temps n et l'espace i,j
<i>C_{i,j}ⁿ⁺¹</i>	Concentration au temps t+Δt et l'espace i,j
<i>D</i>	Coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹)
<i>Δr, Δx, Δy, Δz</i>	Incrément de distance
<i>Δt</i>	Incrément du temps
<i>E_a</i>	Energie d'activation (kcal/mole)
<i>E_p</i>	Energie d'activation pour la perméabilité
<i>CPG/MS</i>	Spectrométrie de masse couplée avec chromatographie en phase gazeuse
<i>J*</i>	Flux de transfert (g.cm ⁻² .s ⁻¹)
<i>K</i>	Coefficient de partage
<i>L</i>	Epaisseur
<i>l*</i>	Rapport du rayon sur l'axe
<i>Le</i>	Nombre de Lewis
<i>M</i>	Masse de composé volatil (μg)

Nomenclature

ρ	Masse volumique (g.cm^{-3})
Nu	Nombre de Nusselt
P	Perméabilité
p	Pression partielle (bar)
Pr	Nombre de Prandtl
r	Position sur le rayon (cm)
R	Rayon (cm)
r^*	Rayon normalisé
Ra	Nombre de Raleigh
Re	Nombre de Reynolds
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Sc	Nombre de Schmidt
SEC	Surface d'échantillonnage
SET	Surface d'étalonnage
Sh	Nombre de Sherwood
T	Température ($^{\circ}\text{K}$)
t	Temps (seconds)
t^*	Temps adimensionnel
ζ	Variable de Boltzman
Γ	Variable du temps
z^*	Axe normalisé du cylindre

Introduction Générale

Chapitre I :

Revue Bibliographique

Depuis 4000 ans, l'emballage préserve le produit alimentaire et facilite son transport. Depuis un siècle, les techniques ont fortement évolué sur le plan des matériaux d'emballage, des procédés de conservation des aliments et sur les plans économique, marketing et protection des consommateurs .

La technologie de l'emballage a surtout évolué du fait des besoins du marché, de la recherche et du développement. L'effet de cette évolution sur la qualité, la sécurité, la durée de vie et la valeur nutritionnelle de l'aliment emballé a été peu étudiée en comparaison de l'évolution technologique de l'emballage. Seul un faible nombre de travaux de recherche a vérifié l'effet des changements de technologie en emballage alimentaire sur l'aliment lui-même. La recherche de qualité supérieure et d'aliments plus sûrs avec une durée de vie plus longue a provoqué un intérêt croissant pour le domaine des interactions aliment-emballage. La connaissance de ces interactions a engendré à son tour de nouveaux procédés alimentaires, l'utilisation de nouveaux matériaux d'emballage, de nouveaux complexes et de nouvelles méthodes de fabrication des conteneurs. Si aucun des principaux matériaux d'emballage n'a échappé à cette évolution, ces changements ont surtout concerné l'emballage plastique. Par exemple l'utilisation des bouteilles plastiques a eu une évolution croissante dans le domaine d'emballage alimentaire.

Depuis l'utilisation de diverses matières plastiques en emballage alimentaire, des études pointues ont été réalisées en ce qui concerne leur teneur en monomères toxiques. Le plastique, qui avait été considéré comme un produit indésirable pour l'emballage alimentaire par les producteurs et les consommateurs, est actuellement largement accepté grâce à ces études.

Les innovations dans les procédés alimentaires ont créé de nouveaux besoins en aliments et ont accéléré l'apparition de nouveaux emballages. Le producteur a découvert que l'emballage pouvait lui apporter une situation compétitive sur le marché. Le consommateur a démontré qu'il était prêt à payer plus pour une combinaison aliment-emballage qui lui propose une praticité et/ou une qualité supérieures.

L'industrie alimentaire et l'industrie de l'emballage sont économiquement liées d'une façon très proche. Cette alliance a accru les efforts de R&D pour développer emballages alimentaires de pointe. L'industrie de l'emballage d'aujourd'hui cherche à découvrir comment les matériaux spécifiques à l'emballage réagissent avec les aliments.

Différents aspects du transfert de matière dans un système « aliment-emballage » ont été étudiés. La migration possible de faibles quantités de constituants des matériaux d'emballage a pris une importance croissante ces 15 dernières années. Cette migration, à partir de l'emballage vers l'aliment, ne concerne pas les composés majeurs des matériaux d'emballage mais plutôt des constituants mineurs, plus mobiles. Un certain nombre de ces composés peut affecter la qualité du produit emballé par des changements sensoriellement détectables (odeur et/ou goût) ou par des symptômes toxicologiques. Ce cas est

Introduction générale

directement relié aux dangers menaçant la santé de l'homme par voie carcinogénique.

Dans le domaine de l'emballage des produits alimentaires, on entend par migration le transfert de substances provenant de l'emballage vers le produit emballé par des effets de nature physique. En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de l'emballage vers le produit emballé et certains composés peuvent s'adsorber sur la surface de l'emballage. Parfois le transfert peut s'effectuer par diffusion moléculaire depuis l'environnement vers l'aliment, à travers l'emballage, en causant certaines détériorations dans les produits alimentaires.

Les interactions possibles entre les aliments et les matériaux d'emballages ont fait l'objet d'études où la surface de l'emballage est considérée comme donneur de ses composants. Dans la plupart des cas, le transfert de composés (par exemple monomères présents dans les matières plastiques) se produit aussi bien vers le milieu extérieur (l'environnement) que vers l'intérieur. Aussi, il est impossible de réduire tous les phénomènes de migration à un même cas ni de les présenter dans une forme générale, puisque la migration dépend d'une part du matériau dont est constitué l'emballage et d'autre part du milieu en contact avec celui-ci. On peut dire qu'il y a des matériaux pour lesquels la migration est négligeable et des matériaux pour lesquels un certain degré de migration est toujours présent, indépendamment du produit emballé.

La migration est de grande importance parce qu'elle peut induire des contaminations nuisant à la santé de l'homme. Beaucoup de recherches ont été menées pour maîtriser ce problème, mais très peu ont concerné l'emballage bois. Etant donné que l'emballage bois est considérablement utilisé dans l'industrie du fromage, du poisson, des coquillages et des fruits en France, activer une recherche axée sur ce type de transfert est nécessaire.

La sécurité alimentaire est la priorité actuelle à l'égard de la santé publique car la présence des composés volatils dans un matériau en contact alimentaire peut être une source de toxicité. Une bonne connaissance des constituants des matériaux d'emballage est indispensable, notamment ceux qui sont susceptibles de migrer vers le produit et engendrent des interactions aliment/emballage. Pour cela, une partie des travaux expérimentaux est consacrée à l'analyse du bois d'emballage (peuplier). De plus, la teneur et les propriétés de chacun de ces volatils peut déterminer si le matériau peut être utilisé en contact alimentaire.

Le bois de peuplier, *Populus*, utilisé en emballage alimentaire a été classé dans les matériaux admis au contact alimentaire. Cependant un certain nombre de composés volatils est présent dans le bois de peuplier. La quantité de ces composés dépend de plusieurs facteurs tels que l'espèce, l'âge, la saison et de la provenance de l'arbre mais également le procédé de fabrication de l'emballage. Notre étude sera orientée sur la migration des composés volatils du bois de peuplier vers les aliments emballés de différentes géométries. Cette étude consiste à :

* Identifier les composés volatils du bois susceptibles de migrer vers les produits emballés.

* Déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion de quelques molécules volatiles identifiées dans le bois de peuplier.

* Etablir des modèles de transfert pour prévoir le taux de migration de ces composés vers les aliments.

* Valider des modèles mathématiques prédictifs sur un aliment simulé

L'objectif général de cette étude est donc de présenter le moyen le plus simple et le plus sûr, aux fabricants de matériaux d'emballage, d'assurer la sécurité alimentaire des consommateurs, parce qu'il n'est pas possible, dans un temps raisonnable, de mesurer les quantités de toutes les molécules pouvant migrer. Ce moyen leur permettra également de satisfaire la législation qui affirme que « les emballages ne doivent céder dans leurs diverses conditions d'emploi, aucune quantité d'éléments susceptible de modifier anormalement la composition des produits alimentaires, notamment en leur conférant un caractère nocif ou en altérant les qualités organoleptiques. Cette inertie est vérifiée par une méthode dont les modalités sont fixées par arrêté conjoint des ministres après avis du conseil supérieur d'hygiène publique de France. Le même arrêté fixe la limite maximale au-delà de laquelle la composition d'un produit alimentaire est considérée comme anormalement modifiée ».

Cette synthèse bibliographique a pour objectifs principaux de présenter les composés présents dans le bois utilisé en emballage en nous focalisant principalement sur les composés volatils qui constituent le cœur de notre étude, et de présenter les différents travaux relatifs au transfert de matière dans des systèmes aliment-emballage afin de recenser les outils utiles pour la modélisation de la migration moléculaire.

1. L'emballage bois et ses composés volatils

Environ 24% du bois des sciages français est utilisé dans le domaine de l'emballage. Le bois de peuplier est majoritairement utilisé pour l'emballage léger (cagettes destinées notamment aux fruits et légumes). 800 000 m³ de peuplier sont consommés chaque année dans l'emballage léger en France (S.I.E.L.B., 1991). Le bois déroulé est obtenu par l'attaque tangentielle de la grume, mise en rotation autour de son axe, par un couteau qui fend le bois, brut ou traité à l'eau chaude ou à la vapeur, en progressant régulièrement vers l'axe de rotation. Le bois est développé en feuille d'épaisseur de l'ordre d'un à quelques millimètres. Ces feuilles sont, selon les cas :

- débitées en lames ou lamelles utilisées telles quelles pour constituer des boîtes, cageots et emballages divers assemblés par agrafage ou collage, ou pour reconstituer du bois massif par collage.

- débitées en plaques qui serviront, par collage, à la reconstitution de bois sous forme de panneaux contre-plaqués de grande surface.

L'emploi majoritaire du peuplier se justifie par sa blancheur et par le fait qu'il soit inodore et qu'il possède peu de tanins. Son humidité inférieure à 22% constitue la limite critique de l'attaque par les champignons et sa densité faible (0,45-0,60) facilite le transport.

L'autre type de bois utilisé en emballage alimentaire est le sapin blanc (Sapin Pectiné), employé principalement pour la fabrication d'emballages fromagers. Ce bois est uniformément blanc ou blanc-roussâtre très pale, a une densité faible (0,4 à 0,5) et est relativement élastique.

1.1. Composés volatils du peuplier

Notion de volatilité et pression de vapeur

Lorsqu'un liquide est placé dans un récipient fermé, les molécules du liquide vont s'évaporer dans l'espace au-dessus du liquide et le remplissent totalement. Au bout d'un temps, il atteint un équilibre. Cette vapeur va exercer une pression comme un gaz. On appelle cette pression, la pression de vapeur du liquide (Geankopolis, 1983). La pression de vapeur est indépendante de la quantité du liquide dans le récipient. En général, l'effet de la faible pression totale sur la pression de vapeur est considéré comme négligeable. La pression de vapeur d'un liquide augmente considérablement avec la température. Par

exemple, la pression de vapeur d'eau à 50°C est 12,333 kPa, alors qu'à 100°C cette pression atteint à 101,325 kPa. Le point d'ébullition est donc défini comme la température à laquelle la pression de vapeur d'un liquide est égale à la pression totale.

Composés volatils du bois de peuplier

Green Away *et al.* (1989) ont étudié les composés volatils dans le propolis, fabriqué à base de l'extrait du peuplier (*Populus x Euramericana*). Au moyen d'un Spectromètre de Masse couplé avec un Chromatographe en Phase Gazeuse (CPG/MS), ils ont identifié une vingtaine de composés volatils :

- 1,8-Cineol
- 3-Méthylbut-3-enol
- 3-Méthyle-3-Enylacétate
- Acétate d'Isobutyle
- Acétate d'Isopentyle
- Acétate de Benzyle
- Acide acétique
- Acide Isobutyrique
- Alcool 2-Henyl éthyle
- Alcool de Benzyle
- Benzaldéhyde
- Benzoate de Méthyle
- Hexanal
- Isopentyl Butyrate
- Limonène
- Méthyle Salicylate
- Naphtalène
- P-Cymène
- Phényl éthylène (styrène)

Dans un travail similaire Bankova *et al.* (1989) ont étudié des composés constituant l'extrait de peuplier. Ils ont identifié plus de 100 composés, notamment des polyphénols, des aldéhydes phénoliques et des cétones. Antal et Micko (1990) ont étudié les paramètres de qualité du peuplier en analysant l'extrait de peuplier avec différents solvants. Cette analyse, faite par spectroscopie RMN de C¹³ et chromatographie par perméation de gel, a permis d'identifier quelques composés telles que l'acide palmitique et linoléique, le carbonate de calcium, la graisse végétale, de petites molécules aromatiques, de faibles quantités de lignine et d'hémicelluloses diacétylées.

Bankova *et al.* (1987 et 1994) ont identifié les composés phénoliques dans deux espèces du peuplier ; *Populus Nigra*, *Populus Canadensis*. L'analyse de l'extrait de peuplier a été également faite par CPG/MS.

Les emballages en bois sont surtout utilisés pour transport (fruits, légumes, etc.). Aujourd'hui, en ce qui concerne les produits de grande distribution, il n'y a plus de contact entre les bois et les denrées alimentaires, ces derniers étant généralement préemballés ou placés dans des alvéoles ou même isolés par des conditionnements en papier ou en matière plastique.

Cependant, dans le cas des produits destinés à la restauration collective et à l'industrie de transformation et dans le cas du transport des fruits, légumes et quelques produits carnés, le contact bois-aliment est souvent direct. Le contact avec le bois est, par ailleurs, recherché dans l'industrie des vins pour leur

vieillessement ; le fût en chêne abandonne au vin une quantité importante de tanins, tandis qu'une partie de la matière colorante et une partie de l'acide tartrique se fixent sur le bois. Les autres cas où le bois est en contact avec les aliments sont liés au matériel ménager et agricole (baquets, boisseaux, planches à hacher, couverts, saladiers, rouleaux à pâtisserie,...). Bien entendu, les bois mis en contact des produits alimentaires devront être de bonne qualité du point de vue fongique et bactériologique (Bureau et Schnelle, 1989).

1.2. Le dosage des composés volatils

Il existe différentes méthodes de dosage des constituants volatils présents dans les matériaux d'emballage, parmi lesquelles nous citons quelques méthodes appliquées à des résidus et des composés volatils à partir d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse. L'objectif n'est ici que de présenter quelques travaux sur lesquels nous nous sommes appuyés dans notre étude.

1.2.1. Extraction des composés volatils

Le choix de la technique d'extraction est la première étape de toute analyse. La quantité totale d'un composé volatil présent dans un système naturel varie de quelques ppb à quelques centaines de ppm. Ces composés volatils ont des structures et des groupements réactifs variés, une volatilité importante et une masse moléculaire faible (Richard et Multon, 1992). Certains sont thermiquement instables. Pour beaucoup d'arômes, il est essentiel que l'extraction soit conduite à basse température sous gaz inerte et en absence de lumière (Gordon, 1990).

Il existe plusieurs méthodes d'extraction des composés volatils dont les plus connues sont les suivantes :

- Extraction par voie chimique
- Extraction par solvant
- Extraction par le dioxyde de carbone.

L'extrait est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à un spectromètre de masse. La CPG la plus employées pour la séparation et l'identification des composés volatils est à espace de tête.

1.2.2. Chromatographie phase gazeuse à espace de tête

La chromatographie en phase gazeuse à espace de tête, est une technique intéressante pour l'analyse des contaminants dans l'aliment grâce à une préparation simple des échantillons. L'échantillon d'aliment est placé dans une capsule hermétiquement close par un septum en caoutchouc. Par chauffage, les molécules se désorbent rapidement jusqu'à équilibre de potentiel chimique basé sur le coefficient de partition entre l'échantillon et l'espace de tête gazeux.

Un volume fixé de gaz de l'espace de tête est analysé par injection automatique dans le chromatographe (Gordon, 1990).

Cette technique est largement utilisée pour l'analyse quantitative des composés volatils dans les aliments (Hautfenne *et al.*, 1987 ; Hollingworth *et al.*, 1986 ; McNeal et Hollifield, 1990 ; Williams et Strauss, 1976 ; Manning et Moore, 1978 ; McNeal et Breder, 1987) et pour l'analyse des substances qui contaminent l'aliment et des composés volatils responsables des caractéristiques organoleptiques (Mariaca et Bosset, 1997).

Notamment, la CPG à espace de tête a été utilisée pour analyser le café, le thé, le cacao, les épices, les fruits, la bière, le vin et autres produits alcooliques (Ioffe et Vittenberg, 1984). Un exemple d'étude de la variation de la composition en arômes du café dépendant de l'emballage et de la méthode de torréfaction a été faite au moyen de l'espace de tête. Dans l'industrie de la fermentation, l'espace de tête sert pour la détermination des produits secondaires comme l'acétaldéhyde, l'acétate d'éthyle et autres (Ioffe et Vittenberg, 1984). L'espace de tête a été aussi appliquée pour l'analyse des impuretés et des composés volatils dangereux qui migrent dans l'aliment à partir de différents emballages plastiques (Ioffe et Vittenberg, 1984).

1.2.3. Spectrométrie de masse : Couplage avec la CPG/ET

La spectrométrie de masse est une méthode d'identification permettant de connaître la structure fine des molécules. Le composé étudié mis à l'état de vapeur dans un vide poussé et soumis à un bombardement d'électrons se fragmente en ions, les ions positifs formés vont être accélérés et séparés en fonction de leur charge « e » sous l'effet de champs électrique et/ou magnétique variables, avant d'être collecté sur une cible où l'on estimera leur abondance relative. C'est à partir de ces deux éléments observables, masse et abondance relative des ions formés, que l'on identifiera la molécule étudiée. Un spectre de masse ne sera qu'un histogramme des fréquences de répartition des ions sur la cible où chaque ion est caractérisé par un rapport m/e. Ces histogrammes sont habituellement normalisées en attribuant l'intensité 100 à l'ion le plus abondant, qui est appelé pic de base, et en mesurant l'intensité des autres pics par rapport à celle du pic de base. Le pic résultant de la présence d'un ion moléculaire est appelé pic parent ; il permet, lorsqu'il est présent, de connaître la masse moléculaire du composé. Les différents ions présents sur le spectre correspondent chacun à un fragment de la molécule. Startin *et al.* (1987) et Whitfield *et al.* (1986) ont utilisé cette méthode pour détecter des monomères dans l'aliment et l'emballage.

2. Transfert de matière et modélisation mathématique

Dans cette partie de revue bibliographique, nous rappelons quelques principes du transfert de matière appliqué aux systèmes alimentaires (aliment/emballage). On cite également quelques méthodes mathématiques courantes pour résoudre les problèmes de transfert et les modéliser.

2.1. Généralités sur le transfert de matière

Le transfert de matière peut se diviser en quatre domaines particuliers : diffusion moléculaire dans un milieu stagnant, diffusion moléculaire dans un fluide à régime laminaire, convection ou agitation dans un flux turbulent libre et transfert de matière entre deux phases (Sherwood *et al.*, 1975).

2.1.1. Diffusion moléculaire dans un fluide

Le transfert dans un fluide s'effectue soit par diffusion moléculaire, soit par convection, soit les deux ensemble. Dans la majorité des situations techniquement importante, la diffusion moléculaire caractérise un mouvement des molécules dans lequel les molécules se déplacent à grande vitesse mais parcourent une extrêmement courte distance avant de toucher une autre molécule (Sherwood *et al.*, 1975).

La diffusion moléculaire, est définie comme un mouvement individuel au hasard des molécules. La figure suivante montre la diffusion moléculaire d'une molécule (A) dans un milieu (B).

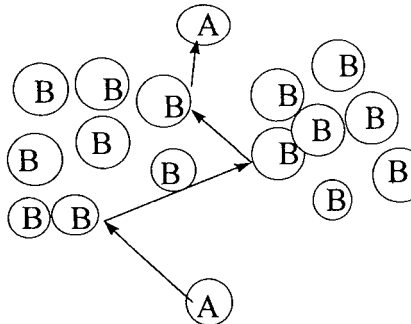


Figure 1.1.- La diffusion ordinaire de la molécule (A) dans le milieu (B).

L'équation générale de la loi de Fick pour un mélange binaire de A et de B est :

$$F = -CD \frac{\partial X_A}{\partial Z}$$

avec :

F : flux surfacique de transfert de matière (mole de (A).cm².s⁻¹).

C : concentration de A et B (mole de (A+B)/cm³)

D : coefficient de diffusion (cm².s⁻¹)

X_A : fraction molaire de A dans « A+B » (mole de (A)/ mole de (A+B))

Z : distance (cm)

Si C est constante alors on aura $C_A = CX_A$, donc :

$$F = -D \frac{\partial C_A}{\partial Z}$$

2.1.2. Diffusion moléculaire dans les solides

On classe le transfert de matière dans les solides en deux catégories :

- Diffusion fickienne dans un solide dense.
- Diffusion de Knudsen dans les solides poreux où la structure est importante.

2.1.2.1. Diffusion dans les solides denses

L'équation générale pour la diffusion binaire est, selon Fick :

$$N_A = -D \frac{(C_{A1} - C_{A2})}{Z_2 - Z_1}$$

Avec :

N_A : flux de transfert de matière (g.cm².s⁻¹)

D : coefficient de diffusion (cm².s⁻¹)

C_{A1} : concentration de A (g.cm⁻³) à la position Z_1 (cm)

C_{A2} : concentration de A (g.cm⁻³) à la position Z_2 (cm)

2.1.2.2. Diffusion dans les solides poreux

La diffusion des gaz inertes non absorbables se fait dans le volume des pores. Il y a deux types de diffusion.

Si les pores sont suffisamment grands, la diffusion est alors limitée à la collision molécule-molécule ; et on a l'équation de flux suivante :

$$N_A = \frac{\varepsilon D (C_{A1} - C_{A2})}{\tau (Z_2 - Z_1)} = \frac{\varepsilon D (P_{A1} - P_{A2})}{\tau RT (Z_2 - Z_1)}$$

Avec ε : porosité du solide ; P : pression

τ : tortuosité (facteur correcteur de distance)

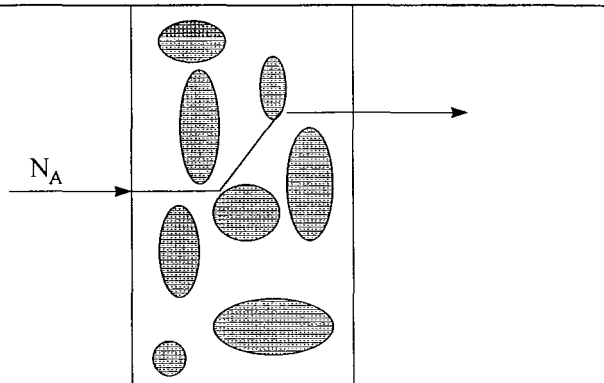


Figure 1.2.- Diffusion dans un solide poreux

Si le diamètre des pores est plus petit que la longueur du libre parcours moyen de la molécule gazeuse, la diffusion est alors de type knudsen et se fait par collision molécule/paroi (Wakao et Kaguei, 1982).

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par la molécule gazeuse avant sa collision avec une autre molécule. Il est défini comme suit :

$$\lambda = \frac{3,2\mu}{P} \sqrt{\frac{RT}{2\mu M}}$$

Avec

λ : libre parcours moyen en m

P : pression en Pa

μ : viscosité en Pa.s

T : température en °K

M : masse moléculaire en g/mole

R : constant des gaz parfaits

La diffusivité de Knudsen est indépendante de la pression, et elle est calculée comme suit :

$$D = \frac{2}{3} r v_A$$

D : coefficient de diffusion en (cm²/s)

r : rayon moyen des pores (cm)

v_A : vitesse moléculaire moyenne du composé diffusant A (cm/s)

Quand le libre parcours moyen et le diamètre des pores sont intermédiaires en taille entre les deux limites données entre diffusion Knudsen et diffusion moléculaire, la diffusion est dite de transition :

$$N_A = - \frac{D_{NA} P}{RT} \frac{\partial X_A}{\partial Z}$$

Où :

$$D_{NA} = \frac{1}{\frac{(1 - \alpha X_A)}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}}$$

Avec D_{NA} : coefficient de diffusion dans la région de transition
 D_{AB} : coefficient de diffusion de Fick
 D_{KA} : coefficient de diffusion de Knudsen
 α : coefficient de transfert

Cette équation se réduit à l'équation de Knudsen pour les basses pressions, et se réduit à la diffusion de Fick pour les hautes pressions (Geankopolis, 1983).

2.1.3. Transfert par convection

Le transfert de matière par convection se produit à l'extérieur du solide. Le coefficient de transfert de matière convectif, K_c , est défini comme suit :

$$N_A = K_c(C_{L1} - C_{Li})$$

Où :

K_c : coefficient de transfert convectif de matière (cm/s)
 C_{L1}, C_{Li} : concentrations de substrat (g mole (A)/cm³) dans le fluide et à la surface

2.1.4. Transfert de matière aux interfaces entre phases

L'interface entre les phases est très difficile à observer ou à explorer expérimentalement. Dans ce cas, il est utile de développer un modèle mathématique à l'interface et dans les milieux. Les résultats d'analyse seront ensuite comparés avec les expériences qui sont plus réalisables. La bonne concordance globale signifie que le modèle traduit convenablement ce qui se passe à l'interface (Sherwood *et al.*, 1975).

Les schémas suivants montrent les différents cas de transfert de matière à l'interface solide dense/fluide. La concentration à l'interface dans le solide C_i est en équilibre avec la concentration à l'interface dans le fluide, C_{Li} :

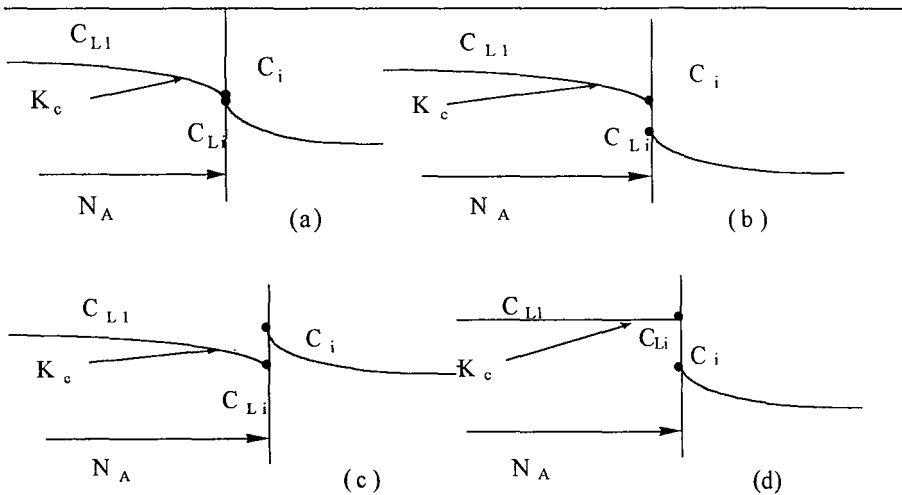


Figure 1.3- Différents cas de transfert de matière à l'interface solide dense/fluide, avec K le coefficient de partage à l'équilibre $K=C_{Li}/C_i$
 (a) $K=1$ (c) $K<1$
 (b) $K>1$ (d) $K>1$ et $K_c=\infty$

Trois régions de transfert de matière peuvent être visualisées (Geankopolis, 1982) :

- 1- Une mince couche visqueuse adjacente à la surface est présente, le transfert est conduit par la diffusion moléculaire.
- 2- Transition ou région tampon adjacente à la première région, la turbulence est présente, et le transfert est la résultante de la turbulence et de la diffusion moléculaire.
- 3- Région turbulente adjacente à la région tampon, l'essentiel du transfert se fait par convection avec peu de diffusion moléculaire.

Dans un système solide/gazeux, le coefficient de partage est la relation thermodynamique qui décrit les concentrations à l'équilibre des espèces « i » partagées entre deux phases (par exemple : une phase gazeuse à une concentration C_g et une phase solide C_s à une température donnée) (Halek et Levinson, 1988). Par cette définition, le coefficient de partage peut s'écrire comme suit :

$$K = C_s / C_g$$

Considérant un solide ayant un volume V_s qui initialement contient le composé volatil « i » à une concentration C_o , si cette masse est équilibrée dans un volume clos, à l'équilibre, on a :

$$C_o V_s = C_s V_s + C_g V_g$$

Avec

V_g : Volume de gaz

V_s : Volume de solide

$$C_o = C_g(K + V_g/V_s)$$

D'où

$$K = \left(\frac{C_o}{C_g} \right) - \left(\frac{V_g}{V_s} \right)$$

Le coefficient de partage peut être influencé par la combinaison de plusieurs facteurs et propriétés des composés organiques, comme le point d'ébullition, la solubilité, la polarité et la géométrie de la molécule (Incavo *et al.*, 1996).

2.1.5. Détermination du coefficient de diffusion durant la phase transitoire de transfert

Toutes les méthodes de détermination du coefficient de diffusion sont basées sur deux types d'expérimentations utilisant le flux stationnaire ou transitoire. Dans le premier cas, le flux est observé à travers d'une membrane; le coefficient de diffusion est immédiatement donné par le taux de transfert, à travers d'unité de surface de la section, sur le gradient de concentration (Crank, 1975). Cette méthode est appliquée par certains auteurs pour étudier les propriétés des emballages (Desobry *et al.*, 1997). Alors que dans le deuxième cas, la distribution de concentration est observée après un instant donné du commencement de diffusion.

La résolution de l'équation de diffusion (3.1) pour différentes conditions aux limites, basée sur l'emploi de courbes théoriques de *Concentration-Distance*, permet de calculer le coefficient de diffusion (Crank, 1975).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

2.1.5.1. Analyse de la courbe de concentration-distance

Crank (1975) a présenté beaucoup de références concernant la méthode d'analyse de la courbe de concentration-distance obtenue pour le cas de diffusion entre deux longs cylindres interdiffusants. Lorsque ces deux milieux considérés infinis sont mis en contact au temps $t=0$, le coefficient de diffusion et sa dépendance vis-à-vis de la concentration peuvent être déduits de la distribution de concentration observée à un temps $t>0$.

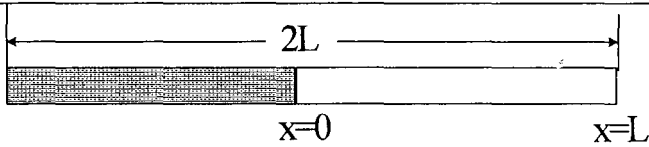
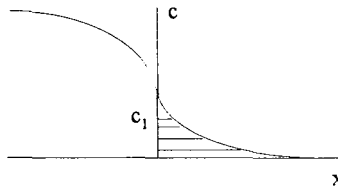


Figure 1.5- Détermination de D par la méthode des cylindres inter-diffusants

Les conditions de l'expérience sont :

$$\begin{aligned} t=0, \quad x < 0, \quad C=C_0, \\ t=0, \quad x > 0, \quad C=0 \end{aligned}$$

Où C est la concentration de la substance diffusante, $x=0$ est la position de contact de deux cylindres. Alors l'équation (3.2) permet de calculer le coefficient de diffusion, D , sachant que l'intégrale de xdC se calcule à partir de la courbe obtenue par l'expérimentation.



$$D_{c=c_1} = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_0^{c_1} x dC \quad (3.2)$$

Après un temps t , la concentration dans les tranches fines d'un cylindre infini est mesurée et le coefficient de diffusion calculé en utilisant l'équation suivante, obtenue à partir de deuxième loi de Fick :

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Avec

t : le temps (s)

x : la distance par rapport au point de contact (cm)

D : la diffusivité du composé ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C_0 : la concentration de la substance diffusante ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

$C(x,t)$: la concentration du composé à un temps t et à une distance x

Naesens *et al.* (1981), Hardy (1983), Bruke et Spiro (1987), Gros et Rüegg (1987), Roques (1987) ont appliqué cette méthode pour déterminer le coefficient de diffusion de différentes substances dans des produits alimentaires. Cette méthode est bien expliquée dans le travail du groupe Cost 90bis (Jowitt *et al.* ,

1987). Voilley et Bettelfield (1985) se sont inspirés de cette méthode pour déterminer le coefficient de diffusion de certains arômes dans les solutions concentrées.

Belton et Wilson (1982) ont proposé une méthode basée sur la diffusion dans une colonne de gel. Cette méthode nécessite seulement l'utilisation d'un cylindre fini. L'aliment de forme cylindrique est mis en contact avec la solution contenant la substance à doser. La concentration est déterminée pour différentes longueurs x et pour différents temps de contact. Ils ont obtenu l'équation suivante, à partir de la résolution analytique de l'équation de diffusion dans un cylindre fini, pour calculer D :

$$U_i = C_o \left\{ 1 - \frac{4}{P} \sum_{p=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^p}{(2p+1)} \cdot \cos \frac{((2p+1)Px_i)}{2H} \right) e^{\left(\frac{2(p+1)^2 P^2 Dt}{4H^2} \right)} \right\}$$

Avec

U_i : concentration de la substance à la distance de l'extrémité de la colonne ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

H : longueur de la colonne (cm)

t : temps (s)

C_o : concentration de la solution dans le tube ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

2.1.5.2. Paramètres influençant le coefficient de diffusion

Les paramètres suivants peuvent influencer le coefficient de diffusion :

- Concentration des substances diffusantes
- Degré de Rétention : Ce facteur intervient dans le cas où le solide, au travers duquel la substance diffuse, est un gel ou une polymère ; la taille du réseau va donc influencer sur le coefficient de diffusion (Biquet et Guilbert, 1986).
- Géométrie (Tütüncü et Labuza, 1996).
- Masse molaire et la nature chimique des substances diffusantes (Voilley et Betterfield, 1985 ; Moisan, 1980) : Il y a une relation entre le temps de latence de diffusion et la masse moléculaire des particules diffusantes, elle traduit la plus grande facilité de diffusion pour les particules de faible masse molaire (Barrer et Chio, 1965).
- Structure physique et la nature de substance (Marousis, 1991).
- Température : La température influe sur le coefficient de diffusion selon la loi d'Arrhenius, sans changement d'état ou de franchissement de la température de transition vitreuse.

$$D = D_o \exp(-E_a / RT)$$

E_a étant l'énergie d'activation (Crank, 1975 ; Jost, 1960 ; Simpson, 1993 ; Voilley et Roques, 1987 ; Barrer et Chio, 1965 ; Desobry, 1991).

2.1.6. Transfert de matière dans un système alimentaire

On peut définir le système alimentaire comme étant l'ensemble « emballage-aliment ». L'emballage protège le produit périssable contre les dommages physiques dus au transport, la chaleur, l'humidité ou l'atmosphère (Myers, 1989). Un grand nombre de recherches s'est orienté vers le transfert de matière dans un polymère car l'usage des films polymères s'est fortement étendu ces dernières d'années. Il a été largement démontré que les matériaux d'emballage plastique et autres matériaux ne sont pas inertes et un transfert de matière existe dans le système emballage/aliment. Kim-Kang (1990) et Fernandez *et al.* (1986) ont détecté des molécules constituant différents matériaux d'emballage susceptibles de migrer vers l'aliment. Elles sont présentes dans tous les matériaux d'emballage (plastiques, papier et carton, verres et boîtes métalliques).

Blumental (1997) et Leland (1997) ont démontré que l'emballage peut influencer sur la qualité organoleptique de l'aliment mais la législation interdit toute modification sensorielle de l'aliment par son emballage.

L'interaction entre l'aliment et l'emballage peut être essentiellement de trois types : migration, sorption, perméation (Miltz *et al.*, 1992).

2.1.6.1. Migration

La migration emballage-aliment est, en général, définie comme le transport de composés des matériaux d'emballage vers le produit emballé (Katan, 1992 ; Miltz *et al.*, 1992). Il y a une distinction entre la migration spécifique et la migration globale. La migration globale est le transfert de l'ensemble des composés migrants de matériau d'emballage vers le produit. Alors que la migration spécifique concerne le transfert individuel d'un composé identifié vers le produit.

Le principe des directives issues de la législation européenne est que chaque matériau destiné à être mis en contact alimentaire doit être stable et aucun transfert des substances, considérées dangereux pour la santé publique et provoquant les changements indésirables de produit alimentaire, n'existe (89/109/EEC et 82/572/EEC). Dans ce cadre, un grand nombre de travaux de recherches se sont orientés vers l'étude de l'effet migratoire des molécules volatiles de l'emballage vers les produits alimentaires.

Khurana et Ho (1991) ont évalué l'interaction entre l'acétate de polyvinyle et les nutriments des aliments tels que l'acide ascorbique, la niacine, la phénylalanine et la caféine. La migration de bisphénol-A-Diglycidil Ether (BADGE) dans des aliments simulés humides a été étudiée par Losada *et al.* (1993) qui ont

démontré que les résines formées par effet de cette migration peuvent contaminer les aliments.

Lafleur *et al.* (1991) ont montré que 2378-TCDD/2378-TCDF peut migrer de l'emballage papier vers l'aliment en contact. Dans un travail similaire, Jikells *et al.* (1990) ont étudié la migration de benzène à partir de plastique soumis à des micro ondes vers le produit alimentaire.

La migration des monomères de matériaux plastiques a suscité beaucoup de travaux de recherche en raison de son importance vis-à-vis de la santé publique (Mercer *et al.*, 1990 ; Sen, 1988 ; Denis Page *et al.*, 1992 ; Samerasta *et al.*, 1991 ; Gilbert, 1976 ; Begly et Hollifield, 1990 ; Lafleur *et al.*, 1990).

Certains composés migrants sont produits au cours du traitement thermique de fabrication des polymères d'emballage. Ces composés sont soit toxiques soit produisent des odeurs défavorables dans les produits alimentaires. Des études ont également été consacrées à développer des méthodes expérimentales pour déterminer la concentration des monomères ayant migré dans les aliments (Heydanek *et al.*, 1979 ; kashtock *et al.*, 1980 ; Taverdet et Vergnaud, 1984 ; Risch et Reineccius, 1988 ; Boven *et al.*, 1991).

Liukkonen et Piepponen (1992) ont démontré que de petites quantités d'aluminium migrent de l'emballage vers l'aliment. Un maximum de concentration de l'aluminium de 170 mg/kg a été détecté dans un jus de fruit, et la présence d'aluminium insoluble dans le café a également été démontrée.

L'effet de la structure des produits alimentaires sur la migration a été démontré dans les ouvrages fondamentaux tel que celui de Geankopolis (1983). La migration des molécules volatiles à partir des emballages qui les contiennent est inévitable. Certains travaux comme celui de Banks *et al.* (1993) a été consacré à trouver les obstacles face à la migration. L'enduction superficielle des fruits et des légumes augmente la résistance de leur peau contre la diffusion des gaz. D'autres auteurs proposent l'atmosphère modifiée pour diminuer l'influence destructive de la migration d'oxygène pour la conservation des produits frais (Banks, 1984 et 1985).

2.1.5.2. Sorption

La sorption moléculaire peut se faire de l'emballage vers l'aliment mais également de l'aliment vers l'emballage.

Lorsque l'aliment est mis en contact avec le film d'emballage polymère, la sorption des composés aromatiques de l'aliment s'effectue par le film d'emballage. Ce mode de transfert de matière dans un système emballage/aliment est très important sur le plan économique et organoleptique. Mannheim *et al* (1988) et Kobayashi *et al* (1995) ont étudié la sorption de d-limonène par le polyéthylène en contact. Ils ont démontré que la quantité de d-limonène dans le jus de citron diminue au cours de conservation.

Hirose *et al.* (1988) ont également évalué ce phénomène et constatent que la sorption de d-limonène par le film de polymère change ses propriétés. De ce fait, le module d'élasticité, l'élongation maximale, le pouvoir scellant, la résistance mécanique et la perméabilité à l'oxygène se modifient. Desobry et Hardy (1993, 1994) et Bizet *et al.* (1995) ont évalué l'influence de certains paramètres, comme la composition ou la porosité, sur la sorption de l'eau des aliments par un emballage multicouches.

Le changement d'arôme du café par interaction polymère/arôme est vérifié par Hriciga et Stadelmen (1988). Ils ont démontré le pouvoir des polymères à modifier l'arôme du café par CPG. La sorption du dioxyde de carbone par un complexe d'emballage cellulose/alcool de polyvinyle a été étudié par Patel et Manley (1995). Cette investigation a consisté à mesurer la miscibilité de CO₂ dans différents types de mélanges de cellulose/PVA. L'influence de la structure de l'emballage sur la sorption est vérifiée dans les travaux expérimentaux de Carrillio *et al.* (1988) et David *et al.* (1989). La théorie de base de ce phénomène est largement développée dans les ouvrages fondamentaux.

2.1.5.3. Perméation

Lorsque les petites molécules passent au travers d'une membrane ou d'un film, le taux de perméation est gouverné par la nature physique et chimique de la molécule pénétrante et de la membrane, les facteurs externes tels que la température, la pression et l'humidité relative. Ceci peut s'exprimer par équation suivante :

$$q = DS(p/L) = P(p/L)$$

Où :

q : flux de perméation (kg.m⁻².s⁻¹)

D : coefficient de diffusion (m².s⁻¹)

S : constante de solubilité (kg.m⁻³.bar⁻¹)

p : pression partielle (bar)

L : épaisseur du film (m)

P : perméabilité (kg.m⁻¹.s⁻¹.bar⁻¹)

La dépendance de la perméabilité vis-à-vis la température obéit généralement à la loi d'Arrhenius, c'est à dire la perméabilité augmente avec température selon l'équation suivante :

$$p = p_0 \exp(-E_p / RT)$$

Avec p_0 : perméabilité initiale

E_p : énergie d'activation pour la perméabilité

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

Certains chercheurs ont étudié les propriétés barrières des polymères d'emballage (McDonald, 1989 ; Briston, 1994 ; Khurana et Ho, 1992 ; Halek, 1988 ; Hotchkiss, 1988 ; Jabbarlin et Kollen, 1988).

