

TH-IA2



MEMOIRE

présenté pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR DE L'ECOLE SUPERIEURE
D'INGENIEURS ET DE TECHNICIENS POUR L'AGRICULTURE

par

HOUAL Lydie

**Amélioration de la durée de conservation
des fruits et légumes frais
par l'utilisation d'emballages micro-perforés ;
Expérimentation et modélisation
des processus de respiration et de transferts gazeux impliqués**

soutenu le 22 décembre 1992 devant le jury composé de

Monsieur Castandet,	Président du jury
Monsieur Renault,	Examineur
Monsieur Ledoux,	Examineur
Monsieur Llorens,	Examineur

Stage effectué au sein de l'I.N.R.A. d'Avignon.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur Pierre Renault qui a su, par sa disponibilité permanente et sa grande faculté pédagogique, m'aider à mener à bien mon mémoire de fin d'études.

Je remercie,

Monsieur Llorens, Responsable du secteur Production Végétal de l'E.S.I.T.P.A., d'accepter de présider mon jury de mémoire ;

Monsieur Ledoux, Professeur à l'Université de Rouen pour la fonction d'Examinateur qu'il a acceptée ;

Monsieur Castandet, Responsable du secteur Sciences Fondamentales et Industries Agro-Alimentaires de l'E.S.I.T.P.A. d'avoir accepté de participer à la soutenance de ce mémoire en tant qu'Examinateur.

Le travail s'est déroulé principalement à la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. Je remercie tout particulièrement Monsieur Laurent Bruckler, Directeur du Laboratoire, ainsi que tout le personnel de m'avoir accueillie avec tant de sympathie. Grâce à l'aide de Monsieur Jérôme Guérif, j'ai pu acquérir des connaissances en traitements de textes, éditeurs graphiques et tableurs ; je lui en suis reconnaissante.

Mes expériences se sont réalisées pour partie au sein du Laboratoire de Technologie des Produits Végétaux. Je remercie sincèrement Monsieur Guy Jacquemin et Mademoiselle Rose-Marie Gomez qui m'ont fourni de précieuses informations techniques. J'offre aussi à Monsieur Guy Jacquemin toute ma reconnaissance pour avoir bien voulu réaliser de nombreux relevés expérimentaux en pleine nuit. J'aimerais aussi remercier Messieurs Michel Souty et Yves Chambroy qui ont bien voulu me recevoir dans leur laboratoire et mettre à ma disposition tout le matériel dont j'avais besoin.

Je n'oublie pas Madame Brigitte Delécolle, toujours souriante, pour son aide précieuse dans le domaine de la microscopie électronique.

Je ne saurais jamais remercier suffisamment mes parents qui m'ont encouragée et permis de suivre mes études. J'aimerais aussi saluer tous mes amis : Alain et toute sa famille, Marcello, Farid, Federrico, Joseph, Djamila, Régine et tous les autres.

Je remercie du fond du coeur Monsieur Alain Faure et sa femme Hélène pour l'amitié et la générosité qu'ils m'ont offert pendant toute la durée de mon stage ; qu'ils reçoivent toute mon estime.

PREAMBULE

Nous insistons sur la confidentialité des résultats d'une part vis à vis de l'entreprise fournissant les films d'emballages étudiés et d'autre part vis à vis de Monsieur Pierre Renault, Chargé de Recherche à l'I.N.R.A. d'Avignon, qui publiera à l'avenir deux articles sur les travaux présentés dans ce dossier.

RESUME

La très courte durée de vie des fruits et légumes frais, après récolte, pose de nombreux problèmes au niveau des circuits de distribution-commercialisation. Parmi les techniques permettant d'accroître cette durée, la plus récente consiste en l'utilisation de films d'emballage micro-perforés. Cette nouvelle technique permet le maintien des produits frais en atmosphère modifiée. Dans tous les cas, son emploi entraîne un enrichissement de l'atmosphère interne à l'emballage en CO_2 et un appauvrissement de celle-ci en O_2 .

Afin de limiter les travaux préliminaires à la définition d'emballages appropriés, nous avons étudié et amélioré un modèle mathématique dont les bases théoriques existaient déjà. Ce modèle permet de simuler l'évolution des concentrations en oxygène, dioxyde de carbone, azote, argon, vapeur d'eau et éthylène à l'intérieur d'une barquette filmée. Il prend en compte la respiration des produits frais et les processus de diffusion et de convection des gaz, entre l'atmosphère interne à l'emballage et l'air ambiant.

Le modèle montre que la conservation en atmosphère modifiée est très sensible aux variations de la température et aux caractéristiques des films d'emballage. Il a été testé sur des barquettes filmées vides puis sur des barquettes filmées contenant des fraises. Des mesures, portant sur la respiration des fraises et sur les caractéristiques des perforations des films ont été réalisées en parallèle. Le modèle décrit correctement l'expérience si l'on substitue aux sections réelles des perforations des sections équivalentes égales approximativement aux 2/3 des premières. Utilisé pour étudier l'influence de la variabilité des caractéristiques des films (densité et section des micro-perforations), le modèle montre que l'utilisation d'un film donné peut aboutir à des atmosphères très variées. La maîtrise du nombre de perforations par barquette ne semble pas suffisante pour remédier au problème. Il faut simultanément mieux maîtriser la valeur des section des perforations.

MOTS CLES : emballage, atmosphère modifiée, micro-perforation, transfert de gaz, produit frais, fraise, respiration, modèle numérique.

INTRODUCTION	p1
Chapitre 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p4
A. LA COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE MODIFIEE	p4
B. LA RESPIRATION DES FRUITS	p4
1. Description par une fonction ajustée	p4
2. Description par les lois de Michaelis-Menten	p5
<i>a) Cas d'une atmosphère sans CO₂</i>	p5
<i>b) Cas d'une atmosphère enrichie en CO₂</i>	p5
<i>c) Valeurs des constantes K_m et K_i</i>	p6
3. Influence de la température sur la respiration	p6
4. Le quotient respiratoire	p7
C. La description des transferts de gaz	p7
1. Description habituelle par la loi de Fick	p7
2. Utilisation de la théorie cinétique des gaz	p7
D. Les modèles existants	p8
1. Le lieu des transferts	p8
2. Les lois de transfert	p9
3. Les gaz considérés	p9
4. Résolution	p9
Chapitre 2. LE MODELE MATHEMATIQUE	p10
A. BASES PHYSIQUES DU MODELE	p10
1. La respiration des fraises	p10
2. Les gaz pris en compte	p10
3. La distribution spatiale des concentrations gazeuses dans les emballages et dans l'air ambiant	p11
4. Les transferts gazeux dans les micro-perforations des emballages	p11
5. Flux convectifs, diffusifs, équilibre des pressions totales	p12
B. RESOLUTION NUMERIQUE ET CODE INFORMATIQUE	p13
1. Système numérique d'équations à résoudre	p13
2. Programme informatique	p15
3. Tests préliminaires	p15
<i>a) Influence du pas de temps</i>	p15
<i>b) Influence du pas d' espace</i>	p15

C. ETUDE DE SENSIBILITE DU MODELE	p16
1. Influence du nombre de perforations sur les résultats simulés	p16
2. Influence de la température sur les résultats simulés	p16
3. Influence de l'argon et de la vapeur d'eau sur les résultats simulés	p16
4. Influence du Q_R sur les résultats simulés.	p17
Chapitre 3. MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	p18
A. LE MATERIEL VEGETAL	p18
B. LA RESPIRATION DES FRAISES	p18
1. L'objectif de l'expérimentation	p18
2. Utilisation du "gazéotron"	p18
<i>a) Principe de la technique</i>	p18
<i>c) Protocole expérimentale</i>	p19
<i>b) Limites du "gazéotron"</i>	p19
3. Evolution de l'atmosphère interne à des emballages imperméables	p19
<i>a) Principe du matériel utilisé</i>	p19
<i>b) Protocole expérimental</i>	p20
C. LES CARACTERISTIQUES DES FILMS D'EMBALLAGE	p20
1. Objectifs	p20
2. Matériels et techniques utilisées	p20
3. Protocole	p20
D. LA VARIATION DE CONCENTRATION GAZEUSE DANS LES SACHETS	p21
1. Objectif de l'expérimentation	p21
2. Protocoles expérimentaux	p21
Chapitre 4 LES RESULTATS	p22
A. RESULTATS DES EXPERIENCES	p22
1. La respiration des fraises	p22
<i>a) Relation entre l'intensité respiratoire et la concentration en O_2 en l'absence de CO_2</i>	p22
<i>b) Estimation du Q_R</i>	p22
<i>c) Estimation des constantes d'inhibition K_{iO_2} et K_{iCO_2}</i>	p24
2. La variation des concentrations gazeuses	p25
3. Les caractéristiques des films	p26
<i>a) Le nombre de trous par sachet</i>	p26
<i>b) La surface des perforations</i>	p26
<i>c) L'épaisseur du film au niveau des micro-perforations</i>	p26

4. Comparaison entre les résultats du modèle et les cinétiques d'évolution gazeuse dans les barquettes vides	p27
a) <i>Comparaison avec les sections réelles</i>	p27
b) <i>Calage des sections équivalentes</i>	p27
c) <i>Discussion section réelle/section équivalente</i>	p27
5. Adéquation du modèle à la description des cinétiques d'évolution gazeuse dans des barquettes contenant des fruits	p27
B. LES RISQUES COMMERCIAUX DES FILMS	p28
a) <i>Simulation par le calcul de barquettes filmées et distribution statistique de la somme des sections des trous</i>	p28
b) <i>Détermination des barquettes à risque compte tenu des tolérances de la fraise</i>	p29
CONCLUSION	p30
NOMENCLATURE	p
ANNEXES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p

INTRODUCTION

La majorité des fruits a une évolution très rapide durant les dernières phases de la maturation ou après la récolte. Ceci représente un handicap pour une bonne commercialisation, et amène fréquemment à des cueillettes de fruits trop immatures : les fruits évoluent alors d'une manière imparfaite vers la maturité, en particulier au niveau de leurs qualités gustatives. Pour obtenir des fruits de qualités organoleptiques acceptables, il faut qu'ils soient récoltés suffisamment mûrs. Il est alors nécessaire de trouver le moyen de ralentir leur évolution vers la pleine maturité afin de permettre des délais normaux de commercialisation, voire de les prolonger.

L'abaissement rapide de la température des fruits dès la récolte est un moyen efficace de ralentir leur métabolisme. Certains procédés associés au froid, permettent de mieux stabiliser les produits frais. La conservation en atmosphère contrôlée ralentit notablement le métabolisme général des fruits et retarde leur sénescence. Cette atmosphère enrichie en CO₂ et appauvrie en oxygène a les effets suivants :

- elle ralentit le mûrissement et la sénescence du fruit ;
- elle stabilise le développement fongique à un taux très faible, ou le retarde, tant que la température reste relativement basse ;
- elle a un effet bactériostatique et permet de lutter contre certains développements microbiens ;
- elle améliore souvent la couleur et la fermeté du fruit.

L'utilisation d'atmosphères contrôlées consiste à réguler en permanence l'atmosphère environnant les produits frais à conserver. Cette technique, difficile à mettre en oeuvre, est, pour des durées de stockage brèves, onéreuse et elle implique la remise à l'air normal des fruits lors de la commercialisation ; il en résulte des réactivations importantes de tous les phénomènes liés à la sénescence.

L'emballage des produits frais dans des films plastiques perméables permet aussi de réaliser à l'intérieur du sachet une atmosphère différente de celle de l'air. La composition gazeuse atteinte est la résultante conjointe de la respiration des fruits et de la diffusion des différents gaz au travers du film. La respiration conduit à la diminution de la quantité d'O₂ présente et à l'augmentation de la quantité de CO₂ et de vapeur d'eau. L'oxygène de l'air extérieur aura donc tendance à pénétrer dans le sachet, le CO₂ et la vapeur d'eau à en sortir. L'air interne

donc est humide, enrichie en CO_2 et appauvrie en O_2 . L'atmosphère ainsi créée peut être maintenue tout au long du circuit de distribution, jusque chez le consommateur, si certaines contraintes, de température notamment, sont respectées. Ce conditionnement permet aussi de bénéficier des avantages de l'atmosphère contrôlée déjà définis et de limiter la dessiccation des produits. Cette technique est appelée atmosphère modifiée.

Le conditionnement sous film plastique est réalisé depuis de nombreuses années pour différentes catégories de produits : viandes, préparations pâtisseries. Les films utilisés doivent avoir des propriétés barrières à de nombreux constituants (O_2 , CO_2 , vapeur d'eau...) et aux rayons U.V. Mais les fruits et légumes frais ont une différence essentielle par rapport à ces produits. Ils sont vivants et survivent après la récolte : les réactions biochimiques se poursuivent et l'extériorisation de ce métabolisme se traduit par des échanges gazeux avec l'atmosphère. Parmi ces échanges gazeux, la respiration et l'émission d'éthylène jouent un rôle très important. La respiration est caractérisée par une consommation d' O_2 par le végétal et par le dégagement de CO_2 et de vapeur d'eau. L'éthylène intervient dans l'évolution des végétaux ; en particulier il déclenche et stimule la maturation de nombreux fruits climactériques.

Actuellement, l'atmosphère contrôlée n'est encore utilisée industriellement que pour la pomme (Marcellin, 1990) et le kiwi. Quant au conditionnement en atmosphère modifiée, on le trouve sur le marché pour tous les produits dits de quatrième gamme (salades, carottes rapées, pommes découpées, kiwis découpés). Sont aussi commercialisés de cette façon les champignons frais et les cerises fraîches. Or, de nombreux végétaux, et la plupart des fruits et légumes pourraient peut être en bénéficier et retireraient, de ce mode de conservation, une amélioration sensible de leur qualité. Il en découlerait d'une part des possibilités évidentes de récoltes beaucoup plus proches de la maturité et d'autre part une augmentation des délais de commercialisation d'où l'obtention possible de qualités organoleptiques et commerciales bien supérieures. Les fraises, les myrtilles, les groseilles, le cresson, les pommes de terre vendus sur le marché et emballés dans des films perforés ne sont pas conservés en atmosphère modifiée. Les grosses perforations permettent simplement de maintenir une atmosphère humide autour du produit afin de limiter sa déshydratation.

Les films utilisés en atmosphère modifiée sont souvent à base de polymère uniformément perméable. Leur perméabilité est sélective. La sortie du CO_2 est privilégiée par rapport à l'entrée de l' O_2 . Certains fruits et légumes frais, compte tenu de leurs exigences en CO_2 et en O_2 , ne pourront pas trouver, grâce à l'utilisation de ces films, une atmosphère propice à leur bonne conservation. L'entreprise Courtault Packaging, voit, à travers ce constat, un énorme marché s'ouvrir : celui de films plastiques micro-perforés qui ne présentent pas l'inconvénient de la sélectivité. Elle a donc fabriqué quelques films prototypes micro-perforés. Nous les avons testés dans le cadre d'un projet relatif à la conservation de la fraise. En effet, les fraises de la Région de Provence-Alpes-Côte-d'Azur (P.A.C.A.) jouissent, sur le marché, d'une renommée certaine sur le plan gustatif. Mais elles ne sont épargnées ni par les attaques fongiques ni par la dégradation rapide d'après récolte. Les professionnels de la production, (notamment le Groupement des producteurs Fraises-Melons de la Région de Carpentras) et de

la distribution (principalement le groupe Monoprix, les Etablissements Casino et l'entreprise Pomelo), sont conscients qu'une amélioration des techniques de commercialisation de ces fruits permettrait de fournir au consommateur des produits de qualité.

Pour atteindre cet objectif, le Conseil Régional P.A.C.A. finance un projet mené à l'Institut National de Recherche Agronomique d'Avignon. Deux laboratoires sont impliqués dans la réalisation de ce projet :

- l'Unité de Technologie des Produits Végétaux ;
- l'Unité de Science du Sol.

L'Unité de Technologie des Produits Végétaux a défini des conditions susceptibles de prolonger la survie des fraises durant leur processus de commercialisation. L'atmosphère favorable de conservation des fraises contiendrait 10% de CO₂ et 10% d'O₂ environ. Suite à ces travaux expérimentaux, il s'avérait judicieux de créer un modèle mathématique permettant de décrire les cinétiques d'évolution de concentration gazeuse à l'intérieur des barquettes filmées. Ce modèle doit répondre à plusieurs objectifs :

- 1. optimiser un plan d'expérience ;
- 2. tester des hypothèses sur les mécanismes de respiration et de transferts gazeux ;
- 3. rechercher facilement les films optimaux.

Monsieur Pierre Renault, travaillant sur les transferts gazeux dans les sols, s'est proposé pour accomplir cette tâche. En 1991, un modèle théorique non validé a été proposé et transcrit en langage informatique. Mon travail a consisté à :

- généraliser le modèle prévu pour trois gaz (N₂, O₂, CO₂) à six gaz (N₂, O₂, CO₂, H₂O, Ar, C₂H₄) ;
- valider le modèle et tester quelques unes de ses hypothèses grâce à l'expérience ;
- étudier les risques de mauvaise conservation dans le cas d'une éventuelle commercialisation des films étudiés.

Le présent rapport est composé de quatre grandes parties.

La première est une synthèse bibliographique des travaux déjà réalisés sur le sujet.

La deuxième présente les bases théoriques du modèle mathématique et une étude de sensibilité du modèle à différents facteurs.

Dans la troisième partie, nous abordons les méthodes et les protocoles expérimentaux mis en place pour tester le modèle. Enfin, dans la quatrième, nous montrons les résultats expérimentaux. Nous discutons alors de l'adéquation du modèle que nous utilisons pour définir les propriétés des films permettant l'établissement d'une atmosphère modifiée adaptée à la conservation des fraises. Nous montrons aussi les risques liés à une utilisation éventuelle des films prototypes qui nous ont été fournis.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

respiration	valeurs expérimentales
production CO ₂	0.79.10 ⁻⁷ mole.s ⁻¹ .Kg ⁻¹
Consommation O ₂	0.68.10 ⁻⁷ mole.s ⁻¹ .Kg ⁻¹

(Couture,1988; Toupin et Doyon, 1988)

Tableau 1 : Quelques connaissances sur la respiration des fraises.

A. La composition de l'atmosphère modifiée

L'atmosphère favorable à la conservation des fraises serait de 10% à 13,5% de CO₂ et 7 à 9% d'O₂ d'après Couture (1988). Souty *et al.* (1992) donnent des ordres de grandeur tout à fait similaires. La tolérance maximale de la fraise pour le CO₂ serait de 15% d'après Kader *et al.* (1989). Harris et Harvey (1973) ont montré l'effet bénéfique de fortes teneurs en CO₂ (jusqu'à 30%) sur la diminution de l'altération des fruits conservés trois à cinq jours mais dans ce cas, les fraises prennent souvent une saveur désagréable et dégagent des odeurs déplaisantes. Souty *et al.* (1992) montrent que jusqu'à 20% de CO₂, il y a peu de modifications biochimiques et aromatiques. La tolérance minimale pour l'oxygène est de 2% (Kader *et al.*, 1989). En dessous, la fraise fermente car elle ne peut plus respirer normalement (Souty *et al.*, 1992).

La composition de l'atmosphère à l'intérieur des barquettes est la résultante :

- de la respiration des fruits (consommation d'O₂ et production de CO₂) ;
- de l'évaporation de l'eau qu'ils contiennent ;
- de la production d'éthylène par les fruits climactériques (ce n'est pas le cas de la fraise) ;
- des transferts de gaz au travers du film.

B. La respiration des fruits

Décrire la respiration consiste à décrire, d'une part la consommation molaire en O₂ et, d'autre part, la production molaire en CO₂. Le processus de respiration peut être représenté par la réaction chimique correspondant à une oxydation complète d'un composé glucidique de type hexose (Ryall et Pentzer, 1979, 1982 d'après Lee *et al.*, 1991). Il s'écrit :



Beaucoup d'auteurs constatent expérimentalement que la production de dioxyde de carbone des produits frais dépend de la concentration en O₂ à leur périphérie (Jurin et Karel, 1963 ; Henig, 1972 ; Veeraju et Karel, 1966 ; Beaudry *et al.*, 1992 ; Lee *et al.*, 1991). Actuellement, la respiration des fraises est mal connue car c'est un phénomène très complexe et qui a été peu étudié. Elle est gouvernée par la diffusion de l'O₂ et du CO₂ à travers les tissus des fruits, mais aussi par des réactions enzymatiques. Les seules valeurs expérimentales disponibles, concernant la fraise, sont présentées dans le tableau 1.

1. Description par une fonction ajustée

En 1988, Yang et Chinnan décrivent la respiration de la tomate par une fonction à 9 paramètres : à partir d'une courbe expérimentale représentant l'évolution de la concentration en O₂ dans une barquette close contenant des fruits frais, un programme informatique de calage permet de formuler mathématiquement cette évolution. La dérivée de cette fonction

donne la consommation en oxygène par unité de temps, à une constante près, lors de la respiration. De la même façon, Cameron décrit la respiration de la tomate grâce à une fonction exponentielle (Cameron *et al.*, 1989 ; Cameron, 1990). Ce sont des approches empiriques.

2. Description par les lois de Michaelis-Menten

L'équation de Michaelis-Menten est souvent employée pour décrire la respiration des produits frais. Cette équation peut aussi être appliquée à la respiration des micro-organismes. Elle est fréquemment utilisée pour connaître la fermentation industrielle aérobie (Arnold et Steel, 1958 ; Stanbury et Whitaker, 1984).

a) Cas d'une atmosphère sans CO₂

En l'absence de CO₂, la consommation en O₂ et la production en CO₂ des produits frais s'écrivent respectivement (Cornish-Browden, 1979, Lee *et al.*, 1991) :

$$R_{O_2} = \frac{R_{\max O_2} [O_2]}{K_{mO_2} + [O_2]}$$

$$P_{CO_2} = \frac{P_{\max CO_2} [O_2]}{K_{mCO_2} + [O_2]}$$

avec :

- R_{O₂} : consommation molaire en O₂ des fraises (mol.kg⁻¹.s⁻¹) ;
- P_{CO₂} : production molaire en CO₂ (mol.kg⁻¹.s⁻¹) ;
- R_{maxO₂} : consommation maximale en O₂ des fraises en condition d'oxygène non limitante (mol.kg⁻¹.s⁻¹) ;
- P_{maxCO₂} : consommation maximale en CO₂ des fraises en condition d'oxygène non limitante (mol.kg⁻¹.s⁻¹) ;
- [O₂] : concentration en O₂ dans les emballages (mol.m⁻³air) ;
- K_{mO₂} : constante de Michaelis-Menten pour l'O₂ (mol.m⁻³) ;
- K_{mCO₂} : constante de Michaelis-Menten pour le CO₂ (mol.m⁻³).

b) Cas d'une atmosphère enrichie en CO₂

En présence de CO₂, la respiration des produits frais est modifiée. Il semble qu'elle puisse être décrite en introduisant une inhibition du CO₂ sur la consommation en O₂ et sur la production en CO₂. Il s'agit d'une inhibition non compétitive (Cornish-Bowden, 1979). Lee *et al.* (1991) formulent mathématiquement cette inhibition en modifiant l'équation de Michaelis-Menten :

$$R_{O_2} = R_{\max O_2} \frac{[O_2]}{K_{mO_2} + (1 + [CO_2]/K_{iO_2}) \cdot [O_2]}$$

Source	produit frais	K_{mO_2}	K_{iO_2}	K_{mCO_2}	K_{iCO_2}
Jurin et Karel (1963)	pomme	3,55%	27,98%	--	--
Lee <i>et al.</i> (1991)	brocoli	1,4%	114,7%	1%	42,3%

Tableau 2 : valeurs des constantes K_m et K_i d'après Lee *et al.* (1991)

$$P_{CO_2} = P_{maxCO_2} \frac{[O_2]}{K_{mCO_2} + (1 + [CO_2]/K_{iCO_2}) \cdot [O_2]}$$

avec :

- $[CO_2]$: concentration en CO_2 (mole.m⁻³);
- K_{iO_2} : constante d'inhibition du CO_2 sur la consommation en O_2 (mol.m⁻³);
- K_{iCO_2} : constante d'inhibition du CO_2 sur la production en CO_2 (mol.m⁻³).

