



HAL
open science

**Etude comparative des procédés de séchage couplés à la
texturation par Détente Instantanée Contrôlée DIC, en
termes de cinétique et de qualité nutritionnelle.
Applications à la valorisation des déchets
agro-industriels**

Nsren Albitar

► **To cite this version:**

Nsren Albitar. Etude comparative des procédés de séchage couplés à la texturation par Détente Instantanée Contrôlée DIC, en termes de cinétique et de qualité nutritionnelle. Applications à la valorisation des déchets agro-industriels. Autre. Université de La Rochelle, 2010. Français. NNT : 2010LAROS309 . tel-00567220

HAL Id: tel-00567220

<https://theses.hal.science/tel-00567220>

Submitted on 18 Feb 2011

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

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



Université de la Rochelle
UFR Pôle Sciences et Technologie

Année : 2010

Numéro attribué par la bibliothèque :

--	--	--	--	--	--	--	--

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

L'UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

Discipline: Génie des Procédés Industriels

par

Nsren ALBITAR

Le 08 novembre 2010

TITRE :

Etude comparative des procédés de séchage couplés à la texturation par Détente Instantanée Contrôlée DIC, en termes de cinétique et de qualité nutritionnelle. Applications à la valorisation des déchets agro-industriels.

Directeur de thèse : Professeur Karim Allaf

JURY:

M.	Karim	ALLAF	Professeur	Université de La Rochelle – France
M.	Omar	BARKAT	Professeur	Mc Neese University (Louisiane) – USA
M.	Abdelhamid	BELGHIT	Professeur	Université de La Rochelle – France
M.	Ahmed	OULD EL MOCTAR	Maître de Conférences	(Université de Nantes) - France
M.	Hassan	PEERHOSSAINI	Professeur	(Université de Nantes) - France
M.	Isaac	PILATOWSKI	Professeur	Université de Mexico – Mexique
M.	Vaclav	SOBOLIK	Professeur	Université de La Rochelle – France

لولا القلوبُ التي تُحبُّكَ وَالقُلُوبُ التي تُحِبُّها
لَكُنْتَ هباءً مَنْثُوراً

جبران خليل جبران

A mes parents...

SOMMAIRE

II-4.1. Pépins de canneberge	75
II-4.2. Marcs de canneberge	79
II-4.3. Cassis.....	82
II-4.4. Oignon	85
II-4.5. Study of instant controlled pressure drop DIC treatment in manufacturing snacking and expanded granule powder of apple and onion.	86
II-4.6. Improving the drying of onion using the instant controlled pressure drop technology.....	102
PARTIE III . CARACTERISATION.....	117
CHAPITRE III-1. ANALYSES BIBLIOGRAPHIQUES : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES, STRUCTURELLES, BIOCHIMIQUES ET FONCTIONNELLES	119
III-1.1. Introduction	119
III-1.2. Isotherme de sorption	120
III-1.3. Spectrophotométrie	121
CHAPITRE III-2. CARACTERISATION PHYSIQUE ET STRUCTURELLE	123
III-2.1. Principales opérations de caractérisation physique et structurelle.....	123
III-2.2. Caractérisation texturale : Taille des échantillons	124
III-2.3. Caractérisation physique : Masse volumique apparente et expansion relative	127
III-2.4. Caractérisation technologique (isothermes de sorption).....	130
CHAPITRE III-3. ANALYSE BIOCHIMIQUE ET MICROBIOLOGIQUE.....	137
III-3.1. Matériel et méthodes.....	137
III-3.2. Teneur en phénols totaux (PT)	140
III-3.3. Activités antioxydantes (AOA)	144
PARTIE IV . CONCLUSION ET PERSPECTIVES	155
CHAPITRE IV-1. CONCLUSION.....	157
CHAPITRE IV-2. PERSPECTIVES	159
CHAPITRE IV-3. REFERENCE.....	161
PARTIE V . ANNEXES	169
CHAPITRE V-1. SECHAGE DES PEPINS ET DU MARC DE CANNEBERGE ET DE CASSIS	171
CHAPITRE V-2. LA CINETIQUE DU SECHAGE DES PEPINS, DU MARC DE CANNEBERGE, DE L'OIGNON (A ET B) ET DU CASSIS EN TERMES DE LN(Y) ET LE TEMPS.....	177
CHAPITRE V-3. RELATION ENTRE L'INHIBITION ET LA CONCENTRATION DES PEPINS, DU MARC DE CANNEBERGE, ET DE L'OIGNON (A ET B).....	185

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Étude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-industrie et Bâtiment (LEPTIAB) de l'université de La Rochelle.

Je voudrais tout d'abord remercier le Professeur Karim Allaf, directeur de ma thèse pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire, je lui suis profondément reconnaissante pour sa confiance, sa patience, sa sympathie et pour son dévouement.

Je le remercie aussi pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je lui exprime toute ma profonde gratitude pour ses conseils, son soutien et son aide scientifique qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Monsieur Ahmed OULD ELMOCTAR, Maître de conférences à l'Université de Nantes et Monsieur Isaac PILATOWSKY, Professeur à l'Université Nationale Autonome de Mexico qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Omar BARKAT, Professeur de Mc Neese University (USA), Monsieur Hassan PEERHOSSAINI, Professeur à l'École Polytechnique de l'Université de Nantes, Monsieur Vaclav SOBOLIK, Professeur de génie des procédés à l'Université de La Rochelle, et Monsieur Abdel Hamid BELGHIT, Professeur de génie des procédés à l'Université de La Rochelle qui ont accepté de participer à ce jury en tant qu'examineurs.

J'adresse également mes sincères remerciements à la société ABCAR-DIC Process, spécialement à Mme Vicenta BLASCO-Allaf, pour son soutien, sa gentillesse, pour m'avoir fourni les produits de ce travail, et pour les bons moments passés.

Par ailleurs, je tiens également à adresser mes remerciements à mes collègues du laboratoire dont la prof. Ibtissam, Sabah, Mazen, Colette, Magdalena, Galal, Bouthaina, Kristina, Baya, Cuong, Harun, Ismail, Alioune, Alice, Amir, David, pour leur soutien mutuel, leurs encouragements, et leurs échanges amicaux pendant ces années.

Sans oublier, les différents techniciens du laboratoire : Antony, Armelle, et Christophe ainsi que toutes les secrétaires du LEPTIAB, au personnel du département Génie des Procédés, aux secrétaires de l'école doctorale et à tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

A mes amis, je témoigne une grande reconnaissance pour tout ce que nous avons partagé et tout ce que nous partagerons encore. Je pense plus spécialement à Abdallah ALSALMO qui est comme mon frère, Ismail, Mohammad, Roula et tous mes amis au programme de bourses franco-syrien PAB (Programme Assistants Boursiers).

Enfin, j'exprime ma plus profonde gratitude à ma famille, et notamment à mes parents Najed et Najwa, mon frère Wassim, ma sœur Wissam, mon beau frère Bassam et ma nièce Anna qui m'ont gratifiée de leur amour et fourni les motivations qui ont permis l'aboutissement de mon travail. Je leur serai toujours redevable de tous les efforts qu'ils ont fournis à mon égard.

NOMENCLATURE :

A_{eff}	Surface effective d'échange entre le produit à sécher et l'air extérieur (m^2)
A_w	Activité de l'eau
c_p	Chaleur massique sous pression totale constante ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
D_{eff}	Diffusivité effective de l'eau liquide au sein de la matrice solide ($m^2 s^{-1}$)
d_p	Diamètre (m)
e	Taux relatif d'expansion (%)
e_p	Mi-épaisseur (m)
h	Capacité de réhydratation (%)
h	Coefficient de transfert de chaleur par convection ($W m^{-2} K^{-1}$)
HR	Humidité relative (%)
I	Taux d'inhibition (%)
IC_{50}	Concentration de substrat qui inhibe 50% de radicaux DPPH [•] présents dans le milieu réactionnel (μg de MS/ml de l'extrait)
K (équ.8)	Coefficient de perméabilité (m^2)
k_p	Coefficient de transfert de matière ($kg m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$)
L	Chaleur latente d'évaporation à la température T_s ($J.kg^{-1}$)
L_v	Chaleur latente d'évaporation ($J kg^{-1}$)
LogF	Niveau logarithmique de décontamination, Log(Flore initiale/Flore finale)
m	Masse connue de la poudre (kg)
m_1	Masse d'un volume « v » de poudre (kg)
m_2	Masse du complément en poudre versé sur le produit pour atteindre un volume connu (kg)
M_w	Masse molaire (kg/mol)
\dot{m}_v	Débit de vapeur (kg)
P	Pression absolue de vapeur d'eau dans la chambre de traitement (MPa)
P_{wa}	Pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air au point considéré (MPa)

P_{Ws}	Pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air au voisinage de la surface de la matière (MPa)
P_{WT}	Pression partielle de la vapeur d'eau à l'équilibre à la température T (MPa)
PT	Taux d'augmentation en phénols totaux (%)
\dot{Q}	Débit de chaleur (W)
R	Constante des gaz parfaits = 8314 J/mole °K
r	Rayon (m)
t	Temps de traitement (s)
T	Température (K)
Ta	Température de l'air au point considéré (K)
Ts	Température à la surface du produit au point considéré (K)
ts	Temps de séchage (min)
TA	Taux d'augmentation de l'activité antioxydante (%)
V	Volume occupé par une masse connue de la poudre (m ³)
ν_m	Viscosité dynamique (Pa.s)
\vec{v}_m	Vitesse absolue du milieu solide (m.s ⁻¹)
v_w	Vitesse absolue de l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux (m.s ⁻¹)
v_s	Vitesse absolue de la matrice solide (m.s ⁻¹)
W_d	Teneur en eau (g H ₂ O/100g MS)
δW_s	Accessibilité initiale (g H ₂ O/100 g MS)
$\delta W_s\%$	Taux d'accessibilité initiale (%)
w_o	Teneur en eau théorique à t=0 (g H ₂ O/100 g MS)
w_i	Teneur en eau réelle (g H ₂ O/100 g MS)
W_∞	Teneur en eau finale, supposée à l'équilibre final (g H ₂ O/100g MS)
Xi	Facteurs (variables opératoires)
Y	Variable réponse mesurée
β_i	Coefficients de régression
ε	Erreur aléatoire
ε_{abs}	Taux d'expansion absolue (%)

λ	Longueur d'onde (nm)
λ_{eff}	Conductivité thermique effective globale du produit ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
ρ_{app}	Masse volumique apparente (kg.m^{-3})
ρ_w	Masse volumique de l'eau (kg.m^{-3})
ρ_s	Masse volumique de la matrice solide (kg.m^{-3})

GLOSSAIRE :

ABS :	Absorbance de la solution
AGE :	Equivalents d'acide gallique
AOA :	Activité antioxydante
BET :	Méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est un modèle de l'interaction par adsorption entre la monocouche d'eau et la surface, qui se fait sur des sites spécifiques d'un milieu poreux
DDS :	Déshydratation par détentes successives
DIC :	Détente Instantanée Contrôlée
DPPH :	2,2-diphényle-1-picrylhydrazyle
ESI :	Electrospray ionisation
HPLC :	Chromatographie en phase liquide de haute performance
HTST :	High Temperature Short Time
MEB :	Microscope électronique à balayage
MO :	Micro-ondes
MP :	Matière Première
MS :	Matière Sèche
PAD :	Photodiode Array Detector
SM :	Spectrométrie de Masse
TE :	Teneur en eau des échantillons avant le traitement
TPG :	Gradient de pression totale

PARTIE I.
INTRODUCTION, MATERIAUX ET DESIGN EXPERIMENTAL

CHAPITRE I-1.

INTRODUCTION

La production agricole requiert au niveau mondial un intérêt particulier sans cesse croissant. La population humaine croît et atteint des niveaux jamais imaginés par le passé. La communication de plus en plus large et de plus en plus universelle mène à des volontés de vivre bien, vivre plus et vivre mieux ; les famines ne peuvent plus être acceptées comme « catastrophes naturelles » inévitables et l'accès à une alimentation convenable devient un droit systématiquement recherché. Le développement au départ de plus en plus quantitatif et, depuis quelques années, également qualitatif, a réussi à prouver les grandes possibilités d'exploiter intensivement et souvent nettement plus « correctement » les moyens disponibles.

Les légumes et les fruits sont les principales denrées alimentaires qui fournissent aux êtres humains lipides, glucides, fibres, voire protéines, ainsi que vitamines, minéraux, antioxydants.... Ils sont, généralement issus de zones de production très localisées et profondément spécialisées avec des saisons de production souvent courtes. La consommation est, quant à elle, étalée dans l'espace, étendue dans le temps. Conserver, étaler la période de consommation sur toute l'année, stocker sur quelques années pour remédier à toutes les éventualités et réduire les risques de tout imprévu, étendre la zone de consommation... ont systématiquement été pour l'humanité un besoin, une nécessité... Et l'on pourra affirmer, à partir des découvertes archéologiques dans l'actuelle zone de Syrie et de l'Irak que, d'une certaine façon, le début de la civilisation humaine a débuté avec les méthodes de conservation par séchage (solaire)... Toute technique de préservation vise à stabiliser les matériaux concernés dans le temps.

Les techniques de préservation traduisent la manifestation d'un besoin de plus en plus fort. Les pertes agricoles de par le monde sont estimées à plus de 40% du total de la production. A un moment où l'agroressource est appelée à jouer un rôle stratégique nouveau, ne se limitant plus à la simple alimentation, mais s'élargissant vers la satisfaction des besoins cosmétiques, nutritionnels, médicaux, énergétiques, matériaux... la nécessité de maîtriser les opérations de transformation devient une urgence. La volonté de plus en plus forte dans tous les pays et les zones du monde pour une large adoption d'un développement durable, rend indispensable l'adoption de nouvelles méthodes capables d'assurer la maîtrise des opérations de transformation mais également de préservation. Dans le secteur alimentaire, de nombreuses opérations de préservation des divers types de produits agricoles ont vu le jour dès le début de la civilisation humaine. Pendant plus de sept mille ans, elles se sont sans cesse développées pour passer, dans quelques cas, à l'échelle industrielle alors que d'autres semblent ont été contraintes de se limiter à l'échelle artisanale ou du laboratoire.

Parmi les principales opérations de préservation, la déshydratation a toujours su occuper une place particulière. Elle se distingue par la simplicité de sa réalisation, souvent au plus près de la zone de récolte et de la facilité et de la durée importante de stockage qu'elle engendre. Bien qu'elle soit aussi vieille que la civilisation humaine proprement dite, cette méthode souffre souvent de la mauvaise qualité du produit fini. Les modifications texturales engendrées par l'opération peuvent souvent être couplées à des dégradations chimiques, thermochimiques ou enzymatiques (oxydation, réactions de Maillard...) ou microbiologiques

(fermentation...). Le contenu nutritionnel peut également être affecté. Des lipides se dégradent, des protéines deviennent plus difficilement assimilables, des vitamines disparaissent, des fonctionnalités antioxydantes diminuent...

I-1.1. IMPACTS NUTRITIONNELS DES FRUITS ET LEGUMES

L'organisme est une « machine » extraordinaire capable de s'adapter à bien des situations et capable de se régénérer. La condition pour qu'il puisse remplir pleinement ses fonctions est qu'il doit recevoir des éléments de base. Ces éléments appelés nutriments se trouvent dans les aliments. On sépare les nutriments en 2 grandes catégories : les macronutriments et les micronutriments.

Les macronutriments sont les protéines, les glucides, les fibres et les lipides qui ont été découverts il y a bien longtemps et qui sont nécessaires pour l'apport énergétique, la construction de nos cellules et le bon fonctionnement de notre corps.

Les micronutriments sont les vitamines, les minéraux, et les acides gras d'une part et les antioxydants et les graisses insaturées contenus dans les aliments, d'autre part. Le manque de l'organisme en micronutriments est responsable d'un nombre important de symptômes ressentis au quotidien tels que les troubles de sommeil, de mémoire, douleurs diffuses, troubles d'humeur, fragilité osseuse et tendineuse, problèmes cutanés, hormonaux, digestifs... et maladies dégénératives chroniques (maladies artérielles coronaires, accidents vasculaires cérébraux, cancer, diabète).

Les fruits et légumes sont universellement reconnus comme ayant une composition chimique de base qui donne le goût, l'arôme et la protection contre les maladies. Ils forment une bonne source de principaux micronutriments essentiels (vitamines, antioxydants...) ainsi que des minéraux, fibres alimentaires... Certains de ces micronutriments apparaissent de plus en plus clairement comme essentiels au fonctionnement en participant à la protection de notre organisme contre les cancers, les maladies cardio-vasculaires et les autres maladies dégénératives. C'est le cas des antioxydants dont les fruits et légumes constituent l'une des principales sources alimentaires. Les principaux antioxydants végétaux sont au nombre de quatre : la vitamine C ou acide L-ascorbique et la vitamine E, les caroténoïdes et les polyphénols qui ont une composition phénolique diversifiée et qui affectent considérablement sur la santé.

Récemment, une grande attention a porté sur les composés naturels ayant des propriétés bioactives appelés produits phytochimiques qui jouent un rôle important dans la protection contre les maladies chroniques. Les fruits rouges comme le cassis et la canneberge sont une source riche en composés phytochimiques, en particulier les composés phénoliques, qui auraient une gamme de potentiel très efficace contre les cancers et les maladies du cœur.

I-1.1.a. PRINCIPES ACTIFS ET PROPRIETES

Plusieurs études ont démontré qu'une consommation élevée de légumes et de fruits diminuait le risque de maladies et donne une bonne valeur nutritionnelle pour l'Homme. Toutes ces propriétés ont principalement été attribuées aux composés phénoliques tels que les flavonoïdes, les vitamines etc. Les fruits et les légumes sont une source riche en polyphénols, en particulier des flavonoïdes (anthocyanes, flavonols, flavan-3-ols, et les proanthocyanidines) et ellagitanins.

Ce paragraphe est destiné à donner une idée simple des molécules actives qui nous intéressent dans notre étude.

I-1.1.a.i. Acides phénoliques et dérivés

Les acides phénoliques prédominants dans les fruits et les légumes sont les acides hydroxybenzoïque et hydroxycinnamique. Bien que l'acide ellagique soit un acide hydroxybenzoïque, la plupart de l'acide ellagique dans les baies est présent sous formes connues comme les ellagitanins qui constituent une catégorie distincte de composés phénoliques. Les acides hydroxybenzoïque et hydroxycinnamique existent rarement sous forme libre, mais sont généralement trouvés sous formes conjuguées d'esters et de glycosides [Hager et Howard, 2009]. Les acides phénoliques sont généralement analysés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) après une étape d'hydrolyse acide ou alcaline. Bien que cette technique ait permis aux chercheurs d'identifier les acides phénoliques majeurs dans les fruits et les légumes, les informations disponibles sont limitées sur l'ester et les formes glycosides présents dans le fruit.

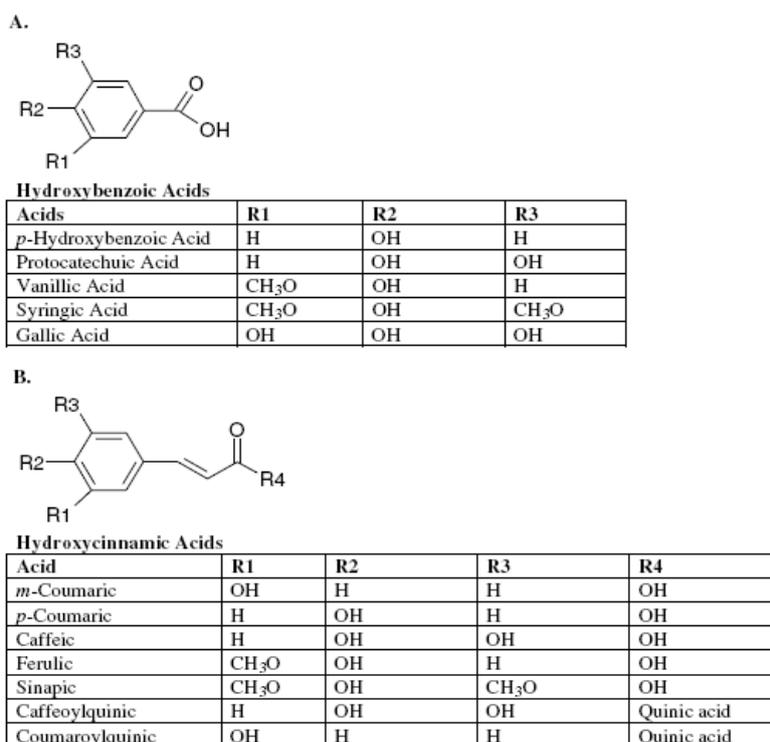


Figure I-1-1. Structures de divers acides (A) hydroxybenzoïque et (b) hydroxycinnamique.

I-1.1.a.ii. Pigments naturels (anthocyanines)

a. Introduction

La plupart des couleurs (rouge, violet, bleu, et presque noir) dans les fruits et les légumes est due à la présence de pigments naturels appelés les anthocyanes.

Les anthocyanes largement distribués, sont solubles dans l'eau ; ces pigments donnent la couleur à une large variété de fruits, légumes, céréales et fleurs. Ils jouent un rôle important dans les systèmes biochimiques comme marqueurs chimiques dans les plantes et produits végétaux.

Dans l'industrie de transformation des produits agroalimentaires, un intérêt particulier est accordé aux anthocyanes comme solution de rechange naturelle à l'utilisation de colorants synthétiques. L'intérêt pour les pigments végétaux naturels tels que les anthocyanines s'est intensifié au cours la dernière décennie en raison de leur fort pouvoir antioxydant et des avantages possibles pour la santé.

Les concentrations en anthocyanes sont très variables entre les différentes familles même au sein de la même espèce, variant selon la saison de culture et les conditions de croissance [Jing et Giusti, 2009].

Parfois, des concentrations très élevées d'anthocyanes dans les petits fruits donnent une couleur très sombre, et des baies apparaissent "noires", bien que les pigments soient en effet rouges ou violets : cas de mûres (blackberries), de cassis (blackcurrant)... Ces types de baies ont tous des concentrations très élevées d'anthocyanine. En revanche, certaines baies ont seulement la coloration rose de la peau en raison de la faible concentration de ces pigments. Les données sur les concentrations en anthocyanes des baies dépendent aussi de la méthodologie utilisée pour quantifier les pigments. Ainsi, les concentrations en anthocyanes de cassis (*Ribes nigrum*) signalées par les différents chercheurs varie de 16500 à 41200 mg / 100 g de matière fraîche [Slimestad et Solheim, 2002 ; Koeppen et Herrmann, 1977 ; Moyer et al., 2002]. Ces différences sont attribuables à la variabilité inhérente à la matière végétale en raison de divers facteurs tels que lieu et conditions de l'accroissement. Toutefois, d'autres sources de variabilité dans les données disponibles dans la littérature peuvent être dues à des différences dans la méthodologie utilisée pour la quantification et dans les méthodes d'extraction et les tests d'évaluation (méthode spectrophotométrique par rapport à la chromatographie liquide haute performance [HPLC]), ainsi que dans l'utilisation de normes différentes en quantification des anthocyanes.

b. Structure des anthocyanes

Les anthocyanines appartiennent à la classe des composés flavonoïdes couramment connus sous le nom de polyphénols végétaux qui partagent la structure squelette de base de carbone C6-C3-C6. Ils sont des glucides de polyhydroxy et polyméthoxy dérivés des sels de flavylum (phényl-2 benzopyrylium). L'anthocyane pigments composent de deux ou trois parties : la base aglycone (anthocyanidine), sucres, et souvent des groupes acyle [Jing et Giusti, 2009].

Le couplage de HPLC en phase inverse et de spectrométrie de masse (SM) permet aux molécules d'être caractérisées à travers leur temps de rétention. Les méthodes d'analyse et les conditions de la culture peuvent provoquer une légère différence dans les profils en anthocyanines des baies d'espèces identiques. Ainsi, la canneberge américaine (*Vaccinium macrocarpon* Aiton) contient de cyanidine et péonidine 3-galactosides et 3-arabinosides ainsi que les anthocyanines majeurs [Frøytlog et al., 1998 ; Thomas, 2003].

Il existe 19 différents groupes de l'aglycone connus à l'état naturel, bien que seulement 6 se produisent fréquemment. Les aglycones qui sont plus fréquemment trouvés dans des baies et dans la nature sont : cyanidine, pélargonidine, peonidin, delphinidine, pétunidine, et malvidine.

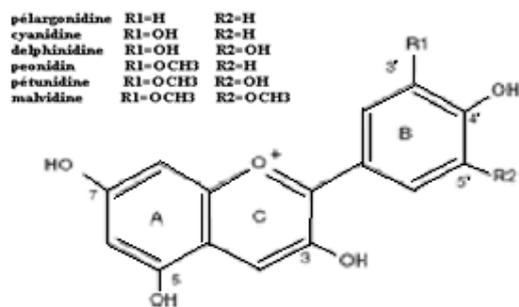


Figure I-1-2. Structure les anthocyanidines

Les anthocyanidines sont très instables et sont rarement trouvés sous leur forme libre dans les tissus végétaux. Les anthocyanidines existent principalement sous forme glycosylée, où la substitution du sucre augmente leur stabilité et leur solubilité. Les principaux sucres attachés à l'aglycone dans les petits fruits sont : le glucose, le galactose, l'arabinose, le xylose, le sophorose, et le rutinose, et l'anthocyanine la plus répandue dans la nature est la cyanidine 3-glucoside.

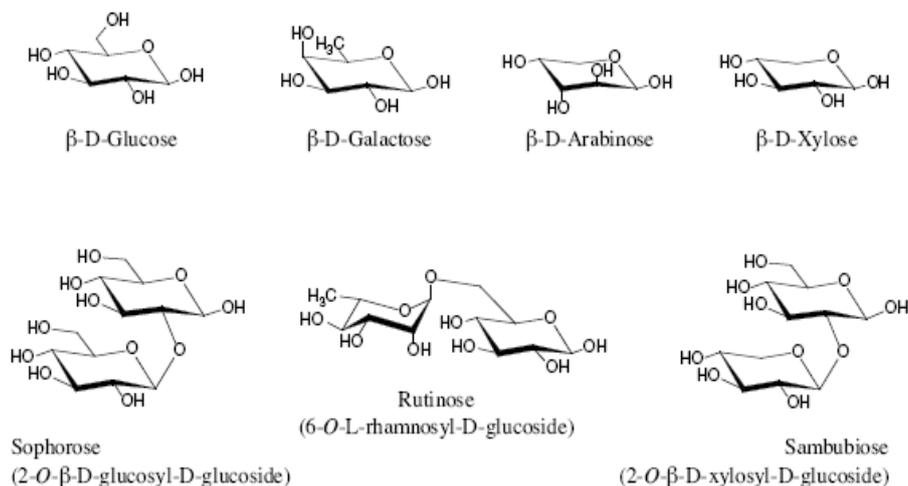


Figure I-1-3. Les sucres attachés à l'aglycone dans les petits fruits

Certains anthocyanes peuvent être acylés par acides aromatiques, comme le p-acides caféique ou des acides aliphatiques tels que les acides maloniques. Chaque aglycone pourrait être glycosylée et acylés par différents sucres, des acides cinnamiques et des acides aliphatiques.

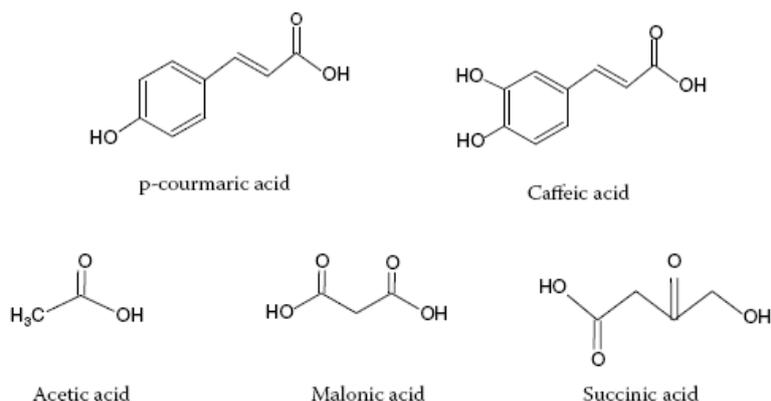


Figure I-1-4. Les acyles attachés à l'aglycone dans les petits fruits et légumes

I-1.1.a.iii. Flavonols et flavan-3-ols (proanthocyanidines) :

Les flavonols ont une double liaison entre C2 et C3, un groupe hydroxyle en C3, et un groupe cétone en position C4 (voir Figure I-1-5).



Figure I-1-5. Structures des flavonols

Les flavonols les plus communs dans les fruits et les légumes sont : la quercétine, la myricétine, et le kaempférol ; ils diffèrent par le nombre et la position des groupes OH (C3' et C5'). Les flavonols se trouvent fréquemment dans les plantes attachés aux sucres O-glucosides à la position C3. Le glucose et le galactose sont les sucres les plus couramment attachés ; on trouve également le rutinose, la xylose, l'arabinose et le rhamnose.

Les flavonols sont des flavonoïdes de couleur crème à jaune qui sont abondants dans les fruits et les légumes. Ces composés sont connus pour être des contributeurs majeurs à la couleur de certaines espèces de fruit jaunes, blanches comme les pommes et les raisins et les légumes comme l'oignon, souvent en combinaison avec les caroténoïdes. Les fruits et les légumes qui contiennent des anthocyanines ont habituellement des quantités considérables d'autres flavonoïdes, des concentrations élevées de quercétine. Ainsi, par exemple, les canneberges européennes (*Vaccinium oxycoccos* L.) ont 21 mg de flavonols total / 100 g de matière fraîche, le cassis a été constaté comme ayant environ 10 mg de flavonols total / 100 g de matière fraîche [Maatta et al., 2001 ; USDA, 2007 ; Huopalahti et al., 2000 ; Zheng et Wang, 2003].

Les flavan-3-ols qui sont présents sous forme de monomères, d'oligomères ou de formules condensés (proanthocyanidines) peuvent contribuer à la couleur. Alors que le contenu de proanthocyanidines des fruits et légumes est généralement autour de 100 mg /100 g de matière fraîche, d'autres comme chokeberries ont des niveaux beaucoup plus élevés de proanthocyanidines, avec environ 664 mg/100 g de matière fraîche [Wu et al., 2004].

Les proanthocyanidines, également connu sous le nom de tanins condensés, sont composés d'oligomères et polymères flavan-3-ols. Les proanthocyanidines sont classées selon le type de flavan-3-ols, les deux classes principales de proanthocyanidines trouvées dans les fruits et légumes sont les procyanidines, composé exclusivement de l'(epi) catéchine unités, et les propelargonidins, composé exclusivement de l'(epi) afzelechin unités. Le flavan-3-ols sont principalement localisés dans les pépins de canneberge, qui contiennent quatre fois plus de l'épicatéchine que les fruits entières [Siriwoharn et al., 2004], l'épicatéchine se trouve en grande quantité dans les bleuets, présents à une concentration de 1 mg/100 g de matière fraîche [Arts et al., 2000].

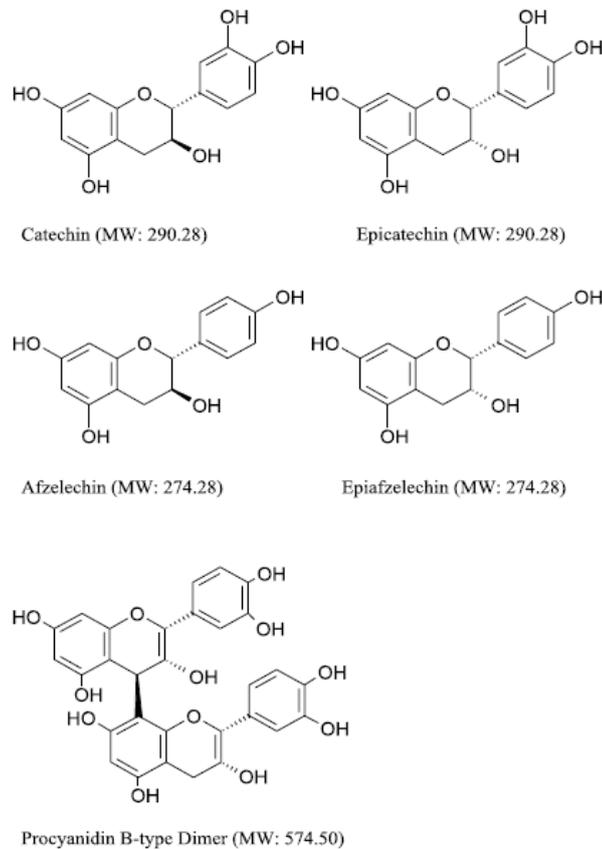


Figure I-1-6. Structures des différents monomères et procyanidines

I-1.2. PROBLEMATIQUE DU SECHAGE EN TANT QUE METHODE DE PRESERVATION

Le séchage se trouve ainsi comme étant la méthode de conservation la plus « historique », la plus facile, la plus efficace, la plus économique et, encore aujourd’hui, la plus utilisée. D’une part, la conservation et le stockage d’un produit séché sont généralement réalisés à température positive (ambient ou dans un système de réfrigération) ; d’autre part, les molécules déshydratées privées d’eau, sont souvent plus stables que les molécules humides. Enfin, la réduction de poids (et souvent de volume) des produits secs facilite leur manipulation, leur transport et leur stockage.

Le séchage est défini comme une réduction de l’humidité de la matière alimentaire pour augmenter la concentration solide réduisant ainsi les possibilités de dégradation de diverses origines (microbienne, enzymatique, oxydation de lipides, réactions chimiques...), tout en préservant autant que possible les caractéristiques physiques et chimiques. La spécificité du séchage réside dans la réduction du niveau global d’humidité à travers l’évaporation de l’eau avec, généralement, pour objectif d’atteindre un niveau d’activité d’eau permettant la préservation complète du produit en question.