Le transfert par perméation est important à deux niveaux.

D'abord, la détérioration des aliments emballés peut être due au passage d'oxygène, d'eau ou de molécules organiques au travers du film d'emballage. Ceci a été le sujet de recherche de plusieurs auteurs (Thayer, 1988 ; Hernandez, 1994 ; Khinnavar et Aminabhavi, 1992 ; Cassidy *et al.*, 1990).

L'emballage doit contrôler les échanges de molécules volatiles et des gaz et doit protéger l'aliment contre tous les agents indésirables de l'environnement pour le conserver le plus longtemps possible (Cassiday *et al.*, 1990). Certains auteurs proposent des solutions pour limiter la perméation telles que l'enduction de cires (Hagenmaier et Shaw, 1992). Seyler (1990) a démontré que les propriétés barrières des films d'emballage changent au cours du transport et pendant le stockage.

D'un autre côté, la perméation est qu'elle permet d'optimiser l'échange de gaz pendant la respiration de certains produits stockés en atmosphère modifiée et d'assurer l'activité biologique de certains produits emballés comme le fromage camembert (Desobry et Hardy, 1994 ; Renaut *et al.*, 1994 ; Christie *et al.*, 1995 ; Church et Parsons, 1995 ;). L'échange de CO₂ et O₂ est vital pour le *Penicillium Camemberti* situé à la surface du fromage camembert (Rogier *et al.*, 1998).

2.2. Mathématique du transfert

Il y a une analogie très claire entre transfert de matière et transfert de chaleur. La théorie mathématique de diffusion dans les substances isotropes est basée sur l'hypothèse que le flux de transfert de la substance diffusante à travers une unité de surface d'emballage est proportionnel au gradient de concentration mesurée perpendiculairement à la section (1^{ère} loi de Fick) :

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Où F est le flux de transfert par unité de surface; c , la concentration de molécule diffusante ; x , la coordonné dans l'espace ; D , le coefficient de diffusion.

L'équation différentielle fondamentale de diffusion dans un milieu isotrope est :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0$$

On en déduit pour un parallélépipède rectangle :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Pour la diffusion unidimensionnelle dans cette plaque, on peut écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Cette expression est définie comme l'équation de diffusion.

Différentes méthodes existent pour résoudre ces équations de base dans les ouvrages fondamentaux comme celui de Crank (1975). Dans certains cas, comme l'interdiffusion des métaux et la diffusion des vapeurs organiques dans les hautes polymères, le coefficient de diffusion, D , dépend de la concentration de la substance diffusante. Dans ce cas et dans les cas d'un milieu non homogène, lorsque D varie d'un point à l'autre, l'équation générale de diffusion prend la forme suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

Où D est fonction de x, y, z etc.

Les résolutions générales de l'équation de diffusion sont obtenues selon différentes conditions initiales et aux limites pour D constante. Ces solutions s'effectuent par des méthodes analytiques et/ou numériques.

2.2.1. Solutions analytiques

Les méthodes analytiques pour résoudre les équations de transfert pour les géométries et les conditions initiales et limites simples existent dans les ouvrages fondamentaux (Crank, 1975).

Condition d'évaporation superficielle

Certaines conditions aux limites concernent le flux de transfert de la substance diffusante à travers la surface du milieu. Le taux de transfert est directement proportionnel à la différence entre la concentration, c_s , à la surface à chaque instant et la concentration, c_o , à l'équilibre avec la pression de vapeur dans l'atmosphère loin de la surface. Dans le cas d'une évaporation superficielle, pour une plaque, on a la condition suivante :

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} = \alpha (c_o - c_s)$$

Où α est une constante de proportionnalité

D'où, dans le cas d'une sphère:

$$-D \frac{\partial c}{\partial r} = \alpha (c_o - c_s),$$

La solution spécifique est la suivante (Crank, 1975) :

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = \frac{2La}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\beta_n^2 t/a^2}}{\{\beta_n^2 + L(L+1)\}} \frac{\sin \beta_n r / a}{\sin \beta_n}$$

β_n s sont les racines de $\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0$, et $L = a\alpha/D$

Diffusion dépendante de la concentration

Souvent, la diffusion dans des solutions faiblement concentrées est indépendante de la concentration et en général, on suppose D constant. Néanmoins, dans certains cas, comme la diffusion des vapeurs dans les hauts polymères, la dépendance vis-à-vis de la concentration est considérable. Dans ce cas, des méthodes numériques sont proposées pour résoudre les équations de diffusion, même si la méthode analytique existe. En 1894, Boltzman a montré que pour certaines conditions aux limites avec D uniquement dépendant de la concentration, on peut introduire une variable pour obtenir une nouvelle équation différentielle simple à résoudre :

$$\zeta = \frac{1}{2} x / t^{1/2}$$

Coefficient de diffusion dépendant du temps

Les méthodes précédentes peuvent être également utilisées pour les équations avec D dépendante du temps. Lorsque D dépend uniquement du temps, l'équation de diffusion unidirectionnelle peut s'écrire comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Si :

$$d\Gamma = D(t)dt$$

On a :

$$\Gamma = \int_0^t D(t')dt'$$

Alors

$$\frac{\partial c}{\partial \Gamma} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

2.2.2. Solutions numériques

L'efficacité des méthodes analytiques pour résoudre les équations de diffusion est limitée lorsque la diffusion est sous forme plus complexe. Une géométrie non ordinaire, une diffusion multidimensionnelle, des conditions aux limites

difficiles ou une dépendance de D vis-à-vis de divers paramètres limitent l'emploi de la méthode analytique pour résoudre les équations de diffusion. Différentes méthodes numériques ont été présentées dans la littérature (Crank, 1975 ; Granahan *et al.*, 1969 ; Croft et Lilley, 1977 ; Ramachandaran, 1994). Parmi les méthodes numériques les plus connues, pour résoudre les équations différentielles partielles, on cite les suivantes :

Méthodes des différences finies

Le principe de cette méthode est d'exprimer les dérivées de la fonction $f(x)$ en certains points à l'aide des valeurs de la fonction aux points adjacents. Les points peuvent se positionner aux distances Δx égales ou avec les distances inégales. Le but de cette méthode est de pouvoir établir la meilleure formule pour approximer de $f'(x_0)$ en terme de point local. Nous détaillons ici cette méthode car celle-ci a été appliquée dans notre travail de recherche.

Considérons la fonction $f(x)$ sur la figure (1.5) On note que x_{-1} , x_0 , x_1 sont positionnés à distance égale, Δx , tel que $x_1 - x_0 = x_0 - x_{-1} = \Delta x$. Autrement dit, $x_i = x_0 + i\Delta x$ et les valeurs des fonctions sont notées $f(x)$ et $f_i = f(x)|_{x=x_i}$. Les valeurs intermédiaires sont présentées par une valeur non entière attribuée à x , par exemple :

$$f_{-1/2} = f(x)|_{x=x_{-1/2}} = f\left(x_0 + \left(\frac{-1}{2}\right)\Delta x\right)$$

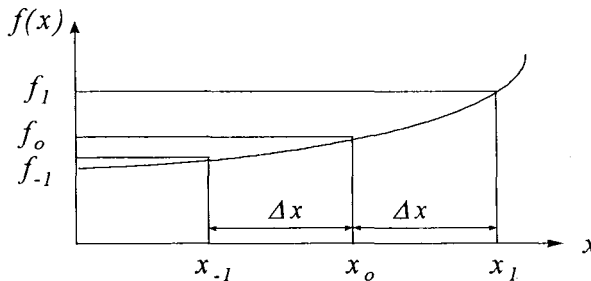


Figure 1.5.- L'expression des dérivés d'une fonction par les valeurs des points voisins.

L'estimation intuitive de f' à $x=x_{-1/2}$ est :

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{-1/2}} = \frac{f_0 - f_{-1}}{\Delta x}$$

qui est basée seulement sur f_{-1} et f_0 , et à $x=x_{1/2}$ est :

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{1/2}} = \frac{f_1 - f_0}{\Delta x}$$

qui est uniquement basée sur f_0 et f_1 . Si on considère ces deux approximations pour df/dx à $x=x_0$, elles sont appelées des différences d'un seul coté de x . La première relation étant une différence retardée et la deuxième est la différence avancée. Il est évident que la meilleure estimation à $x=x_0$ est d'appliquer un point de chaque coté de x_0 , c'est à dire :

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} = \frac{f_1 - f_{-1}}{2\Delta x}$$

Cette estimation est nommée la différence centrale aux valeurs de f_1 et f_{-1} . Elle est en fait la moyenne des première et deuxième estimations. De ce fait, on peut conclure que l'estimation la plus précise pour la dérivé de premier ordre à $x=x_0$ est la différence centrale suivante :

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} = \frac{f_{1/2} - f_{-1/2}}{\Delta x}$$

Ainsi, une estimation pour la deuxième dérivée, $f''(x)$ à $x=x_0$ sera obtenue à partir de l'estimation de la dérivée première à chaque intervalle, (x_{-1}, x_0) et (x_0, x_1) , et divisée par leurs différences par Δx :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x=x_0} &= \left. \frac{d}{dx} \left(\frac{df}{dx} \right) \right|_{x=x_0} \\ &= \frac{\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{1/2}} - \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{-1/2}}}{\Delta x} \\ &= \frac{\frac{(f_1 - f_0)}{\Delta x} - \frac{(f_0 - f_{-1})}{\Delta x}}{\Delta x} \\ &= \frac{f_1 - 2f_0 + f_{-1}}{\Delta x^2} \end{aligned}$$

Rappelons que plus Δx est petit, plus l'estimation est précise. Les séries de Taylor ont une application directe dans ce type d'estimation car cette technique permet d'estimer l'erreur de chaque approximation.

Le premier pas de l'utilisation de la méthode des différences finies pour résoudre les équations différentielles partielles (EDP) est d'établir un réseau de nœuds dans le domaine de calcul. La discrétisation des EDP est plus compliquée que celle des équations différentielles avec des valeurs initiales car elles ont plus d'une variable indépendante.

Différentes méthodes de discrétisation se trouvent dans la littérature. Granahan *et al.* (1969), Ferziger (1981) et Mitchell (1969) en proposent quelques-unes.

a- Méthode Explicite

Cette méthode est souvent utilisée pour résoudre des équations de diffusion (Johns, 1977). On considère un long cylindre à une concentration $C=0$ est

submergé dans une solution à $C=C_0$. L'équation de diffusion concernée peut s'écrire comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{pour } 0 < x < 1, 0 < t < t_N$$

Pour estimer la concentration dans ce cylindre, on procède d'abord un maillage dans la zone $x_0 \leq x \leq x_M$, $0 \leq t \leq t_N$ comme le montre la figure suivante, avec l'espace $\Delta x = 1/M$, $\Delta t = t/N$, où M et N sont entières.

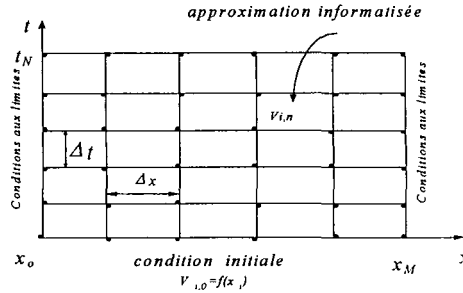


Figure 1.6.- Maillage de la zone de calcul de la diffusion unidirectionnelle dans un cylindre par méthode explicite.

Dans ce problème, on peut facilement s'assurer que les nœuds se positionnent sur les limites de x et t .

Alors, la forme de l'équation des différences finies peut s'écrire comme suit :

$$\frac{V_{i,n+1} - V_{i,n}}{\Delta t} = \frac{V_{i-1,n} - 2V_{i,n} + V_{i+1,n}}{(\Delta x)^2}$$

Soit :
$$\lambda = \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}$$

D'où :

$$V_{i,n+1} = \lambda V_{i-1,n} + (1 - 2\lambda)V_{i,n} + \lambda V_{i+1,n}$$

Lorsque $V_{i,n}$ est connue pour tous les niveaux de temps, t_n , cette équation permet d'estimer les valeurs de concentrations directement (explicitement) au niveau de temps t_{n+1} . Cette méthode n'est stable que pour $0 < \lambda \leq 1/2$. Cette limitation augmentera le besoin de mémoire d'informatisation de la résolution.

b- Méthode Implicite

Cette méthode consiste à évaluer les différences finies au niveau du temps avancé, t_{n+1} , au lieu de t_n . La procédure est la même que pour le cas précédent. Mais cette fois, la discrétisation de l'équation de diffusion donne :

$$\frac{V_{i,n+1} - V_{i,n}}{\Delta t} = \frac{V_{i-1,n+1} - 2V_{i,n+1} + V_{i+1,n+1}}{(\Delta x)^2}$$

Selon cette méthode, à chaque niveau de temps, l'équation ci-dessus s'écrit une fois pour chaque point ($1 \leq i \leq M-1$). Ce qui est en fait un système à $M-1$ équations et $M-1$ inconnus, $V_{i,n+1}$.

Après avoir établi un schéma implicite, il faut résoudre ce système d'équation. Ceci forme une matrice tri-diagonale à résoudre par élimination gaussienne.

c- Méthode ADI (Alternating Direction Implicit)

Cette méthode couvre des inconvénients liés aux méthodes précédentes et est conseillée, surtout pour résoudre les équations différentielles partielles de type parabolique qui ont deux coordonnées dans l'espace de manière que $u=u(x,y,t)$ et $V=V(i,j,n)$.

Pour résoudre le problème du transfert de chaleur par conduction,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2},$$

on va appliquer le principe de cette méthode, c'est à dire appliquer deux équations des différences finies, qui s'impose chacune à son tour, au niveau de temps $\Delta t/2$. La première équation est implicite seulement en direction x et la deuxième est implicite seulement en direction y (même méthode de discrétisation que pour la méthode implicite).

Cette méthode, contrairement aux méthodes précédentes, est inconditionnellement stable et convergente.

2.3. Modélisation mathématique du transfert de matière dans un système alimentaire

La modélisation mathématique du problème de transfert dans un système emballage alimentaire permet la prédiction de la migration des composés volatils entre l'emballage et l'aliment. Nous citons, dans cette partie, quelques notions sur la construction d'un modèle mathématique et leur application dans l'industrie alimentaire.

2.3.1. Construction d'un modèle

Un modèle mathématique doit considérer la combinaison d'analyse physique et mathématique d'un système.

Giordano *et al.* (1991) et Ramachandaran (1994) proposent les étapes suivantes pour construire un modèle mathématique :

- Identifier le problème : La première question à se poser est quel problème on doit résoudre ? Le problème doit être bien défini afin de pouvoir le traduire en terme mathématique.
- Faire des hypothèses : En général, trouver un modèle mathématique qui soit capable de couvrir tous les besoins de notre problème physique, n'est pas facile. Il va falloir donc simplifier le problème en réduisant les paramètres considérés. Ceci nécessite de classer les variables et de définir les variables dépendantes et indépendantes. Ensuite, il faut trouver une relation logique entre les paramètres sélectionnés.
- Résoudre ou interpréter le modèle : Les équations mathématiques signifiant le problème doivent être résolues par les méthodes appropriées.
- Valider le modèle : Avant d'appliquer le modèle pour prédire un phénomène dans le monde réel, il faut le tester. Si le modèle montre une grande différence avec l'expérimentation, il faut ajouter des paramètres négligés et refaire les 4 étapes jusqu'à ce que le modèle colle bien avec l'expérience.

L'algorithme, présenté dans la Figure 1.7, explique cette procédure d'une manière simplifiée :

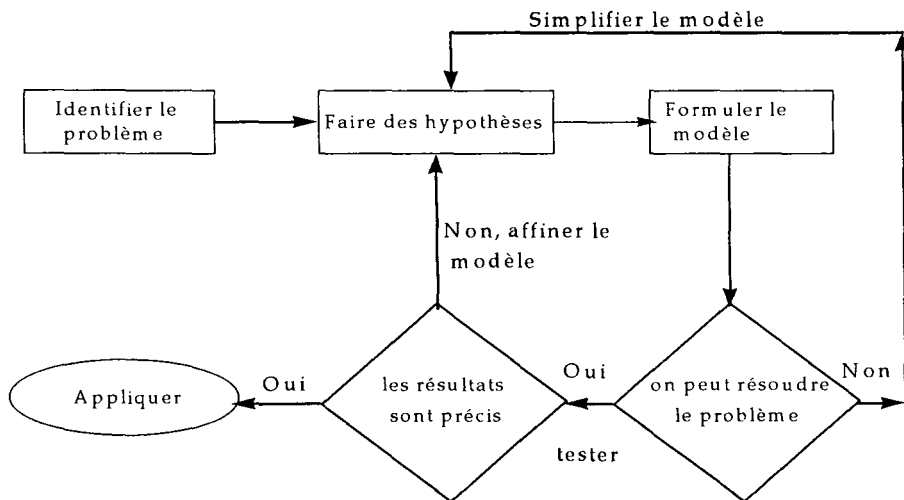


Figure 1.7.- Nature itérative de la construction d'un modèle (Giordano et Weir, 1991)

2.3.2. Prédiction du transfert dans le système alimentaire par les modèles mathématiques

La mesure du flux de transfert des contaminants dans un système alimentaire (aliment-emballage) est toujours très coûteuse, et mobilise un appareillage spécifique et beaucoup de temps. Le modèle mathématique ne peut pas remplacer la mesure expérimentale et on ne peut pas réaliser, non plus, la mesure pour tous les cas industriels. L'intérêt du modèle mathématique est donc d'éviter de faire des expérimentations répétitives et de pouvoir prédire le taux de migration, une fois que le modèle est validé (Lum Wan *et al.*, 1995). Un bon modèle mathématique permet une expérimentation à bas prix et réduit la quantité des expérimentations chères et longues (Town Send *et al.*, 1989).

Les modèles mathématiques doivent prendre en compte la structure physique de l'aliment et de l'emballage (Bureau et Multon, 1989). Les migrations dans le système aliment/emballage dépendent des conditions ambiantes (température pression, ...) et des propriétés des matériaux (diffusivité, solubilité,...). Un modèle mathématique n'est valable que pour une géométrie et pour des conditions aux limites et initiales précises (Chatwin, 1989). De ce fait, certains auteurs comme Chang *et al.* (1988) ont étudié l'aspect théorique et informatique du transfert de matière dans un emballage alimentaire pour pouvoir généraliser les modèles. D'autres auteurs, comme Johns et Pulko (1987), ont proposé des modèles mathématiques pour le transfert de chaleur et de matière dans les aliments.

2.3.2.1. Les variables de migration

Comme l'ont expliqué Giordano et Weir (1991), une étape très importante dans la modélisation mathématique est de connaître les variables influençant la migration.

La plupart des travaux expérimentaux ne sont pas parfaitement compatibles avec les résultats obtenus par les modèles mathématiques. Ceci est souvent dû aux variables de migration qui ne sont pas bien prises compte dans les modèles. Katan (1979) et Begly et Hollifield (1990) ont défini les variables communes de la migration dans un système aliment-emballage. Katan (1979) propose deux types de variables pour la migration des composés de l'emballage plastique dans un aliment liquide.

1- Variables intensives

T = température

t = temps

ρ_p = densité spécifique de l'emballage

ρ_s = densité spécifique du migrant

2- Variables extensives

m_o = masse initiale du migrant dans l'emballage

m_c = masse du migrant, ayant migré dans l'aliment liquide, après un temps donné

m_p = masse de l'emballage

m_s = masse d'aliment liquide

A = surface de contact

G = géométrie du système

Ces variables sont les variables fondamentales à partir desquelles on peut dériver les autres variables dites secondaires, comme les suivantes :

$$l_p = \frac{m_p}{\rho_p A}, \quad l_s = \frac{m_s}{\rho_s A}, \quad C_o = \frac{m_o}{m_p}, \quad C_s = \frac{m_c}{m_s}, \quad M = \frac{m_c}{A}$$

Où M est la migration spécifique ou la migration par unité de surface.

Un modèle mathématique, pour prédire la migration des composés volatils dans les aliments, impose le respect des notions qui expriment les propriétés physiques du système aliment/emballage. Le taux de migration dépend directement des conditions de conservation telles que la température, la pression, et des caractéristiques du système telles que le coefficient de diffusion, le coefficient de partage, les conditions aux limites et la géométrie.

2.3.2.2. Géométrie

La taille et la forme du système alimentaire ont un rôle très important sur la migration. Certains travaux ont été consacrés à développer des modèles mathématiques en se focalisant sur la géométrie. Etant donné que, dans le monde réel, les conditions de migration sont complexes, les méthodes de résolutions numériques sont souvent appliquées pour résoudre le problème envisagé.

Hardy (1976), Harfouch *et al.* (1987) et Harfouch (1990) ont étudié l'effet de la géométrie sur la diffusion du chlorure de sodium dans le fromage. Wilson et Sing (1987) proposent un programme informatique par les différences finies implicites, en trois étapes, à une dimension, pour prévoir les profils de température au cours de la congélation rapide individuelle d'aliments de la forme sphérique.

Le transfert thermique bi-dimensionnel dans un cylindre est surtout largement utilisé pour prédire le temps de congélation des aliments (Hayakawa *et al.*, 1983 ; Taoukis *et al.*, 1987). L'analogie de ces approches de modélisations peut être utilisée pour la prédiction de la migration des composés volatils dans les aliments.

Le transfert de chaleur dans les procédés alimentaires et le transfert de matière dans le système emballage/aliment ont été étudiés par de nombreux chercheurs. Shwetta et Bhowmik (1986) ont utilisé la méthode ADI pour

évaluer le procédé thermique de stérilisation des boîtes de jus de fruits à forme rectangulaire. Brisson Lopes et Domingos (1979) ont appliqué la méthode explicite-implicite pour résoudre le transfert de la chaleur dans la viande sous forme rectangulaire. Cleland *et al.* (1979, 1982, 1984 et 1987) ont développé une méthode mathématique pour la prévision empirique des temps de congélation et de décongélation pour les formes à géométrie irrégulière.

Le transfert unidirectionnel et bidirectionnel de matière et de chaleur par des méthodes analytiques ou numériques dans la géométrie rectangulaire est bien documenté (Castillo *et al.*, 1980 ; Ohlson, 1980 ; Naveh *et al.*, 1983 ; Lomauro *et al.*, 1985 ; Mc Carthy et Perez, 1991). La méthode des éléments finis a été appliquée par Zhang *et al.* (1984) pour la diffusion bidimensionnelle de l'eau dans le riz durant le trempage avec la diffusivité dépendante de la concentration. La modélisation des transferts de matière dans une sphère par la méthode numérique et analytique a été proposée par certains auteurs (Bakshi et Singh, 1980 ; Hsu, 1983 ; Hong *et al.*, 1986 ; Corey *et al.*, 1989 et 1990).

La méthode numérique des éléments finis a été utilisée par Barrot *et al.* (1993) pour étudier le transfert bi-dimensionnel d'oxygène à travers un emballage perméable. Cette étude prend en compte la réaction chimique entre l'oxygène et la vitamine C. Cette méthode a été également appliquée par les autres auteurs pour le transfert bi-dimensionnel de chaleur et de matière dans les géométries irrégulières (Naveh *et al.*, 1983 ; Lomauro et Bakshi, 1985 ; Townsend *et al.*, 1989 ; Sapru et Labuza, 1994).

Fukamachi *et al.* (1994) proposent un modèle mathématique pour la sorption des arômes alimentaires par le film d'emballage. Ce modèle est obtenu par la résolution des équations de sorption thermodynamiques. La diffusion des composés polluants d'un matériau d'emballage double-couche dans un liquide de volume fini a été modélisé par Laoubi et Vergnaud (1996). Ils ont introduit certains paramètres adimensionnels pour pouvoir généraliser le modèle mathématique.

2.3.2.3. Conditions aux limites

Il existe des ouvrages fondamentaux où se trouvent les équations de diffusion et leurs résolutions numériques ou analytiques (Carlslaw et Jager, 1959 ; Granahan *et al.*, 1969 ; Crank, 1975 ; Saadtjian, 1993.). Mais un modèle mathématique ne peut être appliqué que pour les cas spécifiques liés à des conditions aux limites concernant l'équation de base. Il faut donc savoir d'adopter les conditions aux limites qui expriment bien les conditions existantes dans le monde réel.

Hayakawa *et al.* (1983) ont proposé un modèle pour la conduction thermique d'un aliment rectangulaire au cours de congélation avec le transfert d'eau aux limites. Un modèle est proposé par Bakshi et Singh (1981) pour le transfert thermique dans le riz placé dans de l'eau bouillante en prenant en compte le changement de volume et la diffusivité de l'eau dépendante de la teneur en

eau. Hsiao (1985), Pham (1985 et 1987) et Hayakawa et Bakal (1973) proposent, dans le même contexte, un algorithme pour la résolution numérique du transfert unidimensionnel et bi-dimensionnel de chaleur avec changement de phase. La méthode numérique des différences finies a été appliquée pour résoudre le problème de diffusion.

Certains auteurs, comme Sparrow et Kang (1985), ont établi un modèle mathématique pour le problème de diffusion avec des conditions aux limites encore plus sophistiquées. Ce modèle permet la prédiction du taux de transfert thermique bidimensionnel (radial et circonférenciel) et de l'écoulement du fluide pour un cylindre horizontal qui perd de la chaleur par convection naturelle de l'air. La méthode des différences finies a été appliquée pour résoudre les équations différentielles liées à ce problème.

Plus les conditions aux limites sont complexes plus la résolution des équations du transfert devient compliquée. Certains nombres adimensionnels peuvent être appliqués pour caractériser les conditions aux limites et simplifient la modélisation mathématique (Evans, 1973; Fuji *et al.*, 1973; Aggarwall et Hollingstworth, 1973; Skjöldebrand, 1980; Skjöldebrand et Hallström, 1980; Ramaswamy et Tung, 1982; Oiry et Bardon, 1985). L'influence de la forme et la convection naturelle ou forcée aux limites d'un objet est exprimée par ces nombres adimensionnels :

■ Nombre de Sherwood : $Sh = \frac{ad}{D}$

■ Nombre de Prandtl : $Pr = \frac{\nu}{a}$

■ Nombre de Nusselt : $Nu = \frac{ad}{\lambda}$

■ Nombre de Schmidt : $Sc = \frac{\nu}{D}$

■ Nombre de Reynolds : $Re = \frac{\nu l}{D}$

■ Nombre de Lewis : $Le = \frac{a}{D}$

Le transfert de matière par analogie avec le transfert thermique a été étudié par Bonacina et Comini (1971) dans le cas de la diffusion avec la diffusivité dépendant de la concentration ou de la température. La diffusion couplée avec un transfert convectif aux limites a également été très étudié dans le cas d'aliments emballés (De Baerdemaeker et Singh, 1977; Voiley et Simatos, 1980; Rovedo *et al.*, 1993; Üretir *et al.*, 1996). Kumatsu *et al.* (1989) ont développé un modèle mathématique pour la dispersion bi-dimensionnelle des contaminants passifs par diffusion et convection. Ils ont utilisé une simulation numérique pour résoudre le problème de ce type du transfert. Luna *et al.* (1992) proposent un modèle mathématique pour la diffusion de l'acide ascorbique pendant le blanchiment des tranches de pommes de terres partiellement congelées. Ils ont démontré que la rétention moyenne d'acide ascorbique est principalement influencée par la couche congelée et la température et que le coefficient de transfert est moins important.

Le transfert de matière entre le PVC plastifié et le liquide emballé a été modélisé par Taverdet et Vergnaud (1986). Le problème du transfert bilatéral avec la diffusivité dépendante de la concentration est résolu par la méthode

numérique des différences finies. Fishman *et al.* (1995) proposent un modèle mathématique qui prend en compte la dynamique d'échange des gaz entre les fruits et des légumes frais et le film d'emballage, pendant leur conservation en atmosphère modifiée. D'autres auteurs (Hayakawa *et al.*, 1975 ; Henig et Gilbert, 1975 ; Khuanna et Peppas, 1982 ; Yang et Chinnan, 1988 ; Zagory *et al.*, 1989 ; Edmond *et al.*, 1991 ; Ilter *et al.*, 1991 ; Smith et Peppas, 1991) ont proposé les modèles mathématiques pour le transfert d'oxygène et/ou l'humidité à travers d'emballage polymère.

Dans tous les travaux cités au-dessus l'effet des conditions aux limites sur le taux de transfert de matière est démontré.

2.3.2.4. Structure

La structure physico-chimique et micro-structure des produits alimentaires influence sur le transfert de matière (Hardy, 1976 et 1983 ; Hardy et Weber, 1978 ; Aguilera et Stanley, 1990). La plupart des modèles sont développés pour prédire le transfert dans les produits homogènes. Pourtant, certains travaux de recherches ont été consacrés au transfert de matière en tenant compte l'effet de la structure.

Singh *et al.* (1984) ont procédé à une simulation informatique de la stabilité d'une pomme durant le stockage. L'influence de la structure du fruit sur le transfert a été démontrée. Une résolution numérique par la méthode des différences finies a été proposée par Rumsey et Krochta (1994) pour évaluer le transfert d'humidité à travers du film enduit protecteur du fruit. Les valeurs des paramètres du gel protecteur ont été prises en compte pour étudier le taux du transfert.

La perméabilité des films d'emballage en fonction de la température et de l'humidité relative de l'atmosphère est modélisée par Samaniego et Robertson (1990) ou Cameron *et al.* (1995). Ils constatent que les propriétés structurales des films d'emballage se modifient en fonction de l'humidité et de la température. Ce phénomène peut modifier le taux d'échange des gaz entre le produit et l'atmosphère. Dans le même contexte, Deily et Rizvi (1981) ont proposé un modèle pour optimiser des paramètres de l'emballage des pêches fraîches emballées dans un emballage polymérique.

La diffusion radiale d'oxygène dans les racines a été modélisée par Armstrong *et al.* (1994), en considérant la structure de la racine. Toupin *et al.* (1989) et Marcotte *et al.* (1991) ont établi un modèle mathématique pour le transfert de matière dans le tissu réserve des plantes en considérant l'effet structural du tissu. Dans un travail similaire, Yao et Mauger (1996) ont développé un modèle mathématique pour le transfert de matière dans les tissus biologiques immergés dans les solutions concentrées.

La perméabilité du bois aux fluides a été étudiée par Stamm (1963). Il constate que le bois est fortement poreux mais n'est pas très perméable. Mounji *et al.* (1993) ont effectué la modélisation du procédé de sorption d'eau par le bois

dans le cas de condensation. Ceci est très important pendant le stockage des produits alimentaires dans le bois conservé au frais sous l'humidité relative élevée.

2.4. Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons cité quelques travaux de référence concernant le transfert de matière dans des systèmes alimentaires. En ce qui concerne la modélisation mathématique pour la prévision de la concentration des composés volatils dans le produit alimentaire, les sources bibliographiques sont très peu nombreuses et les méthodes générales simplifiant la prédiction de migration des composés volatils manquent.

Dans cette étude, nous essayons de développer des méthodes afin de simplifier le calcul du flux de transfert de matière dans des systèmes alimentaires et de prédire la qualité du produit alimentaire. Ceci est essentiel du point de vue de la sécurité alimentaire et de l'aspect sensoriel. En effet, nous avons pu constater que la littérature présente de très nombreux composés volatils dans les bois d'emballage et, paradoxalement, aucune étude n'a été publiée sur la migration de ces composés volatils vers l'aliment.

Chapitre II :

Aspects Théoriques

Introduction

Les résolutions mathématiques présentes dans la littérature donnent seulement les solutions générales des problèmes de transfert mais ne sont pas toujours applicables à des systèmes aliment-emballage réels.

1. Dans cette partie, nous nous proposons d'établir des modèles prédictifs de résolution des équations de diffusion avec les conditions aux limites caractérisant des différents types d'emballages (Tableau 2.1). Nous présentons différents développements mathématiques que nous avons réalisés pour chaque cas de figure afin de pouvoir établir les modèles mathématiques les mieux adaptés aux problèmes industriels d'aliments placés dans un emballage en bois.

Dans un premier temps, nous développons des modèles mathématiques destinés aux produits alimentaires qui ne sont pas en contact direct avec le matériau d'emballage. Le transfert de matière se réalise alors par la migration des composés volatils à partir de matériau d'emballage vers le produit emballé à travers l'air de l'espace de tête de l'emballage.

Dans un deuxième temps, nous développons des modèles mathématiques de transfert de matière par diffusion des composés contaminants de matériaux d'emballages en contact alimentaire.

Dans un troisième temps, nous développons des modèles mathématiques pour le transfert de matière dans un système où le produit alimentaire a une face en contact avec le matériau d'emballage et pour les autres faces, le transfert s'effectue à travers l'air.


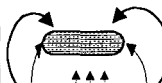


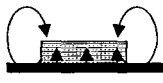
1. Transfert des composés volatils par convection dans l'air inclus dans l'emballage puis diffusion dans l'aliment

1.1. Cas d'un objet sphérique

L'équation générale de la diffusion transitoire dans une sphère est présentée par Crank (1975) comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1.1)$$

Tableau 2.1.- Différents cas de migration des composés volatils dans un système aliment-emballage bois.

	Transfert à travers de l'air contenu de l'emballage		Transfert entre l'aliment et l'emballage en contact		Transfert par contact d'une face et à travers l'air pour les autres faces
Système d'emballage	 Sphère	 Long cylindre	 Cylindre plat	 Parallélepipède	 parallélépipède
Conditions aux limites	$t > 0, r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$ $r = R,$ $-D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha (c_R - c_0)$	$r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$ $r = b,$ $-D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=b} = \alpha C$	$r = 0, \frac{\partial C}{\partial r^*} = 0$ $r^* = 1, C = 0$ $z^* = 0, C = 0$ $z^* = 1^*, C = 0$	<p style="text-align: center;"> </p>	$x = 0, \frac{\partial C}{\partial x} = 0$ $x = X \text{ et } -X,$ $-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=X} = \alpha (c_X - c_0)$ $y = 0, c = c_0$ $y = L,$ $-D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=L} = \alpha (c_L - c_0)$
Exemples d'application	Conservation des fruits dans l'emballage bois, produits sphériques dans l'emballage plastique, etc.	Conservation des fruits et légumes dans l'emballage bois et les produits cylindriques dans les emballages plastiques	Emballage et maturation des produits tel que le fromage à pâte môle dans le bois	Conservation du beurre et du fromage fondu dans l'emballage polymère	Transport et stockage des poissons et des poulets à grande distribution

Nous étudions ici le transfert de matière par évaporation depuis la surface de l'emballage, le transfert par la convection naturelle jusqu'à la surface du produit sphérique et enfin le transfert par diffusion dans l'objet sphérique. Cela nécessite de prendre en compte différents types de transferts.

Evaporation à la surface du matériau d'emballage

Soit X , l'épaisseur du matériau d'emballage et L sa longueur, l'équation d'évaporation pour un bilan de matière à la surface interne de l'emballage nous amène à écrire la relation suivante :

$$-D \left. \frac{\partial x}{\partial x} \right|_{x=X} = \alpha (c_b - c_o) \quad (1.2)$$

En considérant que le transfert de la molécule volatile dans le bois n'est pas limitant (cas pessimisant le risque de migration), on a :

$$\frac{\partial x}{\partial x} = 0 \quad (1.3)$$

alors :

$$c_b = c_o$$

Où c_b est la concentration de la molécule volatile à la surface d'emballage et c_o est la concentration du migrant dans l'air.

Transfert du migrant dans l'air de l'espace vide de l'emballage

La molécule migrante quittant la surface d'emballage par évaporation, migre dans l'air de l'emballage par convection naturelle.

Transfert par diffusion dans la sphère

L'équation d'évaporation superficielle peut être également écrite pour le bilan matière à la surface de la sphère d'aliment comme suit :

$$-D \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r=R} = \alpha (c_s - c_o) \quad (1.4)$$

Où c_s est la concentration de la molécule migrante à la surface de la sphère.

Nous pouvons supposer alors le profil suivant pour envisager les conditions qui s'imposent sur le transfert de matière dans notre système d'emballage :

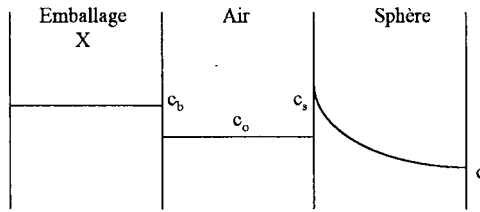


Figure 2.1.- Profil du transfert dans le système emballage/air/aliment (coefficients de partage arbitraires).

Avec ces conditions, nous avons procédé à la modélisation mathématique de la diffusion transitoire dans un aliment sphérique. Les hypothèses sont les suivantes :

- l'aliment sphérique est considéré comme homogène
- le coefficient de diffusion de la molécule migrante ne dépend pas de la concentration
- le transfert vers l'extérieur de l'emballage est négligeable (pessimisant)
- le matériau d'emballage est considéré comme source infinie (pessimisant)

Nous avons résolu l'équation (1.1) par les méthodes numérique et analytique.

1.1.1 Résolution analytique

On obtient l'équation finale suivante par la méthode analytique (développement mathématique dans l'annexe I) :

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\sin \beta_n}{\beta_n^2} - \frac{\cos \beta_n}{\beta_n} \right) \frac{\sin(\beta_n r^*)}{r^*} e^{-\beta_n^2 t^*}$$

Les résultats obtenus par résolution de cette équation au moyen d'un programme informatique sont traités par un programme Matlab. Ceci permet d'obtenir le modèle graphique avec des courbes théoriques permettant la prédiction du taux de migration des composés volatils dans un objet sphérique (Fig. 2.2).

Sur l'axe des abscisses, le rayon normalisé définit le rapport de la distance par rapport au centre ($r^*=r/R$) permettant de trouver la concentration dans un point indépendamment de la dimension de la sphère. Sur l'axe des ordonnées, se trouve le rapport de la concentration de migrant dans la sphère à un instant donné, C , sur la concentration du migrant à l'équilibre (C_o). La concentration à l'équilibre est proportionnelle à la concentration initiale de composé volatil dans le matériau d'emballage (coefficient de partage). Nous pessimisons les conditions de conservation en négligeant l'épuisement du bois en composés volatils. Ceci permet d'appliquer le modèle à des emballages bois de toute épaisseur sans aucune modification du modèle. Si, par ce modèle, aucun risque

de migration excessive n'est mis en évidence en fin de vie de l'emballage, cela pourra être certifié quelque soit la variabilité d'épaisseur des planchettes de peuplier. Les nombres affichés sur les courbes des abaques sont les valeurs des temps dimensionnels ($t^*=tD/R^2$). Le modèle permet donc de prédire la concentration du composé volatil en fonction de la position considérée dans l'aliment et du temps de stockage, $C=f(r,t)$.

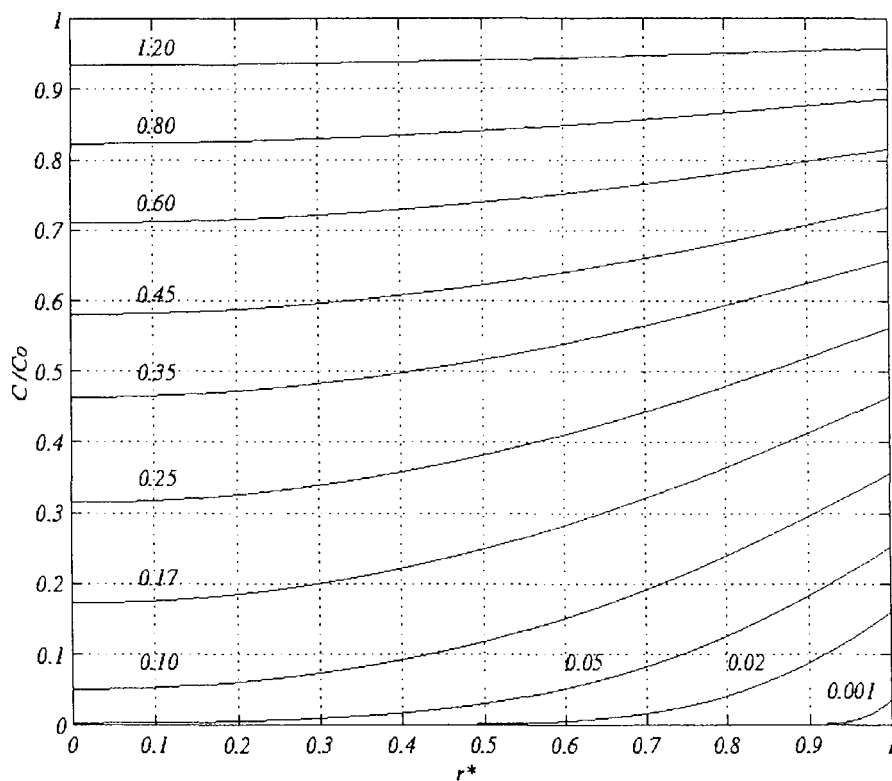


Figure 2.2.- Distribution de la concentration des composés volatils de l'emballage dans un aliment sphérique (Modèle obtenu par la résolution analytique).