A forte concentration en CO_2 (>15%), cette équation n'est plus valable (Lee *et al.*, 1991). En effet, le risque de respiration anaérobie est important (Kader, 1987).

c) Valeurs des constantes K_m et K_i :

Les constantes K_m et K_i sont les deux paramètres de l'équation de Michaelis-Menten. K_m est la concentration d'oxygène pour laquelle la vitesse de consommation d' O_2 est la moitié de la vitesse maximale. Quelques valeurs ont été calculées par Lee *et al.* (1991) à partir des données de Jurin et Karel (1963) et à partir de leurs propres données. Elles sont résumées dans le tableau 2. Les écarts entre la pomme et le brocoli rendent inutilisables ces valeurs. Il sera nécessaire de les estimer expérimentalement pour la fraise.

3. Influence de la température sur la respiration.

Sans un bon contrôle de la température des produits frais à conserver, l'atmosphère interne à l'emballage peut devenir rapidement anaérobie car une faible augmentation de la température des fruits entraîne un fort accroissement de la consommation d' O_2 . Cela induit une pourriture des produits à conserver (Kader *et al.*, 1989). Récemment, Beaudry *et al.* (1992) ont utilisé la loi d'Arrhenius pour modéliser la variation expérimentale de la respiration des myrtilles en fonction de la température. La formule d'Arrhenius s'écrit :

$$P_{CO_2}(T) = P_{CO_2}(T_0) \exp \left(\frac{\ln(Q_{10})(T-T_0)}{10} \right)$$

$$R_{O_2}(T) = R_{O_2}(T_0) \exp \left(\frac{\ln(Q_{10})(T-T_0)}{10} \right)$$

avec :

- T : température pour laquelle P_{CO_2} et R_{O_2} sont inconnus (°K);
- T_0 : température pour laquelle P_{CO_2} et R_{O_2} sont connus (°K);
- Q_{10} : coefficient multiplicatif de la respiration pour une augmentation de 10°C de la température.

Les Q_{10} sont classiquement compris entre 2 et 3 (Chambroy *et al.*, 1990).

4. Le quotient respiratoire

On note Q_R (quotient respiratoire), le rapport entre la production molaire de dioxyde de carbone et la consommation molaire d'oxygène :

$$Q_R = P_{CO_2} / R_{O_2}$$

Il est compris entre 0.7 et 1.3 selon les produits (Ulrich, 1952 ; Kader *et al.*, 1989 ; Forcier *et al.*, 1987 d'après Zagory et Kader, 1988). Pour la myrtille, il est de 1.3 (Beaudry, 1992) ; pour la fraise, Chambroy (1992) le donne proche de 1. Certains auteurs, ne connaissant pas très bien les phénomènes de respiration, considèrent ce rapport constant pendant toute la durée de conservation des produits frais (Jurin et Karel, 1963 ; Tolle, 1962, 1971 ; Veeraju et Karel, 1966).

C. La description des transferts de gaz

1. Description habituelle par la loi de Fick

La loi de Fick est une loi empirique née d'études sur les transferts de solutés (Jaynes et Rogowski, 1983). Dans celle-ci, la quantité de gaz passant à travers un élément de surface d'un milieu donné est supposée proportionnelle au gradient de concentration du gaz i selon l'axe Ox perpendiculaire à la surface considérée. Elle s'exprime par la formule :

$$\Phi_i = - D_0 \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

Φ_i représente le flux du gaz i selon un axe Ox , C_i sa concentration et D_0 le coefficient de diffusion du gaz i dans le milieu considéré (milieu poreux, milieu gazeux, milieu liquide, film, plastique).

2. Utilisation de la théorie cinétique des gaz

En l'absence de gradient de pression globale, de gradient de température, de forces extérieures importantes (champ électrique par exemple), les relations entre gradient de concentration et flux en milieux gazeux peuvent être décrites par les équations de Stephan-Maxwell (Jaynes et Rogowski, 1983). Si nous considérons trois gaz i , j et k , le système d'équations s'écrit :

$$\frac{P}{RT} \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{\Phi_i Y_j - \Phi_j Y_i}{D_{ij}} + \frac{\Phi_i Y_k - \Phi_k Y_i}{D_{ik}}$$

$$\frac{P}{RT} \cdot \frac{\partial Y_j}{\partial x} = \frac{\Phi_j Y_i - \Phi_i Y_j}{D_{ij}} + \frac{\Phi_j Y_k - \Phi_k Y_j}{D_{jk}}$$

type de film	perméabilité O ₂ (*)	perméabilité CO ₂ (*)	rapport O ₂ /CO ₂
polypropylène	1300-6400	7700-21000	3.3-5.9
polycarbonate	13950-14725	23250-26350	1.7-1.8
Polyéthylène	3900-13000	7700-21000	2.0-5.9
acétate de cellulose	1814-2325	13330-15500	6.7-7.3
Cellulose	2.325	13.640	5.9

(tiré de Kader *et al.*,1989)

(*) en ml.mil/m²/jour/atm
ou en m²/s grâce au facteur multiplicatif 2,9398.10⁻¹⁶

Tableau 3 : les caractéristiques de quelques films d'emballage utilisés.

$$\frac{P}{RT} \cdot \frac{\partial Y_k}{\partial x} = \frac{\Phi_k Y_i - \Phi_i Y_k}{D_{ik}} + \frac{\Phi_k Y_j - \Phi_j Y_k}{D_{jk}}$$

avec :

- P : pression totale de gaz (Pa) ;
- R : constante des gaz parfaits ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- T : température absolue ($^{\circ}\text{K}$) ;
- Y_i : fraction gazeuse d'oxygène ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- Y_j : fraction gazeuse de gaz carbonique ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- Y_k : fraction gazeuse d'azote ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- Φ_i : flux d'oxygène ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- Φ_j : flux de gaz carbonique ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- Φ_k : flux d'azote ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- D_{ij} : coefficient de diffusion binaire entre l'oxygène et le gaz carbonique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- D_{ik} : coefficient de diffusion binaire entre l'oxygène et l'azote ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- D_{jk} : coefficient de diffusion binaire entre le gaz carbonique et l'azote ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

D. Les modèles existants

1. Le lieu des transferts

Il existe trois types de films d'emballage : les films perméables non perforés, les films non perméables perforés et les films perméables perforés.

Les films perméables non perforés sont à base de polymères ou de silicone. Ils sont utilisés pour conserver des produits qui ne supportent pas de teneurs trop élevées en CO_2 . En effet, ces films présentent une perméabilité au CO_2 trois à six fois plus grande que la perméabilité à l' O_2 (Marcellin, 1974 ; Salamme, 1986 ; Kader *et al.*, 1989) (tableau 3). Il est ainsi possible de diminuer fortement la concentration en O_2 sans toutefois augmenter suffisamment celle en CO_2 . Les effets du CO_2 sont alors limités (effets fongistatiques, retard au mûrissement, inhibition de la production d'éthylène et de la sensibilité à l'éthylène).

Certains produits frais comme la fraise supportent des teneurs élevées en CO_2 (Kader, 1989 ; Souty *et al.*, 1992). Pour ces produits, il apparait souhaitable de cumuler les effets bénéfiques d'une baisse d' O_2 et d'un accroissement de CO_2 . Emond *et al.*, (1991) ont montré que les films perforés étaient les seuls susceptibles d'aboutir à l'établissement progressif d'une atmosphère proche de celle préconisée par Couture (1988) pour les fraises. La perméabilité d'une perforation à l' O_2 est en effet proche de la perméabilité d'une perforation au CO_2 (Emond *et al.*, 1991). Nous utilisons, dans le cadre de notre étude, un film de polypropylène perforé.

Les films perméables perforés, utilisés pour certains produits frais, ne sont pas ici étudiés.

Auteur	Gaz considérés	Loi de respiration	type de film	phase transitoire	loi de transfert	Résolution	produit
Emond <i>et al.</i> (1991)	O ₂ , CO ₂	constante constante constante	perméable non perforé non perméable perforé perméable non perforé	oui oui oui	Fick Fick Fick	Numérique Numérique Numérique	Brocoli fraise fraise
Jurin et Karel, (1963)	O ₂ , CO ₂	fonction ajustée	perméable non perforé	non	Fick	Analytique	pommes
Beaudry <i>et al.</i> (1992)	O ₂ , CO ₂	fonction ajustée	perméable non perforé		Fick	Numérique	pommes
Hayakawa <i>et al.</i> (1975)	O ₂ , CO ₂	fonction ajustée	perméable non perforé	oui	Fick	Analytique	tomate
Lee <i>et al.</i> (1991)	O ₂ , CO ₂	Michaelis Menten avec inhibition fonction ajustée	perméable non perforé perméable non perforé	oui oui	Fick Fick	Numérique Numérique	Brocoli tomate
Cameron (1990) Henig <i>et al.</i> (1975)	O ₂ , CO ₂	fonction ajustée	perméable non perforé	oui	Fick	Numérique	tomate
Marcellin, (1974)	O ₂ , CO ₂ , N ₂	constante constante	perméable non perforé perméable perforé	non non	Fick Fick	Analytique Analytique	pomme pomme

Tableau 4 : les principales caractéristiques des modèles existant dans la bibliographie.

2. Les lois de transferts

Au niveau macroscopique, les échanges de gaz, à travers les films à base de polymère et uniformément perméables, sont décrits par la loi de Fick (Geankoplis, 1983 ; Plasse et Raghavan, 1985 ; Cameron, 1989 et 1990 ; Henig *et al.*, Lee *et al.*, 1991, Hayakawa *et al.*, 1975). La même loi a permis de simuler les échanges gazeux au travers des perforations (Geankoplis, 1983 ; Emond *et al.*, 1991). La loi de Stephan-Maxwell (Jaynes et Rogowski, 1983) n'a jamais été utilisée pour décrire les transferts gazeux à travers des films d'emballage perméables perforés. Elles ne l'ont été parfois que pour calculer les concentrations d'équilibre (Jurin et Karel, 1963 ; Marcellin, 1974). Plus récemment, la description de la phase d'installation des concentrations d'équilibre était aussi proposée (Hening et Gilbert, 1975 ; Emond *et al.*, 1991 ; Hayakawa *et al.*, 1975).

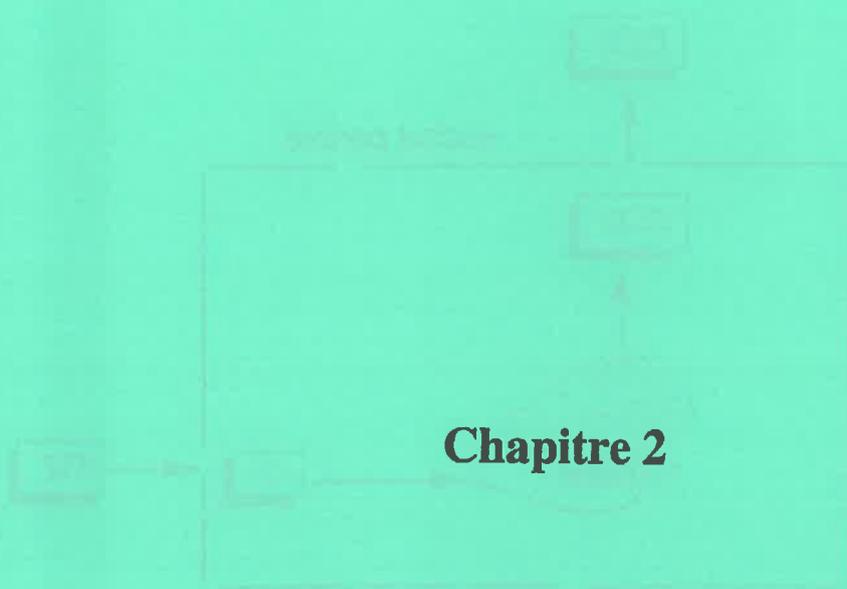
3. Les gaz considérés

Le nombre et la nature des gaz pris en compte pour modéliser les transferts sont variables selon les auteurs. La plupart d'entre eux modélisent uniquement l'évolution des concentrations d'O₂ et de CO₂ (Emond *et al.*, 1991 ; Hening et Gilbert, 1975 ; Beaudry *et al.*, 1992). Dans certaines situations, Marcellin (1974) tient aussi compte du N₂. Etant donné que les modélisateurs n'utilisent pas les lois de Stephan-Maxwell, l'influence éventuelle des autres gaz (N₂, Ar, H₂O, C₂H₄) sur les transferts d'O₂ et de CO₂, n'a jamais été testée.

4. Résolutions

Plusieurs modèles ont été conçus pour décrire les transferts de gaz au sein de films perméables (tableau 4). Les modèles se différencient essentiellement par les points suivants :

- le nombre de gaz considérés ;
- la description de la respiration (constante, fonction de O₂ et CO₂, type de relation entre la consommation en O₂ et la production en CO₂) ;
- le type de film utilisé ;
- la description éventuelle de la phase transitoire d'installation des concentrations ;
- la méthode de calcul utilisée pour décrire la phase transitoire (analytique ou numérique).



Chapitre 2

LE MODELE MATHEMATIQUE

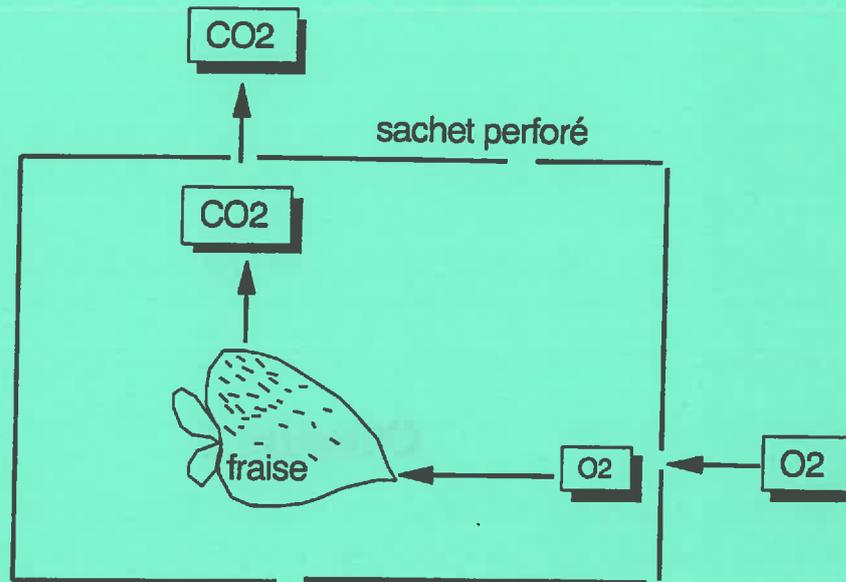


Figure 1 : présentation simplifiée des phénomènes à modéliser.

constituants	Fraction molaire (%)
N ₂	78.084 +/- 0.004
O ₂	20.946 +/- 0.002
CO ₂	0.033 +/- 0.001
Ar	0.934 +/- 0.001

(Weast, 1978)

Tableau 5 : concentrations gazeuses de l'atmosphère en l'absence de vapeur d'eau.

A. BASES PHYSIQUES DU MODELE

La figure 1 présente de façon simplifiée les phénomènes à modéliser. Il s'agit de décrire d'une part la respiration et de l'autre les transferts de gaz existant au niveau des perforations.

1. La respiration.

Nous décrivons la respiration par les équations de Michaelis-Menten avec inhibition non compétitive pour le CO_2 .

Les équations sont :

$$R_{\text{O}_2} = R_{\text{maxO}_2} \frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{mO}_2} + (1 + [\text{CO}_2]/K_{\text{iO}_2}) \cdot [\text{O}_2]}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{maxCO}_2} \frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{mCO}_2} + (1 + [\text{CO}_2]/K_{\text{iCO}_2}) \cdot [\text{O}_2]}$$

On admet que la respiration maximale (représentée par R_{maxO_2} et P_{maxO_2}) dépend de la température absolue T . Dans les gammes de températures courantes, cette dépendance est modélisée par la loi d'Arrhenius (loi du Q_{10}) : cela signifie qu'une élévation de 10°C entraîne une multiplication de la respiration par un coefficient Q_{10} . Classiquement, on le considère comme compris entre 2 et 3. Nous le fixerons à 2,5 pour la fraise comme le conseille Chambroy (1990). Dans l'état actuel des connaissances, nous ne pouvons pas prendre en compte l'influence de la maturité du fruit sur la respiration.

2. Les gaz pris en compte

Le modèle de départ prenait en compte trois gaz : l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone. Il ignorait l'argon et la vapeur d'eau. Cependant, certains fruits produisent de l'éthylène. Il nous est donc paru intéressant de rendre plus général le modèle. Donc sa nouvelle version prend en compte les transferts des six gaz suivants : O_2 , CO_2 , N_2 , C_2H_4 , H_2O , Ar.

Si on fait l'hypothèse que l'air est sec, alors la concentration de chaque gaz à l'intérieur de la barquette (au temps T_0 uniquement) et à l'extérieur de celle-ci (pendant toute la durée de conservation) est celle proposée par la littérature. Le tableau 5 présente les concentrations gazeuses de l'atmosphère en l'absence de vapeur d'eau (Weast, 1978).

En revanche, si on considère que l'air est humide, il faut calculer les nouvelles concentrations de chaque gaz par la formule :

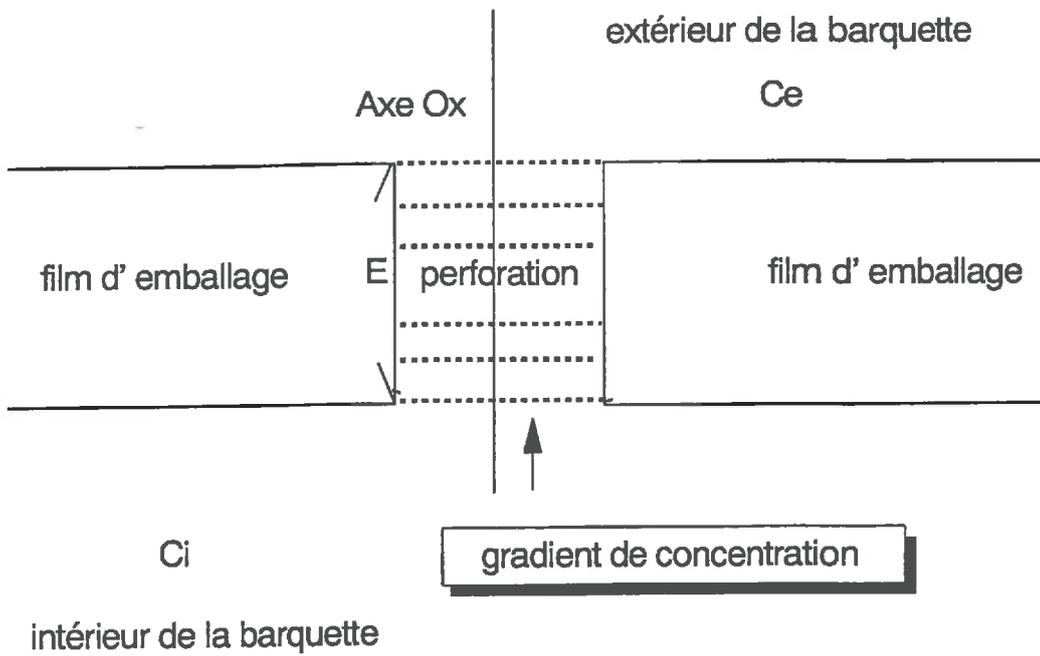


Figure 2 : hypothèse prise sur la distribution spatiale des gaz dans une perforation.

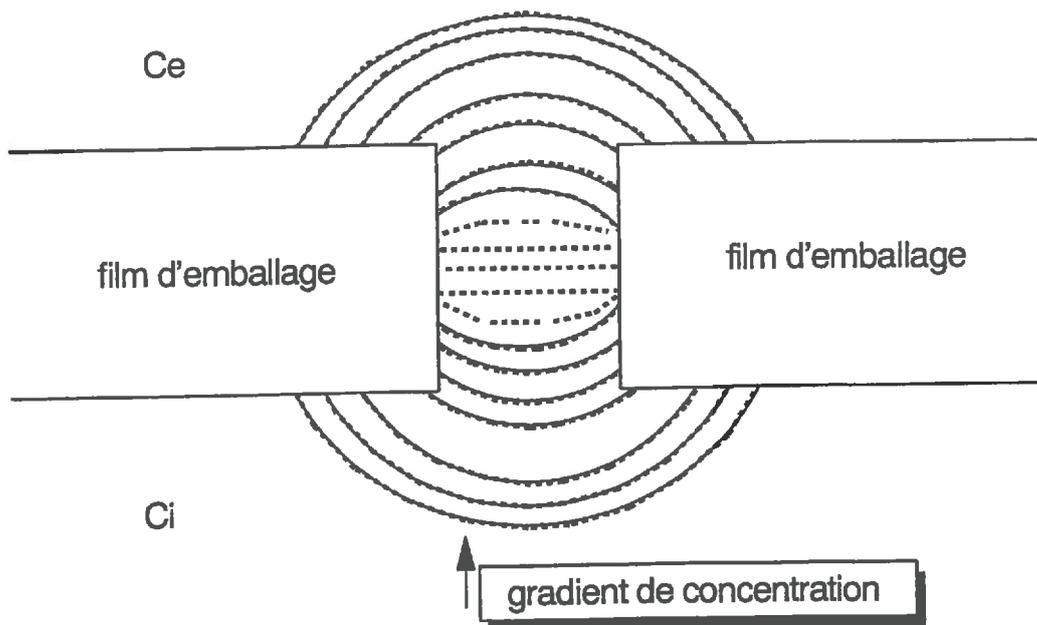


Figure 3 : schéma réaliste concernant la distribution spatiale des gaz dans une perforation.

$$Y_{ih} = Y_{is} \cdot (100 - Y_{H_2O}) / 100$$

avec :

- Y_{ih} fraction molaire du gaz i dans un air humide ;
- Y_{is} fraction molaire du gaz i dans un air sec ;
- Y_{H_2O} fraction molaire de l'eau atmosphérique.

L'un de nos objectifs étant de tester l'influence éventuelle de l'eau sur les transferts, nous maximiserons dans certaines simulations son influence, en considérant que la pression de vapeur d'eau est saturante à l'intérieur du sachet et nulle à l'extérieur.

3. La distribution spatiale des concentrations gazeuses dans les emballages et dans l'air ambiant.

Nous admettons que les gaz sont distribués uniformément en tout point non occupé par les fruits à l'intérieur des sachets de fraises. Nous admettons qu'il en est de même pour la distribution des gaz à l'extérieur des sachets. En revanche, nous considérons qu'il existe un gradient de concentration au sein de chaque perforation. Ces perforations sont assimilées à des cylindres de section S et de longueur E . En utilisant ces hypothèses, nous admettons que les échanges gazeux sont limités uniquement par la résistance des transferts au sein des perforations (figure 2). Or une représentation plus réaliste de la distribution spatiale des concentrations gazeuses au voisinage des micro-perforations montre qu'il faut tenir compte de la résistance de l'air à la périphérie immédiate des perforations (figure 3).

Le modèle considère une seule partie de la résistance au transfert. Les simulations devraient donc tendre à surestimer les transferts gazeux par rapport à la réalité. La prise en compte des transferts dans une perforation et dans l'air à proximité immédiate imposerait d'étudier les transferts dans un système à deux dimensions (voir trois dimensions si le pore n'est pas lisse). Pour résoudre ce problème sans trop le compliquer, on peut imaginer une surface de perforation équivalente et plus petite que la surface réelle mesurée afin de compenser les résistances que l'on a négligées.