Les produits secs diffèrent selon le type de matériaux et la méthode de séchage. Cependant, on constate que la dernière étape de séchage est une opération systématiquement délicate, souvent responsable de la perte d’une bonne proportion de la qualité du produit fini. Tout également, la performance du procédé de séchage est principalement liée à cette dernière étape de l’opération ; il s’agit d’un critère tout aussi important en termes de consommation

d'énergie, capacité de production et coût total de l'opération, ainsi qu'en termes d'impact environnemental.

La qualité des produits déshydratés dépend donc du processus adopté, des prétraitements éventuels, du taux d'élimination de l'eau, de l'état du fruit ou du légume impliquant le degré de maturité, mais également la taille des découpes (entiers, coupées, purée), ainsi que du matériau d'emballage utilisé. Les conditions de stockage des produits séchés peuvent tout naturellement avoir un impact sur la qualité du produit final.

Parmi les méthodes de séchage, la lyophilisation a été considérée comme la méthode de référence en ce qui concerne la qualité des produits. En revanche, la lyophilisation impose souvent une faible capacité de production et des contraintes liées au vide poussé (souvent de l'ordre de 10 Pa). Ainsi, l'impact sur le prix d'équipement est immédiat. Le coût énergétique de fonctionnement est également un élément négatif rendant l'utilisation de cette opération dans le cas des produits alimentaires difficilement envisageable.

L'efficacité d'une technique de conservation se mesure à deux niveaux :

- *Qualité du produit (hygiénique, nutritionnelle, praticité, sensorielle comme flaveur, couleur, texture...).*
- *Performance du procédé en termes de consommation d'énergie, cinétique, coût d'équipement et coût total ainsi qu'en termes du contenu environnemental.*

L'objectif principal de cette thèse est donc d'étudier l'effet du traitement par Détente Instantanée Contrôlée DIC sur les produits cités. Les divers cas étudiés impliquent une caractérisation aussi précise que possible des produits issus des traitements étudiée aux plans structurels, fonctionnels et technologiques. Le but a toujours été de trouver des procédés simples, rapides et surtout aussi maîtrisables que possible pour l'amélioration de la qualité totale (qu'il fallait systématiquement quantifier) des produits finis obtenues. La maîtrise de la qualité pratique, hygiénique, nutritionnelle... reste indispensable.

Le séchage par air chaud reste le procédé le plus largement employé. Cependant les transferts couplés de chaleur et de matière qui s'effectuent lors du séchage sont de deux natures, deux catégories : externes et internes. Alors que les premiers peuvent « facilement » être modifiés et maîtrisés afin qu'ils ne soient pas les processus limitants, les derniers sont limités par la structure et la paroi cellulaire des végétaux. Pour contourner cette difficulté, plusieurs solutions ont été proposées : des prétraitements tels que la réduction de la taille des particules par découpage, des traitements physiques, thermiques, voire même enzymatiques... et des améliorations dans le procédé classique du séchage par air chaud telles que l'utilisation des micro-ondes...

Ces différentes solutions n'ont pas répondu de façon définitive à la problématique. A ces éléments s'ajoute le problème systématique du phénomène de retrait...

Pour remédier à cette problématique, on propose dans ce travail d'étudier l'intérêt de la modification de la microstructure de la matière, par l'application d'un traitement de Détente Instantanée Contrôlée (DIC), capable éventuellement d'améliorer ses aptitudes technologiques vis-à-vis du séchage. Nous visons l'étude de l'effet des paramètres opératoires de la DIC sur la performance de l'opération de séchage (cinétique, consommation d'énergie globale ...) ainsi que sur la qualité du produit fini.

La compréhension et la maîtrise du processus passent par une analyse fondamentale des phénomènes ayant lieu ; l'approche théorique des processus et la capacité de modélisation sont des outils indispensables à la bonne maîtrise des procédés.

Ce rapport est composé des trois parties suivantes :

- PARTIE I introductive : La présente partie positionne le sujet, réalisant une synthèse bibliographique des matières premières traitées, des divers procédés utilisés, des traitements technologiques appliqués et de la quantification de l'amélioration de la qualité plus particulièrement dans le cas de l'oignon, la canneberge, et le cassis en tant que matières premières étudiées. Le deuxième chapitre de la première partie présente les trois matières premières. Le troisième chapitre analyse la méthodologie des plans d'expériences adoptés, les démarches expérimentales et les moyens techniques de traitement des résultats que nous avons été amenés à adopter dans le cadre du présent travail ; l'approche expérimentale a été analysée d'une façon permettant d'aboutir à des relations empiriques générales,
- PARTIE II : Une deuxième partie expose les opérations de séchage à partir de l'état de l'art (chapitre II.1) analysant les opérations de séchage et de texturation. Le chapitre II.2 est consacré à l'étude fondamentale des phénomènes de transfert dans les opérations de séchage ; le but était d'aboutir à des intensifications des phénomènes et une re-texturation par alvéolation liée au comportement du matériau et à sa transition vitreuse. Les démarches expérimentales sont abordées ensuite (Chapitre II.3) ; elle comporte les moyens technologiques de traitement et les méthodes et protocoles d'analyse du traitement que nous avons été amenés à adopter pour mener à bien l'ensemble de l'étude. Les « résultats et discussion » (Chapitre II.4) présente les résultats obtenus dans le cas de chacun de produit ; le cas de l'oignon sous forme de deux articles (acceptés, sous presse) dans un journal international (Drying Technology).
- PARTIE III : Les trois chapitres de cette partie sont consacrées aux méthodes de caractérisation à partir d'une étude bibliographique des méthodes utilisées (Chapitre III.1), les résultats de la caractérisation physique et structurelle (Chapitre III.2), puis l'analyse biochimique, biologique ou microbiologique (Chapitre III.3).
- Une dernière partie (PARTIE IV) résume la conclusion et les perspectives. Cette conclusion générale sur les différents travaux réalisés et les perspectives des actions à mener visent l'extension des résultats en vue de répondre aux nouvelles questions et préparer l'étape de changement d'échelle et d'industrialisation.

CHAPITRE I-2.

MATIERES PREMIERES

Dans ce chapitre, nous allons présenter tous les produits que nous avons eu à étudier au long de ce travail. Il s'agit principalement de cassis, canneberge (pépins et marcs) et oignon.

I-2.1. MATERIAUX ETUDIES

I-2.1.a. CASSIS

Le cassis a été acheté du marché local à La Rochelle ; il était d'origine française de la production 2008 de la Région de Dordogne.

La teneur initiale en eau du cassis a été de 433 g H₂O/100 g de matière sèche, soit une humidité de 81% (81 g d'eau/100 g de cassis).

I-2.1.b. PEPINS ET MARCS DE CANNEBERGE

Les pépins et marcs de canneberge nous ont été fournis par la société ABCAR-DIC PROCESS (A-DP). Il s'agit des déchets issus du pressage des baies de canneberge en vue de la production du jus ; la matière première était en provenance du Canada (production 2008).

La teneur initiale en eau de ces pépins et marcs de canneberge a été mesurée par l'étuve et a été estimée à 108 et 140 g H₂O/100 g de matière sèche respectivement, soit un taux d'humidité de 52% et 58% (base humide) respectivement.

I-2.1.c. OIGNON

L'oignon a été fourni de La Syrie par la société du séchage AL-SALAMIEH ; c'est une variété d'oignon blanc caractérisé par un contenu très élevé en saveur.

La teneur initiale en eau de l'oignon a été de 450 g H₂O/100 g de matière sèche, soit un taux d'humidité de 82% (82 g d'eau/100 g d'oignon).

I-2.2. CASSIS



Figure I-2-1. Baies de cassis

I-2.2.a. INTRODUCTION

Le cassis-fruit (*Ribes nigrum*) ou groseilles noirs est une petite baie noire, à la peau lisse, fortement aromatique, de saveur prononcée et agréable, se caractérisant par un épais jus violacé. Ce fruit est originaire des régions tempérées froides principalement en Europe et en Asie où il pousse encore de façon spontanée.

La plupart de la production de groseille en Asie est planté dans la Fédération de Russie. En Europe, ce sont la Pologne (47%), l'Allemagne (23%), l'Ukraine (5%), et le Royaume-Uni, ainsi que l'Autriche, la République tchèque, la France, l'Estonie, le Danemark et la Finlande, le

tout avec 2% à 3% de la superficie totale européenne concernée par cette culture [Brennan, 1996].

Les fruits de cassis sont utilisés dans l'industrie pour la production de jus et concentrés de fruits, confitures et bonbons.

I-2.2.b. PRINCIPAUX CONSTITUANTS CHIMIQUE

Le cassis contient, comme la plupart des fruits, eau, sucre, protéines, matière grasses, fibres, minéraux comme (fer, potassium, calcium, phosphore, etc.), vitamines comme B, C..., d'autres composés ayant le potentiel de contribuer à la couleur des fruits sont les pigments principalement les anthocyanes associés aux caroténoïdes, tels que la lutéine et β -carotène.

Selon CIQUAL 2008 (Centre d'Information sur la Qualité des Aliments), les constituants chimiques de cassis frais (teneurs pour 100 grammes d'aliment comestible) sont généralement montrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-2-1. Constituants chimiques de cassis frais

Constituants		Unité	Taux moyen (g/100 g fruit)
Eau		g	80
Energie		kcal (kJ)	54,2 (226,6)
Glucide		g	9
Protéines		g	1,3
Sucres		g	8,8
Fibres alimentaires		g	5,8
Lipides		g	0,57
Minéraux	Potassium :	mg	343
	Calcium :		58
	Phosphore :		50
	Fer total :		1,4
	Magnésium :		21
Vitamine C		mg	187
Activité vitaminique E		mg	1,4
Autres antioxydants (Béta carotène)		μ g	130

Le cassis se caractérise enfin par la présence de polyphénols, dont des flavonoïdes, et en particulier les anthocyanines. Ghedira et al., [2008], établissent la liste des constituants chimiques du fruit de cassis (y compris les polyphénols tels que les flavonoïdes) comme suit :

Tableau I-2-2. Constituants chimiques et polyphénols du cassis frais [Ghedira, 2008].

Partie utilisée	Famille chimique	Constituants chimiques
fruit	Sucres	(10 à 15%)
	Acides	Acides organiques : citrique, malique, tartrique, etc.
	Pectine	Structure glycanogalacturonique
	Flavonoïdes	Hétérosides de flavonols : glucosyl-3-quercétine, glucosyl-3-myricétol, rutine
	Anthocyanosides	Hétérosides du cyanidol et du delphinidol
	Vitamine	Vitamine C
Graine	Acide gras	Acide gamma-linolénique (Omega 6), acide alpha-linolénique (Omega 3)

I-2.2.c. PRINCIPAUX COMPOSES PHENOLIQUES DU CASSIS

Parmi les composés phénoliques sont présents les flavonoïdes (anthocyanines, flavonols, flavan-3-ols, les phénoliques acides, etc...), mais dans le cassis, les anthocyanines et les flavonols sont disponibles avec un contenu élevé par comparaison aux autres composés.

USDA (Database for the Flavonoid Content of Selected Foods), a donné les composés phénoliques dans le cassis comme ci-dessous :

Tableau I-2-3. Flavonoïdes dans le cassis selon USDA

(For mean, standard error, min and max units = mg/100 g, edible portion)

NDB No.	Food Description	Class	Flavonoid	Mean ¹	N	Standard Error	Min	Max
09083	Currants, European black, raw (<i>Ribes nigrum</i>)	Anthocyanidins	Cyanidin	85.63	9	11.15	53.36	149.40
			Delphinidin	181.11	9	23.55	69.77	272.81
			Pelargonidin	1.17	6	0.12	0.79	1.39
			Peonidin	0.66	7	0.11	0.26	1.09
			Petunidin	3.87	7	1.55	0.07	12.30
		Flavan-3-ols	(-)-Epicatechin	0.47	4		0.47	0.47
			(-)-Epicatechin 3-gallate	0.00	4		0.00	0.00
			(-)-Epigallocatechin	0.00	4		0.00	0.00
			(-)-Epigallocatechin 3-gallate	0.00	4		0.00	0.00
			(+)-Catechin	0.70	4		0.70	0.70
			(+)-Gallocatechin	0.00	4		0.00	0.00
		Flavones	Apigenin	0.00	1		0.00	0.00
			Luteolin	0.00	1		0.00	0.00
		Flavonols	Kaempferol	0.50	3	0.50	0.00	1.50
			Myricetin	6.64	10	0.15	0.00	14.00
			Quercetin	5.55	10	0.71	4.40	8.60

I-2.2.c.i. Anthocyanines

Le cassis a un contenu élevé en anthocyanines ; il est de 250 mg/100 g fruit frais selon Koeppen et Herrmann, [1977], 156-319 mg/100 g de fruit frais dans le cas de cassis d'Amérique nord (Ben Lomond) selon Moyer et al., [2002] ; d'autres études ont signalé un taux allant de 165 à 412 mg / 100 g fruit frais [Maatta et al., 2003; Kähkönen et al., 2003]. Kähkönen et al., [2003], ont établi, à l'aide des techniques chromatographiques (HPLC/ESI-MS), que le contenu de cassis de Finlande est de 236 mg /100 g fruits frais.

Ces « légères » différences sont attribuables à la variabilité inhérente à la matière végétale en raison de divers facteurs tels que lieu et conditions de l'accroissement. Toutefois, d'autres sources de variabilité dans les données disponibles dans la littérature doivent être dues à la différence des méthodologies de quantification utilisée : méthodes d'extraction, tests d'évaluation (spectrophotométrie, chromatographie liquide haute performance [HPLC]...) et utilisation de normes différentes en la quantification d'anthocyanes.

Nombreuse études ont rapporté que les quatre anthocyanines les plus importants dans le fruit de cassis sont le cyanidine 3-glucosides, le cyanidine 3-rutinoside, le delphinidine 3-glucosides et le delphinidine 3-rutinoside (Chandler et Harper, [1961], Mazza et Miniati, [1993], Franz et al., [2005], Matsumoto et al., [2001], Slimestad et Solheim, [2002], Frøytlog et al., [1998]).

Franz et al., [2005] ont déterminé que les constituants principaux sont les anthocyanines (jusqu'à 2 g/ 100 g du fruit frais), avec, en fraction d'anthocyane, le cyanidine-3-glucoside (17%), le cyanidine-3-rutinoside (35%), le delphinidine-3-glucoside (13%) et le delphinidine-3-rutinoside (30%). Matsumoto et al., [2001], signalent les mêmes composés mais dans des proportions différentes qui sont, respectivement : 5%, 35%, 13% et 47%.

Tous les rapports comme Rubinskiene et al. [2005], Cacace et Mazza [2002], Nielsen et al. [2003], et Anttonen et Karjalainen [2006] ont développé plusieurs méthodes de HPLC pour identifier les anthocyanines comme HPLC-MS et/ou HPLC-PAD ou HPLC/ESI/MS et ils ont trouvé que la séparation de l'anthocyanines est bien réalisée sous les conditions d'acidité de la phase mobile avec une absorption à 520 nm.

I-2.2.c.ii. Flavonols

Plusieurs études ont reporté le contenu des flavonols dans le cassis, Häkkinen et al. [2000a] ont trouvé, en utilisant le HPLC phase inverse avec PAD, que le cassis a un contenu élevé des flavonols (15,7 mg/ 100 g fruits frais). Wildanger et Herrmann [1973] ont trouvé, à travers l'utilisation de la chromatographie sur couche mince (CCM) et de la spectrophotométrie un contenu de 8,8 mg/ 100 g fruits frais. Maatta et al., [2001], ont trouvé par HPLC/PAD un contenu de 10 mg/ 100 g fruits frais. Une autre étude de Justesen et al., [1998] donne un contenu de 3,8 mg/ 100 g fruits frais, mesuré par HPLC/PAD/MS.

Des nombreuses études [Ghedira et al., 2008 ; Franz et al., 2005 ; Anttonen et Karjalainen 2006] ont montré que la quercétine et la myricétine sont les principaux composés phénoliques. Häkkinen et al., [1999a] ont détecté par HPLC phase inverse avec ESI/MS, les flavonols dans le cassis de Finlande et trouvé la myricétine (7,1 mg/100 g fruits frais) et la quercétine (4,4 mg/100 g fruits frais) mais ils n'ont pas détecté de kaempferol.

Mikkonen et al., [2001], ont déterminé que la myricétine est le flavonol le plus abondant dans le cassis suivi de la quercétine et du kaempferol avec des concentrations allant de 8,9 à 24,5 ; 5,2 à 12,2 ; et de 0,9 à 2,3 mg/100 g poids frais, respectivement.

I-2.2.c.iii. Phénoliques acides

Les études sur la présence des phénoliques acides dans le cassis sont peu nombreuses par comparaison avec les anthocyanines et les flavonols. Anttonen et Karjalainen [2006] cite, dans le cas du fruit de cassis de Finlande et par analyse par HPLC/ESI/MS, les acides hydroxycinnamiques comme le principal groupe d'acides phénoliques (acide caféique, acide m-coumarique, acide p-coumarique, acide férulique).

Kahkonen et al., [2001], ont rapporté que dans le cassis, la concentration en acides hydroxycinnamiques et en acide hydroxybenzoïque était de 58 à 93 mg d'acide chlorogénique /100 g de masse sèche et du 6 à 12 mg d'acide gallique équivalent /100 g de masse sèche, respectivement.

Les principaux acides hydroxycinnamiques signalés ont été les acides caféique, p-coumarique et férulique ; les acides hydroxybenzoïques signalés incluent les acides ellagique, gallique, p-hydroxybenzoïque et vanillique [Häkkinen et al., 1999a ; Häkkinen et al., 2000b ; Maatta et al., 2003].

I-2.3. CANNEBERGES



Figure I-2-2. Baies de canneberge.

I-2.3.a. INTRODUCTION

La canneberge (*Vaccinium macrocarpon*) est un fruit d'Amérique du Nord (USA et Canada (Québec)) ; il fait partie de la famille des Éricacées. La culture de la canneberge est assez complexe. Elle nécessite d'énormes quantités d'eau pour protéger les bourgeons contre le gel au printemps et à l'automne, ainsi que les plants pendant l'hiver.

La canneberge peut être consommée en fruit frais, jus et boissons, concentrés, sauces... La poudre de canneberge formulée dans des capsules ou comprimés est également disponible pour des applications pharmaceutiques, nutritionnelles...

I-2.3.b. UN PEU D'HISTOIRE

Quand des pèlerins blancs accostèrent au Cape Cod en Nouvelle-Angleterre en 1620, la famine les menaçait. Ils en furent sauvés par les indiens vivant dans les environs qui leur montrèrent comment vivre des plantes indigènes et du gibier. Ce sont les pèlerins eux-mêmes qui donnèrent à la canneberge son nom actuel. La fleur de canneberge leur rappelait la tête d'une grue (oiseau). C'est pourquoi ils appelèrent le fruit «Crane Berry», qui fut ensuite abrégé par cranberry. Après avoir survécu à la première année rigoureuse, les pèlerins préparèrent avec les Indiens un festin composé de dinde sauvage, de canneberges, de potiron et de pain de maïs et fêtèrent ainsi en 1621 la première fête d'action de grâce (Thanksgiving).

Les Indiens d'Amérique connaissaient depuis toujours la canneberge. Ils l'utilisaient comme aliment et remède naturel et se servaient de ses pigments rouges pour la teinture de leurs vêtements. Les marins aussi emportaient ces baies à bord pour lutter contre le scorbut [Ciutto et al., 2007].

I-2.3.c. DESCRIPTION BOTANIQUE :

Vaccinium macrocarpon est une plante vivace qui croît dans les sols relativement infertiles, des marais et tourbières des régions froides et humides, grâce à une symbiose racinaire avec le champignon *Phoma radialis*. C'est une plante sarmenteuse, couvre-sol et relativement vigoureuse. Elle possède deux types de tiges : des tiges érigées verticales et des stolons. Les stolons rampent sur le sol, ne produisent pas de fruits, mais permettent l'expansion des plants grâce à la croissance rapide des entre-nœuds. Les bourgeons auxiliaires des stolons donnent naissance à des tiges verticales sur lesquelles se développent la fleur et le fruit. Les tiges verticales ne dépassent guère 30 cm, alors que les stolons peuvent pousser de 30 à 180 cm. La croissance végétative commence tôt au printemps après une période de dormance hivernale. Ce phénomène physiologique est nécessaire à la plante pour se protéger des températures basses en hiver. Les fleurs apparaissent en juin-juillet, en période de jours longs. Le fruit est une baie creuse, de forme ronde allongée de 8 à 25 mm de diamètre, de couleur rouge plus ou moins foncé [Thomas, 2003].

Différentes variétés ont été développées pour la production de canneberge en Amérique du Nord, en vue d'une meilleure adaptation aux rudes conditions climatiques du Québec. Notons la « Stevens », assez répandue au Québec, a l'avantage de fournir de bons rendements au champ et de produire de gros fruits qui se conservent bien, selon Thomas, [2003] :

Tableau I-2-4. Caractéristiques des variétés culturales de la canneberge (source : ASSELIN et al., 1997)

Variété	Taux d'anthocyanine	Période de récolte	Rendement au champs (Tonnes/ha)	Caractéristiques du fruit
Stevens	31,8	mi-saison	Excellent (30,6)	Gros fruits ronds, coloration moyenne (1,52 g/fruit)
Ben Lear	60,5	précoce	Moyen à bon (27,5)	Gros fruits de forme allongée, coloration intense (1,36 g/fruit)
Howes	28,7	tardive	Moyen (26,5)	Petits fruits de forme ronde oblongue, coloration moyenne (0,91 g/fruit)
Pilgrim Limit	38,6	mi-saison	Très bon (28,5)	Gros fruits ovale, coloration moyenne (1,61 g/fruit)

Bergman	53,1	mi-saison	Très bon (28,5)	Gros fruits ovale, coloration intense (1,29 g/fruit)
Beckwith Limite	32,5	tardive	Excellent (32,0)	Gros fruits, coloration moyenne (1,43 g/fruit)
Wilcox Limite	30,0	précoce	Excellent (32,0)	Fruits de médium à large, coloration moyenne (1,0 g/fruit)

I-2.3.d. PRINCIPAUX CONSTITUANTS CHIMIQUE :

La canneberge contient d'eau, de glucides et de fibre, etc.... Parmi les autres constituants sont les flavonoïdes, les anthocyanines, la catéchine, acides organiques, et l'acide ascorbique.

Selon American Institute of Baking Technical Bulletin [2000], les constituants chimique de canneberge frais (teneurs pour 100 grammes de fruits frais) en générale est montrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-2-5. Constituants chimiques de la canneberge fraîche

Constituants		Unité	Taux moyen (g/100 g fruit)
Eau		g	86,5
Energie		kcal (kJ)	48 (200,6)
Glucide		g	8,5
Protéines		g	0,4
Sucres		g	4
Fibres alimentaires		g	4,2
Lipides		g	0,2
Minéraux	Potassium :	mg	73
	Calcium :		10
	Phosphore :		50
	Fer total :		0,6
	Sodium :		3
Vitamine C		mg	18

Thomas, [2003], a donné les constituants chimiques de la canneberge du Québec par le suivant :

Tableau I-2-6. Constituants chimique de la canneberge frais selon Thomas, [2003]

COMPOSITION CHIMIQUE	CONTENU (%)	VALEUR ÉNERGÉTIQUE	
Teneur en eau	88,0	Canneberge fraîche = 26 calories	
Sucres réduits	4,2	Canneberge en sauce = 125 calories	
Acides :		CONTENU EN VITAMINES	PAR 100 G DE FRUIT
- citrique	1,10	Vitamine A	40 U.I. ⁽¹⁾
- malique	0,26	Vitamine C (acide ascorbique)	10,5-7,5 mg
- quinique	0,5-1,0	Vitamine B :	
- benzoïque	0,065	- Thiamine	13,5 mcg
Pectine	1,2	- Riboflavine	3,0 mcg
Gras	0,4	- Nicotinique	33,0 mcg
Protéine	0,2	- Acide pantothénique	25,0 mcg
Fibre	1,6	- Pyridoxine	1,0, mcg
Cendre :	1,6	- Biotine	trace
- potassium	530 ppm		
- calcium	130 ppm		
- sodium	20 ppm		
- phosphore	80 ppm		
- magnésium	55 ppm		
- iode	0,05 ppm		
- sulfure	50 ppm		
- chlorure	40 ppm		
- fer	4 ppm		
- manganèse	6 ppm		
- cuivre	4 ppm		

I-2.3.e. PRINCIPAUX COMPOSÉS PHÉNOLIQUES DE LA CANNEBERGE

Dans les composés phénoliques, il existe les flavonoïdes (anthocyanines, flavanols, flavan-3-ols, les phénoliques acides, et...), mais dans la canneberge, les anthocyanines et les flavanols sont disponibles avec un contenu élevé par comparaison aux autres composés.

USDA (Database for the Flavonoid Content of Selected Foods), a donné les composés phénoliques dans la canneberge comme ci-dessous :

Tableau I-2-7. Les composés des flavonoïdes dans la canneberge selon USDA

(For mean, standard error, min and max units = mg/100 g, edible portion)

NDB No.	Food Description	Class	Flavonoid	Mean ¹	N	Standard Error	Min	Max
09078	Cranberries, raw (Vaccinium macrocarpon)	Anthocyanidins	Cyanidin	41.81	7	2.86	32.16	53.35
			Delphinidin	7.66	5	1.93	0.12	10.66
			Malvidin	0.31	6	0.22	0.00	1.34
			Pelargonidin	0.00	4		0.00	0.00
			Peonidin	42.10	7	3.64	32.56	58.18
			Petunidin	0.00	4		0.00	0.00
		Flavan-3-ols	(-)-Epicatechin	4.37	8	0.93	2.95	5.72
			(-)-Epicatechin 3-gallate	0.00	8		0.00	0.00
			(-)-Epigallocatechin	0.74	8	0.28	0.00	1.79
			(-)-Epigallocatechin 3-gallate	0.97	8	0.48	0.00	2.86
			(+)-Catechin	0.39	8	0.16	0.00	1.06
			(+)-Gallocatechin	0.00	8		0.00	0.00
		Flavanones	Hesperetin	0.00	4		0.00	0.00
			Naringenin	0.00	4		0.00	0.00
		Flavones	Apigenin	0.00	4		0.00	0.00
		Flavonols	Kaempferol	0.09	14	0.03	0.00	0.27
			Myricetin	6.78	20	1.67	0.40	23.00
Quercetin	15.09		20	1.06	7.30	25.00		

Cette composition fait de la canneberge d'Amérique du Nord (*Vaccinium macrocarpon*) une baie de haute valeur commerciale, cultivée et transformée en sauces, concentrés et jus. Par contre, la canneberge européenne (*Vaccinium oxycoccus*) est une variété sauvage de moindre valeur économique [Huopalahti et al., 2000]. Ainsi, les concentrations totales phénoliques y sont de 139 mg [Taruscio et al., 2004] contre 527 mg d'équivalent d'acide gallique /100 g de fruit frais, dans la canneberge américaine [Sun et al., 2002].

Kähkönen et al., [2001] ont rapporté un contenu phénolique total de 2200 mg/100 g de fruit sec de la canneberge européenne, exprimée en équivalents acide gallique.

Les composés phénoliques identifiés dans la canneberge sont les anthocyanines [Hong et Wrolstad, 1990 ; Kähkönen et al., 2001], les flavanols [Taruscio et al., 2004], les flavonols [Yan et al., 2002], les acides phénoliques [Zuo et al., 2002] et les proanthocyanidines [Foo et al., 2000]. Les anthocyanes sont prédominants parmi les composés phénoliques dans la canneberge, et sont rapportés à des niveaux de 19 à 63 mg cyanidine 3 galactoside/100 g de poids frais dans la canneberge américaine [Wang et Stretch, 2001] et 31 mg cyanidine 3 glucoside/100 g de fruit frais dans la canneberge européenne [Taruscio et al., 2004].

Les principaux anthocyanes de la canneberge américaine sont signalés se composer de 3-galactosides et 3-arabinosides de cyanidine et péonidine [Prior et al., 2001 ; Huopalahti et al., 2000], tandis que les anthocyanines de la canneberge européenne sont principalement les 3-glucosides de cyanidine et péonidine [Mazza et Miniati, 1993]. Häkkinen et al. [2000a] et Häkkinen et al. [1999b], ont trouvé que les flavanols dans la canneberge européenne sont présents de 10-26,3 mg/100 g fruit frais, la myricétin de 7,4-14,2 mg/100 g fruit frais et la quercétin de 8,3-12,1 mg/100 g fruit frais, le tout analysé par HPLC/EIS/MS et HPLC/DAD.

Zheng et Wang [2003] ont trouvé que parmi les variétés de canneberge américaine que la quercétine variait entre 8,3 à 25 mg / 100 g fruit frais, myricétine variait de 1,1 à 2,4 mg / 100 g fruit frais, et kaempferol variait de 0 à 0,3 mg / 100 g fruit frais.

Les principaux acides phénoliques de la canneberge américaine, sont p-coumarique (25 mg/100 g de fruit frais), sinapique (21mg/100 g de fruit frais), caféique (15 mg/100 g de fruit frais), férulique (9 mg/100 g fruit frais) et vanillique (9 mg/100 g de fruit frais) [Zuo et al., 2002]. Les flavanes 3-ols ont été signalés dans la canneberge européenne en provenance de la catéchine et épicatechine à concentrations allant de 2,4 à 8,2 et de 0,7 à 11,9 mg/100 g de fruit frais, respectivement [Maatta et al., 2004]. Taruscio et al. [2004], ont trouvé un contenu élevé de catéchine (17,6 mg/100 g fruit frais).

Prior et al. [2001] ont identifié la catéchine et épicatechine dans la canneberge américaine, sans pour autant quantifier la concentration de ces flavanols. Le contenu total des proanthocyanidines de la canneberge américaine est d'environ 2 mg/100 g de poids frais [Prior et al., 2001].

I-2.3.f. TRAITEMENT DE DECHETS DE CANNEBERGE

I-2.3.f.i. Introduction

Avec l'augmentation considérable de la production et la transformation des fruits de canneberge, des quantités importantes de sous-produits interviennent et représentent un problème majeur d'élimination pour l'industrie. Cependant, ces sous-produits sont prometteurs en tant que source de certains composés et ingrédients à haute valeur ajoutée.

La pulpe de canneberge en tant que principal sous-produit de l'industrie traditionnelle de transformation en jus de canneberge présente, à l'instar de nombreux déchets issus de l'industrie agroalimentaire, des problèmes économiques et environnementaux. Elle se compose de peaux traitées, pépins et tiges et constitue environ 5% du poids humide du fruit d'origine. La pulpe de canneberge fraîchement pressée contient une grande quantité d'hydrates de carbone insolubles avec de petites quantités de protéines, de minéraux et une certaine quantité de jus avec des sucres et autres substances solubles [Zheng et Shetty, 1998].

Park et Zhao, [2006], ont analysé la composition de pulpe obtenue à partir de différentes canneberges de l'industrie de traitement de jus et signalé une composition de base de 85,8% de glucides, 8,2% de protéines, 4% d'humidité, et de 0,8% de cendres.

I-2.3.f.ii. Utilisation et valorisation de la pulpe de canneberge

A premier abord, les pulpes de baies de canneberge semblent un sous-produit sans grand intérêt alimentaire chargé presque exclusivement de glucides disponibles. Une analyse plus approfondie montre la présence de composés phénoliques et de pigments dont la valorisation en tant qu'ingrédients alimentaires ou fonctionnels (en vue d'améliorer la fonctionnalité de produits alimentaires) pourrait être d'un grand intérêt économique. Les fibres alimentaires, l'acide citrique et les huiles de pépins de canneberge ont été récupérées à partir de ces pulpes [Zheng et Shetty, 1998].

Les activités antioxydantes et antimicrobiennes des composés phénoliques sont d'un intérêt particulier dans le développement de nouveaux produits ou bio additifs de grandes propriétés fonctionnelles. En plus, les extraits riches en composés phénoliques pourraient

améliorer d'une façon très appréciable la qualité des produits alimentaires aux plans de la couleur, du goût et de la saveur des aliments frais et/ou transformés.

a. Extraction des anthocyanes (pigments)

L'utilisation la plus importante de traitement des bio-déchets concernera l'extraction et la valorisation des pigments et des composés polyphénoliques de la peau et des pépins. Les anthocyanes sont des pigments naturels présents dans les fruits et légumes. Ils sont de couleur rouge intense, solubles dans l'eau et autorisés à être utilisés comme colorants naturels dans les aliments comme les boissons gazeuses, les confitures et gelées, les crèmes glacées, les pâtisseries et les confiseries [Delgado-Vargas et Paredes-Lopez, 2003].

b. Extraction des composés phénoliques

Zheng et Shetty [2000] ont étudié le potentiel d'utilisation de pulpe de canneberge comme substrat pour la production de composés phénoliques libres et des glucosides.

Des études ont permis d'évaluer l'enrichissement des pulpes en acide ellagique, un important phytochimique aux propriétés anticancéreuses et à comportement cardio-protecteur.

Il est important de noter que les méthodes de préparation des échantillons et d'extraction ont un impact significatif sur la récupération des polyphénoliques à partir de résidus de petits fruits. Le séchage à des températures élevées avant l'extraction peut entraîner une réduction importante en polyphénols extractibles et peut aussi affecter l'activité antioxydante [Qu et al., 2010].

c. Source de fibres

Les pulpes pourraient être importantes dans l'industrie alimentaire comme ingrédient riche en fibres alimentaires. C'est une source riche en cellulose, avec une proportion non négligeable en pectine. Ces deux composés sont importants dans la nutrition humaine, mais les effets potentiels attendus de tels sous-produit seraient principalement liés à ceux associés aux fibres insolubles, tels que la régulation des fonctions intestinales et de rétention d'eau [Valiente et al., 1995]

d. Huile de pépins de canneberge

Les pépins de canneberge sont une source naturelle d'acides gras essentiels (AGE) riches en oméga-3, oméga-6, et oméga-9, ainsi que de phytostérols et phospholipides. L'huile de pépins de canneberge est connue pour les actions suivantes [Bhagdeo, 2004] :

- Les acides gras essentiels (AGE) ont un effet manifeste sur la peau et agissent comme un anti-vieillessement avec des agents améliorant la fonction barrière de l'épiderme, en réduisant la perte d'eau transépidermique et en améliorant l'élasticité de la peau. En raison de ses excellentes propriétés, l'huile de pépins de canneberge est particulièrement utile dans les produits pour l'eczéma et le psoriasis. Elle convient également pour les soins de la peau topique et des cheveux et a une application cosmétique. L'huile de canneberge offre d'excellentes propriétés, émoullientes, hydratantes et protectrices.
- L'huile de pépins de canneberge permet de dilater les vaisseaux sanguins, ce qui réduit la pression artérielle. Les chercheurs concluent que les flavonoïdes et anthocyanes peuvent procurer des avantages au cœur.