1.1.2 Résolution Numérique

1.1.2.1 Distribution des concentrations

Nous avons également résolu l'éqn (1.1) par la méthode numérique afin de comparer les 2 approches. Nous avons utilisé la méthode explicite des différences finies pour résoudre l'équation de diffusion transitoire dans une sphère avec les mêmes conditions aux limites que dans la méthode analytique. Pour faire cela, dans la première étape, on introduit les paramètres adimensionnels suivants :

$$t^* = \frac{tD}{R^2}, \quad r^* = \frac{r}{R}, \quad C = \frac{c - c_o}{-c_o}$$

et on obtient l'équation des différences finies suivantes afin de calculer la concentration des composés volatils migrant vers le produit sphérique à tout instant et en tout point du produit :

$$C_{i,n+1} = \left[\left(\frac{1}{(\Delta r^*)^2} - \frac{1}{r^* \Delta r^*} \right) C_{i-1,n} + \left(\frac{1}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta r^*)^2} \right) C_{i,n} + \left(\frac{1}{(\Delta r^*)^2} - \frac{1}{r^* \Delta r^*} \right) C_{i+1,n} \right] \Delta t^*$$

La figure 2.3 est le résultat de la résolution de cette équation par voie informatique permettant le calcul de la concentration de la molécule migrante.

Afin de valider notre approche, nous avons comparé les abaques pour les deux solutions analytique et numérique de l'équation de diffusion. Les modèles obtenus sont identiques. Ceci confirme l'exactitude des méthodes utilisées et les équations particulières obtenues.

1.1.2.2 Prédiction de la concentration moyenne dans une sphère

Nous avons également développé un programme informatique pour établir un modèle mathématique permettant de prédire la moyenne de la concentration du composé volatil dans un aliment sphérique. Contrairement à ce que l'on observe pour les modèles précédents qui permettent de calculer la concentration ponctuelle dans une sphère, ce modèle rend possible la prédiction de la moyenne de la concentration des composés volatils dans la totalité de l'aliment sphérique (Fig 2.4).

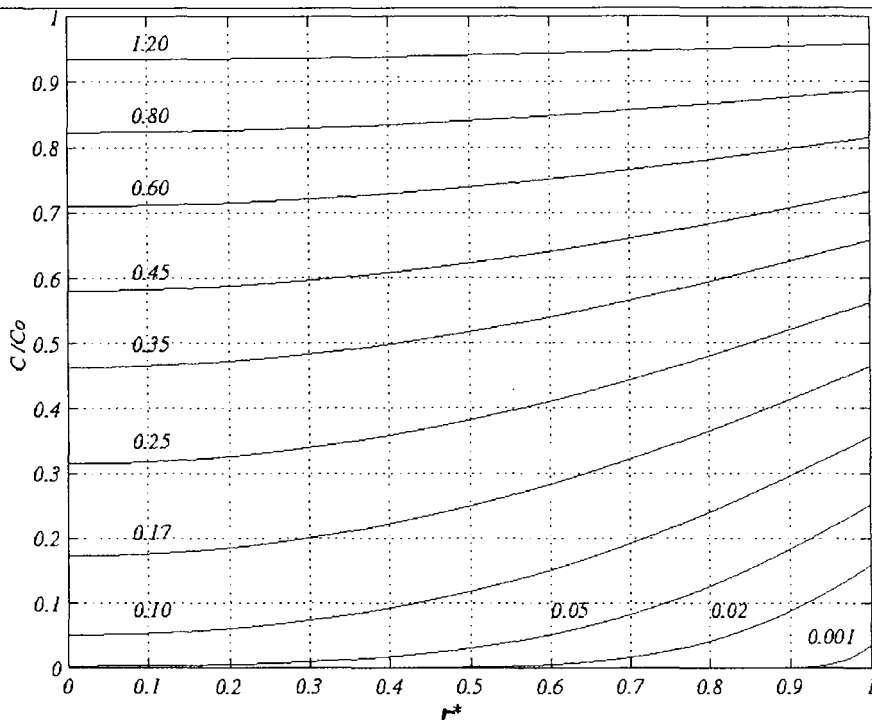


Figure 2.3.- Distribution de concentration des composés volatils de l'emballage dans un aliment sphérique (Modèle obtenu par la résolution numérique).

Sur l'axe des abscisses, se trouve le temps adimensionnel (t^*) et sur l'axe des ordonnées, le rapport de la concentration moyenne du migrant dans l'aliment sphérique sur la concentration à l'équilibre. Alors on peut calculer la masse totale de la molécule migrée dans une sphère, en μg , par l'équation suivante :

$$M = C_m \times \rho \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

Avec M = quantité totale du composé volatil ayant migré dans l'aliment (μg)
 C_m = concentration moyenne du composé volatil dans l'aliment ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
 ρ = masse volumique de l'aliment ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

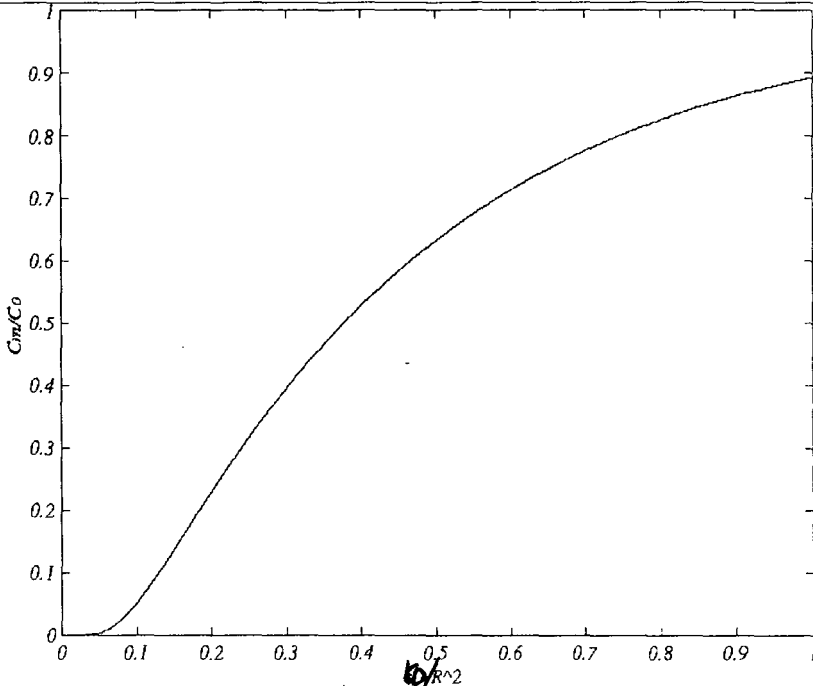


Figure 24.- Evaluation de la concentration moyenne du migrant dans un objet sphérique.

1.2. Cas d'un objet cylindrique de grande longueur

Les mêmes hypothèses que pour le transfert dans la sphère sont prises en considération pour le transfert dans un objet à géométrie cylindrique.

Dans cette partie de travail, nous avons mis au point des méthodes mathématiques efficaces pour résoudre le problème de la diffusion radiale et axiale dans un cylindre avec les conditions particulières gouvernant le système d'emballage.

1.2.1 Distribution de concentration

1.2.1.1. Diffusion radiale dans un cylindre

1.2.1.1.1. Résolution analytique

L'équation générale de la diffusion radiale dans un cylindre est présentée par Crank (1975) comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.1)$$

Les mêmes conditions initiales et aux limites décrites pour la sphère sont envisagées pour le cylindre. Ces conditions sont les suivantes :

$$t=0, \quad c=c_1 \quad (2.2)$$

$$r=0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (2.3)$$

Soit $r=0$ le centre du cylindre :

$$r=b, \quad -D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=b} = \alpha (c_b - c_o) \quad (2.4)$$

Où c_o = la concentration dans l'air de l'emballage et c_b = la concentration à la surface du cylindre.

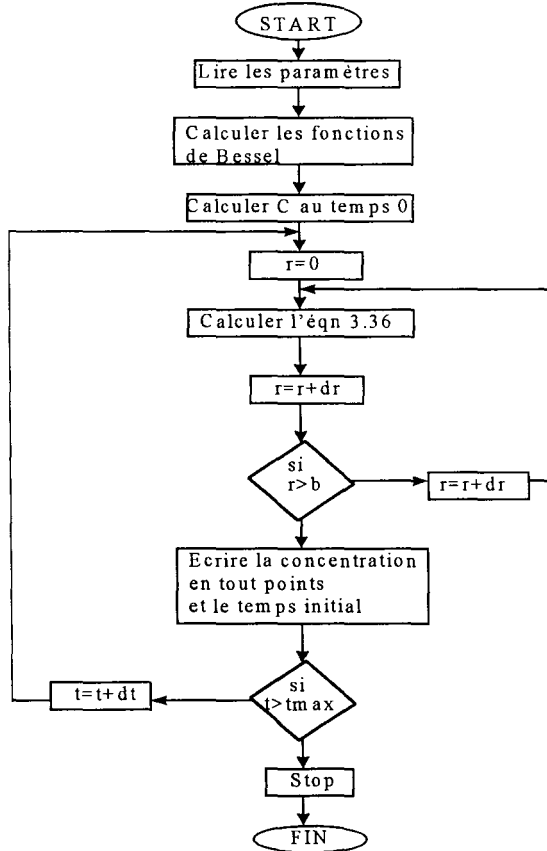


Figure 2.5.- Diagramme de l'algorithme de calcul de la diffusion radiale dans un cylindre par voie analytique

L'équation suivante est obtenue par la résolution analytique de l'équation (2.1) (La démonstration mathématique est présentée en annexe II).

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Sh / 2}{(\beta_n^2 + Sh^2 / 4)} \frac{J_0(\beta_n r^*)}{J_0(\beta_n)} e^{-\beta_n^2 t^*} \quad (2.5)$$

Nous avons résolu cette équation au moyen d'un programme informatique, qui calcule d'abord les fonctions de Bessel afin de trouver les racines β_n , par un algorithme de calcul illustré dans la figure 2.5.

Dans ce programme le nombre de Sherwood est fixé à 0,3. Ceci caractérise le transfert de matière par convection aux limites d'un corps cylindrique. Il y a plusieurs corrélations analytiques pour exprimer cette analogie telles que celle développée par Churchill et Bernstein (Bejan, 1995) :

$$Nu = 0,3 + \frac{0,62 Re D^{1/2} Pr^{1/3}}{\left[1 + (0,4 / pr)^{2/3}\right]^{1/4}} \left[1 + \left(\frac{Re D}{282000}\right)^{5,8}\right]^{4,5} \quad (2.6)$$

Etant donnée que la vitesse du fluide (air) autour du cylindre est nulle, cette équation devient : $Nu=0,3$ (2.7)

Nous avons traité les données résultant ce programme par le logiciel Matlab. Ce qui a donné le modèle graphique suivant :

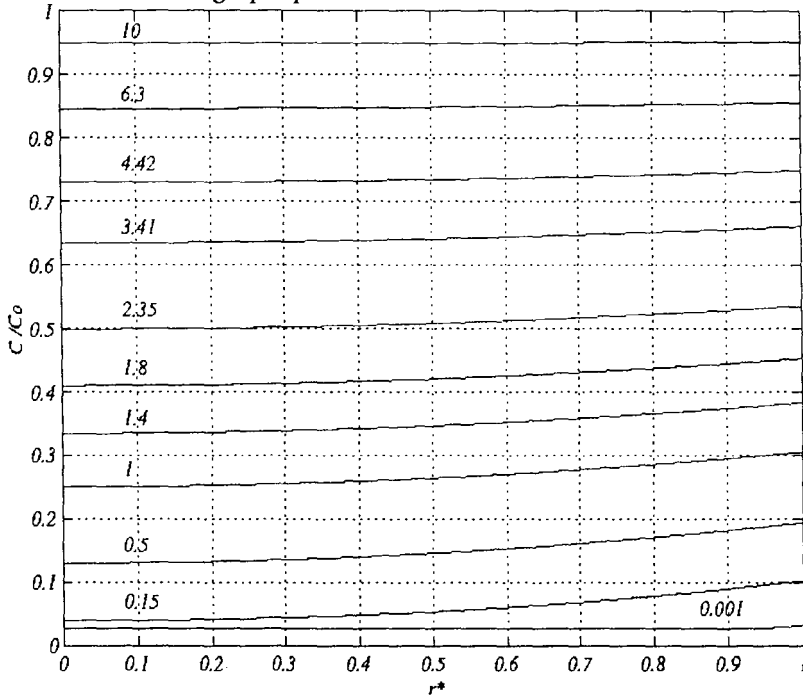


Figure 2.6.- Distribution de concentration dans un cylindre obtenue par la résolution analytique.

1.2.1.1.2. Solution numérique

Nous avons utilisé la méthode explicite des différences finies pour résoudre le problème de diffusion transitoire radiale dans un cylindre. Le principe est le même que pour la sphère. Dans ce problème, comme le cas précédent, le transfert à travers de l'espace de tête de l'emballage a été modélisé au moyen d'un programme informatique. Nous évitons de détailler la procédure car elle est très proche de celle adoptée précédemment. Le traitement des données résultant la résolution numérique du problème de diffusion radiale dans un cylindre a permis d'obtenir les abaques suivants.

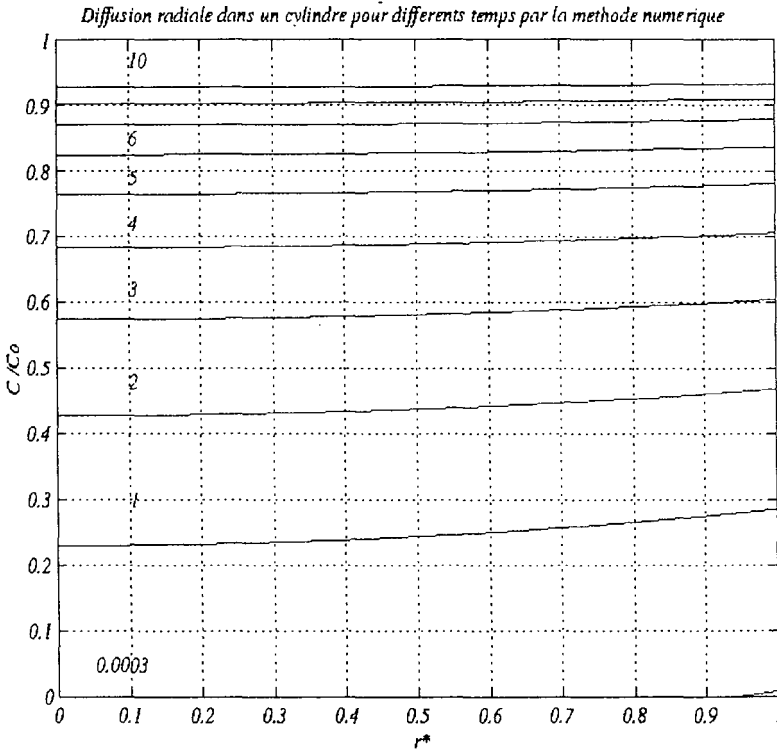


Figure 2.7.- Distribution de concentration dans un cylindre obtenue par la solution numérique. C/C_0 est le rapport de la concentration dans le cylindre, C , sur la concentration à l'équilibre, C_0 . r^* est le rayon normalisé qui définit la position dans le sens radial. Les nombres sur les abaques sont les valeurs des temps adimensionnels.

Dans tous les modèles, le nombre de Sherwood est fixé à 0,3 pour caractériser le transfert par convection aux limites du cylindre. Cette valeur du nombre de Sherwood est proposée par l'analogie Chilton-Colburn (Saadjan, 1993).

La similarité des modèles analytique et numérique confirme l'exactitude des méthodes appliquées pour la modélisation mathématique.

1.2.1.2. Diffusion bi-directionnelle transitoire dans un cylindre

L'équation générale de la diffusion bi-directionnelle dans un cylindre est donnée dans les ouvrages de base (Carslaw et Jager, 1959 ; Crank, 1975) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.8)$$

La résolution de cette équation nécessite, avant tout, de définir le domaine de calcul pour respecter les conditions d'étude. Notre problème traite de la migration des composés volatils de matériau d'emballage, à travers de l'air, vers un objet à géométrie cylindrique, comme le montre les figures suivantes :

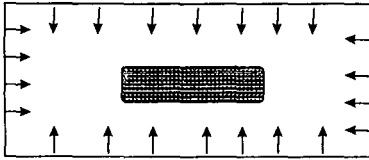


Figure 2.8. La migration des molécules volatiles de l'emballage vers un cylindre à travers de l'air contenu dans l'emballage.

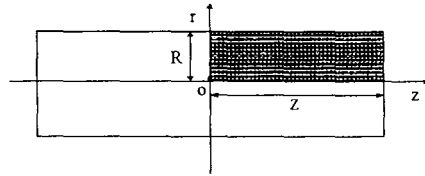


Figure 2.9. Domaine de calcul dans le cylindre.

L'équation (2.8) doit satisfaire les conditions initiales et aux limites suivantes qui sont les conditions réelles du système d'emballage dans notre étude.

- i) $t=0, \quad c=0$
- ii) $r=0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0$
- iii) $r=R, \quad -D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha (c_R - c_o)$
- iv) $z=0, \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0$
- v) $z=L, \quad -D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=L} = \alpha (c_L - c_o)$

L'équation (2.8) a été résolue en respectant les conditions ci-dessus par la méthode numérique des différences finies (démonstration en annexe II). Pour faire cela, un programme informatique basé sur l'algorithme de calcul suivant a été développé.

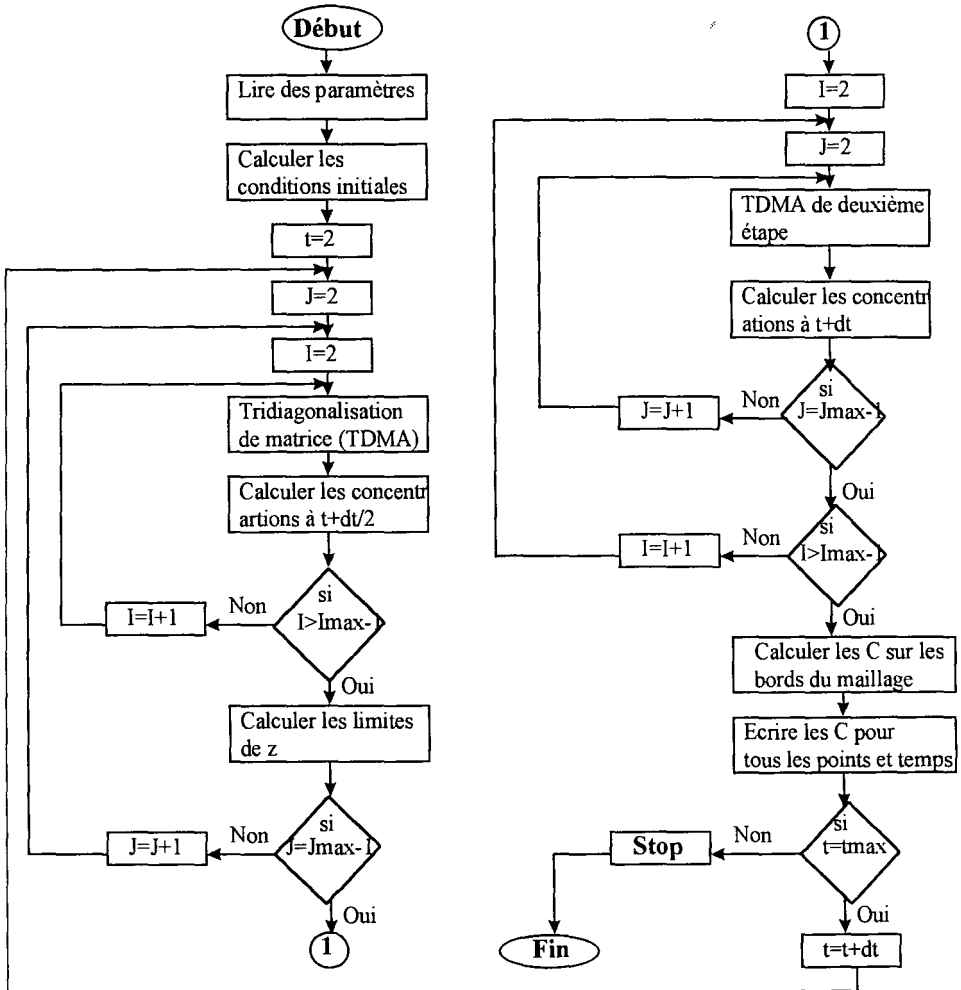
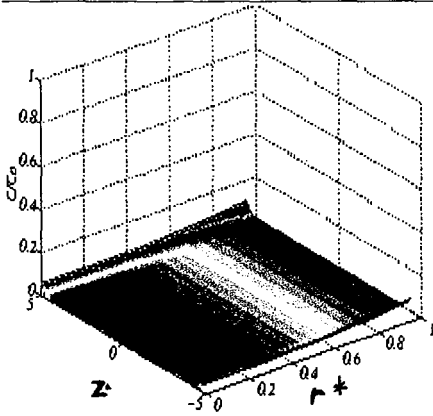
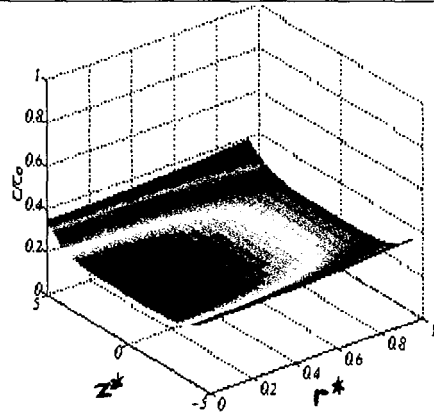


Figure 2.10.- Algorithme de calcul de la diffusion bi-directionnelle dans un cylindre par la méthode ADI des différences finies.

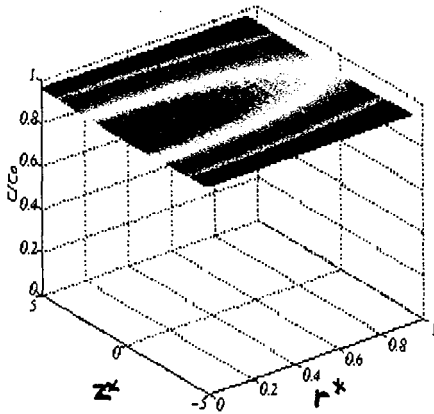
Un programme Matlab a permis d'établir des modèles graphiques 3D pour prédire la distribution des concentrations des composés volatils dans un aliment cylindrique (Fig. 2.11). Ces modèles montrent l'évolution de la concentration des composés volatils dans un cylindre à différents temps adimensionnels ($t^* = tD/R^2$). Aux extrémités du cylindre, la concentration du migrant est à son plus haut niveau. Pour tous les modèles du cylindre, nous avons fixé le nombre de Sherwood à 0,3 dans la programmation informatique.



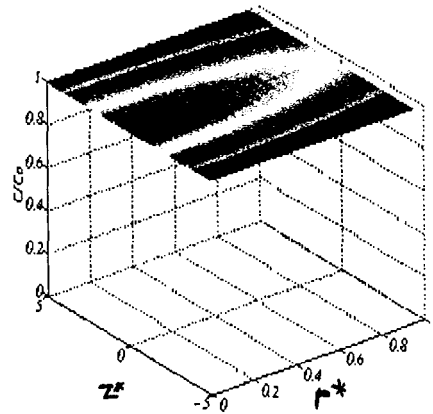
Distribution de concentration dans un cylindre ($t^*=0.1$)



Distribution de concentration dans un cylindre ($t^*=1$)



Distribution de concentration dans un cylindre ($t^*=10$)



Distribution de concentration dans un cylindre ($t^*=20$)

Figure 2.11.- Modèles graphiques 3D représentant la distribution de concentration dans un cylindre à des différents temps adimensionnels.

Pour faciliter le calcul du taux de migration prédit, nous avons établi des modèles graphiques pour différentes directions de diffusion dans le cylindre (Fig. 2.12).

Chapitre II : Aspects Théoriques

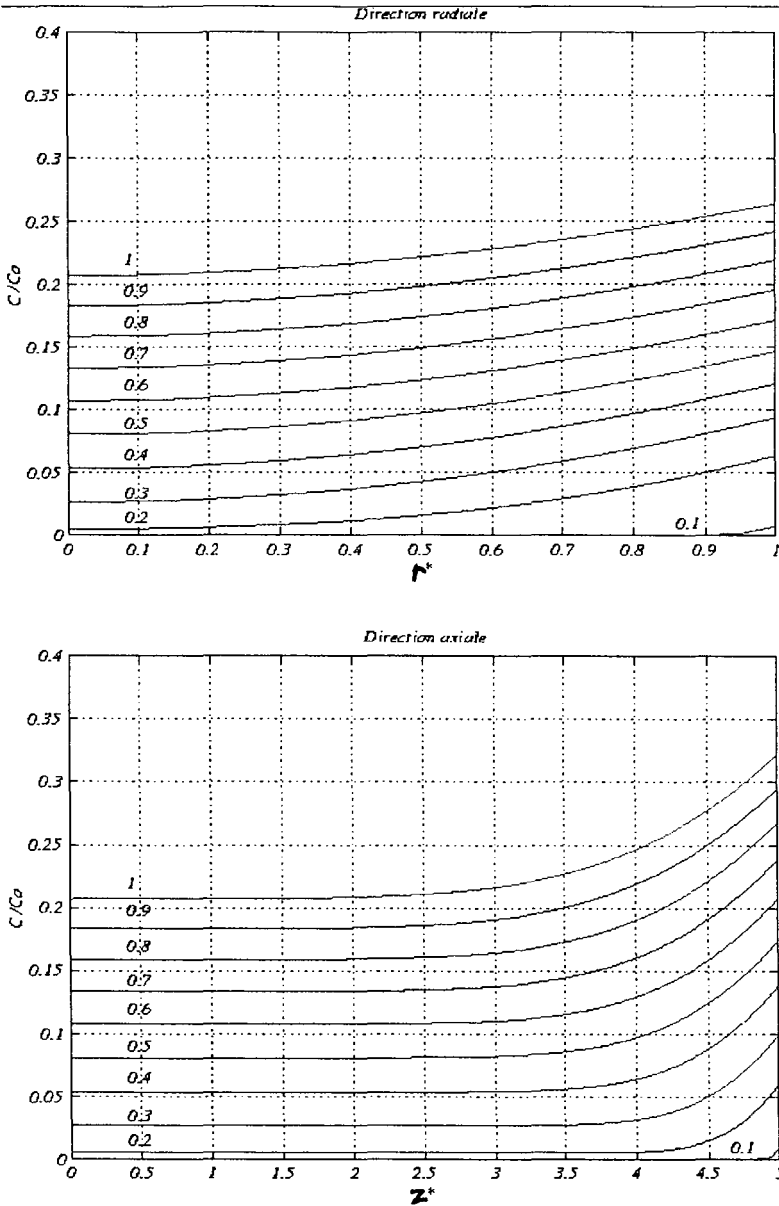


Figure 2.12.- Distribution de concentration pour différentes directions de la diffusion dans un cylindre.

Une comparaison entre les modèles établis par résolution du problème de diffusion bi-directionnelle et ceux de la diffusion radiale du cylindre, montre

des résultats identiques. On peut expliquer cela par la prédominance de la diffusion radiale dans les cylindres.

1.2.2. Prédiction de la concentration moyenne dans un cylindre

Un programme informatique a permis d'établir un modèle prédictif pour calculer la concentration moyenne dans un cylindre. Ce modèle (Fig. 2.13) est développé à partir de la résolution numérique de diffusion bi-directionnelle et donner une estimation très précise. Comme les autres modèles prédictifs présentés dans cette partie du travail, ce modèle est appliqué pour estimer la concentration moyenne des composés volatils ayant migré à travers l'air contenu dans l'emballage.

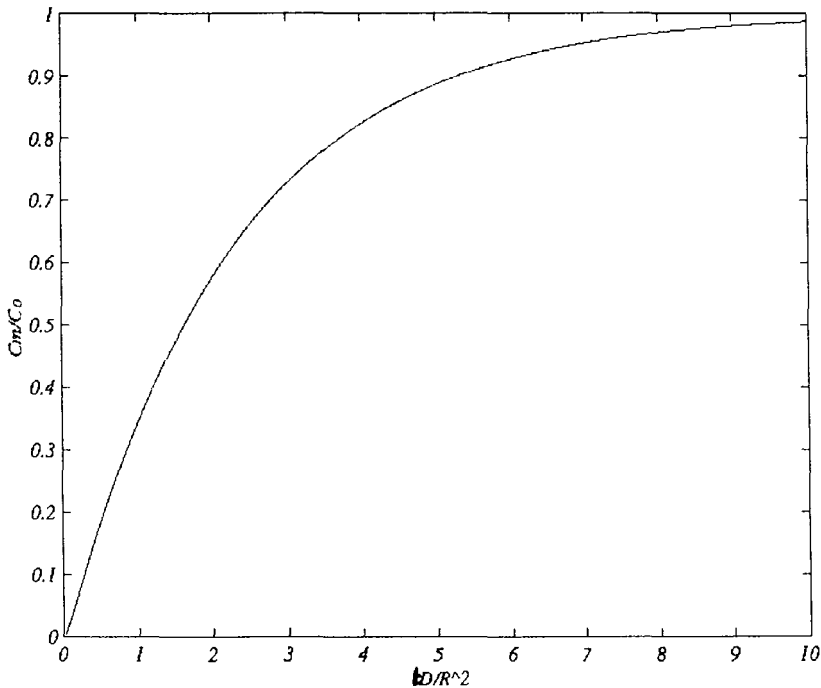


Figure 2.13.- Evolution de la concentration moyenne des composés volatils dans un cylindre à travers de l'air contenu dans l'emballage.

Avec C_m : concentration moyenne des composés volatils dans le cylindre ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

C_o : concentration à l'équilibre air/cylindre ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

t^* : temps adimensionnel (tD/R^2)

t : temps de stockage (s)

D : coefficient de diffusion du migrant dans l'objet cylindrique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

R : rayon du cylindre (cm)

On peut également calculer, grâce à ce modèle, la masse totale de composé volatil dans un cylindre par l'équation suivante :

$$M = C_m \times \rho \pi r^2 L$$

Avec M : masse totale de composé migrant (μg).

L : longueur du cylindre (cm)

ρ : masse volumique du produit cylindrique ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)

1.3. Cas d'un objet parallélépipédique rectangle

1.3.1. Distribution de concentration dans un parallélépipède

Nous avons appliqué la méthode numérique des différences finies pour résoudre le problème de diffusion bi-directionnelle dans un parallélépipède sans contact avec l'emballage (procédure est similaire à celle du cylindre). Nous avons développé un programme informatique et nous avons établi un programme Matlab afin de traiter des données. Ceci a permis d'établir les modèles adimensionnels sous formes graphiques (Fig. 2.14). Ces modèles permettent la prédiction de la migration des composés volatils du bois vers un produit alimentaire homogène sans contact avec l'emballage à différents temps de stockage. La concentration la plus élevée se trouve en surface du parallélépipède.

Nous avons également établi des modèles pour prédire le taux de migration dans différents sens de diffusion. La prévision des concentrations de composés volatils par ces modèles est plus facilement utilisable pour le calcul des concentrations. Les modèles 3D donnent, pour leur part, une visualisation des concentrations ponctuelles dans le parallélépipède.

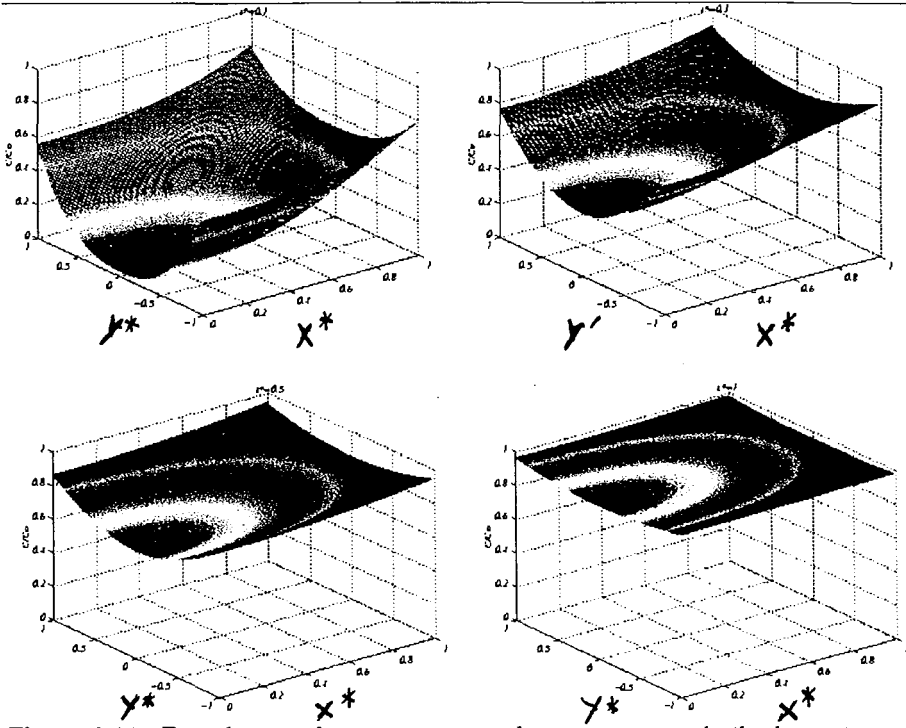


Figure 2.14.- Distribution de concentration des composés volatils du matériau d'emballage vers un aliment parallélépipédique sans contact avec l'emballage. Avec la longueur et l'épaisseur normalisée, x^* et y^* , et des temps adimensionnels t^* ($t^*=tD/L^2$).

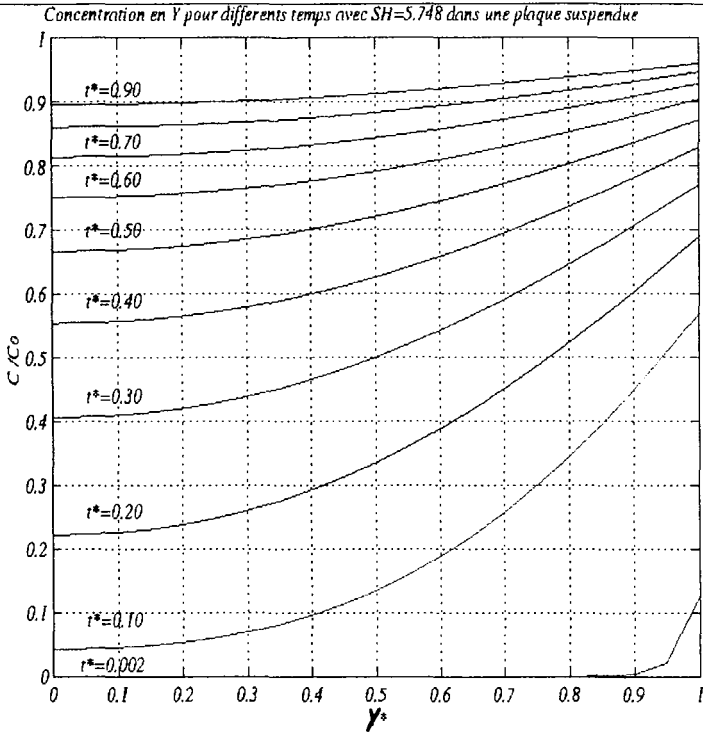


Figure 2.15.- Profils de concentrations dans le sens y du parallélépipède. Les nombres sur les abaques sont les valeurs des temps adimensionnels (t^*).

1.3.2. Prédiction de la concentration moyenne des composés volatils dans un parallélépipède

Pour l'application industrielle des modèles, nous avons établi un modèle pour prédire la concentration moyenne du composé volatil ayant migré à un temps donné dans le parallélépipède à travers l'air contenu dans l'emballage (Fig. 2.16).

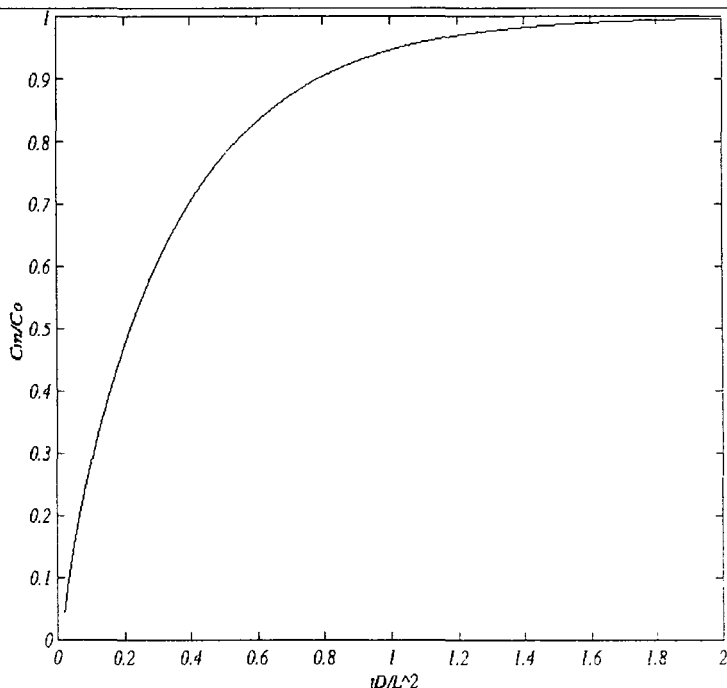


Figure 2.16.- Evolution de la concentration moyenne des composés volatils migrant du matériau d’emballage vers un parallélépipède à travers de l’espace vide de l’emballage.

La masse totale des composés migrant dans le produit peut être calculée par l’équation suivante :

$$M = C_m \rho V$$

Avec : M : masse du composé migrant dans le parallélépipède en μg .

C_m : concentration moyenne du composé volatil dans le parallélépipède ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

ρ : masse volumique du produit ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

V : volume du produit (cm^3).

Ces modèles ont été établis en respectant la valeur du nombre de Sherwood égale à 5,75 qui caractérise le transfert par convection aux limites d’un parallélépipède (VDI, 1993).

2. La diffusion bi-directionnelle transitoire dans un aliment en contact avec l'emballage par toutes ses faces

Dans cette partie, nous étudions le transfert des composés volatils du matériau d'emballage dans un aliment en contact avec son emballage. Ce cas de transfert se trouve fréquemment dans l'emballage alimentaire sous forme cylindre plat (du fromage) et/ou sous forme parallélépipédique (du beurre). Nous avons donc développé des modèles mathématiques pour ces deux géométries.

2.1. Cas d'un cylindre plat

2.1.1. Distribution de concentration

L'équation générale et la procédure de la méthode numérique des différences finies sont les mêmes que dans le cas du cylindre. Nous avons appliqué la méthode ADI pour résoudre l'équation différentielle. La seule différence provient des conditions aux limites.

Dans le cas du cylindre, nous avons résolu le problème de diffusion avec le transfert par convection aux limites. Dans ce problème on va résoudre le problème de diffusion sans aucune complexité aux limites car il y a contact direct, supposé parfait, entre le produit et l'emballage et le transfert se fait par la diffusion simple.

Nous rappelons l'équation générale intervenant dans ce problème :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.1.1)$$

On définit le domaine de calcul afin de résoudre cette équation avec les conditions initiale et aux limites suivantes :

- i) $t=0$, $c=0$
- ii) $r=0$, $\frac{\partial c}{\partial r} = 0$
- iii) $r=R$ et $-R$, $c=c_0$
- iv) $z=0$, $c=c_0$
- v) $z=L$, $c=c_0$

Le domaine de calcul qui satisfait les conditions physiques pour un cylindre plat en contact avec emballage est :

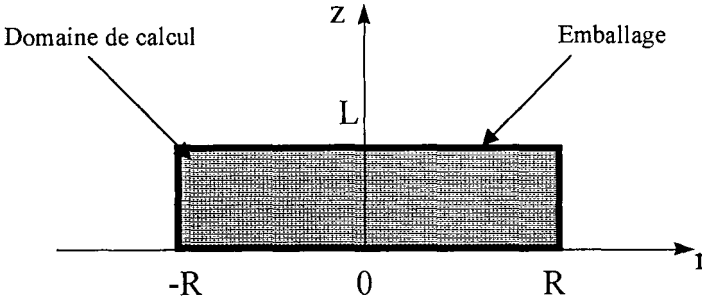


Figure 2.17- Domaine de calcul du problème de diffusion bi-directionnelle dans un cylindre plat emballé.