4. Les transferts gazeux dans les micro-perforations des emballages.

Les transferts de gaz se font essentiellement au niveau des micro-perforations, ils sont considérés comme nuls en dehors de celles-ci. Cette hypothèse résulte d'une simple comparaison entre la diffusion des gaz au travers du film perméable non perforé et la diffusion des gaz au travers du même film perforé. Le coefficient de diffusion d'un film de polypropylène non perforé d'une surface de 0.1 m^2 est de l'ordre de $1,17 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (tableau 3 et annexe 1). Le coefficient de diffusion d'un film imperméable de même surface (0.1 m^2), ayant une perforation de $80 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre et $40 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur est du même ordre de grandeur. Ce résultat découle de l'application de la loi Fick et non de celle de Stephan-Maxwell.

Dans le cas particulier de notre étude, nous utilisons des films dont le nombre de perforations est compris entre 7 et 65. De fait, nous négligerons les flux en dehors de celles-ci. Des estimations des coefficients de diffusion en dehors des trous à partir de données expérimentales, devrons, à l'avenir, être obtenues pour confirmer ou infirmer l'estimation de la perméabilité propre du film.

La théorie cinétique des gaz nous apprend que dans ces micro-perforations, les transferts de gaz sont régis par les lois de Stephan-Maxwell. Ces lois expriment les relations qui existent entre les gradients de fraction gazeuse et les flux des différents gaz présents. Les flux peuvent être d'origine diffusive et convective. Dans le cas du transfert simultané de n gaz, ces lois prennent la forme suivante :

$$\frac{P}{RT} \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \sum_{j \neq i} \frac{\Phi_i Y_j - \Phi_j Y_i}{D_{ij}}$$

Nous admettons enfin que les flux de chaque gaz sont constants d'un bout à l'autre de chaque micro-perforation.

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial x} = 0$$

Les lois de Stephan-Maxwell supposent que les transferts gazeux sont régis en partie par les interactions entre gaz. Les coefficients de diffusion binaires D_{ij} doivent donc être calculés pour chaque gaz considéré dans le modèle. Ils dépendent de la nature des gaz i et j , de la pression et de la température. Ils sont inversement proportionnels à la pression totale du milieu :

$$D_{ij} = D_{ij}^* / P$$

D_{ij}^* est un coefficient indépendant de la pression P . Il ne dépend que des gaz i et j et de la température absolue. Les formules utilisées pour calculer les D_{ij}^* sont présentées dans l'annexe 2 (Marrero et Mason, 1972).

5. Flux convectifs, flux diffusifs et équilibre des pressions totales

Aux équations précédentes s'ajoute une équation décrivant le flux global. Lorsqu'il n'y a pas de variation de volume du sachet et lorsqu'on ignore la vapeur d'eau, nous avons la relation :

$$((\sum \Phi_i) \cdot n_p \cdot S) = (P_{CO_2} - R_{O_2}) \cdot M_f = R_{O_2} \cdot (Q_R - 1) \cdot M_f$$

avec :

- n_p : nombre total de micro-perforations de l'emballage ;
- M_f : masse de produit frais emballé (kg) ;
- S : surface d'une perforation (m^2).

Si le quotient respiratoire Q_R est égal à 1, nous avons la relation :

$$\Phi_i + \Phi_j + \Phi_k = 0$$

Si l'on tient compte de la vapeur d'eau, nous avons alors la relation :

$$((\sum \Phi_i) \cdot n_p \cdot S) = R_{O_2} \cdot (Q_R - 1) \cdot M_f + \Phi_{H_2O} \cdot n_p \cdot S$$

Les équations de Michaelis-Menten tiennent compte à la fois des transferts convectifs et des transferts diffusifs.

B. RESOLUTION NUMERIQUE ET CODE INFORMATIQUE

1. Système numérique d'équations à résoudre

a) L'évolution des concentrations gazeuses dans les sachets.

L'évolution des fractions molaires à l'intérieur d'un sachet perméable est la résultante des entrées, sorties, production et consommation du gaz i . Il s'agit d'une part de modéliser les transferts de gaz et d'autre part de modéliser la respiration. L'équation générale peut s'écrire :

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \Phi_i \cdot n_p \cdot S \cdot \frac{P}{V_m \cdot R \cdot T} \quad +/- \quad R_i \cdot M_f \cdot \frac{P}{V_m \cdot R \cdot T}$$

avec :

- V_m : le volume mort, c'est à dire le volume interne à la barquette non occupé par les fraises (m^3) ;
- R_i : respiration en gaz i (production du CO_2 , consommation d' O_2 , évaporation d'eau) ($mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$).

b) La méthode de calcul

Si à une date t , on connaît l'état du système (fractions molaires internes, température, pression atmosphérique ...), il est possible de calculer les transferts de gaz et la respiration à cette date t selon l'équation venant d'être énoncée. Nous ne pouvons pas calculer la solution exacte de l'équation à toute date ultérieure. Nous devons supposer qu'entre t et $t+\Delta t$ les valeurs des transferts et de la respiration sont constantes si Δt est un petit intervalle de temps. Nous calculons alors la composition molaire dans le sachet à la date $t+\Delta t$ en fonction des flux gazeux et de la respiration à la date t . Il s'agit d'un schéma explicite de calcul numérique de l'évolution de la composition gazeuse dans les barquettes filmées.

c) Le calcul des flux au travers des perforations

Les équations décrivant les relations entre flux et gradients de composition sont les équations de Stephan-Maxwell :

$$\frac{P}{RT} \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \sum_{j \neq i} \frac{\Phi_i Y_j - \Phi_j Y_i}{D_{ij}}$$

D'autres équations sont nécessaires pour que les flux dans les micro-perforations soient calculables. Il s'agit de l'équation décrivant la somme des concentrations en tout point :

$$\sum Y_i = 1$$

On admet par ailleurs que les transferts se font instantanément en régime permanent : il n'y a pas de variation de film d'un bout à l'autre d'une micro-perforation :

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial x} = 0$$

Enfin, on admet qu'il n'y a pas de variation de volume des sachets et pas de variation de pression à l'intérieur de ceux-ci. En absence d'eau, nous avons l'équation relative à la somme des flux :

$$\sum \Phi_i = ((P_{CO_2} - R_{O_2}) \cdot P_f) / (np \cdot S)$$

Pour l'extrémité extérieure de chaque micro-perforation, nous avons les concentrations atmosphériques. Pour l'extrémité intérieure, nous avons les concentrations initiales ou calculées.

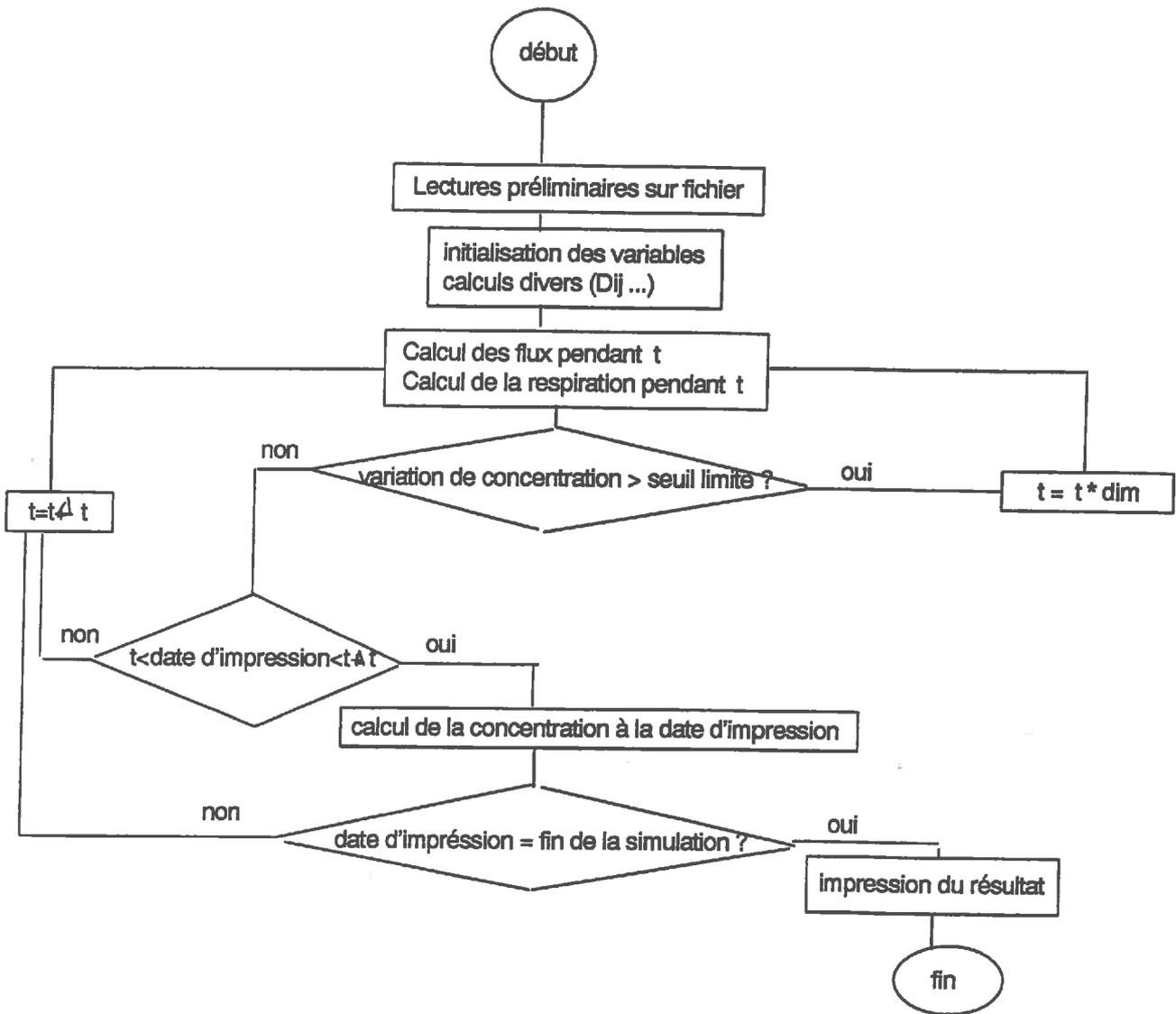


Figure 4 : organigramme du modèle mathématique.

Comme précédemment, nous ne pouvons pas calculer les concentrations en tout point de la micro-perforation. Nous les calculerons sur un ensemble discret de points. Chaque point se caractérise par une composition gazeuse. Entre deux points, nous admettons une variation linéaire des compositions (∂x est remplacé par Δx).

Toutes ces hypothèses permettent de poser un système d'équations. L'outil informatique permet la résolution de ce système grâce à l'écriture d'un code numérique en Fortran. Il fournit à l'utilisateur les cinétiques d'évolution des concentrations gazeuses internes aux emballages en quelques minutes de calcul (temps machine) seulement !

2. Programme informatique

Un organigramme (figure 4) décrit les grandes lignes du programme informatique. Dans certaines situations, ce programme a été couplé à un programme d'ajustement non linéaire pré-existant (HAUS59). Le couplage a permis d'estimer certains paramètres du modèle par comparaison entre les données expérimentales et les simulations numériques.

3. Tests préliminaires

- généralités sur les tests à réaliser

Le calcul numérique impose de faire des tests préliminaires sur la validité des pas d'espaces Δx et des pas de temps Δt . Pour des pas d'espace et/ou des pas de temps trop grands, il est possible que nous ayons une solution fautive et dépendante des pas choisis. Pour des valeurs très petites, des erreurs d'arrondis liées à la multiplication des calculs peuvent éventuellement se produire. On peut s'attendre à avoir une bonne solution au problème physique.

- influence du pas de temps

Le tableau 6 présente l'influence des pas de temps sur les résultats simulés des fractions molaires à l'intérieur de la barquette de fraises. Les résultats sont stables dès que le pas de temps initial est inférieur à 300 secondes. Cela signifie que toutes les 300 secondes, le modèle doit calculer les concentrations à l'intérieur de la barquette.

- influence du pas d'espace

L'influence du pas d'espace sur les résultats simulés est présentée sur le tableau 7. La conclusion peut surprendre mais quels que soient le nombre de subdivisions de la perforation, les résultats ne changent pas.

pas de temps(s)			fraction molaire interne		
initial	minimal	maximal	N ₂	O ₂	CO ₂
60	30	120	0.7914	0.1566	0.0521
300	150	600	0.7914	0.1565	0.0521
1500	750	3000	0.7914	0.1564	0.0522
2000	1000	4000	0.7803	0.1559	0.0526
équilibre théorique			0.7780	0.1058	0.1162

Tableau 6 : influence du pas de temps sur les résultats simulés 9 heures après la fermeture du sachet.

nbr subdivision	N ₂	O ₂	CO ₂
3	0.7967	0.1609	0.0424
5	0.7967	0.1609	0.0424
6	0.7967	0.1609	0.0424
19	0.7967	0.1609	0.0424
équilibre	0.7892	0.1263	0.0885

Tableau 7 : influence du pas d'espace sur les résultats simulés des fractions molaires internes 9 heures après la fermeture du sachet.

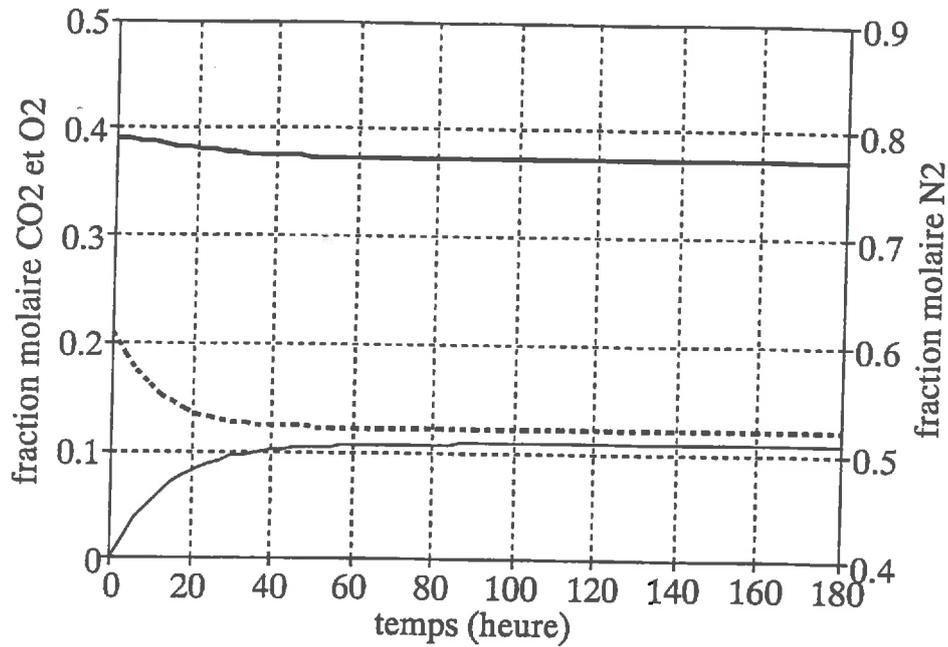


Figure 5 : évolution simulée des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet rempli de fraises, placé à 10°C et ayant 20 trous.

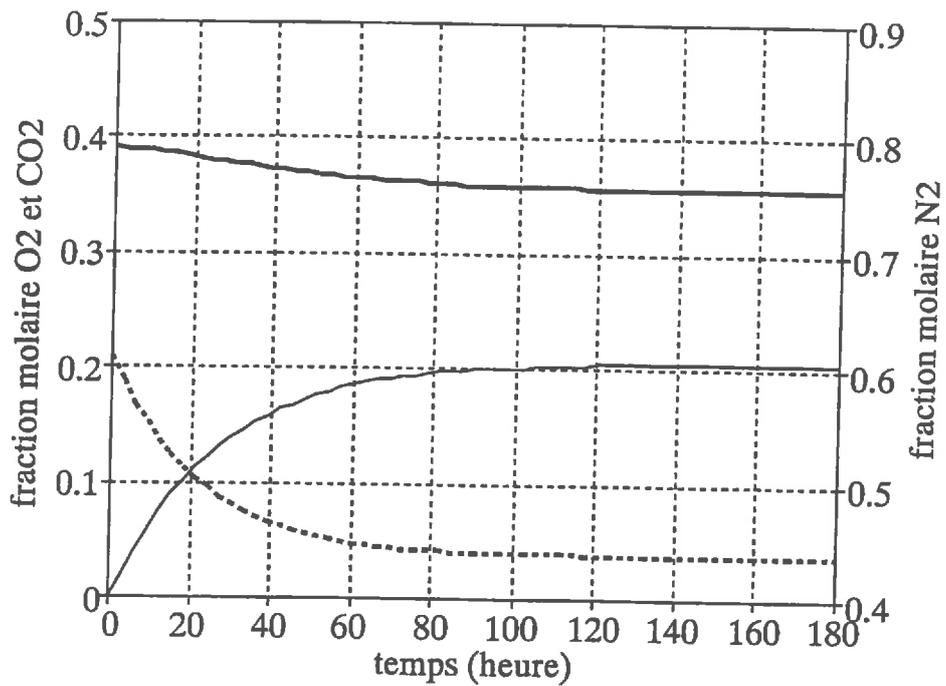


Figure 6 : évolution simulée des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet rempli de fraises, placé à 10°C et ayant 10 trous.

C. ETUDE DE SENSIBILITE DU MODELE

1. Influence du nombre de perforations sur les résultats simulés

Nous présentons, en figures 5 et 6, deux résultats simulés. Dans les deux cas, les fruits sont conservés à 10°C, seul le nombre de perforations varie. A travers ces deux figures, on met en évidence les risques commerciaux qui peuvent exister si le nombre de perforations n'est pas bien maîtrisé.

2. Influence de la température sur les résultats simulés.

Les figures 7 et 8 représentent les résultats simulés obtenus avec des sachets de polypropylène perforé (10 trous) conservés respectivement à 5°C et à 15°C. La comparaison de ces deux figures met en évidence l'importance primordiale d'une conservation à température constante. A 5°C, le film permet de créer une atmosphère interne à la barquette optimale. En revanche, à 15°C, il n'est plus suffisamment perméable compte tenu de l'augmentation importante de la respiration.

Les films perméables non perforés présentent des variations de leurs propriétés de transfert avec la température souvent beaucoup plus importantes que celles des films perforés. En particulier, Marcellin (1974) montre que les perméabilités de films de polyéthylène non perforés pour les gaz O₂, CO₂ et N₂ doublent approximativement pour une augmentation de 10°C de température. Les variations de la température présentent moins d'inconvénients avec ces films. Pour d'autres, perméables non perforés (tissus d'élastomère de silicone), la variation des perméabilités est beaucoup plus faible (Marcellin, 1974).

3. Influence de l'argon et de la vapeur d'eau sur les résultats.

La prise en compte de 5 gaz peut influencer la simulation des transferts d'O₂ et de CO₂, de part les interactions entre gaz. Cependant, le temps de calcul nécessaire au modèle est d'autant plus important que le nombre de gaz pris en compte est élevé. Il nous est donc paru intéressant de chiffrer cette influence éventuelle. Le tableau 8 présente les résultats simulés des concentrations à l'équilibre, dans un sachet où 0.5 kg de fraises respirent. Pour obtenir ce tableau, on fait tourner le modèle avec 3, 4, puis 5 gaz. Les résultats montrent que quel que soit le nombre de gaz pris en compte, les fractions molaires en O₂ et en CO₂ sont similaires à l'équilibre.

Par ailleurs, nous savons que les concentrations en oxygène indiquées par le chromatographe sont en réalité la somme de l'oxygène et de l'argon. La concentration en argon variant peu dans le sachet, il suffit de retrancher la valeur de la concentration atmosphérique en argon à la concentration d'oxygène mesurée en chromatographie pour obtenir la concentration réelle en oxygène.

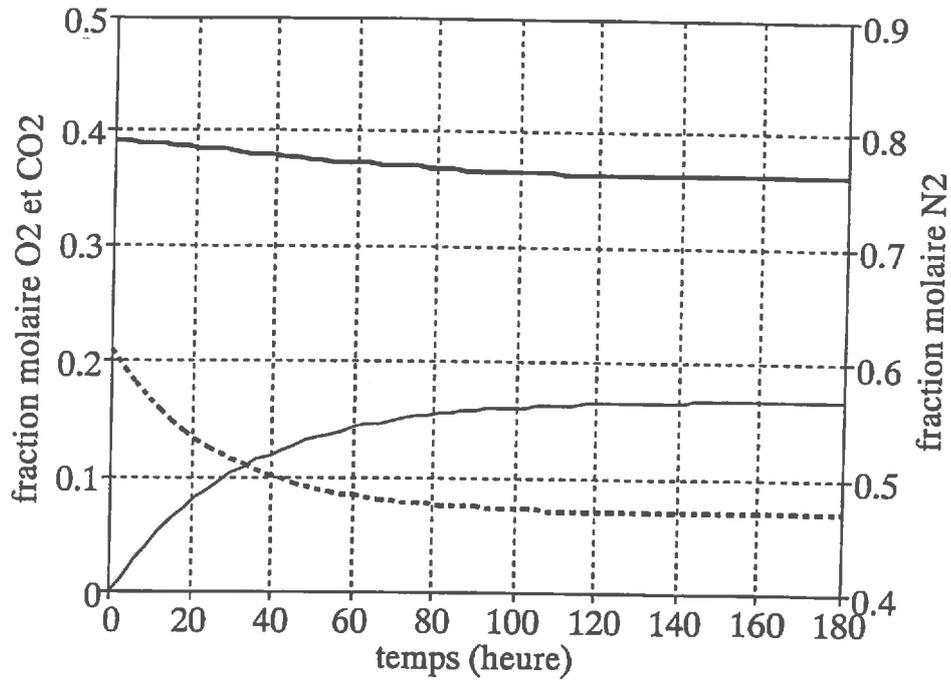


Figure 7 : évolution simulée des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet rempli de fraises, ayant 10 trous et placé à 5°C.

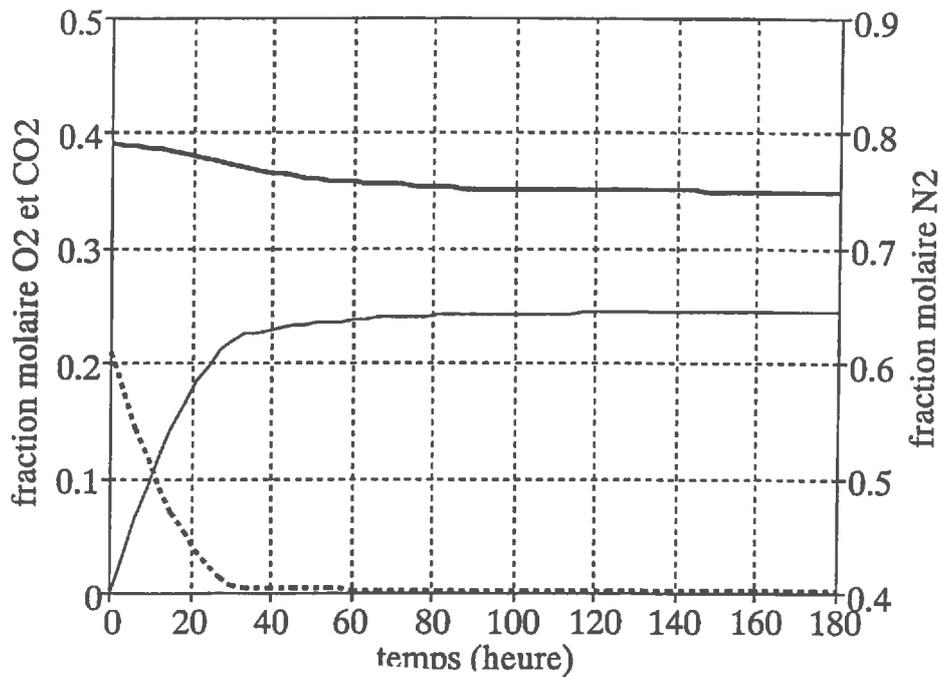


Figure 8 : évolution simulée des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet rempli de fraises, ayant 10 trous et placé à 15°C.