- Les pépins de canneberge présentent une concentration de tocotriénols (vitamine E), puissant antioxydant. La vitamine E, en tant qu'anticoagulant, permet de réduire la production hépatique du cholestérol et inhibe l'oxydation des LDL.

e. *Poudre de protéine de canneberge*

La poudre de protéine de « Cranberry » est un extrait de pépins qui fournit des protéines complètes (toutes essentielles à chaîne ramifiée et acides aminés). Elle contient également des acides gras essentiels (oméga-3 et oméga-6), fibres alimentaires (solubles et insolubles), minéraux (potassium, calcium), phytostérols (bêta-sitostérol), phytoestrogènes (lignanes), phospholipides (lécithine) et antioxydants (tocophérols, tocotriénols, caroténoïdes, composés phénoliques, anthocyanes...) [Sojitz, 2007].

I-2.4. OIGNON

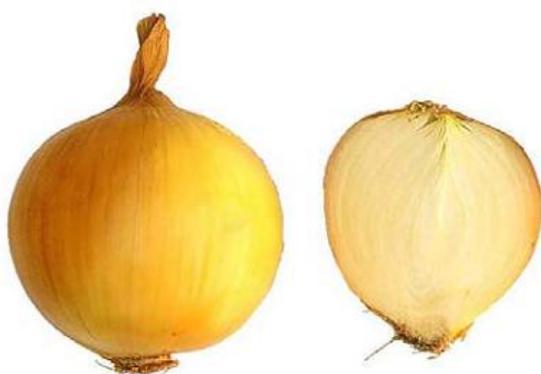


Figure I-2-3. Oignon jaune.

I-2.4.a. INTRODUCTION

L'oignon (*Allium Cepa* L), de la famille des Alliaceae (anciennement Liliaceae), est une espèce herbacée, largement cultivée partout dans le monde. L'oignon était déjà cultivé, il y a 5000 ans, en Égypte où il était très prisé. C'est une excellente source de nutrition, fournissant des quantités significatives de vitamines C, B6, potassium, composants bioactifs tels que flavonoïdes, acide folique... ainsi que du calcium et du fer [Reed, 2009].

I-2.4.b. BOTANIQUE

Le bulbe d'oignon couramment utilisé comme légume ou assaisonnement dans les aliments et cultivé depuis plus de 5000 ans en Egypte et au Moyen-Orient, n'est arrivé en France qu'au moyen-âge. *Allium cepa* est classé en deux groupes spécifiques [Hanelt, 1990] :

- *L'"oignon commun", groupe constituant la grande majorité d'oignons dont l'une des principales caractéristiques est sa grande taille, à bulbes uniques.*
- *Le deuxième groupe contient une division rapide en plusieurs variétés. L'échalote et de nombreux autres oignons appartiennent à ce groupe.*

Leur propagation est généralement végétative et les fleurs sont infertiles dans le cas du groupe d'oignon commun. *Allium cepa* est une plante bisannuelle qui forme une grosse ampoule dans la première année de croissance. L'ampoule est composée de feuilles charnues élargie bases. Les couches les plus externes ne gonflent pas, mais deviennent fines, sèches et décolorées, formant un accompagnement généralement éliminé avant toute utilisation. Les ampoules varient en couleur (blanc, jaune, rouge), à goût allant du doux au très fort piquant. Après vernalisation par l'hiver froid, il subit une très rapide croissance de feuillage au printemps suivie de la production de plusieurs fleurs tubulaires (60-120 cm), chacune produisant une ombelle sphérique unique de près de 200 fleurs [Franz et al., 2005]. En France, les oignons sont généralement classés selon la couleur du bulbe :

- Oignons blancs (blanc de Paris, blanc très hâtif de la Reine, oignon cébette)

- Oignons jaunes (oignons doux des Cévennes, oignons doux de Trébons, jaune paille des vertus, jaune doré de Mulhouse).
- Oignons rouges (rouge de Brunswick, rouge gros plat d'Italie).

I-2.4.c. PRINCIPAUX CONSTITUANTS CHIMIQUE

L'oignon contient de l'eau, ainsi que des glucides, protéines, fibres, vitamines A, C, B, et quelques sels minéraux (calcium, fer, magnésium, potassium, zinc, etc.) et une grande gamme de composés phénoliques tels que les flavonoïdes (principalement la quercétine), les anthocyanines qui sont des antioxydants.

Selon CIQUAL [2008] (Centre d'Information sur la Qualité des Aliments), les constituants chimiques d'oignon cru sont montrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-2-8. Constituants chimiques d'oignon cru

Constituants	Unité	Taux moyen (/100 g fruit)
Eau	g	88,2
Energie	kcal (kJ)	30,7 (128)
Glucide	g	5,7
Protéines	g	1,35
Sucres	g	5,68
Fibres alimentaires	g	1,8
Lipides	g	0,208
Minéraux	Potassium :	171
	Calcium :	32,8
	Phosphore :	mg 35,8
	Fer total :	0,14
	Magnésium :	9,06
Vitamine C	mg	7,42
Activité vitaminique E	mg	0,202
Autres antioxydants (Béta carotène) :	µg	19,7
Vitamines B	B1 :	40
	B2 :	30
	B3 :	µg 161
	B5 :	126
	B6 :	137
	B9 :	24

I-2.4.d. PRINCIPAUX COMPOSES PHENOLIQUES DE L'OIGNON

Outre composés, les espèces *Allium* contiennent également de nombreux oligo-éléments, de vitamines, d'acides aminés, d'anthocyanes (dans les oignons rouges : cyanidine, péonidine glycoside), de flavonols (principalement des glycosides de quercétine), des phénoliques (par exemple l'acide férulique, acide et protocatéchique phloroglucinol) ; certains constituants soufrés (disulfure d'allyle et de propyle), des stérols et des saponines. USDA (Database for the Flavonoid Content of Selected Foods), a donné les composés phénoliques dans l'oignon comme ci-dessous :

Tableau I-2-9. Composées des flavonoïdes dans les oignons selon USDA

(For mean, standard error, min and max units = mg/100 g, edible portion)

NDB No.	Food Description	Class	Flavonoid	Mean ¹	N	Standard Error	Min	Max	
11282	Onions, raw (Allium cepa)	Flavan-3-ols	(-)-Epicatechin	0.00	7		0.00	0.00	
			(+)-Epicatechin 3-gallate	0.00	7		0.00	0.00	
			(-)-Epigallocatechin	0.00	7		0.00	0.00	
			(-)-Epigallocatechin 3-gallate	0.00	7		0.00	0.00	
			(+)-Catechin	0.00	7		0.00	0.00	
			(+)-Galliccatechin	0.00	7		0.00	0.00	
		Flavones	Apigenin	0.01	18	0.00		0.00	0.01
			Luteolin	0.01	18	0.00		0.00	0.02
		Flavonols	Isorhamnetin	5.01	43	0.69		1.26	7.16
			Kaempferol	0.62	24	0.11		0.00	1.00
			Myricetin	0.02	18	0.00		0.00	0.03
			Quercetin	21.42	408	0.55		1.50	118.70
99055	Onions, red, raw (Allium cepa)	Anthocyanidins	Cyanidin	6.16	13	1.38	1.23	23.99	
			Delphinidin	2.28	7	0.79	0.10	3.15	
			Pelargonidin	0.02	2		0.02	0.02	
			Peonidin	1.22	1		1.22	1.22	
		Flavones	Apigenin	0.35	6	0.35		0.00	2.10
			Luteolin	0.19	6	0.18		0.00	1.10
		Flavonols	Isorhamnetin	4.25	40	0.26		0.00	22.60
			Kaempferol	1.10	7	0.65		0.00	4.50
			Myricetin	2.70	4	0.61		0.00	3.80
			Quercetin	33.43	124	2.38		0.00	191.70

Le contenu de la quercétine dans les oignon du Pays-Bas a été déterminée par Hertog et al., [1992], qui ont trouvé que la teneur en quercétine de plusieurs fruits et légumes était généralement inférieure à 1 mg / 100 g matière fraîche, sauf pour les oignons (28,4-48,6 mg / 100 g matière fraîche). Cette forte concentration fait que la quercétine se trouve dans l'oignon sous plusieurs formes telles que quercétine-3-glucoside, quercétine 4-glucoside quercétine-3,4 diglucoside et isorhamnetin -4-glucoside [Roldan et al., 2009].

Les quantités de ces flavonoïdes dont la quercétine changent avec la couleur de l'oignon et le type du bulbe, pour être souvent supérieures dans les anneaux externes et diminuer de manière significative vers l'intérieur [Bilyk et Sapers, 1985].

I-2.4.d.i. Quercétine

Formule chimique : C₁₅H₁₀O₇

Nom chimique : 3, 5, 7,3',4'-pentahydroxyflavone.

Dans la nature, la quercétine est souvent liée à la vitamine C. Elle est reconnue pour être la plus active des flavonoïdes. C'est à elle que plusieurs plantes médicinales, dont le ginkgo et le millepertuis, doivent une partie de leurs effets thérapeutiques.

La quercétine des suppléments alimentaires du commerce est extraite de diverses sources végétales. Elle provient notamment de la pelure d'oignon ainsi que des pépins de canneberge et des gousses du *Dimorphandra mollis*, un arbre de la famille des légumineuses originaire d'Amérique du sud. Bien qu'on soit loin de tout connaître au sujet de la quercétine, ses propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et antihistaminiques (antiallergiques) ont été observées au cours de nombreuses études in vitro et sur les animaux [Hendler et al., 2001].

Les oignons sont l'une des sources les plus intéressantes de la quercétine et donnent environ 15 mg / 100 g matière fraîche. Les quantités les plus élevées sont fournies par l'oignon rouge avec 20 mg / 100 g matière fraîche, suivis de l'oignon jaune et les plus faibles quantités sont données par les blancs. Une pomme en fournit autour de 4 mg/100 g avec sa peau. D'autres produits contiennent des quantités intéressantes de quercétine : Le thé, le sarrasin, les baies (bleuet, canneberge, groseille, etc.), les haricots verts et jaunes. Cependant, des études récentes font ressortir des concentrations plus élevées de quercétine dans les oignons (30 mg/ 100g matière fraîche) [Bodet et al., 2006 ; Hendler et al., 2001].

CHAPITRE I-3.

STRATEGIE D'EXPERIMENTATION DANS LE DOMAINE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE EN GENIE DES PROCEDES AGRO-INDUSTRIELS

I-3.1. INTRODUCTION

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. Comment obtenir les bonnes informations dans les meilleurs délais et pour le moindre coût ?

Cette science de l'organisation des essais est récente puisqu'on peut la faire démarrer avec les travaux de R.A. Fisher (début du vingtième siècle).

Le but de cette nouvelle science est l'optimisation du choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. Nous verrons que ce but peut être atteint à condition que l'expérimentateur se conforme à une méthode rigoureuse et qu'il accepte d'abandonner certaines habitudes. Lorsqu'il aura apprécié la puissance et le bien-fondé de cette nouvelle technique, il en deviendra un adepte fervent et un chaud défenseur.

Mounir, [2007], expose que la spécificité des travaux de recherche dans le domaine du Génie des Procédés est issue du fait qu'ils font généralement appel à des problèmes spécifiques de **transfert et d'équilibre thermodynamique**, tout en impliquant des études propres au **Génie de la réaction** et au **Génie du produit**. Dans le cas des Procédés Agro-Industriels, l'imbrication de ces trois domaines génère un degré de complexité d'autant plus élevé que les produits « **naturels** » mis en jeu ont, dans une certaine mesure, une **composition aléatoire**. Mounir, [2007], montre qu'il faudrait ajouter à la complexité de l'évolution de ces systèmes, la diversité des réactions mises en jeu (chimiques, enzymatiques, microbiologiques...) et leurs interactions mutuelles. Les lois de dépendance de ces réactions vis à vis des conditions opératoires physiques (température, pression, structure...), chimiques (pH, concentration...) ou structurelles (porosité, surface d'échange...) ne sont, généralement pas, bien établies. Par opposition à des domaines fondamentaux de Physique, Chimie..., la spécificité de ce secteur et le caractère appliqué de ce type de recherche excluent systématiquement l'appel à des « **milieux modèles** ». *Cette complexité se traduit ainsi par la nécessité d'établir une analyse principalement expérimentale, généralement « guidée » par des approches de nature de « physique qualitative » avec, le plus souvent, des modèles empiriques propres à chaque opération sollicitée.*

Les travaux concernant l'autovaporisation instantanée menés dans le cadre de la détente instantanée contrôlée DIC font appel à des phénomènes de **thermodynamique de l'instantanéité**. Allaf, [1988], montre que les processus qui interviennent ne sont pas de type « établi » et s'apparentent plutôt aux éléments transitoires rencontrés dans les problèmes classiques de transfert et des procédés en tant qu'étape de démarrage. Il n'est plus alors possible, à l'opposé des cas classiques, d'adopter des méthodes consistant souvent à négliger les étapes transitoires. S'en suit un degré de complexité plus élevé en ce qui concerne les phénomènes mis en jeu et la modélisation ne peut alors qu'être empirique.

La question généralement posée de la meilleure stratégie expérimentale à adopter s'impose, mais elle est, dans les cas des recherches, présente d'une façon encore plus urgente et plus indispensable. Il s'agit d'adopter un "design" de conduite des recherches permettant de réduire le nombre d'expériences au strict minimum et d'établir la plus large généralisation de la modélisation empirique possible.

I-3.2. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour conduire une étude de façon optimale. Elle est utilisée dans de nombreux domaines industriels ou de recherche pour la compréhension et l'amélioration des performances des procédés, et la conception et la maîtrise de la qualité des produits.

C'est une méthode utilisée, structurée et organisée pour déterminer la relation entre les différents facteurs affectant le processus et les diverses réponses de ce processus. Cette méthode a été développée dans les années 1920 et 1930, par Ronald A. Fisher, le célèbre mathématicien et généticien.

La méthode des plans d'expériences utilise des matrices pour fixer les valeurs des différents facteurs au cours des expérimentations. Ces valeurs sont choisies de telle sorte que la variance des résultats obtenus (le calcul des effets), soit minimale. Pour cela, plusieurs facteurs sont changés à chaque expérience en vue de :

- diminuer le nombre d'essais,
- étudier un grand nombre de facteurs,
- détecter les interactions entre les facteurs,
- détecter les zones optimales du domaine d'étude,
- obtenir une meilleure précision,
- obtenir un modèle expérimental du phénomène (vrai uniquement à l'intérieur du domaine étudié).

Suivant les plans utilisés, nous pouvons connaître l'effet de chaque facteur, indépendamment des autres, sur la réponse étudiée ; l'effet des différentes interactions ou plus simplement choisir la meilleure combinaison des niveaux des facteurs en fonction de la réponse désirée.

Il existe plusieurs types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations :

- les plans factoriels complets.
- les plans factoriels fractionnaires.
- les plans pour surfaces de réponses.
- les plans de mélanges.
- les plans Taguchi.

Les plans d'expériences ont d'abord été utilisés en agronomie. Puis, peu à peu, ils ont été utilisés dans d'autres domaines techniques. Les chimistes les ont adaptés à leurs problèmes. L'universalité de ces méthodes devrait les faire employer dans de nombreux domaines. Nous pouvons déjà signaler des réussites en recherche fondamentale, en recherche appliquée, en développement industriel et même en fabrication.

Les principales techniques utilisées dans l'élaboration des stratégies expérimentales optimales sont présentées en fonction des objectifs recherchés (identifier les paramètres les

plus influents sur les performances d'un procédé ou les attributs d'un produit, connaître les effets d'interaction entre plusieurs paramètres, déterminer les conditions optimales d'un procédé, déterminer une formule respectant un cahier des charges...).

I-3.2.a. METHODOLOGIE DE SURFACE DE REPONSE (MSR)

Un modèle de deuxième ordre est généralement utilisé pour approximer la réponse une fois qu'elle se rend compte que l'expérience est proche de la région de la réponse optimale où un modèle de premier ordre n'est plus suffisant. Le modèle de deuxième ordre est généralement suffisant pour la région optimale, comme le troisième ordre et les effets supérieurs sont rarement importants. La régression du modèle de deuxième ordre prend la forme suivante pour les K facteurs :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \dots + \beta_{kk} x_k^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \dots + \beta_{k-1,k} x_{k-1} x_k + \epsilon$$

Le modèle contient des $\varphi = (k+1)(k+2)/2$ paramètres de la régression qui comprennent des coefficients des effets principaux ($\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$), les coefficients des effets principaux du second degré ($\beta_{11}, \beta_{22}, \dots, \beta_{kk}$) et les coefficients de deux effets de l'interaction des facteurs ($\beta_{12}, \beta_{13}, \dots, \beta_{k-1,k}$). Un plan factoriel complet avec tous les facteurs à trois niveaux peut fournir l'estimation de l'ensemble des paramètres de la régression nécessaire. Toutefois, des plans factoriels complets à trois niveaux sont coûteux à utiliser parce que le nombre de pistes augmente rapidement avec le nombre de facteurs. Par exemple, pour trois facteurs du plan factoriel complet à trois niveaux, il faut $3^3 = 27$, et pour un plan à quatre facteurs, $3^4 = 81$ pistes. En outre, ces modèles permettront d'évaluer un certain nombre d'effets d'ordre supérieur qui peuvent ne pas avoir une grande importance à l'expérimentateur. Par conséquent, en fin de l'analyse des surfaces de réponse, des modèles spéciaux sont utilisés pour aider les expérimentateurs à adopter le modèle de deuxième ordre pour répondre par l'utilisation d'un nombre minimal de pistes. Un exemple de ces plans est le plan composite centré de Box- Behnken.

I-3.2.a.i. Plan Composite Centré

Les plans composites centrés sont à deux niveaux factoriels complets (2^k) ou factoriels fractionnaires (2^{k-f}), augmentés d'un certain nombre de points centraux et d'autres choisies. Ces plans sont tels qu'ils permettent l'estimation de tous les paramètres de régression nécessaires pour ajuster un modèle du deuxième ordre à une réponse donnée.

Le plus simple des modèles de composite centré peut être utilisé pour ajuster un modèle de deuxième ordre à **une réponse à deux facteurs**. Le plan correspond à 2^2 du plan factoriel complet augmenté de quelques pistes au point central. Un plan de composite centré est obtenu lorsqu'on ajoute l'exécution de quatre autres points : (-1, 0), (1, 0), (0, -1) et (0, 1). Ces points sont appelés **points axiaux** ou des **points en étoiles** et représentent les pistes où un seul facteur prend les valeurs -1 et +1, alors que tous les autres sont fixés à leur mi-niveaux. Le nombre de points axiaux d'un plan de composite centré ayant k facteurs est de $2*k$. La distance des points axiaux à partir du point central est désignée par α et est toujours spécifiée en termes de valeurs codées.

Nous pouvons noter que, lorsque $\alpha > 1$, chaque facteur est géré à cinq niveaux (- α , -1, 0, +1 et + α) au lieu des trois niveaux de -1, 0, et +1. La raison en cours d'exécution avec des plans de composite centré avec $\alpha > 1$ est d'avoir un design rotatif, qui est décrite ci-dessous.

Un plan composite est constitué de trois parties :

1. un plan factoriel à deux niveaux par facteur analogue,
2. un ou plusieurs points expérimentaux situés au centre du domaine expérimental,
3. les points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

I-3.3. L'ANALYSE STATISTIQUE PAR STATGRAPHICS PLUS

Le modèle du premier ordre permet de calculer la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude. Il est facile de comparer cette valeur calculée à la mesure réelle effectuée en ce point. Si ces deux valeurs diffèrent peu, on peut considérer le modèle du premier ordre comme valide ; si elles diffèrent trop, il faut adopter un modèle du deuxième ordre.

Le traitement des résultats a été réalisé à l'aide du logiciel Statgraphics Plus version 5 (MANUGISTICS Inc., Rockville, Etats-Unis). Le logiciel permet l'interprétation des résultats obtenus dans le domaine avec un modèle polynomial d'ordre 1 ou 2 à plusieurs facteurs. Quand un modèle du deuxième ordre est apte à la réponse, la prochaine étape est de localiser le point de la réponse minimale ou maximale. Le modèle de deuxième ordre pour les k facteurs peut être écrit comme :

$$Y = \beta_o + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Où :

- Y : est la variable réponse mesurée,
 β_i : sont les coefficients de régression,
 x_i : sont les facteurs (variables opératoires),
k : est le nombre de facteurs
 ε : est l'erreur aléatoire.

I-3.4. ESSAIS PRELIMINAIRES ET CHOIX DES PARAMETRES PHYSIQUES :

Pour analyser l'effet des paramètres opératoires de DIC en termes des paramètres de réponse adéquats, nous avons procédé à une étude préliminaire de l'ensemble des paramètres opératoires.

Dans le cas des pépins et marcs de canneberge, nous avons retenu et privilégié trois paramètres opératoires :

- P : la pression absolue de vapeur d'eau dans la chambre de traitement (entre 0,2 et 0,6 MPa).
t : le temps de traitement (entre 20 et 40 s).
TE : la teneur en eau des échantillons avant le traitement (entre 5 et 45 g H₂O/100 g MS).

Dans le cas d'oignon et le cas du cassis, un plan à deux paramètres opératoires a été retenu :

- P : la pression absolue de vapeur d'eau dans la chambre de traitement (entre 0,2 et 0,5 MPa en cas de l'oignon et entre 0,1 et 0,3 MPa en cas du cassis).
t : le temps de traitement (entre 5 et 15 s).

Après avoir choisi les paramètres opératoires qui sont les plus influents (à partir de plusieurs essais préliminaires) et en raison d'un grand domaine de variation possible de chaque paramètre, il a été nécessaire de procéder à une méthode d'étude statistique capable de cerner, au moindre coût d'expérimentation, le domaine d'exploitation des paramètres.

Ainsi, au cours de la présente étude, nous avons adopté la méthode de plan composite centré à cinq niveaux ; il s'agit d'un plan factoriel complet à deux niveaux avec une répétition du point central et deux points « étoiles »

Les facteurs de réponse sont issus des différentes caractérisations telles que :

- La diffusivité effective D_{eff} , l'accessibilité initiale δW_s et le temps du séchage.
- Les analyses sensorielles.
- L'analyse de la décontamination.
- Le taux d'expansion relatif.
- La capacité de réhydratation.
- Le taux d'augmentation de la teneur en phénols totaux.
- Le taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante TA.

En fait, ces divers facteurs sont considérés comme facteurs de la qualité et de caractérisation fondamentale. Les divers plans d'expériences réalisés dans chacun des cas étudiés sont les suivants :

I-3.4.a.i. Pépins et marcs de canneberge :

Un plan d'expériences à trois paramètres P, T et t :

Tableau I-3-1. Plan d'expériences de traitement d'oignon par DIC

points	P : Pression de vapeur d'eau (MPa)	TE : Teneur en eau (%MS)	t : Temps (s)
+ α	0,6	45	40
- α	0,2	5	20
Point central	0,4	25	30
-1	0,28	13	24
+1	0,52	37	36

I-3.4.a.ii. Oignon et cassis :

Pour l'oignon, un plan d'expériences à deux paramètres P, et t :

Tableau I-3-2. Plan d'expériences de traitement d'oignon par DIC

points	P : Pression de vapeur d'eau (MPa)	t : Temps (s)
+ α	0,5	15
- α	0,2	5
Point central	0,35	10
-1	0,25	6,5
+1	0,45	13,5

Et pour le cassis, le plans d'expérience à deux paramètres P, et t était :

Tableau I-3-3. Plan d'expériences de traitement de cassis par DIC

points	P : Pression de vapeur d'eau (MPa)	t : Temps (s)
+ α	0,3	15
- α	0,1	5
Point central	0,2	10
-1	0,13	6
+1	0,27	14

PARTIE II. SECHAGE ET DESHYDRATATION

CHAPITRE II-1.

SECHAGE ET TEXTURATION :

ETAT DE L'ART ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

II-1.1. GENERALITES

Le séchage est la technique de préservation la plus utilisée en termes de méthodologie, d'application et de secteur industriel en raison de la facilité et de la praticité des opérations impliquées. Dans l'industrie agroalimentaire, le séchage est considéré en tant que procédé particulier qui intervient dans la fabrication de nombreux produits finis ou intermédiaires.

L'opération de séchage a pour objectif de réduire considérablement, voire complètement éliminer l'eau présente dans un corps initialement humide (solide ou liquide). Le séchage, (appelé parfois : « séchage thermique ») se distingue des autres opérations de déshydratation par l'utilisation « exclusive » de l'évaporation de l'eau comme processus d'élimination de l'eau du produit. Il s'agit donc d'aboutir à un corps capable d'être préservé grâce à la réduction ou l'arrêt des principales réactions microbiologiques, enzymatiques... L'ensemble dépend de la teneur en eau, mais plus précisément de l'activité de l'eau ; le niveau de transition vitreuse semble jouer un rôle qui est jugé par de nombreux auteurs dans les travaux les récents comme tout autant prépondérant.

Le principe du séchage est extrêmement simple : un produit est placé dans un milieu dans lequel la pression partielle de l'eau est faible jusqu'au niveau souhaitable de teneur en eau. Le fluide caloporteur utilisé est généralement de l'air mais la vapeur surchauffée, l'huile chaude, les solvants et les solutions sont également utilisés aussi. Des agents dessicants solides (par exemple, les sels) sont également utilisés.

L'utilisation du séchage a de multiples buts :

- Augmenter la durée de conservation des produits (viandes, poissons, fruits, pépins de canneberge, pâtes, épices, thé, champignons, ...).
- Stabiliser les produits agricoles (maïs, luzerne, riz, lait, ...), et les co-produits industriels (farines de viande et de poisson, ...).
- Produire des ingrédients ou des additifs pour une seconde transformation, également appelés produits alimentaires intermédiaires (PAI).(des légumes pour les potages, des oignons pour la charcuterie, des fruits pour la pâtisserie, des épaississants, arômes, colorants) [Bonazzi et Bimbenet, 2003]
- Réduction du poids et du volume ce qui facilite l'expédition.

Le séchage du produit solide peut être sous pression atmosphérique (air chaud ou vapeur d'eau surchauffée), sous vide simple ou poussé, ou par sublimation (lyophilisation). Les méthodes adoptées continuent d'être principalement dominées par le séchage industriel par air chaud. Bien qu'elle soit de diverses variantes et de très nombreuses formes, avec des détails très abondants, cette opération n'est qu'une évolution, souvent très appréciable, des procédés « naturels » allant initialement du séchage solaire vers diverses formules artisanales.

La définition de nouveaux procédés a pris un tournant tout particulier avec la définition du nouveau procédé de lyophilisation (vers 1923). Cette opération se distingue par le

phénomène mis en jeu (sublimation), par la qualité de la structure (absence de retrait), par la préservation biochimique (composés vitaminiques, profil lipidique, contenu antioxydant) et par les propriétés fonctionnelles (cinétique et capacité de réhydratation) du produit fini. Il n'est donc pas étonnant que ce procédé soit encore considéré comme l'opération de séchage la plus parfaite. Pourtant, dans l'opération de lyophilisation, la congélation initiale préalable généralement et souvent nécessairement rapide, entraîne la formation d'une phase amorphe. Il en découle un risque important de recristallisation au cours du procédé en raison de l'élévation de température en fin de l'opération. D'autre part, les produits initialement à forte teneur en eau, donc à faible teneur en matières sèches, peuvent avoir, après séchage « à volume constant » une structure très fragile. Une telle recristallisation intervenant d'une façon inopinée provoque une destruction de la trame solide restante et donc, souvent, l'effondrement du produit lyophilisé ce qui est connu sous le terme de phénomène de « collapse » des produits lyophilisés. La durée de l'opération et la présence d'un vide poussé ou d'un courant d'air particulièrement sec conduit à une diminution trop importante voire éventuellement une disparition des molécules volatiles (arômes, huiles essentielles...). Dans le cas de quelques produits de couleurs intenses (fruits rouges...), une forte décollation peut souvent intervenir. Enfin, le coût d'équipement et de fonctionnement reste tellement élevé que l'application de ce procédé n'a jamais pu être étendu au secteur alimentaire en dehors de quelques cas rares (café instantané...).

En dehors des opérations de friture, les procédés combinant le séchage à de la texturation sont nettement plus récents (Puffing – 1960 ; DIC - 1988). Ces deux familles de procédés ont en commun la possibilité d'augmenter le volume du produit initial (expansion) à travers une détente instantanée à la suite d'une étape de chauffage sous haute pression. La détente vers le vide DIC se distingue par un niveau de température nettement plus bas, un volume de vapeur d'eau de texturation absolument plus élevé et une température finale permettant le plus souvent d'atteindre et de dépasser la transition vitreuse. L'étape de haute température et courte durée permet d'avoir une décontamination qui peut même atteindre un niveau de stérilisation du produit fini.

L'insertion d'une étape de traitement par détente instantanée contrôlée, a la potentialité de résorber les problèmes d'une structure imposée (compacte à la suite du séchage par air chaud, du fait du phénomène de retrait) en donnant une forme contrôlée, menant à une fonctionnalité particulière au produit. Dans le cadre de l'opération de swell-drying (séchage – texturation), la DIC a ainsi pu résoudre les problèmes liés au séchage classique, à savoir :

- Au plan des attributs du produit fini :
 - Réduire les risques d'altération de la forme,
 - Améliorer les propriétés texturales en remédiant aux problèmes de dégradation de la structure,
 - Éliminer les risques de contamination microbiologique, bactérienne et/ou par des insectes,
 - Diminuer considérablement les pertes des qualités nutritionnelles ;
- et au plan de la performance du procédé :
 - Réduire les besoins énergétiques,
 - Améliorer le rendement énergétique généralement particulièrement faible lors de la dernière étape de l'opération,
 - Intensifier considérablement la cinétique de l'opération.

En conclusion, parmi toutes les méthodes de conservation des aliments, la déshydratation reste une opération très avantageuse en raison de la durée élevée de conservation et la facilité de stockage à température ambiante et du faible poids (transport). Couplée à la DIC, elle a en plus les avantages de mieux répondre aux contraintes de la sécurité alimentaire à travers la décontamination, d'une bonne adaptation à la cuisine moderne (préparation rapide, facilité d'emploi) et de la possibilité d'une grande préservation du contenu nutritionnel. Ainsi l'utilisation de plus en plus large des produits déshydratés et texturés par DIC dans les plats préparés oblige les transformateurs à mieux maîtriser la qualité du produit final (goût, texture, couleur et forme notamment), sans en négliger les dimensions de consommation énergétique et coût total.

L'étude fondamentale des opérations de séchage implique inévitablement une analyse de l'interaction eau-matière aux deux plans distincts **thermodynamique** et **cinétique**, impliquant nécessairement la définition des phénomènes et processus fondamentaux. L'analyse thermodynamique est généralement réalisée indépendamment de l'implication du temps ; il s'agit des états d'équilibre issu des transformations de 1^{er} ordre (changement de phase de l'eau, liaisons eau-matière solide et activité de l'eau...) liées principalement aux seuls niveaux des paramètres thermodynamiques tels que la température, la pression, etc. Les opérations pseudo-statiques telles que la transition vitreuse sont qualifiées de « transformations de 2^{ème} ordre » puisqu'elles dépendent également de la vitesse de modification des paramètres thermodynamiques.

II-1.2. INTERACTION EAU-MATIERE : ETUDE THERMODYNAMIQUE

L'eau peut interagir avec la matière séchée d'une façon spécifique dépendant de la nature du produit, de sa composition, de sa structure... La quantité d'eau dans la matière, identifiée à travers le taux ou la teneur en eau du système, ne traduit pas automatiquement l'activité de l'eau (traduisant l'état d'équilibre thermodynamique) et encore moins la mobilité de l'eau (liée à la transition vitreuse) dans la matière.

II-1.2.a. ACTIVITE DE L'EAU

L'eau contenue dans les produits n'est ni pure (elle contient des solutés), ni libre de liaisons avec des molécules insolubles, et le corps solide n'est ni plan (ménisques dans les pores), ni complètement compact. Il s'en suit divers phénomènes d'interaction résumés, en état d'équilibre thermodynamique, sous la notion d'activité de l'eau (A_w). Elle dépend de la composition du produit, de la teneur en eau et, dans une moindre mesure, de la température [Bonazzi et Bimbenet, 2003].

L'eau peut donc être considérée comme étant formée de :

- *Eau libre : il s'agit de la principale forme sous laquelle se présente l'eau dans les fruits et légumes frais ; il s'agit alors d'une forme solvant quelques composés et sels. Notons que dans le cas de corps "solides", l'eau retenue dans les espaces interstitiels et les pores par des forces de capillarité liées à la tension superficielle de la phase liquide, présente des propriétés semblables à celles de l'eau libre ($A_w = 1$).*
- *Eau liée : une partie de l'eau est retenue par les substances. Elle ne fait pas partie de la phase hydrique réelle et ne contribue pas à la dissolution des éléments solubles tels que le sel... L'eau liée peut, par contre, être adsorbée par des forces de cohésion plus importantes avec la matrice solide et/ou avec les autres molécules d'eau (forces physico-*

chimiques de type Van der Waals, liaison hydrogène ou autres). Généralement, l'eau autour des solides inclut :

- L'eau structurale qui donnerait aux molécules solides leur conformation spatiale grâce à des liaisons hydrogène, répulsions hydrophobes...,
- L'eau en mono-couche fixée sur la surface d'échange du solide grâce à des sites spécifique d'interactions électrostatiques et liaisons hydrogène,
- L'eau hydrodynamique : Cette eau accompagne le solide lors de ses mouvements bien qu'elle lui soit faiblement associée [Kinsella et Fox, 1986 ; Robin et al., 1993].