On suppose, comme dans les cas précédents, que le produit est homogène et isotrope et que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration et du sens de la diffusion. Nous introduisons les paramètres adimensionnels suivants afin de faciliter l'utilisation de la méthode numérique ADI :

$$C = \frac{c - c_o}{c_1 - c_o}, \quad t^* = \frac{tD}{L^2}, \quad r^* = \frac{r}{L}, \quad z^* = \frac{z}{L}, \quad l^* = \frac{R}{L}$$

En introduisant ces paramètres dans l'équation (2.1.1), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^{*2}} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial C}{\partial r^*} \quad (2.1.2)$$

Avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$t^*=0, \quad C=1 \quad (2.1.3)$$

$$r=0, \quad \frac{\partial C}{\partial r^*} = 0 \quad (2.1.4)$$

$$r^*=1, \quad C=0 \quad (2.1.5)$$

$$z^*=0, \quad C=0 \quad (2.1.6)$$

$$z^*=l^* \quad C=0 \quad (2.1.7)$$

L'équation (2.1.2) et ses conditions aux limites ont été discrétisées par la méthode ADI. Comme nous l'avons déjà expliqué pour le cas du cylindre, un programme informatique a permis de résoudre cette équation en deux étapes afin de calculer la concentration des composés volatils ayant migrés dans un cylindre plat. Ceci nous a permis d'établir le modèle mathématique représenté sous la forme graphique suivante :

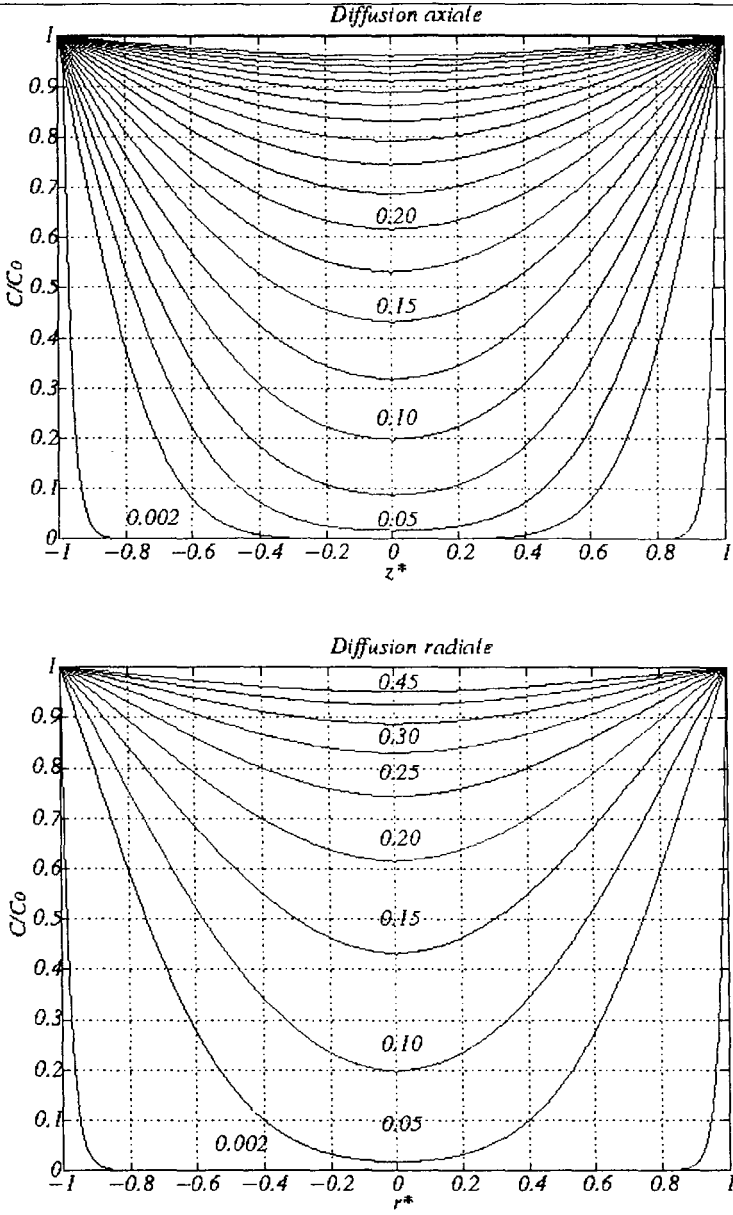


Figure 2.19.- Profils de concentrations dans le sens radial et axial du cylindre plat à des différents temps adimensionnels.

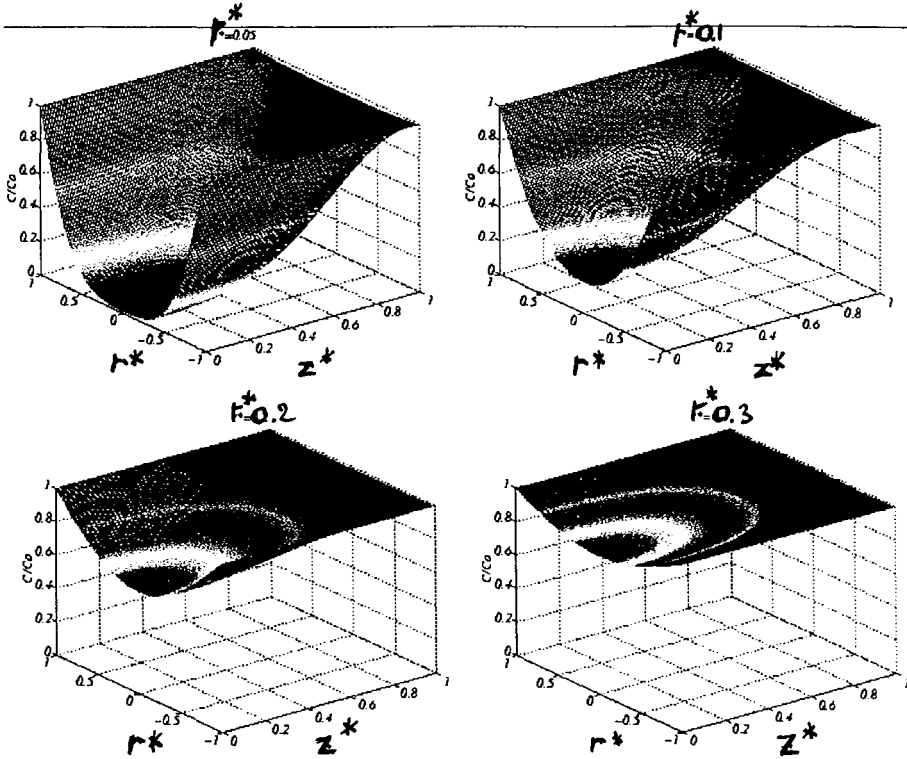


Figure 2.18.- Représentation graphique 3D de la distribution de concentration de molécules volatiles dans un cylindre plat en contact avec son emballage.

Ces modèles représentent l'évolution des profils de concentration de la molécule diffusante dans un cylindre plat à différents temps. C/C_0 est le rapport de concentration dans le cylindre plat sur la concentration à l'équilibre ; r^* : le rayon normalisé (r/R) ; z^* : l'axe normalisé du cylindre plat ; t^* : le temps adimensionnel (tD/L^2) ; L : l'épaisseur du cylindre plat.

Cette figure montre que la concentration la plus élevée des molécules volatiles se trouve sur les bords du cylindre plat où il y a le contact direct entre le produit et l'emballage. D'après les modèles, il y a un équilibre de concentration entre les surfaces de contact du produit et l'emballage. On s'aperçoit que le temps de contamination, exprimé par le temps adimensionnel, t^* , est plus faible que dans le cas des modèles de transfert par intermédiaire de l'air contenu dans l'emballage. Ceci montre la résistance dans l'air face à la migration.

Nous avons également obtenu des modèles qui peuvent prédire le taux de diffusion dans un cylindre plat dans le sens radial et axial (Fig. 2.19). On ne voit pas de différence entre ces deux modèles car la diffusion dans le sens de l'épaisseur dans un cylindre plat est dominante.

2.1.2. Prédiction de la concentration moyenne dans un cylindre plat

Nous avons également développé un programme informatique pour établir un modèle mathématique généralisé qui permet de prédire la moyenne de concentration de la molécule diffusante dans un cylindre plat. Ce modèle est établi à partir des données de la résolution numérique du problème de diffusion bi-directionnelle dans un cylindre plat. La figure suivante présente le modèle mathématique sous forme graphique généralisée :

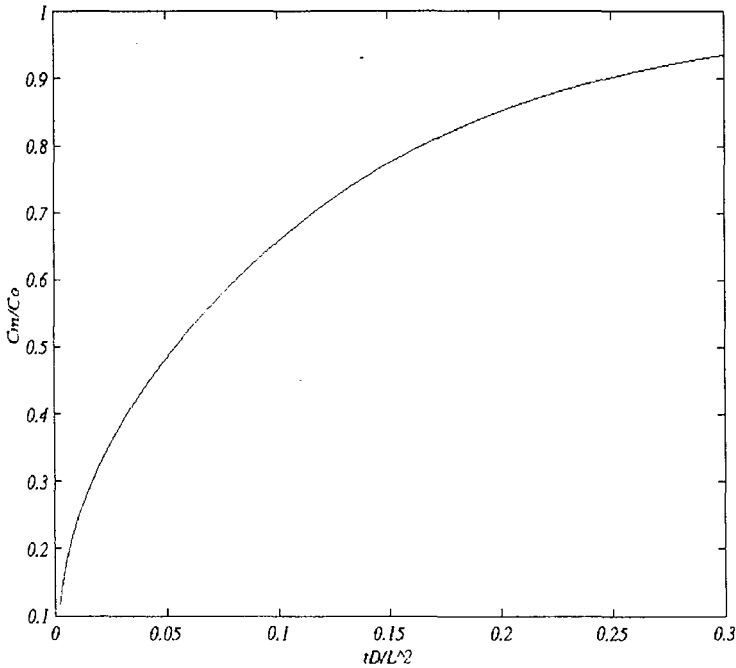


Figure 2.20.- Evolution de la concentration moyenne des molécules diffusantes dans un cylindre plat en contact direct avec le matériau d'emballage.

Avec C_m : concentration moyenne du diffusant dans le cylindre plat ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

C_o : concentration de diffusant à l'équilibre ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

t^* : temps adimensionnel ($t^*=tD/L^2$)

Comme nous l'avons expliqué dans le cas du cylindre, la masse totale de la molécule diffusante dans le cylindre plat est calculée par l'équation suivante :

$$M=Cm \times \rho\pi r^2L$$

2.2. Cas d'un objet parallélépipédique

2.2.1. Distribution de concentration

Un aliment parallélépipédique placé dans un emballage, avec un contact direct entre aliment et emballage, existe dans différents domaines d'industries alimentaires. La modélisation mathématique du transfert de matière dans ce type d'emballage nécessite la résolution du problème de diffusion dans un parallélépipède. Pour faire cela, nous avons développé une solution numérique avec le même principe que pour les cas précédents. Un programme informatique a permis de résoudre le problème mathématique concerné dont les données numériques ont été traitées par un programme Matlab. Ceci permet d'établir des modèles mathématiques avec les représentations graphiques (Fig. 2.21).

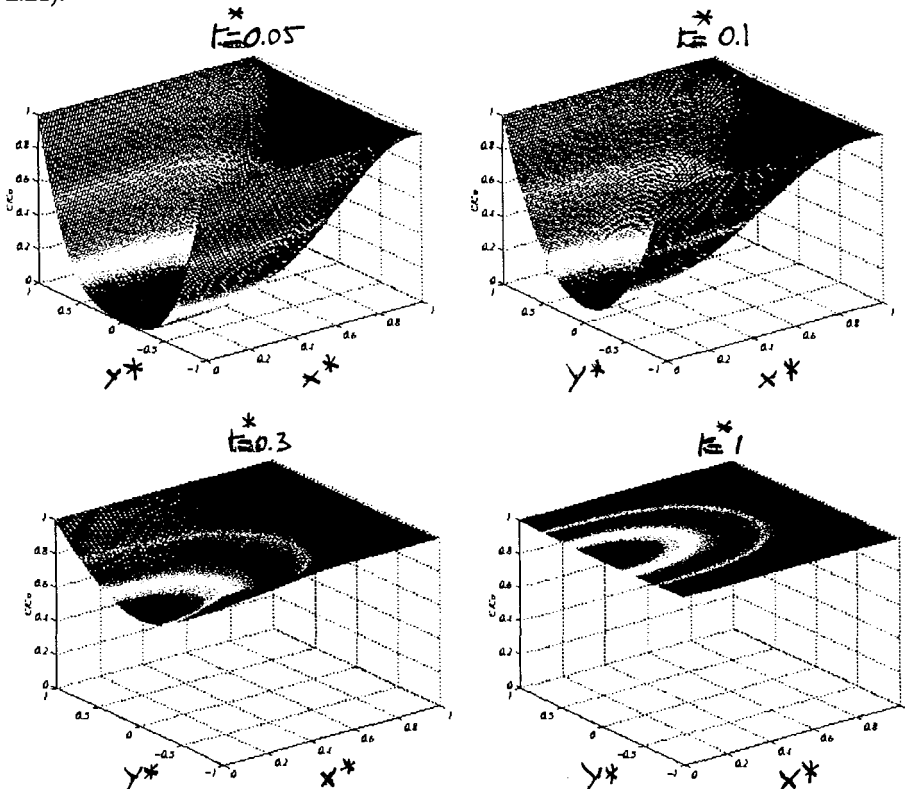


Figure 2.21.- Modèles 3D présentant la distribution de concentration dans un parallélépipède en contact avec l'emballage à différents temps de stockage.

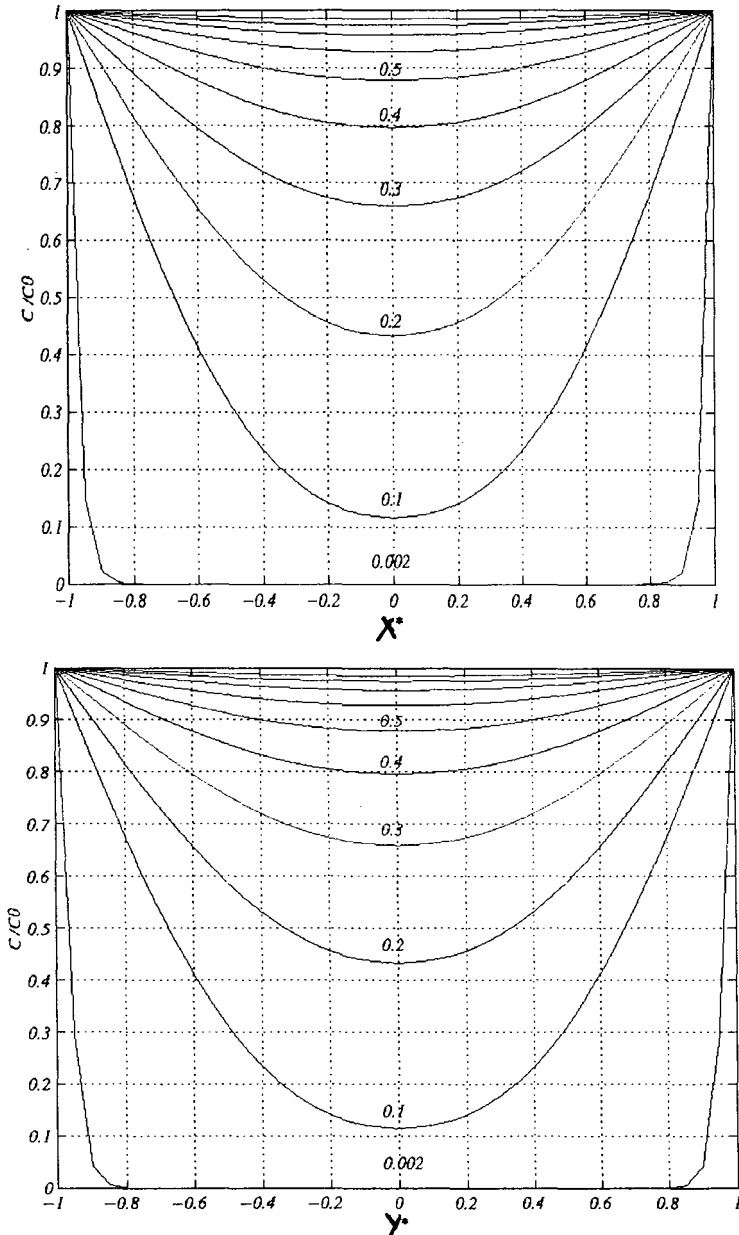


Figure 2.22.- Profils de concentration dans les différents sens (x et y) de diffusion dans un parallélépipède en contact avec son emballage.

Cette figure montre les profils de concentrations du diffusant dans le parallélépipède dans les deux directions, x et y , à différents temps adimensionnels. Les valeurs de temps adimensionnels, t^* , sur les modèles caractérisent les propriétés du transfert dans le produit. X^* et y^* sont la longueur et l'épaisseur normalisées du parallélépipède. La figure (2.21) montre qu'aux surfaces de contacts du produit et le matériau d'emballage, la contamination est à son plus haut niveau.

Nous avons également établi les modèles graphiques avec différents profils de concentration aux différents temps de contacts. Ces modèles, établis pour différentes directions de diffusion, facilitent l'estimation du taux de diffusion dans le parallélépipède (Fig. 2.22).

3. Transfert dans un objet parallélépipédique avec une seule face en contact avec l'emballage

3.1. Distribution de concentration

Le problème de diffusion dans un parallélépipède a été résolu par la méthode ADI des différences finies. La solution générale se trouve dans les références fondamentales comme celles de Crank (1975) et de Carslaw et Jager (1959). Cette solution est présentée sous forme de l'équation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (3.1)$$

Cette équation peut être résolue avec différentes conditions aux limites traduisant le problème physique. Dans cette partie de l'étude, nous avons résolu cette équation pour le cas où il y a deux types de transferts aux limites. Le transfert se fait par diffusion du côté de l'aliment où il y a contact direct entre aliment et emballage. De l'autre côté, le transfert se produit par convection naturelle (développement mathématique présenté dans l'annexe III). Nous définissons notre domaine de calcul comme illustré ci-dessous :

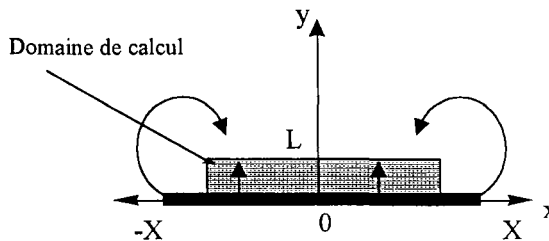


Figure 2.24.- Le domaine de calcul de la concentration des composés volatils migrants dans le parallélépipède.

La résolution numérique de la diffusion bi-dimensionnelle transitoire dans un parallélépipède au moyen d'un programme informatique, a permis d'obtenir les données numériques représentant des concentrations ponctuelles, $c=f(x,y,t)$. Ces données ont été traitées par le logiciel Matlab afin d'établir des représentations graphiques du modèle mathématique.

Le programme informatique et l'algorithme de calcul développé pour cette étude sont basés sur le même principe que ceux du cas du cylindre et ne sont pas détaillés dans cette partie de l'étude. Ce programme a permis le calcul simple et rapide du problème de diffusion bi-dimensionnelle dans le parallélépipède.

La figure (2.25) présente les profils de concentrations de composés volatils ayant migrés dans un parallélépipède à différents temps de stockage. La vitesse

2.2.2. Prédiction de la concentration moyenne

L'estimation de la concentration moyenne du composé diffusant dans le parallélépipède est possible par un modèle graphique simple. Ceci a été établi au moyen d'un programme informatique traitant les concentrations ponctuelles du diffusant dans le parallélépipède (Fig. 2.21).

Ce modèle généralisé est surtout très intéressant pour application dans le contrôle des limites de migration.

La courbe pour calculer la concentration moyenne dans une plaque en contact direct avec emballage

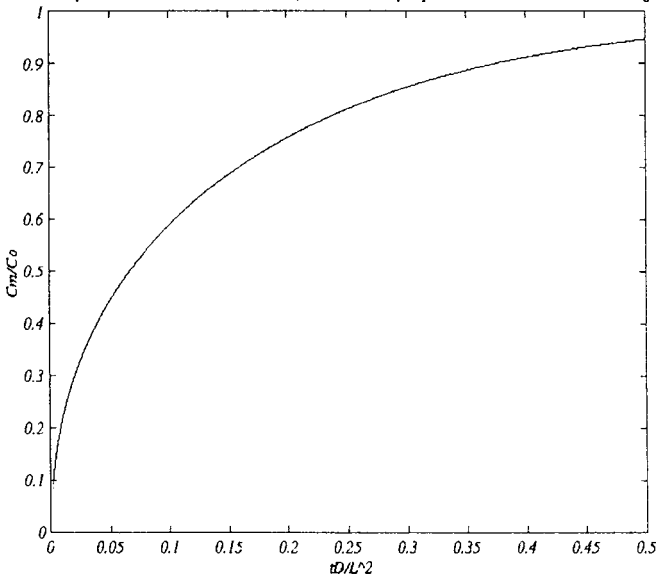


Figure 2.23.- Evolution de la concentration moyenne de composé migrant dans un parallélépipède en contact avec l'emballage.

La masse totale de composé ayant diffusé dans le produit peut être calculée par l'équation suivante :

$$M=C_m \rho V$$

Avec : M : la masse du composé migrant dans le parallélépipède en μg .

C_m : concentration moyenne du composé volatil dans le parallélépipède ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

ρ : masse volumique du produit ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

V : volume du produit (cm^3).

de diffusion du migrant à l'interface interdiffusionnel est plus élevée que celle de la migration à travers l'air d'emballage. La concentration de la molécule diffusante atteint très vite à un équilibre à la surface de contact aliment/emballage.

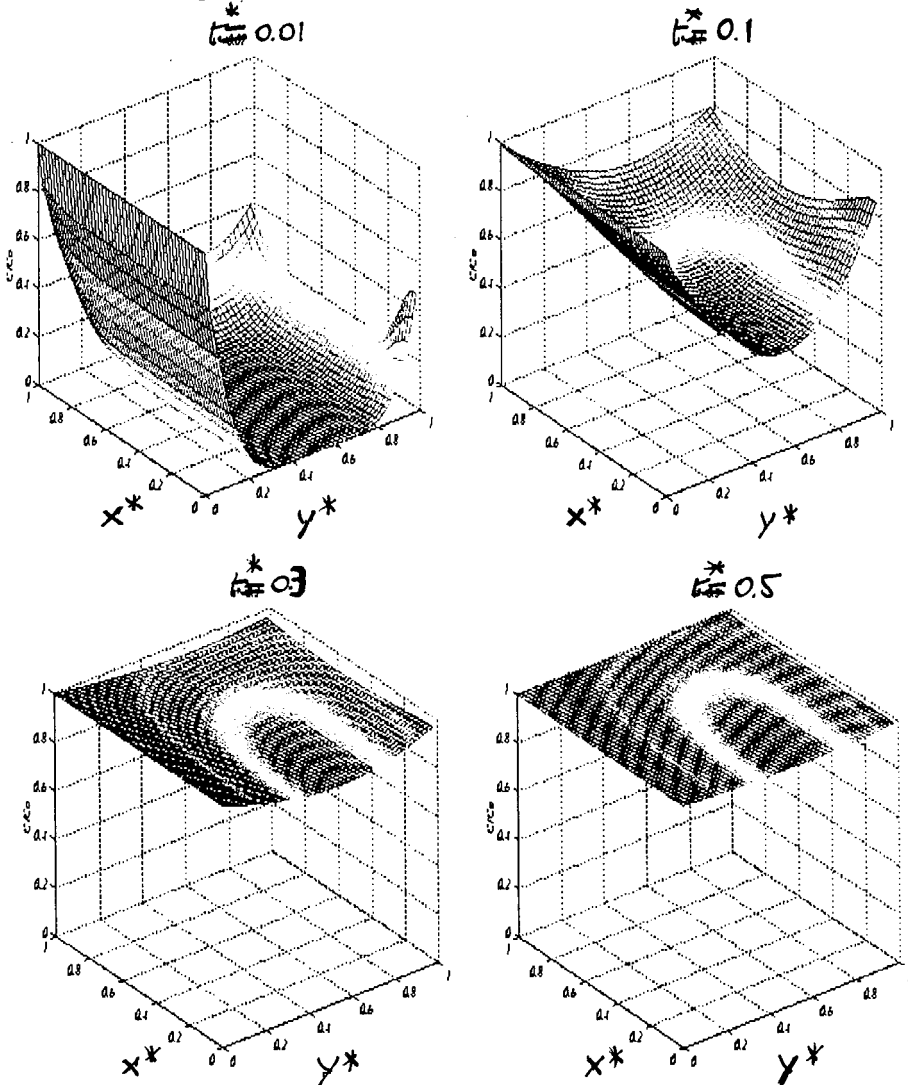


Figure 2.25.- Distribution de concentration dans un parallélépipède avec une seule surface de contact avec l'emballage à des différents temps de stockage. (A $y^*=0$, l'objet est en contact avec l'emballage). Les valeurs de t^* sont les temps adimensionnels ($t^*=tD/L^2$) avec t : temps de contact aliment/emballage (s), D : coefficient de diffusion du composé volatil dans le produit sous forme parallélépipédique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et L : épaisseur du parallélépipède (cm).

Nous avons également établi des modèles prédictifs généralisés afin de simplifier le calcul de prévision du transfert (Fig. 2.26).

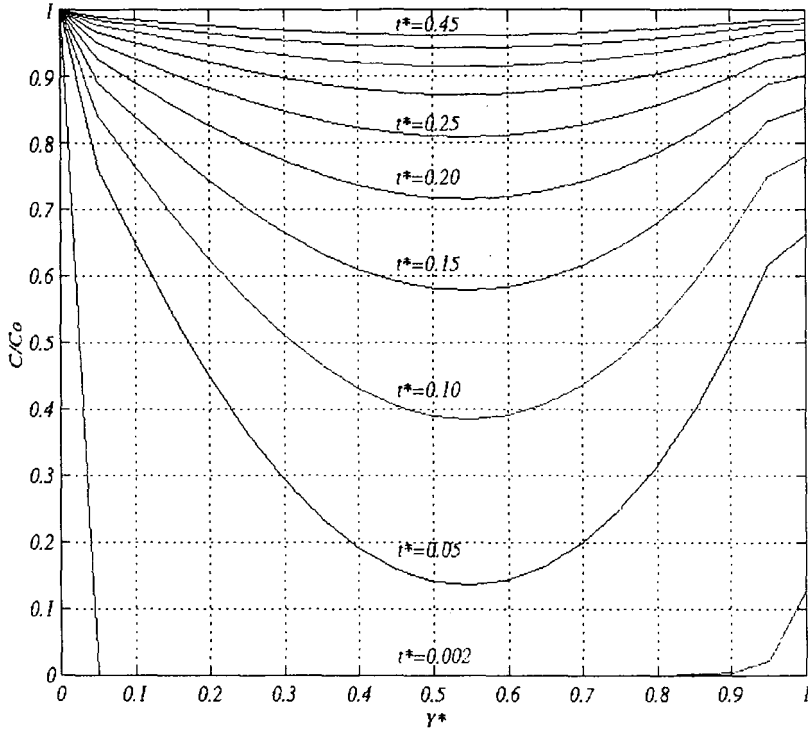


Figure 2.26.- Profils de concentrations des composés volatils dans un parallélépipède emballé dans un emballage bois avec une seule surface de contact.

3.2. Prédiction de la concentration moyenne

Pour l'application industrielle de ces modèles, comme précédemment, nous avons établi un modèle mathématique de prévision de la concentration moyenne des composés volatils dans l'aliment à un instant donné. Pour faire cela, nous avons développé un programme informatique qui intègre les données numériques de la résolution du problème du transfert dans le parallélépipède.

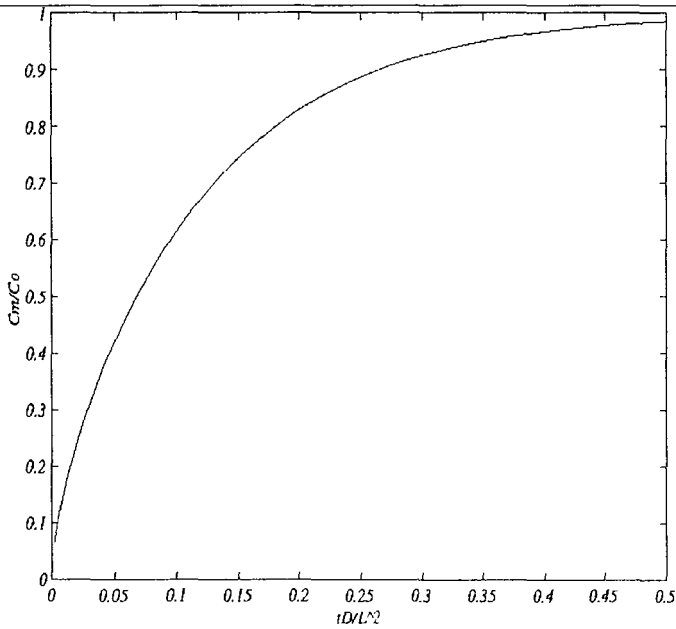


Figure 2.27.- Evolution de la concentration moyenne des composés volatils ayant migré dans un parallélépipède avec une seule surface de contact avec l'emballage.

Chapitre III :

Matériels et Méthodes

Dans cette partie, nous présentons les matériels et méthodes utilisés pour la mesure des coefficients de diffusion et de partage, la validation des modèles mathématiques et les moyens informatiques pour établir les modèles.

1 Matériels

1.1 Aliment simulé

Des aliments simulés de différentes géométries ont été préparés afin de réaliser un produit standard pour l'étude des migrations. Le simulant que nous avons choisi est constitué de 2% (p/p) d'agar bactériologique de type A (Biokar S.A) et 98% d'eau distillée. La composition constante du gel obtenu permet de déterminer le flux de transfert des composés volatils sous différentes conditions d'emballage.

Le mode de préparation du stimulant gélosé est le suivant. Après mélange (20 g d'agar + 980 g d'eau distillée), la solution est placée dans un récipient fermé et est portée à ébullition par chauffage au four à micro-onde (1000 W) pendant deux minutes. La gélose bouillante est ensuite dégazée à l'aide d'une trompe à vide.

Pour produire chaque géométrie, l'agar est refroidi et solidifié dans des récipients de différentes formes :

- Un cylindre à 14cm de hauteur et 12mm de diamètre, utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion de chaque molécule dans l'aliment simulé.
- Une sphère de 4cm de diamètre.
- Un cylindre de 10cm hauteur et 2cm diamètre.
- Un cylindre plat de 10cm de diamètre et 2cm hauteur.
- Un parallélépipède de 2cm d'épaisseur, 10cm des côtés.

Après refroidissement et solidification de la gélose, le simulant est placé en chambre thermostatée, à la température de la manipulation (4°C, 10°C ou 20°C) pendant 12 heures. La gélose est isolée à l'aide d'une feuille d'aluminium afin d'éviter toute perte d'eau durant cette phase de mise en température.

1.2 Matériau d'emballage

Le matériau d'emballage utilisé dans cette étude est le bois peuplier destiné à l'usage d'emballage alimentaire. Les échantillons sont fournis par la société S.I.E.L. (Syndicat National des Industriels de l'Emballage Léger en Bois). Deux types d'échantillons ont été utilisés dans cette étude : copeau humide et copeau sec.

1.3 Matériels informatiques

Nous avons utilisé une Station de travail type SUN Sparc sur le réseau Solaris pour les calculs mathématiques et les programmations en langages Fortran77. En outre, le logiciel utilisé dans cette étude est le Matlab® version 5 pour sa performance en calcul et graphique.

2 Méthodes

2.1 Identifications et choix des composés volatils du bois de peuplier

2.1.1. Analyse des échantillons de bois

Nous avons utilisé la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/MS) pour identifier et doser les constituants volatils du bois de peuplier. L'analyse des échantillons a été effectuée au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse avec un injecteur Teckmar, couplé à une spectrométrie de masse (Fisons Trio 1000). La colonne DBMS employée est apolaire et longue de 15m.

2.1.2. Sélection des molécules volatiles

Les composés volatils du peuplier sont nombreux. L'étude de tous les composés n'est ni faisable, ni nécessaire, car l'objectif de cette étude est d'optimiser l'expérimentation par l'application de modèles mathématiques prédictifs. Alors, nous avons choisi certains composés volatils afin d'étudier le phénomène de migration et de valider les modèles mathématiques. Les composés volatils ont été sélectionnés selon les critères suivants :

- ✓ Composés volatils détectés et identifiés dans les échantillons de peuplier
- ✓ Concentration importante dans le bois
- ✓ Masses moléculaires variées
- ✓ Structures moléculaires variées
- ✓ Disponibilité des volatils sur le marché
- ✓ Sécurité du personnel lors de la manipulation des composés volatils

Les composés volatils choisis en respectant ces critères sont :

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| ➤ Acide acétique | ➤ Dichlorométhane |
| ➤ Alcool phényle éthylque | ➤ Heptanal |
| ➤ Benzaldéhyde | ➤ Hexanal |
| ➤ Dichlorobenzène | ➤ Nonanal |

-
- Octanol-1
 - Propanol-1
 - Trichloroéthylène

2.2. Etude de la libération des composés volatils du bois de peuplier

L'évolution de la concentration des molécules volatiles présentes dans les échantillons de bois d'emballage a été suivie pendant six mois. Les échantillons de bois de peuplier ont été conservés à l'air libre dans le laboratoire à 20°C. Tous les 15 jours, 1 g du bois a été prélevé et placé dans le flacon de l'espace de tête de la CPG. Le dosage a été réalisé au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse à espace de tête (8500-HS-6 PERKIN-ELMER&Co GMBH-Öberlingen-Allemagne) dans les conditions suivantes :

Chauffage de l'échantillon pendant 30 minutes à 90°C pour extraire les volatiles jusqu'à équilibre entre le bois et l'air.

Injection automatique d'un volume d'air précis (température de l'injecteur = 250°C).

Four et colonne : programmation de température de 30 à 150°C avec une montée en température de 10°C par minute. Colonne de type chromapack SGE 25m x 0.32mm.

Détecteur à ionisation de flamme : le gaz vecteur est l'azote, sa pression dans la colonne est de 100 kPa (Température de détecteur = 250°C).

2.3. Détermination du coefficient de diffusion des molécules volatiles choisies

Les principales méthodes de mesure du coefficient de diffusion des molécules volatiles ont été étudiées. Parmi toutes les méthodes, nous avons choisi celle appliquée par Belton et Wilson (1982) en raison de la facilité de manipulation et de la fiabilité des résultats. Le principe de cette méthode est le même que celui développé et appliqué par Hardy (1976, 1983). Nous avons cependant amélioré la méthode de calcul du coefficient de diffusion afin qu'elle soit adaptée à nos conditions d'expérimentation. Ceci a permis d'établir des courbes théoriques (abaques) facilitant le calcul avec une précision et une rapidité plus élevées.

Le principe de cette méthode est le dosage du migrant dans un cylindre semi-infini à différents temps (Fig. 3.1). Pour cela, on prépare une solution aqueuse diluée (2%) de chaque molécule volatile dans un ballon de 50ml. Ensuite, on trempe un cylindre en gel d'agar de 14 cm de longueur et 12mm de diamètre dans cette solution de manière à ce que le cylindre soit isolé par tous les cotés sauf celui en contact avec la solution (appelé x_0). Au cours du temps, la molécule volatile diffuse dans le sens axial du cylindre. A des différents temps, on dose la concentration de la molécule diffusante en différentes positions du cylindre. Ceci est réalisé par CPG à espace de tête. Pour chaque essai, une valeur de concentration du diffusant en fonction du temps et de la position

$(c(x,t))$ est obtenue. Connaissant la concentration initiale du volatil dans la solution, la position et le temps, on calcule le coefficient de diffusion du composé volatil à l'aide de courbes théoriques obtenues par résolution numérique de la diffusion axiale dans un cylindre fini. Pour chaque composé volatil, nous avons réalisé 50 mesures de concentration afin de calculer le coefficient de diffusion dans la gélose à 4, 10 et 20°C.

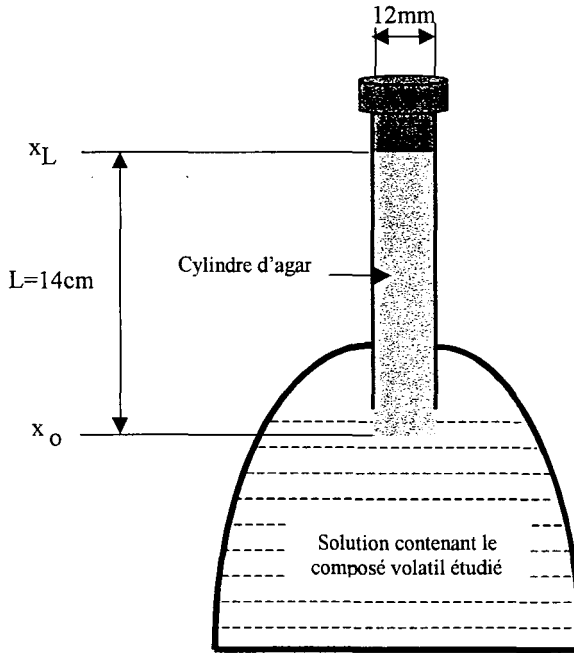


Figure 3.1.- Montage expérimental pour déterminer le coefficient de diffusion des molécules volatiles.

Calcul du coefficient de diffusion par résolution numérique de la diffusion axiale dans un cylindre semi-fini

Nous avons appliqué la méthode numérique explicite des différences finies pour résoudre le problème de la diffusion axiale transitoire dans un cylindre fini. L'équation générale de la diffusion transitoire axiale dans un cylindre de longueur L se trouve dans les ouvrages fondamentaux comme celui de Crank (1975) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

avec la condition initiale :

$$t=0, \quad c=0$$

et les conditions aux limites suivantes :

$$t > 0 \begin{cases} x = 0, \Rightarrow c = c_0 \\ x = L, \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Pour résoudre l'équation (2.1) par voie numérique, on définit le domaine de calcul en faisant un maillage de la forme explicite suivante :

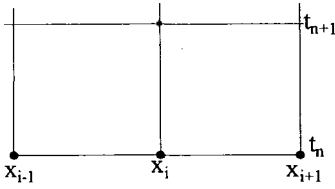


Figure 3.2.- Forme explicite de discrétisation

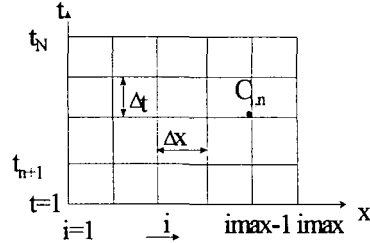


Figure 3.3.- Maillage pour le schéma explicite de diffusion axiale transitoire dans un cylindre

Si :

$$t^* = \frac{tD}{L^2}, \quad x^* = \frac{x}{L}, \quad C = \frac{c}{c_0}$$

l'équation (2.1) peut s'écrire comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^{*2}} \quad (2.2)$$

Avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$t^*=0, \quad C=0 \quad (2.3)$$

$$x^*=0, \quad C=1 \quad (2.4)$$

$$x^*=1, \quad \frac{\partial C}{\partial x^*} = 0 \quad (2.5)$$

La discrétisation de l'équation (2.2) donne :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{C_{i,n+1} - C_{i,n}}{\Delta t^*} \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^{*2}} = \frac{C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n}}{(\Delta x^*)^2} \quad (2.7)$$

D'où :

$$\frac{C_{i,n+1} - C_{i,n}}{\Delta t^*} = \frac{C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n}}{(\Delta x^*)^2} \quad (2.8)$$

Par arrangement de l'éqn (2.8), on aura :

$$\left(\frac{1}{\Delta t^*} \right) C_{i,n+1} = \left(\frac{1}{(\Delta x^*)^2} \right) C_{i-1,n} + \left(\frac{1}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta x^*)^2} \right) C_{i,n} + \left(\frac{1}{(\Delta x^*)^2} \right) C_{i+1,n} \quad (2.9)$$

Soit :

$$\lambda = \frac{\Delta t^*}{(\Delta x^*)^2}$$

l'équation (2.9) peut s'écrire comme suit :

$$C_{i,n+1} = \lambda C_{i-1,n} + (1 - 2\lambda)C_{i,n} + \lambda C_{i+1,n} \quad (2.10)$$

Ce qui nous permet de calculer la concentration de molécule migrante en tout point et à tout l'instant.

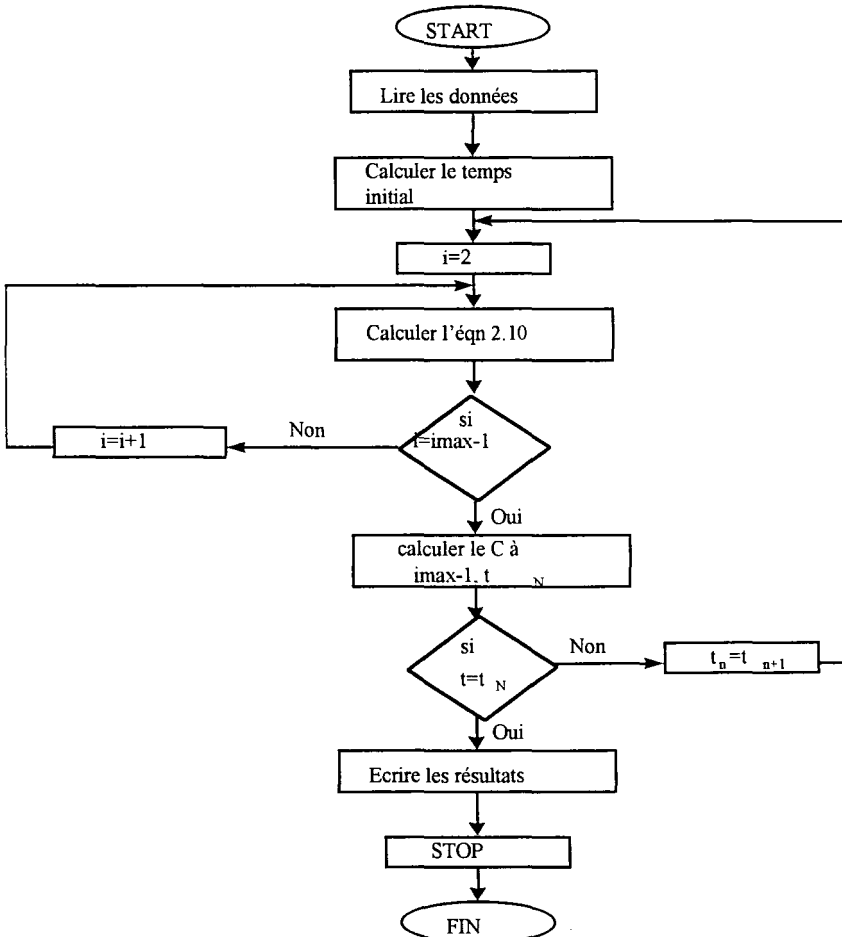


Figure 3.4.- Diagramme représentant l'algorithme de calcul du flux de transfert dans un cylindre par la méthode explicite des différences finies.