	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	Ar
3 gaz	0.7583	0.0515	0.190	-	-
4 gaz	0.7492	0.0505	0.188	0.0123	-
5 gaz	0.7404	0.0504	0.1882	0.0123	0.0088

Tableau 8 : influence de l'argon et de la vapeur d'eau sur les résultats simulés.

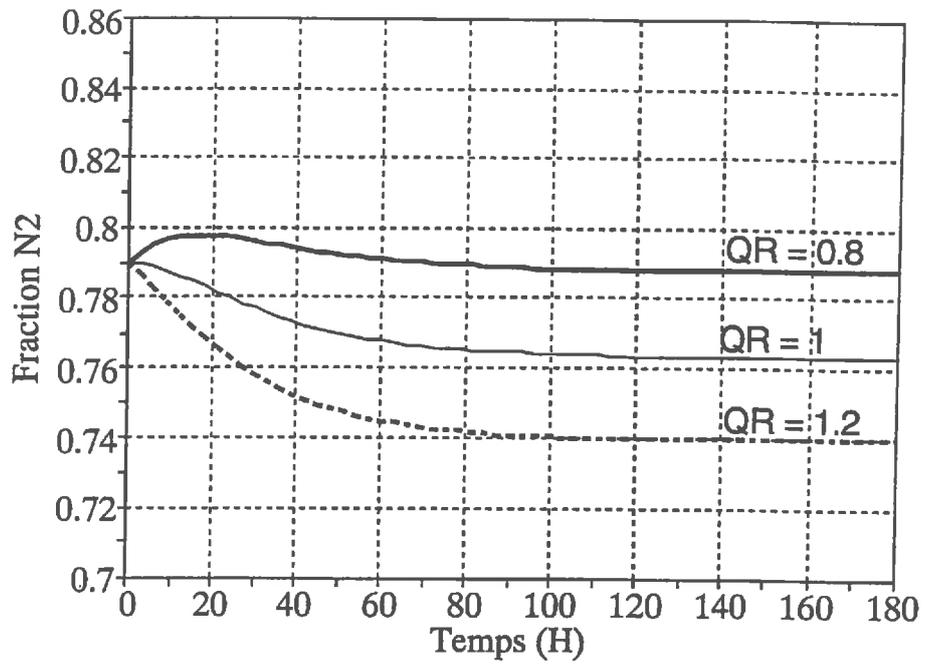


Figure 9 : influence de la valeur du Q_R sur les fractions molaires d'azote simulées.

4. Influence du Q_R sur les résultats simulés.

La figure 9 présente les concentrations en N_2 simulées dans le cas où nous fixons la valeur du Q_R comme étant supérieure, égale, ou inférieure à 1. Ces valeurs correspondent respectivement à des productions molaires de CO_2 , supérieures, égales ou inférieures à la consommation d' O_2 .

Si le Q_R est inférieur à 1, cela signifie qu'il y a, au sein du sachet, plus de moles d'oxygène consommées que de moles de CO_2 produites. Un appel d'air se crée de l'extérieur vers l'intérieur de la barquette. Une augmentation de la concentration en N_2 dans la barquette est observée au départ car l'apport d'air extérieur correspond partiellement à un apport d'azote.

Si le Q_R est supérieur à 1, la quantité de gaz produite par les fraises est supérieure à la quantité consommée. Pour maintenir la pression constante dans le sachet, un petit volume de gaz est expulsé au travers des perforations vers l'extérieur de la barquette. Cette expulsion de gaz implique une expulsion d'azote. Elle se traduit par une légère baisse initiale de la concentration en azote dans la barquette.

Si le Q_R est égal à 1, il n'y a pas d'échanges gazeux dus à une production ou une perte nettes de molécules à l'intérieur du sachet.

Dans tous les cas, le fruit ne consomme ni ne dégage aucune molécule d'azote. On observe cependant à l'équilibre une baisse de la concentration en azote à l'intérieur de la barquette. Cela montre l'existence des interactions entre gaz et justifie l'utilisation des lois de Stephan-Maxwell.



Chapitre 3

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

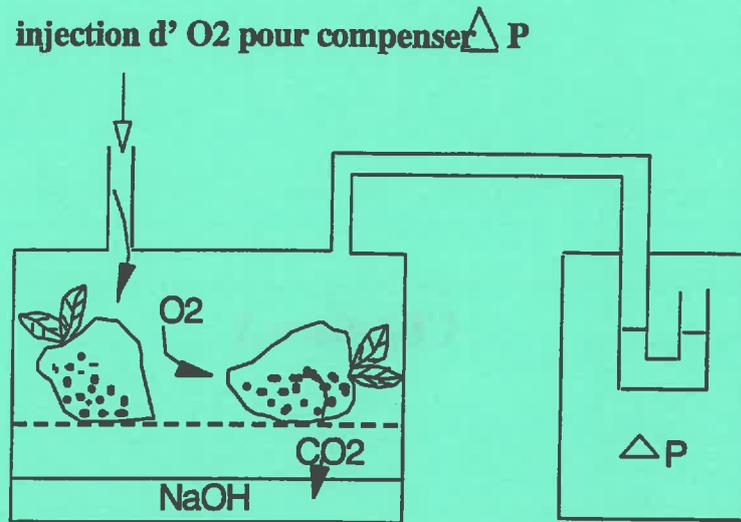


Figure 10 : dispositif expérimental pour mesurer la respiration : le gazéotron.

A. LE MATERIEL VEGETAL

Au printemps 1992, les expérimentations ont été réalisées sur des fraises (*Fragaria*Ananassa*) de variété "Pajaro". C'est actuellement la variété la plus cultivée dans la Région Provence-Alpes-Côte-d'Azur. Les fraises "Pajaro" sont produites dans la région de Carpentras (84). L'analyse des premiers résultats nous a conduit à mener des expériences complémentaires en automne. Les seules fraises alors disponibles sur le marché étaient de variété "Selva". Elles ont été cultivées chez un producteur du plateau du Vaucluse (84). Quelle que soit la variété, les fruits récoltés sont rapidement acheminés, en barquettes de 500 g, au Laboratoire où les différents lots sont constitués de façon aléatoire.

B. LA RESPIRATION DES FRAISES

1. Objectif de l'expérimentation.

L'objectif de l'expérimentation est de mesurer d'une part la consommation d'oxygène et d'autre part la production de dioxyde de carbone d'un lot de fraises à différentes concentrations en O_2 et en CO_2 . Ces mesures doivent nous permettre d'estimer la consommation maximale de O_2 et la production maximale de CO_2 , les constantes de Michaelis-Menten (K_{mco2} et K_{mo2}) et les constantes d'inhibition (K_{iO2} et K_{iCO2}).

2. Utilisation du "gazéotron".

a) Principe de la technique

La technique classiquement utilisée au Laboratoire de Technologie des Produits Végétaux est le "gazéotron". Cette appellation est spécifique au Laboratoire. Le gazéotron permet la mesure de l'oxygène absorbé et celle du gaz carbonique rejeté par des produits frais, placés sous atmosphère plus ou moins riche en oxygène, mais sans dioxyde de carbone. Dans une enceinte fermée, on dépose pendant 24 heures un lot de fraises. Ces fraises respirent, dégagent du dioxyde de carbone et consomment de l'oxygène (figure 10). Pour la durée de l'expérience, on admet que la physiologie des végétaux ne change pas.

L'estimation de la consommation en oxygène consiste à mesurer le volume d'oxygène injecté dans le gazéotron pour compenser la baisse de pression de son atmosphère interne. Pour que ce volume corresponde bien à la consommation en oxygène des fraises, le dioxyde de carbone est fixé par une solution de soude (NaOH). Afin de maintenir le végétal dans une atmosphère de composition gazeuse constante au cours de l'expérimentation, le système injecte un volume d' O_2 correspondant exactement au volume consommé. Un procédé électronique d'enregistrement comptabilise le nombre d'injections d' O_2 . Cette expérimentation est d'autant plus fiable que la pression est bien régulée.

L'estimation de la production de CO_2 consiste à mesurer la quantité de gaz émis par les fraises et piégé par la solution de soude. Son degré d'alcalinité quantifie alors sa teneur en dioxyde de carbone.

L'annexe 3 détaille les réactions mises en jeu lors du dosage.

n°barquette	Température (°C)	[O ₂] (%)	nb répétition
1	10°C	2,5%	1
1		21%	1
2	10°C	5%	1
2		21%	1
3	10°C	10%	1
3		21%	1
4	10°C	15%	1
4		21%	1
5	10°C	21%	1
5	10°C	21%	1

Tableau 9 : protocole mis en place pour mesurer la respiration des fruits à différentes concentrations d'oxygène par la technique du gazéotron.

b) Protocole expérimental

Au départ, nous ne savions pas si, dans le modèle, il était nécessaire de prendre en compte l'effet inhibiteur du CO_2 sur la respiration. Nous avons donc mis en place un protocole expérimental pour connaître la respiration sans pouvoir étudier l'éventuel effet inhibiteur du CO_2 . La connaissance de la respiration consistait à déterminer les $P_{\text{CO}_2\text{max}}$, les $R_{\text{O}_2\text{max}}$, les K_{mCO_2} et les K_{mO_2} .

Des contraintes pratiques nous ont imposé de limiter à 21 heures le temps réel de notre expérimentation.

Chaque barquette est placée d'abord dans un gazéotron dont l'atmosphère interne en O_2 est préalablement fixée (concentrations allant de 21% à 2,5% d'oxygène - tableau 9).

Le lendemain, toutes les barquettes seront placées dans les gazéotrons dont les atmosphères internes en O_2 seront à 21% (concentration de l'air ambiant).

c) Les limites du gazéotron

Le gazéotron permet uniquement de mesurer la respiration des fruits placés dans une atmosphère sans CO_2 . Or le principe même de l'atmosphère modifiée consiste à utiliser une atmosphère enrichie en CO_2 qui d'après la bibliographie inhibe la respiration. Nous devons donc connaître la respiration des produits frais dans de telles conditions.

3. Evolution de l'atmosphère interne à des emballages imperméables.

Afin de mettre en évidence l'effet inhibiteur du CO_2 sur la respiration, on suit l'évolution des fractions molaires de gaz dans des barquettes de fraises étanches aux gaz. La respiration des fraises conduit à faire varier, dans le sachet, la fraction molaire de l' O_2 et de celle du CO_2 . L'étude de cette variation, après estimation du volume interne à la barquette qui n'est pas occupé par les fruits, nous renseigne directement sur la respiration. Ce protocole expérimental a pour objectif de mettre en évidence l'influence du CO_2 sur la respiration. Elle nous permet aussi de tester la validité des résultats expérimentaux obtenus par la technique du gazéotron.

a) Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour doser la composition gazeuse de l'atmosphère interne aux barquettes est le chromatographe en phase gazeuse à catharomètre. La prise de l'échantillon à analyser se réalise à l'aide d'une seringue à travers un septum fixé sur le film de la barquette. Sur les 300 μl prélevés, on en injecte 250 μl dans le catharomètre. La première colonne, Porapak Q (billes de polymère poreux, longueur 2 m, température 120°C) sépare le mélange oxygène-azote du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. La seconde colonne, tamis moléculaire (alumino-silicates de sodium et de calcium, de longueur 3 m), à température du laboratoire, isole l'oxygène de l'azote. La précision de ce dosage est de 0.5%. Ce

T(°C)	[CO ₂] _{t₀}	[O ₂] _{t₀}	nb répétitions
10°C	0%	21%	2
10°C	8%	18%	2

Tableau 10 : protocole mis en place pour mesurer la respiration des fruits par l'analyse des évolutions de fractions gazeuses à l'intérieur des sachets étanches.

chromatographe nous a permis de mesurer pendant huit jours, l'évolution des concentrations gazeuses dans les sachets non perforés.

b) Protocole expérimental

Le conditionnement des barquettes a été réalisé dans des films totalement étanches. Ceux-ci sont scellés et un septum permet d'effectuer des prélèvements de l'atmosphère interne à l'emballage. L'atmosphère initiale a été modifiée par injection d'un volume de CO₂ variable suivant la concentration voulue. Pour garder constant le volume interne, une même quantité de gaz a été préalablement soustraite.

Le protocole expérimental est présenté dans le tableau 10.

C. LES CARACTERISTIQUES DES FILMS D'EMBALLAGE

1. Objectifs.

Nous voulons connaître trois paramètres importants pour le modèle : le nombre de trous par sachet, la surface et l'épaisseur des perforations ainsi que d'éventuelles corrélations entre ces deux derniers paramètres.

2. Matériels et techniques utilisés

Afin de compter le nombre de trous, nous décelons d'abord leur présence à l'aide d'encre et de papier buvard. L'encre déposée sur le film ne peut être absorbée par le buvard placé en dessous qu'au niveau des perforations. Il est ainsi très facile de les dénombrer.

L'estimation de la surface et de l'épaisseur des perforations s'est faite grâce au microscope électronique à balayage.

Des détails concernant son principe de fonctionnement et la préparation des échantillons sont présentés dans l'annexe 4.

3. Protocoles expérimentaux

Nous comptons le nombre de trous de 29 sachets découpés au hasard dans un rouleau de film polypropylène fourni par l'entreprise Courtauld Packaging. Parmi ces sachets, on retrouve ceux utilisés dans l'expérience décrite au D du présent chapitre.

Ensuite, nous observons, au microscope électronique, 110 trous inclus dans ces films. Pour chacun, la surface de base est assimilée à une ellipse. Le plus grand rayon R_{\max} et le plus petit R_{\min} sont mesurés. La formule suivante permet de calculer l'aire de chaque section :

$$S = \pi \cdot R_{\max} \cdot R_{\min}$$

Par ailleurs, 8 autres perforations sont observés sur la tranche, au microscope électronique, pour estimer l'épaisseur du film à leur niveau. Or, un échantillon préparé pour être observé de sur sa tranche au microscope électronique, ne pourra plus être repositionné pour être observé de face. Donc, il est nécessaire, préalablement, de l'observer dans cette position au

T(°C)	Nb trous moyen	atmosphère à t ₀	nb répétitions
10°C	10 trous	100% N ₂	5
10°C	10 trous	100% O ₂	5

Tableau 11 : protocole mis en place pour connaître l'évolution des fractions gazeuses à l'intérieur des sachets vides.

Température (°C)	Nb trous moyen/ sachet	nb répétitions
7.5°C	10 trous	3
10°C	7 trous	3
10°C	10 trous	3
10°C	22 trous	3
10°C	65 trous	3
15°C	10 trous	3

Tableau 12 : protocole mis en place pour connaître l'évolution des fractions gazeuses à l'intérieur des sachets remplis de fraises.

microscope optique (peu précis mais ne détériorant pas l'échantillon) pour une estimation grossière de la surface des 8 trous. Cela a pour objectif de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre la surface et la profondeur de la perforation.

D. LES VARIATIONS DE CONCENTRATIONS GAZEUSES DANS LES SACHETS

1. Objectifs de l'expérimentation

Le premier objectif de l'expérimentation est de valider la partie physique du modèle. Pour cela, on a suivi l'évolution des concentrations gazeuses dans des barquettes vides, perforées et placées à 10°C. Les atmosphères initiales à l'intérieur de celles-ci étaient proches de 100% de N₂ pour les unes et de 100% d'O₂ pour les autres. On espère ainsi, mieux connaître les films utilisés pour ensuite valider la partie physique du modèle.

Le second objectif est de valider la combinaison des parties physiques et biologiques du modèle. Dans ce but, on a suivi l'évolution des concentrations gazeuses dans des barquettes perforées et remplies de fraises (0.5 kg). Les expérimentations ont été réalisées à 7.5, 10 et 15°C. Plusieurs films ont été utilisés, différents par leurs nombres moyens de perforations.

2. Protocoles expérimentaux

Le conditionnement en atmosphère modifiée a été réalisé dans des films de polypropylène (Courtaults Packaging) de 30 µm d'épaisseur environ et ayant des nombres de perforations variables. Les barquettes vides, ou remplies de fraises, sont placées dans les sachets. Ceux-ci sont scellés, et un septum permet d'effectuer des prélèvements de l'atmosphère interne. Le conditionnement des végétaux dans des sachets étanches conduit, à l'intérieur des emballages, à l'établissement d'une atmosphère modifiée résultant de l'activité respiratoire des fruits et des phénomènes de transferts gazeux se produisant à travers la membrane. Les deux protocoles sont respectivement présentés sur les tableaux 11 et 12.

Chapitre 4

LES RESULTATS

Classe	Classe	Age	Effectif
1	1	15	1
2	2	16	2
3	3	17	3
4	4	18	4
5	5	19	5

Age (en années)

Tableau 4.1 : Répartition des effectifs par classe et par âge.

n°barquette	%O ₂	C _{O2} (*)	P _{CO2} (*)
1	2,5%	1,80.10 ⁻⁷	1,90.10 ⁻⁷
2	5%	2,05.10 ⁻⁷	2,17.10 ⁻⁷
3	10%	2,22.10 ⁻⁷	2,25.10 ⁻⁷
4	15%	1,86.10 ⁻⁷	1,90.10 ⁻⁷
5	21%	2,08.10 ⁻⁷	2,22.10 ⁻⁷
moyenne		2,00.10 ⁻⁷	2,09.10 ⁻⁷

(*) en mole.s⁻¹.Kg⁻¹

Tableau 13 : respiration à diverses concentrations en O₂ obtenue par la technique du gazéotron.

n°barquette	%O ₂	C _{O2} (*)	P _{CO2} (*)
1	21%	2,05.10 ⁻⁷	2,30.10 ⁻⁷
2	21%	2,42.10 ⁻⁷	2,58.10 ⁻⁷
3	21%	2,39.10 ⁻⁷	2,58.10 ⁻⁷
4	21%	1,97.10 ⁻⁷	2,22.10 ⁻⁷
5	21%	2,22.10 ⁻⁷	2,44.10 ⁻⁷

(*) en mole.s⁻¹.Kg⁻¹

Tableau 14 : respiration des fraises maintenues à 21% d'O₂ obtenue par la technique du gazéotron.

A. LES RESULTATS DES EXPERIENCES

1. La respiration des fraises

a) Relation entre l'intensité respiratoire et la concentration en O_2 en l'absence de CO_2

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ne permettent pas de mettre en évidence l'influence de la concentration en O_2 sur la respiration (tableau 13 et 14). Toutes nos mesures ont été réalisées à des teneurs en oxygène supérieures ou égales à 2,5%. Pour des teneurs en oxygène inférieures à 2%, Souty *et al.* (1992) ont montré que des processus fermentaires se mettent en place en raison du manque d'oxygène. De fait, si la relation de Michaelis-Menten est adaptée à la description de la respiration des fraises, on peut penser que les constantes de Michaelis-Menten (K_{mO_2} et K_{mCO_2}) sont comprises entre 0% et 2% d' O_2 et probablement entre 0 et 1%, puisqu'à 2,5% la respiration serait encore très proche, voire égale, à la respiration maximale. Lee *et al.* (1992) avaient estimé K_{mO_2} à 1,4% et K_{mCO_2} à 1% pour le brocoli. Ils avaient, par ailleurs, estimé K_{mO_2} à 3,55% pour la pomme à partir des données expérimentales de Jurin et Karel (1963). Curieusement, la valeur de 2% d' O_2 pour le déclenchement d'un métabolisme fermentaire chez la fraise (Souty *et al.*, 1992) correspond approximativement à la différence de concentration entre l'air ambiant et l'air intercellulaire en dessous de la cuticule et de l'épiderme des fruits (Sierra, 1992).

La moyenne de l'ensemble de nos données expérimentales sur les 21 premières heures de mesure nous permet d'estimer la respiration maximale en oxygène (R_{O_2max}) et en dioxyde de carbone (P_{CO_2max}). La valeur de R_{O_2max} serait de l'ordre de $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle de P_{CO_2max} très légèrement supérieure (figure 11). N'ayant pas les moyens d'estimer K_{mO_2} et K_{mCO_2} à partir de nos données, nous les avons supposés égaux et de valeur absolue proche de 1%. Une erreur, née d'une confusion d'unités sur un fichier nécessaire au modèle, a imposé K_{mO_2} et K_{mCO_2} égaux à 0,02%. Cette erreur est sans conséquence sur les simulations à condition que la concentration en O_2 dans les barquettes ne diminue pas en deçà de 2% environ.

b) Estimations du quotient respiratoire Q_R

- Résultats issus de l'utilisation du gazéotron :

Les quotients respiratoires (Q_R) mesurés par la technique du gazéotron sont en moyenne de 1.05 pour des fraises "Pajaro" conservées à 10°C (tableau 15). La bibliographie donne des Q_R compris, de façon générale, entre 0.7 et 1.3 pour tous les fruits et légumes (Ulrich, 1952 ; Kader *et al.*, 1989 ; Forcier *et al.*, 1987 d'après Zagory et Kader, 1988). Les résultats de Couture (1988) ainsi que ceux de Toupin et Doyon (1988) donnent un Q_R proche de 1,16 pour la fraise (Tableau 1).

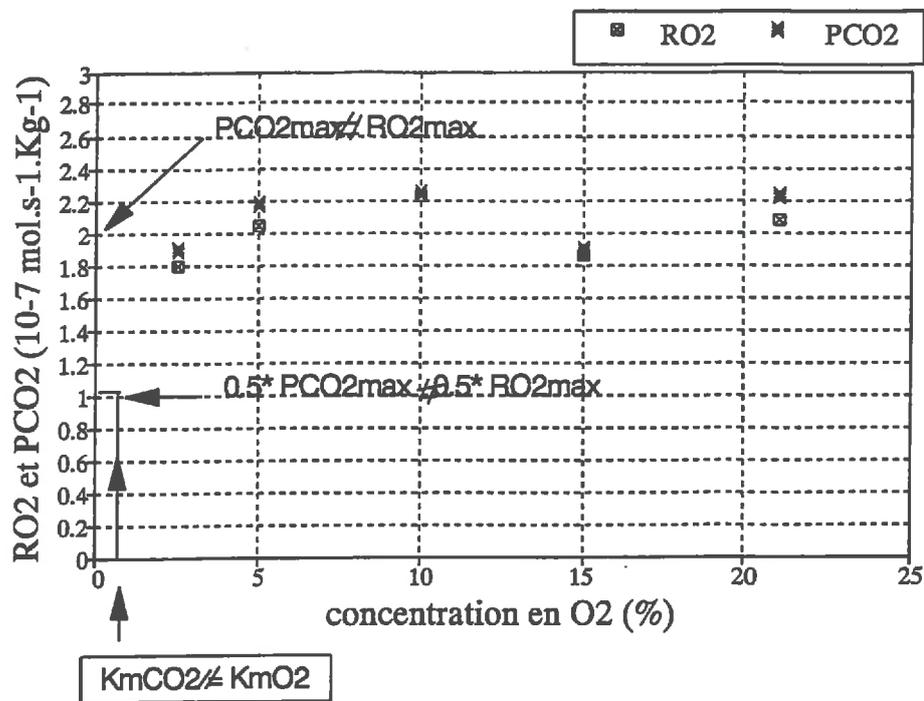


Figure 11 : respiration obtenue par la technique du gazéotron

n°barquette	%O ₂	Q _R
1(J ₁)	2,5%	1.10
1(J ₂)	21%	1.12
2(J ₁)	5%	1.05
2(J ₂)	21%	1.07
3(J ₁)	10%	1.02
3(J ₂)	21%	1.08
4(J ₁)	15%	1.03
4(J ₂)	21%	1.12
5(J ₁)	21%	1.07
5(J ₂)	21%	1.10

Tableau 15 : présentation des Q_R obtenus par le gazéotron

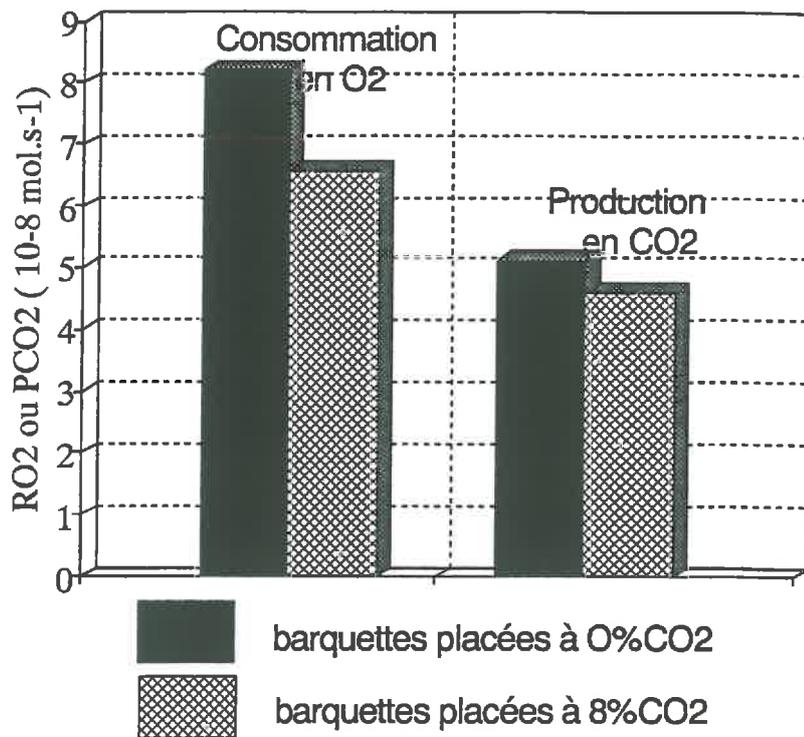


Figure 12 : mise en évidence de l'effet CO₂ sur la respiration.