Dans les procédés de déshydratation, il se pourrait qu'il y ait confusion entre l'eau libre et l'eau liée pour des raisons de type cinétique (difficulté d'élimination, etc.). La notion d'eau liée devra systématiquement être abordée en tant que caractéristique d'équilibre thermodynamique.

Notons que lors du séchage, on peut distinguer :

- $A_w = 1$: le produit contient de l'eau libre (produits biologiques très hydratés). Lors du séchage, l'eau du produit se comporte comme si elle était pure.
- $A_w < 1$: le produit ne contient que l'eau liée. Malgré la faible pression de vapeur d'eau à une température donnée, (du fait de $A_w < 1$), et contrairement aux explications de Bimbenet, [1978], les difficultés relatives à l'élimination de cette eau par comparaison avec la première étape de déshydratation (sollicitant principalement l'eau libre) sont, dans le cas des milieux structurés, plutôt de **type cinétique**. Ainsi, la modification structurale par expansion a pu engendrer l'intensification du processus de déshydratation accompagnée souvent d'une certaine réduction de l'activité de l'eau [Allaf, 1988].

Les isothermes $W_d = f(A_w)$ varient d'un aliment à l'autre en fonction de la température, mais également de la structure proprement dite d'un aliment donné. Cette structure doit en effet intervenir de façon distincte à travers la surface spécifique et la porosité selon que l'on est en adsorption ou en désorption de l'eau, d'où l'existence d'un phénomène d'hystérésis entre ces deux courbes de sorption et de désorption [Cheftel et Cheftel, 1977].

II-1.2.a.i. Importance de l'activité de l'eau dans la conservation des aliments

Dans les années 1950, les scientifiques ont commencé à découvrir l'existence d'une relation entre la tendance relative à la dégradation d'un aliment et la quantité d'eau qu'il contient [Scott, 1953]. Dans les années 1980, Labuza a observé que l'eau active (plutôt que la teneur totale d'eau présente) était le facteur le plus important quant à la stabilité d'un aliment. C'est donc l'activité de l'eau A_w en tant que quantité thermodynamique et non pas la teneur en humidité qui définit la disponibilité de l'eau d'un système, qui doit traduire la stabilité du produit au cours de sa conservation. En effet, de nombreuses réactions de dégradation "biochimique" (oxydation, stabilité des couleurs, du goût, des vitamines, des arômes...) ainsi que la capacité de formation de moisissures et de croissance des microbes sont directement influencées par la valeur A_w .

La température, le pH et quelques autres facteurs ont une certaine influence sur la possibilité et le taux de croissance des microorganismes dans les denrées. L'activité de l'eau représente cependant le plus important de ces facteurs. L'activité de l'eau apparaît ainsi comme le principal paramètre critique qui agit directement sur la conservation multidimensionnelle des aliments.

Un produit alimentaire est plus stable quand l'humidité contenue dans le produit se limite à une monocouche ; cette quantité varie avec la composition chimique, la structure et les conditions environnantes ; l'intervention de la température est présente mais relativement faible. La valeur de la monocouche BET peut être déterminée à partir de l'équation du BET bien connue. L'estimation de la monocouche BET est une méthode efficace pour estimer la quantité de molécules d'eau liée à certains sites polaires dans une matrice alimentaire sans cependant se contenter de la seule la surface apparente du produit. En général, la règle de l'activité d'eau est un concept qui stipule que les produits alimentaires sont d'autant plus stables que humidité se trouve en monocouche BET [Rahman, 2009]. Toutefois, bien qu'il soit logique d'estimer que l'humidité optimale pour la stabilité correspond à la zone d'adsorption multicouche [Caurie, 1971a,b], il a été expérimentalement démontré que, dans de nombreux cas, la teneur optimale en eau pour la stabilité ne correspond pas exactement à la monocouche BET. La raison de cette variation est due au fait que la théorie BET d'adsorption a été développée sur la base de nombreuses hypothèses simplificatrices, qui ne sont pas nécessairement réalistes dans de nombreux cas considérés.

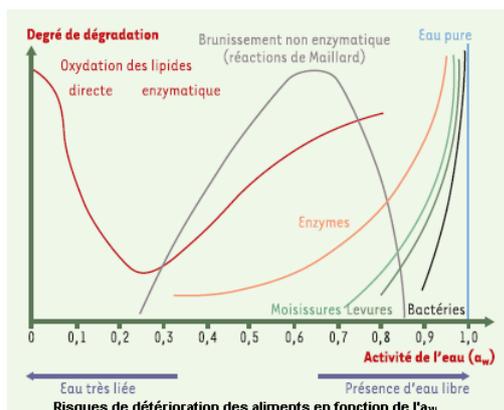


Figure II-1-1 : Principales réactions de dégradations des aliments en fonction de l' A_w , Cheftel et Cheftel, 1977).

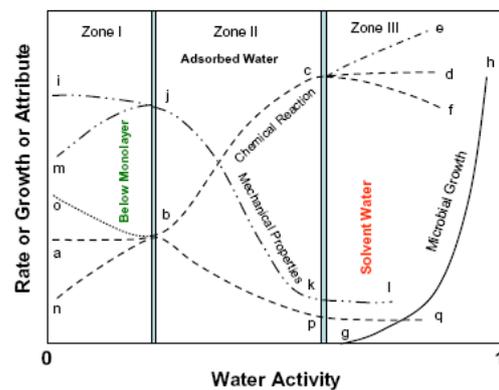


Figure II-1-2. Mise à jour du diagramme de stabilité alimentaire basé sur l'activité de l'eau, selon Rahman, [2009].

Ainsi, il est possible de développer des règles ou des limites pour la stabilité des aliments à l'aide de l'activité de l'eau. Par exemple, il y a un niveau d'eau critique en dessous duquel les microorganismes ne peuvent se développer. En effet, les bactéries pathogènes ne peuvent pas croître en-dessous d'une activité d'eau de 0,85, tandis que les levures et les moisissures sont plus tolérantes à activité d'eau plus réduite, mais le plus souvent aucune croissance n'a lieu pour une activité d'eau inférieure à 0,6. La notion d'activité de l'eau a ainsi été largement admise comme un précieux outil pour déterminer la stabilité microbienne [Chirife et Buera, 1996].

En mesurant l'activité de l'eau dans les aliments, on peut directement prévoir les grandes tendances et les principaux types de réactions de dégradation des aliments (Figure II-1-1). Les risques d'oxydation des lipides sont d'autant plus importants que les valeurs d' A_w sont inférieures à 0,2. De 0,35 à un maximum de 0,7, on favorise les réactions de Maillard. Enfin, à $A_w > 0,7$, les microorganismes représentent une source importante d'altération potentielle

[Kinsella et Fox, 1986]. Ainsi, c'est pour A_w voisine de 0,2 que l'on obtient la « meilleure conservation » du produit, qu'il soit solide, pompable, en morceaux ou en poudres. La traduction de ce niveau d' A_w en termes de teneur d'eau dépend du produit et de sa composition mais également de sa structure.

Après que des premiers diagrammes de stabilité des aliments fondé sur l'activité d'eau vis-à-vis de la croissance des micro-organismes et des différents types de réactions bio-chimiques a été donné par Labuza et al., [1972] et Cheftel et Cheftel, [1977], une remise en question a, récemment été présentée par Rahman, [2009]. Dans le nouveau diagramme présenté, les tendances de la croissance microbienne, les réactions bio-chimiques et les caractéristiques mécaniques sont présentées dans trois zones d'activité de l'eau. Ce diagramme indique que les différents types de la dynamique des taux de réaction peuvent se produire en fonction de l'activité de l'eau.

Sans remettre complètement en cause le concept, ces points apparaissent en tant que limitations impliquant des difficultés empêchant une application automatique et universelle de l'activité de l'eau [Rahman, 2009]. Pourtant, la valeur de l'activité de l'eau de divers aliments est prescrite aux États-Unis, depuis 1979 par la FDA (Food and Drug Administration) ; « **un produit alimentaire doit pouvoir se conserver, quand son activité d'eau est inférieure à 0.6, seuil en-dessous duquel les microorganismes ne peuvent plus se développer** ».

Tableau II-1-1. Activité de l'eau et croissance des micro-organismes dans les produits alimentaires selon FDA.

Valeur A_w	Types de microorganismes	Produits alimentaires compris dans ces valeurs
1.00 - 0,95	Pseudomonas, Escherichia, Proteus, Shigella, Klebsiella, Bacillus, Clostridium perfringens, certaines levures	Produits rapidement altérables (frais) aliments et fruits en boîtes, légumes, viande, poisson et laitage, saucisse cuite, pain cuit; produits alimentaires contenant jusqu'à 40% de sucre ou 7% de sel
0,95 - 0,91	Salmonella Vibrio parahaemolyticus, C. botulinum, Serratia, Lactobacillus, Pediococcus, certaines moisissures, levures (Rhodotoruia, Pichia)	Certains fromages (cheddar, suisse, munster, provolone), viande fumée (jambon), quelques concentrés de jus de fruits, produits alimentaires contenant jusqu'à 55% de sucre (saturés) ou 12% de sel
0,91 - 0,87	Beaucoup de levures (Candida, Torulopsis, Hansenula), Micrococcus	Saucisse sèche (salami), flans, fromages secs, margarine, produits alimentaires contenant jusqu'à 65% de sucre (saturés) ou 15% de sel
0,87 - 0,80	La plupart des types de moisissures (Penicillia micotoxique), Staphylococcus aureus, la plupart des Saccharomyces (bailii) spp., Deboryamyces	La plupart des concentrés de jus de fruits, lait concentré sucré, sirops de chocolat, d'érable et de fruits, farines, riz et légumes secs avec 15-17% d'eau; gâteaux aux fruits; saucisses fumées, fondants
0,80 - 0,75	La plupart des bactéries halophiles, aspergilli micotoxique	Marmelades, gelées de fruits, pâte d'amande, fruits confits, certains marshmallows
0,75 - 0,65	Moisissure xérophile (Aspergillus chevaliers, A. Candidus, Wallemia sebi), Saccharomyces bisporus	Flocons d'avoine avec 10% d'eau, nougats, fondants, marshmallows, bouillies, mélasses, sucre brut, certains fruits secs, noix
0,65 - 0,60	Levures osmophile (Saccharomyces rouxi), certaines moisissures (Apergillus echinulatus, Monascus bisporus)	Fruits secs avec 15-20% d'eau ; certains toffees et caramels ; miel
0,5	Pas de croissance microbiologique élevée	Pâtes alimentaires avec 12 % d'eau; épices avec 10% d'eau
0,4		Œufs en poudre avec 5% d'eau environ
0,3		Cakes, biscuits secs, croûte de pain... avec 3-5% d'eau environ
0,2		Poudre de lait avec 2-3% d'eau environ ; fruits secs avec 5% d'eau environ, flocons de céréales avec 5% d'eau environ, gâteaux aux fruits, cakes rustiques, biscuits secs.

L'abaissement de l'activité de l'eau par séchage permet d'obtenir une inhibition des phénomènes microbiens et une stabilisation des produits.

D'autres travaux sont nécessaires pour établir les relations entre la transition vitreuse, l'activité de l'eau et la stabilité des aliments [Kalichevsky, 2000]. Il semble que les interrelations peuvent être très complexes, en fonction de la complexité du système alimentaire et du type de stabilité envisagée. Récemment, de nombreux articles présentent des données sur l'activité de l'eau et la transition vitreuse en fonction de la teneur en eau. Toutefois, le lien entre eux n'a pas été identifié en vue de mieux déterminer la stabilité. Karel et al., [1994] ont tenté de lier l'activité de l'eau et la transition vitreuse en traçant la teneur en eau d'équilibre et de transition vitreuse en fonction de l'activité de l'eau.

Le concept de l'activité de l'eau est basé sur le caractère d'interaction de molécules d'eau dans la matrice. L'eau liée à la matrice solide ou au solvant n'est pas disponible pour prendre part à des réactions et, ainsi les réactions de dégradation ne sont pas attendues.

II-1.2.b. PROCESSUS DE PRETRAITEMENT AVANT LE SECHAGE

Le séchage conventionnel de fruits et légumes est normalement souvent accompagnée par des changements de couleur, de texture et de goût. Des prétraitements appropriés peuvent améliorer le processus de séchage réduire le temps de séchage, améliorer la qualité du produit fini et réaliser des économies d'énergie.

Les méthodes du prétraitement comprennent le trempage par acide citrique ou par sulfite et le sulfuration des fruits, le blanchiment des légumes et le marinage de la viande.

II-1.2.b.i. Prétraitement du Fruits

Les principaux prétraitements visent à empêcher le noircissement des fruits par oxydation.

Le sulfuration est une vieille méthode de prétraitement des fruits. Le soufre sublimé est enflammé et brûlé au voisinage des fruits. Les fumées de soufre pénètrent les fruits et agissent comme un prétraitement permettant de retarder la détérioration et le noircissement des fruits [Bolin et al., 2007].

Le sulfitage ou procédé de trempage à l'aide de sulfite est un prétraitement comparable au sulfuration tout en étant plus rapide, plus facile et permettant d'aboutir au même effet en termes d'effet anti-obscurcissant. Les composés utilisés sont le métabisulfite, le bisulfite ou le sulfite de sodium, de qualité alimentaire ou en tant que réactif pure.

Le trempage dans une solution d'acides citrique ou ascorbique (vitamine C) est un moyen aussi sûr contre le brunissement des fruits. Il n'est cependant, pas à protection aussi prolongée que le sulfuration ou le sulfitage.

D'autres procédés traditionnels de trempage sont largement utilisés tels que l'immersion dans l'oléate d'éthyle [Di Matteo et al., 2000] et de trempage dans NaHCO_3 [Singh et al., 2006].

II-1.2.b.ii. Prétraitement des légumes

Par définition, le blanchiment est le processus de chauffage les légumes à une température assez élevée pour détruire les enzymes présentes dans le tissu et inhiber l'action enzymatique qui cause la perte de couleur et de saveur lors du séchage et du stockage. Le blanchiment est une étape nécessaire dans la préparation des légumes pour le séchage. Ce prétraitement agit également sur le temps de réhydratation grâce à un assouplissement des tissus et des parois cellulaires ce qui permet à l'humidité de s'échapper plus rapidement. En plus, il peut mener à une certaine décontamination microbiologique des légumes. Les

microondes et les gaz chauds peuvent également être utilisés dans cette opération [Reyes De Corcuera et al., 2004].

II-1.2.b.iii. Autres technologies de prétraitement

Actuellement, d'autres technologies de prétraitement efficaces sont utilisés avant le séchage pour améliorer les taux de séchage tels que l'utilisation d'impulsion de champ électrique [Gachovska et al., 2009] et de l'application de la haute pression (Yucel et al., 2010).

II-1.2.c. CONSEQUENCES DU SECHAGE SUR LE PRODUIT FINI : QUALITE DES MATERIAUX SECHES

La qualité des aliments séchés dépend de la méthode de séchage adoptée, des conditions opératoires et de la nature et de la qualité de la matière première. Les conditions et la durée de stockage ont également un impact non négligeable. La qualité des aliments séchés est souvent estimée à travers leur texture et leur capacité de réhydratation. Cependant, la dégradation de la composition chimique, et les pertes de couleur, saveur et arôme doivent soigneusement être contrôlées pour garantir un minimum d'impact sur la qualité du produit.

Ces phénomènes de dégradation, normalement associés à une surchauffe, se limitent dans un premier temps à un simple changement de couleur du produit. Toutefois, à une étape plus avancée, sont également affectés le goût, la capacité de réhydratation et les qualités organoleptiques. Normalement, l'effet du séchage sur la valeur nutritionnelle des aliments est tout naturellement dû au couple durée - température du traitement. Les dommages thermiques se traduisent principalement par des dégradations nutritionnelles, biochimiques... Dans de nombreuses opérations, le niveau de température du produit en début de l'opération est nettement inférieur à celle de l'air proprement dite du fait de la grande évaporation. Ce n'est qu'au cours de l'étape finale que les principales dégradations d'origine thermique interviennent. Dans le cas des MO, la dégradation thermique peut intervenir dès le démarrage de l'opération en raison du mode de chauffage (volumique) : la première étape de séchage est nettement plus avantageuse quand elle est réalisée par air chaud que par MO. L'absence de régulation intrinsèque du chauffage par MO au cours de cette étape empire encore plus ces effets.

Kwok et al., [2004] ont étudié les effets des différentes méthodes de séchage sur la qualité des baies de Saskatoon (*Amelanchier alnifolia* Nutt.) : air chaud, lyophilisation, microondes sous vide, et combinaison d'air chaud et micro-ondes sous vide. La qualité a été estimée à travers plusieurs paramètres, y compris les composés phénoliques totaux et le contenu anthocyanique et l'activité antioxydante. Les meilleurs résultats ont été obtenus par lyophilisation suivie par du procédé de microondes sous vide. Les plus mauvais résultats de la qualité des baies séchées ont été obtenus avec l'air chaud puis par combinaison d'air chaud et de micro-ondes sous vide.

II-1.2.c.i. Phénomène de retrait et effet du rétrécissement pendant le séchage

Une déviation grave et importante réside dans les modifications de la structure d'un matériau alimentaire pendant le séchage. Dans les procédés de séchage autres que la lyophilisation, les principaux changements structurels dans les matériaux alimentaires concernent le rétrécissement. En conséquence, les propriétés organoleptiques mais également fonctionnelles (transport de masse) subissent une grande dégradation [Mayor et Sereno, 2003 ; Talla et al., 2004]. Il y a, d'autre part, certains produits secs dont l'aspect traditionnellement rétréci, ne cause aucun préjudice organoleptique (raisins, prunes, pêches ou dattes...).

Mayor et Sereno [2003] ont établi une description physique du mécanisme de retrait et présenté un classement des différents modèles proposés pour décrire ce phénomène. Fish [1958] a également décrit la modélisation des procédures de diffusion couplée au rétrécissement pendant le séchage ; cette modélisation a été appliquée par la suite dans de nombreux cas en vue d'estimer le temps de séchage et les gradients d'humidité.

Craquelures de la surface est un autre phénomène qui peut se produire au cours du séchage. Ce processus est dû à un phénomène de retrait non uniforme lors du séchage. Une autre conséquence importante du retrait est une texture plutôt plastique et la diminution de la capacité de réhydratation des produits séchés [Wang et Brennan, 1995a,b]. Cet impact est d'autant plus important que, dans la plupart des cas, un produit séché doit être réhydraté avant sa consommation. Une bonne capacité de réhydratation est donc recherchée et constitue l'un des principaux objectifs. Aussi, est-il important d'optimiser les paramètres du procédé de séchage de façon à maximiser cette capacité de réhydratation. En réponse à ces divers problèmes dus au retrait, les procédés de texturation (Puffing, DIC...) cherchent à apporter une solution adaptée.

II-1.3. PROCÉDES DE TEXTURATION

La texturation de nombreux produits surtout alimentaires est une opération souvent associée à la nécessité de modifier les propriétés physiques, structurelles et sensorielles du matériau. Dans tous ces produits, une modification des propriétés fonctionnelles est obtenue du fait de l'augmentation de la surface spécifique et de la possibilité recherchée ou non, d'obtenir la rupture des parois cellulaires ou éventuellement la dénaturation, la gélatinisation, etc. (amidon, protéines...). De nombreuses opérations de texturation sont, directement ou indirectement, couplées aux procédés de séchage. Parmi les principaux processus thermo-mécaniques utilisés, Mounir [2007] cite le puffing, la cuisson-extrusion, le popping, le frying... L'opération de séchage post texturation devient ainsi une opération de grand impact industriel.

II-1.3.a. TECHNIQUE DE TEXTURATION

Les techniques de texturation (Figure II-1-3) peuvent être réparties en deux grandes catégories : les techniques chimiques et les techniques physiques. Dans nos travaux de recherche, un intérêt tout particulier a été accordé aux opérations de texturation de type thermo-mécanique (Figure II-1-3).

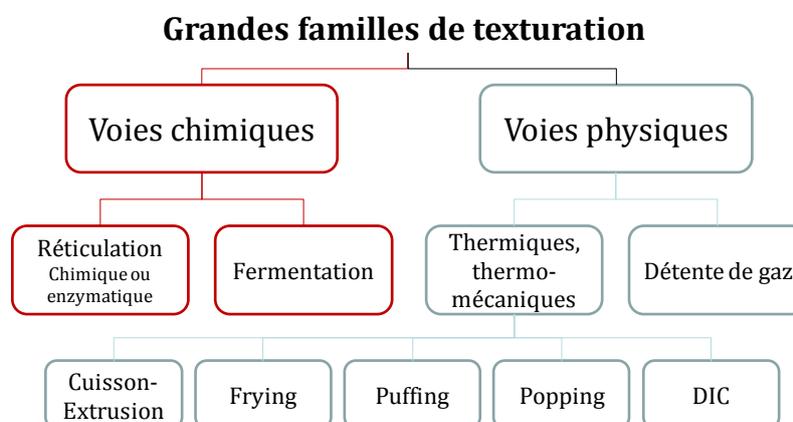


Figure II-1-3: Schéma présentatif des techniques de texturation

Une base fondamentale commune relie la texturation thermo-mécanique par DIC, par puffing et par cuisson extrusion ; dans ces techniques nous procédons à une mise sous haute pression et/ou haute température suivie d'une détente très rapide vers le vide pour la DIC et vers la pression atmosphérique dans le cas du puffing et de la Cuisson Extrusion. Une étude comparative entre le puffing et la DIC a été réalisée.

II-1.3.a.i. Puffing

L'idée de l'expansion a déjà commencée par Harrington et Griffiths, 1950, et étaient utilisés de plus en plus avec le processus de soufflant (La méthode consiste à placer un produit partiellement déshydraté dans un chambre sous haute pression et haute température suivie d'une décompression à la pression atmosphérique.[Louka et Allaf, 2004, Iguedjtal et al., 2007].

Le « puffing » consiste en le traitement de produits principalement céréaliers, en pépins de canneberge, en vue de l'élaboration de produits soufflés. Le Puffing consiste à faire subir aux pépins de canneberge, de riz, blé... un **traitement thermique** de courte durée sous une pression pouvant atteindre 2 MPa suivi d'une étape de détente vers la pression atmosphérique. Cette expansion peut être comparée à celle obtenue par DIC : l'eau reste à l'état liquide sous haute pression de travail, malgré un niveau de température élevée ; la détente implique une autovaporisation instantanée d'une partie de l'eau contenue dans le produit, fonction de la différence de température entre l'état initial et l'état d'équilibre final défini par un niveau de température de 100 °C correspondant à la pression atmosphérique. A la suite de cette expansion, une étape de séchage permet d'aboutir à un produit soufflé final. L'ensemble nécessite un niveau de consommation énergétique relativement faible.

II-1.3.a.ii. Texturation par détente instantanée contrôlée

Récemment, un nouveau processus d'expansion avec une détente instantanée vers le vide, (DIC) a été élaboré par (Allaf, et al., 1992, 1993). Cette technique permet à divers produits alimentaires sensibles à la chaleur doit être élargi tout en obtenant très satisfaisant qualités final (forme, texture, couleur et saveur) [Louka, 1996].

Le traitement par Détente Instantanée Contrôlée DIC[®] consiste en l'établissement d'une étape de haute température (généralement de 60°C à 165°C) - haute pression de vapeur d'eau (de 0,05 à 1 MPa) – courte durée (de 10 secondes à 1 minute), suivie d'une détente abrupte vers le vide (jusqu'à ~5 kPa) impliquant un taux de détente $\Delta P/\Delta t$ supérieur à 5.10^5 Pa.s⁻¹. Cette opération implique une autovaporisation d'eau, induisant ainsi un effet de refroidissement et de texturation. La DIC est issue de travaux théoriques concernant l'expansion de polymères organiques par voie thermo-mécanique [Allaf, 1988] et des études sur les processus d'instantanéité [Allaf, 2002]. Elle a fait l'objet de nombreuses applications [Allaf, 1989, 1993, 1994 et 1998, et Allaf et Vidal, 1989] et plusieurs travaux de thèses de doctorat concernant le séchage [Sahyoun, 1996], le séchage/texturation [Louka, 1996], l'étuvage [Habba, 1997], le séchage du poisson [Juhel, 2000], la débactérisation [Debs, 2000], le traitement du bois archéologique [Sanya, 2000], le séchage de produits pharmaceutiques [Rakotozafy, 2001], la pulvérisation sous vide [Delgado, 2002], le traitement de légumineuses [Haddad, 2002], le traitement du riz [Diong Thai Cong, 2003], l'extraction des huiles essentielles [Kristiawan, 2007], [Besombes, 2008], l'extraction de principes actifs [Benamor, 2008], le traitement des lipides et la tranestérification [Nguyen, 2010]. Les diverses applications industrielles montrent la capacité de la DIC[®] d'associer la haute qualité à une réduction de consommation d'énergie.

CHAPITRE II-2.

APPROCHE PHYSIQUE ET ANALYSE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT DANS LE SÉCHAGE ; APPLICATION A L'INTENSIFICATION DES PROCÉDÉS CLASSIQUES

Le séchage est une opération complexe dont l'étude a fait l'œuvre de nombreux travaux expérimentaux ainsi que des modélisations empiriques et fondamentaux, souvent spécifiques à différentes situations, aux divers cas et aux types des matériaux considérés.

Le séchage en tant qu'opération cherchant à enlever l'eau (ou un autre solvant) d'un composé initialement humide, se distingue des autres opérations de déshydratation par l'utilisation exclusive de divers phénomènes d'évaporation.

II-2.1. APPROCHE GENERALE DES FACTEURS AGISSANT SUR LE SECHAGE

L'opération de séchage doit être considérée comme un ensemble de processus d'échange établi entre le corps à sécher et le milieu extérieur. Il est tout évident que le taux de séchage est d'autant plus important qu'on arrive à assurer une concentration (pression partielle) de l'eau à la surface du produit plus élevée et que l'on maintienne une humidité relative de l'air, en tant que fluide de séchage, plus faible. L'évaporation de l'eau à la surface vers l'environnement dépend de toute évidence des caractéristiques de l'air (vitesse, température et humidité).

Sjöholm et Gekas [1995] ont étudié le séchage de la pomme ; ils ont prouvé que plus la concentration de vapeur à la surface est élevée, plus le taux de séchage est important. Cependant, López et al., [2009] ont tout naturellement, montré l'effet négatif de la haute température sur la qualité du produit fini. Kashani et Tabil [2009] ont trouvé que le taux du séchage augmente avec l'augmentation de la vitesse de l'air. D'autres divers travaux ont pu étudier de nombreux facteurs qui influent sur le séchage ; citons-en :

- la nature du produit (sensibilité à la chaleur, sa composition et sa teneur initiale en humidité... mais également sa forme, etc.),
- les caractéristiques de l'air (température, vitesse, humidité),
- la différence entre la pression partielle de vapeur entre la surface du produit et l'air environnant.

II-2.1.a. PROCESSUS DE TRANSFERTS DE MATIERE ET DE CHALEUR

Le séchage est une opération de génération de vapeur d'eau puis de transport de la vapeur d'eau dans l'atmosphère loin de la surface d'échange. La génération de la vapeur peut avoir lieu au sein de la matière (en volume) ou à sa surface d'échange. Le transfert de matière (eau) du volume du corps vers sa surface d'échange a ainsi lieu en phase liquide ou/et en phase vapeur. Le changement de phase (liquide – vapeur) nécessite un apport calorifique extérieur compensant principalement la chaleur nécessaire à la vaporisation. Quatre processus ont ainsi lieu : un transfert de chaleur du milieu extérieur vers la surface d'échange, un transfert de chaleur au sein du corps, un transfert de la matière (eau liquide et/ou vapeur) du corps vers sa surface d'échange puis le transport de l'eau sous forme vapeur vers le milieu extérieur.

Mounir, [2007] note que malgré la simultanéité temporelle de ces quatre processus de transfert de matière et de chaleur, leur action couplée sur l'ensemble de l'opération est de type de causalité en série ; l'opération a, en termes de cinétique, la vitesse du processus le plus lent.

Certains auteurs ont ainsi cherché à faciliter la compréhension de ces processus en les classant en deux catégories : **transferts externes** entre le milieu avoisinant et la surface d'échange du produit et **transferts internes** entre la surface d'échange et le cœur du produit. Dans chacune de ces deux catégories, matière (eau) et chaleur sont transférées selon un gradient adéquat, respectivement de température et de concentration. Sans trop s'attarder ici sur la complexité du séchage au plan des modifications physico-chimiques (dégradation thermique, oxydation, etc.) et structurales (phénomène de retrait, etc.) que provoque l'opération du séchage et réciproquement de l'impact de ces modifications sur le déroulement des processus en question, nous cherchons à développer les principales tendances de cette opération.

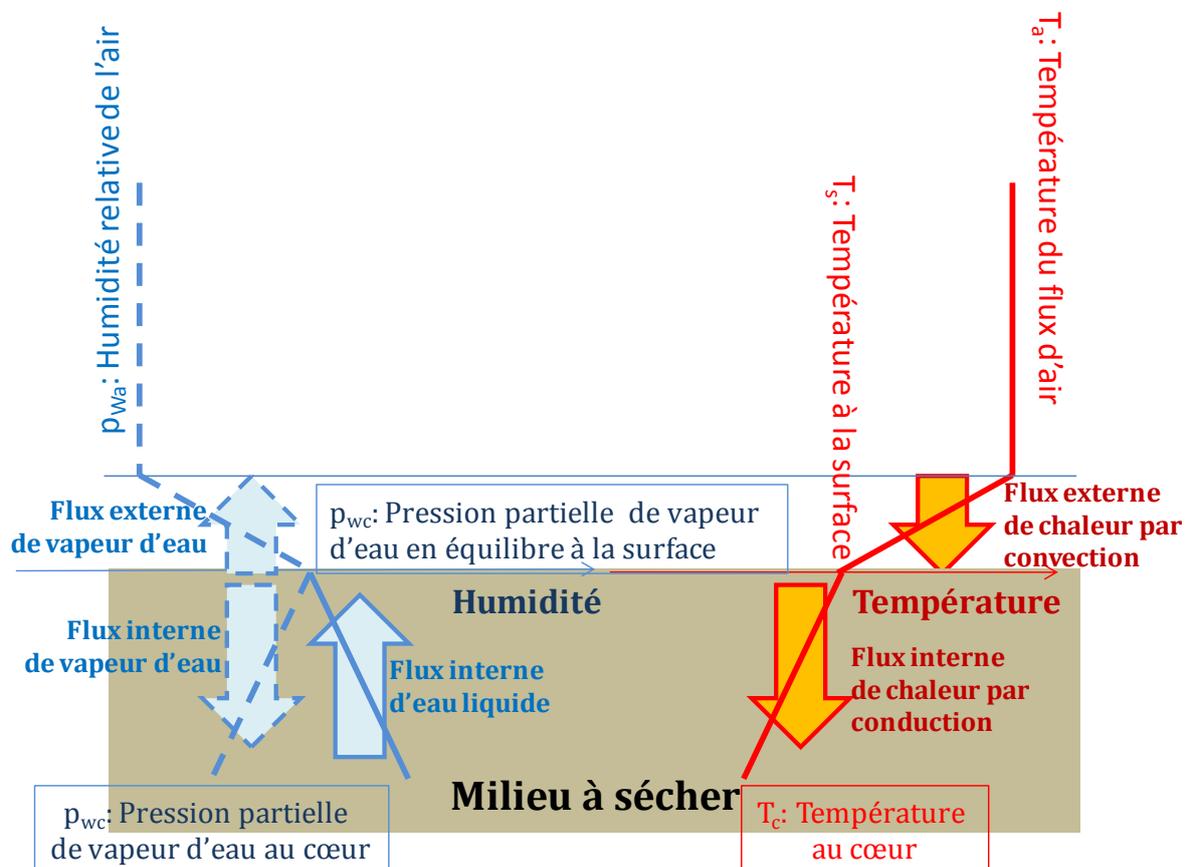


Figure II-2-1. Schéma traduisant les niveaux de température et d'humidité générant des flux de chaleur et de matière lors d'un séchage par convection d'air [Allaf and Allaf, 2010]

II-2.1.a.i. Transferts externes

L'opération de séchage nécessite la présence d'un transfert de matière (vapeur d'eau) de la surface d'échange vers le milieu extérieur. L'établissement et le maintien d'un gradient de pression partielle de vapeur d'eau entre la surface d'échange et le milieu extérieur est ainsi un élément essentiel. Les processus intervenant à l'extérieur entre la surface du matériau et le milieu environnant doivent donc souvent inclure des processus étroitement couplés de transfert de chaleur et de transfert de vapeur d'eau. Le débit de chaleur doit être assuré par

le milieu extérieur en vue de 1/ maintenir la surface d'échange du matériau à une température adéquate à l'opération définissant la meilleure pression partielle de vapeur d'eau (tout en préservant la qualité du produit) et 2/ fournir le débit de chaleur nécessaire au changement de phase (liquide-vapeur ou, en lyophilisation, sublimation solide-vapeur).

Le débit de matière doit assurer (et doit réciproquement être assuré par) le maintien d'un gradient de pression (partielle) de vapeur d'eau entre la surface d'échange et le milieu extérieur. Au cours de la première étape du séchage, la génération de vapeur a lieu à la surface d'échange grâce à un débit de chaleur transférée vers la surface par convection (de l'air ou de la vapeur surchauffée), par contact (si le produit est posé sur une plaque ou sur un tapis chauffant) ou par rayonnement (infrarouge). Le cas du chauffage par microondes a la spécificité d'un chauffage en volume [Bonazzi et Bimbenet, 2003].

Dans le cas du séchage par convection d'air chaud, le débit de transfert de chaleur vers la surface dépend de la différence de température, de la surface (qui évolue généralement en raison du phénomène de retrait) et du coefficient de convection généralement forcée. Ce dernier dépend principalement de la vitesse d'air [Zogzas et Maroulis, 1994 et 1996].