On discrétise également les conditions aux limites liées à l'équation (2.2) comme suit :

$$\text{pour } x^* = 0, \quad C_{i,n+1} = 1 \quad (2.11)$$

$$\text{et pour } x^* = 1, \quad \frac{\partial C}{\partial x^*} = 0, \Rightarrow \frac{C_{i \max, n} - C_{i \max - 1, n}}{\Delta x^*} = 0$$

D'où :

$$C_{i \max, n+1} = C_{i \max - 1, n+1} \quad (2.12)$$

Nous avons développé un programme informatique en Fortran 77 pour trouver les valeurs de $C_{i,n+1}$. La figure (3.4) montre l'algorithme appliqué à résoudre l'équation (2.10). Ce programme informatique a permis d'obtenir un modèle graphique pour le calcul du coefficient de diffusion des composés volatils dans un aliment solide. Ce modèle graphique (Fig. 3.5) est obtenu par un programme Matlab®, traitant les résultats numériques du programme Fortran de résolution des équations de transfert dans un cylindre.

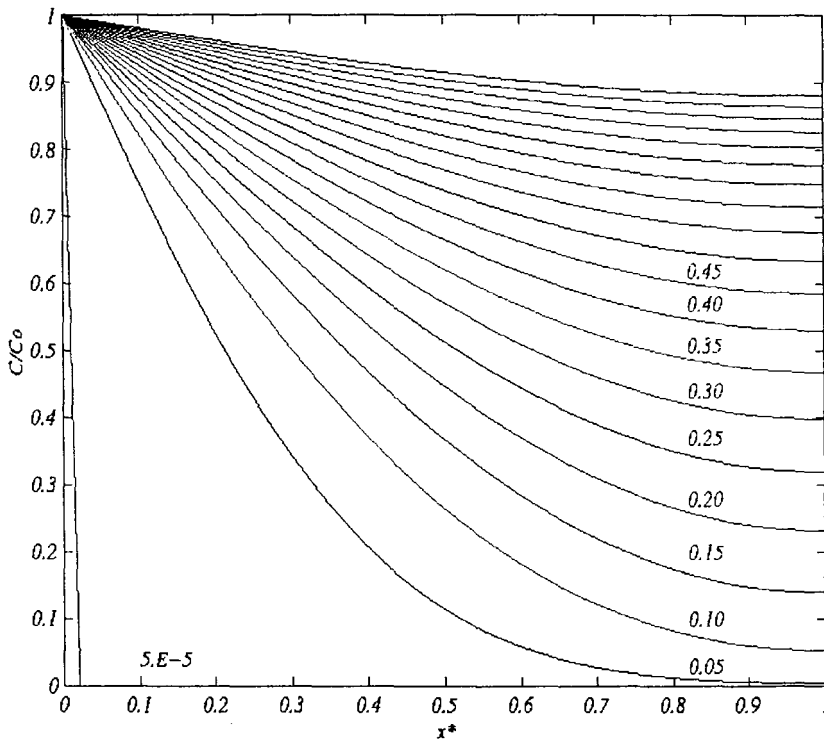


Figure 3.5.- Les courbes théoriques pour calculer le coefficient de diffusion des composés volatils dans un aliment solide homogène.

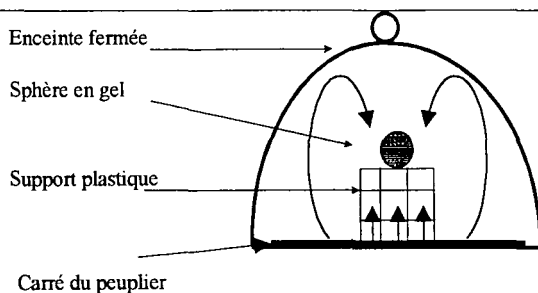


Figure 3.6.- Montage expérimental permettant le dosage des molécules ayant migré dans un aliment sphérique.

Les échantillons de bois (copeau sec de peuplier) sont des planchettes carrées de 10cm de côté et de 1mm d'épaisseur pour une masse de 3,2g. Une cloche en verre posée sur une plaque en verre est utilisée pour assurer la fermeture étanche du système et éviter toute interaction avec le composé volatil. Un support plastique à 13cm hauteur est utilisé pour maintenir l'aliment simulé sphérique (gel d'agar de 4cm de diamètre) sans contact avec le peuplier.

L'acide acétique est utilisé comme composé volatil pour étudier sa migration depuis le bois de peuplier vers l'aliment sphérique. On mesure la concentration massique de l'acide acétique dans l'aliment par CPG-ET après différents temps de stockage à 20°C. A chaque essai, des prélèvements sous la surface ($r^*=0,9$) et proche du centre ($r^*=0,2$) de la sphère ont été effectués et la concentration du migrant dans l'échantillon a été mesurée. Les conditions d'analyse sont les mêmes que celles décrites dans le paragraphe 2.2.

2.5.2. Méthode de calcul de la concentration massique

a- Etalonnage du chromatographe

Le principe du dosage est la double désorption, technique d'analyse et de calcul utilisée classiquement pour quantifier les produits volatils contenus dans un matériau.

Une masse d'étalon de l'acide acétique " W " (μg) est mise à désorber dans un flacon de 9ml placé dans le tourniquet d'espace de tête du chromatographe. Après 5 minutes de préconditionnement à 90°C, la totalité de la fraction est vaporisée, alors nous procédons à la première injection qui va nous donner un premier pic d'aire A_1 . Ensuite, on perce le septum du flacon pour remettre la capsule sous pression atmosphérique puis une deuxième désorption-injection est effectuée et on obtient un deuxième pic d'aire A_2 . La surface cumulée des pics du chromatogramme, correspondant à une désorption totale des $W \mu\text{g}$ de l'acide, SET , est calculée comme suit :

La connaissance de la concentration en un point du cylindre d'aliment à un instant t permet la détermination du coefficient de diffusion. Les différentes valeurs du temps adimensionnel ($t^*=tD/L^2$) sur les courbes simplifient le calcul du coefficient de diffusion par rapport aux méthodes de la littérature.

Pour chaque volatil, nous avons réalisé 50 mesures de concentration afin de calculer le coefficient de diffusion des composés volatils dans la gélose à 4, 10 et 20°C.

2.4. Détermination du coefficient de partage des molécules volatiles entre l'aliment et le bois d'emballage

Le coefficient de partage est déterminé par CPG à espace de tête (CPG-ET). On introduit un échantillon d'aliment de masse m , contenant X_i μg de molécule volatile dans une fiole étanche. En appliquant la loi des gaz parfaits, $PV=nRT$, on calcule la concentration initiale en molécule volatile dans la fiole de 9ml est :

$$C_i = X_i / 0,01 \quad (C_i \text{ en } \mu\text{g de composé volatil/g d'air})$$

Après incubation une semaine à la température souhaitée, on détermine la concentration de molécule volatile résiduelle dans l'air de la fiole, C . On calcule ainsi la concentration de molécule volatile dans l'échantillon :

$$C' = (C_i - C) \cdot 0,01 / m$$

On déduit le coefficient de partage, K : $K = C / C'$

Pour plus de précision, on fait des répétitions, en mettant en contact différentes quantités du volatil variant de 0,1 à 1 μg , puis on calcule la moyenne et l'écart-type des différents coefficients de partage obtenus.

2.5. Méthode de validation du modèle de transfert de matière dans un objet sphérique

2.5.1. Montage expérimental

Le principe est de simuler un espace fermé, comme emballage, permettant la migration du composé volatil depuis le matériau d'emballage vers l'aliment sphérique (Fig. 3.6).

$$SET=(A_1)^2/(A_1-A_2)$$

b- Echantillonnage

On prélève Z gramme d'échantillon d'aliment simulé que l'on met à désorber en flacon scellé dans le tourniquet durant 30 minutes à 90°C avant la première injection, on procède alors comme dans le cas de l'étalonnage à une deuxième injection pour obtenir deux surfaces de pics notées A₃ et A₄. La surface cumulée des pics de molécules volatiles de chromatogramme de l'échantillon, SEC, est :

$$SEC=(A_3)^2/(A_3-A_4)$$

En déduit alors la concentration massique de l'acide acétique dans l'échantillon de gel, C ;

$$C=(SEC \times W)/(SET \times Z) \quad (\mu\text{g/g})$$

2.6. Validation de modèle du transfert de matière dans un cylindre plat en contact avec le matériau d'emballage

Après avoir préconditionné le cylindre plat de gel d'agar à 2% (P/P), pendant 12 heures à la température de manipulation, nous l'avons placé dans une boîte de camembert (fournie par la société SIELB) enrichie par 0,2ml propanol-1 (1N). Cette boîte a été conservée dans une enceinte hermétiquement fermée. A différents temps d'incubation à 20°C, l'échantillonnage en différents points du disque de gel a été effectué. A chaque prélèvement, la concentration du propanol (C=f(r,z,t)) a été mesurée au moyen d'un CPG-ET. Le protocole est le même que pour la sphère.

2.7. Etude de transfert de matière dans un aliment cylindrique long à travers de l'air inclus dans l'emballage

Nous avons essayé d'utiliser différentes molécules volatiles du bois de peuplier pour chaque expérimentation. Dans cette partie de travail expérimentale, nous avons utilisé le Benzaldéhyde pour valider le modèle de transfert dans un objet cylindrique long.

La migration du benzaldéhyde depuis une planchette de bois de peuplier vers un cylindre de gel a été étudiée et le taux de migration a été déterminé au moyen d'un montage expérimental (Fig. 3.7). Ce montage consiste à une enceinte en verre hermétiquement fermée de 3,3l volume, un cylindre en gel d'agar, un support plastique de 13cm hauteur qui permet la suspension du cylindre dans l'enceinte, une planchette de peuplier enrichie par 0,2ml benzaldehyde 1N. L'ensemble est conservé dans une chambre thermostatée à

20°C. Au bout de différents temps de conservation, l'échantillonnage a été effectué par le prélèvement des différentes positions (du centre et des bords) du cylindre. La concentration du benzaldehyde dans chaque échantillon prélevé est mesurée au moyen d'un CPG-ET.

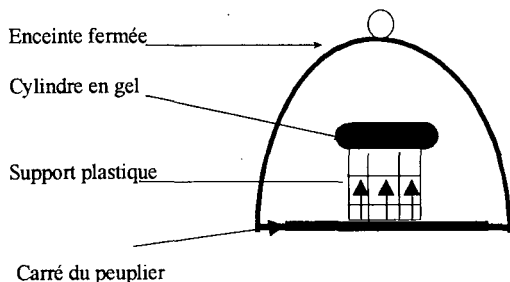


Figure 3.7.- Montage expérimental pour étudier la migration des composés volatils dans un cylindre.

2.8. Etude de transfert de matière dans un parallélépipède

Pour cette partie de l'expérimentation, nous avons choisi l'heptanal. Le gel d'agar parallélépipédique a été placé dans une boîte enrichie par 0,2ml d'Heptanal 1N. L'Heptanal a été déposé et reparti sur la surface et les cotés de la boîte du peuplier. Ensuite, on ferme la boîte contenant le gel avec un film de cellophane et une feuille d'aluminium de 100 μ m d'une façon qu'il y ait un espace entre le haut du gel et le film pour permettre le transfert par convection dans l'air inclus dans l'emballage. Le film externe permet de maintenir la feuille d'aluminium autour de boîte et empêcher le transfert vers l'extérieur. Ainsi, on simule un emballage dans lequel le produit est en contact avec le matériau d'emballage uniquement par une seule surface. Ce montage permet d'étudier à la fois le transfert par diffusion entre les surfaces de contact et également le transfert à travers l'air, comme le montre la figure suivante :

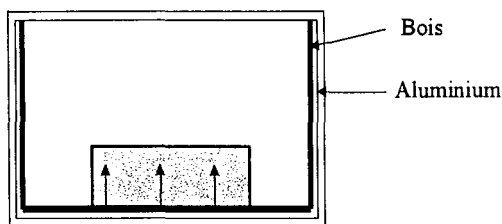


Figure 3.8.- Montage expérimental pour étudier le transfert de matière dans un parallélépipède.

A différents temps, on prélève des échantillons en trois positions du parallélépipède d'aliment simulé, au centre, à la surface et au fond (respectivement $L^*=0$, $L^*=1$ et $L^*=-1$) comme le montre la figure suivante :

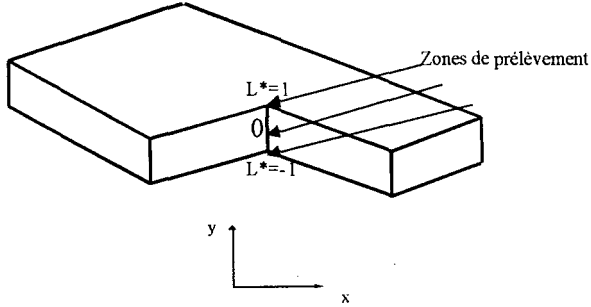


Figure 3.9.- Profil en coupe d'un parallélépipède pour le prélèvement d'échantillon.

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

1. Identification des composés volatils du peuplier

Dans cette partie, nous présentons les composés volatils présents dans les échantillons de peuplier, leur dosage et leur répartition dans le bois.

1.1. Identification des molécules volatiles du bois de peuplier

A partir de l'étude expérimentale, nous avons détecté un certain nombre des molécules volatiles dans les différents échantillons de bois de peuplier. Certaines molécules volatiles identifiées sont déjà présentes dans la littérature (Green Away *et al.*, 1989), parmi lesquelles, on peut citer l'acide acétique, le benzaldéhyde, l'hexanal, ou le naphthalène. En revanche, d'autres molécules sont uniquement présentes dans les échantillons que nous avons étudiés et n'apparaissent pas dans la littérature. Cette différence s'explique par l'influence de l'espèce, de la saison, du climat, du lieu de culture et même de la position du prélèvement de l'échantillon sur la composition chimique du bois.

Dans les deux tableaux suivants, les listes des molécules volatiles présentes dans le bois de peuplier de type copeau humide et copeau sec sont présentées (voir chromatogrammes en annexe 4).

Tableau 4.1.- Composés volatils détectés dans le peuplier de type copeau sec.

PM	Molécule volatile	Formule chimique	N° de pic	Temps de rétention
146	Acide 1-méthyl éthoxy acétique	C ₇ H ₁₄ O ₃	33	0,51
122	Alcool phényléthylique	C ₈ H ₁₀ O	62	1
84	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	35	0,7
124	2-propenyl cyclohexane	C ₉ H ₁₆	335	5,8
156	2-méthyl décane,	C ₁₂ H ₂₆	256	4,5
170	Dodécane	C ₁₂ H ₂₆	317	6
212	2,6,11,triiméthyl dodécane	C ₁₅ H ₃₂	382	6,8
100	Heptane	C ₇ H ₁₆	40	0,6
100	6-méthyl- 2-heptanone	C ₈ H ₁₆ O	42	0,7
100	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	262	4,6
186	2-butyl-octanol-14	C ₁₂ H ₂₆ O	619	11
60	Propanol-1	C ₄ H ₈ O	26	0,5
130	Trichloréthylène	C ₂ HCl ₃	39	0,7
198	6-méthyl tridécane	C ₁₄ H ₃₀	389	7

Tableau 4.2.- Molécules volatiles détectées dans le peuplier de type copeau humide.

PM	Molécule volatile	Formule chimique	N° du pic	Temps de rétention
44	Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	23	0,4
128	Acide dichloro acétique	C ₂ H ₂ O ₂ Cl ₂	28	0,5
122	Alcool phényl éthylique	C ₈ H ₁₀ O	62	1
118	α-méthyl styrène	C ₉ H ₁₀	186	3
106	Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	176	2,8
146	1,3-dichlorobenzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	200	3,3
208	1,1,3-méthyl-1-propenyl-benzène	C ₁₆ H ₁₆	87	1,5
282	3,3-diméthyl-1,1-binaphtalène	C ₂₂ H ₁₈	193	3,2
242	1-butylhexadécyle-cyclohexane	C ₁₆ H ₃₄ O	627	10,5
124	2-propenyl-cyclohexane	C ₉ H ₁₆	343	5,8
156	Décanal	C ₁₀ H ₂₀ O	332	5,6
84	Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	28	0,5
212	2,6,11,triméthyl dodécane	C ₁₅ H ₃₂	438	7,2
88	Ethylacétate	C ₄ H ₈ O ₂	33	0,6
106	Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	108	1,7
114	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	137	2,3
112	2-Heptanal	C ₇ H ₁₂ O	224	3,8
114	3-Heptanon	C ₇ H ₁₄ O	127	2,2
304	1-bromo hexadécane	C ₁₆ H ₃₃ Br	582	9,5
100	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	79	1,3
128	2-ethyl Hexanal	C ₈ H ₁₆ O	171	2,7
128	3,3-diméthyl Hexanal,	C ₈ H ₁₆ O	165	2,8
142	Pelargononanal	C ₉ H ₁₈ O	269	4,5
158	2,7,diméthyl- 1-Octanal	C ₁₀ H ₂₂ O	286	5
220	4,6 diméthylphénol	C ₁₅ H ₂₄ O	490	8,1
60	Propanol-1	C ₃ H ₈ O	26	0,5
130	Trichloroéthylène	C ₂ HCl ₃	42	0,7
184	Tridécane	C ₁₃ H ₂₈	383	6,3

L'analyse qualitative des échantillons de bois de peuplier de type copeau sec montre que certains composés volatils qui sont présents dans le copeau humide ne se trouvent pas dans les échantillons de copeau sec. Ceci peut être dû à l'évaporation et/ou la dégradation de certaines molécules durant le procédé de séchage. Globalement, le séchage permet d'appauvrir le bois en composés volatils.

1.2. Dosage des molécules volatiles

La limite de migration spécifique de chaque molécule volatile exige la connaissance la toxicité de chacune d'elle et de sa concentration dans le produit. Nous n'avons pas étudié la toxicité des molécules mais nous avons pour objectif de vérifier le respect des LMS établies et publiées. Nous avons donc mesuré la teneur en composés volatils dans les échantillons de peuplier. Il faut signaler que l'aire du pic ne représente pas toujours la quantité la plus importante de composés volatils et la comparaison de l'aire des pics de différents composés est impossible. Le coefficient de réponse est essentiel à connaître. A titre d'exemple, le dichlorométhane qui possède une aire de pic à peu près identique à celle de Dichlorobenzol présente une concentration 17 fois plus importante (tableau 4.3).

Tableau 4.3.- Concentration de onze molécules volatiles importantes dans le bois (copeau humide).

Composé volatil	Concentration dans le bois ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Acide acétique	1,4
Alcool phényléthylique	2,2
Benzaldéhyde	1,5
Dichlorobenzol	1,0
Dichlorométhane	17
Heptanal	0,9
Hexanal	2,0
Octanol-1	5,3
Nonanal	3,7
Propanol-1	3,6
Trichloroéthylène	7,6

Le dichlorométhane qui a la concentration la plus importante dans le bois de peuplier de type copeau humide n'est plus présente dans le copeau sec, ce qui démontre l'influence du procédé de séchage sur la teneur des composés volatils dans le bois.

1.3. Volatilité des composés volatils du peuplier

Nous avons laissé des échantillons de bois de peuplier à l'air libre dans le laboratoire durant 6 mois. Nous avons réalisé des prélèvements tous les 15 jours et dosé la concentration en molécules volatiles dans ces échantillons. La mesure de l'évolution de la concentration en composés volatils dans les échantillons de peuplier au fil du temps montre, qu'entre 1 et 180 jours, la teneur en composés volatils est quasi constante dans le peuplier. Nous avons donc supposé dans le reste de ce travail que le bois comporte comme une source continue de molécules volatiles en négligeant l'appauvrissement. Cette hypothèse pessimise les risques en terme de sécurité alimentaire.

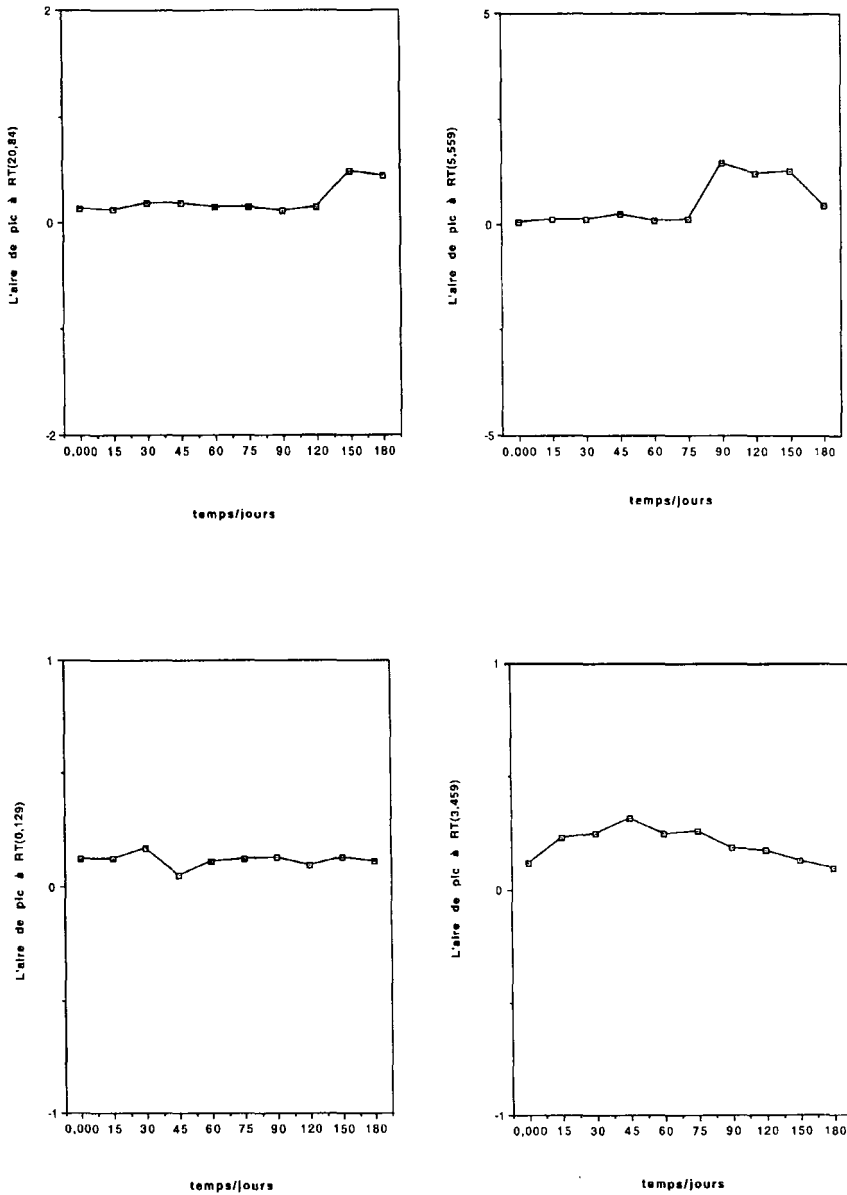


Figure 4.1.- Suivi de la concentration en composés volatils dans le bois durant 6 mois à l'air libre et à 25°C.

2. Coefficients de diffusion des composés volatils du bois dans l'aliment simulé à base d'agar.

Dans cette partie, nous présentons les coefficients de diffusion des composés volatils du bois mesurés dans le gel d'agar. Nous présentons également les coefficients de partage de ces molécules entre le bois, l'air et l'aliment simulé.

2.1. Coefficients de diffusion des composés volatils du peuplier dans le gel d'agar

L'étude théorique de la première partie du chapitre II a permis d'obtenir un modèle graphique qui rend possible le calcul du coefficient de diffusion des composés volatils dans les aliments. Pour valider la méthode, le coefficient de diffusion de l'acide acétique dans la gélose a été mesuré et comparé à celui trouvé dans la littérature dans les mêmes conditions.

A 20°C, la mesure du coefficient de diffusion donne $1,20 \pm 0,09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est proche de $1,26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, obtenue par Geankopolis (1983).

Nous avons donc considéré que la méthode était fiable. Cette méthode a ensuite été appliquée pour déterminer le coefficient de diffusion des 12 molécules volatiles du bois dans la gélose à trois différentes températures. Les valeurs, obtenues d'après la moyenne de 40 mesures montrent de faibles écarts-types (Tableau 4.4). La méthode numérique et le programme informatique développés pour le calcul de la diffusivité sont simples et efficaces. Les abaques simplifient le calcul du coefficient de diffusion sans avoir besoin des tableaux de fonction d'erreur ni des outils mathématiques nécessaires dans les méthodes existantes.

L'influence de la température sur les valeurs du coefficient de diffusion de différents composés volatils dans la gélose est analysée suivant la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation (E_a) permet de calculer les valeurs du coefficient de diffusion pour autres températures.

Tableau 4.4.- Coefficient de diffusion de quelques molécules volatiles du bois de peuplier dans la gélose à différentes températures ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Composé volatil	Coefficient de diffusion à 4°C ($\times 10^{-6}$)	Coefficient de diffusion à 10°C ($\times 10^{-6}$)	Coefficient de diffusion à 20°C ($\times 10^{-6}$)
Acide acétique	$4,8 \pm 0,6$	$8,8 \pm 0,9$	$12 \pm 0,1$
Alcool Phényl éthylique	$0,25 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,1$
Benzaldehyde	$0,11 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,06$
Dichlorobenzol	$0,51 \pm 0,07$	$3,4 \pm 0,5$	$7,6 \pm 1$
Dichlorométhane	$2,8 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,2$	17 ± 2
Heptanal	$0,40 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,09$
Hexanal	$3,3 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1$
Octanol-1	$0,23 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,08$	$0,90 \pm 0,1$
Nonanal	$2,2 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,5$	$8,4 \pm 1,2$
Propanol-1	$2,6 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$	26 ± 2
Trichloroéthylène	$4,0 \pm 0,7$	$6,6 \pm 1$	$7,3 \pm 1,2$

Plusieurs facteurs entrent en jeu dans l'aptitude migratoire et la cinétique de diffusion des molécules volatiles, comme la pression de vapeur, l'encombrement stérique ou l'affinité pour le milieu.

Comme le montre le tableau suivant, d'une façon générale, la vitesse de diffusion augmente avec la pression de vapeur. Acide acétique, dichlorométhane et propanol-1 qui ont les pressions de vapeur les plus élevées possèdent les coefficients de diffusion et l'énergie d'activation les plus importantes. La relation entre la pression de vapeur, et le coefficient de diffusion est démontrée dans les livres fondamentaux de génie chimique. Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues dans cette étude respectent cette règle générale.

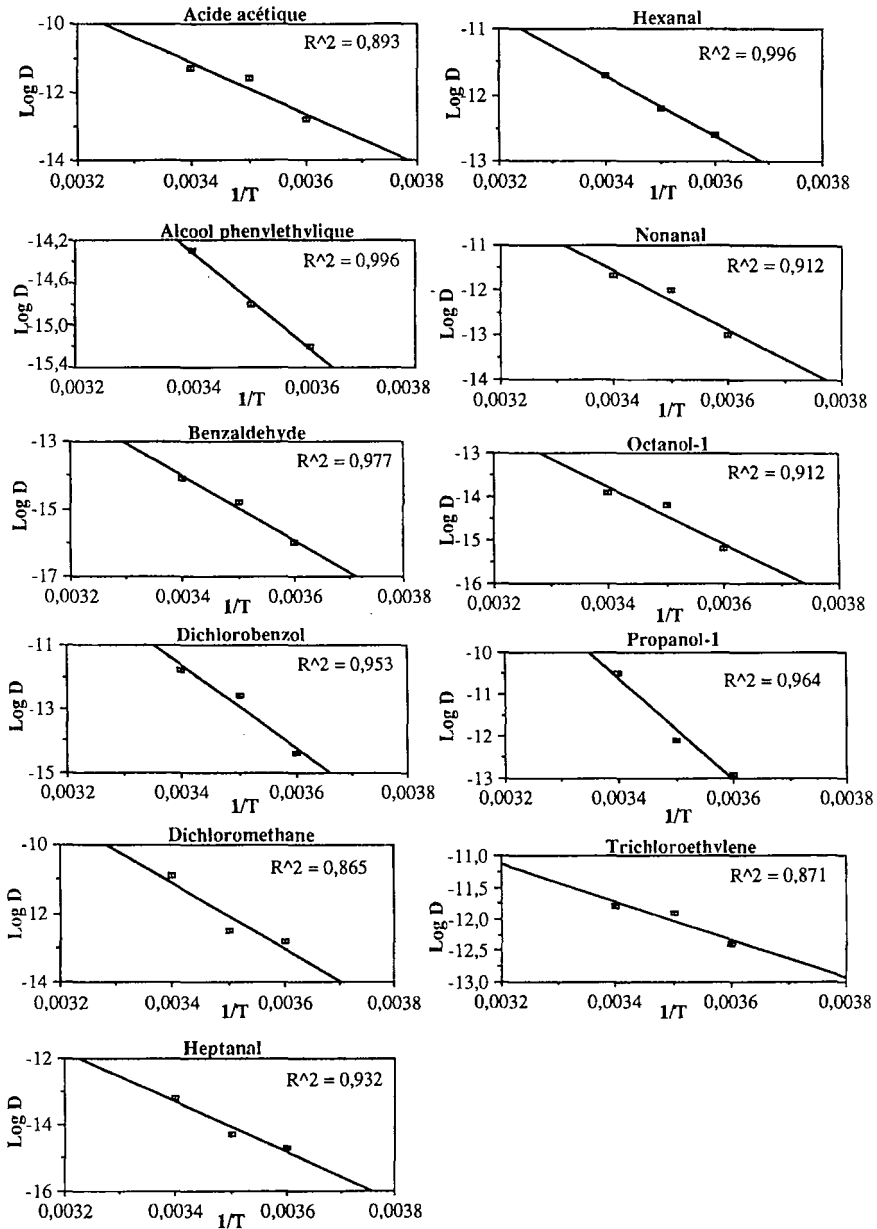


Figure 4.2.- L'influence de la température sur le coefficient de diffusion des composés volatils du peuplier suivant la loi d'Arrhénius.

Tableau 4.5.- Energie d'activation du coefficient de diffusion des molécules volatiles et pression de vapeur des molécules volatiles étudiées.

Molécule volatile	Energie d'activation de la diffusion des molécules (E_a) (kcal/mole)	Pression de vapeur à 20°C (mm Hg)
Acide acétique	15,6	40
Alcool phényléthylique	6,8	0,07
Benzaldéhyde	15,6	0,9
Dichlorobenzene	19,5	2
Dichlorométhane	15,6	316
Heptanal	11,6	0,98
Hexanal	19,5	0,99
Propanol-1	15,6	218
Nonanal	11,6	0,47
Octanol-1	8,5	0,4
Trichloroéthylène	3,7	56

Il y a quelques exceptions, parmi ces molécules, qui respectent moins bien l'influence de la pression de vapeur. Ce phénomène peut être expliqué par la configuration moléculaire des différentes molécules (forme, taille, HLB).

Le coefficient de diffusion de l'acide acétique dans la gélose est très élevé en raison de sa forte hydrophilicité facilitant sa diffusion dans la gélose majoritairement constituée de l'eau (98%).

Le dichlorométhane est une petite molécule linéaire et diffuse bien dans la gélose grâce à sa forte pression de vapeur et faible énergie.

Le propanol-1 est aussi une petite molécule fortement hydrophile. Dans la gélose, son coefficient de diffusion est très élevé en raison de la composition du gel d'agar.

On ne peut pas extrapoler les valeurs de coefficients de diffusion des composés volatils dans la gélose à des produits alimentaires car les paramètres liés à la structure des produits alimentaires sont très nombreux et variables.

2.2. Coefficients de partage de certaines molécules volatiles du peuplier entre différents milieux

Nous avons déterminé les coefficients de partage des composés volatils que nous utilisons pour la validation expérimentale des modèles mathématiques. Le tableau 4.6 présente les coefficients de partage entre le bois ou l'aliment

simulé et l'air, obtenus suivant la méthode appliquée par de Halek et Levinson (1988).

Tableau 4.6.- Coefficients de partage de certains composés volatils du peuplier entre l'air et le produit alimentaire simulé (gel).

Composé volatil	Milieux en contact	Coefficient de partage (K)
Acide acétique	Air/Bois	0,34 ± 0,05
Acide acétique	Air/Gel	0,06 ± 0,01
Benzaldehyde	Air/Bois	0,26 ± 0,01
Benzaldehyde	Air/gel	2,62 ± 0,3
Dichlorométhane	Air/Bois	0,16 ± 0,2
Dichlorométhane	Air/gel	0,9 ± 0,1
Heptanal	Air/Bois	0,32 ± 0,04
Heptanal	Air/Gel	0,66 ± 0,07
Propanol-1	Air/Bois	0,35 ± 0,05
Propanol-1	Air/Gel	0,34 ± 0,04

A partir des valeurs du coefficient de partage présentées dans le tableau ci-dessus, nous avons calculé les coefficients de partage de quelques molécules volatiles entre le bois et l'aliment simulé (Tableau 4.7).

Ces valeurs ont servi à calculer la concentration de composé migrant dans les produits emballés à l'équilibre.

Tableau 4.7.- Coefficients de partage de certains composés volatils du peuplier entre le bois et le produit alimentaire simulé, calculés à partir du tableau 4.6.

Composé volatil	Milieux en contact	Coefficient de partage (K)
Acide acétique	Gel/Bois	5,6 ± 0,07
Benzaldehyde	Gel/Bois	0,09 ± 0,01
Dichlorométhane	Gel/Bois	0,2 ± 0,02
Heptanal	Gel/Bois	0,48 ± 0,06
Propanol-1	Gel/Bois	1,00 ± 0,09

3. Migration et accumulation des composés

Dans cette partie, nous présentons les mesures de migration des composés volatils dans les aliments modèles. Ces résultats sont comparés avec la prédiction des modèles mathématiques pour différentes géométries. La masse des différentes substances volatiles accumulées dans les produits simulés de

différentes formes est calculée par le modèle et mesurée expérimentalement. Les résultats sont ensuite discutés.

3.1. Cas d'un aliment sphérique

3.1.1. Préviation du profil de concentration pour différents temps

La migration des composés volatils dans un aliment sphérique à travers l'air contenu dans l'emballage a été étudié en prenant compte le transfert par convection à la surface de la sphère. Le coefficient de partage de l'acide acétique entre le bois et l'aliment modèle sphérique a été déterminé par l'expérimentation et définit la relation suivante :

$$C_0 = C_b \times 5,6$$

Où C_0 est la concentration dans l'aliment sphérique simulé en équilibre avec C_b , la concentration de l'acide acétique dans le bois.

Les mesures ont été réalisées à différents temps et positions dans la sphère. Le dosage s'effectue sur les échantillons prélevés de la surface ($r^*=0,9$) et près du centre ($r^*=0,2$) d'une sphère de 4cm diamètre. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec la courbe théorique obtenue par le modèle. Les méthodes analytique et numérique appliquées dans cette étude semblent être efficaces car nous avons obtenu les mêmes résultats par ces deux méthodes. Le modèle mathématique a permis la prédiction de la migration de l'acide acétique depuis l'emballage bois vers l'aliment simulé sphérique.

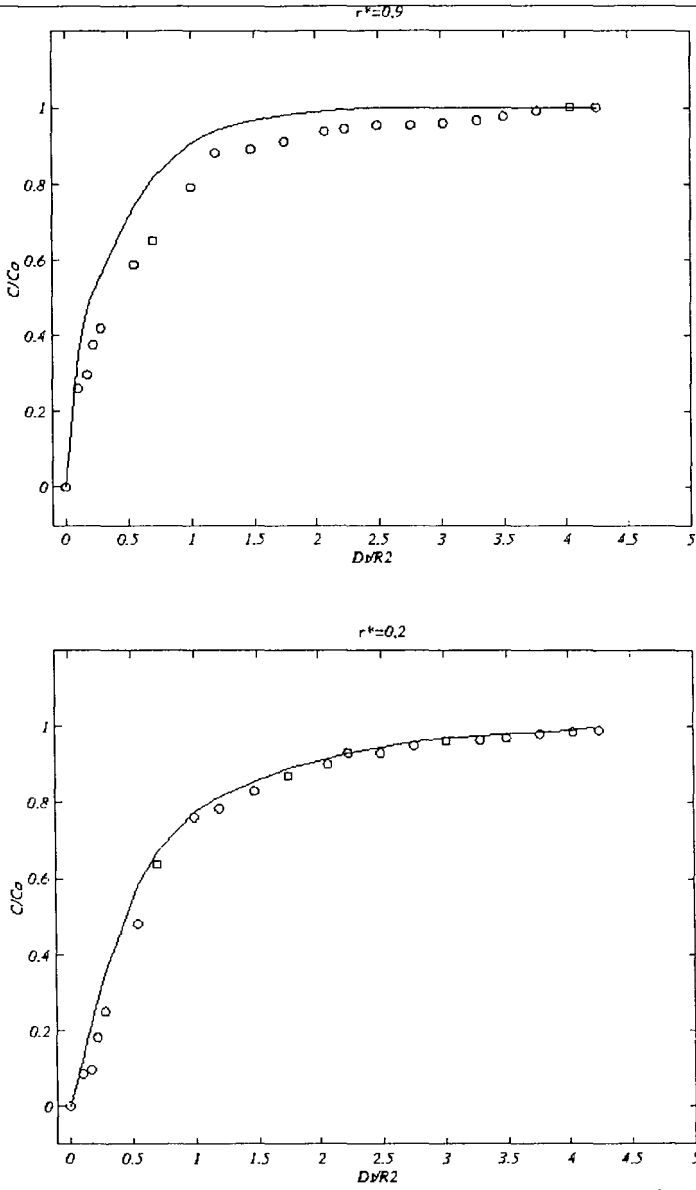


Figure 4.3.- Comparaison entre les résultats expérimentaux et théorique. O : résultats expérimentaux ; ____ : résultats prédits par le modèle.

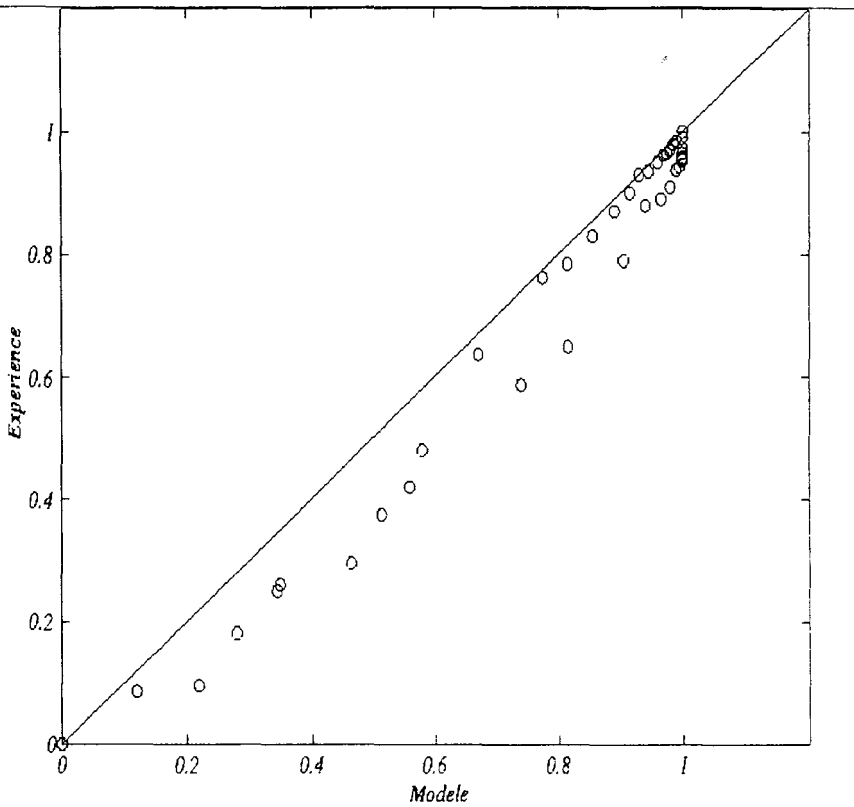


Figure 4.4.- La corrélation entre le rapport de concentration obtenu par expérimentation et par prédiction du modèle.

3.1.2. Concentration moyenne des composés volatils dans un aliment sphérique

Le modèle permet le calcul de la masse moyenne des composés volatils accumulée dans l'aliment sphérique et les abaques (modèle sphérique) permettent la prédiction de la concentration des composés migrant dans le produit.

Nous l'avons appliqué à la prévision de la masse de propanol-1 accumulée dans un aliment gélosé sphérique de 4cm de rayon pour une masse de 200g. Ces prévisions sont réalisées pour différentes températures de conservation du produit (4°C, 10°C et 20°C). L'aliment gélosé de 4cm de rayon est choisi car la majorité des fruits conservés dans les cageots en bois, tel que la pomme et l'orange, ont cette taille.

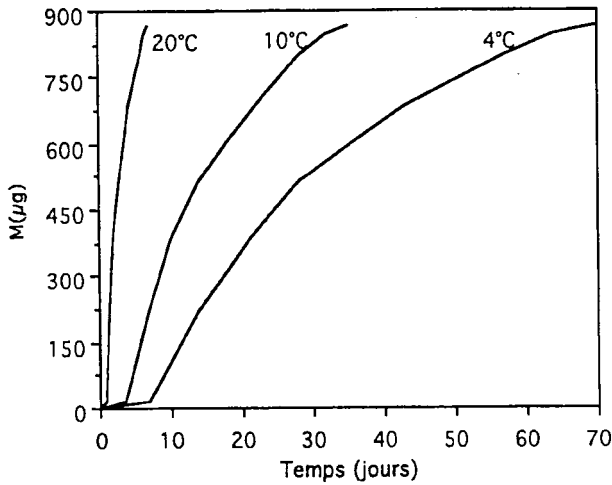


Figure 4.5. - Prédiction de la masse du Propanol-1, M, (en μg) accumulée dans un aliment modèle de 4cm de diamètre et 200g de masse, à 4, 10 et 20°C.