%CO ₂	R _{O2}	P _{CO2}	Q _R
0,8%	7,584.10 ⁻⁸	4,751.10 ⁻⁸	0,63
0,4%	8,847.10 ⁻⁸	5,515.10 ⁻⁸	0,62
7,02%	6,420.10 ⁻⁸	4,380.10 ⁻⁸	0,68
5,89%	6,741.10 ⁻⁸	4,860.10 ⁻⁸	0,72

Tableau 16 : Respiration obtenue par analyse des fractions gazeuses à l'intérieur des sachets étanches.

- Analyse de l'évolution de l'atmosphère interne à des emballages étanches :

Elle est obtenue en calculant la variation des fractions molaires en CO_2 et en O_2 à l'intérieur de la barquette sur un intervalle de temps Δt . En effet, nous avons les équations suivantes :

$$R_{\text{O}_2} = \frac{-d[\text{O}_2]}{dt} * V_m * \frac{1}{M_f}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{+d[\text{CO}_2]}{dt} * V_m * \frac{1}{M_f}$$

La valeur la plus difficile à estimer est le volume mort (V_m) du sachet, c'est à dire le volume non occupé par les fraises. Ce volume peut d'ailleurs varier sur de grands intervalles de temps si le quotient respiratoire diffère de 1. Pour des intervalles relativement courts Δt , on peut le supposer constant. Le Q_R peut être donné par le rapport suivant :

$$Q_R = \frac{P_{\text{CO}_2}}{R_{\text{CO}_2}} = \frac{\frac{d[\text{CO}_2]}{dt}}{\frac{d[\text{O}_2]}{dt}} = \frac{\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t}}{\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta[\text{O}_2] / \Delta t}$$

Ainsi, le Q_R peut être estimé de façon précise, contrairement à R_{O_2} et P_{CO_2} . Globalement, les Q_R obtenus par ces calculs sont très inférieurs à ceux trouvés par la technique du gazéotron (figure 12 et tableau 16). Le Q_R est en moyenne égal à 0,62 lorsque les fraises sont placées dans une atmosphère sans CO_2 . Il est légèrement plus élevé quand la concentration en CO_2 autour des fruits est de 6,5% puisqu'il est de 0,7. Notons que l'expérience s'est faite avec des fraises de variété "Selva" issues d'un lot différent de celles utilisées pour faire les expériences dans le gazéotron ("Pajaro").

- Analyse de l'évolution de l'atmosphère interne aux emballages micro-perforés :

Cette analyse, identique à la précédente, a le principal avantage d'utiliser des fraises "Pajaro". Elle présente l'inconvénient d'être réalisée à l'aide d'emballages perforés permettant des transferts gazeux. Pour limiter l'importance de ces derniers, les estimations ne portent que sur le début des expérimentations : la composition de l'atmosphère interne est proche de celle de l'air ambiant et les transferts liés à l'existence de gradients de concentration sont faibles. Plusieurs barquettes de fraises sont placées à 10°C. Il s'agit, là encore, d'évaluer le rapport entre les variations de concentrations en O_2 et en CO_2 pendant un intervalle de temps Δt . Les

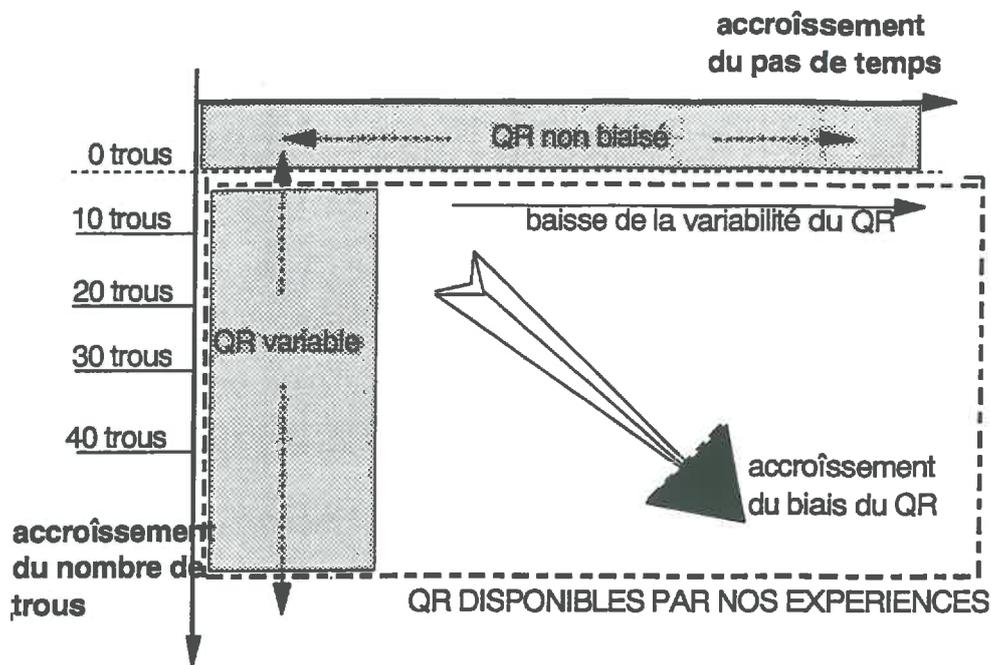


Figure 13 : présentation des zones où les Q_R expérimentaux risquent d'être variables ou biaisés pour un Q_R théorique inférieur à 1.

nombre de trous par sachet	pas de temps Dt			
	t_1-t_2	t_1-t_3	t_1-t_4	t_1-t_5
5	0,75	0.71	0.71	0.74
7	0.44	0.76	0.75	0.79
9	0.58	0.59	0.76	0.76
9	1.00	0.84	0.81	0.83
10	0.69	0.70	0.78	0.80
11	0.99	0.77	0.77	0.69
21	0.68	0.74	0.87	0.90
22	0.70	0.82	1.11	0.93
24	1.022	0.93	0.93	0.96
62	0.74	1.059	1.20	1.38
65	0.62	1.01	1.11	1.21

Tableau 17 : Q_R obtenus par analyse des évolutions de composition gazeuse dans des sachets perforés.

résultats, présentés dans le tableau 17, montrent que les Q_R sont, là encore, inférieurs à 1 sauf pour des films présentant de nombreuses perforations et pour des calculs réalisés avec des valeurs de Δt importantes.

L'interprétation des résultats nécessite une analyse préliminaire. Des aléas peuvent être liés à la précision du chromatographe dans le cas où nous prenons en compte de petits intervalles de temps pour calculer les variations de concentrations (figure 13) : la variation de concentration est du même ordre de grandeur que la précision de la mesure. Pour des intervalles de temps plus longs, des biais peuvent être induits par les perforations. En effet, des transferts gazeux ont lieu en même temps que la respiration. On peut s'attendre à un biais qui croît avec la perméabilité du film et avec l'intervalle de temps. Il serait nul pour un film imperméable et quelque soit l'intervalle de temps. Pour des films perméables, ce biais dépend de la valeur réelle du Q_R .

Pour un Q_R théorique (réel) égal à 1, il n'y aura pas de flux net de gaz vers l'extérieur ou vers l'intérieur. Tant que l'intervalle de temps est petit, les gradients de concentration entre l'intérieur et l'extérieur seront faibles et les transferts induits seront négligeables. Il n'y aura pas de biais sur le Q_R expérimental.

Pour un Q_R théorique inférieur à 1, il y aura un appel d'air de l'extérieur vers l'intérieur du sachet. On aura tendance à sous estimer R_{O_2} et donc à surestimer le Q_R expérimental (figure 13).

Pour un Q_R réel supérieur à 1, il y a expulsion d'air du sachet. Le sachet rejette plus de O_2 que de CO_2 en début d'expérimentation et le Q_R estimé sera encore supérieur au Q_R réel.

Dans les deux cas précédents (Q_R inférieur ou supérieur à 1), l'existence d'un gradient de concentration non négligeable peut compliquer l'analyse précédente mais, pour un Q_R réel supérieur à 1, ce gradient ne peut qu'entraîner une surestimation supplémentaire de ce paramètre. L'analyse du tableau 17 nous amène à penser que le Q_R réel est inférieur à 1. A partir de ce même tableau, nous l'estimons proche de 0,75. Cette valeur n'est pas une moyenne mais correspond au Q_R trouvé dans le cas où les films ont une perméabilité faible et où l'intervalle de temps est grand. Elle est proche de la valeur trouvée pour les fraises "Selva" placées dans des films imperméables. Aussi, nous l'avons utilisée dans le modèle malgré les résultats obtenus par le gazéotron.

c) Estimation des constantes d'inhibition K_{iO_2} et K_{iCO_2}

L'analyse de l'évolution des concentrations gazeuses dans des sachets étanches dont l'atmosphère initiale a été plus ou moins enrichie en CO_2 nous permet de calculer deux paramètres supplémentaires du modèle. Il s'agit de la constante d'inhibition du CO_2 sur la consommation d'oxygène (K_{iO_2}) et sur la production de CO_2 (K_{iCO_2}). Ces constantes sont incluses dans les équations de Michaelis-Menten :

$$R_{O_2} = R_{\max O_2} \frac{[O_2]}{K_{mO_2} + (1 + [CO_2]/K_{iO_2}) \cdot [O_2]}$$

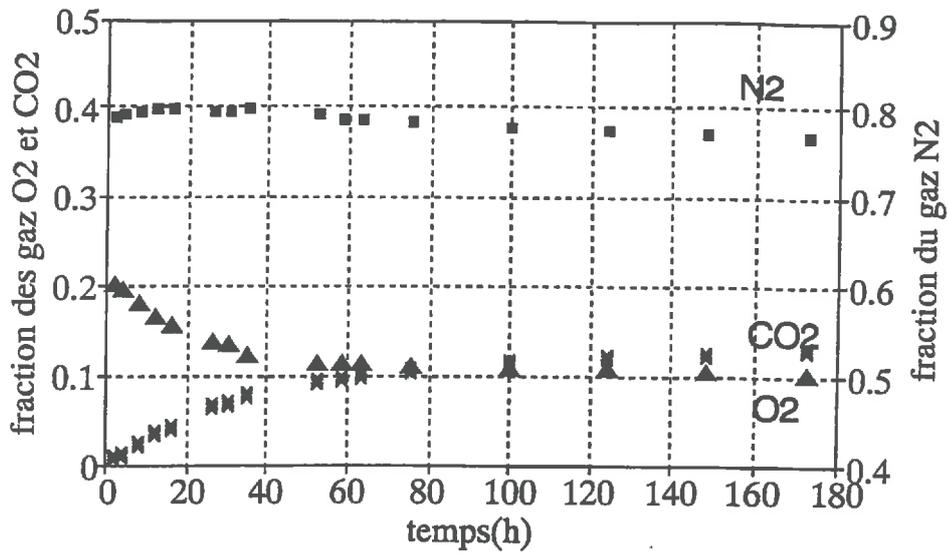


Figure 14 a : évolution gazeuse à l'intérieur d'une barquette placée à 7,5°C, contenant des fraises, et ayant 10 perforations.

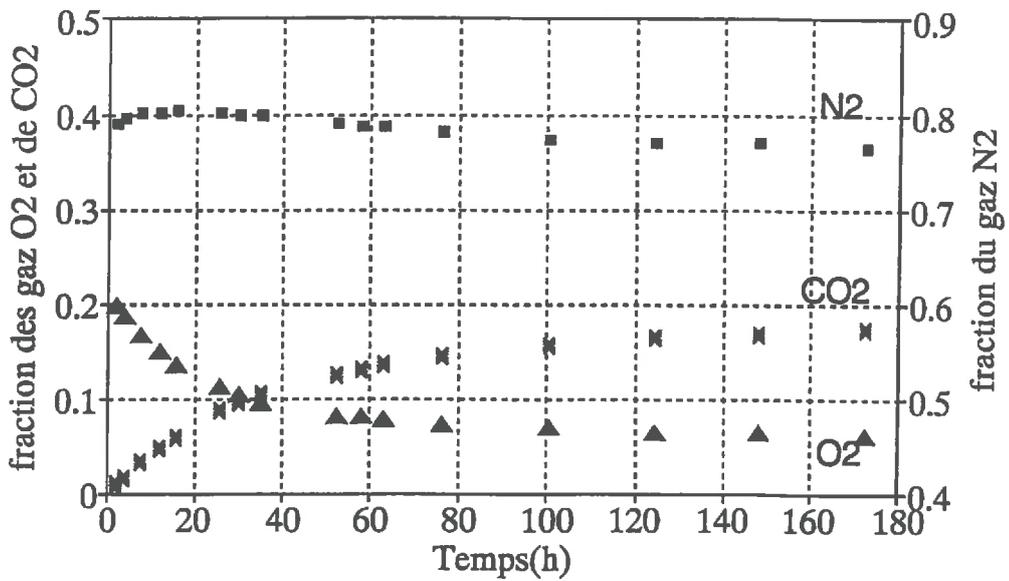


Figure 14 b : évolution gazeuse à l'intérieur d'une barquette placée à 10°C, contenant des fraises, et ayant 10 perforations

$$P_{CO_2} = P_{maxCO_2} \frac{[O_2]}{K_{mCO_2} + (1 + [CO_2]/K_{iCO_2}) \cdot [O_2]}$$

Les K_{mO_2} et les K_{mCO_2} , compte tenu de leurs très faibles valeurs, peuvent être négligées. Les formules s'écrivent alors :

$$R_{O_2} = \frac{R_{maxO_2}}{(1 + [CO_2]/K_{iO_2})}$$

$$P_{CO_2} = \frac{P_{maxCO_2}}{(1 + [CO_2]/K_{iCO_2})}$$

Afin de ne pas faire intervenir les R_{maxO_2} et les P_{maxCO_2} , nous pouvons, pour chacune de ces expressions, établir le rapport entre R_{O_2} ou P_{CO_2} à 0% de CO_2 et R_{O_2} ou P_{CO_2} à 7% de CO_2 environ.

Les formules s'écrivent alors :

$$\frac{R_{O_2}(0\%)}{R_{O_2}(8\%)} = \frac{1 + (7\%/K_{iO_2})}{1 + (0\%/K_{iO_2})}$$

$$\frac{P_{CO_2}(0\%)}{P_{CO_2}(8\%)} = \frac{1 + (7\%/K_{iCO_2})}{1 + (0\%/K_{iCO_2})}$$

Les données contenues dans le tableau 16 permettent d'estimer ces rapports. Les K_{iO_2} et les K_{iCO_2} sont respectivement égales à 32% et à 72%.

Lee *et al.* (1991) donnent pour le brocoli un K_{iO_2} de 114,7% et un K_{iCO_2} de 42,3%. Pour la pomme, K_{iO_2} serait égal à 27,98%. (estimation de Lee *et al.*(1991) d'après les données expérimentales de Jurin et Karel, 1963). Nous avons fixé K_{iO_2} à 35% et K_{iCO_2} à 80% pour le modèle.

2. La variation des concentrations gazeuses

Une barquette de fraise emballée se conservera plus ou moins bien selon sa température de stockage. En effet, la composition gazeuse qui va s'établir à l'intérieur de la barquette est très dépendante de la température de conservation de part l'influence de la température sur la respiration. Les figures 14a, 14b et 14c montrent les évolutions de fractions gazeuses à l'intérieur d'une barquette dont l'emballage contient 10 trous, pour différentes températures de conservation.

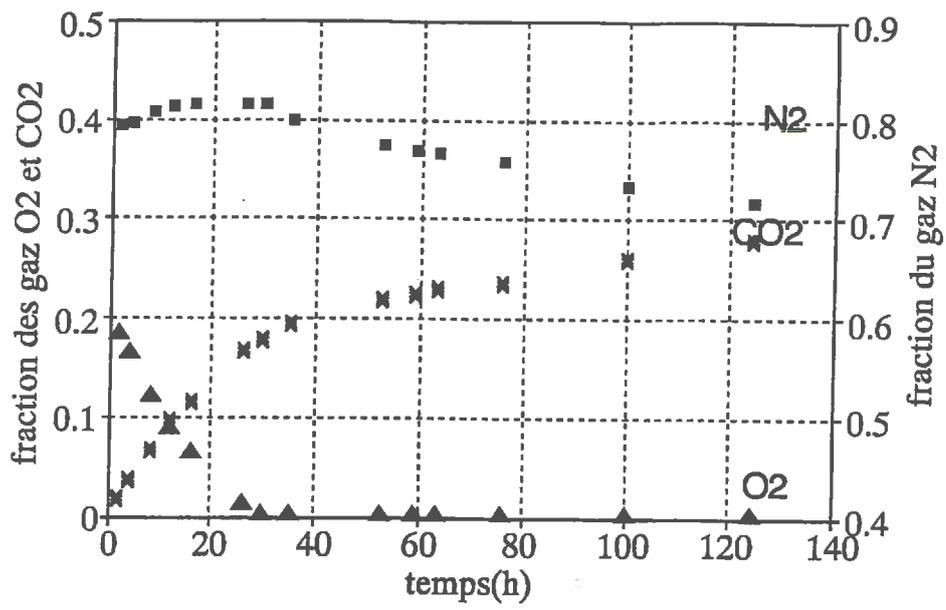


Figure 14 c : évolution gazeuse à l'intérieur d'une barquette placée à 15°C, contenant des fraises et ayant 8 perforations.

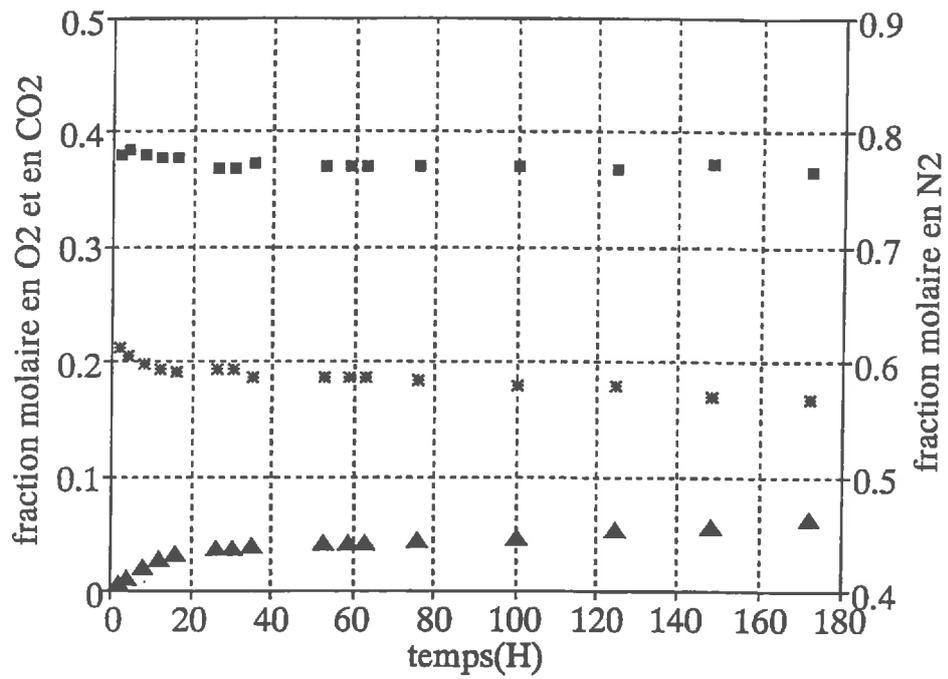


Figure 15a : évolution expérimentale des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet de fraises placé à 10°C et ayant 5 trous.

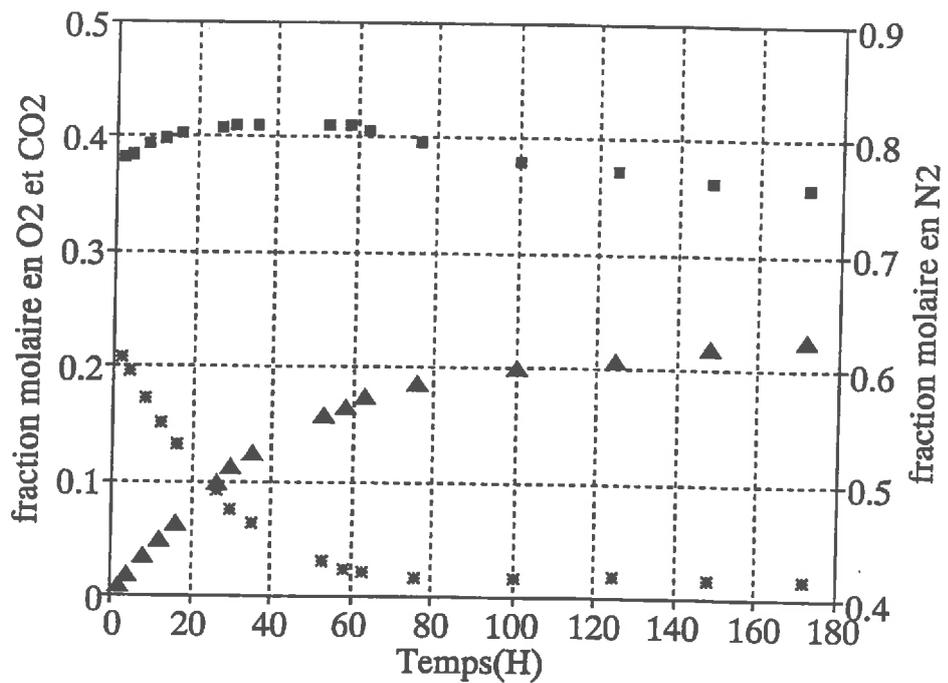


Figure 15b : évolution expérimentale des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet de fraises placé à 10°C et ayant 9 trous.

Le même discours peut être tenu si l'on fait varier non plus la température de conservation mais le nombre de perforations par emballage. Ainsi, les figures 15a et 15b montrent l'influence notable de la variation du nombre de perforations sur les transferts gazeux. Il est donc indispensable de connaître et maîtriser le nombre de trous par sachet pour appréhender correctement la conservation des fruits.