L'air en contact avec la surface du produit forme une couche mince au sein de laquelle sont instaurés deux flux opposés de chaleur et de matière (vapeur d'eau) ; cet ensemble de flux se traduit par les relations suivantes :

- T_a : Température de l'air au point considéré,
- T_s : Température à la surface du produit au point considéré, ou température humide,
- A_w : Activité de l'eau à la surface du solide,
- p_{wT} : Pression partielle de la vapeur d'eau à l'équilibre à la température T,
- p_{wa} : Pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air au point considéré,
- p_{ws} : Pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air au voisinage de la surface de la matière :

$$p_{ws} = A_w \cdot p_{wT_s} \quad \text{Equation.1}$$

Le débit de chaleur \dot{Q} et le débit de vapeur \dot{m}_v s'expriment respectivement en fonction des coefficients de transfert de chaleur par convection h (exprimé en $W m^{-2} K^{-1}$) et de matière k_p (exprimé en $kg \text{ eau } m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$) :

$$\dot{Q} = A_{eff} h (T_a - T_s) \quad \text{Equation.2}$$

$$\dot{m}_v = A_{eff} k_p (p_{ws} - p_{wa}) \quad \text{Equation.3}$$

Où :

A_{eff} : la surface effective d'échange entre le produit à sécher et l'air extérieur exprimée en m^2 .

La température humide peut être atteinte avec l'équilibre du système :

$$\dot{Q} = \dot{m}_v L \quad \text{Equation.4}$$

Où :

L : La chaleur latente d'évaporation à la température T_s , exprimée en $J\ kg^{-1}$.

La température humide T_s est donnée par :

$$T_s = T_a - \frac{k_p L}{h} (p_{ws} - p_{wa}) \quad \text{Equation.5}$$

Le taux de séchage quand l'opération est contrôlée par les processus externes est \dot{m}_v . Il évolue généralement avec le niveau de température et l'activité d'eau à la surface d'échange, définissant la pression partielle de vapeur d'eau p_{wa} . Il évolue également avec la valeur de la surface d'échange qui diminue généralement en raison du phénomène de retrait.

Notons enfin que les modifications apportées au débit d'air en termes de température, humidité et vitesse sont aisées ; elles permettent généralement d'intensifier aisément ces processus rendant l'opération souvent contrôlée par les processus de transferts internes de chaleur et de matière, lesquels sont nettement plus difficiles à modifier et à intensifier.

II-2.1.a.ii. Transferts internes

La chaleur fournie à la surface par convection, par contact ou par rayonnement doit diffuser au sein de la matière pour en assurer le maintien à une température généralement définie en vue de préserver la qualité chimique (ou biochimique), texturale (couleur, forme...), aromatique et gustative... Le débit de chaleur doit également assurer le changement de phase de l'eau en vapeur. Ce changement de phase doit avoir lieu en partie à la surface (principalement quand l'eau diffuse au sein de la matière sous forme liquide) ou au sein de la matière (et la diffusion de l'eau au sein de la matière a alors lieu sous forme vapeur).

Les transferts couplés de chaleur et de matière au sein de la matière considérée comme milieu poreux interviennent d'une façon spécifique :

Le transfert de chaleur est réalisé dans le milieu poreux selon un processus principalement conductif. La présence de pores contenant de l'air et permettant d'être le lieu d'évaporation et de condensation de l'eau doit modifier voire intensifier ledit processus de transfert de chaleur qui reste, cependant, géré par le gradient de température ; il peut ainsi être traduit par un transfert de type conductif avec une conductivité effective généralement supérieure. La diffusion de la chaleur au sein du produit s'effectue selon une loi de type Fourier.

Une (bonne) partie de ce débit de chaleur est utilisée pour évaporer l'eau au sein des pores en question, alors qu'une partie, considérée rapidement comme négligeable, sert à modifier la température de la matière (solide et eau) :

$$-\lambda_{eff} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T + (\rho_s c_{ps} + \rho_w c_{pw}) \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon_{abs} M_w L_v \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{p_w}{RT} \right] = 0 \quad \text{Equation.6}$$

Où :

c_p : Chaleur massique ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$),

indice s : correspondant à la matière sèche du produit

indice w : correspondant à l'eau liquide résiduelle dans la matière

λ_{eff} :	Conductivité thermique effective globale du produit ($W m^{-1} K^{-1}$)
t :	Temps (s)
M_w :	Masse molaire (kg/mol)
T :	Température (K)
ρ :	Masse volumique apparente ($kg.m^{-3}$)
L_v :	Chaleur latente d'évaporation ($J kg^{-1}$)
ε_{abs} :	Taux d'expansion absolue (%).

La conductivité thermique dépend de la teneur en eau du produit et sa structure. Ainsi, au cours du séchage, la diminution de la teneur en eau induit une diminution de la conductivité thermique, mais la compacité de plus en plus renforcée de la structure en raison du phénomène de retrait intervient en sens opposé.

Au sein du produit, l'eau est transférée sous forme liquide (eau libre) et/ou vapeur (eau libre ou liée). Allaf et Allaf [2010], se basant sur les principaux mécanismes cités par Mujumdar Devehastin [2000], ont expliqué que le transfert l'eau au sein du produit considéré comme milieu poreux est dû à un des mécanismes (ou une combinaison des mécanismes) suivants :

- L'eau liquide est transférée par diffusion classique, capillarité, osmose à travers de nombreuses parois cellulaires... L'ensemble de ces processus ayant lieu quand la température du produit est inférieure à la température d'ébullition, peut être traduit par une diffusion similaire à la diffusion de Fick, avec une diffusivité effective D_{eff} [Zogzas et Maroulis, 1994] ; en adoptant la formulation de Allaf, [1982], nous pourrions écrire :

$$\frac{\rho_w}{\rho_s} (\vec{v}_w - \vec{v}_s) = -D_{eff} \vec{\nabla} \left(\frac{\rho_w}{\rho_s} \right) \quad \text{Equation.7}$$

- Transfert de vapeur (quand il y a phénomènes d'évaporation dans le produit) ; le transfert de vapeur d'eau peut intervenir dès le début de l'opération mais ne doit devenir prépondérant qu'au cours des dernières étapes du séchage [Besson et Bauer, 2000 ; Peczalshi et Laurent, 2000].
- Ce transfert est souvent réalisé par diffusion (gradient de la concentration traduite plutôt par la pression partielle) ; le lien entre la température et le niveau de pression partielle est alors à la base de la situation paradoxale d'Al Haddad et al., [2007]. La loi régissant ce système de transfert est alors en adoptant la formulation de Allaf, [1982].
- Dans les cas de génération d'une pression totale de vapeur d'eau au sein du produit supérieure à la pression extérieure ont lieu dans le cas de quelques opérations spécifiques de chauffage par microondes ou par vapeur surchauffée ou par séchage DDS (Dehydration by Successive pressure-drops). Le transfert peut alors être considéré comme géré par le gradient de pression totale ou par perméation de type Darcy :

$$\rho_m V_m = - \frac{K}{v_m} \frac{\partial P}{\partial r} \quad \text{Equation.8}$$

- Diffusion de Knudsen (dans le cas de très faible pression totale comme la lyophilisation)
- Le transfert direct de l'eau de la surface d'échange (pas prouvée).

Etape paradoxale de transfert de chaleur par conduction et de vapeur par diffusion :

Allaf et Allaf, [2010] ont donné les principales lignes de la situation paradoxale régissant le transfert de chaleur par conduction et de vapeur par diffusion à l'intérieur du milieu poreux. Quel que soit le gaz à transférer par diffusion au sein d'un milieu poreux l'opération doit être gérée par le gradient de la pression partielle comme élément moteur du processus (transfert diffusionnel de type similaire à la loi de Fick). L'évaporation dans ce milieu supposé à température maintenue constante, implique un débit de chaleur défini principalement par :

$$-\lambda_{eff} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T + \varepsilon_{abs} M_w L_v \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{p_w}{RT} \right] = 0 \quad \text{Equation.9}$$

En termes de transfert de matière (vapeur), on peut souvent négliger le retrait ($\rho_s = \text{constante}$ et $\vec{v}_s = 0$), on peut donc écrire :

$$(p_w/T) \vec{v}_w = -D_{eff} \vec{\nabla} (p_w/T) \quad \text{Equation.10}$$

Le système à une dimension r permet d'écrire :

$$-\lambda_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \varepsilon_{abs} M_w L_v \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{p_w}{RT} \right] = 0 \quad \text{Equation.11}$$

Et

$$(p_w/T) v_w = -D_{eff} \left(\frac{\partial (p_w/T)}{\partial r} \right) \quad \text{Equation.12}$$

Ainsi, comme (p_w/T) est d'autant plus grand que la température est plus grande, on peut écrire :

$$\frac{\partial (p_w/T)}{\partial r} < 0 \quad \text{Equation.13}$$

Le gradient responsable du transfert de vapeur au sein du milieu poreux est donc dirigé de la surface vers le cœur de l'échantillon. C'est ainsi que la situation paradoxale est définie impliquant un mouvement complètement opposé à celui requis par le séchage proprement dit. Le séchage (ou l'étape de séchage) maîtrisé par la diffusion de la vapeur au sein du milieu poreux comme processus limitant, est donc réalisé par cinétique particulièrement lente par couches successives selon un « front de cinétique progressive ».

Cela peut expliquer les raisons conduisant à réduire la granulométrie des produits solides à sécher en vue d'une amélioration de la cinétique de l'opération et donc de la qualité du produit fini. On peut cependant remédier à cette situation paradoxale à travers l'utilisation, lors de l'étape concernée, d'un chauffage microondes, d'un chauffage par vapeur

surchauffée ou par l'adoption de l'opération de séchage par TPG (Total Pressure Gradient process) faisant appel à la loi de Darcy (voir Figure II-2-1).

II-2.2. ANALYSE CRITIQUE DES MODELES DE CINETIQUE ET PERIODES DU SECHAGE

Quelle que soit la nature du produit et l'opération de séchage adoptée, l'étude expérimentale de la cinétique consiste à placer le produit dans un courant d'air parfaitement maîtrisé en termes de température, humidité et vitesse et à noter le changement de sa masse au cours du temps. D'autres techniques sont envisageables (analyse de l'humidité résiduelle dans le produit ou l'humidité de l'air sortant notamment) [Kemp et al.2001].

La cinétique de séchage est généralement étudiée à travers les courbes exprimant :

- la teneur en humidité W_d en fonction du temps : $W_d = f(t)$,
- la vitesse de séchage $-\frac{dW_d}{dt}$ en fonction du temps : $-\frac{dW_d}{dt} = f(t)$
- et vitesse de séchage $-\frac{dW_d}{dt}$ en fonction de la teneur en humidité :
 $-\frac{dW_d}{dt} = f(W_d)$ parfois appelée courbe de Krisher [Bonazzi et Bimbenet, 2003].

II-2.2.a. PERIODES DE SECHAGE

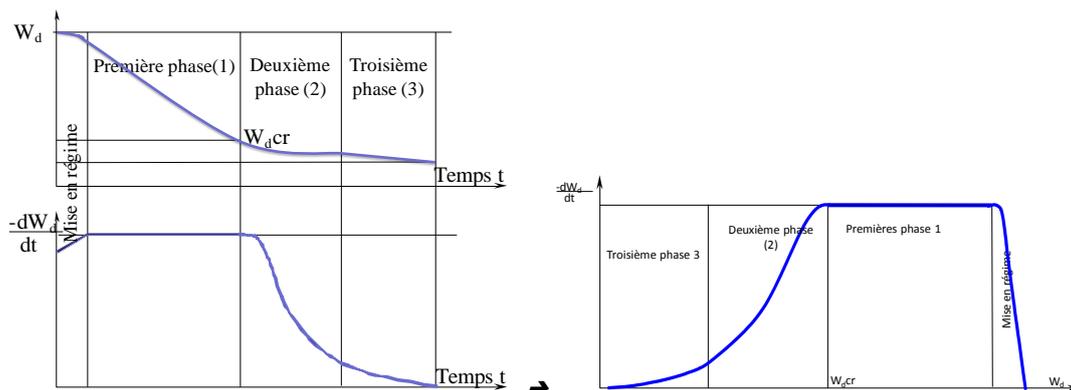


Figure II-2-2. Cinétique de séchage d'un milieu poreux hygroscopique exprimée en : a) Evolution de la teneur en fonction du temps ; b) Evolution de la vitesse de séchage ($-dW_d/dt$) en fonction du temps ; c) Evolution de la vitesse de déshydratation en fonction de la teneur en humidité (Abla Belarbi, 2001 : thèse du doctorat).

« Habituellement », quelle que soit la forme de la courbe adoptée, de nombreux auteurs [Bonazzi et Bimbenet, 2003] s'accordent à comparer les courbes expérimentales ainsi obtenues à une courbe « idéale » à trois périodes :

- **Phase 0** de mise en régime du produit : plus les dimensions du produit sont faibles, plus la durée de cette période est courte pour disparaître pratiquement lorsque le produit se présente sous forme de fine particule.
- **Phase 1** de séchage à vitesse constante : Cette phase ne peut avoir lieu que dans la limite d'une évaporation superficielle, sans limitation par effet de diffusion, ni retrait, ni diminution de l'activité de l'eau à la surface. En plus, les conditions extérieures de température, vitesse et humidité de l'air doivent être maintenues constantes. Dans cette situation, il doit y avoir un débit permanent d'humidité du cœur vers la surface d'échange et le séchage n'est contrôlé que par transferts externes. Au cours de cette période, la

température du produit est uniforme et égale à celle du thermomètre humide. La fin de cette période a lieu quand la teneur en eau du produit atteint une valeur dite teneur critique.

- **Phase 2** de séchage à vitesse décroissante : Il suffit qu'une (ou plusieurs) des conditions citées en « Période 1 » ne soient plus assurées pour la vitesse de séchage décroît. Cette période peut donc être due à une situation pour laquelle les transferts internes de matières deviennent assez faibles pour devenir les processus limitants de l'ensemble de l'opération ; comme généralement la diffusivité thermique est nettement supérieure à la diffusivité de l'eau liquide au sein de la matière, cette période peut traduire une diffusion qui n'assure plus la fourniture de la surface d'échange en quantités suffisantes d'humidité à partir du cœur du produit. Mais d'autres facteurs pourront être à l'origine de cette période à vitesse décroissante. Ainsi si la surface d'échange diminue (en raison du phénomène de retrait), si l'humidité de l'air augmente, ou sa température diminue, ou l'activité de l'eau A_w à la surface du produit diminue et malgré une augmentation de la température du produit ... la vitesse de séchage diminue.
- **Phase 3**: Avec la présence de plus en plus prépondérante du processus de transfert de l'eau sous forme de vapeur, et en raison de la présence de l'étape paradoxale impliquant une cinétique fortement faible de type de front progressif, une diminution considérable de la vitesse de séchage a lieu. La teneur en eau peut continuer à diminuer jusqu'à atteindre une valeur limite d'équilibre qui dépend des conditions de l'air de séchage (T_a , W_a) et des propriétés spécifiques thermodynamiques de la matière.

II-2.2.b. ANALYSE CINÉTIQUE

Dans le cas de nombreux produits alimentaires et biologiques, la période de séchage à vitesse constante n'existe généralement pas. La présence presque systématique d'un grand phénomène de retrait, mais également d'une diffusion interne le plus souvent intervenant comme processus limitant dès que le séchage lié à la simple surface a lieu. Notons donc, enfin, que la période de séchage à vitesse décroissante est souvent divisée en plusieurs sous-périodes, qui correspondent à des changements dans les processus gérant l'opération de séchage.

L'analyse et la modélisation de la cinétique de séchage à travers l'étude des courbes de séchage que nous avons généralement eu à étudier ont en premier lieu nécessité de s'assurer que :

- les transferts externes ne soient nullement les processus limitants ; il a fallu ainsi s'assurer que la vitesse de l'air de séchage était assez grande, que son humidité assez faible et que la température assez élevée pour que ces transferts soient à cinétique nettement supérieure à celle des processus internes,
- la température de l'air ne soit assez élevée au risque d'induire une grande dégradation thermique de la surface d'échange, et surtout d'aboutir à une diminution drastique de l'activité de l'eau à la surface,
- la diffusivité thermique (par conduction effective) au sein de la matière soit nettement plus grande que la diffusivité de l'eau liquide au sein du milieu poreux que représente la plante ;

- la modélisation soit limitée à la phase durant laquelle le transfert de l'eau liquide est largement prépondérante ; il en résulte la nécessité d'exclure l'étape de démarrage (à t voisin de zéro, ou au cours de la phase 1 à vitesse constante, si elle existe) ainsi que l'étape finale durant laquelle c'est le transfert de vapeur qui devient importante voire exclusive impliquant la situation paradoxale et le transfert par cinétique de front progressif ; notons alors que la sollicitation de l'eau liée et/ou libre mais sous forme d'ilots discontinus, implique une diffusion gouvernée par le gradient de pression partielle de vapeur d'eau.

Ayant strictement confirmé cet ensemble de conditions, Mounir et Allaf [2008] adoptent un modèle de cinétique fondée sur le transfert d'eau par diffusion sous forme liquide dans les matériaux poreux. La diffusion s'effectue alors principalement par gradient de concentration selon la première loi de FICK. Que le séchage ait lieu sur le matériau naturel, ou à la suite d'un traitement d'expansion par DIC, Mounir et Allaf [2008] considère la température constante et la structure homogène, afin d'aboutir à une solution mathématique 1-D pour laquelle la solution de Cranck [1975] peut être proposée, dépendant des conditions spécifiques ; en se limitant au premier terme, une approximation permet d'avoir l'équation d'une ligne droite :

$$LN(Y) = LN\left(\frac{W_{d\infty} - W_{do}}{W_{d\infty} - W_d}\right) = kt + \text{constante} \quad \text{Equation.14}$$

Dans le cas d'un matériel sphérique ou de plaque infinie de diamètre d_p ou de mi-épaisseur e_p , la diffusivité effective est respectivement donnée par :

$$D_{eff} = \frac{d_p^2}{\pi^2} k \quad \text{Equation.15}$$

$$D_{eff} = \frac{4e_p^2}{\pi^2} k \quad \text{Equation.16}$$

Les données expérimentales utilisées dans le modèle linéaire n'incluent pas celles concernant la zone de démarrage ; l'extrapolation du modèle ainsi obtenu permet d'évaluer à $t=0$, la teneur théorique W_o qui a généralement, une valeur distincte de la teneur initiale réelle d'humidité W_i . La différence à ce point initial entre les deux valeurs réelle et théorique W_i et W_o traduit l'eau facilement éliminée à partir de la surface, indépendamment du processus de diffusion interne de l'eau. L'accessibilité initiale (starting accessibility) δW_s exprimée par g H₂O/100 g MS et le taux d'accessibilité initiale (starting accessibility ratio) $\delta W_s \%$ exprimée par % sont respectivement définis par :

$$\delta W_s = W_i - W_o \quad \text{Equation.17}$$

$$\delta W_s \% = \frac{W_i - W_o}{W_i} \quad \text{Equation.18}$$

L'accessibilité initiale (starting accessibility) δW_s a pour objectif de traduire l'effet spécifique de la surface :

- Quand $\delta W_s = 0$, la surface doit alors avoir un comportant non spécifique, complètement similaire au reste du volume ;
- Quand $\delta W_s < 0$, la structure surfacique est plutôt à effet d'adsorption fort, limitant ou simplement réduisant le passage de l'humidité, une surface plus sèche du fait d'une opération antérieure trop rapide (les surfaces plus sèches que le centre sont soumises à une tension assez importante - phénomène de croutage ou « case hardening »),
- Quand $\delta W_s > 0$, l'eau est bien plus disponible à la surface que dans le reste du volume.

II-2.3. INTENSIFICATION DE SECHAGE

II-2.3.a. PREMIERE INTENSIFICATION PAR EXPANSION

Dans une étude liant la structure et l'aptitude technologique de la matière, Allaf [1989] montre que cette analyse de type thermodynamique (état d'équilibre à travers l'activité de l'eau) n'est pas capable d'expliquer les diverses situations du séchage et que dans de nombreux cas considérés, pratiquement la seule approche cinétique serait pertinente. En effet, la structure naturelle induit une mauvaise aptitude technologique de la matière biologique vis-à-vis du séchage. Au cours de cette opération, la compacité croissante du produit (biologique) due au phénomène de retrait réduit encore plus cette aptitude à travers la diminution de la diffusivité de l'eau (liquide ou vapeur) au sein de la matière. D'autre part, malgré la faible présence d'eau, la compacité du produit contribue à l'augmentation de la conductivité thermique. Cette situation particulière de haute température réelle du produit et longue durée, avec la présence d'une faible quantité d'eau implique une dégradation « inévitable » qui a longtemps « caractérisé » les produits séchés.

Pendant le séchage, l'eau (liquide ou vapeur) doit se déplacer du volume du matériau jusqu'à la surface et c'est donc le transfert interne basée sur la résistance physique à la migration de l'eau vers la surface qui forme, dans les conditions citées plus haut, l'élément limitant de l'ensemble de l'opération. Le rétrécissement qui accompagne l'élimination de l'eau lors de la première étape du séchage contribue à la réduction des tailles des pores et à la diminution de la diffusivité au sein de la nouvelle structure.

Notons dès le début qu'il est souvent possible voire aisé d'intensifier l'ensemble des transferts externes, à travers l'augmentation de la vitesse et de la température de l'air et la réduction de son humidité. Des travaux ont mis en évidence l'intérêt d'une augmentation de la surface effective à travers un courant d'air bien dirigé (lit fluidisé...).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la structure naturelle et le phénomène de rétrécissement, font qu'au cours de la deuxième étape de séchage, les transferts internes, et plus spécifiquement le transfert interne de l'eau liquide pourrait être le mode limitant de l'ensemble de l'opération. Or, les transferts internes dépendent strictement de la structure de la matière (surface spécifique, porosité, taille des pores, etc.). La longue durée de la deuxième étape et de la troisième étape (à très faible cinétique de séchage) et la température de plus en plus élevée au sein du produit devenu compact, conduisent à une dégradation thermique considérable pendant le séchage par air chaud, et ainsi à une mauvaise qualité de produit séché.

Il faut bien insister sur le fait que tous les produits biologiques souffrent presque inévitablement du phénomène de retrait au cours de séchage classique par convection et

conduction (hors de lyophilisation). Ainsi, à partir de ce point, il était nécessaire de trouver une solution de ce phénomène pour diminuer la dégradation thermique et améliorer la qualité de produit fini. L'expansion par la vapeur est basée sur une autovaporation de l'humidité contenue dans la nourriture. Ainsi, un produit de comportement viscoélastique à haute température, se dilate sous l'effet de la vapeur générée à la suite de la décompression, créant ainsi une structure poreuse dans le produit [Louka et Allaf, 2004].

Dans notre laboratoire, nous avons opté pour le choix de la ré-texturation des produits (partiellement séchés) par expansion par détente instantanée contrôlée DIC comme une solution de ce phénomène.

La DIC (Détente Instantanée Contrôlée) est une technologie impliquant une autovaporation abrupte grâce à une détente instantanée, l'eau se vaporise au cœur de la matière, ce qui provoque souvent une expansion dans le produit. Elle consiste à effectuer une détente de pression vers le vide vers une pression inférieure à 0,01 MPa, ce qui correspond à une température finale de 40°C au lieu de 100°C, la conséquence est un produit expansé avec une dégradation thermique très faible [Louka, 1996, Louka et Allaf, 2002].

Le traitement par DIC est de type HTST (High Temperature Short Time) avec une durée de traitement thermique allant de quelques secondes à une minute (selon le produit et les contraintes de qualité).

II-2.3.b. DEUXIEME INTENSIFICATION : REMEDIER A L'ETAPE PARADOXALE DE SECHAGE.

Après l'expansion par DIC, la porosité augmente, la conductivité thermique diminue rendant le transfert interne de la chaleur plus faible. Par conséquent, le gradient température nécessaire au débit de chaleur nécessaire implique un fort gradient de pression partielle de vapeur d'eau, comme élément moteur de transfert par diffusion dirigé de la surface vers le cœur du milieu poreux.

Cette situation paradoxale pour l'opération de séchage implique (température et pression) une cinétique par front progressif avec une vitesse de séchage particulièrement faible ; il en résulte souvent une plus grande possibilité de case-hardening et de dégradation thermique globale (Al-Haddad et al.2007).

Les solutions proposées concernent toutes le remplacement du transfert de vapeur par diffusion de type Fick, à une perméation sous l'action du gradient de pression totale (Total Pressure Gradient TPG). La Déshydratation par Détentes Successives DDS, l'utilisation des microondes et le séchage par vapeur surchauffée sont les trois principales méthodes capables de remédier à cette situation paradoxale.

CHAPITRE II-3. MATERIEL ET METHODES PROCESSUS DE TRAITEMENT ET ANALYSE DE LA CINETIQUE DU SECHAGE

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux traitements que nous avons appliqués sur nos produits à partir des prétraitements, de la première étape de séchage, le traitement par DIC (détente instantanée contrôlée) puis l'opération de séchage final.

Nous avons étudié dans ce travail les effets du traitement thermomécanique DIC sur le séchage de 4 produits (pépins de canneberge et marc de canneberge, oignon et cassis). Ce traitement conduit à une autovaporisation partielle de l'eau impliquant une modification de la structure et donc des propriétés fonctionnelles de la matière (augmentation de la surface spécifique, rupture de parois cellulaires, création de pores...). Ces modifications conduisent à une amélioration de l'opération du séchage en termes de cinétique et de qualité du produit fini.

II-3.1. PROTOCOLE GENERALE DU TRAITEMENT

La figure ci-dessous donne une approche schématique de la procédure de traitements appliquée aux produits considérés. Le protocole général du traitement est schématisé ci – après :

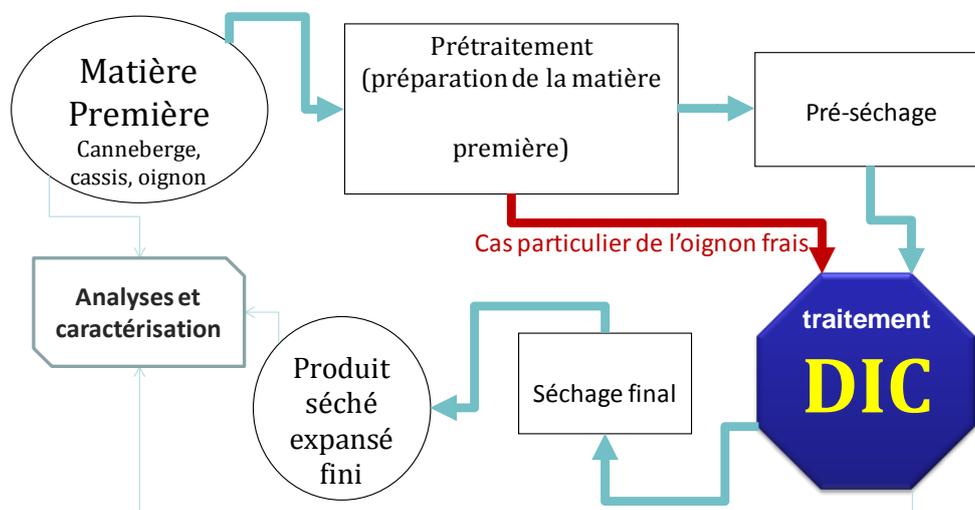


Figure II-3-1. Protocole opératoire de traitement des produits.

Une procédure complète de traitement DIC consiste à, en tout premier lieu, nettoyer le produit (en le débarrassant de ses petites branches dans les cas du cassis, des pépins de canneberge et du marc de canneberge), ou l'éplucher et le couper (cas de l'oignon).

Avant de subir le traitement DIC, sous diverses conditions de pression de vapeur d'eau légèrement sèche, ces produits nécessitent souvent un pré-séchage jusqu'à une humidité initiale précise, considérée comme un des « principaux paramètres opératoires » de la DIC. Le contenu en humidité a, ainsi, été modifié par déshydratation par convection.

A la suite du traitement par DIC, une dernière étape du traitement consistait à déshydrater complètement le produit expansé en vue d'améliorer son aptitude vis-à-vis de l'opération de préservation (teneur finale en eau voisine de 5 g H₂O/100 g MS pour tous les produits sauf le cassis pour lequel un niveau de teneur en humidité voisine de 12 g H₂O/100 g MS, a été suffisant).

Un cas particulier a consisté à traiter l'oignon frais sans étape de pré-séchage ; la DIC a alors été considérée comme une étape de blanchiment particulier cherchant à éviter l'expansion du produit fini.

II-3.2. PRETRAITEMENT DE LA MATIERE PREMIERE :

D'une part, le prétraitement du cassis et des pépins de canneberge se limite au l'élimination des petites branches et marc s'ils existent. Le marc de canneberge est coupé en petits morceaux et le produit est homogène.

D'autre part, après épluchage, l'oignon a été coupé en des morceaux de 50 mm de longueur, 5 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. La nature anisotrope de l'oignon vis-à-vis du séchage a impliqué une découpe particulière : le mouvement de l'eau au cours du séchage intervient selon la largeur considérée.

II-3.3. TRAITEMENT PAR DIC

II-3.3.a. OBJECTIF

L'utilisation de la DIC a, dans le cadre de ce travail, été réalisé comme faisant principalement partie de l'opération de séchage/texturation (swell-drying) dont le principal objectif est de remédier au compactage issu du phénomène de retrait, et d'obtenir une structure expansée améliorant ainsi la cinétique de l'étape ultérieure de séchage et, par la suite, de la qualité totale du produit fini. Les performances de l'ensemble de l'opération de séchage se trouvent ainsi améliorées (énergie consommée, impact environnemental...).

Dans le cadre de nos travaux, nous avons cherché à étudier une nouvelle fonction de la DIC, à savoir son utilisation en tant qu'opération spécifique de blanchiment et de décontamination. Intervenant en début du traitement en agissant directement sur le matériau de haute teneur en humidité (matière première), les conditions de détente n'assurent pas la transition vitreuse et aucune expansion macroscopique n'est alors constatée à l'issue de l'opération. L'impact de l'opération ainsi utilisée en termes de cinétique du séchage et de qualité a également alors été évalué.

II-3.3.b. PRINCIPE DE LA DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE (DIC)

Cette technologie consiste à réaliser une chute abrupte de pression (détente instantanée) amenant le produit à une pression relativement basse (généralement inférieure à 5 kPa) souvent à la suite d'un traitement thermique (température de 60°C à 180°C) couplée à une pression élevée (de 0.1 à 1 MPa de vapeur d'eau). Les sources de chaleur peuvent être diverses (convection ou condensation de vapeur, convection d'air chaud, microondes, contact...). Dans les conditions établies avec les réacteurs du laboratoire, le procédé est bien contrôlé aux divers niveaux de la température ($\pm 2^\circ\text{C}$), de la pression haute (± 0.01 MPa), de la pression du vide (± 100 kPa) et de la durée de l'opération (± 2 s). La vitesse de passage puis l'équilibre thermodynamique impliquent une vaporisation d'une certaine quantité d'eau de la matière dont la spécificité se situe au plan de la durée de sa réalisation. La courte durée

de cette étape de l'opération réduit considérablement les phénomènes d'échange et de transfert thermique entre le produit et le milieu extérieur. Le phénomène de vaporisation sans échange de chaleur avec l'extérieur, est baptisé « autovaporisation » ; il est tout naturellement couplé à un grand refroidissement du produit.

Donc, la DIC comporte généralement les étapes suivantes :

Mise sous vide :

Instaurer un vide préliminaire dans l'enceinte de traitement pour assurer un contact très intime entre la surface du produit et la vapeur d'eau.

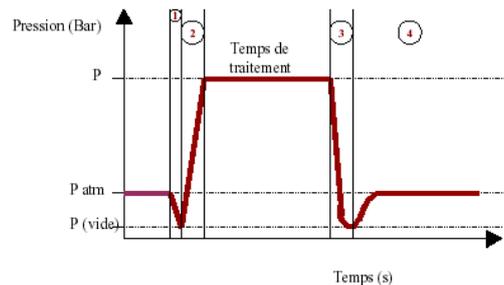


Figure II-3-2. Les étapes de la DIC

Injection de la vapeur :

Instaurer une pression de vapeur d'eau, pour assurer en quelques secondes une température maîtrisée du produit ($T < 200^{\circ}\text{C}$, $P < 20$ bars) durant quelques dizaines de secondes.

Détente instantanée vers le vide :

Instaurer un passage ultra-rapide (< 200 ms), du système vers le vide. Ce passage réalisé en quelques dixièmes de secondes assure un refroidissement du produit qui perd par autovaporisation une partie de son eau ; l'induction éventuelle d'un "soufflage" parfaitement maîtrisé (expansion) du produit est alors possible.

Remise à la pression atmosphérique.

II-3.3.c. REACTEUR DIC

Un réacteur DIC dans la Figure II-4-24 est caractérisé par une connexion très rapide (qualifiée d'instantanée) entre la chambre de traitement (de volume réduit) et le réservoir à vide (de volume cent fois environ supérieur à celui de la chambre de traitement). Dans la présente étude, le réacteur DIC utilisé est le réacteur Moyenne Pression (MP) ; la chambre de traitement à haute température (de la température ambiante jusqu'à 180°C) et/ou de haute pression (de 0,1 à 1 MPa), de vapeur d'eau et/ou d'air comprimé, est de forme cylindrique de 22 cm de diamètre et de 12 litres de volume. Le système de connexion est une vanne sphérique électropneumatique de 20 cm de diamètre s'ouvrant vers le vide en une durée inférieure à 100 ms, ce qui permet d'obtenir la chute abrupte de pression (détente instantanée).