Comme le montre la figure (4.5), le maximum de la migration du Propanol s'effectue au bout de 70 jours qui est le temps d'équilibre de la concentration de cette molécule entre le bois et le produit à 4°C. A 10°C, le modèle prévoit un temps d'équilibrage plus court car la vitesse de migration est plus élevée.

La durée de conservation de ce produit à température ambiante au niveau de la masse accumulée est encore plus courte. La figure (4.5) montre qu'au bout de 7 jours la concentration en Propanol atteint un équilibre entre le bois et le produit, ce qui veut dire la durée d'équilibrage des concentrations à température ambiante (20°C) est 10 fois plus courte que celle à 4°C.

3.2. Cas d'un aliment cylindrique

L'étude de la migration du Benzaldéhyde, dans une enceinte hermétiquement fermée, depuis le bois vers un cylindre suspendu, a servi à vérifier le modèle. La concentration du Benzaldéhyde ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans l'aliment simulé a été mesurée à différents temps et positions du cylindre puis comparée avec celle prédite par le modèle. Les résultats montrent une bonne concordance des expériences avec le modèle (Fig. 4.6).

Les résultats expérimentaux montrent que la valeur 0,3 attribuée au nombre de Sherwood caractérise bien le transfert par convection aux limites du cylindre lorsqu'il est soumis à une migration des composés volatils à travers l'espace de tête de l'emballage.

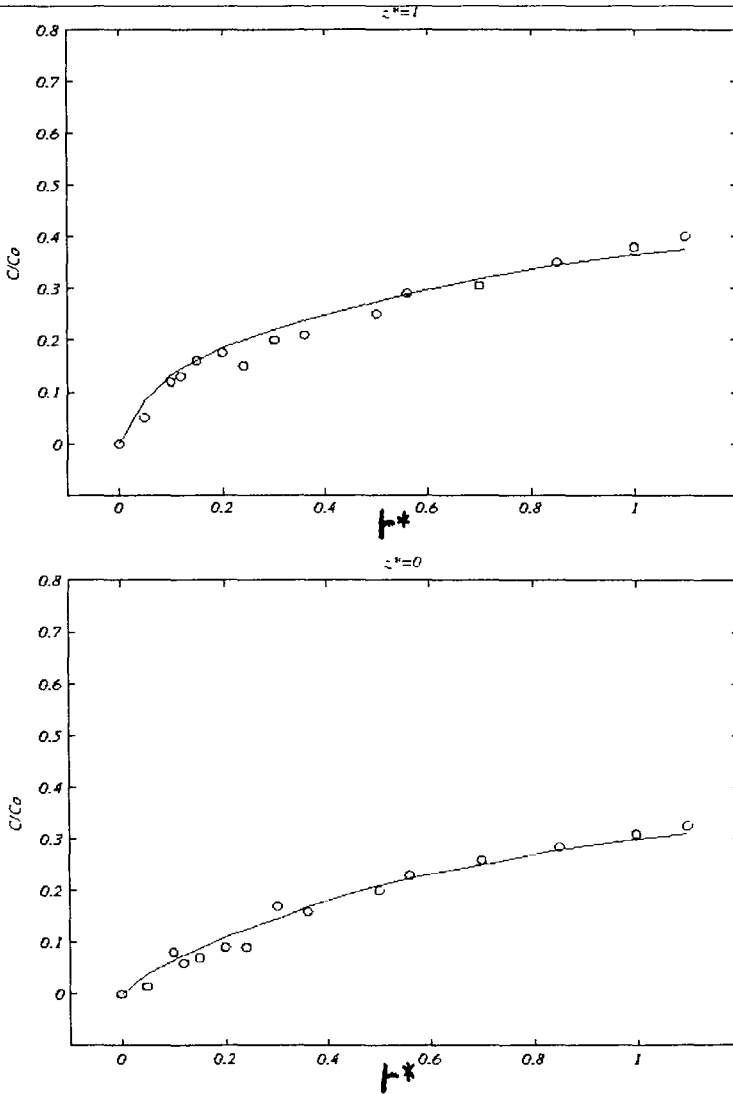


Figure 3: Résultats expérimentaux (O) comparés avec ceux du modèle (—)

Figure 4.6.- Profil de concentration du Benzaldéhyde à la surface, $z^*=1$, et au centre, $z^*=0$, d'un cylindre. (—): résultats calculés à partir du modèle prédictif ; (o): résultats obtenus par l'expérimentation. (Le prélèvement à $z^*=1$ est réalisé juste en dessous de la surface).

La figure (4.7) montre une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle mathématique.

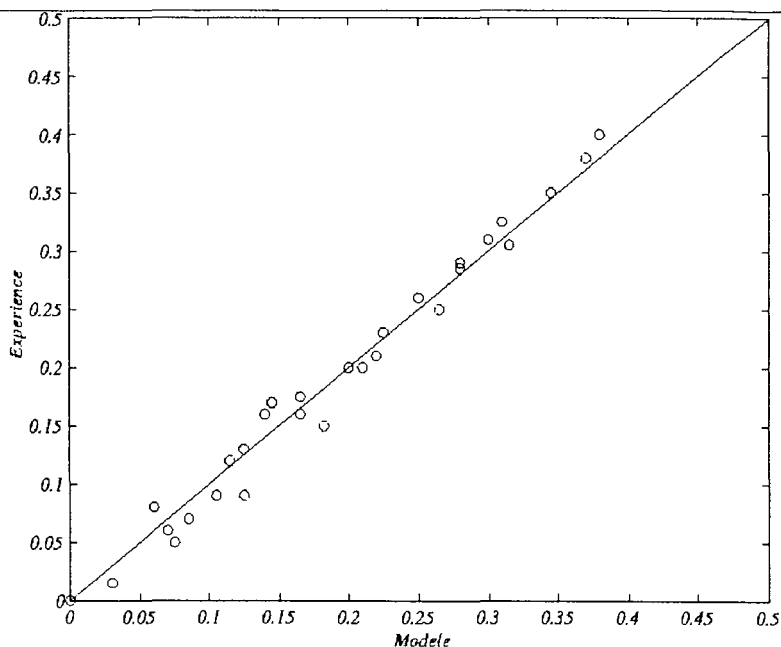


Figure 4.7.- Comparaison des concentrations en benzaldéhyde obtenues par l'expérimentation et la prédiction par le modèle (cas du cylindre).

La relation entre la concentration à l'équilibre du Benzaldéhyde dans le cylindre, C , et la concentration de cette molécule dans le bois, C_b , a été obtenue par l'utilisation du coefficient de partage du Benzaldéhyde entre le bois et le gel d'agar ($C=C_b/10$).

La similarité des modèles analytiques et numériques, obtenus par différentes méthodes de calcul, démontre, comme pour la sphère, l'exactitude des méthodes appliquées pour la modélisation mathématique.

Une comparaison entre les modèles établis par résolution du problème de diffusion bi-directionnelle et ceux de la diffusion radiale du cylindre, montre des résultats identiques. On peut expliquer cela par la prédominance de la diffusion radiale dans les cylindres infinis et semi-finis.

Nous avons établi un modèle généralisé pour calculer la masse accumulée des composés volatils dans un cylindre. Ce modèle est appliqué pour estimer la masse moyenne de composés volatils ayant migré à travers l'air contenu dans l'emballage. Nous présentons, dans les figures suivantes l'évolution de la masse de benzaldéhyde accumulée dans un cylindre de gel de 4cm de diamètre et 15cm de longueur en fonction du temps et de la température de stockage, à partir de la prédiction du modèle.

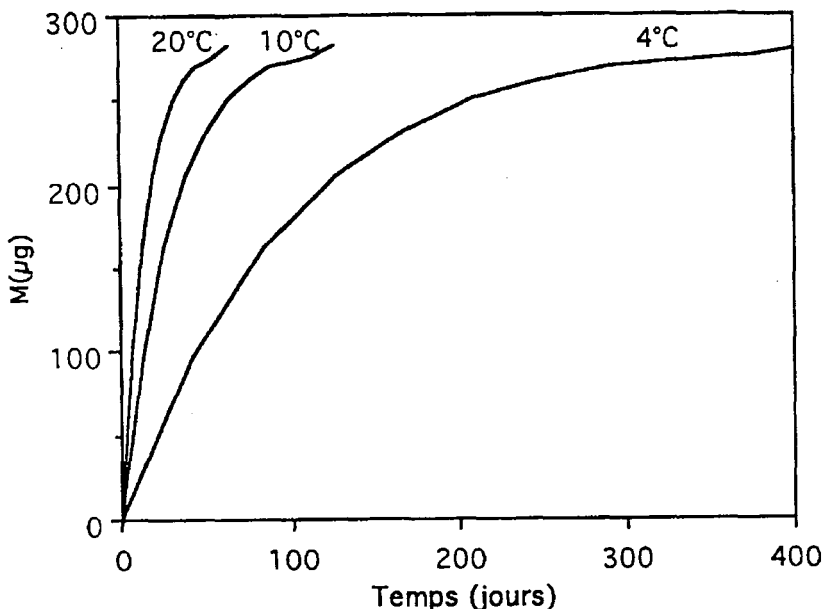


Figure 4.8. - Prédiction de la masse du Benzaldéhyde, M , (en μg) accumulée dans un cylindre de gel de 2cm diamètre, 15cm hauteur et environ 200g de masse à 4, 10 et 20°C.

Le modèle prévoit que la teneur en Benzaldéhyde du gel et du bois atteint son maximum après 400 jours. Autrement dit, la concentration massique du Benzaldéhyde dans le cylindre après 400 jours est d'environ 1,5 μg par g du gel. Une telle teneur en substance volatile dans un produit est très faible et pour les temps plus courts, le temps habituel de conservation, la masse accumulée est presque négligeable.

La figure (4.8) montre que plus la température de conservation est élevée, plus le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est court.

Nous observons, sur la figure (4.8), que le temps nécessaire pour l'équilibre de concentration de Benzaldéhyde dans le système gel/bois à 20°C est environ 7 fois plus petit qu'à 4°C. A cette température, le risque de détérioration des fruits et des légumes est plus important que le problème de migration. On remarque que le temps d'équilibre plus long pour le benzaldéhyde que pour l'acide acétique est en raison de son faible coefficient de diffusion. On rappelle également que les calculs sont faits pour un cylindre de 2cm de diamètre, 15cm de hauteur et environ 200g de masse. Le changement de chaque paramètre modifie le temps nécessaire pour atteindre le maximum de la masse accumulée.

3.3. Cas d'un cylindre plat

A partir des résultats expérimentaux et des résultats théoriques obtenus par les modèles mathématiques, nous avons étudié l'évolution de concentration du Propanol-1 dans un cylindre plat de gel d'agar.

A $z^*=1$ et $z^*=-1$, c'est à dire aux surfaces des contacts du cylindre plat avec le bois d'emballage (Fig. 4.9 et 4.10), nous observons une bonne concordance entre le modèle et l'expérimentation.

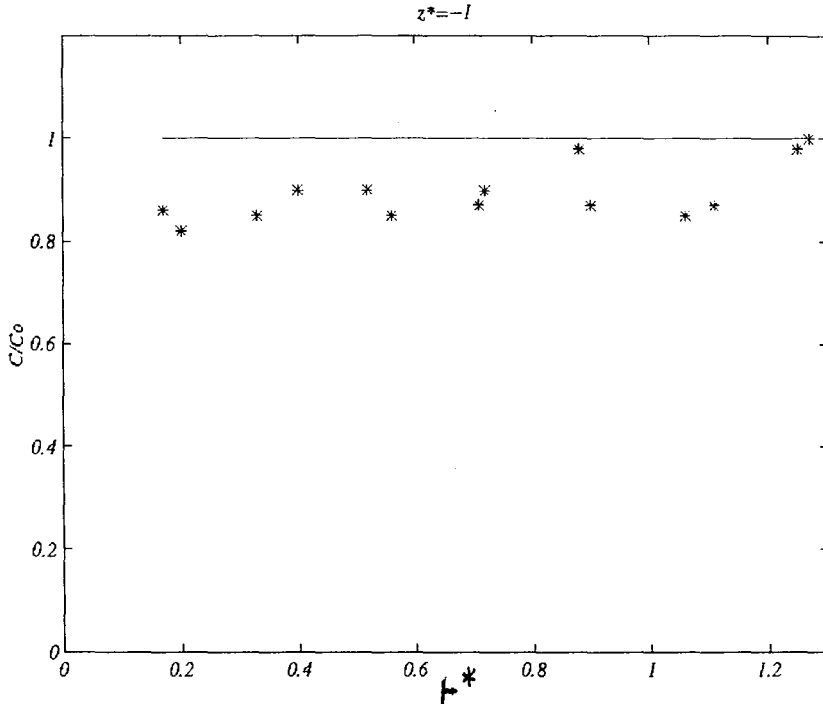


Figure 4.9.- Evolution de la concentration à la surface de contact ($z^*=-1$) du cylindre plat avec l'emballage. (—) : résultats obtenus par la prédiction et (*) : résultats obtenus par l'expérience.

Le coefficient de partage du Propanol entre le gel d'agar et le bois, mesuré expérimentalement, et le coefficient de diffusion du Propanol dans la gélose ont servi à étudier la cinétique de migration.

La valeur du coefficient de partage du Propanol entre la gélose et le bois est la suivante : $K=C_g/C_{bois}=0,8 \pm 0,1$

La figure (4.10) montre qu'il y a bonne concordance entre la prévision du modèle et l'expérience au centre du cylindre plat.

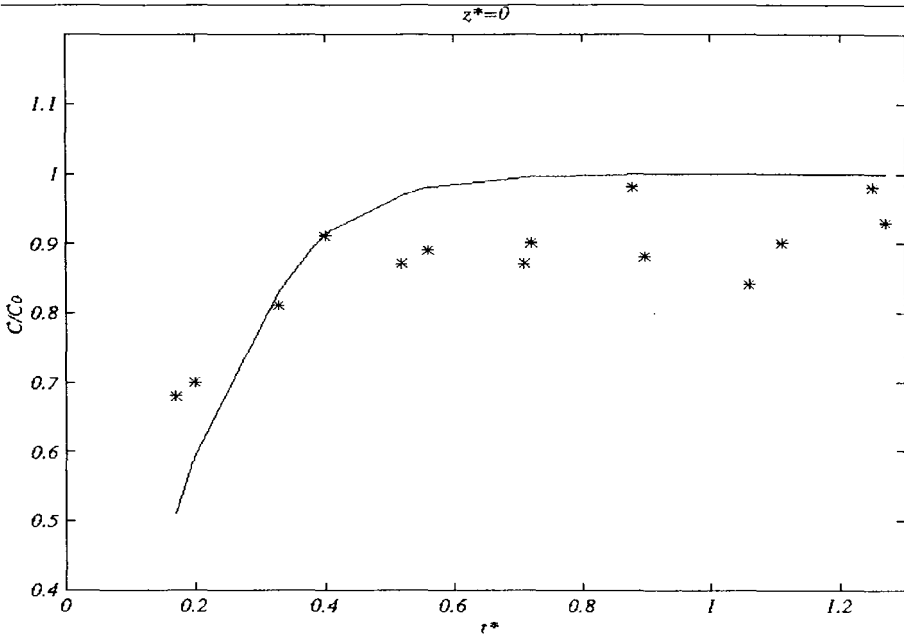


Figure 4.10.- Evolution de la concentration au centre du cylindre plat ($z^*=0$). (—) : résultats prévus ; (*) : résultats obtenus par l'expérience.

La corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle fait la preuve de la validité du modèle (Fig. 4.11). Les points sont très nombreux entre les temps 0,8 et 1, comme le montre la figure 4.11. Ceci peut s'expliquer par les limites d'expérimentation. Dans les courts temps, la migration n'est pas suffisamment importante pour que l'on puisse détecter le Propanol dans le produit et pour des temps plus élevés, on observe un équilibrage de concentration entre le cylindre plat de gel et le bois.

Le transfert de matière dans un cylindre plat en contact direct avec son emballage a été étudié. La modélisation mathématique du transfert dans ce cas est beaucoup plus simple que précédemment car les conditions aux limites sont les conditions classiques de la diffusion moléculaire.

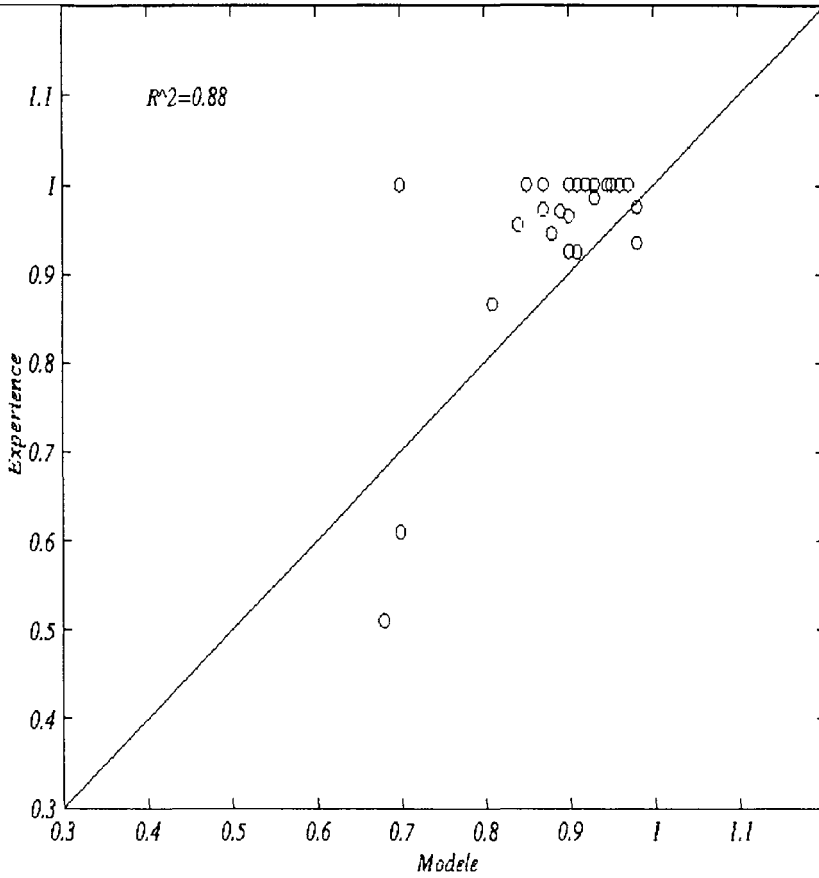


Figure 4.11.- La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la prévision du modèle.

3.4. Cas du parallélépipède

A partir des résultats expérimentaux, on a pu étudier l'évolution de la concentration de l'heptanal dans un aliment simulé parallélépipédique. Ces résultats montrent qu'il y a une bonne concordance entre le modèle et les résultats obtenus par expérimentation.

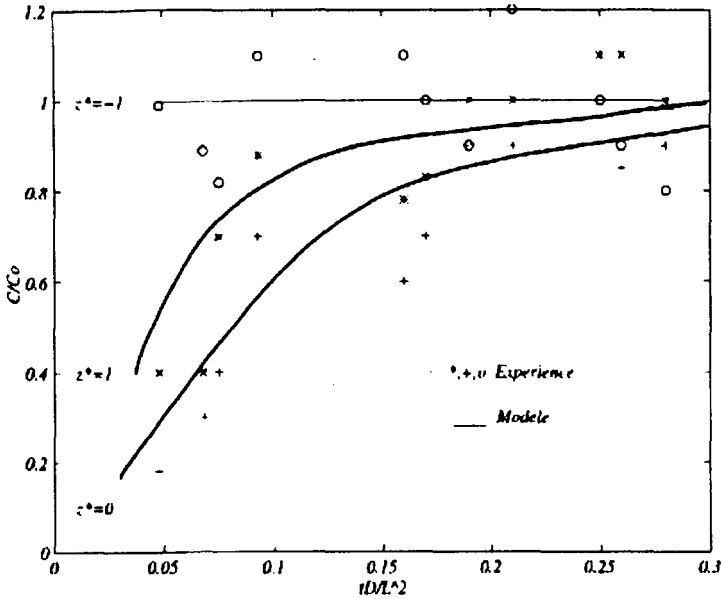


Figure 4.12.- Evolution de la concentration de l'Heptanal dans un parallélépipède de gélose à différents temps et positions de le parallélépipède. (—) : prévision du modèle ; (o,*,+) : points expérimentaux.

Comme le montre la figure (4.12), la dispersion des points expérimentaux par rapport au modèle pour toutes les positions du prélèvement est presque homogène. La concordance entre le modèle et l'expérience valide hypothèses et les conditions aux limites du problème. Les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion et de partage semblent être correctes et le nombre adimensionnel de Sherwood ($Sh=5,745$) est précis pour la résolution du transfert de matière dans un parallélépipède. Le coefficient de diffusion de l'Heptanal dans la gélose à 20°C est $1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Le coefficient de partage moyen de l'Heptanal entre le bois et la gélose est : $K=C_d/C_b=0,48 \pm 0,08$

Cependant, au centre, on observe un léger décalage entre le modèle et l'expérience. Cette différence peut être due à des erreurs lors de dosage expérimental.

3.5. Discussion

La validation des modèles de prédiction de la migration des composés volatils a été réalisée dans un système aliment simulé - emballage bois. La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux prédits par les modèles à différentes températures et sous différentes conditions de stockage, légitiment l'utilisation du bois comme emballage alimentaire. Afin de comparer la vitesse de

migration des composés volatils en fonction du temps, de la géométrie du produit emballé et des conditions de conservation, nous avons extrait certains résultats dans le tableau suivant :

Tableau 4.8.- Temps d'équilibrage (jours) de la concentration des composés volatils entre un emballage bois et un aliment simulé à base d'agar.

Molécule volatile	Sphère R=4cm	Cylindre R=2cm et L=15cm	Cylindre plat R=6cm et L=2cm	Parallélé pipède en contact 2x10x10 cm ³	Parallélé pipède à travers l' air 2x10x10 cm ³	Parallélé pipède à une face en contact
Acide acétique	15	40	1	2	4	2,1
Alcool phénylthylique	324	812	24	40	81	42
Benzaldéhyde	253	634	19	31	62	31
Dichlorobenzol	24	61	2	3,3	6,6	3,5
Dichlorométhane	10	26	0,8	1,4	1,8	1,5
Heptanal	102	256	7,7	13	26	3,5
Hexanal	22	56	1,6	2,6	5	2,7
Octanol	205	514	15	25	50	27
Nonanal	22	55	1,6	13	26	14
Propanol	7	17	0,5	0,83	1,6	1
Trichloroéthylène	25	63	2	3,3	6,6	3,5

La vitesse de migration est fonction de la concentration initiale dans le matériau d'emballage, du coefficient de diffusion et de la façon d'emballer le produit.

Dans des conditions identiques, le produit qui est en contact avec son emballage est plus touché par la migration que celui sans contact avec son emballage. La vitesse de migration dans le produit sous forme parallélépipédique est la plus élevée, suivi du produit sphérique et du produit cylindrique qui prend la dernière place.

En ce qui concerne l'emballage bois, le problème de la migration n'est pas quantitativement très important car la concentration initiale des composés volatils dans le bois est très faible. Ce travail valide l'aptitude des différents matériaux d'emballage bois au contact alimentaire du point de vue des migration chimiques, dans un souci de sécurité des consommateurs.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de modéliser le transfert des composés volatils depuis le bois d'emballage vers des aliments emballés. Pour atteindre cet objectif, les composés volatils du bois ont été détectés et identifiés. Nous avons observé que les composés volatils du bois de peuplier étaient présents à des concentrations très faibles et quittaient la surface du bois à une vitesse constante.

Les coefficients de diffusion des différents composés volatils du bois dans l'aliment simulé ont été déterminés afin de pouvoir les utiliser pour valider des modèles mathématiques. La détermination du coefficient de diffusion des molécules volatiles du bois dans les aliments est importante dans la mesure où d'une part elle renseigne sur l'importance de la contamination et d'autre part, elle nous permet de comparer les comportements migratoires de ces composés. La méthode de détermination du coefficient de diffusion proposée semble être précise et donne une bonne répétabilité et pourrait être appliquée aussi bien en industrie que dans les laboratoires de recherche. Les abaques simplifient le calcul de coefficient de diffusion sans avoir besoin des tableaux de fonctions d'erreur ni des outils mathématiques nécessaires dans les méthodes existantes. Pour pouvoir comprendre l'équilibre de concentrations dans le système de transfert, les coefficients de partage des molécules volatiles entre les produits emballés et le bois d'emballage ont été déterminés.

Des modèles mathématiques généralisés ont été établis pour prédire le taux de migration dans le système aliment-emballage bois. Ces modèles ont permis la prédiction de la concentration des composés volatils ayant migré dans des produits emballés de différentes géométries telles que la sphère, le cylindre, le cylindre plat, et le parallélépipède rectangle.

L'adimensionnalité des modèles doit permettre de les appliquer à de nombreux cas de transfert dans un système aliment/emballage quel que soit le matériau d'emballage et/ou le produit emballé. La méthode numérique et les programmes informatiques développés sont simples et efficaces pour résoudre les équations de diffusion transitoire.

La validation expérimentale des modèles a prouvé leur efficacité. En effet, les modèles montrent une bonne concordance avec les résultats obtenus par les expériences faites sur l'aliment simulé homogène.

A l'issue de cette étude, nous pouvons conclure que les substances volatiles du bois migrent dans les aliments. Cependant leur faible concentration (allant environ de 0,5 à 17 μg par g dans le bois de peuplier du type copeau humide), la masse d'aliment emballé, sa forme et son coefficient de diffusion réduisent fortement le risque d'intoxication du consommateur. De plus, le séchage du bois avant utilisation réduit encore la concentration des contaminants.

L'ensemble des résultats acquis et les simulations faites montrent que la présente étude ne remet pas en cause l'aptitude du bois de peuplier au contact alimentaire.

Les modèles permettent également de prédire le taux de transfert des substances parvenues de l'environnement et pouvant menacer la sécurité

Conclusion Générale

alimentaire. Dans la chaîne de production et consommation des aliments, on s'est focalisé sur l'emballage et la conservation et on a expérimentalement validé les modèles en simulant les conditions de stockage. Alors qu'il ne faut pas oublier l'effet des produits toxiques parvenant de l'environnement, tels que la dioxine, des métaux lourds, des pesticides, etc., intervenant au cours de la production, de la transformation ou de la distribution des aliments. La généralité des modèles rend possible leur application dans toute la chaîne de production des aliments.

Perspectives

Nous proposons comme perspectives de cette étude, d'envisager les points suivants :

- le cas où les composés volatils réagissent dans l'aliment ainsi que la possible migration de composés secondaires apparus à partir des composés volatils de l'emballage.
- l'effet des propriétés du peuplier et du procédé de fabrication du bois d'emballage sur le transfert des composés volatils.
- l'impact des migrations sur la qualité organoleptique du produit.
- le transfert de matière depuis l'aliment emballé vers le peuplier.

On rappelle que les modèles mathématiques développés dans cette étude pourront être également utilisés pour le transfert de matière depuis l'aliment vers l'emballage. En revanche, l'application de ces modèles n'est pas adaptée pour l'étude des transferts avec réaction entre les composés volatils et le produit alimentaire. Néanmoins, la concentration des composés migrant peut être estimée par les modèles.

La vérification expérimentale est indispensable pour étudier l'interaction des composés volatils du matériau d'emballage avec le produit alimentaire. Etablir des modèles mathématiques généralisés pour cet aspect du transfert semble très difficile, mais on peut développer des modèles avec des applications limitées pour des cas particuliers.

Les conditions environnementales de culture du peuplier et le procédé de fabrication du bois à usage d'emballage alimentaire sont très importants car l'existence et/ou l'élimination de nombreux composés volatils dépend de ces conditions. Ainsi, des études sont nécessaires pour identifier les substances volatiles liées à ces origines. Ensuite les modèles sont capables d'estimer le taux de migration des composés volatils.

Les modèles permettent d'estimer, sans expérimentation, la teneur des produits alimentaires en constituants mineurs adsorbés à la surface de l'emballage. Mais l'analyse sensorielle est indispensable pour évaluer la qualité organoleptique des aliments emballés.

Les modèles peuvent être utilisés par la législation pour décrire les normes de migration spécifique des composés volatils dans les produits alimentaires, au niveau européen. Rappelons que l'aspect général des modèles rend possible leur utilisations pour d'autres matériaux d'emballage ; plastique, papier, carton et d'autres applications industrielles ; pharmaceutique, chimique, etc.

- Aggarwal, JK., & Hollingsworth, MA., 1973. Heat transfer for turbulent flow with suction in a porous tube. *Int. J. Heat Mass Transfer*. **16**, 591-609.
- Aguilera, JM. & Stanley, DW., 1990. *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*. Elsevier Applied Science. London.
- Alvarez, SR. & Lettinga, G., 1990. The methanogenic toxicity of wood resin constituents. *Biological Wastes*. **33 (3)**, 211-226.
- Antal, M. & Micko, MM., 1990. Balsam poplar wood quality parameters. Determination of chemical and physical properties. *Holzforschung und Holzverwertung*. **42 (3)**, 51-52.
- Armstrang, W.Strange, ME., Cringle, S. & Beckett, PM., 1994. Microelectrode and modelling study of oxygen distribution in roots. *Annals of Botany*. **74 (3)**, 287-299.
- Bakshi, AS. & Singh, RP., 1980. Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *J. Food Sci.* **45**, 1387-1392.
- Bakshi, AS. & Sing, RP., 1982. Modelling rice parboiling process. *Lebensm. Wiss. U. Technol.* **15**, 89-92.
- Bankova, V., Dyulgerov, AL., Popov, S. & Marekov, N., 1987. AGC/MS study of the propolis phenolic constituents. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*. **42c**, 147-151.
- Bankova, V., Popov, S., Bocari, G. & Haxhialushi, E., 1994. Phenolics in albanian poplar buds and their relationship to propolis. *Fitoterapia*. **65(4)**, 326-330.
- Bankova, VS., Popov, SS. & Marekov, NL., 1989. Isopentenyl cinnamates from poplar buds and propolis. *Phytochemistry*. **28 (3)**, 871-873.
- Banks, NH., 1984. Studies of the banana fruit surface in relation to the effects of TAL pro-long coating on gaseous exchange. *Sci. Hort.* **24**, 279-286.
- Banks, NH., 1985. Internal atmosphere modification in pro-long coating apples. *Acta. Hort.* **157**, 105-112.
- Banks, NH., 1985. Response of banana fruit to TAL pro-long coating at different times relative to the initiation of ripening. *Sci. Hort.* **26**, 149-157.
- Banks, NH., Dadzie, BK. & Cleland, DJ., 1993. Reducing gas exchange of fruits with surface coatings. *Post Harvest Biol. Technol.* **3**, 269-284.
- Barrer, RM., & Guilbert, S., 1986. Solution and diffusion of gases and vapours in silicone rubber membranes. *J. Polym. Sci.* **26**, 335-343.
- Barrot, FH., Harte, G., Giacini, & Hernandez, R., 1993. Modelling of oxygen diffusion through a model permeable package and simultaneous degradation of vitamine C in apple juice. *Package. Technol. Sci.* **6**, 301-309.
- Barry, J., 1931. *La Chimie du Bois*. Dunod. Paris.

Références

- Begly, TH. & Hollifield, HC., 1990. Evaluation of polyethylene tetraptalate cyclic migration from microwave food packaging using temperature-time profiles. *Food Add. Contam.* **7** (3), 339-246.
- Bejan, A., 1995. *Convection Heat Transfer*. 2nd ed. John Wiley & sons. New York.
- Belton, PS. & Wilson, RH., 1982. An experimentally simple method for measuring diffusion in food gels. *J. Food Technol.* **17**, 531-539-.
- Bhowmik, SR. & Hayakawa, KI., 1979. A new method for determining the apparent thermal diffusivity of thermally conductive food. *J. Food Sci.* **44** (2), 469-474.
- Biquet, B. & Guilbert, S., 1986. Relative diffusivities of water in model intermediate moisture food. *Lebensm. Wiss. Technologie.* **19**, 208-214.
- Bird, RB. , Stewart, WE. , Light Foot, EN., 1995. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons. New York.
- Bizet, C., Desobry, S. & Hardy, J., 1995. Study of water migration kinetics from a simulated high moisture food into packaging material by means of NIR réflexion spectroscopy. *Package. Technol. Sci.* **8**, 279-289.
- Blumenthal, MM., 1997. Hoq food packaging affects food flavor. *Food Technol.* **51** (1), 71-80.
- Bonacina, C & Comini, G., 1971. On a numerical method for the solution of the unsteady state heat conduction equation with temperature dependent permeation. *Int. Cong. Refrig. Washington.* **2**, 329-336.
- Bonacina, C. & Comini, G., 1973. On the solution of the non-linear heat conduction equations by numerical methods. *Int. J. Heat Mass Transfer.* **16**, 581-589.
- Boven, G. , Brinkhuits, RHG. , Vorenkamp, E. & Schouten, AJ., 1991. Interaction of thin polymer layers studied by external reflection infrared spectroscopy. *Macromolecule.* **24**, 967-969.
- Brisson Lopes, JM. & Domingos, JJD., 1979. The numerical computation of freezing process in bodies of arbitrary shape. *15th Int. Cong. Refrig. Venice.* **B1**, 82.
- Briston, J., 1994. Plastics packaging and flavour protection. *Food Technol. Int. Eur.* 163-165.
- Bruke, SJ. & Spiro, M., 1987. Diffusion of sodium chloride into agarose gel. In: *Physical Properties of Foods-2*. Ed. Jowitt,R. , Escher. F. , Kent, M. , McKenna, B. & Roques, M. Elsevier Science Publishing Co. Inc. USA.
- Bureau, G. & Multon, JL., 1989. Emballage des denrés alimentaires de grande consommation. *Collection Sciences et Techniques Agro-alimentaires.* PP : 417-420. Tec and Doc APRIA.

Références

- Cameron, AC. Talasila, PCH. & Joles, DW., 1995. Predicting film permeability needs for modified atmosphere packaging of lightly processed fruits and vegetables. *Hortscience*. **30(1)**, 25-34.
- Carillo, PJ. , Gilbert, SG. & Daun, H., 1988. Starch/solute interaction in water sorption as affected by pretreatment. *J. Food Sci.* **53(4)**, 1199-1203.
- Cassiday, MD. , Streu, RJ. & Wence, RL., 1990. Barrier packaging performance of VDC copolymers in commercial rigid containers. *J. Plastic Film Sheeting*. **6**, 268-275.
- Castillo, PF. , Barreiro, JA. & Salas, GR., 1980. Prediction of nutrient retention in thermally processed heat conduction food packaged in retortable pouches. *J. Food Sci.* **45**, 1513-1514.
- Chang, S. , Guttman, CM. , Sanchez, IC. & Smith, LE., 1988. Theoretical and computational aspects of migration of package components to food. In Ch. 9. *Food and Packaging Interactions*. Ed. Hotchkiss., A.C.S. Washington D.C.
- Chatwin, PC., 1989. The role of mathematics and physics in migration predictions. *Package Technol. Sci.* **2**, 75-84.
- Chawla, TC. , Pedersen, DR. & Minkowycz, WJ., 1985. Governing equation for food heat and mass transfer in heat-generating process beds-I. Coolant boiling and transient void propagation. *Int J. Heat Mass Transfer*. **28 (11)**, 2129-2136.
- Christie, GBY. , Macdiarmid, JI. , Schliephake, K. & Tomkins, RB., 1995. Determination of film requirements and respiratory behavior of fresh produce in modified atmosphere packaging. *Postharvest Biol. Technol.* **6**, 41-54.
- Church, IJ. & Parsons, AL., 1995. Modified atmosphere packaging technology. *J. Sci. Food. Agric.* **69 (2)**, 143-152.
- Cleland, AC. & Earle, RL., 1979. Prediction of freezing time for foods in rectangular packages. *J. Food Sci.* **44**, 964-970.
- Cleland, AC. & Earle, RL., 1982. A simple method for prediction of heating and cooling rates in solids of various shapes. *Rev. Int. Froid*. **5**, 98-105.
- Cleland, AC. & Earle, RL., 1984. Freezing time prediction for different final product temperature. *J. Food Sci.* **49**, 1230-1232.
- Cleland, DJ. , Cleland, AC. & Earle, RL., 1987. Prediction of freezing and thawing times for multi-dimensional shapes by simple formulae, Patr I: rectangular shapes. *Int. J. Refrig.* **10**, 234-240.
- Corey, KA., Eydeland, A. & Altman, SA., 1990. Mathematical model for predicting oxygen concentration gradients in muskmelon fruits. *Acta Horticulture*. **258**, 199-206.
- Crank, J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press. Oxford.
- Croft, DR. & Lilley, GD., 1977. *Heat Transfer Calculations using Finite Difference Equations*. Applied Science Publishers. London.

Références

- Curtis Brusk, JRG. & Labuza, TP., 1979. A dye diffusion technique to evaluate gel properties. *J. Food Sci.* **44**, 1369-1372.
- David, H. , Bouzon, J. & Vergnaud, JM., 1989. Controlled absorption and release of an active agent by using EVAC beads. Effect of various parameters. *European Polymer Journal.* **25**, 1007-1011.
- De Baerdemaeker, J. & Singh, RP., 1977. Modelling heat transfer in foods using the finite element method. *J. Food. Proc. Eng.* **1**, 37-50.
- De Beaufort, F. & Voilley, A., 1994. Aroma compound and water vapour permeability of edible films and polymeric packagings. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 2871-2875.
- Deily, KR. & Rizvi, SSH., 1981. Optimization of parameters for packaging of fresh peaches in polymeric films *J. Food Process Eng.* **5**, 23-41.
- Demertzis, PG. , Kontominas, MG. & Gilbert, SG. , 1987. Gas chromatographic determination of sorption isotherms of vinylidene chloride on vinylidene chloride copolymers. *J. Food Sci.* **52 (3)**, 747.
- Dens Page, B. , Lacroix, GM., 1992. Studies into the transfer and migration of phtalate esters from aluminium foil paper laminates to butter and margarine. *Food Add. Contam.* **9 (3)**, 197-212.
- Desobry, S. & Hardy, J., 1993. Modelling of the water desorption rate from packaged moist food. *Int. J. Food Sci. Technol.* **28**, 347-359.
- Desobry, S. & Hardy, J., 1994. Camembert cheese water loss through absorbent packaging. *J. Food Sci.* **59 (5)**, 986-989.
- Desobry, S. , Mousavi, SM. , Michalski, MC. & Hardy, J., 1997. Static head space GC for contaminant diffusivity measurement through LDPE film. *Pack. Technol. Sci.* **10**, 229-236.
- Edmond, JP. , Castaigne, F. , Toupin, CJ. & Desilet, D., 1991. Mathematical modelling of gas exchange in modified atmosphere packaging. *Trans. ASAE.* **34 (1)**, 239-245.
- Feigenbaum, AE. , Ducruet, VJ. , Delpal, S. & Wolf, N., 1991. Food and packaging interaction : Penetration of fatty food simulants into rigid poly vinyl chloride. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 1927-1932.
- Fernandes, MH. , Gilbert, SG. , Paik, SW. & Stier, EF., 1986. Study of degradation products formed during extrusion lamination of an ionomer. *J. Food Sci.* **51 (3)**, 722-725.
- Ferner, RT., 1975. *Finite Element Methods*. Unwin Brothers limited. GB.
- Ferziger, JH., 1981. *Numerical Methods for Engineering Application*. John wiley & Sons INC. New York.
- Fishman, S. , Rodov, V. , Perez, J. & Ben-Yehoushua, S., 1995. Model for gas exchange dynamics in modified atmosphere packages of fruits and vegetables. *J. Food Sci.* **60 (5)**, 1078-1083.

Références

- Fuji, T. , Hond, H. & Morioca, I., 1973. A theoretical study of natural convection heat transfer from downward-facing horizontal surfaces with uniform heat flux. *Int. J. Heat Mass Transfer*. **16**, 611-627.
- Fukamachi, M. , Matsui, T. , Shimoda, M. & Asajima, Y., 1994. Derivation of thermodynamics sorption evaporation equation of flavours with packaging films. *J. Food Chem.* **42** (12), 2893-2895.
- Geankopolis, CJ., 1983. *Transport Process and Unit Operations*, 2nd. Ed. Allyn & Bacon, INC. Boston, USA.
- Gekas, V. , Oste, R. & Lamberg, I., 1993. Diffusion in heated potato. *J. Food Sci.* **58** (4), 827-831.
- Gennadios, A. & Weller, CL., 1994. Moisture adsorption by grain protein films. *Trans ASAE.* **37** (2), 535-539.
- Gilbert, SG., 1976. Migration of minor constituents from food packaging materials. *J. Food Sci.* **41**, 955-958.
- Giordano, FR. & Maurice, DW., 1991. *Differential Equations. A modelling Approach*. Addison-Wesley publishing company. New York.
- Gordon, H., 1990. Principles and applications of gas chromatography in food analysis. *Ellis. Ser. Food Sci. Technol.* 89-109.
- Granahan, HA. , Luther, A. & Wilkes, JO., 1969. *Applied Numerical Methods*. John Wiley. New York.
- Green Away, W. , Scaysbrook, T. & Whatley, FR., 1989. Head space volatiles from popolis. *Flav. Frag. J.* **4** (4), 173-176.
- Gros, JB., & Rüegg, M., 1978. Determination of the apparant diffusion coefficient of sodium chloride in model foods and cheese. In: *Physical Properties of Foods-2*. Ed. Jowitt,R. , Escher. F. , Kent, M. , McKenna, B. & Roques, M. Elsevier Science Publishing Co. Inc. USA.
- Hagenmaier, R. & Shaw, P., 1992. Gas permeability of fruit coating waxes. *J. Am. Soc. Hort. Sci.* **117**, 105-109.
- Halek, GW. & Hatzidimitriu, E., 1988. Partition coefficients of food package printing ink solvents in soybean oil, chocolate liquor, and a high fat baked product. *J. Food Sci.* **53** (2), 568-596.
- Halek, GW. & Levinson, JJ., 1988. Partitioning behaviour and off-flavour thresholds in cookies from plastic packaging film printing ink compounds. *J. Food Sci.* **53** (6), 1806-1808.
- Halek, GW., 1988. Relationship between polymer structure and performance in food packaging application. In Ch. 16. *Food and Packaging Interactions*. Ed. Hotchkiss, JH. 1988. Amer. Chem. Soc. Washington D.C.
- Haluk, JP., 1983. Le matériau bois, propriétés, technologie et mis en œuvre. Association de Recherche sur le Bois en Lorraine.