Par ailleurs, nous avons constaté expérimentalement que deux sachets, ayant le même nombre de trous, n'ont pas forcément les mêmes évolutions de concentrations gazeuses (figures 16a et 16b). Ces résultats très variables s'expliquent probablement par la variabilité de la section des trous (cf paragraphe 3).

3. Les caractéristiques des films

a) *Le nombre de trous par sachet*

La distribution expérimentale du nombre de trous par barquette est présentée sur la figure 17. Cette distribution expérimentale semble descriptible par une loi binomiale ($n=15$, $p=0.7$). Tout se passe comme si le procédé technologique de perforation des trous était programmé pour percer 15 trous par sachet et que le taux de réussite soit de 70% environ. Cette loi binomiale nous permettra, par la suite, de définir les risques technologiques d'une éventuelle utilisation de ces films.

b) *La surface des perforations*

La distribution des surfaces réelles mesurées des perforations est présentée sur la figure 18. Cette distribution expérimentale semble descriptible par une distribution de type Log-normal. En moyenne, une perforation a une surface de $6366,75 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. L'écart type de la distribution est très important puisqu'il atteint $3725,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Cette loi théorique nous servira à évaluer les risques de mauvaise conservation dans le cas où ces films seraient commercialisés.

c) *L'épaisseur du film au niveau des microperforations*

L'analyse de l'épaisseur du film au niveau de 8 perforations nous donne une moyenne de $56,4 \mu\text{m}$ et un écart type de $3,31 \mu\text{m}$ (figure 19). Contrairement à la distribution des valeurs de sections, la variabilité est ici très faible : le coefficient de variation est égal à 5,9%. *A priori*, nous pensons pouvoir négliger cette variabilité. Sa prise en compte nécessiterait d'une part de multiplier le temps de calcul par le nombre de perforations, d'autre part de pouvoir mesurer aisément ces valeurs pour valider ce modèle. Il semble, par ailleurs, qu'il y ait une corrélation entre les valeurs de sections et l'épaisseur du film à leur niveau comme le montre la figure 20. Le coefficient de corrélation est de 0,771. Il permet de calculer la valeur d'une variable de Student t à $(n-2)$ degrés de liberté. t étant égal à 2,969, il y a une relation linéaire entre l'épaisseur et la surface à 95%. Cette corrélation peut s'expliquer si la réalisation d'une perforation est associée à un phénomène thermique : plus la quantité de polymère fondue est importante, plus le bourrelet de plastique autour de la perforation est épais.

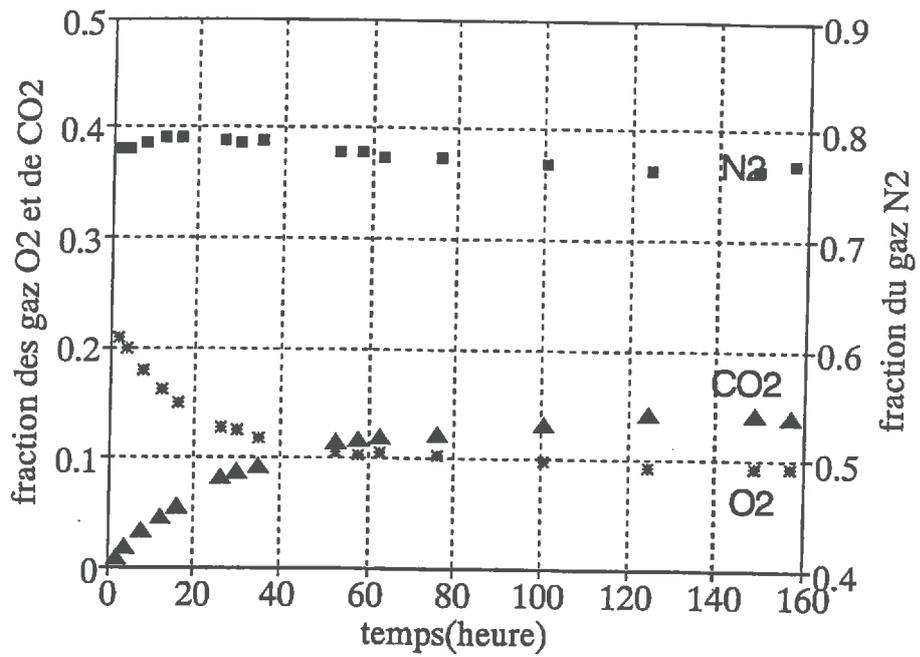


Figure 16 b : évolution expérimentale des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet rempli de fraise, placé à 10°C et ayant 9 trous.

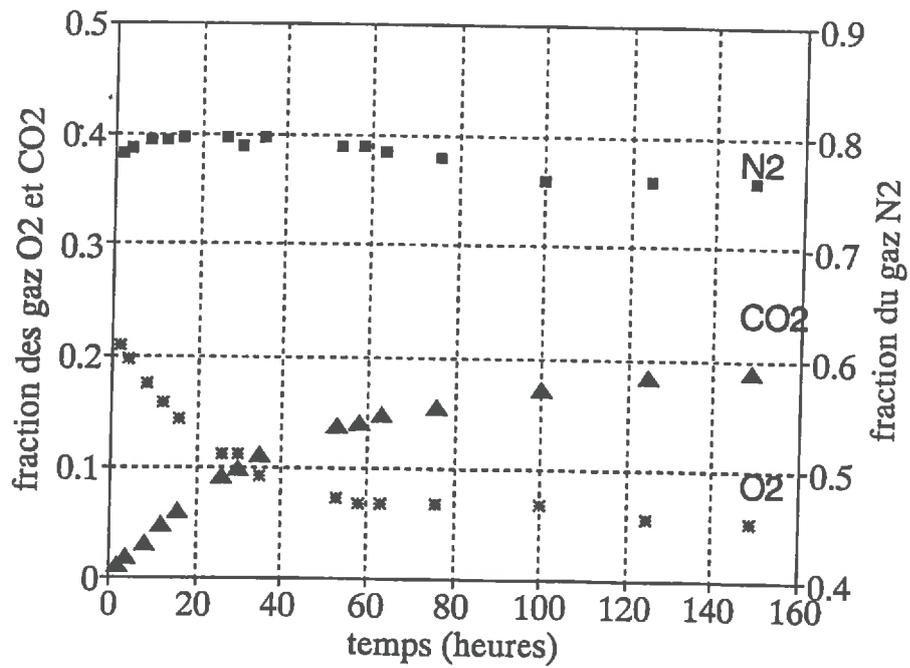


Figure 15 a : évolution expérimentale des fractions gazeuses à l'intérieur d'un sachet rempli de fraises, placé à 10°C et ayant 9 trous.

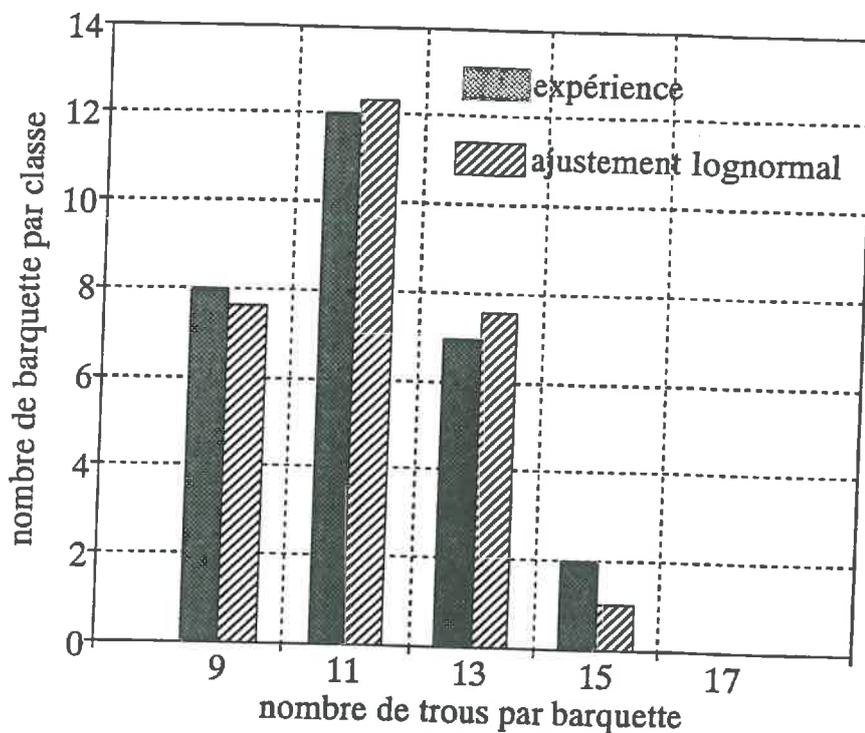


Figure 17 : distribution du nombre de trous par sachet d'emballage.

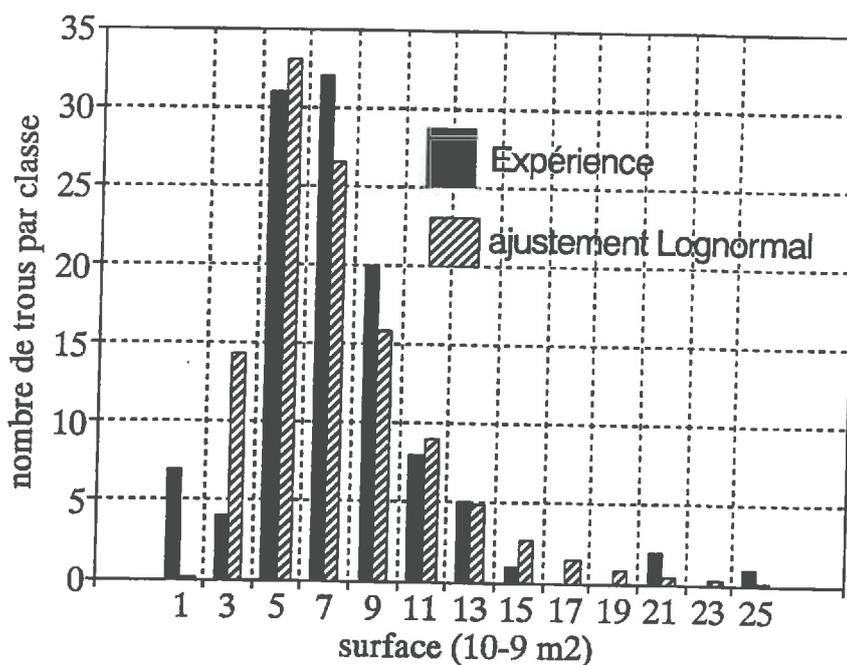


Figure 18 : distribution expérimentale de la surface des micro-perforations par sachet d'emballage et distribution statistique ajustée (loi log-normale, $m = 6366,75 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$, $\sigma = 3725,3 \cdot 10^{-12}$)

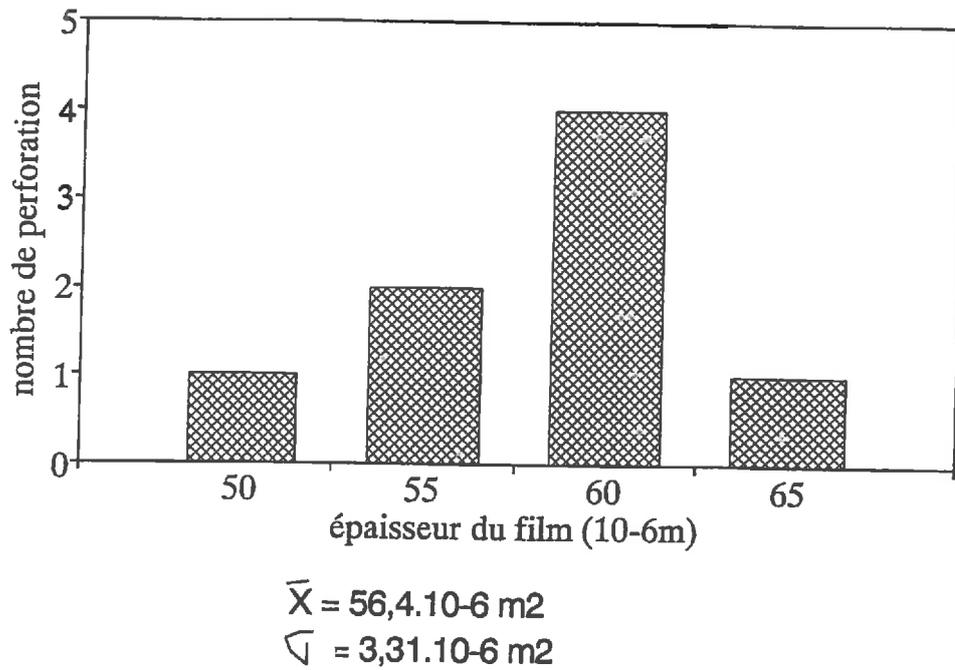


Figure 19 : Distribution expérimentale de l'épaisseur du film au niveau de la perforation.

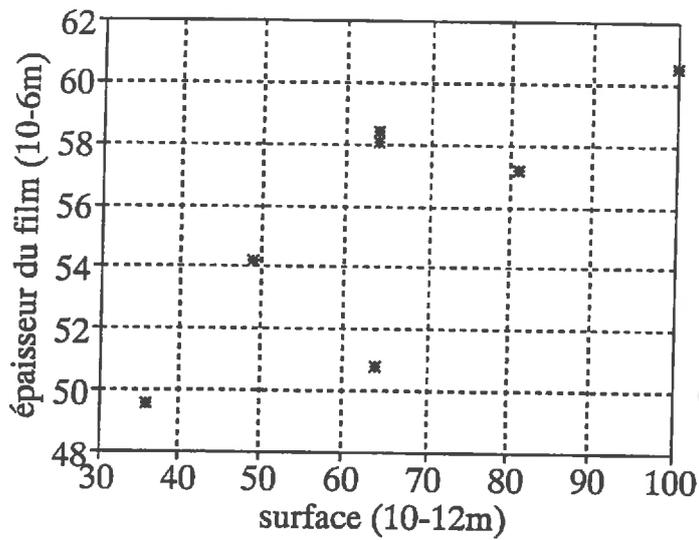


Figure 20 : Relation entre la section d'une perforation et l'épaisseur du film à son niveau.

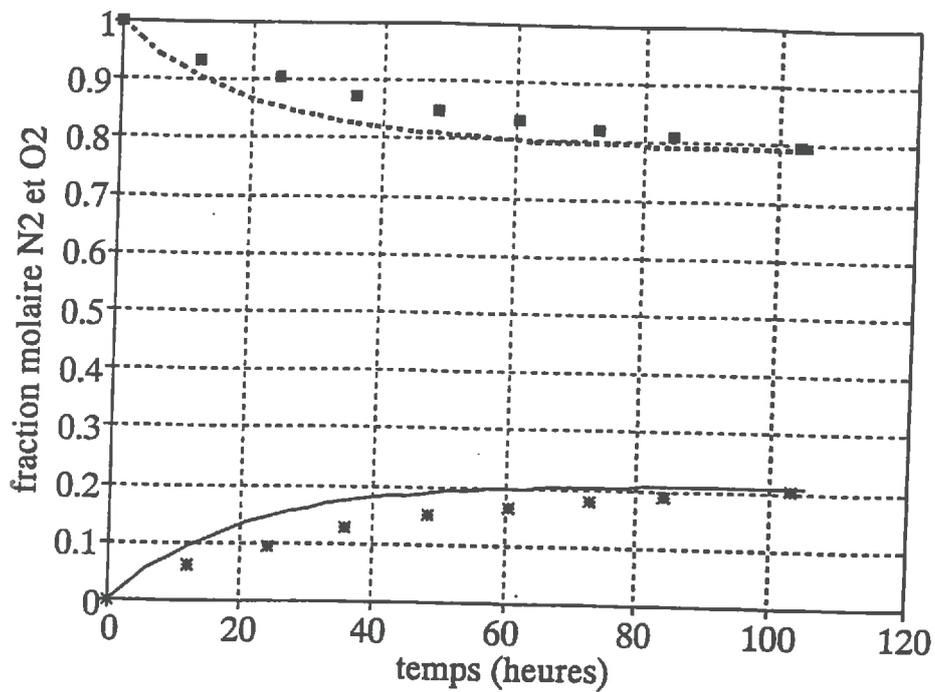


Figure 21a : comparaison entre les résultats expérimentaux des fractions molaires internes aux sachets vides et ceux simulés par le modèle avec la surface réelle mesurée des perforations. Cas où l'atmosphère initiale est de 100% N₂

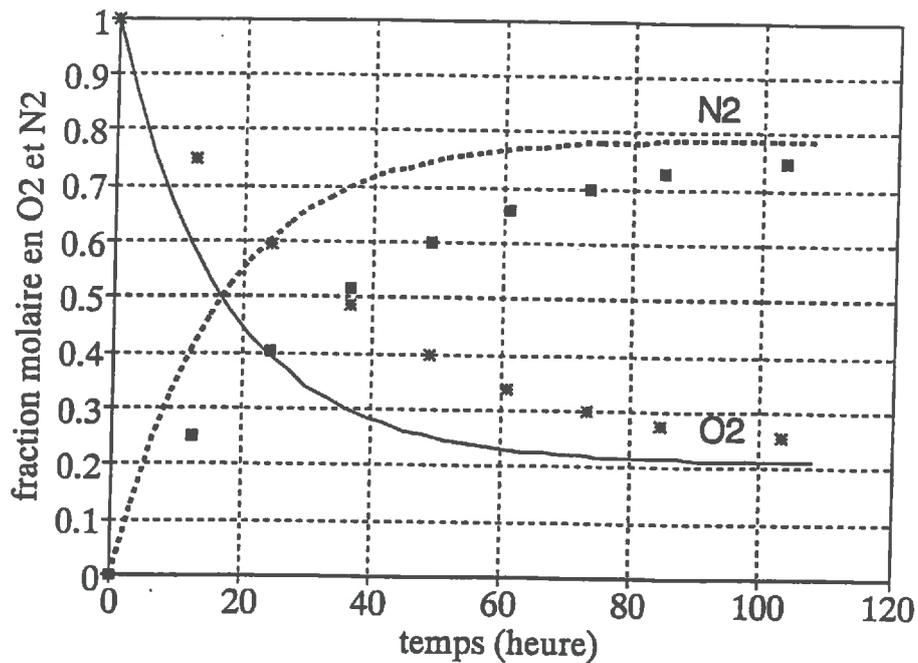


Figure 21b : comparaison entre les résultats expérimentaux des fractions molaires internes aux sachets vides et ceux simulés par le modèle avec la surface réelle mesurée des perforations.

4. Comparaison entre les résultats du modèle et les cinétiques d'évolution gazeuse dans les barquettes vides.

a) Comparaison avec les sections réelles

Les figures 21a et 21b comparent les évolutions simulées des fractions gazeuses dans un sachet ne contenant pas de fraises et dont l'atmosphère initiale a été modifiée avec celles trouvées expérimentalement. Sur cette figure, chaque marque représente un point expérimental alors que les courbes relient les points simulés entre eux. Ces courbes simulées ont été obtenues en prenant, comme surface de perforation, la surface réelle mesurée. On note que les résultats simulés sont assez proches des résultats expérimentaux. Dans tous les cas, la simulation prédit une évolution des concentrations plus rapide que l'expérience. Dans ces systèmes physiques, tous les paramètres du modèle sont bien estimés. Cependant, nous avons négligé la résistance de l'air aux transferts gazeux aux extrémités des perforations. Pour éviter le développement d'un modèle de transfert plus complexe (modèle bidimensionnel), on peut essayer de tenir compte de ces résistances en diminuant la section des perforations ou en accroissant leur longueur. Nous avons opté pour la première solution. Nous appellerons ces sections corrigées transformées "sections équivalentes".

b) Calage des sections équivalentes

Le modèle a été couplé à un programme d'ajustement non linéaire. Ce couplage nous permet d'estimer la section équivalente des perforations des films utilisés pour les expérimentations physiques. Le programme d'ajustement recherche la valeur de la section qui aboutit au meilleur accord entre les résultats d'évolution des fractions gazeuses à l'intérieur du sachet simulés par le modèle et ceux obtenus par l'expérience. Pour les 8 expériences réalisées, le tableau 18 montre les sections ajustées obtenus.

Le rapport entre la somme des sections équivalentes et la somme des sections réelles est toujours inférieur à 1. Il est variable et compris entre 43,29% et 87,27%. Sa moyenne est de 68,12%. Nous n'avons pas réussi à interpréter cette variabilité. Elle pourrait être due à la variabilité de forme des micro-perforations (diamètre/longueur), à des micro-turbulences thermiques à leur voisinage ou à d'autres motifs auxquels nous ne pensons pas. Dans tous les cas, l'utilisation des sections équivalentes calées permet un très bon ajustement des données expérimentales par le modèle (figure 22a et 22b).

5. Adéquation du modèle décrivant les cinétiques d'évolution gazeuse dans les barquettes contenant des fruits

Sur deux barquettes filmées contenant des fraises et placées à 10°C, la section de chaque micro-perforation a été estimée à partir d'observations au microscope électronique. Initialement, nous pensions que ce paramètre était peu variable et les films utilisés sur les autres barquettes ont été détruits sans que des estimations aient pu être réalisées sur ces derniers.

N°sachet	Surface(*)		Rapport
	réelle	équivalente	
1	89,1	68,6	76,99%
2	83,4	36,1	43,29%
3	58,8	32,4	55,53%
4	63,8	33,64	57,05%
5	49,5	43,2	87,27%
6	49,1	40,6	82,69%
7	77,5	51,4	66,32%
8	82,0	62,1	75,73%

(*) en $10^{-6}m^2$

Tableau 18 : comparaison entre la surface réelle et la surface équivalente.

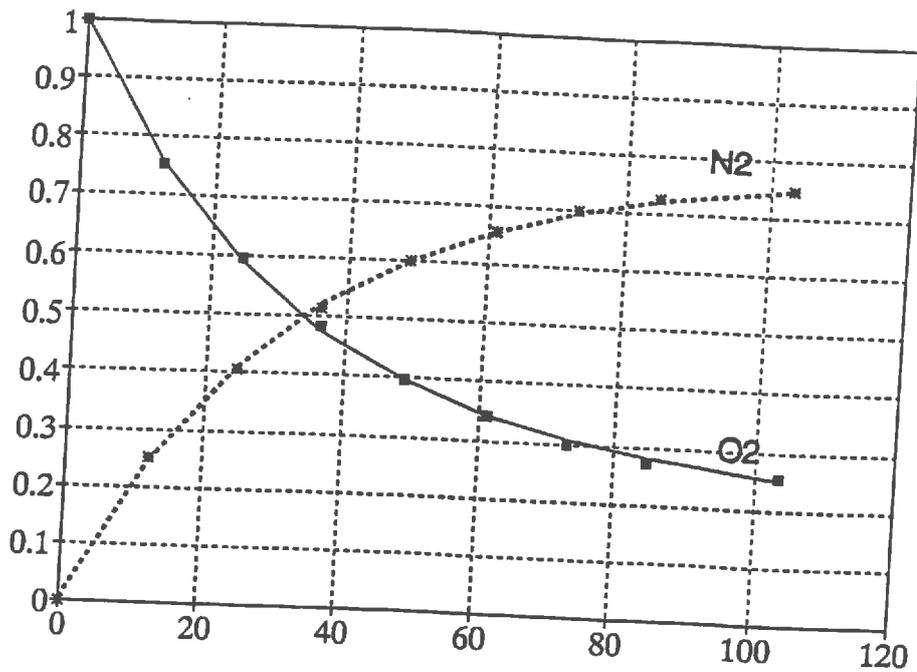


Figure 22a : comparaison entre les résultats expérimentaux des fractions molaires internes aux sachets vides et ceux simulés par le modèle avec la surface calée des perforations. cas où l'atmosphère initiale est de 100% O₂.