Le système à vide est formé d'une pompe à anneau liquide de 4 kW (HIBON, France) capable d'établir un niveau de vide voisin de 4 kPa dans un réservoir de volume de 1600 litres soit 133 fois supérieur à celui de la chambre de traitement. Ce réservoir est muni d'une double enveloppe, ce qui permet, par circulation d'un fluide de refroidissement, de contribuer à

l'instauration du vide dans ce réservoir, le niveau de vide minimum pouvant ainsi atteindre 2,5 kPa. Notons en plus la présence d'un système de contrôle et d'acquisition formé d'un ensemble de capteurs, de cartes électroniques et de logiciel d'acquisition. Le paramétrage et le fonctionnement sont gérés par un boîtier d'automate programmable.

II-3.3.d. PROTOCOLE DE TRAITEMENT DIC

Une quantité de 75 g environ d'échantillon partiellement séché (cassis 160 g H₂O/100 g MS, pépins ou marc de canneberge entre 5 et 45 g H₂O/100 g MS, oignon déshydraté au voisinage de 30 g H₂O/100 g MS), ou non déshydraté (oignon frais de 450 g H₂O/100 g MS), est soumise à une pression de vapeur d'eau (de 10⁵ à 6*10⁵ Pa) maintenue constante pendant le temps de traitement selon le plan d'expériences; intervient alors une détente "instantanée" ($\Delta P/\Delta t > 5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$) vers le vide (~5 kPa). En plus du refroidissement généré par autovaporisation, un faible flux d'air se détendant vers le vide juste à la surface du produit permet d'en réduire encore plus le niveau de température.

II-3.4. OPERATION DU SECHAGE :

Les opérations de séchage interviennent en vue de déshydrater partiellement la matière première. Le traitement par DIC peut être considéré comme le moyen d'intensifier le séchage dès que la cinétique de déshydratation devient particulièrement faible en raison de la structure devenant particulièrement compact. A la suite du traitement DIC, la deuxième étape de séchage jusqu'à atteindre la teneur en eau appropriée pour le stockage.

Qu'elle ait lieu avant ou à la suite de la DIC, nous avons adopté la méthode de séchage par convection à l'aide d'un courant d'air chaud. Nous avons principalement utilisé une étuve de type MEMMERT GmbH & Co KG (modèle 800, SCHWABACH ALLEMAGNE) dans laquelle la ventilation est assurée par un flux d'air sec (de vitesse moyenne de $1 \pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$, de température de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ et de pression partielle d'humidité de $267 \pm 5 \text{ Pa}$); nous avons cherché à ce que l'opération de séchage soit généralement réalisée dans des conditions permettant aux transferts externes de ne pas être les processus limitants. Le séchage ainsi réalisé est gérée par l'ensemble des processus internes ce qui permet, dans les cas que nous étudions, à réaliser une analyse comparative de l'aptitude technologique de la matière en fonction de sa structure.

II-3.5. ANALYSE DE LA CINETIQUE DU SECHAGE

Pour analyser la cinétique du séchage, nous avons supposé que les conditions externes du séchage mises en place (grande vitesse, très faible humidité de l'air) à assumer que les transferts internes soient des processus limitants. Dans ces conditions, nous pouvons considérer que le séchage est tout naturellement limité par le seul transfert interne de masse par diffusion de type Fick. En effet, dans nombreux matériaux poreux, la diffusivité de masse de l'eau est habituellement beaucoup plus faible que la diffusivité thermique. Dans ces conditions, la solution de Cranck peut généralement être utilisée pour déterminer les valeurs de D_{eff} de l'eau [Pakowski et Mujumdar, 2006 ; Babalis et Belessiotis, 2004]. La spécificité de notre analyse telle qu'elle a été présentée, est de ne considérer le processus de diffusion qu'après une étape initiale surfacique nécessairement de très courte durée. Ainsi, dans la cinétique du séchage $W = f(t)$, les points de départ (au moment voisin de temps t égal à zéro) ne sont pas être inclus dans le cadre de processus de diffusion de masse. Ainsi, existe un certain écart entre la première valeur réelle de la teneur en eau W_i et la

valeur W_0 calculée au temps $t = 0$ par extrapolation à $t=0$ du modèle diffusionnel. La différence $(W_i - W_0)$ est considérée comme une « accessibilité initiale (starting accessibility) » δW_s spécifique, dépendant largement de la structure propre du matériau et donc des conditions du prétraitement. Le taux d'accessibilité initiale (starting accessibility ratio) $\delta W_s \%$ est donné par :

$$\delta W_s \% = \frac{(W_i - W_0)}{W_i} \%$$

En outre, à la phase finale du séchage, une grande partie du transfert de l'eau dans le matériel poreux est effectué comme une phase vapeur. Le processus de diffusion de type Fick de l'eau liquide, effectué en parallèle, peut être considéré comme négligeable. Le processus de transfert de matière (vapeur), également de type Fick, a pour élément moteur, le gradient de la pression partielle de vapeur d'eau divisée par la température (exprimée en K). Couplé au transfert de chaleur (ayant le gradient de température comme élément moteur), cette étape est considérée par Al-Haddad et al., [2008] comme une phase paradoxale où le transfert de chaleur implique automatiquement un transfert contraire de la vapeur de la zone superficielle vers le cœur. D'après Mounir et Allaf, [2009], la dernière partie de la courbe de cinétique du séchage $W = f(t)$ doit être exclue des données à utiliser dans l'analyse du modèle de transfert diffusionnel de l'eau.

Nous avons donc calculé les valeurs de :

$$\ln \left(\frac{W_\infty - W}{W_\infty - W_0} \right)$$

à chaque valeur du temps t , en excluant les valeurs expérimentales à proximité du temps initial ($t = 0$) et en se limitant à la zone pour laquelle la diffusion fickéenne de vapeur peut être considérée comme négligeable. La valeur de la diffusivité effective a été déterminée en se limitant au premier terme de la solution de Crank ; la méthode de la pente k a donc été utilisée comme une partie du modèle défini par Mounir et Allaf.

La cinétique de séchage ainsi étudiée permet dans chaque cas considéré pouvant satisfaire les conditions imposées, de définir trois paramètres de réponse :

- La valeur de l'humidité finale, supposée à l'équilibre final, W_∞ , (exprimée en g H₂O/100 g MS)
- La diffusivité D_{eff} de l'eau (exprimée en m² s⁻¹) calculée à partir de la valeur de la pente k ,
- L'accessibilité initiale (starting accessibility) δW_s (exprimée en g H₂O/100 g MS) ou le taux d'accessibilité initiale (starting accessibility ratio) $\delta W_s \% = \frac{(W_i - W_0)}{W_i} \%$.

CHAPITRE II-4. RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet des paramètres opératoires du traitement par DIC sur la cinétique du séchage. Les trois principaux paramètres considérés comme variables indépendantes sont la pression de vapeur d'eau (traduisant le niveau de température de traitement thermique), le temps de traitement thermique et la teneur initiale en eau du produit juste avant son traitement par DIC. Dans quelques cas particuliers, seuls les deux premiers paramètres (pression, temps) ont été considérés dans le plan d'expériences. L'objectif étant d'optimiser le traitement selon des paramètres réponses multidimensionnels, des essais préliminaires ont été réalisés. Ils ont généralement permis d'identifier globalement la zone de variation des paramètres opératoires considérés afin que la méthodologie des plans d'expériences que nous avons adoptée, soit réellement capable d'optimiser l'opération à travers la quantification des effets des paramètres opératoires étudiés au plan des réponses, à l'aide du logiciel Statgraphics plus version 5.

II-4.1. PEPINS DE CANNEBERGE

II-4.1.a. CINETIQUE DU SECHAGE

Le séchage par air chaud a été réalisé dans les conditions précédemment établies, avec des prélèvements à différentes valeurs de teneur en eau initiale entre 5 et 45 g H₂O/100 g MS. Il s'agit de d'aboutir à des échantillons adaptés aux divers traitements par DIC selon le plan d'expériences de 22 points donné dans le Tableau II-4-1 :

Tableau II-4-1. Conditions opératoires de traitement DIC de 22 points des pépins de canneberge

N° d'essai	Pression de vapeur / MPa	Temps / s	Teneur en eau / (g H ₂ O/100 g MS)
1	0,4	30	25
2	0,6	30	25
3	0,4	40	25
4	0,4	30	25
5	0,5	36	37
6	0,4	30	45
7	0,4	30	25
8	0,5	24	37
9	0,5	36	13
10	0,4	30	25
11	0,5	24	13
12	0,3	36	37
13	0,4	30	25
14	0,3	24	37
15	0,3	36	13
16	0,4	30	25
17	0,4	30	5
18	0,2	30	25
19	0,4	30	25
20	0,3	24	13
21	0,4	20	25
22	0,4	30	25

La cinétique de séchage a été établie tant pour la matière première que pour les échantillons traités par DIC. L'ensemble des résultats est donné ci-après :

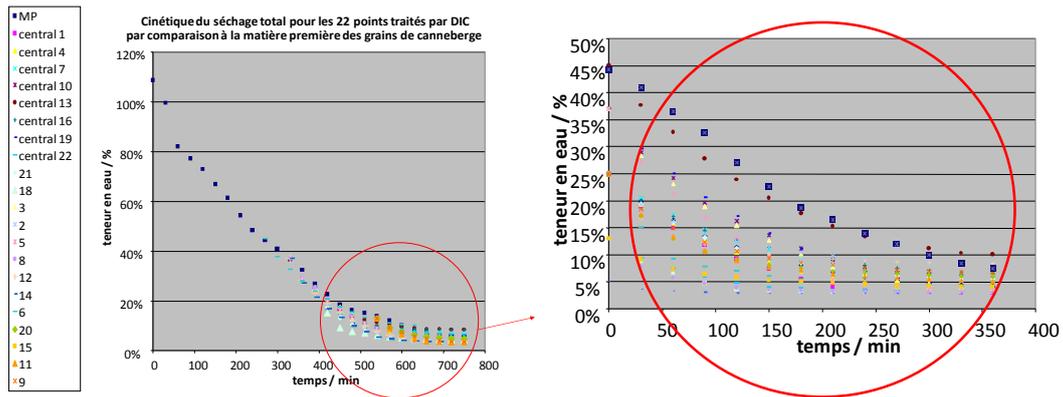


Figure II-4-1. Séchage par air chaud des 22 points des pépins de canneberge traités par DIC et de la matière première

II-4.1.b. METHODE D'ANALYSE DE LA CINETIQUE

A l'instar de très nombreux travaux, aucune des diverses courbes gravimétriques de séchage ne présente d'étape de vitesse constante. Ce système d'analyse de la cinétique ne semble pas, de notre point de vue, assez pertinent dans les cas d'une opération gérée par les processus de transfert internes.

Cependant, diverses expérimentations ont permis de vérifier la possibilité d'application du modèle de transfert de l'eau par diffusion de type Fick comme modèle de cinétique de séchage (processus limitant l'ensemble de l'opération). Il a donc été possible de calculer les valeurs de $\frac{(W_\infty - W)}{(W_\infty - W_0)}$ (Tableau V-1-1 et Tableau V-1-4), de $\ln \frac{(W_\infty - W)}{(W_\infty - W_0)}$ (Tableau V-1-5 et Tableau V-1-6). En excluant les valeurs expérimentales à proximité du temps initial ($t = 0$), ainsi que celles voisines de W_∞ et en considérant $W_\infty = 2 \text{ g H}_2\text{O}/100\text{g mat. sèche}$.

Les valeurs de la diffusivité effective ont été déterminées en utilisant la méthode des pentes comme une partie du modèle défini par Mounir et Allaf [2009].

La diffusivité effective D_{eff} a été calculée à partir des valeurs de k à travers la relation :

$$D_{eff} = \frac{d^2}{\pi^2} k$$

en supposant qu'il s'agit là d'une sphère et en utilisant des données expérimentales sur la cinétique du séchage en termes de $\ln y = \ln \left[\frac{(W_\infty - W)}{(W_\infty - W_0)} \right]$ avec le temps du séchage. Pour calculer W_0 (la teneur en eau théorique calculée à $t=0$ à partir du modèle diffusionnel), on peut écrire :

$$W_0 = W_\infty - \frac{(W_\infty - W)}{y}$$

La différence entre la valeur réelle de la teneur en humidité W_i et celle issue du modèle diffusionnel W_0 peut être considérée comme étant l'impact du séchage direct à partir de la surface avant le « démarrage » du processus diffusionnel ; il s'agit alors du paramètre baptisé l'accessibilité initiale (starting accessibility) δW_s :

$$\delta W_s = W_i - W_0$$

L'effet de l'impact de la surface sur l'ensemble de l'opération peut également être (mieux) abordé en cherchant la teneur de l'accessibilité initiale (ratio of starting accessibility) $\delta W_s \%$:

$$\delta W_s \% = \frac{(W_i - W_0)}{W_i} \%$$

Tableau II-4-2. Valeurs des paramètres de performance de la cinétique de séchage pour les pépins de canneberge exprimés à travers la diffusivité effective D_{eff} ($m^2 s^{-1}$), de l'accessibilité initiale (Starting accessibility) δW_s et du taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$.

N°	$D_{eff} / (m^2 s^{-1} * 10^{-12})$	D_{eff}/D_{effMP}	$W_o / (g H_2O/100 g MS)\%$	$\delta W_s / (g H_2O/100 g MS)$	$\delta W_s\%$	R^2
1	2,81	129%	17,32	7,68	30,73%	99,37%
2	5,36	246%	12,40	12,60	50,42%	98,96%
3	4,1	188%	15,14	9,86	39,42%	99,70%
4	2,64	121%	18,21	6,79	27,15%	99,46%
5	3	137%	23,80	13,20	35,67%	99,61%
6	2,2	101%	33,00	12,00	26,67%	99,65%
7	2,25	103%	18,68	6,32	25,27%	99,15%
8	3,76	172%	20,96	16,04	43,34%	99,48%
9	4,18	192%	7,70	5,30	40,76%	98,15%
10	2,54	116%	16,90	8,10	32,41%	99,75%
11	4,9	224%	7,35	5,65	43,43%	94,40%
12	3,33	152%	21,13	15,87	42,90%	99,70%
13	1,54	70%	18,62	6,38	25,51%	97,04%
14	3,97	182%	22,45	14,55	39,34%	96,77%
15	3,03	139%	7,73	5,27	40,55%	91,89%
16	2,19	101%	14,89	10,11	40,45%	96,31%
17	2,41	111%	3,35	1,65	33,08%	98,37%
18	2,96	136%	14,52	10,48	41,93%	92,28%
19	2,11	97%	17,09	7,91	31,66%	93,98%
20	2,15	99%	8,50	4,50	34,63%	95,68%
21	2,73	125%	16,63	8,37	33,46%	96,18%
22	2,42	111%	17,77	7,23	28,94%	96,28%
MP	2,18	100%	34,32	9,96	22,48%	99,32%

La présentation de l'ensemble de ces résultats montre clairement l'impact du traitement par DIC sur la cinétique du séchage ; cet impact peut être quantifié à travers les trois réponses :

1. le temps de séchage $ts_{5\%}$ nécessaire pour arriver à la teneur en eau demandée, à partir d'une teneur initiale choisie en vue de pouvoir effectuer la comparaison entre les divers cas considérés,
2. l'accessibilité initiale δW_s , ou le taux de l'accessibilité initiale $\delta W_s\%$,
3. la diffusivité effective D_{eff} de l'eau dans la matrice.

Le traitement par DIC peut réduire le temps du séchage ; ainsi, à titre d'exemple, il est possible de passer d'une teneur d'eau de 37 à 5 g H₂O/100 g MS en une durée de séchage $ts_{5\%} = 450$ min, pour la matière première, à $ts_{5\%} = 300$ min pour le point DIC N°8, soit une réduction de 33% du temps du séchage.

Notons en plus le niveau du coefficient de régression R^2 (Tableau II-4-2) qui pourrait d'une certaine façon, traduire le degré de pertinence du modèle adopté. R^2 a, systématiquement dans les divers cas considérés, pu avoir une valeur supérieure à 91% et dépasser 99% ; nous pouvons ainsi conclure à une possible pertinence du modèle diffusionnel de l'eau au sein de la matière comme modèle gérant l'ensemble de l'opération de séchage.

La valeur de la diffusivité effective, initialement de $2,18 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$ pour la matière première non traitée, peut atteindre $5,36 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$ pour le point DIC N°2 avec une pression de vapeur d'eau de 0,6 MPa, un temps de traitement de 30 s et une teneur initiale en eau de 25 g H₂O/100 g MS ; l'accessibilité initiale δW_s passe de 9,96 g H₂O/100 g MS (matière première non traitée) à 12,60 g H₂O/100 g MS (point DIC N°2).

II-4.1.c. ANALYSE STATISTIQUE DU PLAN D'EXPERIENCES

Le plan d'expériences établi dans le traitement par DIC des pépins de canneberge permet d'étudier chacun des paramètres de réponse considérés en vue d'établir la pertinence des paramètres opératoires (à travers le Diagramme de Pareto), les principales tendances et interactions, la surface de réponse, le point optimal, le modèle empirique et la valeur de R^2 . La vérification du modèle ou du point optimum peut être réalisée par confrontation nouvelle avec l'expérimentation.

a. Diffusivité effective des pépins de canneberge

L'analyse statistique du paramètre d'amélioration relative de la diffusivité $D_{eff}/D_{eff MP}$ montre dans le cas des pépins de canneberge l'effet positif de la pression de vapeur, l'effet négligeable de la teneur en eau, ainsi que le faible effet du temps de traitement.

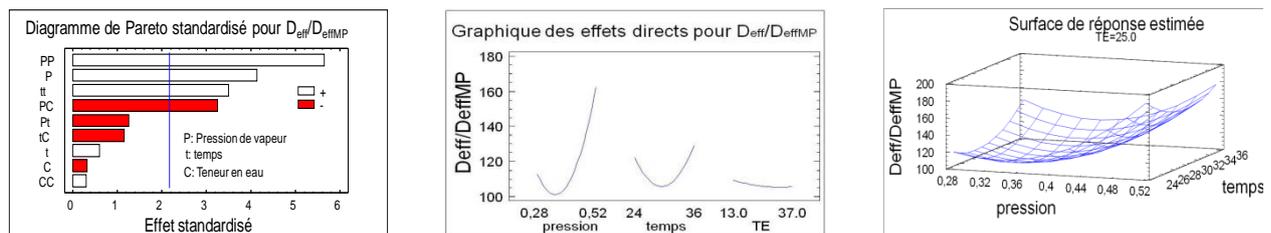


Figure II-4-2. Diagramme de Pareto standardisé pour $D_{eff}/D_{eff MP}$, courbes des effets directs et surface de réponse estimée des conditions de traitement par DIC sur l'amélioration relative de la diffusivité de l'eau au sein de la matière solide $D_{eff}/D_{eff MP}$ (cas des pépins de canneberge)

Le modèle de régression ajustée aux données est obtenu avec $R^2 = 86\%$:

$$\frac{D_{eff}}{D_{eff MP}} \% = 434,639 - 72,49P - 23,99t + 10,18 TE + 22,45P^2 - 1,39Pt - 1,78PTE + 0,55t^2 - 0,13tTE + 0,01TE^2$$

L'amélioration de la diffusivité peut atteindre une valeur optimale de 352% obtenue pour une pression de vapeur $P = 0,6$ MPa, un temps de traitement thermique $t = 40$ s, et une teneur initiale en eau $TE = 9$ g $H_2O/100$ g MS.

b. Accessibilité initiale δW_s

L'analyse statistique de l'accessibilité initiale δW_s comme réponse est, dans le cas des pépins de canneberge, réalisée avec le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$: elle est traduite par Figure II-4-3. Le diagramme de Pareto standardisé montre un impact particulier de la teneur initiale en eau qui joue ainsi un rôle positif et très important sur l'accessibilité initiale δW_s des pépins de canneberge. En revanche, l'effet de la pression de la vapeur (traduisant la température de traitement) est faible ; celui du temps de traitement thermique par DIC est négligeable.

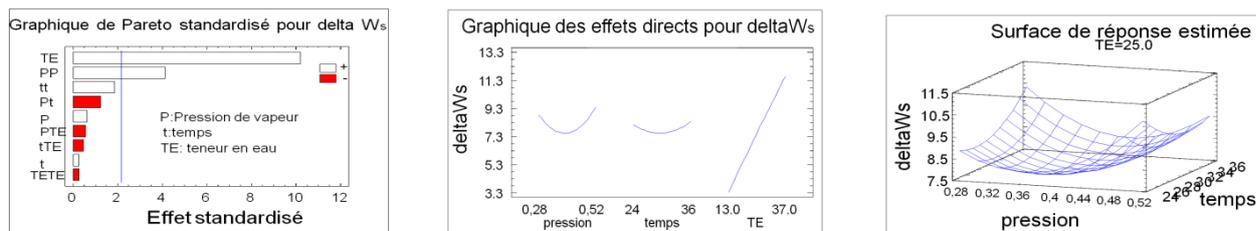


Figure II-4-3. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$ (cas des pépins de canneberge).

Le modèle de régression ajustée aux données est déterminé, en ce qui concerne le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$, avec $R^2 = 91,35\%$:

$$\% \delta W_s = 17,2 - 5,36P - 0,73t + 0,56TE + 1,11P^2 - 0,09Pt - 0,02PTE + 0,02t^2 - 0,003tTE - 0,001TE^2$$

Et le maximum du taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$ est obtenu avec une valeur de 21,6 % pour une pression de vapeur $P = 0,6$ MPa, un temps de traitement thermique par DIC $t = 20$ s, et une teneur initiale en eau $TE = 42$ g $H_2O/100$ g MS.

II-4.2. MARCS DE CANNEBERGE

II-4.2.a. CINÉTIQUE DE SÉCHAGE

Le traitement par DIC effectué sur les marcs de canneberge a été réalisé selon un plan d'expériences sur la base des 3 paramètres opératoires : la pression de vapeur d'eau P de 0,2 à 0,6 MPa, le temps de traitement de 20 à 40 s et la teneur initiale en eau de 5 à 45 g $H_2O/100$ g MS. L'adoption des mêmes paramètres et gammes de variation que pour les pépins de canneberge devait faciliter la comparaison des résultats. Les conditions opératoires sont donc les suivantes :

Tableau II-4-3. Conditions opératoires des 22 points de traitement DIC du marc de canneberge.

Numéro d'échantillon	pression de vapeur / MPa	temps / s	Teneur en eau / (g $H_2O/100$ g MS)
1	0,4	30	25
2	0,6	30	25
3	0,4	40	25
4	0,4	30	25
5	0,5	36	37
6	0,4	30	45
7	0,4	30	25
8	0,5	24	37
9	0,5	36	13
10	0,4	30	25
11	0,5	24	13
12	0,3	36	37
13	0,4	30	25
14	0,3	24	37
15	0,3	36	13
16	0,4	30	25
17	0,4	30	5
18	0,2	30	25
19	0,4	30	25
20	0,3	24	13
21	0,4	20	25

Le séchage est, par la suite, effectué avec un flux d'air injecté à 40 ± 2 °C de température, 1 m s^{-1} de vitesse et 267 Pa de pression partielle de vapeur. Le suivi de la masse de chaque échantillon permet d'obtenir les données relatives à la cinétique de séchage (voir Figure II-4-4, Tableau V-1-7 et Tableau V-1-8) :

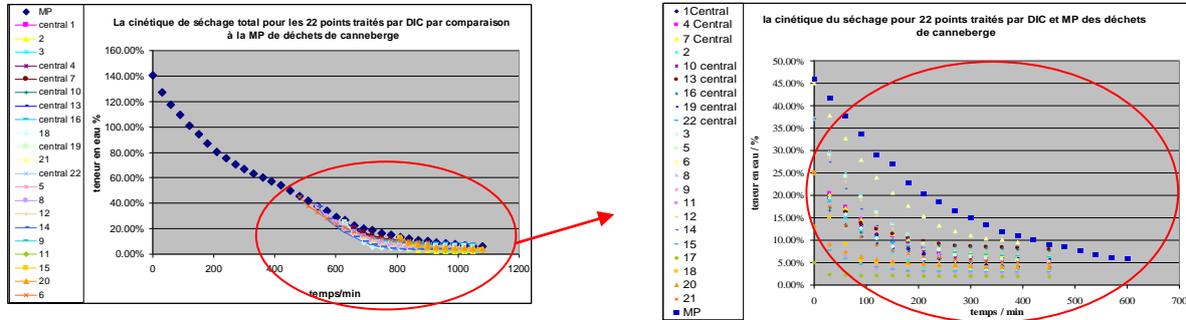


Figure II-4-4. Cinétique de séchage pour la matière première et les 22 points opératoires de traitement par DIC du marc de canneberge.

Le Tableau V-1-7 et le Tableau V-1-8 permettent de calculer la teneur réduite $y = \frac{(W_{\infty} - W)}{(W_{\infty} - W_0)}$ en utilisant toutes les données expérimentales à l'exclusion des valeurs à proximité du temps initiale ($t = 0$) ainsi que celles proches de $W_{\infty} = 2 \text{ g H}_2\text{O} / 100 \text{ g MS}$ (voir le Tableau V-1-9 et le Tableau V-1-10), puis à l'établissement d'une présentation logarithmique de la teneur réduite en humidité $\ln y = \ln \left[\frac{(W_{\infty} - W)}{(W_{\infty} - W_0)} \right]$ en fonction du temps (Tableau V-1-11 et Tableau V-1-12).

Les valeurs de la diffusivité effective (et du taux d'amélioration de la diffusivité de l'eau au sein de la matrice), et de l'accessibilité initiale δW_s (et du taux d'accessibilité initiale $\delta W_s \%$) ont été déterminées en utilisant la méthode proposée par Mounir et Allaf [2009]. A partir de l'hypothèse d'une plaque infinie, la diffusivité effective D_{eff} a été calculée à partir de la pente k comme étant :

$$D_{eff} = \frac{4d_p^2}{\pi^2} k$$

Tableau II-4-4. Valeurs des paramètres de performance de la cinétique de séchage du marc de canneberge exprimés à travers la diffusivité effective D_{eff} ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), l'accessibilité initiale (Starting accessibility) δW_s et le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s \%$.

N°	$D_{eff} / (\text{m}^2 \text{ s}^{-1} * 10^{-10})$	D_{eff}/D_{effMP}	$W_0 / (\text{g H}_2\text{O}/100 \text{ g MS})$	$\delta W_s / (\text{g H}_2\text{O}/100 \text{ g MS})$	$\delta W_s \%$	R^2
1	2,04	484%	16,99	8,01	32,05%	99,65%
2	3,35	795%	13,14	11,86	47,45%	98,57%
3	2,27	538%	15,40	9,60	38,39%	99,65%
4	1,15	272%	18,26	6,74	26,95%	99,43%
5	1,06	251%	23,29	13,71	37,05%	99,96%
6	1,08	256%	32,45	12,55	27,88%	99,91%
7	1,2	284%	18,33	6,67	26,66%	99,55%
8	1,6	380%	21,20	15,80	42,69%	99,51%
9	1,91	453%	7,15	5,85	45,02%	99,54%
10	1,04	247%	17,39	7,61	30,45%	99,22%
11	2,33	551%	7,31	5,69	43,74%	95,41%
12	1,46	346%	22,08	14,92	40,31%	99,40%
13	0,69	164%	19,10	5,90	23,62%	96,44%
14	2,12	503%	18,02	18,98	51,31%	98,87%
15	1,85	438%	6,46	6,54	50,31%	99,09%
16	1,06	251%	16,63	8,37	33,48%	92,76%

17	1,24	294%	2,20	2,80	56,03%	97,77%
18	2,5	592%	10,57	14,43	57,72%	92,52%
19	1,06	252%	16,31	8,69	34,77%	95,44%
20	1,06	252%	9,08	3,92	30,12%	94,05%
21	2,11	499%	16,67	8,33	33,31%	96,08%
22	1,11	263%	17,79	7,21	28,84%	96,24%
MP	0,42	100%	36,94	8,88	19,37%	99,89%

Comme pour les pépins de canneberge, l'impact du traitement par DIC sur la cinétique du séchage est observé à travers les trois réponses : 1- l'accessibilité initiale δW_s (ou le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$), 2- la diffusivité effective D_{eff} de l'eau dans la matrice et 3- le temps de séchage jusqu'à atteindre un niveau d'humidité finale de 5 g H₂O/100 g MS.

Le traitement par DIC réduit le temps du séchage, il est possible de obtenir $T_{s_{5,5\%}} = 270$ min à partir de 37 g H₂O/100 g MS de teneur en eau pour le point N 8 par exemple, contre $T_{s_{5,5\%}} = 540$ min pour la matière première à partir de la même teneur initiale, soit une réduction de 50% du temps du séchage.

Le Tableau II-4-4 résume les résultats de la diffusivité effective et l'accessibilité initiale pour le marc de canneberge non traité MP et traité par DIC ainsi que le coefficient de régression (R^2). La diffusivité passait de $0,42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les matières non traitées pour aller jusqu'à $3,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un traitement par DIC sous une pression de vapeur saturée de 0,6 MPa et un temps de traitement thermique de 30 s, alors que la teneur initiale en eau est de 25 g H₂O/100 g MS (point expérimental N°2).

II-4.2.b. OPERATION STATISTIQUE

La détermination du diagramme de Pareto, des principales tendances et interactions, de la surface de réponse, du point optimal, du modèle empirique et de la valeur de R^2 est réalisée, pour les diverses réponses (variables dépendantes) à travers le traitement statistique du plan d'expériences établi sur la base du traitement par DIC des pépins de canneberge. Les paramètres opératoires (considérées comme variables indépendantes) ont été identifiés et classés selon leur degré d'intervention dans le modèle ; le point optimum issu du calcul peut être confronté avec une nouvelle mesure expérimentale.

II-4.2.b.i. Diffusivité effective du marc de canneberge

L'analyse statistique des valeurs obtenues du degré d'amélioration de la diffusivité D_{eff}/D_{effMP} par comparaison avec la matière première, considéré comme réponse pour le marc de canneberge, est traduite par les diverses figures donnant le diagramme de Pareto standardisé, les effets directs et la surface de réponse (Figure II-4-5). Ces diverses présentations mettent en évidence la présence de niveaux optimaux, avec des valeurs minimales pour la pression de la vapeur et le temps du traitement et maximale pour l'humidité initiale de la matière première.

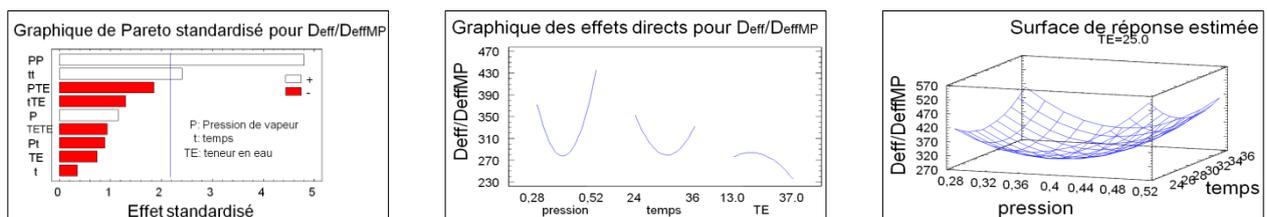


Figure II-4-5. Diagramme de Pareto standardisé pour D_{eff}/D_{effMP} , courbes des effets directs et surface de réponse estimée des conditions de traitement par DIC sur l'amélioration relative de la diffusivité de l'eau au sein de la matière solide D_{eff}/D_{effMP} (cas du marc de canneberge)

L'analyse menant à l'équation du modèle de régression a été ajustée aux données expérimentales obtenues pour aboutir, avec $R^2 = 75,71\%$, au modèle suivant :

$$\% \frac{D_{eff}}{D_{eff_{MP}}} = 1640,4 - 421,96P - 72,40t + 44,89TE + 87,60P^2 - 4,516Pt - 4,66PTE + 1,75t^2 - 0,65tTE - 0,17TE^2$$

L'optimum de l'amélioration de la diffusivité effective est obtenu à 952% avec une pression de vapeur saturée $P = 0,58$ MPa, un temps de traitement thermique par DIC $t = 40$ s, et une teneur initiale en eau $TE = 5$ g $H_2O/100$ g MS.

II-4.2.b.ii. Accessibilité initiale δW_s

L'analyse statistique avec, comme paramètre de réponse (variable dépendante) le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$ dans le séchage du marc de canneberge, permet d'aboutir au diagramme de Pareto standardisé, aux principaux effets, à la surface de réponse (Figure II-4-6) ainsi qu'au modèle mathématique empirique permettant d'obtenir l'optimum du traitement.

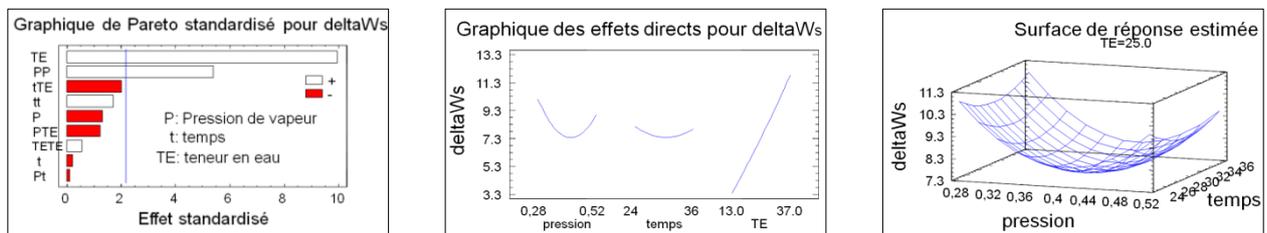


Figure II-4-6. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s\%$ (cas du marc de canneberge).

Il est intéressant de noter que l'équation du modèle de régression ajustée aux données expérimentales est obtenue avec une grande valeur de $R^2 = 92\%$:

$$\delta W_s\% = 25,89 - 11,21P - 0,74t + 0,94TE + 1,52P^2 - 0,008Pt - 0,05PTE + 0,02t^2 - 0,016tTE + 0,001TE^2$$

La valeur optimale de $\delta W_s\%$ est de 26,199% obtenue pour une pression de vapeur saturée $P = 0,2$ MPa, un temps de traitement thermique par DIC $t = 20$ s, et une teneur initiale en eau $TE = 41$ g $H_2O/100$ g MS.