Références

- Hardy, J. & Weber, F., 1978. Influence des caractéristiques de la saumure sur la qualité des fromages à pâte molle. *XXth Congr. Int. Lait.*, 836.
- Hardy, J., 1976. Etude de la diffusion du sel dans les fromages à pâte molle de type camembert. Comparaison du salage à sec et du salage en saumure. Thèse Docteur Ingénieur. Nancy.
- Hardy, J., 1983. Diffusion et distribution du chlorure de sodium dans les fromages, influence sur l'activité de l'eau et les propriétés de sorption de l'eau. Th. Docteur -ès-Science. Nancy. 1983.
- Harfouch, M. , Ramet, JP. & Hardy, J., 1987. Etude cinétique de la diffusion du sel et de l'eau dans des fromages, conservés en saumure (type Feta). *Science des Aliments*. 7 (h-s VIII), 151.
- Harfouch, M., 1990. Etude expérimentale et modélisation des phénomènes de diffusion et de modification de texture de fromage de type Feta conservés en saumure. Thèse Docteur INPL. Nancy.
- Hautfenne, A. , Pocklington, WD. & Wolf, JP., 1987. Determination of hexane residues in oils results of a collaborative study and the standardised method. *Pure & Appl. Chem.* 59 (11), 1561-1570.
- Hawley, LF. & Wise, LE., 1946. *Wood Chemistry*. Reinhold Publishing Corporation. New York.
- Hayakawa, K. & Bakal, A., 1973. Formulae for predicting transient temperature in food during freezing or heating. *Alche. Symp. Ser.* 132 (69), 14-25.
- Hayakawa, K. , Henio, YS. & Gilbert SG., 1975. Formulae for predicting gas exchange of fresh produce in polymeric film exchange. *J. Food Sci.* 40, 186-191.
- Hayakawa, KI. , Nonino, C. & Succar, J., 1983. Two dimensional heat conduction in food undergoing freezing: Predicting freezing time of rectangular or finitely cylindrical food. *J. Food Sci.* 48, 1841-1848.
- Hayakawa, KI. , Nonino, C. , Succar, J. , Comini, G. & Del Giudice, S., 1983. Two dimensional heat conduction in food undergoing development of computerised model. *J. Food Sci.* 48, 1849-1853.
- Henig, YS. & Gilbert, SG., 1975. Computer analysis of the variables affecting respiration and quality of produce packaged in polymeric films. *J. Food Sci.* 40, 1033-1035.
- Hernandez, R., 1994. Effect of water vapor on the transport properties of oxygen through polyamide packaging materials. *J Food Eng.* 22, 495-507.
- Herzog, H. & Buddrus, J., 1984. Coupling of chromatography and NMR analysis of high boiling gas chromatographic fractions by on line nuclear magnetic resonance. *Chromatographia.* 48, 31.

Références

- Heydanek, MG. , Woolford, JRG. & Baugh, LC., 1979. Premiums and coupons as a potential source of objectionable flavour in cereal products. *J. Food Sci.* **44**, 850-853.
- Hirose, K. , Horte. BR. , Giacin, JR. Miltz, J. & Stine, C., 1988. Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties. In Ch. *Food and Packaging Interactions*. Ed. Hotchkiss, 1988. American Chemical Society. Washington, D.C.
- Hollingworth, TA. , Throm, H. , Wekell, MM. , Trager, WF. & O'donnell, MW., 1986. Head space gas chromatographic method for determination of ethanol in canned salmon : collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **69** (3), 524-526.
- Hong, YC. , Bakshi, AS. & Labuza, TP., 1986. Finite element modelling of moisture transfer during storage of mixed multicomponent dried foods. *J. Food Sci.* **51** (3), 554-558.
- Hotchkiss, JH., 1988. An overview of food and food packaging interactions. In Ch. 1. *Food and Packaging Interactions*. Ed. Hotchkiss, JH. 1988. Amer. Chem. Soc. Washington D.C.
- Hriciga, AL. & Stadelman, DJ., 1988. Flavour polymer interactions. Coffee aroma alteration. In Ch. 5. *Food and Packaging interactions*. Ed. Hotchkiss. 1988 American Chemical Society. Washington. D.C.
- Hsiao, JS., 1985. An efficient algorithm for finite difference analysis of heat transfer with melting and solidification. *Numer. Heat Transfer.* **8**, 653-666.
- Hsu, KH., 1983. A diffusion model with a concentration-dependent diffusion coefficient for describing water movement in legumes during soaking. *J. Food Sci.* **48**, 618-622.
- Huizenga, DG. & Smith, DM., 1986. Knudsen diffusion in random assemblages of uniform shapes. *A. I. CH. E. J.* **32** (1-6), 182.
- Iltter, M. , Ozilgen, M. & Obbey, N., 1991. Modelling permeation of modified atmosphere gas mixtures through 1d polyethylene package film. *Polymer International.* **25**, 211-217.
- Incavo, JA. , Jain, V. , Qi, JS. & Krishnan, C., 1996. Determination of partition coefficients and residual solvent for polymerdrying applications. *Chromatographia.* **43** (1/2), 31-38.
- Ioffe, BV. A Vittenberg, AG., 1984. *Head Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography*. John Wiley & sons.
- Jabbarlin, SA. & Kollen, WJ., 1988. Polyolefin properties of rigid food packaging. *Polym. Eng. Sci.* **28**, 1156-1161.
- Johns, PB., 1977. A simple explicit and unconditionally stable numerical routine for the solution of the diffusion equation. *Int. J. Num. Meth. Eng.* **11**, 1307-1328.

- Johns, PB. & Bulter, G., 1983. The consistency and accuracy of the TLM method for diffusion and its relationship to existency methods. *Int. J. Numer. Meth. Eng.* **19**, 1549-1554.
- Johns, PB. , Pulko, SH., 1987. Modelling of heat and mass transfer in food stuffs. In *Food Structure and Behaviour*. Ed. Blanshard, JMN. & Lillford, P. P. 199-218. Academic Press. Harcourt Brace Jonanovich Publishers. New York.
- Jost, W., 1960. *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Academic press. New York.
- Karathanos, VT. , Kanellopoulos, NK. & Belessiotis, VG., 1996. Developement of porous structure during air drying of agricultural plant products. *J. Food Eng.* **29**, 167-183.
- Kashtock, ME. , Giacin, JR. & Gilbert, SG., 1980. Migration of indirect food additives : a physical chemical approach. *J. Food Sci.* **45**, 1008-1011.
- Katan, LL, 1979. Migration unites and dimensions. *Plast. Rubber. Mater. Appl.* **4**, 18-24.
- Khanna, R. & Peppas, NA., 1982. Mathematical analysis of transport properties of polymer films for food packaging. III : Moisture and oxygen diffusion. *AIChE Symposium Series 218*. **78**, 185-191.
- Khinnav, RS. & Aminabhavi, TM., 1992. Resistance of barrier elastomers to hazardous organic liquids. *J. Appl. Polym. Sci.* **45**, 1107-1125.
- Khun, K. & Lechert, H., 1990. Determination of fickian diffusion coefficients of water in foods using NMR-techniques and the Darken(equation. *Lebensm. Wiss. Technol.* **23 (4)**, 331-335.
- Khurana, AL. & Ho, CT., 1991. Evaluation of polyvinyl acetate for food packaging by studying interactions using HPLC. *J. Liquid Chromato.* **14 (18)**, 3425-3437.
- Khurana, AC. , Ho, CT., 1992. Evaluation of polymethacrylic acid for food packaging by examining interactions using HPLC. *J. Liquid Chromato.* **15 (3)**, 535-544.
- Kim-Kang, H., 1990. Volatiles in packaging materials. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **29 (4)**, 255-271.
- Kobayashi, M. , Kanno, T. , Hanada, K. & Osanai, SI., 1995. Permeability and diffusivity of d-limonene vapor in polymeric sealant filme. *J. Food Sci.* **60 (1)**, 205-209.
- Kumatsu, T. , Ohgushi, K. & Holly, FM-JR., 1989. Accurate numerical simulation of scolar advective transport. *J. Hydrosoci. Hydraul. Eng.* **7 (1)**, 63-73.
- Lafleur, L. , Bousquet, T. , Ramage, K. , Davis, T. , Mark, M. , Lorusso, P. , Woodrow, D. & Saldana, T., 1991. Migration of 2378*TCDD/2378-TCDF from paper based food packaging and food contact product. *Chemosphere.* **23 (11-12)**, 1575-1579.

- Lafleur, LT. , Bousquet, K. , Ramage, B. , Brunk, T. , Davis, W. , Luksembury, W. & Peterson, B., 1990. Analysis of TCDD and TCDF on the ppq-level in milk and food sources. *Chemosphere*. **20 (10-12)**, 1657-1662.
- Laleye, LC. , Simard, RE. , Gosselin, C. , Lee, BH. & Giroux, RN., 1987. Assessment of cheddar cheese quality by chromatographic analysis of free amino acids and biogenic amines. *J. Food Sci.* **52 (2)**, 303-307.
- Laoubi, S. & Vergnaud, JM., 1996. Theoretical treatment of pollutant transfer in finite volume of food from a polymer packaging model of recycled film and a functional barrier. *Food Add. Conam.* **13(3)**, 293-306.
- Laumaro, GL. & Bakshi, AS., 1985. Finite element analysis of moisture diffusion in stored foods. *J. Food Sci.* 392-396.
- Liukonnen-Lilja, H. & Piepponen, S., 1992. Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Add. Contam..* **9 (3)**, 213-223.
- Lohmayer, S., 1987. Diffusion and its importance in polymer technology. *Gummi, Fasern, Kunststoffe.* **40**, 80-87.
- Lomauro, CJ. , Bakshi, AS. & Labuza, TP., 1985. Moisture transfer properties of dry and semimoist foods. *J. Food Sci.* **50**, 397-400.
- Loncin, M., Merson, RL., 1979. *Food Engineering*. Academic Press, INC. London, LTD.
- Losada, P. , Simal-Lozano, J. , Paz Abulin, S. , Lopez Mahia, P. & Simal Gandara, J., 1993. Kinetics of the hydrolysis of bisphenol A diglycidyl-ether (BADGE) in water based simulants. Implications for legislation on the migration of BADGE type epoxy resins into food stuffs. *J. Anal. Chem.* **345 (7)**, 527-532.
- Lum Wan, JA. , Chatwin, PC. & Katan, LL., 1995. Migration from plastic packages into their contents. I : rôle of mathematical models. *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **(350)**, 379-406.
- Luna, JA. , Garrote, AL. , Cardona, A. & Jusette, JP., 1992. Mathematical modelling of the diffusion of ascorbic acid during water blanching of surface frozen potato strips. *Int. J. Food Sci. Technol.* **27 6**, 653-660.
- Mannheim, CH. , Miltz, J. & Passy, N., 1988. Interaction between aseptically filled citrus products and laminated structures. In Ch. 6. *Food and Packaging Interactions I*. Ed. Hotchkiss, 1988. American Chemical Society. Washington, D.C.
- Manning, DJ. & Moore, C., 1979. Head space analysis of hard cheeses. *J. Dairy Research.* **46 (3)**, 539-545.
- Marcotte, M. , Toupin, C. & Le Maguer, M., 1991. Mass transfer in cellular tissues. Part I : The mathematical model. *J. Food Eng.* **13**, 199-220.
- Mariaca, R. & Bosset, JO., 1998. Instrumental analysis of volatile compounds in milk and dairy products. *Lait* ; **77**, 13-40.

Références

- Marousis, SN. , Karathanous, VT. & Saravacos, GD., 1991. Effect of physical structure of starch materials on the water diffusivity in hydrated granular starches. *J. Food Proc. Preserv.* **15**, 183-195.
- Mc Carthy, MJ. & Perez, E., 1991, Model for transient moisture profiles of a drying apple slab using the data obtained with Magnetic Resonance Imaging. *Biotechnol. Prog.* **7**, 540-543.
- Mc Donald, G.,1989. Barrier plastics : developements and uses. *Dairy Ind. Int.* **54**, 27-29.
- Mc Neal, TP. & Breder, C.,1987. Head space gas chromatographic determination of residual 1,3-Butadiene in rubber-modified plastics and its migration from plastic containers into selected foods.
- Mc Neal, TP. & Breder, CV., 1987. Head space gas chromatographic determination of residual 1,3-butadiene in rubber-modified plastics and its migration from plastic containers into selected foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **70** (1), 18-21.
- Mc Neal, TP. & Hollifield, HC., 1990. Quantitative multiresidue analysis for volatile organics in water and milk, using a fused silica open-tubular wide-bore capillary column and automated head space gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **73** (2), 328-331.
- Melikh, AV. & Seleznev, VD., 1994. Model of gas diffusion through solid porous membranes of finite thickness. *J. Eng. Phys. Thermophys.* **66** (4), 412-419.
- Mercer, A. , Castle, L. , Comyn, J. & Gilbert, J., 1990. Evaluation of a predictive mathematical model of di-(2 ethyl hexyl) adipate plasticizer migration from PVC film into foods. *Food Add. Contam.* **7**, 494-507.
- Miltz, J. , Passy, N. & Mannheim, CH., 1992. Mass transfer from and through packaging. *Package Technol. Sci.* **5**, 49-56.
- Mitchell, AR., 1969. *Computational Methods in Partial Differential Equations.* John Wiley & Sons. London.
- Moisan, JY., 1980. Diffusion des additifs du polyethylene, I. Influence de la nature du diffusant. *Eur. Polym. J.* **16**, 979-987.
- Mounji, H. , Elkouali, M. & Vergnaud, JM., 1993. Process of absorption of moisture by wood in case of condensation. Modelling and experiment. *J. Polymer Eng.* **12** (3), 197-217.
- Multon, JL. & Bureau, G., 1989. L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation. *Technique & Documentation.* Lavoisier.
- Myers, RA., 1989. Packaging considerations for minimally processed fruits and vegetables. *Food Technol.* **Feb**, 129-131.

Références

- Naesens, W. , Bresseleers, G. & Tobback, P., 1981. A method for the determination of diffusion coefficients of food components in low and intermediate moisture systems. *J. Food Sci.* **46**, 1446-1449.
- Naveh, D. , Kopelman, JI. & Pflug, IJ., 1983. The finite element method in thermal processing of foods. *J. Food Sci.* **48**, 1086-1093.
- Ohlson, T., 1980. Optimal sterilization temperatures for flat containers. *J. Food Sci.* **45**, 848-859.
- Oiry, H. & Bardon, JP., 1985. Comportement thermique de différents types d'habitation soumis à un ensoleillement et à une température extérieure périodiques. *Int. J. Heat Mass Transfer.* **28 (11)**, 1991-2004.
- Oksman, K. & Lindbery, H., 1995. Interaction between wood and synthetic polymers. *Holzforschung.* **49 (3)**, 249-254.
- Ozisik, N., 1994. *Finite Difference Methods in Heat Transfer*. Boca Raton : CRC Press ;
- Patel, K. & John-Manley, RSt., 1995. Carbon dioxide sorption and transport in miscible cellulose/poly (vinyl alcohol) blends. *Macromolecules.* **28**, 5793-5798.
- Pham, QT., 1985. A fast, unconditionally stable finite-difference scheme for heat conduction with phase change. *Int. J. Heat Mass Transfer.* **28 (11)**, 2079-2084.
- Pham, QT., 1987. A note on some finite difference methods for heat conduction with phase change. *Num. Heat Transfer.* **11**, 353-359.
- Popova, OI., 1991. Phenolic compounds of viscum album. *Chem. Nat. Compd.* **27 (1)**, 123-125.
- Ramachandaran, PA., 1994. *Boundary Element Methods in Transport Phenomena*. Computational Mechanics Publications. Southampton.
- Ramaswamy, KV.LO. & Tung, MA., 1982. Simplified equations for transient temperatures in conductive foods with convective heat transfer at the surface. *J. Food Sci.* **47**, 2042-2047.
- Renault, P. , Houal, L. , Jacquemin, G. & Chambroy, Y., 1994. Gas exchange in modified atmosphere packaging 2 : Experimental results with strawberries. *J. Food Sci. Technol.* **29**, 379-394.
- Richard, H. & Multon, JL., 1992. Les arômes alimentaires. *Collection Sciences et Techniques Agro-alimentaires*. PP : 278-312. Tec and Doc APRIA.
- Rish, SJ. & Reineccius, GA., 1988. Developement of a standard test for volatile migration from polyester trays. In Ch. 14 *Food and Packaging Interactions I*. Ed. Hotchkiss, 1988.. Amer. Chem. Soc. Washington D.C.
- Roger, B. , Desobry, S. & Hardy, J., 1998. Repiration of penicillium camemberti during ripening and cold storage of semi-soft cheese. *Lait.* **78**, 241-250.

Références

- Roques, M.A., 1987. Diffusion in foods: The work of COST 90bis subgroup. In: *Physical Properties of Foods-2*. Ed. Jowitt, R., Escher, F., Kent, M., McKenna, B. & Roques, M. Elsevier Science Publishing Co. Inc. USA.
- Rovedo, CO., Aguerre, R.J. & Suarez, C., 1993. Moisture diffusivities of sunflower seed components. *Int. J. Food Sci. Technol.* **28**, 159-168.
- Ruan, R., Schmidt, S.J., Schmidt, A.R. & Litchfield, J.B., 1991. Non destructive measurement of transient moisture profiles and the moisture diffusion coefficient in a potato during drying and absorption by NMR imaging. *J. Food Process. Eng.* **14** (4), 297-313.
- Rumsey, T.R. & Krochta, J.M., 1994. Mathematical modelling of moisture transfer in food systems with edible coatings. In *Edible Coating and Films to Improve Food Quality*. Ed. Krotch, J.M., Bladwin, E.A. & Nisperos, M.O. PP 337-256. TECHNOMIC Publishing Co. Lancaster, PA.
- Saadatian, E., 1993. *Phénomène de Transport et leur Résolutions Numériques*. Polytechnica. Paris.
- Samaniego Esguerra, C.M. & Robertson, G.L., 1991. Development of a mathematical model for the effect of temperature and relative humidity on the water vapor permeability of plastic films. *Pack Technol. Sci.* **4**, 61-68.
- Samerasta, P., Srivbruang, P., Tongtan, N., Ishiwata, H. & Yoshihira, K., 1991. Migration and material tests of some food-contact plastic wares made in Thailand. *Bulletin of National Institut of Hygenic Sciences.* **109** (3), 105-107.
- Sapru, V. & Labuza, T.P., 1995. Moisture transfer simulation in packaged cereal-fruit systems. *J. Food Eng.* **27**, 45-61.
- Sen, N.P., 1988. Migration and formation of N-Nitrosamines from food contact materials. In Ch. 12. *Food and Packaging Interactions*. Ed. Hothkiss., 1988. Amer. Chem. Soc. Washington D.C.
- Seyer, R., 1990. Slow rate penetration of packaging films. *J. Film Sheeting.* **6**, 191-224.
- Sherwood, T.K., Pic Ford, R.L. & Wike, C.R., 1975. *Mass Transfer*. Mc Graw Hill. USA.
- Shweta, T. & Bhowmik, S.R., 1986. Evaluation of thermal processing retortable pouches filled with conduction heated foods considering their actual shapes. *J. Food Sci.* **51** (3), 709-713.
- SIELB, 1991. Le peuplier dans l'emballage léger. *Forêts de France et Action Forestière.* **342**, 20-22.
- Sierra Alvarez, R. & Lettinga, G., 1990. The methanogenic toxicity of wood resin constituents. *Biological wastes.* **33** (3), 211-226.
- Sikavitasas, V.I. & Yang, R.T., 1994. Predicting multicomponent diffusivities for diffusion on surfaces and in molecular sieves with energy heterogeneity. *Chem. Eng. Sci.* **50** (19), 3057-3065.

Références

- Thorne, S., 1992. *Mathematical Modelling of Food Processing Operation*. Elsevier Applied Science. London & New York.
- Tomasula, P. & Kozempel, M.F., 1989. Diffusion coefficients of glucose, potassium, and magnesium in Maine Russet Burbank and Maine Kathdin potatoes from 45 to 90°C. *J. Food Sci.* **54** (4), 985-989.
- Tong, CH. & Lund, DB., 1990. Effective moisture diffusivity in porous materials as a function of temperature and moisture content. *Biotechnol. Prog.* **6**, 67-75.
- Toupin, CJ. , Marcotte, M. & Le Maguer, M., 1989. Osmotically -induced mass transfer in plant storage tissues : A mathematical model. Part I. *J. Food Eng.* **10**, 13-38.
- Town Send, MA. , Gupta, S. & Pitts, WH., 1989. The roast : non linear modelling and simulation. *J. Food Proc. Eng.* **11**, 17-42.
- Uretir, G. , Özilgen, M. , Katans, S., 1996. Effect of velocity and temperature of air on the drying rate constants of apple cubes. *J. Food Eng.* **30**, 339-350.
- Vagenas, GK. & Karathanos, VT., 1991. Prediction of moisture diffusivity in granular materials, with special applications to foods. *Biotechnol. Prog.* **7**, 419-426.
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 1993. *Heat Atlas*. Verlag GmbH, Düsseldorf.
- Voiley, A. & Bettenfeld, ML., 1985. Diffusivities of volatiles in concentrated solutions. *J. Food Eng.* **4**, 313-323.
- Voiley, A. & Roques, MA., 1987. Diffusivity of volatiles in water in presence of third substance. In Ch. 8. *Physical Properties of Foods-2*. Ed. Jowith, R., Esher, F., Kent, M., Mc Kenna, B. & Roques, M., 1987. Elsevier Applied Science. London, New York.
- Voiley, A. & Simatos, D., 1980. Modelling the solubilization process during coffee brewing. *J. Food Proc. Eng.* **3**, 185-198.
- Wakao, N. & Kaguei, S., 1983. *Transport Process and Unit Operations*. 2nd ed. Allyn and Bacon Inc.
- Weast, RC., 1970, *Hand Book of Chemistry and Physics*. The chemical rubber Co. 18901 Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio, 44128.
- Weiruo, S. , Carlos, AVC. & Alirio, ER., 1995. Determination of effective diffusivities and convective coefficients of pure gases in single pellets. *J. Chem. Eng.* **57**, 285-294.
- Whitefield, FB. , Shaw, KJ. & Lynguen, TH., 1986. Simultaneous determination of 2,4,6-trichloroanisole, 2,3,4,6-tetrachloroanisole and pentachloroanisole in foods and packaging materials by high-resolution gas chromatography-multiple ion monitoring-mass spectrometry. *J. Sci. Food Agric.* **37**, 85-96.

Références

Williams, P.J. & Strauss, C.R., Apparatus and procedure for reproducible high-resolution gas chromatographic analysis of alcoholic beverage head space volatiles. *83*, 213-219.

Wilson, H.A. & Singh, R.P., 1987. Numerical simulation of individual quick freezing of spherical foods. *Rev. Int. Froid*. **10**, 149-155.

Yang, C.C. & Chinnan, M.S., 1988. Modelling the effect of O₂ and CO₂ on respiration of tomatos. *Trans. ASAE*. **31**, 920-925.

Yao, Z. , Le Maguer, M. , 1996. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration process. Part I: Conceptual and mathematical models. *J. Food Eng.* **29**, 349-360.

Zagory, D. , Mannaperuma, J.D. , Kader, A.A. & Singh, R.P., 1989. Use of computer model in design of modified atmosphere. Proceeding of the 5th International Controlled Atmosphere Conference. Wenatchee, Wash.

Zhang, T.Y. , Bakhshi, A.S. , Gustafson, R.J. & Lund, D.B., 1984. Finite element analysis of nonlinear water diffusion during rice soaking. *J. Food Sci.* **49**, 246-250.

ANNEXES

ANNEXE I

Modélisation mathématique du transfert dans un corps sphérique

Résolution analytique

Les conditions initiales et aux limites liées à l'équation (1.1) du chapitre II sont les suivantes :

$$t=0, \quad c=0 \quad (I.1)$$

$$t>0, \quad r=0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (I.2)$$

$$t>0, \quad r=R, \quad -D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} = \alpha(c_R - c_o) \quad (I.3)$$

avec R=rayon de la sphère

Si :

$$C = c - c_o \quad (I.4)$$

l'équation (1.1) devient la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (I.5)$$

avec les conditions initiale et aux limites suivantes :

$$t=0, \quad C=-c_o \quad (I.6)$$

$$t>0, \quad r=0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (I.7)$$

$$t>0, \quad r=R, \quad -D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} = \alpha(C) \quad (I.8)$$

La méthode classique de la solution des équations différentielles partielles nécessite à introduire la variable suivante :

$$C=RT \quad (I.9)$$

En introduisant (I.9) dans (I.5) on obtient :

$$T' R = D \left[R'' T + \frac{2}{r} R' T \right] \quad (I.10)$$

D'où :

$$\frac{1}{D} \frac{T'}{T} = \frac{R''}{R} + \frac{2}{R} \frac{R'}{R} = -\lambda^2 \quad (I.11)$$

Par intégration de cette dernière on a :

$$T = e^{-\lambda^2 D t} \quad (I.12)$$

Par arrangement de (I.11) on peut écrire l'équation différentielle du deuxième ordre suivant :

$$rR'' + 2R + \lambda^2 rR = 0 \quad (\text{I.13})$$

Soit :

$$rR = u \quad (\text{I.14})$$

$$R' = \frac{u'r - u}{r^2}, \quad R'' = \frac{u''r - u'}{r^2} - \frac{u'r^2 - 2ru}{r^4}, \Rightarrow R'' = \frac{u''}{r} - \frac{2u'}{r^2} + \frac{2u}{r^3} \quad (\text{I.15})$$

En introduisant celle-ci dans (I.13) on obtient l'équation suivante :

$$u'' + \lambda^2 u = 0 \quad (\text{I.16})$$

La résolution classique de cette équation est la suivante :

$$u = A \sin \lambda r + B \cos \lambda r \quad (\text{I.17})$$

En remplaçant (I.14) dans (I.17) on obtient :

$$R = A \frac{\sin \lambda r}{r} + B \frac{\cos \lambda r}{r} \quad (\text{I.18})$$

Alors :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = A \frac{\lambda r \cos \lambda r - \sin \lambda r}{r^2} + B \frac{-\lambda r \sin \lambda r - \cos \lambda r}{r^2} \quad (\text{I.19})$$

Pour la condition à la limite de $r=0$, cette équation n'a pas de sens. On va donc dériver le numérateur et dénominateur selon r , comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = A \frac{\lambda r \cos \lambda r - \lambda^2 r \sin \lambda r - \lambda \cos \lambda r}{2r} + B \frac{-\lambda r \sin \lambda r - \lambda^2 r \cos \lambda r + \lambda \sin \lambda r}{2r} \quad (\text{I.20})$$

D'où :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = A \frac{\lambda^2 \sin \lambda r}{2} + B \frac{-\lambda^2}{2} \quad (\text{I.21})$$

En appliquant la condition à la limite de $r=0$, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 + B \frac{-\lambda^2}{2} = 0 \quad (\text{I.22})$$

On déduit : $B=0$ et $A \neq 0$.

En introduisant (I.14) et (I.18) dans (I.9) on obtient :

$$C = A e^{-\lambda^2 D r} \frac{\sin \lambda r}{r} \quad (\text{I.23})$$

La dérivée de cette équation selon r peut être écrite comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = Ae^{-\lambda^2 D t} \frac{\lambda r \cos \lambda r - 1 \cdot \sin \lambda r}{r^2} \quad (I.24)$$

en appliquant la deuxième condition aux limites (à $r=R$), on obtient :

$$-DAe^{-\lambda^2 D t} \frac{\lambda R \cos \lambda R - \sin \lambda R}{R^2} = \alpha Ae^{-\lambda^2 D t} \frac{\sin \lambda R}{R} \quad (I.25)$$

Quelques manipulations algébriques nous amènent à obtenir :

$$D \left(\frac{\lambda}{R} \right) \cos \lambda R - D \frac{\sin \lambda R}{R^2} = \left(\frac{\alpha}{R} \right) \sin \lambda R \quad (I.26)$$

D'où :

$$\left(\frac{\lambda}{R} \right) \cos \lambda R = \left(\frac{1}{R^2} + \frac{\alpha}{RD} \right) \sin \lambda R \quad (I.27)$$

Alors :

$$\tan(\lambda R) = \frac{\lambda R}{1 - \frac{\alpha R}{D}} \quad (I.28)$$

Où :

$$\frac{\alpha R}{D} = \frac{Sh}{2}, \text{ avec } Sh : \text{ Nombre de Sherwood}$$

Alors on peut écrire l'équation (I.28) comme suit :

$$\tan(\lambda R) = \frac{\lambda R}{1 - \frac{Sh}{2}} \quad (I.29)$$

L'équation (I.23) doit satisfaire la condition initiale (I.4). Ce qui peut s'écrire comme suit :

$$-c_o = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \frac{\sin \lambda_n r}{r} \quad (I.30)$$

D'où :

$$-c_o r = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \lambda_n r \quad (I.31)$$

A_n sont les coefficients à trouver. Pour calculer les A_n s on a appliqué la formule de Fourier et on obtient :

$$A_n = \frac{2}{R} \int_0^R -c_o r \sin \lambda_n r dr \quad (I.32)$$

Par intégration de cette équation, A_n est calculé comme suit :

$$A_n = \frac{2c_o}{R} \left[\frac{\sin \lambda_n R}{\lambda_n^2} - \frac{R \cos \lambda_n R}{\lambda_n} \right] \quad (I.33)$$

En introduisant (I.33) dans l'équation suivante, on obtient l'éqn (I.35).

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-D\lambda_n^2 t} \frac{\sin \lambda_n r}{r} \quad (I.34)$$

$$C = -\frac{2c_o}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\sin \lambda_n r}{\lambda_n^2} - \frac{R \cos \lambda_n R}{\lambda_n} \right) \frac{\sin \lambda_n r}{r} e^{-D\lambda_n^2 t} \quad (I.35)$$

Soit :

$$t^* = \frac{tD}{R^2}, \quad r^* = \frac{r}{R}, \quad \lambda_n R = \beta_n, \text{ et en introduisant (I.4) dans (I.35), nous avons :}$$

$$\frac{c - c_o}{c_o} = -2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\sin \beta_n}{\beta_n^2} - \frac{\cos \beta_n}{\beta_n} \right) \frac{\sin(\beta_n r^*)}{r^*} e^{-\beta_n^2 t^*} \quad (I.36)$$

D'où :

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\sin \beta_n}{\beta_n^2} - \frac{\cos \beta_n}{\beta_n} \right) \frac{\sin(\beta_n r^*)}{r^*} e^{-\beta_n^2 t^*} \quad (I.37)$$

Où les β_n sont les racines positives non nulles de $\tan(\beta_n)$ (équation I.29).

pour satisfaire la condition à la limite $r=0$ (I.7), on applique la théorie de Duhamel (Bejan, 1995) selon laquelle on a :

$$\frac{\sin \beta_n r^*}{r^*} = \beta_n \quad (I.38)$$

Alors lorsque $r^*=0$, l'éqn (I.38) peut s'écrire :

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\sin \beta_n}{\beta_n^2} - \cos \beta_n \right) e^{-\beta_n^2 t^*} \quad (I.39)$$

Les équations (I.37) et (I.39) ont été résolues au moyen d'un programme informatique en Fortran 77. Ce programme permet de calculer la concentration de la molécule migrante dans l'objet sphérique à chaque instant. Dans ce programme nous avons fixé le nombre de Sherwood ($Sh=2$) caractérisant le transfert par convection naturelle aux limites d'une sphère. Cette valeur du nombre de Sherwood est démontrée par l'analogie Chilton-Colbern (Saadtjian, 1993 ; Bejan, 1995 ; VDI, 1993), lorsque le nombre de Reynolds tend vers zéro :

La figure suivante montre le diagramme du programme informatique résolvant les équations (I.37 et I.39).

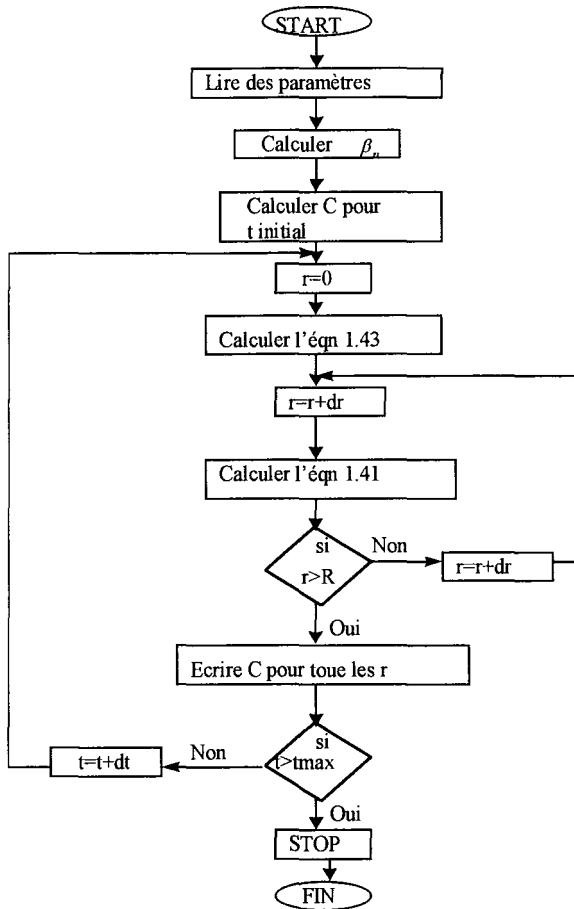


Figure I.1.- Diagramme du programme informatique pour calculer le taux de migration dans une sphère par voie analytique.

Solution numérique

Soit :
$$t^* = \frac{tD}{R^2}, \quad r^* = \frac{r}{R}, \quad C = \frac{c - c_0}{-c_0}$$

En introduisant ces variables dans l'éqn (1.1) on a :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^{*2}} + \frac{2}{r^*} \frac{\partial C}{\partial r^*} \quad (I.40)$$

Avec les conditions initiale et aux limites suivantes :

$$t^*=0, \quad C=1 \quad (I.41)$$

$$r^*=0, \quad \frac{\partial C}{\partial r^*} = 0 \quad (I.42)$$

$$r^*=1, \quad \left[\frac{\partial C}{\partial r^*} + \frac{Sh}{2} C \right]_{r^*=1} = 0 \quad (I.43)$$

Discrétisation

On discrétise l'éqn (I.40) sous la forme explicite suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{C_{i,n+1} - C_{i,n}}{\Delta t^*} \quad (I.44)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^{*2}} = \frac{C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n}}{(\Delta r^*)^2} \quad (I.45)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r^*} = \frac{C_{i+1,n} - C_{i-1,n}}{2\Delta r^*} \quad (I.46)$$

D'où :

$$\frac{C_{i,n+1} - C_{i,n}}{\Delta t^*} = \frac{C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n}}{(\Delta r^*)^2} + \frac{2}{r^*} \frac{C_{i+1,n} - C_{i-1,n}}{2\Delta r^*} \quad (I.47)$$

Par arrangement de (I.47) on obtient :

$$\left(\frac{1}{\Delta t^*} \right) C_{i,n+1} = \left(\frac{1}{(\Delta r^*)^2} - \frac{1}{r^* \Delta r^*} \right) C_{i-1,n} + \left(\frac{1}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta r^*)^2} \right) C_{i,n} + \left(\frac{1}{(\Delta r^*)^2} + \frac{1}{r^* \Delta r^*} \right) C_{i+1,n} \quad (I.48)$$

D'où :

$$C_{i,n+1} = \left[\left(\frac{1}{(\Delta r^*)^2} - \frac{1}{r^* \Delta r^*} \right) C_{i-1,n} + \left(\frac{1}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta r^*)^2} \right) C_{i,n} + \left(\frac{1}{(\Delta r^*)^2} + \frac{1}{r^* \Delta r^*} \right) C_{i+1,n} \right] \Delta t^* \quad (I.49)$$

Avec les conditions aux limites discrétisées comme suit :

$$r^*=0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial r^*} = 0 \Rightarrow \frac{C_{2,n+1} - C_{1,n+1}}{\Delta r^*} \Rightarrow C_{2,n+1} = C_{1,n+1} \quad (I.50)$$

$$r^*=1 \rightarrow \left[\frac{\partial C}{\partial r^*} + \frac{Sh}{2} C_{i_{max},n+1} \right]_{r^*=1} = 0 \Rightarrow C_{i_{max},n+1} = \frac{C_{i_{max}-1,n+1}}{1 + \frac{Sh \Delta r^*}{2}} \quad (I.51)$$

Nous avons développé un programme informatique pour résoudre l'équation (I.49) avec les conditions aux limites concernées.

ANNEXE II

Résolution de l'équation de diffusion radiale dans un cylindre par voie analytique

Soit :

$$C=c-c_0 \quad (\text{II.1})$$

l'équation (2.1) peut s'écrire comme suit :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{II.2})$$

Avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$t=0, \quad C=c_1-c_0 \quad (\text{II.3})$$

$$r=0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (\text{II.4})$$

$$r=b, \quad -D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=b} = \alpha C \quad (\text{II.5})$$

On définit la variable suivante afin de résoudre l'équation (II.2). Cette variable est souvent utilisée pour la résolution analytique des équations différentielles partielles :

$$C=RT \quad (\text{II.6})$$

En introduisant cette variable dans l'éqn (II.2), on obtient :

$$\frac{1}{D} RT' = R'' T + \frac{1}{r} TR' \quad (\text{II.7})$$

D'où :

$$\frac{1}{D} \frac{T'}{T} = \frac{R''}{R} + \frac{1}{r} \frac{R'}{R} = -\lambda^2 \quad (\text{II.8})$$

Par arrangement de cette dernière et l'intégration, T est obtenu comme suit :

$$T = e^{-D\lambda^2 t} \quad (\text{II.9})$$

ainsi que :

$$\frac{R''}{R} + \frac{1}{r} \frac{R'}{R} + \lambda^2 = 0 \quad (\text{II.10})$$

Ce qui, après arrangement, donne :

$$rR'' + R' + \lambda^2 Rr = 0 \quad (\text{II.11})$$

On rappelle que pour résoudre les équations différentielles de ce type, il faut procéder par les fonctions Bessel qui ont la forme générale suivant :

$$x^2 y'' + xy' + (\lambda^2 x^2 - n^2)y = 0 \quad (\text{II.12})$$

avec $n \geq 0$.

En multipliant l'équation (II.11) par r , on obtient :

$$r^2 R'' + rR' + \lambda^2 r^2 R = 0 \quad (\text{II.13})$$

On remarque que l'équation (II.13) a la forme d'une équation de Bessel d'ordre zéro ($n=0$).

La solution générale de ce type d'équation est présentée dans les ouvrages fondamentaux comme suit :

$$R = [AJ_0(\lambda r) + BY_0(\lambda r)] \quad (\text{II.14})$$

En introduisant (II.14) et (II.9) dans (II.6), on obtient la solution générale du problème de la diffusion transitoire radiale dans le cylindre :

$$C = e^{-D\lambda^2 t} [AJ_0(\lambda r) + BY_0(\lambda r)] \quad (\text{II.15})$$

Etant donné que C doit posséder une valeur limite au centre symétrique du cylindre ($r=0$), B doit être nul car $Y_0(0)=\infty$. Ce qui donne :

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\lambda_n^2 t} [A_n J_0(\lambda_n r)] \quad (\text{II.16})$$

En appliquant la condition limite (II.5), sachant $J'_0(x) = -J_1(x)$, on peut écrire :

$$-D \frac{\partial C}{\partial r} = e^{-D\lambda_n^2 t} (-D) [A \lambda J'_0(\lambda r)]_{r=b} = \alpha [e^{-D\lambda_n^2 t} A \lambda J_0(\lambda r)]_{r=b}$$

D'où :

$$D \lambda_n J_1(\lambda_n b) = \alpha J_0(\lambda_n b) \quad (\text{II.17})$$

En multipliant les deux membres de cette équation par b et en les divisant par D , l'équation suivante s'obtient :

$$(\lambda_n b) J_1(\lambda_n b) = \frac{\alpha b}{D} J_0(\lambda_n b) \quad (\text{II.18})$$

Où les λ_n s sont les racines de l'équation ci-dessus ?

Soit $\lambda_n b = \beta_n$ et, nous avons :

$$\beta_n J_1(\beta_n) = \frac{Sh}{2} \cdot J_0(\beta) \quad (\text{II.19})$$

Pour calculer le coefficient A_n dans l'équation (II.16), on applique la condition initiale (2.5). Ainsi nous obtenons :

$$c_1 - c_0 = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\lambda^2 nt} \cdot A_n J_0(\lambda_n r) \quad (\text{II.20})$$

En général lorsqu'il y a une fonction de la forme, A_n peut être calculé comme suit :

$$A_n = \frac{\int_0^b r f(r) J_0(\lambda_n r) dr}{\int_0^b r J_0^2(\lambda_n r) dr} \quad (\text{II.21})$$

Dans ce problème $f(r) = c_1 - c_0$.