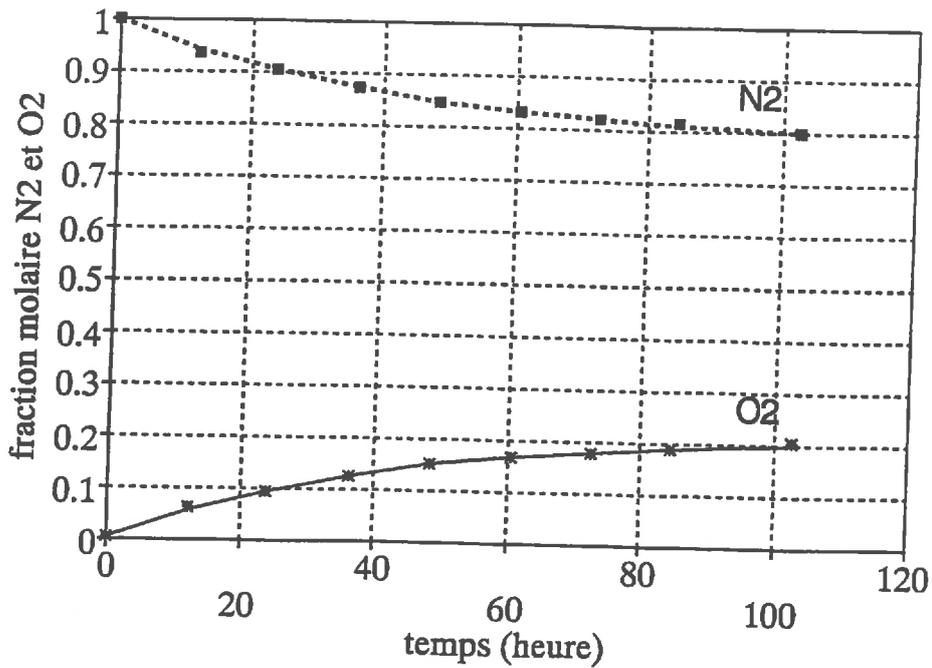


Figure 22b : comparaison entre les résultats expérimentaux des fractions molaires internes aux sachets vides et ceux simulés par le modèle avec la surface calée des perforations. cas où l'atmosphère initiale est de 100% N₂.

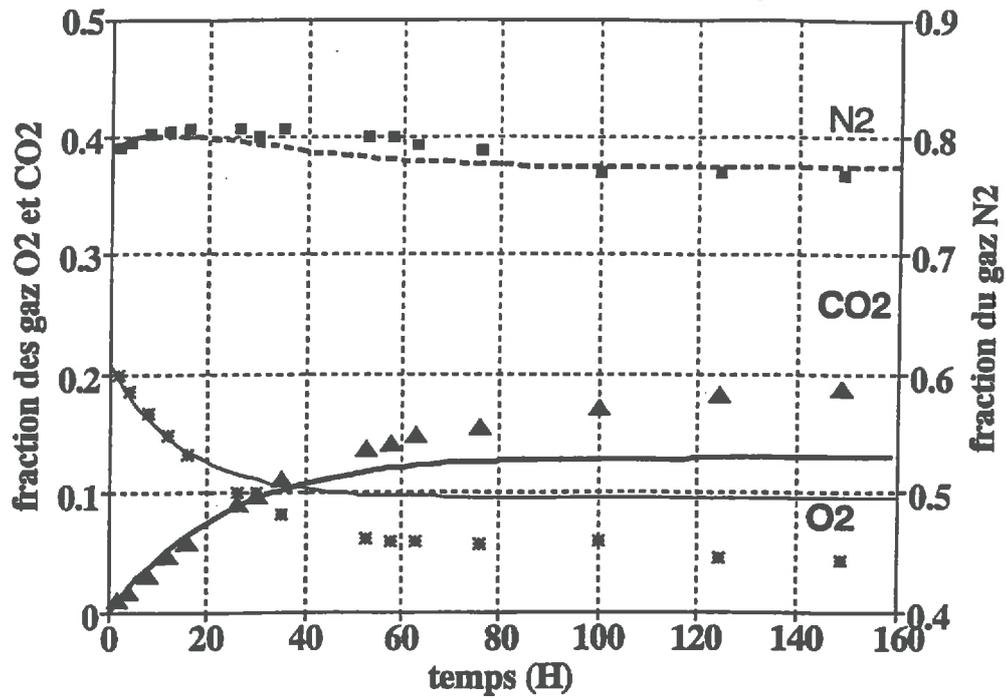


Figure 23a : comparaison entre les résultats expérimentaux des fractions gazeuses internes aux sachets et ceux simulés avec inhibition et section équivalente calculée.

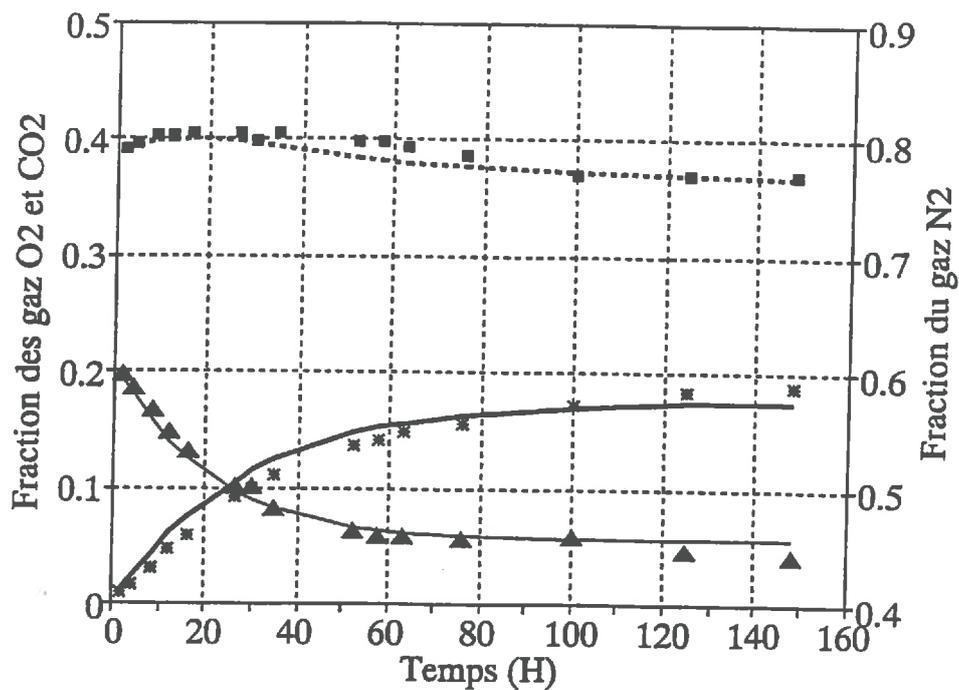


Figure 23b : comparaison entre les résultats expérimentaux des fractions gazeuses internes aux sachets et ceux simulés avec inhibition et section équivalente calculée.

Dans l'analyse qui suit, nous privilégions les deux barquettes pour lesquelles tous les paramètres du modèle sont disponibles.

Deux cas de figures ont été envisagées :

- l'inhibition du CO₂ est prise en compte et les sections équivalentes des perforations sont calculées (par la relation section équivalente = 2/3 section réelle) ;
- l'inhibition du CO₂ est prise en compte et les sections équivalentes des perforations sont calées.

Les résultats de ces trois cas de figures sont reportés pour une des deux barquettes aux figures 23a et 23b.

Lorsque l'on prend en compte simultanément l'inhibition du CO₂ et les surfaces équivalentes calées alors le modèle retrouve très bien les résultats expérimentaux. Pour la première barquette (figure 23b), le rapport entre somme des sections équivalentes et somme des sections réelles est de 87%. Pour la seconde barquette, dont nous connaissons les sections des perforations, ce rapport est de 83%. Les deux rapports sont plus grands que la moyenne de 68,12% donnée précédemment. Néanmoins, le rapport le plus élevé obtenu à partir des expérimentations sans fruits était déjà de l'ordre de 87% (tableau 18).

Par ailleurs, la respiration des fraises est décrite grossièrement et un changement de valeur de certains paramètres qui lui sont associés peut changer le rapport entre somme des section équivalentes et somme des sections réelles. Par exemple, une diminution de l'inhibition (accroissement du K_{iO2} et du K_{iCO2}) peut être compensée au moins partiellement par une diminution des sections équivalentes.

B. LES RISQUES COMMERCIAUX ENGENDRES PAR L'UTILISATION DES FILMS.

Le tableau 19 rappelle combien la perméabilité d'un film est variable. Cette variabilité ne sera pas sans conséquences sur la régularité de la conservation. Il peut donc être intéressant de chiffrer les conséquences d'une telle variabilité en matière de risques de mauvaise conservation des produits frais emballés.

a) Simulation par le calcul de barquettes filmées et distribution statistique de la somme des sections des trous

Les résultats expérimentaux visant à caractériser les films nous ont montré que, pour le film le plus souvent utilisé dans nos expérimentations, le nombre de trous par barquette suivait approximativement une loi binomiale avec $n=15$ et $p=0,7$. Nous avons admis que la machine était réglée pour percer environ 15 trous par barquette (ce chiffre peut dépendre du lieu de découpe du film à partir des rouleaux de stockage) et qu'elle réussissait 7 fois sur 10 à trouer le film. Par extension, nous admettons que la machine peut être réglée pour d'autres valeurs de n mais que le taux de réussite du perçage d'un trou est toujours de 70%. L'analyse de la distribution des sections des perforations nous a par ailleurs conduit à la représenter par une loi Log-Normale de moyenne $m=6366.10^{-12} \text{ m}^2$ et d'écart type $\sigma=3725.10^{-12} \text{ m}^2$.

	moyenne expérimentale	écart type expérimental
Nombre de trous par sachet	10.52	1.74
Surface des perforations	6366.75	3725,3

Tableau 19 : Variabilité de la qualité des films prototypes d'emballages.

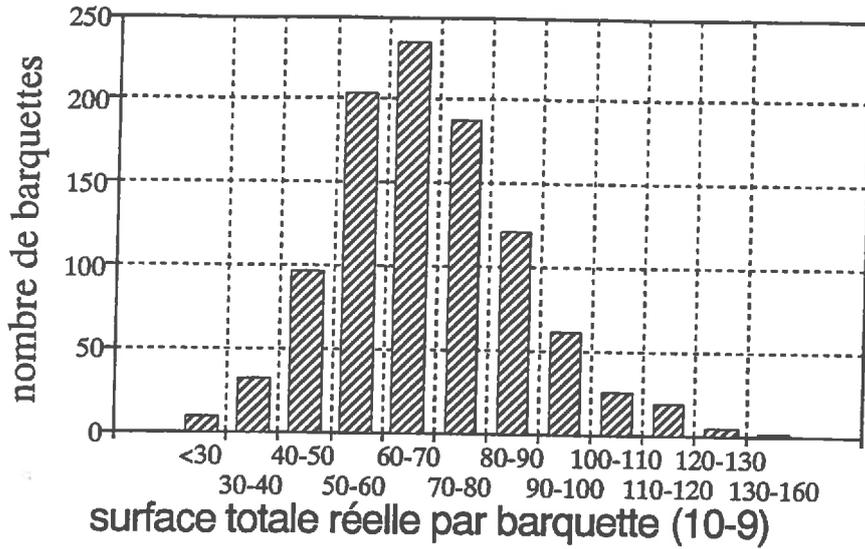


Figure 24 : distribution aléatoire de la surface totale réelle des trous d'un sachet pour 15 perforations potentielles.

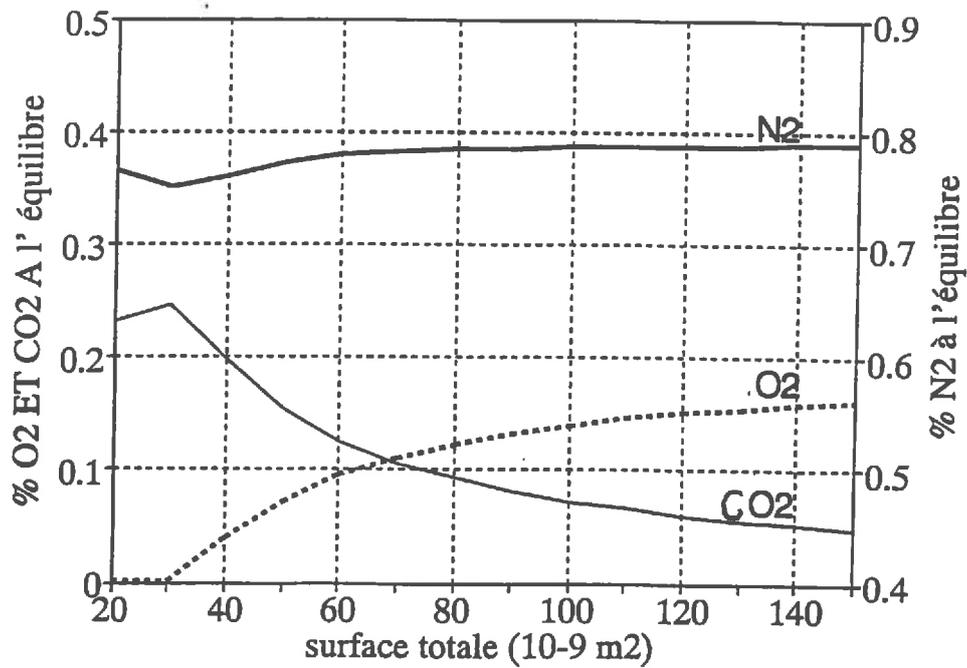


Figure 25 : équilibres gazeux simulés en fonction de la surface totale réelle des trous par barquette.

Nous avons simulé 1000 barquettes en accord avec ces lois de distributions. Pour chaque barquette, nous avons d'abord réalisé 15 tirages de nombres pseudo-aléatoires uniformément distribués entre 0 et 1 ; un trou était percé à chaque fois que ce tirage était compris entre 0 et 0,7. Pour chaque perforation, nous avons alors généré un nombre pseudo-aléatoire correspondant à sa section réelle. La distribution de ces nombres est Log-Normale de moyenne égale à $6366.10^{-12} \text{ m}^2$ et d'écart-type égal à $3725.10^{-12} \text{ m}^2$. Nous aboutissons ainsi à la distribution de la somme des sections réelles des perforations par barquette du film que nous avons le plus utilisé (figure 24).

Nous avons par ailleurs étudié les concentrations à l'équilibre dans les barquettes filmées en fonction de la somme des sections équivalentes des perforations d'une barquette (figure 25). La mise en parallèle des figures 24 et 25 peut nous permettre de quantifier le pourcentage de barquettes au sein desquelles l'atmosphère n'est pas adéquate à la conservation des fraises (après calcul des sections équivalentes à partir des sections réelles).

b) Détermination des barquettes à risque compte tenu des tolérances des fraises.

Une atmosphère adéquate à la conservation des fraises contiendrait approximativement 10% d'O₂ et 10% de CO₂. En considérant la section moyenne d'une perforation, il faut environ 15 perforations par barquette pour aboutir à une telle atmosphère lorsque ces barquettes sont conservées à 10°C. Le taux d'échec du processus de perforation étant voisin de 30%, il faut viser 22 perforations environ pour en avoir 15 en moyenne.

Comme précédemment, nous avons étudié la fréquence d'apparition d'atmosphères inadéquates (O₂<2%, CO₂<5% ou CO₂>15%) liées à la variabilité du nombre et de la section des perforations (figure 26). Avec le procédé supposé de fabrication des films, 2% des barquettes auraient une concentration en CO₂ supérieure à 15%. Par contre, aucune barquette aurait moins de 2% d'O₂ ou moins de 5% de CO₂. Il existe donc un risque. Ce risque n'est cependant pas important mais pourrait le devenir si le même film était utilisé pour conserver des fraises ayant une respiration différente.

Si l'on ne veut pas changer le procédé de perforation mais si l'on arrive à maîtriser le nombre de trous par barquette, on élimine une source de variabilité des propriétés de transfert films. En imposant un nombre de perforations toujours égal à 15, on arrive à une distribution moins étalée de la somme des sections équivalentes des perforations par barquette (figure 27). Seulement 2 sur 1000 auront une concentration en CO₂ supérieure à 15% à l'équilibre. Le fait de maîtriser le nombre de perforations par barquette permet donc de limiter les risques sans toutefois les rendre impossibles. Il semblerait donc utile de réduire l'étalement de la distribution des sections des perforations.

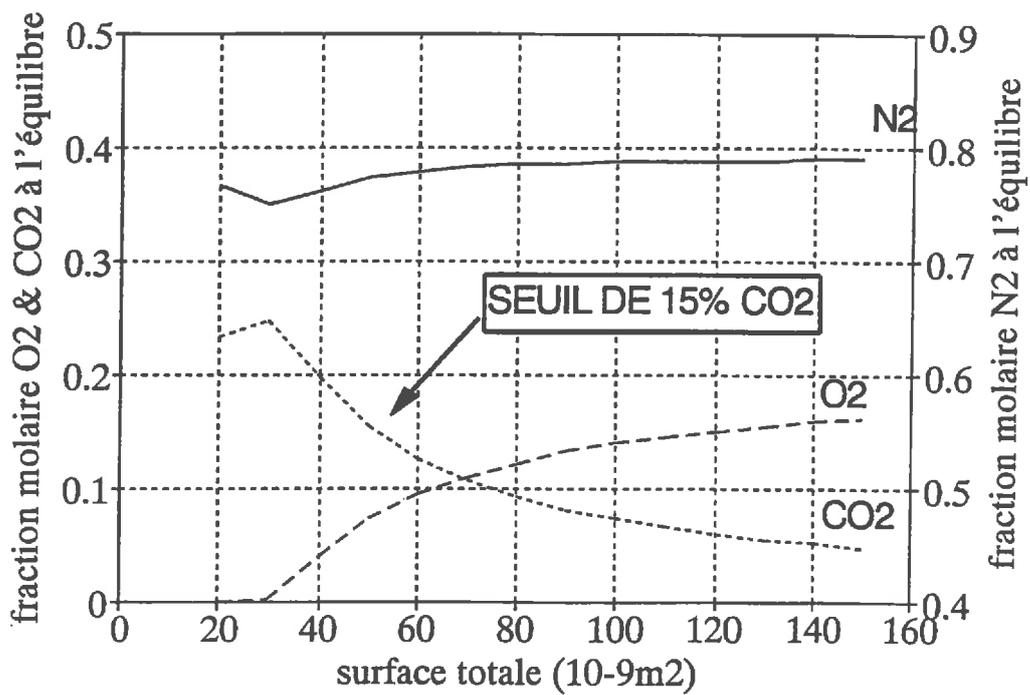
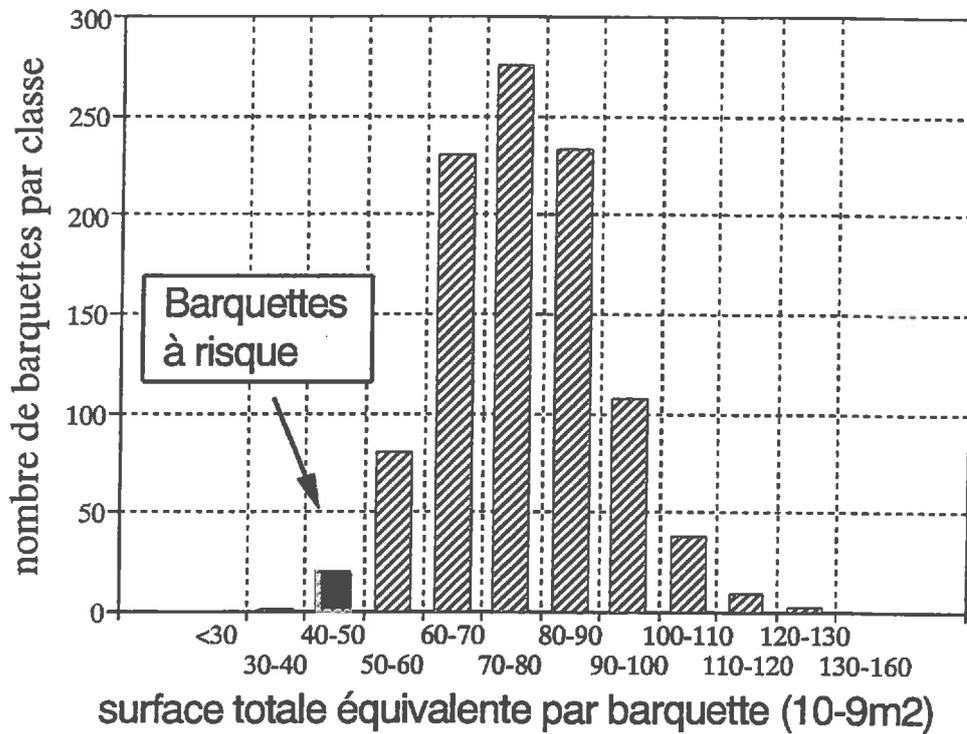


Figure 26 : détermination des barquettes à risques si on considère la variabilité du nombre et de la section équivalente des trous pour 22 perforations potentielles.

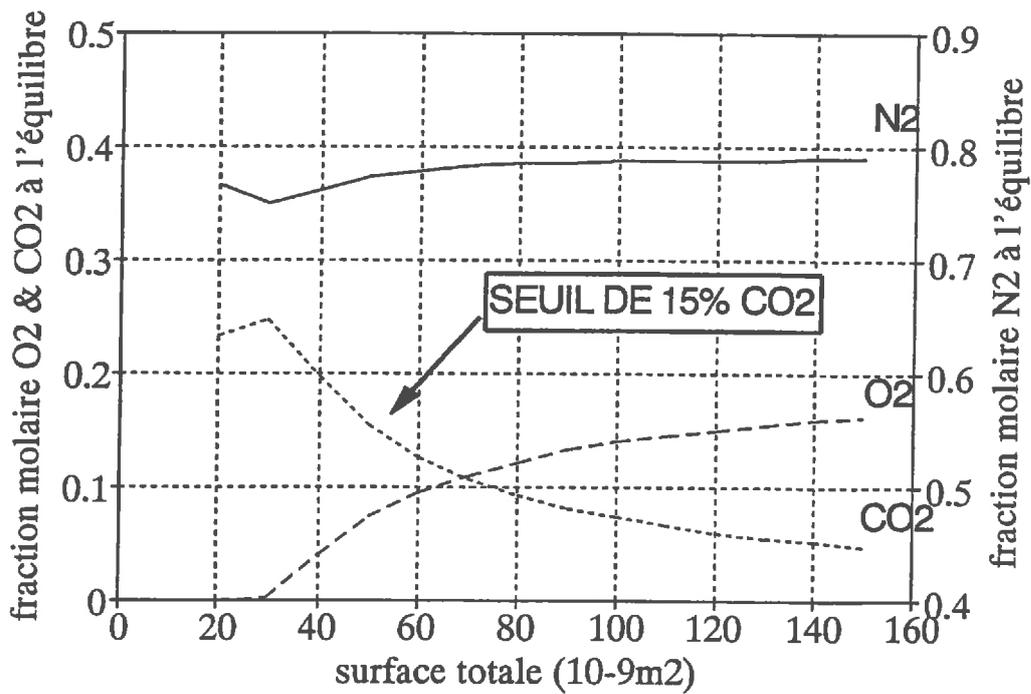
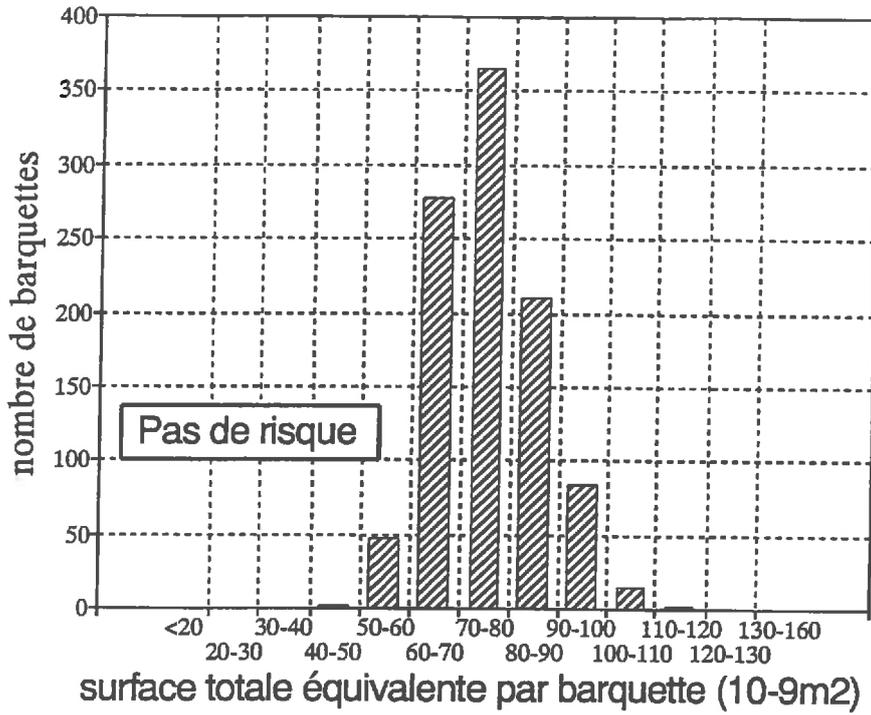


Figure 27 : détermination des barquettes à risque si on considère que chaque barquette a 15 trous dont les sections équivalentes sont variables.