Dans l'ensemble de ces résultats de l'étude, il est à noter l'effet négligeable du temps de traitement DIC et le faible effet relatif de la pression de vapeur saturée sur le taux d'accessibilité initiale δW_s du séchage du marc de canneberge. La variation de l'accessibilité initiale est principalement due à la teneur initiale en eau du produit avec un rôle positif.

II-4.3. CASSIS

II-4.3.a. CINETIQUE DE SECHAGE

Le traitement par DIC effectué sur le cassis est réalisé selon un plan d'expériences de deux paramètres opératoires : la pression de vapeur d'eau P de 0,1 à 0,3 MPa et le temps de traitement de 5 à 15 s ; la teneur initiale en eau est maintenue à 173 ± 27 g $H_2O/100$ g MS. Les conditions opératoires ont cependant été les suivantes :

Tableau II-4-5. Conditions opératoires de traitement par DIC des 11 points du plan d'expériences du cassis.

Numéro d'échantillon	pression de vapeur / MPa	temps / s
1	0,3	10
2	0,2	15
3	0,2	10
4	0,27	14
5	0,27	6
6	0,2	10
7	0,13	6
8	0,13	14
9	0,1	10
10	0,2	5
11	0,2	10

Le séchage a été réalisé pour les 11 échantillons du plan d'expériences ainsi traités par DIC à partir de $64 \pm 4\%$ base humide de taux d'humidité, soit une teneur en eau initiale de 173 ± 27 g H₂O/100 g de matière sèche. La température du séchage est 40 °C et la vitesse et la pression partielle de l'humidité de l'air chaud dans l'étuve sont de 1 m s^{-1} et 275 Pa respectivement.

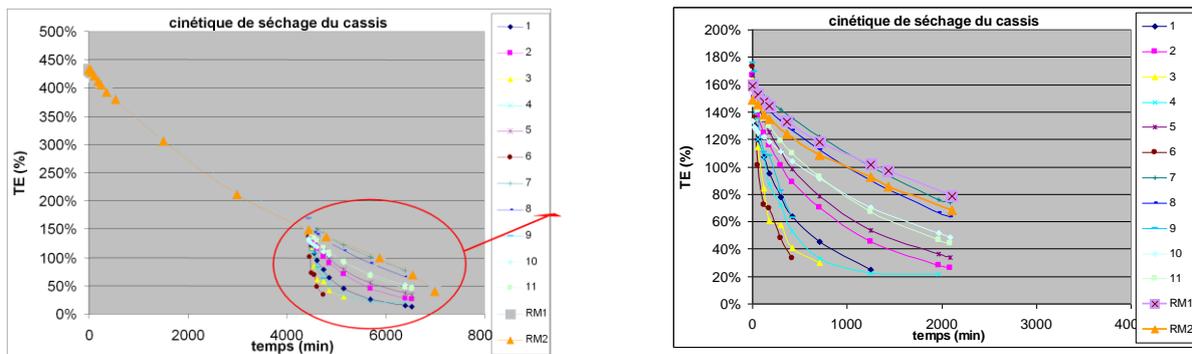


Figure II-4-7. Cinétique de séchage du cassis (11 points traités par DIC et matière première).

Après le Tableau V-1-13, nous avons calculé la teneur réduite en eau $y = \left[\frac{(W_\infty - W)}{(W_\infty - W_0)} \right]$ dans le Tableau V-1-14 à l'exclusion des valeurs expérimentales à proximité du temps initial ($t = 0$) et des valeurs proches de $W_{inf} = 13\%$. La présentation logarithmique $y = f(t)$ est donnée dans le Tableau V-1-15.

Comme expliqué précédemment, les valeurs de la diffusivité effective (et du taux d'amélioration de la diffusivité de l'eau au sein de la matrice), et de l'accessibilité initiale δW_s (et du taux d'accessibilité initiale $\delta W_s \%$) ont été déterminées en utilisant la méthode proposée par Mounir et Allaf [2009]. A partir de l'hypothèse d'une sphère de rayon d_p , la diffusivité effective D_{eff} a été calculée à partir de la pente k comme étant :

$$D_{eff} = \frac{d_p^2}{\pi^2} k$$

Tableau II-4-6. Valeurs des paramètres de performance de la cinétique de séchage du cassis exprimés à travers la diffusivité effective D_{eff} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), l'accessibilité initiale (Starting accessibility) δW_s et le taux d'accessibilité initiale $\delta W_s \%$.

N°	$D_{eff} / (\text{m}^2 \text{s}^{-1} * 10^{-10})$	D_{eff}/D_{effMP}	$W_0 / (\text{g H}_2\text{O}/100 \text{ g MS})$	$\delta W_s / (\text{g H}_2\text{O}/100 \text{ g MS})$	$\delta W_s \%$	R^2
1	0,66	1223%	126,27	27,58	17,92%	97,78%
2	0,34	621%	161,36	5,30	3,18%	99,51%
3	0,23	416%	205,28	5,83	2,76%	98,90%
4	0,45	820%	187,30	2,70	1,42%	97,64%
5	0,28	523%	161,28	5,38	3,23%	99,23%

6	0,22	400%	224,08	5,92	2,57%	99,40%
7	0,12	221%	156,28	5,26	3,25%	99,96%
8	0,14	265%	152,66	4,48	2,85%	99,98%
9	0,08	141%	187,55	4,12	2,15%	99,98%
10	0,18	338%	128,79	4,55	3,41%	99,98%
11	0,21	378%	149,26	4,59	2,98%	99,87%
MP	0,05	100%	160,91	-1,93	-1,21%	98,49%

Comme nous avons vu que l'impact du traitement par DIC sur la cinétique du séchage est observé à travers trois réponses : 1- le temps de séchage nécessaire pour atteindre une teneur en eau de $13 \pm 0,5$ g H₂O/100 g MS, à partir d'une teneur initiale de 173 ± 27 g H₂O/100 g MS 2- la diffusivité effective D_{eff} de l'eau dans la matrice et 3- l'accessibilité initiale δW_s .

Le traitement par DIC peut considérablement réduire le temps du séchage de $t_{s13\%} = 4000$ min pour la matière première à une valeur de $t_{s13\%} = 920$ min pour le point DIC1. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau II-4-6. Il serait intéressant de noter avec le coefficient de régression (R^2) est systématiquement élevé permettant d'apprécier positivement le modèle utilisé.

II-4.3.b. ANALYSE STATISTIQUE DU PLAN D'EXPERIENCES

II-4.3.b.i. Diffusivité effective

Il apparait clairement, d'après Figure II-4-8 que la pression de vapeur saturée a un effet positif sur l'amélioration de la diffusivité effective par comparaison avec la matière première ; l'effet du temps du traitement thermique par DIC est faible voire négligeable dans le domaine choisi de variation de ce paramètre.

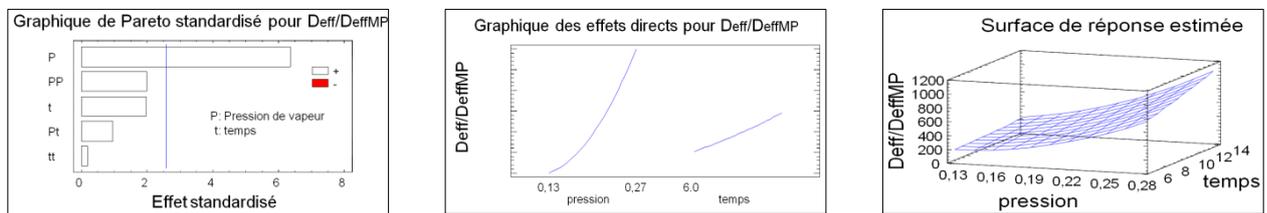


Figure II-4-8. Diagramme de Pareto standardisé pour D_{eff}/D_{effMP} , courbes des effets directs et surface de réponse estimée des conditions de traitement par DIC sur l'amélioration relative de la diffusivité de l'eau au sein de la matière solide D_{eff}/D_{effMP} (cas du cassis)

Le modèle de régression ajustée aux données est obtenu avec $R^2 = 90,81\%$:

$$\frac{D_{eff}}{D_{effMP}} \% = 733,983 - 705,49P - 34,59t + 226,60P^2 + 22,54Pt + 0,63t^2$$

L'optimum est alors calculé à une valeur de 1320%, pour une pression de vapeur saturée de 0,3 MPa et un temps de traitement thermique par DIC $t = 15$ s.

II-4.3.b.ii. Accessibilité initiale δW_s

L'ensemble des résultats issus de l'analyse statistique montre que les paramètres opératoires dans la gamme de variation choisie n'ont pas d'effet sur l'accessibilité initiale δW_s . Cependant, une grande différence est signalée entre les produits non traités par DIC, pour lesquels l'accessibilité initiale δW_s a une valeur négative (probablement du fait de la présence de la grande résistance au transfert de matière par la membrane) et les divers produits traités par DIC pour lesquels l'accessibilité initiale δW_s est systématiquement

positive (traduisant probablement la rupture de cette paroi). Le niveau d'erreur sur la valeur de la teneur initiale en humidité pourrait bien contribuer à ce résultat.

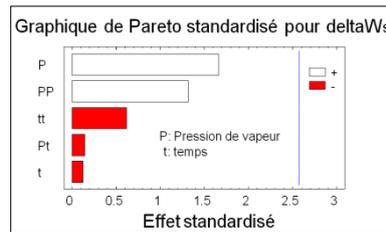


Figure II-4-9. Diagramme de Pareto standardisé de l'accessibilité au démarrage δW_s , % dans le séchage du cassis.

II-4.3.b.iii. Temps de séchage

L'analyse statistique du temps de séchage du cassis considéré comme une réponse (variable dépendante), montre que seule la pression de vapeur saturée a un impact « négatif » considérable : plus la pression est élevée, plus la durée du séchage est faible. Ce résultat confirme donc l'analyse de la diffusivité effective dans l'étude du modèle diffusionnel.

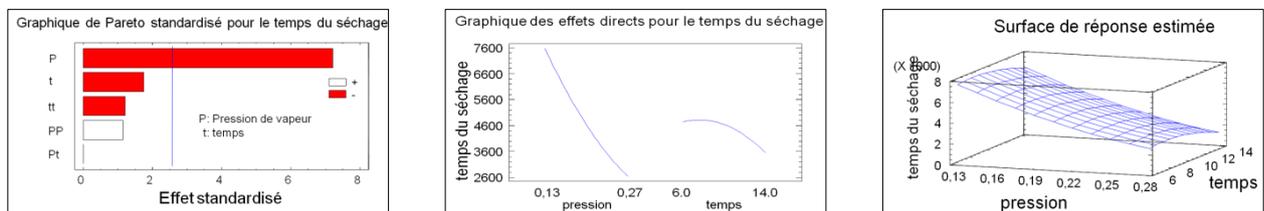


Figure II-4-10. Diagramme de Pareto standardisé, graphique des effets directs, et la surface de réponse estimée pour le temps de séchage du cassis.

Le modèle de régression ajustée aux données est obtenu avec $R^2 = 92,20\%$:

$$\begin{aligned} \text{Temps de séchage (min)} \\ = 13949,3 - 7384,88P + 468,88t + 961,76P^2 + 1,66Pt - 31,11t^2 \end{aligned}$$

II-4.4. OIGNON

L'importance spécifique de l'oignon aux deux plans nutritionnel et économique et la grande variabilité des exigences des consommateurs quant à la qualité du produit fini expliquent les raisons qui ont motivé notre étude spécifique de la DIC dans le cas de ce produit. L'insertion de la texturation par DIC en tant que procédé d'expansion capable de remédier au phénomène de retrait fait que cette opération a lieu à la suite d'une étape initiale de pré-séchage, capable d'agir sur le produit au voisinage de la zone de transition vitreuse ; il s'agit là du traitement « classique », habituel de la DIC. D'autre part, des exigences industrielles particulières nous ont amenés à réaliser une utilisation nouvelle du traitement par DIC. L'objectif d'un produit fini identique au produit classique (c'est-à-dire de structure compacte à la suite du séchage par air chaud) tout en respectant les contraintes hygiéniques d'absence bactériologique supérieure à un niveau défini par les besoins hygiéniques, nous a conduit à étudier la DIC en tant qu'opération de pré-traitement thermo-mécanique. Il s'agit alors d'une opération similaire à une étape de blanchiment. L'intervention sur le produit frais, se caractérisant normalement par un niveau d'humidité élevé, fait que l'expansion n'a généralement pas lieu en raison des conditions thermo-rhéologiques incapables de préserver la structure expansée puisqu'il est impossible alors d'obtenir la transition vitreuse lors de la détente vers le vide. L'intérêt de la synthèse des résultats des recherches réalisées

sur l'insertion du traitement de l'oignon par DIC sous forme de deux articles (acceptés, sous presse) nous incite à les insérer ci-après.

II-4.5. STUDY OF INSTANT CONTROLLED PRESSURE DROP DIC TREATMENT IN MANUFACTURING SNACKING AND EXPANDED GRANULE POWDER OF APPLE AND ONION.

MOUNIR S.^{1,2}, BESOMBES C.¹, ALBITAR N.¹, AND ALLAF K.¹

Short title: DIC treatment of onion and apple, snacking and powder.

II-4.5.a. ABSTRACT

At the opposite of “puffing” process, the instant controlled pressure drop DIC can treat and expand sensitive food products. In the present paper, this operation is applied on partially dried apple and onion, to produce snack or, by shadow grinding, expanded granule powder. The DIC which is high steam pressure treatment (here up to 0.6 MPa) upholding it constant during short treatment time t (5 to 55 s), and instantaneously dropping the pressure towards vacuum 5 kPa with a rate higher than 0.5 MPa s^{-1} . The expanded structure allows the product to get better functional properties linked with great specific surface area. Thus, the time of final hot air drying (with air flow at 40°C , 1 m s^{-1} and 267 Pa partial pressure humidity) is reduced by about 55 through greater effective diffusivity and initial starting accessibility. The product's nutritional value is somewhat partially preserved (vitamins) or even improved through more available flavonoids. DIC can perfectly decontaminate the products, and end quality attributes are higher than normal dried or, as decontaminated, than freeze-dried fruits.

Keywords: Instant controlled pressure drop DIC, puffing, swell-drying, expanded granule powder, decontamination, flavonoids, drying kinetics, specific surface area.

II-4.5.b. NOMENCLATURE

- c_p : Specific heat of porous wet material ($J \text{ kg}^{-1}K^{-1}$),
- c_{pd} : Specific heat of dry material ($J \text{ kg}^{-1}K^{-1}$),
- c_{pw} : Specific heat of water ($J \text{ kg}^{-1}K^{-1}$),
- D_{eff} : Effective diffusivity of water within the solid porous medium ($m^2 s^{-1}$),
- d_{ep} : Width of pieces (in the present case $d_p = 5 \text{ mm}$) at one axis mass transfer of onion as anisotropic material,
- L_v : Latent heat of vaporization or condensation of water ($J \text{ kg}^{-1}$),
- q_i and A_i : Coefficients of Crank solution depending on the solid geometry,
- t : Time (s),
- T : Temperature (K),
- T_{Bo} and T_{Co} : Initial and final product temperatures, before and after the pressure drops, respectively (K),
- T_i and T_f : Initial and final product temperatures, just before heating (at “b” stage of Figure 1) and at treatment temperature (at “d” stage of Figure 1), respectively (K),

- $(T, W)_g$: Glass transition curve,
- v_d : Absolute velocity of solid porous medium ($m s^{-1}$),
- v_w : Absolute velocity of water flow within the solid porous medium ($m s^{-1}$),
- W_{Bo} : Water content of sample just before pressure drops ($g H_2O / 100 g dry matter$),
- W_i : Water content of sample just before DIC treatment ($g H_2O / 100 g dry matter$),
- α : Thermal diffusivity, which is: $\alpha = \frac{\lambda_{eff}}{\rho c_p} (m^2 s^{-1})$,
- ΔW_o : Decreasing of water content of sample by decompression towards vacuum by DIC pressure drop ($g H_2O / 100 g dry matter$),
- $\Delta W'_o$: Increasing of water content of sample by condensation of saturated DIC steam ($g H_2O / 100 g dry matter$),
- δW_s : Starting accessibility ($g H_2O / 100 g dry matter$),
- $\vec{\varphi}$: Heat flow within the porous material ($W m^{-2}$),
- λ_{eff} : Global effective conductivity of the porous wet material ($J m^{-1} K^{-1}$),
- ρ : Apparent density of porous wet material ($kg m^{-3}$),
- ρ_d : Apparent density of dry material ($kg m^{-3}$),
- ρ_w : Apparent density of water in the material ($kg m^{-3}$),
- $\langle \rho c_p \rangle$: Average value of ρc_p .

II-4.5.c. INTRODUCTION

The requirements for high quality of food powders often mean great specific surface area, food safety induced by a microbiological decontamination, good sensorial content with great nutritional value [1,2]. In the case of fruit and vegetables, three techniques are largely used in the manufacturing of powders: the spray drying, the drum drying, and the crushing of dried pieces. Whatever the process, the granule is usually dense inducing technical difficulties and low functional properties. The crushing of dried pieces is the simplest process but, because of the shrinkage during the usual hot air drying, the compact texture of the dried pieces implies a too difficult grinding process and too low powder quality. The puffing, dating back to the middle of the 20th century [3-7] is defined as a texturing

operation with a decompression towards the atmospheric pressure [8-15]; but, as the temperature and the pressure are too high, its utilization has been limited to the treatment of cereals and it has not been adapted to heat sensitive products as fruits and vegetables. The instant controlled pressure drop towards vacuum (DIC) as a high temperature – short time HTST process, is normally perfectly adapted to texture sensitive products as apple or onion. DIC normally intervenes after an initial partially drying phase allowing the bio-product to be textured close to the glass transition zone. The swelled piece structure allows drying and rehydration processes to be highly intensified, and final product more adequate to be grinded. The specific surface area of the final expanded granule

powder is great inducing high functional quality.

II-4.5.d. PROBLEMS DREGS DURING USUAL HOT AIR DRYING

II-4.5.d.i. Shrinkage phenomenon implications

The shrinkage phenomenon, closely linked to hot air drying process, increases the thermal conductivity, and reduces the diffusivity of water and vapor within the matter. The mass transfer becomes then the limiting factor notably slowing the drying kinetics; consequently the long time drying process induces thermal degradation and vitamin lose [16]. On the other hand, too hard dried pieces are not easily grinded, which leads to dense and large particles. The final powder specific surface area is then usually too small; the functional quality too low as well as the hygienic, nutritional, and sensorial attributes.

Long time grinding operation leads to smaller size but, particle size distribution is then much more non-uniform, with too high mechanical energy; it induces raise in product temperature, local degradation, and particle stickiness, thereby poor functional quality.

However, it would be possible to remedy this situation and make a notable improvement in terms of kinetics by inserting a texturing process allowing the partially dried product to be expanded. The specific surface area becomes then higher as well as the effective diffusivity, and the kinetics is much more intensified.

II-4.5.d.ii. Proposed Treatment

To effectively remedy these problems and relevantly answer these requirements for high quality thermally sensitive products (apple, onion) of snacks and / or powder, an optimized swell drying process is proposed; it is an instant controlled pressure drop DIC treatment usually

inserted between two stages of drying. The technology of instant controlled pressure drop (DIC) has been defined in 1988 [17] as a treatment of high temperature (up to 1 ± 0.02 MPa) - short time (usually from 5 to 60 ± 2 s) followed by an instant pressure drop towards a vacuum (with a pressure-drop rate > 0.5 MPa s^{-1} and a pressure of approximately 0.005 MPa). Water abruptly autovaporises and causes controlled expansion of the product (Figure II-4-11).

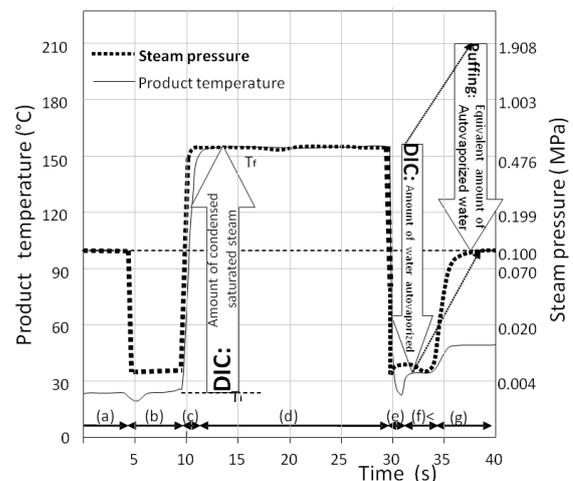


Figure II-4-11. Temperature and pressure history of a DIC processing cycle. P_s is the steam pressure in the treatment vessel, T_p temperature of product; a, b, c, d, e, f & g are the DIC stages: (a) atmospheric pressure; (b) initial vacuum; (c) saturated steam injection to reach the selected pressure; (d) constant temperature corresponding to saturated steam pressure; (e) abrupt pressure drop towards vacuum; (f) vacuum; (g) releasing to the atmospheric pressure.

In the present example: to get the same amount of autovaporized water, “puffing operation” should use a steam pressure of 19 bar instead of 5 bar for DIC process.

Inserted between two stages of hot air drying, DIC has been already used in various industries for swell-drying fruits, vegetables, and biological products. It induces a controlled alveolation, intensifies the final drying kinetics, and preserves the quality of end products. As high temperature treatment is achieved during short time, DIC contributes to

preserve nutritional quality. As a specific operation of decontamination, DIC can further improve the hygienic quality and safety content. By reducing the energy consumption, DIC reduces cost, preserves the environment and improves economic value of the end products [18,19]. On the other hand, the open cell matrix is easier to be ground.

Combined with hot air drying, DIC has been already used in various industries for swell-drying fruits, vegetables, and biological products. It greatly increases the exchange surface through a controlled alveolation, intensifies the final drying kinetics, and preserves the quality of end products. As high temperature treatment is achieved during short time, DIC contributes to preserve nutritional quality. As a specific operation of decontamination, DIC can further improve the hygienic quality and safety content. By reducing the energy consumption, DIC reduces cost, preserves the environment and improves economic value of the end products [20,21]. On the other hand, the open cell matrix is easier to be ground.

II-4.5.e. FUNDAMENTALS

The heating (DIC stages c and d) is carried out mainly by condensation of saturated steam on the exchange surface of material, which is initially at ambient temperature T_i . Exchange surface must immediately reach the steam temperature and heat transfer is carried out within the solid mainly by conduction. In the case of porous medium authors have assumed that some local phenomena as evaporation – condensation within the holes may be resulted in an effective conductivity with a value higher than the normal static one: in the present case, it necessarily implies a heat transfer flow having mainly as goal to increase temperature:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\varphi} + \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot (-\lambda_{\text{eff}} \vec{\nabla} T) + \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Although the product physical parameters such as ρ , c_p and λ_{eff} evolve versus position because of the absence of homogeneity of temperature and water content values, they may be assumed to be constant in the present study with mean values allowing to write:

$$-\langle \lambda_{\text{eff}} \rangle \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T + \langle \rho c_p \rangle \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

By assuming that the structure of each piece of onion or apple is homogeneous with unidirectional heat flow, this last equation is transformed into:

$$-\frac{\langle \lambda_{\text{eff}} \rangle}{\langle \rho c_p \rangle} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T + \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

$$\langle \alpha \rangle \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$$

The water condensed at the exchange surface starts diffusing within the material; the mass transport of water within the onion or apple piece is resulted in Allaf's presentation of Fick's type diffusion [24]:

$$\frac{\rho_w}{\rho_d} (\vec{v}_w - \vec{v}_d) = -D_{\text{eff}} \vec{\nabla} \left(\frac{\rho_w}{\rho_d} \right)$$

At this stage of the operation, modification of structure through shrinkage as well as swelling phenomena may be assumed to be neglected, and $\rho_d = \text{constant}$ and $v_d = 0$, thus getting:

$$\rho_w \vec{v}_w = -D_{\text{eff}} \vec{\nabla} \rho_w$$

Using the balance mass, the second Fick law is obtained:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot D_{\text{eff}} \vec{\nabla} \rho_w$$

Although the effective diffusivity D_{eff} considerably varies versus the system temperature, it can be considered

constant by assuming the hypothesis of both structural and thermal homogeneities.:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D_{eff} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho_w$$

And by assuming a one-dimensional flow, the whole process is controlled by the only mass transfer:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 \rho_w}{\partial x^2}$$

Indeed, numerous studies and experiments have already confirmed that liquid water mass diffusivity D_{eff} within such porous material is much lower than heat conduction diffusivity α [25]:

$$D_{eff} \ll \alpha$$

In DIC treatment, the pressure drop (Figure II-4-11– stage e) should normally intervene once the temperature and moisture (water liquid phase) are almost homogeneously distributed in the material through heat and mass transfer processes, respectively. Thus, the heating by saturated steam occurring during the stages c and d (Figure II-4-11) is linked to the amount of water condensed on the material. As the material is initially at ambient temperature T_a , and by assuming the steam as saturated, the amount of water, which condenses at the surface of the sample piece, is linked to the initial and final temperatures $T_a = T_{A_0}$ and $T_i = T_{B_0}$. The global water content W should increase from A_0 to B_0 with $\Delta W'_0$ (Figure 2):

$$\begin{aligned} \Delta W'_0 &= \frac{m_{\text{condensed vapor}}}{m_d} \\ &= \frac{(c_{pd} + W_i c_{pw})}{L_v} (T_i - T_a) \end{aligned}$$

Therefore, the DIC heating step (Figure II-4-11 - stage d) is mainly devoted to water diffusion from the external surface towards the heart; this process occurs at temperature assumed to be constant and

aims to establish this homogeneous continuous moisture phase in the solid matrix. As the value of the effective diffusivity D_{eff} is normally close to $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, the 5 mm-thickness material needs for homogenization about 15 seconds as “treatment time”.

At such high temperature T_i – high moisture ($W_i + \Delta W'_0$) state, the material usually has viscoelastic behavior [26] just before dropping the steam pressure.

The main differences between classical puffing process and DIC treatment can be understood through the explanation of the expanding process itself. In both operations, the expansion rate closely depends of the amount of vapor generated during the decompression and the effective volume which has this amount as well as the rheological (viscoelastic) behavior of the food polymer. In the both cases, the amount of vapor, which autovaporizes by instant decompression, is linked to the initial and final temperatures, respectively ($T_i = T_{B_0}$) and ($T_f = T_{C_0}$); the global water content W decreases with:

$$\Delta W_0 = \frac{(c_{pd} + W_{B_0} c_{pw})}{L_v} (T_i - T_f)$$

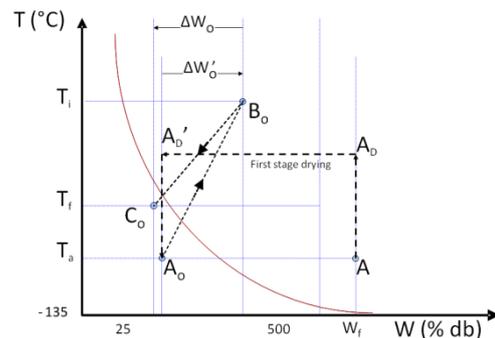


Figure II-4-12. Scheme of the position of DIC treatment and hot air drying regarding the glass transition $(T,W)_g$ curve; the classic hot air drying ($A-A_D-A_D'-A_0$) is, usually, carried out at constant moisture ($A-A_D$), constant temperature (A_D-A_D'); cooling partially dried product ($A_D'-A_0$) allows the product to cross the glass transition frontier. $A_0 \rightarrow B_0 \rightarrow C_0$ represents “normal DIC” treatment

generally performed with saturated steam; the initial moisture content of the product just before the DIC treatment is $W_0 = 20 - 30 \text{ g H}_2\text{O} / 100 \text{ g dry matter}$; the initial moisture content of fresh matter is $W_f = 400 - 850 \text{ g H}_2\text{O} / 100 \text{ g dry matter}$ [27].

As pressure – drop implies to reach a vacuum level of 0.005 MPa in the case of Tableau II-4-7 shows that, to obtain the same amount of vapor generated by decompression, DIC requires initial steam pressure and then treatment temperature much lower than “puffing process”.

Tableau II-4-7. Comparison between DIC and puffing treatments regarding steam pressure and temperature to get the “same amount” of autovaporized water; the DIC active volume is then 1647 higher compared with puffing active volume.

DIC Treatment		Equivalent “Puffing”	
Steam pressure (MPa)	Temperature (°C)	Temperature (°C)	Steam pressure (MPa)
0.01	46	113	0.15
0.1	100	167	0.72
0.2	120	187	1.15
0.3	134	201	1.52
0.4	144	211	1.85
0.5	152	219	2.15

Thus, the second great difference between DIC and puffing treatments is due to the glass transition of the matter polymer. During the instant pressure drop (Figure II-4-11 - stage e), the “abrupt” autovaporisation generated by instant decompression should imply texturing and cooling of this material, which evolves from high temperature – high moisture state (Figure II-4-12. point B₀) towards a low temperature – low moisture state (Figure II-4-12 - point C₀); then, the product can cross the glass transition from rubber zone to vitreous zone [27]. The new expanded structure can be preserved [28]. As numerous food polymers have their glass transition lower than 35°C, texture issued from DIC treatment with $T_f = T_{Co}$ at about 32°C and not puffing process with $T_f = T_{Co}$ at 100°C can be preserved; puffing can be used for only some specific types of foods and materials such as low moisture cereals whose T_g is about or higher than 100°C [29].

DIC, and 0.1 MPa in the case of puffing, this last involves similar amount of vapor with a steam treatment temperature 67°C higher.

Therefore, DIC treatment is not a simple displacement of pressure closer to the vacuum; it appears as greatly more adequate to heat sensitive products.

II-4.5.f. MATERIAL AND METHODS

II-4.5.f.i. Raw materials

The trials were performed on fresh apples and fresh onion according to a previously defined experimental design. Apple (Golden Delicious variety) was bought in the local market. The peeled and cored apples were cut into 10 mm-side cubes and selected for the various stages of treatment starting by a blanching stage. Fresh Syrian white onion was supplied by the Salamiyah Drying Company; after peeling, raw material onion was prepared, cut into 50 mm length and $d_p = 5 \text{ mm}$ width. The thickness was measured for various samples; it was evaluated to get an average of 2 mm.

The values of initial water content (W) of apple and Salamiyah onion were respectively 84 ± 0.4 and $81.5 \pm 0.2\%$ wb (wet basis), or 525 ± 15 and $450 \pm 8 \text{ g H}_2\text{O} / 100 \text{ g dry matter}$.

II-4.5.f.ii. Treatment protocol

Both raw materials were submitted to a first stage of hot air drying, a DIC treatment, a second stage of hot air drying, and finally a shade grinding (Figure II-4-13).

Both drying stages are carried out in an independent drier with dry air stream at

40°C, 1 m s⁻¹ flow velocity and 267 Pa as partially pressure humidity. A manual flow-up permits to establish the drying kinetics as g H₂O/100 g dry matter versus time $W = f(t)$. The experimental set up of DIC treatment has been largely described [30,31]; the abrupt pressure drop autovaporises water, inducing flash and rapid cooling of sample.

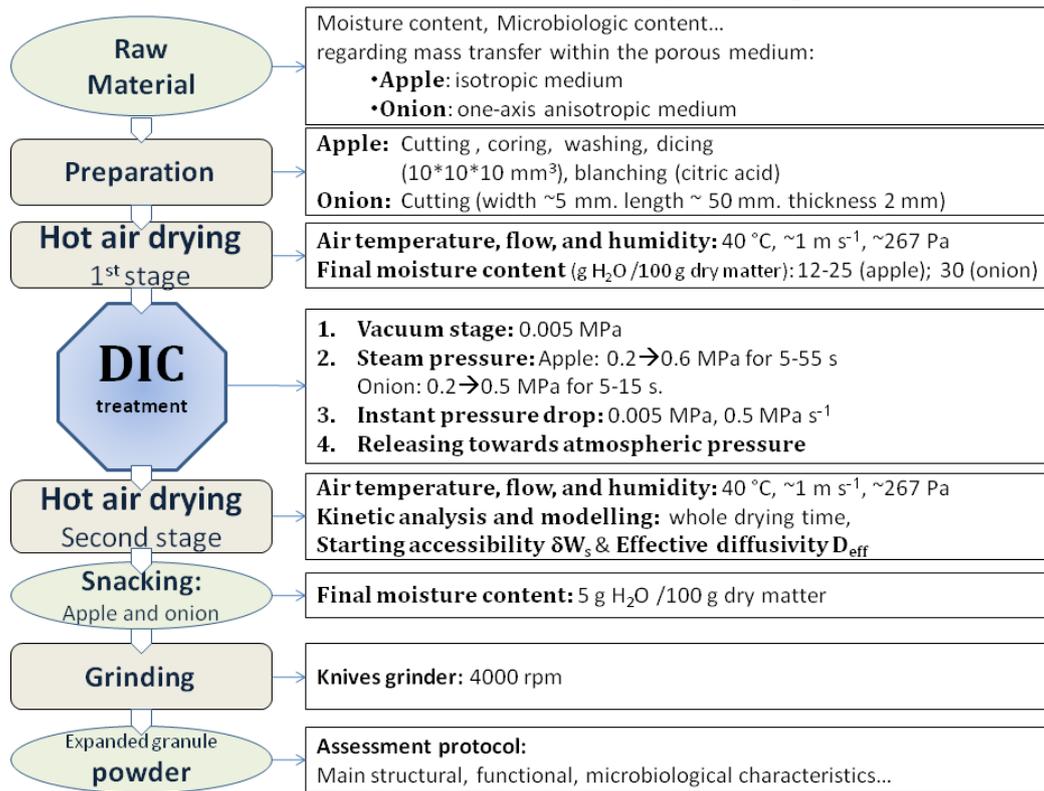


Figure II-4-13. Main stages of swell-drying by DIC-hot air drying treatment of apple and onion.

Large series of preliminary experiments have allowed us to identify the most important operating parameters, define the range of their own variation and their main impacts leading to different attributes of final products. In order to get high quality onion and apple snacks and expanded granule powders, the products have been firstly partially dried (Figure II-4-12: A-A_D-A_{D'}-A₀) allowing the product to get different moisture content values depending of the product behavior and the needed goal; in the present experiments, A₀ is normally chosen not to be far from the glass transition at ambient temperature.