On calcule d'abord le dénominateur, par intégration, comme suit :

$$\begin{aligned} \int_0^b r J_0^2(\lambda_n r) dr &= \frac{1}{2\lambda_n^2} \left[\lambda_n^2 r^2 J_0^2(\lambda_n r) + \left(r \frac{dJ_0(\lambda_n r)}{dr} \right)^2 \right]_0^b \\ &= \frac{1}{2\lambda_n^2} \left[\lambda_n^2 r^2 J_0^2(\lambda_n r) + (r \lambda_n (J_0'(\lambda_n r)))^2 \right]_0^b \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Sachant que $J_0'(x) = -J_1(x)$, alors l'équation (II.22) est :

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2\lambda_n^2} \left[\lambda_n^2 r^2 J_0^2(\lambda_n r) + (r \lambda_n (-J_1(\lambda_n r)))^2 \right]_0^b \\ &= \lambda_n^2 b^2 J_0^2(\lambda_n b) + \lambda_n^2 b^2 J_1^2(\lambda_n b) \\ &= \frac{b^2}{2} \left[J_0^2(\lambda_n b) + J_1^2(\lambda_n b) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

A partir de l'équation (II.19), on peut remplacer la valeur de J_1 , comme suit :

$$J_1 = \frac{Sh/2}{\beta_n} J_0(\beta_n) \quad (\text{II.24})$$

En introduisant cette équation dans (II.24), on obtient :

$$\int_0^b r J_0^2(\lambda_n r) dr = \frac{b^2}{2} \left[J_0^2(\beta_n) + \frac{Sh^2/4}{\beta_n^2} J_0^2(\beta_n) \right] = \frac{(\beta_n^2 + Sh^2/4)b^2}{2\beta_n^2} J_0^2(\beta_n) \quad (\text{II.25})$$

Ainsi que pour calculer le numérateur, on procède comme suit :

$$\begin{aligned} \int_0^b r f(r) J_0(\lambda_n r) dr &= (c_1 - c_0) \int_0^b r J_0(\lambda_n r) dr \\ &= (c_1 - c_0) \frac{b}{\lambda_n} J_1(\lambda_n b) = (c_1 - c_0) \frac{b^2}{\beta_n} J_1(\beta_n) \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

En introduisant (II.26) et (II.25) dans (II.21), on calcule A_n par l'équation suivante :

$$A_n = \frac{2(c_1 - c_o)\beta_n J_1(\beta_n)}{(\beta_n^2 + Sh^2/4)J_0^2(\beta_n)} \quad (\text{II.27})$$

En introduisant cette équation dans (II.16), l'équation suivante est obtenue :

$$C = 2(c_1 - c_o) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n}{(\beta_n^2 + Sh^2/4)} \frac{J_1(\beta_n)}{J_0^2(\beta_n)} J_0(\beta_n r^*) e^{-D\lambda_n^2 t} \quad (\text{II.28})$$

On rappelle que $r^*=r/b$ et $C=c-c_o$. Alors en les remplaçant dans (II.28), on obtient la suivante :

$$\frac{c - c_o}{c_1 - c_o} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n}{(\beta_n^2 + Sh^2/4)} \frac{J_1(\beta_n)}{J_0^2(\beta_n)} J_0(\beta_n r^*) e^{-D\lambda_n^2 t} \quad (\text{II.29})$$

Lorsque la concentration initiale, c_1 , de la molécule volatile dans le produit cylindrique est nulle, on a l'équation suivante :

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n}{(\beta_n^2 + Sh^2/4)} \frac{J_1(\beta_n)}{J_0^2(\beta_n)} J_0(\beta_n r^*) e^{-D\lambda_n^2 t} \quad (\text{II.30})$$

En introduisant (II.19) dans (II.20), nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Sh/2}{(\beta_n^2 + Sh^2/4)} \frac{J_0(\beta_n r^*)}{J_0(\beta_n)} e^{-D\lambda_n^2 t} \quad (\text{II.31})$$

Soit $t^*=Dt/b^2$, l'équation précédente peut s'écrire comme suit :

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Sh/2}{(\beta_n^2 + Sh^2/4)} \frac{J_0(\beta_n r^*)}{J_0(\beta_n)} e^{-\beta_n^2 t^*} \quad (\text{II.32})$$

Résolution de l'équation de diffusion bi-directionnelle dans un cylindre par la méthode numérique des différences finies

Soit :

$$C = \frac{c - c_o}{c_1 - c_o}, \quad r^* = \frac{r}{R}, \quad z^* = \frac{z}{R}, \quad l^* = \frac{L}{R}, \quad t^* = \frac{tD}{R^2}$$

on peut écrire l'éqn (2.8) comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^{*2}} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial C}{\partial r^*} \quad (\text{II.33})$$

En introduisant les paramètres adimensionnels ci-dessus, les conditions initiales liées à l'équation (II.33) sont les suivantes :

I) $t^*=0, \quad C=1$

II) $r^*=0, \quad \frac{\partial C}{\partial r^*} = 0$

III) $r^*=1, \quad \left[\frac{\partial C}{\partial r^*} + \frac{R\alpha}{D} C \right]_{r^*=1} = 0 \Rightarrow \left[\frac{\partial C}{\partial r^*} + \frac{Sh}{2} C \right]_{r^*=1} = 0$

IV) $z^*=l^*, \quad \left[\frac{\partial C}{\partial z^*} + \frac{Sh}{2} C \right]_{z^*=l^*} = 0$

Nous rappelons que $Sh = \frac{2R\alpha}{D}$ (Nombre de Sherwood)

1.2.1.1.1. Discrétisation

Nous avons discrétisé l'équation (2.33) par la méthode A.D.I dans le domaine de calcul illustré sur la figure (2.5) en faisant le maillage suivant :

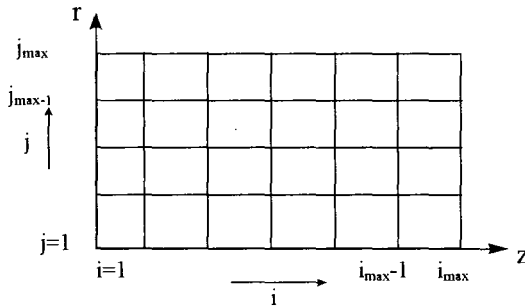


Figure II.1.- Maillage du domaine de calcul du cylindre par la méthode ADI.

Cette méthode a permis de résoudre l'éqn (II.33) en deux étapes.

a-Première étape

Dans cette étape, on fixe j et on fait varier i de 1 à i_{max} , ce qui donne les équations suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{C_{i,j}^{n'} - C_{i,j}^n}{\Delta t^* / 2} \quad (II.32)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^{*2}} = \frac{C_{i+1,j}^{n'} - 2C_{i,j}^{n'} + C_{i-1,j}^{n'}}{(\Delta z^*)^2} + 0(\Delta z^*)^2 \quad (II.33)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^{*2}} = \frac{C_{i,j+1}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i,j-1}^n}{(\Delta r^*)^2} + 0(\Delta r^*)^2 \quad (II.34)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r^*} = \frac{C_{i,j+1}^n - C_{i,j-1}^n}{2\Delta r^*} \quad (II.35)$$

Où $C'_{i,j}$ est la valeur de concentration au temps intermédiaire $(t+1/2\Delta t)$. En remplaçant les équations discrétisées dans (II.35) on obtient l'équation suivante :

$$\frac{C'_{i,j} - C^n_{i,j}}{\Delta t^*/2} = \frac{C'_{i+1,j} - 2C'_{i,j} + C'_{i-1,j}}{(\Delta z^*)^2} + \frac{C^n_{i,j+1} - 2C'_{i,j} + C^n_{i,j-1}}{(\Delta r^*)^2} + \frac{1}{r^*} \frac{C'_{i,j+1} - C'_{i,j-1}}{2\Delta r^*} \quad (\text{II.36})$$

D'où :

$$\left(\frac{1}{(\Delta z^*)^2}\right) C'_{i-1,j} + \left(-\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta z^*)^2}\right) C'_{i,j} + \left(\frac{1}{(\Delta z^*)^2}\right) C'_{i+1,j} = \left(\frac{-1}{(\Delta r^*)^2} + \frac{1}{2r^* \Delta r^*}\right) C^n_{i,j+1} + \left(\frac{2}{(\Delta r^*)^2} - \frac{2}{\Delta t^*}\right) C'_{i,j} + \left(-\frac{1}{(\Delta r^*)^2} - \frac{1}{2r^* \Delta r^*}\right) C^n_{i,j-1} \quad (\text{II.37})$$

A droite de cette équation se trouvent les valeurs de C au temps initial qui sont connues. A gauche, se trouvent les concentrations au temps intermédiaire ($n'=n+\Delta t/2$) qui sont inconnues et on les calcule de la façon suivante :

On fixe j et on varie i de 2 à $i_{\max-1}$ car les valeurs de cc de la surface du cylindre sont connues. Ce qui va donner un système de $i_{\max-1}$ équations et à $i_{\max-1}$ inconnues.

En appliquant les conditions aux limites, on obtient une matrice des coefficients tridiagonale à résoudre par la méthode d'élimination gaussienne. Dans cette étape, on applique les conditions aux limites concernant les extrémités dans le sens axiale du cylindre (z) car on a déjà fixé i (le balayage dans le sens radiale). Pour faire cela, nous discrétisons les conditions aux limites correspondantes comme suit :

$$\text{à } z^*=0, \quad \frac{\partial C}{\partial z^*} = \frac{C'_{2,j} - C'_{1,j}}{\Delta z^*} = 0 \Rightarrow C'_{2,j} = C'_{1,j} \quad (\text{II.38})$$

$$\text{et à } z^*=l^*, \quad \left[\frac{\partial C}{\partial z^*} + \frac{Sh}{2} C \right]_{z^*=l^*} = 0$$

alors :

$$\frac{C'_{i_{\max},j} - C'_{i_{\max}-1,j}}{\Delta z^*} + \frac{Sh}{2} C'_{i_{\max},j} = 0$$

On a donc :

$$C'_{i_{\max},j} = \frac{C'_{i_{\max}-1,j}}{1 + \frac{Sh \Delta z^*}{2}} \quad (\text{II.39})$$

Alors pour $i=2$, l'équation (II.38) s'écrit comme suit :

$$A(2)C'_{1,j} + D(2)C'_{2,j} + C(2)C'_{3,j} = B(2)$$

En introduisant (II.38) dans ceci, on obtient :

$$(A(2) + D(2))C'_{2,j} + C(2)C'_{3,j} = B(2)$$

Et pour $i=i_{\max-1}$, l'équation (II.38) peut être écrite comme suit :

$$A(i_{\max}-1)C'_{i_{\max}-2,j} + D(i_{\max}-1)C'_{i_{\max}-1,j} + C(i_{\max}-1)C'_{i_{\max},j} = B(i_{\max}-1)$$

En introduisant la condition à la limite (II.39) dans cette équation, on obtient :

$$A(i \max - 1)C_{i \max - 2, j}^{n'} + D(i \max - 1)C_{i \max - 1, j}^{n'} + C(i \max - 1) \left[\frac{C_{i \max - 1, j}^{n'}}{1 + \frac{Sh \Delta z^*}{2}} \right] = B(i \max - 1) \quad (\text{II.40})$$

D'où :

$$A(i \max - 1)C_{i \max - 2, j}^{n'} + \left[D(i \max - 1) + \frac{C(i \max - 1)}{1 + \frac{Sh \Delta z^*}{2}} \right] C_{i \max - 1, j}^{n'} = B(i \max - 1) \quad (\text{II.41})$$

Ainsi on obtient un système d'équation avec une matrice des coefficients qui ne possède que deux éléments dans les première et dernière lignes comme suit :

$$\begin{bmatrix} D(2) & C(2) & 0 & 0 & 0 \\ A(3) & D(3) & C(3) & 0 & 0 \\ 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & 0 & A(i \max - 2) & D(i \max - 2) & C(i \max - 2) \\ 0 & 0 & 0 & A(i \max - 1) & D(i \max - 1) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{2, j}^{n'} \\ . \\ . \\ . \\ C_{i \max - 1, j}^{n'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B(2) \\ . \\ . \\ . \\ B(i \max - 1) \end{bmatrix} \quad (\text{II.42})$$

Où :

$$D(2) = \frac{1}{(\Delta z^*)^2} - \frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta z^*)^2}$$

$$D(i) = \left(\frac{-2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta z^*)^2} \right) \quad \text{avec } i=3, \dots, i \max - 2$$

$$D(i \max - 1) = -\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta z^*)^2} + \frac{1}{\left(1 + \frac{Sh \Delta z^*}{2} \right)}$$

$$A(i) = \frac{1}{(\Delta z^*)^2}, \quad C(i) = \frac{1}{(\Delta z^*)^2}$$

Et $B(i)$ = la partie droite de l'équation (II.37).

Après avoir résolu le système d'équations (II.42), les valeurs de $C^{n'}$ pour un j fixé et tous les i sont obtenues.

Cette étape permet de balayer dans le sens axial tous les points du maillage avec $j=2$ comme le montre la figure suivante :

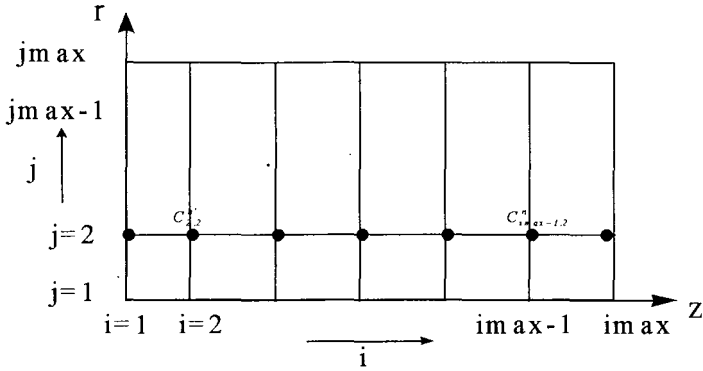


Figure II.2.- Balayage dans le sens axial pour calculer les valeurs de concentrations

Ainsi on peut calculer les concentrations dans tous les points de maillage au temps intermédiaire, en variant j de 2 à $j_{\max-1}$. Ce qui complète le calcul de la première étape comme le montre la figure suivante :

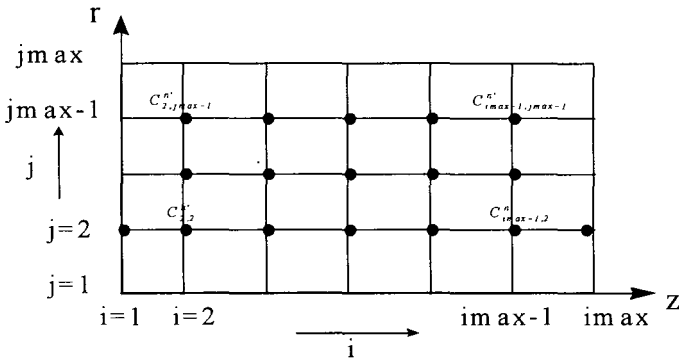


Figure II.3.-Balayage de concentration en tout point du maillage au temps intermédiaire.

b-Deuxième étape

Dans cette étape, on discrétise l'équation (II.33) en fixant i et variant j , dans le domaine de calcul, comme suit :

$$\frac{C_{i,j}^{n+1} - C_{i,j}^n}{\Delta t^*/2} = \frac{C_{i-1,j}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i+1,j}^n}{(\Delta z^*)^2} + \frac{C_{i,j-1}^{n+1} - 2C_{i,j}^{n+1} + C_{i,j+1}^{n+1}}{(\Delta r^*)^2} + \frac{1}{r^*} \frac{C_{i,j+1}^{n+1} - C_{i,j-1}^{n+1}}{2\Delta r^*} \quad (II.43)$$

$C^{n'}$ étant la concentration au temps intermédiaire qui a été calculée dans la première étape et C^{n+1} est la valeur de concentration à calculer en résolvant cette équation. Alors par arrangement de (II.43), on obtient :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{I}{(\Delta r^*)^2} - \frac{I}{2r^* \Delta r^*} \right) C_{i,j-1}^{n+1} + \left(-\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta r^*)^2} \right) C_{i,j}^{n+1} + \left(\frac{I}{(\Delta r^*)^2} - \frac{I}{2r^* \Delta r^*} \right) C_{i,j+1}^{n+1} \\ & = \left(-\frac{I}{(\Delta z^*)^2} \right) C_{i-1,j}^{n'} + \left(-\frac{2}{\Delta t^*} + \frac{2}{(\Delta z^*)^2} \right) C_{i,j}^{n'} + \left(-\frac{I}{(\Delta z^*)^2} \right) C_{i+1,j}^{n'} \end{aligned} \quad (\text{II.44})$$

De la même façon que celle de la première étape, on discrétise les conditions aux limites de z et on les applique dans l'équation (II.44). Les conditions aux limites sont discrétisées comme suit :

$$\text{à } z^*=0, C_{i,1}^{n+1} = C_{i,2}^{n+1} \quad (\text{II.45})$$

$$\text{à } z^*=l^*, C_{i,j_{\max}}^{n+1} = \frac{C_{i,j_{\max}-1}^{n+1}}{1 + \frac{\Delta r^* Sh}{2}} \quad (\text{II.46})$$

En fixant i, on varie j de 2 à $j_{\max-1}$. Ainsi pour $j=2$, l'équation (II.46) s'écrit comme la suivante :

$$A(2)C_{i,1}^{n+1} + D(2)C_{i,2}^{n+1} + C(2)C_{i,3}^{n+1} = B(2) \quad (\text{II.47})$$

En introduisant la condition (II.45) dans (II.47), on obtient :

$$[A(2) + D(2)]C_{i,2}^{n+1} + C(2)C_{i,3}^{n+1} = B(2) \quad (\text{II.48})$$

Pour $j=j_{\max-1}$, l'équation (II.44) s'écrit comme suit :

$$A(j_{\max}-1)C_{i,j_{\max}-2}^{n+1} + D(j_{\max}-1)C_{i,j_{\max}-1}^{n+1} + C(j_{\max}-1)C_{i,j_{\max}}^{n+1} = B(j_{\max}-1) \quad (\text{II.49})$$

En introduisant la condition (II.46) dans (II.49), on a :

$$A(j_{\max}-1)C_{i,j_{\max}-2}^{n+1} + \left[D(j_{\max}-1) + \frac{C(j_{\max}-1)}{1 + \frac{Sh \Delta z^*}{2}} \right] C_{i,j_{\max}-1}^{n+1} = B(j_{\max}-1) \quad (\text{II.50})$$

Ainsi on obtient un système à $j_{\max-1}$ équations et à $j_{\max-1}$ inconnus dont la matrice des coefficients est tridiagonale. Dans cette matrice les première et dernière lignes ne possèdent que deux éléments :

$$\begin{bmatrix} D(2) & C(2) & 0 & 0 & 0 \\ A(3) & D(3) & C(3) & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & A(j_{\max}-2) & D(j_{\max}-2) & C(j_{\max}-2) \\ 0 & 0 & 0 & A(j_{\max}-1) & D(j_{\max}-1) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{i,2}^{n+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{i,j_{\max}-1}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B(2) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ B(j_{\max}-1) \end{bmatrix} \quad (\text{II.51})$$

Avec :

$$D(2) = \left(-\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta r^*)^2} \right) + \left(\frac{1}{(\Delta r^*)^2} - \frac{1}{2r^* \Delta r^*} \right)$$

$$D(j) = -\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta r^*)^2}$$

$$D(j_{max}-2) = \left(-\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta r^*)^2} \right) + \left(\frac{\frac{1}{(\Delta r^*)^2} + \frac{1}{2r^* \Delta r^*}}{1 + \frac{\Delta r^* - Sh}{2}} \right)$$

$$A(j) = \frac{1}{(\Delta r^*)^2} - \frac{1}{2r^* \Delta r^*}$$

$$C(j) = \frac{1}{(\Delta r^*)^2} + \frac{1}{2r^* \Delta r^*}$$

$B(j)$ = partie droite de l'équation (II.44)

Pour calculer la concentration au temps $n+1$ ($t+\Delta t$), on résout le système d'équations (II.51). Pour faire cela, on applique la méthode d'élimination gaussienne qui va permettre de balayer tous les points de maillage allant de $j=2$ jusqu'à $j_{max}-1$, alors qu'on fixe le i à $i=2$. Cette opération on balaye seulement l'ensemble de points avec $i=2$. Pour calculer la concentration dans tous les points de maillage, on varie i de 2 jusqu'à $i_{max}-1$. Ainsi on calcul la concentration au temps supérieur ($n+1$) dans tous les points de maillage.

Nous avons développé un programme informatique permettant la résolution des matrices obtenues par résolution numérique du problème de diffusion bi-directionnelle. Ce programme est capable de résoudre ce type du problème par la méthode ADI en prenant en compte le transfert par convection aux limites du cylindre.

ANNEXE III

Transfert des composés volatils dans un parallélépipède avec une seule face en contact avec le matériau d'emballage

Ce problème nous amène à écrire les conditions initiales et aux limites suivantes pour l'équation (3.1) :

$$\begin{aligned}
 \text{i) } t=0, & \quad c=0 \\
 \text{ii) } x=0, & \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \\
 \text{iii) } x=X \text{ et } -X, & \quad -D \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{x=X} = \alpha(c_X - c_o) \\
 \text{iv) } y=0, & \quad c=c_o \\
 \text{v) } y=L, & \quad -D \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=L} = \alpha(c_L - c_o)
 \end{aligned}$$

Ces conditions prennent en compte le transfert par diffusion dans le parallélépipède, le transfert à la surface de contact, et le transfert par convection dans l'air contenu dans l'emballage.

Discretisation

La résolution numérique de l'équation (3.1) nécessite d'introduire de certains paramètres adimensionnels. Ces paramètres sont les suivants :

$$C = \frac{c - c_o}{c_i - c_o}, \quad t^* = \frac{tD}{L^2}, \quad x^* = \frac{x}{L}, \quad y^* = \frac{y}{L}, \quad l^* = \frac{X}{L}$$

En introduisant ces paramètres dans l'équation (3.1), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^{*2}} \tag{III.1}$$

Avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$t^*=0, \quad C=1 \tag{III.2}$$

$$x^*=0, \quad \frac{\partial C}{\partial x^*} = 0 \tag{III.3}$$

$$x^*=l^*, \quad \left[\frac{\partial C}{\partial x^*} + ShC \right]_{x^*=l^*} = 0 \tag{III.4}$$

$$y^*=0, \quad C=0 \tag{III.5}$$

$$y^*=1, \quad \left[\frac{\partial C}{\partial y^*} + ShC \right]_{y^*=1} = 0 \quad (III.6)$$

La discrétisation a été faite dans le domaine de calcul (Fig 3.1) du chapitre II. Alors on a défini un maillage pour cette zone comme le montre la figure suivante :

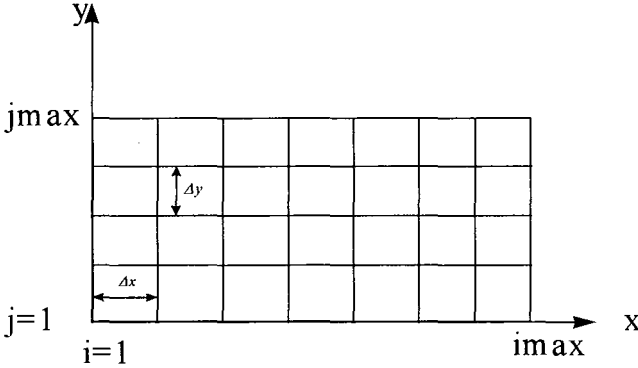


Figure III.1.- Maillage du domaine de calcul pour le transfert dans le parallélépipède. Nous avons appliqué la méthode ADI pour discrétiser l'équation (3.2) en deux étapes.

Première étape

Dans cette étape, on fixe j et on fait varier i pour un demi-intervalle de temps ($n'=t+\Delta t/2$), comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{C'_{i,j} - C^n_{i,j}}{\Delta t^*/2} \quad (III.7)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C'_{i-1,j} - 2C'_{i,j} + C'_{i+1,j}}{(\Delta x^*)^2} + o(\Delta x^*)^2 \quad (III.8)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{C^n_{i,j-1} - 2C^n_{i,j} + C^n_{i,j+1}}{(\Delta y^*)^2} + o(\Delta y^*)^2 \quad (III.9)$$

En remplaçant ces termes dans (III.1), on obtient l'équation suivante :

$$\frac{C'_{i,j} - C^n_{i,j}}{\Delta t^*/2} = \frac{C'_{i-1,j} - 2C'_{i,j} + C'_{i+1,j}}{(\Delta x^*)^2} + \frac{C^n_{i,j-1} - 2C^n_{i,j} + C^n_{i,j+1}}{(\Delta y^*)^2} \quad (III.10)$$

Par arrangement de cette équation, nous avons :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-I}{(\Delta x^*)^2} \right) C_{i-1,j}^{n'} + \left(\frac{2}{\Delta t^*} + \frac{2}{(\Delta x^*)^2} \right) C_{i,j}^{n'} + \left(\frac{-I}{(\Delta x^*)^2} \right) C_{i+1,j}^{n'} \\ & = \left(\frac{I}{(\Delta y^*)^2} \right) C_{i,j-1}^n + \left(\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta y^*)^2} \right) C_{i,j}^n + \left(\frac{I}{(\Delta y^*)^2} \right) C_{i,j+1}^n \end{aligned} \quad (III.11)$$

On fait varier i de 2 à $i_{\max-1}$ dans l'équation ci-dessus. Alors pour $i=2$, cette équation s'écrit :

$$A(2)C_{1,j}^{n'} + D(2)C_{2,j}^{n'} + C(2)C_{3,j}^{n'} = B(2) \quad (III.12)$$

Et pour $i=i_{\max-1}$, elle s'écrit :

$$A(i_{\max}-1)C_{i_{\max-2},j}^{n'} + D(i_{\max}-1)C_{i_{\max-1},j}^{n'} + C(i_{\max}-1)C_{i_{\max},j}^{n'} = B(i_{\max}-1) \quad (III.13)$$

Alors on discrétise les conditions aux limites liées à l'éqn (III.11) comme suit :

$$\text{à } x^*=0, \quad \frac{\partial C}{\partial x^*} = 0 \Rightarrow C_{2,j}^{n'} = C_{1,j}^{n'} \quad (III.14)$$

$$\text{à } x^*=l^*, \quad \left[\frac{\partial C}{\partial x^*} + ShC \right]_{x^*=l^*} = 0 \Rightarrow C_{i_{\max},j}^{n'} = \frac{C_{i_{\max-1},j}^{n'}}{1 + Sh\Delta x^*} \quad (III.15)$$

En introduisant (III.14) et (III.15) dans (III.12) et (III.13), respectivement, on obtient :

$$[A(2) + D(2)]C_{2,j}^{n'} + C(2)C_{3,j}^{n'} = B(2) \quad (III.16)$$

$$A(i_{\max}-1)C_{i_{\max-2},j}^{n'} + \left[D(i_{\max}-1) + \frac{C(i_{\max}-1)}{1 + Sh\Delta x^*} \right] C_{i_{\max-1},j}^{n'} = B(i_{\max}-1) \quad (III.17)$$

Ainsi on obtient un système de $i_{\max-1}$ équations et $i_{\max-1}$ inconnues dont la matrice des coefficients est tridiagonale à deux éléments dans la première et dernière ligne :

$$\begin{bmatrix} D(2) & C(2) & 0 & 0 & 0 \\ A(3) & D(3) & C(3) & 0 & 0 \\ 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & 0 & A(i_{\max}-2) & D(i_{\max}-2) & C(i_{\max}-2) \\ 0 & 0 & 0 & A(i_{\max}-1) & D(i_{\max}-1) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{2,j}^{n'} \\ . \\ . \\ . \\ C_{i_{\max-1},j}^{n'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B(2) \\ . \\ . \\ . \\ B(i_{\max}-1) \end{bmatrix} \quad (III.18)$$

Avec :

$$A(i) = -\frac{1}{(\Delta x^*)^2}$$

$$B(i) = \left(\frac{1}{(\Delta y^*)^2}\right) C_{i,j-1}^n + \left(\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta y^*)^2}\right) C_{i,j}^n + \left(\frac{1}{(\Delta y^*)^2}\right) C_{i,j+1}^n$$

$$C(i) = -\frac{1}{(\Delta x^*)^2}$$

$$D(i) = \frac{2}{\Delta t^*} + \frac{2}{(\Delta x^*)^2}$$

$$D(2) = \frac{-1}{(\Delta x^*)^2} + \frac{2}{\Delta t^*} + \frac{2}{(\Delta x^*)^2} \quad D(i \text{ max} - 1) = \frac{2}{\Delta t^*} + \frac{2}{(\Delta x^*)^2} - \frac{1}{(\Delta x^*)^2}$$

La résolution de ce système d'équations en permet de calculer, dans cette étape, les concentrations au temps intermédiaire en tout point du maillage, comme nous l'avons démontré pour le cas du cylindre. Cette méthode a été expliquée par Ozisik (1994).

Deuxième étape

Dans cette étape, on fixe i et on fait varier j . La concentration au temps intermédiaire, qui a été calculée dans la première étape, est la base du calcul de la concentration au temps supérieur, .

On discrétise l'équation (III.1) comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{C_{i,j}^{n+1} - C_{i,j}^{n'}}{\Delta t^* / 2} \quad (\text{III.19})$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^{*2}} = \frac{C_{i-1,j}^{n'} - 2C_{i,j}^{n'} + C_{i+1,j}^{n'}}{(\Delta x^*)^2} + o(\Delta x^*)^2 \quad (\text{III.20})$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^{*2}} = \frac{C_{i,j-1}^{n+1} - 2C_{i,j}^{n+1} + C_{i,j+1}^{n+1}}{(\Delta y^*)^2} + o(\Delta y^*)^2 \quad (\text{III.21})$$

D'où :

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{(\Delta y^*)^2}\right) C_{i,j-1}^{n+1} + \left(\frac{2}{\Delta t^*} + \frac{2}{(\Delta y^*)^2}\right) C_{i,j}^{n+1} + \left(-\frac{1}{(\Delta y^*)^2}\right) C_{i,j+1}^{n+1} \\ & = \left(\frac{1}{(\Delta x^*)^2}\right) C_{i-1,j}^{n'} + \left(\frac{2}{\Delta t^*} - \frac{2}{(\Delta x^*)^2}\right) C_{i,j}^{n'} + \left(\frac{1}{(\Delta x^*)^2}\right) C_{i+1,j}^{n'} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

On procède la même façon que lors de la première étape, on fait varier j de 2 à $j_{\text{max}-1}$ dans l'équation (III.22), puis on introduit les conditions aux limites discrétisées. Ainsi on obtient un système d'équations à résoudre par la méthode d'élimination gaussienne.

Dans cette étape, on calcule les valeurs de concentration dans un intervalle de temps, $(t+\Delta t)$. Ceci est fait au moyen d'un programme informatique.

Discrétisation informatique

La résolution de tel système d'équation n'est possible qu'avec des moyens informatiques assez performants. Afin de faire cela, nous avons développé un programme informatique (Fortran 77) qui résout les systèmes d'équations produits dans les deux étapes par un algorithme de TDMA (Tridiagonalization Matrix Algorithm) dans la station de travail Sun Sparc (Système Unix). Ce programme permet de balayer les concentrations sur toutes les lignes et colonnes du maillage. D'abord, on calcule les concentrations à j constant et i variable comme le montre la figure suivante :

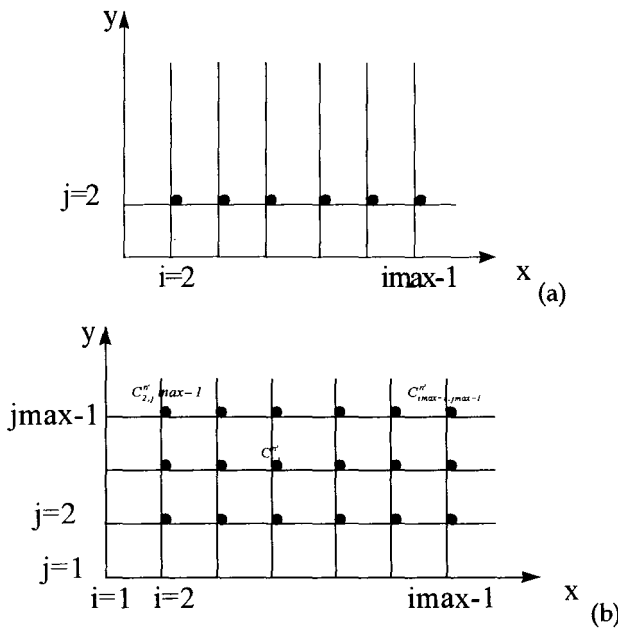


Figure III.2.- Balayage des points de concentration dans le maillage d'un parallélépipède au temps t .

Comme le montre la figure ci-dessus, en fixant j on calcule tous les points sur la direction de i et ensuite on fait varier j pour calculer les autres lignes.

Ainsi on obtient toutes les valeurs de concentration au temps t dans le maillage. Cette opération est la base du calcul de concentration au temps supérieur dans la deuxième étape.

ANNEXE IV

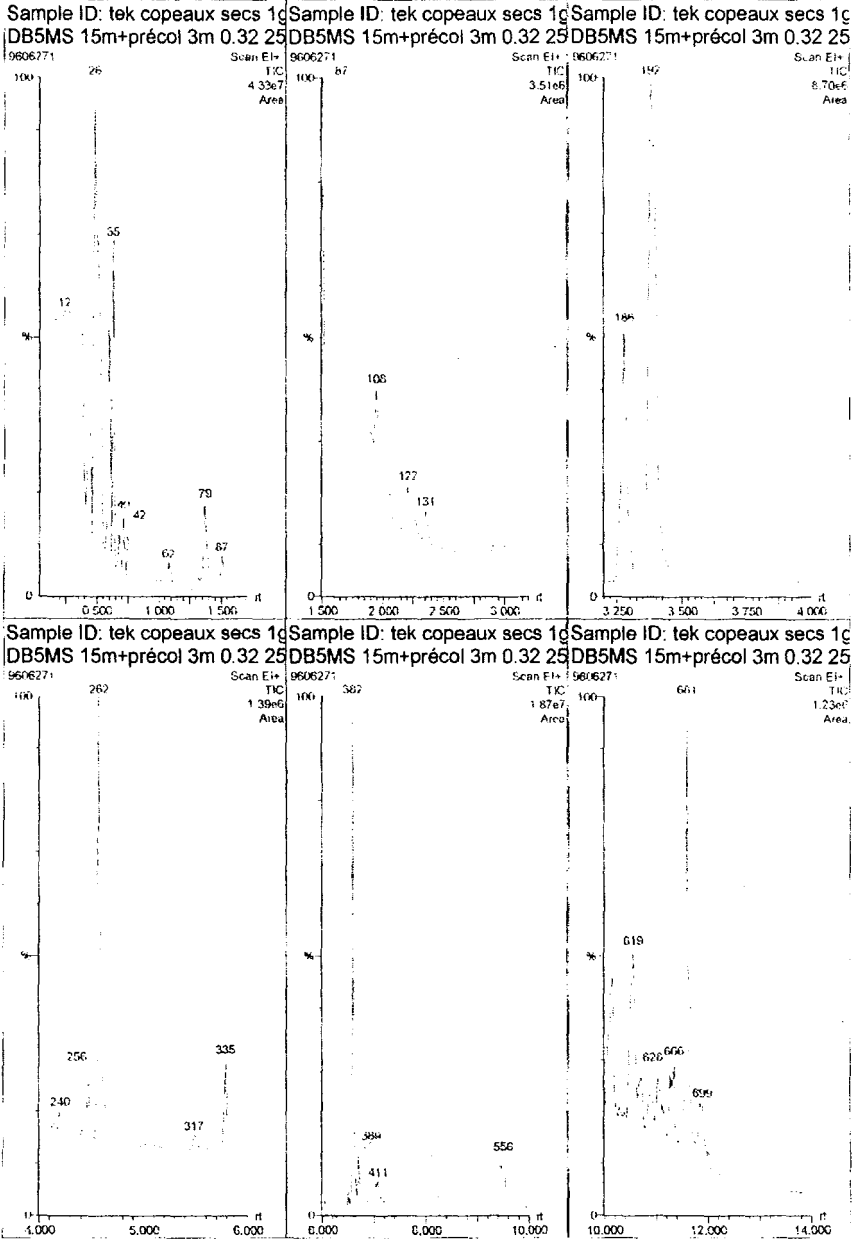


Figure 1.2.- Chromatogramme obtenu par spectrométrie de masse couplée avec CPG pour identifier les échantillons de copeau sec de bois de peuplier.

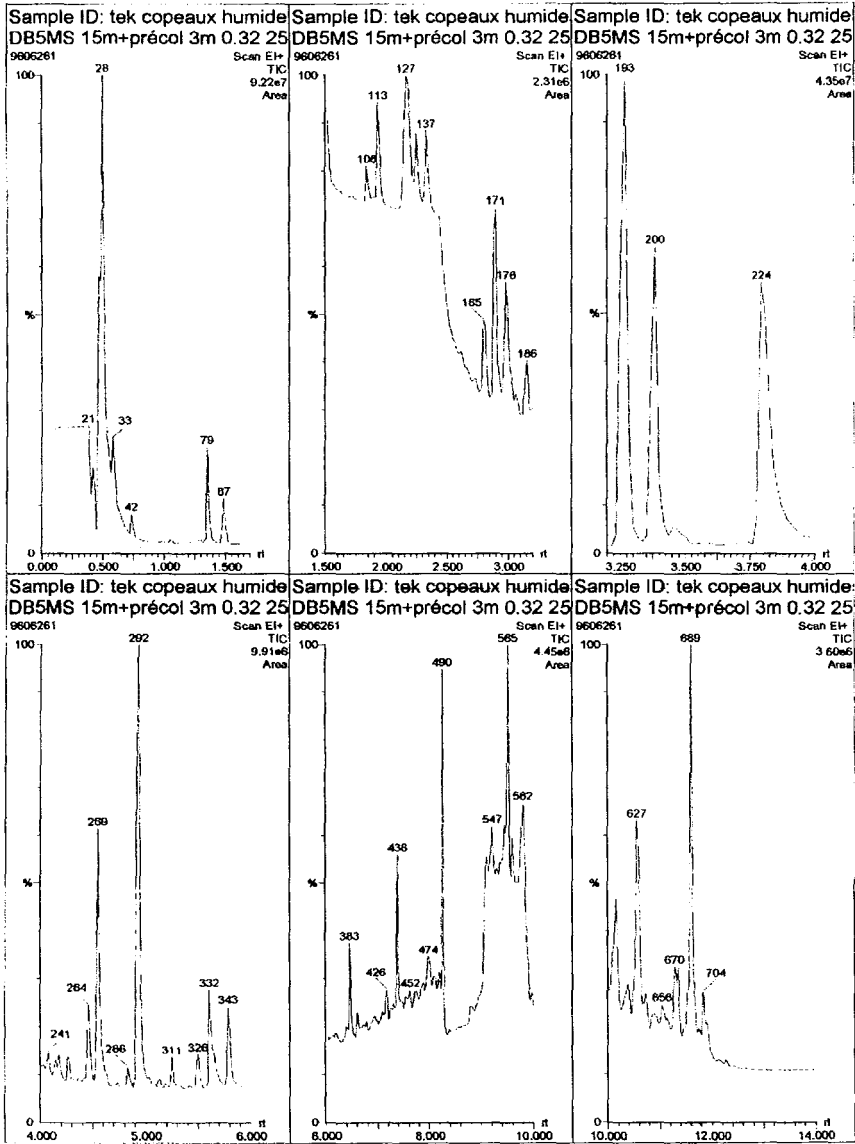


Figure 1.1.- Chromatogramme des échantillons de copeau humide de peuplier obtenu par spectrométrie de masse couplée avec une CPG.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur GUILBERT Stéphane, Professeur, ENSAM INRA Montpellier,
Monsieur FEIGENBAUM Alexandre, Directeur de recherche, INRA Reims,

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur EBRAHIMZADEH MOUSAVI Seyed Mohammad Ali

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une
thèse intitulée :

**"Migration de molécules volatiles dans un système aliment-emballage bois
: modélisation des transferts et mesure des diffusivités"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "Biotechnologies et industries alimentaires"

Fait à Vandoeuvre le, 28 août 1998

Le Président de l'I.N.P.L.,


J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Résumé

La contamination des aliments peut résulter de diverses interactions entre les aliments emballés et les matériaux d'emballage, notamment de la migration de faibles quantités de composés constituant ces matériaux. Elle est importante des points de vue économique et sanitaire. Cette étude consiste en l'identification de composés volatils du bois de peuplier et en la détermination de leur diffusivité dans des aliments modèles. Les modèles mathématiques développés pour prédire le taux de migration des composés volatils, à partir du peuplier vers des aliments de géométries différentes, ont permis d'estimer la concentration des composés migrant dans l'aliment emballé. Différents systèmes d'emballage ont été simulés pour le dosage expérimental de composés migrant dans le produit emballé. L'ensemble des résultats expérimentaux confirme la validité des modèles et des algorithmes de calcul proposés dans cette étude.

Abstract

Food contamination, resulting from various interactions between food and packaging material, due to the migration of small quantities of constituent components, is very important in hygienic and economic point of views. Identification of volatile compounds of poplar trees and determination of their diffusivity in simulated foods are the aims of this study. The mathematical predictive models developed to predict the migration rate of volatile compounds from wooden packaging to foods of different forms permitted to estimate the concentration of volatile compounds migrated to packaged food. Different packaging systems were simulated to measure the concentration of volatile compound migrated into packaged food. The whole results confirm model validity and the calculus algorithm proposed in this study.