CONCLUSION

Les objectifs de notre travail étaient d'améliorer un modèle permettant de simuler l'évolution de la composition gazeuse à l'intérieur d'emballages micro-perforés contenant des fruits ou des légumes, de tester ce modèle à partir d'expériences que nous devons réaliser, et enfin d'utiliser ce modèle pour définir des emballages adaptés à la conservation des fraises. En l'absence de production d'éthylène par les produits à conserver, notre attention s'est portée sur l'oxygène et le gaz carbonique.

Le modèle que nous avons amélioré est adapté à un nombre quelconque de gaz. Il ne prend pas en compte les transferts au travers des films. Ces films sont donc considérés comme imperméables en dehors des perforations. Pratiquement, les évolutions des concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone à l'intérieur de barquettes filmées contenant des fruits sont peu affectées par la prise en compte de la vapeur d'eau. L'argon présent dans l'atmosphère, à hauteur de 1% environ, peut être assimilé à de l'azote sans que cette assimilation change de façon importante l'évolution simulée dans le temps des concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone dans les barquettes filmées. Le modèle peut donc se limiter à la prise en compte de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'azote lorsqu'il n'y a pas de production d'éthylène par le produit à conserver. Enfin, le modèle décrit bien l'influence de la température et celle du nombre de perforations d'un film sur l'atmosphère modifiée à l'intérieur des barquettes filmées.

L'analyse des données expérimentales relatives à la respiration des fraises a fait apparaître deux faits importants :

- l'estimation du quotient respiratoire dépend fortement de la méthode utilisée. Nous avons opté pour un Q_R de 0.75 après analyses des résultats de deux types d'expériences indépendantes. Cette valeur, fortement inférieure à 1, semble être par ailleurs le seul moyen d'expliquer l'accroissement initial de la concentration en azote dans la barquette ;
- la respiration des fraises est fortement inhibée par le dioxyde de carbone.

Le modèle permet de simuler correctement l'évolution de la composition de l'atmosphère interne aux sachets, si l'on substitue aux sections réelles des perforations des sections équivalentes égales approximativement aux deux tiers des premières. Cette réduction est liée au fait que le modèle néglige la résistance de l'air à la diffusion des gaz aux deux extrémités des perforations.

Supposé répondre correctement au problème posé, nous avons utilisé le modèle pour définir un film adapté à la conservation des fraises "Pajaro" si celles-ci sont entreposées à 10°C. Un sachet ayant 15 perforations, toutes de surface égale à la moyenne des sections des perforations, permettrait de répondre à cet objectif. Malheureusement, le processus de perforation des films est mal maîtrisé actuellement. Il faut viser 22 micro-perforations par barquette pour en avoir 15 en moyenne en raison d'un taux d'échec de 30% environ. Ainsi, le nombre de perforations sera variable d'une barquette à l'autre. De plus, la distribution des sections des perforations est très variable et cette variabilité se rajoute à la précédente. Il en résulte des possibilités de conservation inadaptée pour certaines barquettes recouvertes par ce film hypothétique (concentration en dioxyde de carbone inférieure à 5% ou supérieure à 15%). Dans tous les cas, pour ce film, le modèle ne décèle pas de situations avec moins de 2% d'oxygène dans la barquette. La seule maîtrise du nombre de perforations par sachet permettrait de rendre négligeable le nombre de barquettes où l'atmosphère serait considérée comme inadéquate.

L'étude réalisée au cours de ce stage mérite d'être complétée rapidement par deux types de travaux :

- un travail expérimental visant à caractériser les perméabilités propres au film utilisé à l'oxygène, au dioxyde de carbone et à l'azote : en effet la perméabilité du polypropylène peut varier d'un facteur de 1 à 5 environ ;
- un travail d'analyse supplémentaire sur les expérimentations relatives à l'installation d'une atmosphère modifiée dans les barquettes ayant contenu des fraises (cohérence de la distribution des sommes des sections équivalentes calées par rapport à l'analyse de la distribution des sections réelles des films ; analyse de l'effet température).

En toute rigueur, le modèle n'est pas validé actuellement car la comparaison entre ce modèle et l'expérience a toujours nécessité une phase de calage (sections équivalentes) et aucune explication ne nous permet actuellement d'expliquer la variabilité du rapport entre section réelle et section équivalente. Néanmoins, nous pensons que l'utilisation du modèle est possible en prenant certaines précautions. La mise au point éventuelle de nouveaux procédés technologiques de perforation des films aboutissant à des perforations plus régulières permettrait peut-être de résoudre ce dernier problème.

Toute utilisation du modèle exige par ailleurs de grandes précautions en raison de sa sensibilité (et de celle des systèmes réels étudiés !) à la température par l'intermédiaire de la respiration essentiellement. Il est donc essentiel de savoir modéliser correctement la respiration des fruits ou des légumes. Il serait intéressant de connaître la dépendance de la respiration et de la production d'éthylène à la variété, à la maturité et au calibre du fruit ou du légume considéré.

L'atmosphère modifiée est une technique risquée lorsqu'elle est basée sur l'utilisation de films microperforés car les propriétés de diffusion des films s'accroissent beaucoup moins rapidement que la respiration avec une élévation de température (au contraire de beaucoup de films perméables à base de polymères où les accroissements sont semblables). Elle reste cependant la seule technique permettant d'aboutir à des concentrations élevées en dioxyde de carbone sans diminution simultanée trop importante de la concentration en oxygène.

Par ailleurs, toute utilisation ultérieure du modèle par des scientifiques ou par des professionnels de la production, de la conservation ou de la distribution exigerait de rendre le code informatique actuel plus convivial. L'écriture d'un programme en TURBO PASCAL avec menus déroulants et son couplage avec des sous-programmes de calcul écrits en FORTRAN faciliterait l'usage d'un tel outil. Enfin le programme pourrait aisément être généralisé aux films ayant une perméabilité propre (en plus d'éventuelles micro-perforations). Les transferts au travers des films et en dehors des perforations ne seraient plus décrits par des lois issues de la théorie cinétique des gaz mais par une loi empirique (loi de Fick) plus adaptée à refléter les processus impliqués pour les transferts au sein de matières plastiques.

NOMENCLATURE

Ar	argon
C_e	concentration d'un gaz à l'extérieur de la barquette.
C_i	concentration d'un gaz à l'intérieur de la barquette.
CO_2	dioxyde de carbone
$[CO_2]$	concentration en dioxyde de carbone
∂C_i	variation de la concentration du gaz i
D_0	coefficient de diffusion du gaz i
D_{ij}	coefficient de diffusion binaire entre les gaz i et j
D_{ij}^*	coefficient de diffusion binaire indépendant de la P
ϕ_i	flux du gaz i
i	nature du gaz
K_{mO_2}	constante de Michaelis-Menten de l' O_2
K_{mCO_2}	constante de Michaelis-Menten du CO_2
K_{iO_2}	constante d'inhibition de l'oxygène sur la RO_2
K_{iCO_2}	constante d'inhibition du CO_2 sur la production de CO_2
n_p	nombre de perforations
N_2	azote
n_i	nombre de gaz considérés
$[O_2]$	oxygène
PCO_2	production de CO_2
P_{maxCO_2}	production maximale de CO_2
P	pression atmosphérique
Pf	poids de fraises emballées
$[N_2]$	concentration en azote
Q_{10}	facteur multiplicatif de la respiration si T augmente de $10^\circ C$
Q_R	coefficient respiratoire
R_{O_2}	consommation d'oxygène
R_{maxO_2}	consommation maximale d'oxygène
S	surface d'une perforation
T	température
T_0	température initiale
∂x	variation de x sur l'axe Ox
Y_i	fraction molaire du gaz i
R	constante des gaz parfaits
O_2	oxygène
Y_{is}	concentration du gaz i dans un air humide
Y_{ih}	concentration du gaz i dans un air sec

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDRICH, G., FIORENTINI, R., TUCI, ZINNAI, A., and SOMMOVOGO, G. 1991. A tentative model to describe the respiration of stored apples. In J. Amer. Soc. Hort. Sci. 116(3):478-481.
- ARNOLD, B.H. and STEEL, R. 1958. Oxygen supply and demand in aerobic fermentations. In Biochemical Engineering, (Ed.) R. Steel, p. 151. Heywood & Company Ltd., London.
- BEAUDRY, Randolph M., CAMERON, Arthur C., SHIRASI Ahmad., and DOSTALLANGE, Diana L., 1992. Modified-atmosphere packaging of blueberry fruit : Effect of temperature on package O₂ and CO₂. in J. Amer. Soc. Hort. Sci. 117(3):436-441.
- CAMERON, A.C., et BOYLAN-PETT, W., and LEE, J. 1989. Design of modified atmosphere packaging systems : Modeling oxygen concentrations within sealed packages of tomato fruits. Journal of food science. (vol 54, N° 6, 1989, p 1413-1421).
- CAMERON, A.C., 1990. Modified atmosphere packaging : A novel approach for optimizing package oxygen and carbon dioxide. Proc. 5th Intl. CA Conf., 14-16 June 1990, Wenatchee, Wash.
- CHAMBROY, Y., 1981. Etude du dégagement de gaz carbonique de baies de raisin placées en atmosphère appauvrie en oxygène. Thèse de spécialité, Univ. Aix-Marseille II.
- CHAMBROY, Y., SOUTY, M., JACQUEMEMIN, G., AUDERGON, JM., 1990, Maintien de la qualité des abricots après récolte ; 9° colloque sur les recherches fruitières. Avignon.
- CHAMBROY, Y., 1992. Communication personnelle à partir d'expérimentations sur la respiration des fraises. I.N.R.A. Technologie des Produits Végétaux, Avignon.
- CORNISH-BOWDEN, A. 1979. Fundamentals of Enzyme Kinetics, Butterworth & Co., London.
- COUTURE, R. 1988. Entreposage des fraises. Private communication. Laval University.
- DELHI, G. 1980. La pratique du microscope électronique à balayage en biologie. ed Masson.
- EMOND, J.P., F. CASTAIGNE, F., TOUPIN, C.J., DESILETS, D., C. 1991. Mathematical Modeling of Gas Exchange in Modified Atmosphere Packaging. In Transactions of the ASAE (vol.34, N°1, p.239-245, 1991). Published by the American Society of Agriculture Engineers, St. Joseph, MI 49085-9659 USA.
- FORCIER, F., RAGHAVAN, G.S.V., and GARIEPY, Y., Electronic sensor for the determination of fruit and vegetable respiration, Rev. Gen. Froid, 10, 353, 1987.

- GEANKOPLIS, C.J. 1983. Transport Processes and Unit Operations, eds. Allyn and Bacon. University of Colorado.
- GUICHARD, E., CHAMBROY, Y., REICH, M., FOURNIER N., SOUTY, M., 1992. Influence de la concentration en dioxyde de carbone sur la qualité aromatique des fraises après entreposage. *Sci. Aliments*, 12, 83-100.
- HARRIS, C.M., HARVEY, J.M., 1973. Quality and decay of California strawberries stored in CO₂ enriched atmospheres. *Plant Disease Report.*, 57, 44-46.
- HAYAKAWA, KI., HENING, Y.S., and GILBERT, S.G. 1975. Formulae for predicting gas exchange of fresh produce in polymeric package. *J. Food. Sci.* 40:186.
- HENING, Y.S. and GILBERT, S.G. 1975. Computer analysis of variables affecting respiration and quality of produce packaged in polymeric films. in *Journal of food science* (vol 40 pp.1033-1035, 1975)
- JAYNES, D.B. and ROGOWSKI, A.S. 1983. Applicability of Fick's law to gas diffusion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 425-430.
- JURIN, V. and KAREL, M. 1963. Studies on control of respiration of McIntosh apples by packaging methods. *Food Technol.* 17(6): 104.
- KADER, A.A. 1987. Respiration and gas exchange of vegetables. Ch 3. In *post harvest physiology of vegetables* (Ed) J.Weichmann, p.25. Marcel Dekker Inc., New York.
- KADER, A.A., ZAGORY, D., and KERBEL, E.L., 1989. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 28:1-30.
- LEE, D.S., HAGGAR, P.E., LEE, J., and YAM, K.L. 1991. Model for fresh produce respiration in modified atmospheres based on principles of enzyme kinetics. *J. Food Sci.* 56(6): 1580-1585.
- MARCELLIN, P 1974. Conservation des fruits et légumes en atmosphère contrôlée, à l'aide de membranes de polymères. *Revue générale du froid* (mars 1974, p 217-236).
- MARRERO, T.R. and MASON, E.A. 1972. Gaseous diffusion coefficients. *J. Phys. Chem.* 1(1): 3-118.
- PLASSE, R. and G.S.V. RAGHAVAN. 1985. Mathematical models for predicting respiratory activity of vegetables inside a membrane storage system. in *CSAE Paper* (N° 85-502).

RYALL , AL., and PENTZER, W.T., 1979. Handling, transportation and storage of fruits and Vegetables, Vol.1. Vegetables and Melons, 2nd ed. AVI Publishing Co., Westport, CT.

SALAME, M. 1986. Prediction of gaz barrier properties of hight polymers.in Polymer Engineering and Science (n°26 p 1543-1546).

SIERRA, J.. 1992. Communication personnelle à partir d'observations basées sur l'utilisation de microélectrodes à oxygène. I.N.R.A. Unité Science du Sol, Avignon.

SOUTY, M., CHAMBROY, Y., GUINEBRETIERE, MH., JACQUEMIN, G., REICH, M., BREUILS, L., MOUNITION, R., GOMEZ, RM., PLATZ, M., RENAULT, P., 1992. Etude sur l'amélioration des conditions de survie et de commercialisation des fraises. Rapport final de l'étude n° 91/00053 financé par le Conseil Régional Provence Alpes Côte d'Azur.

STANBURY, P.F. and WHITAKER, A. 1984. Principles of Fermentation Technology. Pergamon Press, Oxford.

TOUPIN,C. and G.DOYON. 1988. Prédiction des taux de respiration pour la fraise. Private communication citée par EMOND et al., 1991. Agriculture Canada.

ULRICH, R. 1952. La vie des fruits. Masson & Cie. 167

VEERAJU, P. and KAREL, M. 1966. Controlling atmosphere in frech fruit package. Modern pkg. 39(12):168.

WEAST, R.C. 1988. Handbook of chemistry and physics (69th edition). CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.

YANG, C.C. and CHINNAN, M.S. 1988. Modeling the effect of O2 and CO2 on respiration and quality of stored tomatoes. Transactions of the ASAE. 31(3): 920.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Précisions sur les changement d'unités des coefficients de diffusion des films d'emballage.

Nous voulons convertir une perméabilité (donnée en $\text{ml.mil.m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) en un coefficient de diffusion (donné en unité internationale c'est à dire en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

$\frac{\text{mol.mil}}{\text{m}^2.\text{J.atm}}$	équivalent à	$\frac{\text{ml.P.10}^{-6}.\text{mil}}{\text{R.T.m}^2.\text{J.atm}}$
$\frac{\text{mol.m}}{\text{m}^2.\text{J.atm}}$	équivalent à	$\frac{\text{ml.Pa.10}^{-6}.\text{mil}}{\text{R.T.m}^2.\text{J.atm.39370}}$
$\frac{\text{mol.m}}{\text{m}^2.\text{s.atm}}$	équivalent à	$\frac{\text{ml.Pa.10}^{-6}.\text{mil}}{\text{R.T.m}^2.\text{J.atm.39370.24.3600}}$
$\frac{\text{mol.m}}{\text{m}^2.\text{s.mol.m}^{-3}}$	équivalent à	$\frac{\text{ml.Pa.10}^{-6}.\text{mil.R.T}}{\text{R.T.m}^2.\text{J.atm.39370.24.3600.101300}}$
$\frac{\text{mol.m}}{\text{m}^2.\text{s.mol.m}^{-3}}$	équivalent à	$\frac{\text{ml.mil.2.9398.10}^{-16}}{\text{m}^2.\text{J.Atm}}$

Pour convertir la perméabilité en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, il suffit de la multiplier par le coefficient $2.9398.10^{-16}$.

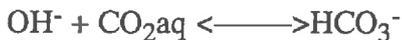
ANNEXE 2 : Coefficients de diffusion binaires

nature des deux gaz	formule D_{ij}^* (atm.cm ² .s ⁻¹)
N ₂ et O ₂	$1,13 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,724}$
N ₂ et CO ₂	$(3,15 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,570}) / e^{113,6/T}$
N ₂ et H ₂ O	$1,87 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,072}$
N ₂ et A _R	$9,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1,752}$
O ₂ et CO ₂	$(1,56 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,661}) / e^{61,3/T}$
O ₂ et H ₂ O	$1,89 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,072}$
O ₂ et A _R	$9,77 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1,736}$
CO ₂ et H ₂ O	$(9,24 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,500}) / e^{307,9/T}$
CO ₂ et A _R	$(1,74 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,646}) / e^{89,1/T}$
H ₂ O et A _R	$1,89 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,07072}$

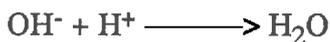
(Marrero et Mason, 1972)

ANNEXE 3 : Dosage de la soude carbonatée par le pH-mètre.

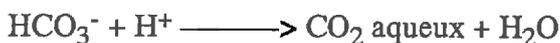
Le dioxyde de carbone produit par les fraises est piégé par un volume V_b de soude. La solution de soude carbonatée a un pH de 12 environ.



Lors du dosage du carbonate de sodium par un volume V_{a1} d'acide chlorhydrique, les réactions chimiques impliquées sont les suivantes :



Dès que le pH atteint 8, les réactions chimiques sont différentes. On parle de deuxième basicité (V_{a2} HCl) :



La quantité de CO_2 ($Q_{\text{CO}_2(\text{total})}$) fixée en eq/l dans la soude s'écrit :

$$Q_{\text{CO}_2(\text{total})} = (n_a \cdot V_{af}) / V_{bf}$$

avec :

- n_a le titre de l'acide chlorhydrique (en eq/l)
- V_{bf} le volume de la solution finale basique dosée (en l)
- V_{af} le volume de la solution acide utilisée pour doser V_{bf} (en l)

La simple ouverture des flacons de soude à l'air libre provoque une légère carbonatation. Il faudra donc prendre en compte ce carbone sans quoi on surestimera légèrement le dégagement de CO_2 par les fraises. Pour évaluer cette quantité, nous dosons la solution initiale utilisée. La quantité de CO_2 ($Q_{\text{CO}_2(\text{fraise})}$) provenant réellement de la respiration des fraises s'écrit :

$$Q_{\text{CO}_2(\text{fraise})} = (n_a \cdot V_{af}) / V_{bf} - (n_a \cdot V_{ai}) / V_{bi}$$

avec :

- n_a le titre de l'acide chlorhydrique (en eq/l)
- V_{bi} le volume de la solution initiale basique dosée (en l)
- V_{ai} le volume de la solution acide utilisée pour doser V_{bi} (en l)

ANNEXE 4 : Le microscope électronique à balayage (Dheli, 1980).

I. principe

1. Le faisceau d'électrons primaires

La source est située au sommet de la colonne. Les électrons sont produits par l'échauffement d'un filament, dans le cas d'une émission électronique thermoionique.

Actuellement le métal le plus couramment utilisé pour la confection du filament est le tungstène, en raison de ses propriétés physiques. C'est un métal lourd, sa densité est de 19,3. Il fond à une température élevée (3396°C). Un filament de tungstène de 0,1 mm de diamètre est courbé en V pour concentrer l'émission d'électrons à sa pointe. Le filament de tungstène est chauffé vers 2800°C juste au dessus de son seuil de Fermi. En effet, le potentiel de surface d'un métal conducteur s'oppose à la sortie des électrons. Pour vaincre cette tension, il suffit de conférer aux électrons une énergie minimale (seuil de Fermi) par agitation thermique.

Les électrons restent sur place, en nuage, autour du filament qu'ils ont tendance à rejoindre s'ils ne sont pas accélérés par un champ électrique. Le faisceau suit une trajectoire donnée, jusqu'à la chambre objet, grâce à une série de lentilles.

Les réglages du filament et de la tension d'accélération sont importants. Ils concourent en effet à moduler un très fin pinceau d'électrons ayant l'énergie suffisante, quand il frappe l'échantillon, pour provoquer l'émission d'électrons ou d'autres particules.

2. Le vide

Le vide est indispensable (10^{-7} torr soit $1,35 \cdot 10^{-5}$ Pa). Dans ce milieu, le faisceau d'électrons se déplace et n'est pas freiné ou dévié par des collisions avec des molécules qui se trouveraient sur son trajet.

3. Interaction électron-matière

L'activation de l'atome se produit quand l'équilibre électron/proton se trouve perturbé par un apport extérieur d'énergie, fournie par le faisceau primaire par exemple. Un électron peut passer de l'orbite inférieure vers l'orbite supérieure, l'atome est alors "excité". Si l'électron revient de lui même sur son orbite, il restitue l'énergie apportée : il y a "émission" d'énergie.

4. Les électrons secondaires

On classe dans cette catégorie tous les électrons d'énergie inférieure à 50 eV. Les électrons secondaires sont générés en un temps record de 10^{-10} s. Le traitement de cette information par un collecteur doit être extrêmement rapide pour qu'il n'y ait pas de résidu d'information quand le faisceau passe au point suivant. Si la collision d'un électron primaire

avec la matière produit l'émission d'un électron secondaire et si ce dernier est capté par le collecteur d'électrons secondaires, il y a production d'un courant qui, après amplification, modulera l'intensité du faisceau du scope, et par la même la luminosité du point image.

II Préparation des échantillons

Les zones du film micro-perforé à observer doivent être collées sur le support. On recouvre alors le support d'un adhésif double face sur lequel on pose notre échantillon. Il faut parfaire la conduction de l'ensemble en mettant un point de laque conductrice (à base d'argent) afin d'éviter les phénomènes de charge. L'échantillon est un polymère non conducteur par nature. Si un faisceau d'électrons frappe un tel édifice, il y a pénétration des électrons primaires, échauffement, dommages pour l'échantillon, et aucune émission d'électrons secondaires. La solution est de recouvrir l'échantillon d'une mince couche d'un métal conducteur (dans notre cas, nous avons utilisé l'or). C'est seulement après cette préparation qu'il est possible d'observer l'échantillon grâce au microscope électronique.