The crushing of dried apple pieces into powder is carried out through a laboratory knives grinder (RETSCH, models Grindomix GM 200) during 30 seconds with 4000 rpm.

II-4.5.g. STATISTICAL AND EXPERIMENTAL DESIGN PROTOCOL

After having chosen the main operating parameters and explained their variation range, through the preliminary tests and fundamental approach, special experimental studies have to be carried out, in order to (1) choose answer parameters as dependent variables, (2) introduce Pareto chart for each

dependent variable as means for identifying how relevant each operating parameter is, (3) define the principal trends, (4) get the response surface, and (5) obtain an adequate mathematical empirical model, (6), repeat the calculation with the other response parameters (dependent variables), and lead to multidimensional optimization.

In order to achieve such relevant experimental studies, a five-level central composite rotatable experimental design (Tableau II-4-8).

Tableau II-4-8. The experiment points with steam pressure P and thermal treatment time t expressed in coded values.

	Coded values				
	(-α)	(-1)	(0)	(+1)	(+α)
Saturated steam pressure (±0.01 MPa)	0.20	0.28	0.40	0.52	0.60
Initial moisture content (± 0.5 g H₂O/100 g dry matter)	12	16	22	28	32
High temperature processing time (±1 s)	5	15	30	45	55

α (axial distance) = $\sqrt[4]{2^N}$ where N is the number of independent variables. In the present case: N = 3 and $\alpha = 1.681793$

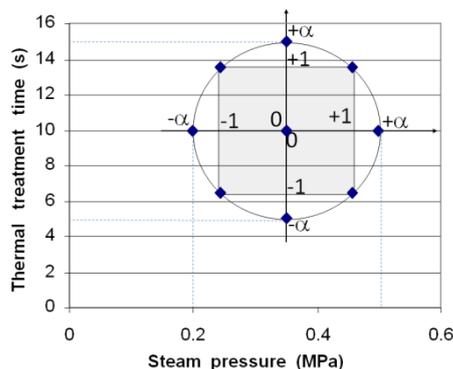


Figure II-4-14. Five-level central composite rotatable experimental design, with steam pressure and thermal treatment time t as DIC operating parameters.

Tableau II-4-9.

The trials were run at random to minimize the effects of unexpected variability of responses due to unrelated factors. DIC Tableau II-4-8 and

Tableau II-4-9.

Tableau II-4-9. The DIC trials carried out with onion at constant moisture content 30 g H₂O / 100 g dry matter with steam pressure P and thermal treatment time t as independent variables between -α and +α.

Steam pressure (± 0.01 MPa)											
+α	0	0	+1	+1	0	-1	-1	-α	0	0	RM
0.50	0.35	0.35	0.46	0.46	0.35	0.24	0.24	0.20	0.35	0.35	RM
Thermal treatment time t (± 1 s)											

method was adopted. In the case of apple, three DIC operating parameters were studied: (1) steam pressure, which varied from 0.2 to 0.6 MPa upholding it constant during (2) thermal treatment time t, which varied from 5 to 55 s, and (3) the initial water content W just after the first stage of drying and before the DIC treatment varying from 12 to 32 g H₂O / 100 g dry matter, while keeping the other operating parameters constant (

In the case of onion, moisture content just before the DIC treatment started was maintained constant (at 30 g H₂O / 100 g dry matter). Two DIC operating parameters were considered as independent variables (Figure II-4-14): (1) steam pressure varying from 0.20 to 0.5 MPa and (2) treatment time t between 5 and 15 s. DIC treatment experiments were then carried out using the operating conditions described in

treatment experiments were then carried out using the operating conditions described in

0	+ α	0	+1	-1	0	-1	+1	0	- α	0	RM
10	15	10	14	6	10	6	14	10	5	10	RM
Drying time t_{D5} (min) ± 5 min t_d (± 5 min)											
152	305	305	328	378	378	406	305	250	350	452	3692
Starting accessibility δW_s (± 0.5 g $H_2O/100$ g dry matter)											
5	1	2	1	5	8	5	2	9	6	0	4
Diffusivity D_{eff} (± 0.05 10^{-10} m^2s^{-1})											
7.56	5.40	2.70	3.14	2.52	2.19	1.66	2.93	2.68	2.67	1.65	0.46
Total flora F (± 10)											
1500	100	1500	1000	4500	800	12000	3500	150000	3100	4800	875000
Log F (± 0.04)											
3.18	2.00	3.18	3.00	3.65	2.90	4.08	3.54	5.18	3.49	3.68	5.94

α (axial distance) = $\sqrt[4]{2^N}$ where N is the number of independent variables. In the present case: N = 2 and $\alpha = 1.4142$

The response parameters were determined through the analysis design procedure of Statgraphics Plus software for Windows (1994, version 4.1, Levallois-Perret, France).

The trials were run at random to minimize the effects of unexpected variability of responses due to unrelated factors. Variance (ANOVA) was performed to determine significant differences between independent variables ($P \leq 0.05$). The statistical treatment of results was executed through Software Statgraphics plus for Windows (1994-4.1 version, Levallois-Perret, France) and Pareto charts

was introduced as well as general trends, response surface, empirical model coefficients, and R^2 were determined. The main dependent variables have concerned process performances as well as the final product attributes: the kinetic's (expressed through the drying time t_d , the starting accessibility δW_s , and the effective diffusivity D_{eff}), and the decontamination rate (expressed by log F of total microorganism content). The response was expressed with a second-order polynomial model of independent variables:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

where Y is the response, β_i , β_{ii} , and β_{ij} are the regression coefficients, x_i are the independent variables, ε is random error, i and j are the indices of the factors. Response surface methodology can be used to optimize the operating parameters by coupling various studied responses [32,33].

II-4.5.h. ASSESSMENT PROTOCOL

Water content, expressed as a percentage dry basis (g $H_2O/100$ g dry matter), is determined by the desiccation method in

a Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer/Moisture Analyzer with a Mettler Toledo PE360 LP16 balance – Bishop International Akron, OH, USA. Calibration of water content measurement is carried out with the drying oven method at 105°C until constant weight. After grinding of swell-dried-DIC apple and onion, characterization of powder is normally performed after cooling and storage at ambient conditions for 24 h in an airtight-seal pack in order to ensure good homogenization of the powder.

The apparent bulk density "aerated bulk density" ρ_a ($kg\ m^{-3}$) is calculated by measuring the volume occupied by a given powder mass, and the packed bulk density ρ_p ($kg\ m^{-3}$) is obtained following 100 successive jerks. Powder densities ρ_a and ρ_p are determined ($\pm 15\ kg\ m^{-3}$) and used to identify compressibility, which describes the aptitude of the powder to lose volume by packing or tapping according to Carr's formula [13].

$$X = \% \frac{\rho_p - \rho_a}{\rho_p}$$

A Pentapyc - 5200e Gas Pycnometer was used for determining the intrinsic (or true, skeletal) density ($\pm 2\ kg\ m^{-3}$). The densities ρ_{int} and ρ_p are used to identify the interstitial air volume, which is defined as the difference between the volume of a given mass (100 g) of tapped powder and the intrinsic (true) volume of the same mass of particles [34].

As the surface accessible to gas or liquid molecules, the specific surface area is usually measured by quantifying the gas adsorbed per unit mass at low temperature (similar to BET), and is expressed in $m^2\ kg^{-1}$. A "Surface Area Analyser" Q_{SURF} system (ThermoFinnigan, France) was used to determine the specific surface area of the powder. A sample of approximately 0.8 g (in order not to exceed 66 of cell volume) was degassed for at least 6 hours at room temperature to avoid any thermal degradation. The measurement was usually duplicated and then determined with $\pm 5\ m^2\ kg^{-1}$.

An environmental type JEOL 5410LV Scanning Electronic Microscope (SEM) was used to identify the micro-structure.

The evaluation of vitamins (C and pro-vitamin A, carotene), and flavonoids was carried out in an external independent laboratory, as well as the measurements

of microorganism content (Laboratoire d'Analyses et de Sécurité Alimentaire LASA, Champdeniers, France).

Finally, to analyze the drying kinetics we supposed that external conditions of hot air drying were established (high velocity, very low humidity of air) to assume internal transfers as limiting processes. In such conditions, authors largely agree to consider drying completely limited by the only internal mass transfer; indeed, in numerous porous materials, effective mass diffusivity is usually much lower than thermal diffusivity. In such conditions, and if the structural and thermal repartitions are assumed to be homogeneous, usually the Crank's solution can be used to determine the values of D_{eff} [35-37]. However, Mounir and Allaf [38] advised to consider separately this diffusion phase and various processes (adsorption, barrier, case hardening...) intervening at the exchange surface [39]. Thus, in the drying kinetics $W = f(t)$, the starting points (at time t close to zero) were not be included as a part of mass diffusion process. Furthermore the deviation between the initial real value W_i of water content and the value W_o calculated at $t = 0$ through diffusion model was considered as a "starting accessibility δW_s " (expressed in $g\ H_2O/100\ g\ dry\ matter$) specific to the structure and some pre-treatment conditions:

$$\delta W_s = W_i - W_o$$

Also, at the final stage of drying, since a main part of water transfer within the porous material is carried out as vapor phase, Fick's like process cannot be considered as the limiting process; moreover, this stage is considered by Al-Haddad et al. [40] as a paradoxical stage where heat transfer implies automatically an opposite vapor transfer from the superficial zone towards the heart. From what, Mounir et Allaf [38] concluded that

in the determination of effective mass diffusivity, the final part of drying kinetic curve $W = f(t)$ has had to be excluded.

II-4.5.i. RESULTS AND DISCUSSION

II-4.5.i.i. Drying kinetics

The DIC texturing significantly improved the post drying kinetics. In the case of apple (Figure II-4-15), time needed for the second stage of drying (from 14 $g H_2O/100 g dry matter$ to reach 4 $g H_2O/100 g dry matter$) was about 1 h with samples DIC treated at steam pressure $P = 0.45 MPa$, initial water content $W = 14 g H_2O/100 g dry matter$ and thermal treatment time $t = 12 s$, as against 6 h for non DIC apple dices.

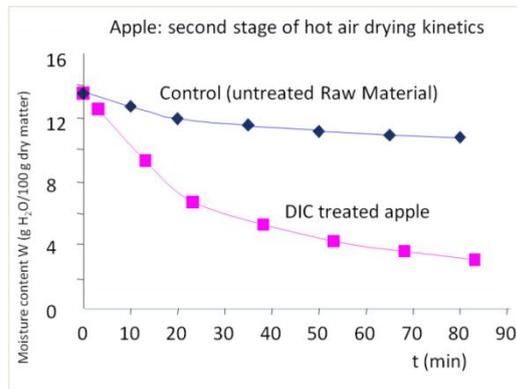


Figure II-4-15. Drying kinetics of DIC-textured apple dices ($P = 0.45 MPa$, $W = 12 g H_2O / 100 g dry matter$, $t = 12 s$).

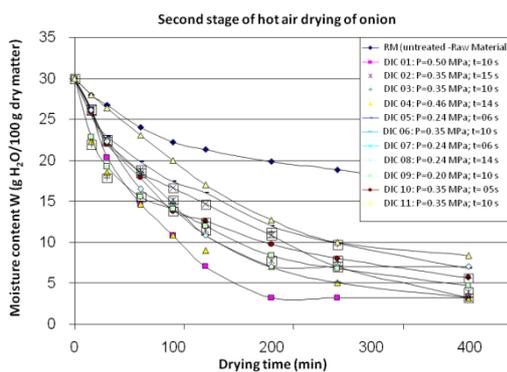


Figure II-4-16. Drying kinetics of DIC-textured onion pieces respecting a 5 level-2 parameter experiment design (steam pressure $P = 0.2 - 0.5 MPa$, thermal treatment time $t = 5 - 15 s$); initial water content, just before DIC treatment, kept constant $W = 30 g H_2O / 100 g dry matter$).

For onion pieces, the time needed to dry the non DIC treated sample from 30 $g H_2O/100 g dry matter$ to reach 5 $g H_2O/100 g dry matter$ was about $681 \pm 10 min$; it is only $150 \pm 10 min$ for the product treated by DIC with a steam pressure P between 0.35 and $0.55 \pm 0.02 MPa$ and thermal treatment time $t = 10 \pm 1 s$ (Figure II-4-16).

The data concerning the drying kinetics were analyzed through various methods [22,23]. the method explained by Mounir and Allaf [38] has been used in the case of onion, which was considered as anisotropic medium regarding mass (water) transfer. The internal diffusion within the material was assumed to be the limiting process and the width of the pieces as the one water diffusion – axis; our goal was to identify the effective Fick's type diffusivity D_{eff} from the Allaf's formula [24].

At this final stage of drying, the product was below the glass transition, drying was achieved without shrinkage and, thus, the second Fick's equation could be applied, with the Crank's solutions according to the geometry of the solid matrix [5]:

$$\frac{W_{\infty} - W}{W_{\infty} - W_0} = \sum_1^{\infty} A_i \exp(-q_i^2 t)$$

which can be limited to its first term, to be expressed as:

$$\frac{W_{\infty} - W}{W_{\infty} - W_0} = A \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff}}{4 d_p^2} t\right)$$

where d_p corresponds to the width ($= 5 mm$) along the axis of water transfer within the onion piece, which is considered as a perfectly one axis, anisotropic material.

By excluding the starting points (near $t = 0 s$) as well as the values which would correspond to the paradoxical stage [21], and by expressing $LN\left(\frac{W_{\infty}-W}{W_{\infty}-W_0}\right)$ as a

function of the time, a straight line could be gotten ($R^2 > 0.93$) and D_{eff} could be well determined (Figure II-4-17).

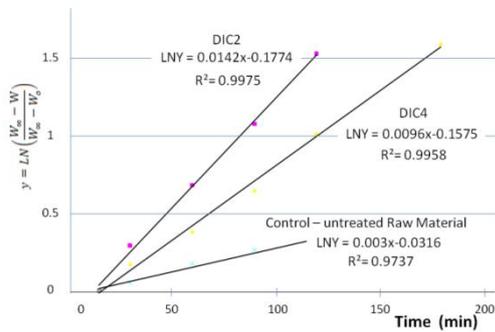


Figure II-4-17. Hot air drying kinetics of onion assumed to be anisotropic medium with one x-axis through the width as water transfer axis; expressed as $LN((W_\infty - W)/(W_\infty - W_0))$ versus time according to the first term of Crank's solution: $(W_\infty - W)/(W_\infty - W_0) = A \text{EXP}(-\pi^2 D_{eff} t/4d_p^2)$ where d_p corresponds to the $\frac{1}{2}$ width ($d_p = 2.5 \text{ mm}$).

shows the drying starting accessibility δW_s expressed in $g \text{ H}_2\text{O}/100 \text{ g dry matter}$ as well as the effective diffusivity D_{eff} expressed in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ greatly increased after adequate DIC treatments with values up to $9 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g dry matter}$ and $7.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ respectively, as against $4 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g dry matter}$ and $0.46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively for untreated samples. The structural modifications in terms of porosity and specific surface area are obviously responsible of this behavior. Similar results were obtained with bananas, carrots, fish, cork [19,20,34]. Let's note that such improvement is strictly correlated to kinetic aspects and is not necessarily due to a possible reducing of water trapping within the product; moreover, various works have already proved that water activity usually decreased after DIC texturing products (apple, potato...) [31,41,42] probably because of the higher value of specific surface area.

II-4.5.i.ii. Physical characteristics

The bulk and packed densities, the compressibility as well as the specific surface area as the main physical properties of expanded granule powder greatly depend of the DIC operating parameters (Figure II-4-18, Figure II-4-19, and Figure II-4-20) whereas the intrinsic density remains invariable (non shown results). Large cavities existing between the large granules and their possible deformability induce high powder compressibility [20].

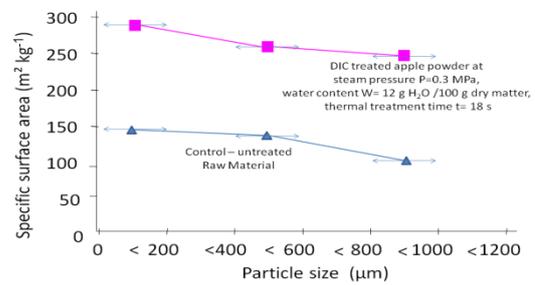


Figure II-4-18. Specific surface area of apple powder vs granulometry in the case of untreated sample and apple DIC treated with a steam pressure $P = 0.3 \text{ MPa}$, initial moisture content $W = 12 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g dry matter}$, and thermal treatment time $t = 18 \text{ s}$.

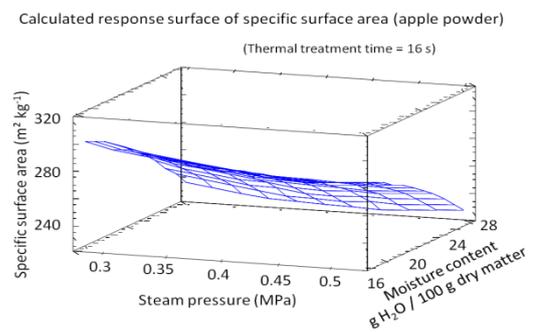


Figure II-4-19. Calculated response surface of specific surface area of powder of DIC treated apple with steam pressure P and initial moisture content W as operative independent variables, and thermal treatment time $t = 16 \text{ s}$.

It is then possible to modify, control and optimize the DIC operating parameters according to the consumer needs. Under certain conditions ($P = 0.3 \text{ MPa}$, $W = 12 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g dry matter}$, $t = 18 \text{ s}$ and $P = 0.45 \text{ MPa}$, $W = 12$

$g H_2O/100 g$ dry matter, $t = 12 s$), the specific surface area of apple increases twice more than the powder resulting from a traditional drying ($250-300 m^2 kg^{-1}$ as against $100-150 m^2 kg^{-1}$, respectively).

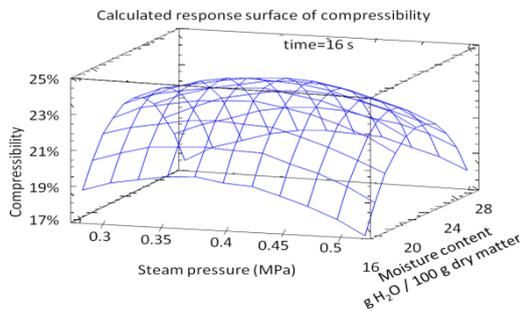


Figure II-4-20. Calculated response surface of compressibility of powder of DIC treated apple with steam pressure P and initial moisture content W as operative independent variables, and thermal treatment time $t = 16 s$.

II-4.5.i.iii. Decontamination impact and nutritional approach

Table 3 shows that DIC treatment permits to reduce the microorganisms within the product; under some DIC conditions, dried onion could get a level of 100 germs / g of total flora by coupling normal hot air drying with 0.35 MPa steam pressure during 15 s DIC treatment as against 875 000 germs / g gotten with non DIC treated sample. Pareto chart in the Figure II-4-21 shows that steam pressure and treatment time are both important in the identification of decontamination level.

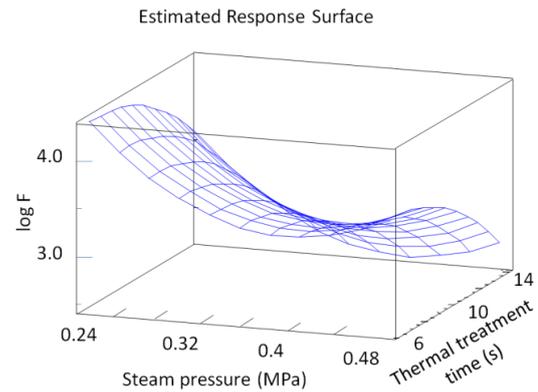
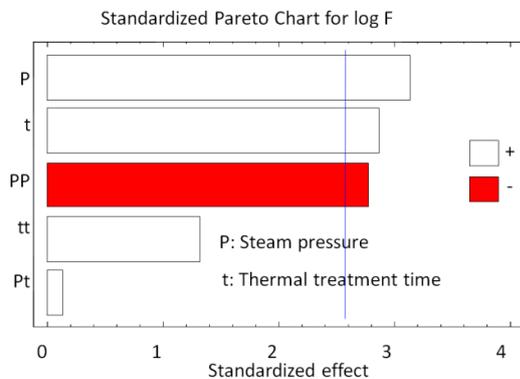


Figure II-4-21. The Pareto chart and the response surface of $\log F$ (the logarithmic microbiological content) introduced to reveal the impact of DIC steam pressure and thermal treatment time on decontamination rate.

Finally, various measurements of vitamins and flavonoids in both cases of apple and onion proved that vitamins are more preserved by combining the hot air drying with DIC treatment; thermal degradations were very weak (Tableau II-4-10).

Tableau II-4-10. Vitamin content of fresh and various dried apples.

Vitamin	Fresh apple	Hot air dried apple	Swell dried-DIC apple
Ascorbic acid (mg / 100 g dry basis)	290	17	64
Pro vitamin A (μg / 100 g dry basis)	50	0.94	7.9

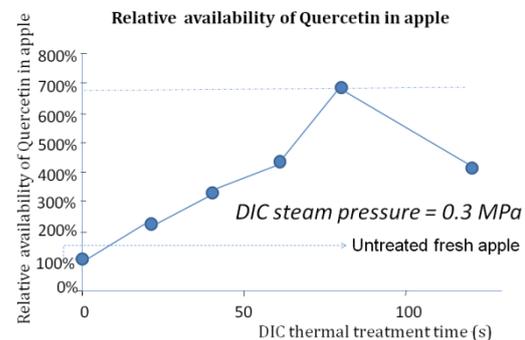


Figure II-4-22. Relative availability of quercetin in DIC treated apple (under steam pressure $P = 0.3 MPa$ and thermal treatment time $t = 20, 40, 60, 80$ and $120 s$) compared with untreated fresh apple [43].

Furthermore, earlier experimental results [43] showed that the quercetin, which is

the major apple flavonoids, increased thanks to DIC treatment and could even reach a maximum of 6.80 times more than the initial amount available before treatment with DIC steam pressure $t = 0.3$ MPa and thermal treatment time $t = 80$ s (Figure II-4-22).

II-4.5.j. CONCLUSION

The instant controlled pressure drop DIC can intervene in numerous cases of heat sensitive products as fruits and vegetables. In the case of onion and apple, the DIC treatment got involved treating pre-dried material; it could expand the compact structure thus remedying the shrinkage occurred during the first stage of hot air drying. Time of the second stage of hot air drying (after DIC treatment) can

then be greatly reduced reaching 1 hour as against 6 h in the case of untreated apple dices. In the case of onion, the starting accessibility δW_s reaches up to $8.7 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g dry matter}$ as against $0.7 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g dry matter}$ for untreated sample, and the effective diffusivity $D_{eff} 7.56 \cdot 10^{-10}$ as against $0.46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for untreated sample. Without reaching the level of freeze-drying in terms of specific surface area and vitamin preservation, the DIC-swell drying seems to be a very good compromise for a low cost – high quality snacking and powder. Moreover, the DIC treatment seems to be very flexible showing thus great possibility to perfectly master quality of the end product.

References

- [1] Simpson, K.L. Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A. Proceeding of the Nutrition Society 1983, 42, 7-17.
- [2] Assunção, R.B.; Mercadante, A.Z. Carotenoids and ascorbic acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). Journal of Food Composition and Analysis 2003, 16 (6), 647-657.
- [3] Harrington, W. O. and Griffiths, F. P. Puffs potatoes. Food Industry 1950, 22, 1872.
- [4] Adam, M.; Suchy, J. Teplotni a tlakové poměry při expanzním susění. Promysl Potravin 1969, 20, 203-207.
- [5] Heiland, W.K.; Eskew, R.K. A new gun for explosive puffing of fruits and vegetables. US Agricultural Research Service 1965, 47-73.
- [6] Sullivan, J. F., Cording, J. R., Eskew, R. K., & Heiland, W. K. (1965). Superheated steam aids explosion puffing. Food Engineering, 37,116.
- [7] Turkot, V.A.; Eskew, R.K.; Sullivan, J.F.; Cording Jr., J.; Heiland, W.K. Explosion puffed dehydrated carrots III. Estimated cost of commercial production using shortened cycle. US Agricultural Research Service 1965, 1, 73-122.
- [8] Clark, J. P. Texturization process in the cereal foods industry. Food Technology 1986, 40, 91-93.
- [9] Craig, J. C.; Sullivan, J. F. Explosion puffing-a new food drying concept. In Proceedings of 3rd International Drying Symposium 1982, 281-287.
- [10] De La Burde, R. Z.; Aument, P. E.; Utsch, F. V. Novel tobacco product and improved for the expansion of tobacco. US Patent 1981, 4,258,729.
- [11] Delost-Lewis, K.; Lorenz, K.; Tribelhorn, R. Puffing quality of experimental varieties of proso millets (*Panicum miliaceum*). Cereal Chemistry 1992, 69 (4), 359-365.

- [12] Sullivan, J.F.; Craig, J.C. The development of explosion puffing. *Food Technology* 1984, 38 (2), 52-55.
- [13] Carr, RL Jr. Evaluating flow properties of solids, *Chemical Engineering* 1965, 18, 163-168.
- [14] Sullivan, J.F.; Craig, J.C.; Konstance, R.P.; Egoville, M.J.; Aceto, N.C. Continuous explosion puffing of apples. *Journal of Food Science* 1980, 45 (6), 1550-1555.
- [15] Saca, S.A.; Lozano, J.E. Exploding puffing of bananas. *International Journal of Food Science and Technology* 1992, 27 (4), 419-426.
- [16] Louka, N.; Juhel, F.; Allaf, K. Quality studies on various types of partially dried vegetables texturized by Controlled Sudden Decompression: General patterns for the variation of the expansion ratio. *Journal of Food Engineering* 2004, 65 (2), 245-253.
- [17] Allaf, K.; Vidal, P. (1988). Feasibility study of a new process of drying/swelling by instantaneous decompression toward vacuum of in pieces vegetables in view of a rapid re hydration. Gradient Activity Plotting University of Technology of Compiègne UTC N° CR/89/103, industrial SILVA-LAON partner.
- [18] Allaf K., Louka N., Parent F., Bouvier J.M., Forget M., Method for processing phytogetic materials to change their texture, apparatus therefor, and resulting materials; Patent WO6504466(A1), 1995.
- [19] Sahyoun, W. Maîtrise de l'aptitude de matériaux agro-alimentaires aux procédés de séchage. Etude de l'adéquation entre les états structuraux, biochimiques, physiques et comportementaux sur les processus de déshydratation. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, 1996.
- [20] Abdulla, G.; Belghit, A.; Allaf, K. Impact of the instant controlled pressure drop treatment (DIC) on hot-air drying of cork granules. *Drying Technology* 2009, 27 (11).
- [21] Al-Haddad, M.; Mounir, S.; Sobolik, V.; Allaf, K. Double intensification of operation of hot air drying of fruits and vegetables: impact of swell drying by DIC on the transfer phenomena. In *Proceedings of European Drying Conference, AFSIA 2007, Biarritz, France, May 24-25, 2007*.
- [22] Banooni, S., Hosseinalipour, S. M., Mujumdar, A. S., Taheran, E., Bahiraei, M., Taherkhani, P., "Baking of Flat Bread in an Impingement Oven: An Experimental Study of Heat Transfer and Quality Aspects", *Drying Technology*, 2008, 26(7), 910– 919.
- [23] Banooni Salem and Mujumdar Arun S.; Mathematical Modeling of Bread Baking in an Impingement Oven; pp 173- 189, in *Mathematical Modeling of Industrial Transport Processes* Edited By Peng Xu, Zhonghua Wu and Arun S. Mujumdar ; TPR Group, NUS, Singapore, 2009.
- [24] Allaf, K. Transfer phenomena and industrial applications. Teaching book published by the Lebanese University, Faculty of Science, 1982.
- [25] Du Peuty-Charbonnier, M.-A. Étude Des Transferts De Chaleur Et De Masse En Milieu Granulaire : Application Au Séchage Du Riz Paddy. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 1995.
- [26] Voegel-Turenne, C.; Benammar, S.; Allaf, K. Evolution of the mechanical, textural and rheological characteristics of the Granny Smith apple during drying. *Sciences des Aliments* 2001, 21(1), 27-34.

- [27] Mounir, S. Etude de nouveaux procédés de fabrication de poudres par insertion de la technologie de détentes instantanée contrôlée DIC, dans les processus d'atomisation, de séchage/ texturation et de pulvérisation contrôlée sous vide de produits laitiers. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France, 2007 .
- [28] Turnbull, D.; Cohen, M.H. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics* 1961, 34 (1), 120-125.
- [29] Zeleznak, K.J.; Hosney, R.C. The Glass Transition in Starch. *Cereal Chemistry* 1987, 64(2), 121-124.
- [30] Allaf, K. Analysis of instantaneity in thermodynamic processes; Fundamental laws. 1st Franco-Lebanese Symposium on technologies and studies on Process Engineering and Biochemistry. Lebanese, University, Beirut, July/August 2002.
- [31] Abdulla, G.; Belghit; A., Allaf, K. Impact of Instant Controlled Pressure Drop Treatment on Moisture Adsorption Isotherm of Cork Granules. *Drying Technology* 2009, 27 (2), 237-247.
- [32] Kemp, I.C.; Fyhr, B.C.; Laurent, S.; Roques, M.A.; Groenewold, C.E.; Tsotsas, E.; Sereno, A.A.; Bonazzi, C.B.; Bimbenet, J.-J.; Kind, M. Methods for processing experimental drying kinetics data. *Drying Technology* 2001, 19 (1), 15-34.
- [33] Kristiawana, M.; Sobolik, V.; Al-Haddad, M.; Allaf, K. Effect of pressure-440 drop rate on the isolation of cananga oil using instantaneous controlled pressure-drop process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2008, 47 (1), 66-75.
- [34] Haddad, J.; Juhel, F.; Louka, N.; Allaf, K. A Study of Dehydration of Fish Using Successive Pressure Drops (DDS) and Controlled Instantaneous Pressure Drop (DIC). *Drying Technology* 2004, 22 (3), 457-478.
- [35] Pakowski, Z.; Mujumdar, A.S. Basic process calculations and simulations in drying. In *Handbook of industrial drying*; Third Edition, Edited by CRC Taylor & Francis Group Press, ISBN1574446681, 9781574446685, 2006.
- [36] Mujumdar, A. S. *Handbook of industrial drying*, Third Edition, Edited by CRC Taylor & Francis Group Press, ISBN1574446681, 9781574446685, 2006
- [37] Babalis, S.J.; Belessiotis, V.G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *Journal of Food Engineering* 2004, 65 (3), 449-458..
- [38] Mounir, S.; Allaf, K. Study and modelling of dehydration and rehydration kinetics within porous medium. In *Proceedings of European Drying Conference, AFSIA 2009*, Lyon, France, May 14-15, 2009.
- [39] Ford, D.M.; Glandt, E.D. A molecular simulation approach to studying mass transfer across surface barriers: in Pinnavaia T.J.; Thorpe M. (editors) *Access in Nanoporous Materials*, editor Springer US; DOI 10.1007/b113475; Copyright 2002. ISBN 978-0-306-45218-5 (Print) 978-0-306-47066-0 (Online), 2002.
- [40] Al-Haddad, M.; Mounir, S.; Sobolik, V.; Allaf, K. Fruits & Vegetables Drying Combining Hot Air, DIC Technology and Microwaves. *International Journal of Food Engineering* 2008, 4 (6), Art. 9.

[41] Iguedjtal, T.; Louka, N.; Allaf, K. Sorption Isotherms of Granny Smith Apples Hot-Air Dried and Texturized by "Controlled Sudden Decompression to the Vacuum", International Journal of Food Engineering 2007, 3 (5), Article 7.

[42] Iguedjtal, T.; Louka, N.; Allaf, K. Sorption isotherms of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression . Journal of Food Engineering 2008, 85 (2), 180-190.

[43] Mounir, S; Alrifai, M; Le Yondre, P; Allaf K. A New Process for Improving availability of bioactive molecules by Instant Controlled Pressure-drop DIC: Argan oil and bioflavonoids of apple; In Proceedings of 4th Cosmetic Ingredients and Biotechnologies International symposium COSM'ING, Saint -Malo, France, june 27-29, 2007.

II-4.6. IMPROVING THE DRYING OF ONION USING THE INSTANT CONTROLLED PRESSURE DROP TECHNOLOGY

NSREN ALBITAR^{1,2}, SABAH MOUNIR^{1,3}, COLETTE BESOMBES¹, KARIM ALLAF¹

II-4.6.a. ABSTRACT

In the present paper, a new manner to use the instant controlled pressure drop "DIC" was adopted in the drying of Onion. Instead of using it as texturing treatment inserted in the second stage of hot air swell-drying operation when water content is less than 30% db, here the DIC was performed as a blanching - steaming pretreatment of fresh cut onion, with a steam pressure of 0.2 – 0.5 MPa, for 5 – 15 s, and an instant pressure drop (with a rate $> 5 \text{ MPa s}^{-1}$) towards vacuum 5000 Pa. Afterward, drying was carried out with 40 °C and 1 m s^{-1} hot air. Although this DIC-treatment aimed to avoid notable expansion, it could intensify mass transfer, reducing the total drying time by about 35%, with the effective diffusivity and the initial starting accessibility increasing. Consequently sensorial and nutritional attributes could be preserved with a perfect decontamination of the end product.

Keywords: Decontamination, Drying, Modeling, effective diffusivity, initial starting accessibility, sensorial evaluation.

II-4.6.b. NOMENCLATURE

c_{pd} and c_{pw}	specific heats of dry matter and water, respectively ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$),
D_{eff}	effective diffusivity of water within the solid medium ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$),
d_p	mid- width of onion samples (mm),
F	microbiological total flora content (u/g),
GSC	Global Sensorial Content preservation ratio compared to untreated product (%),
H_v	vaporization enthalpy of water (J),
k	slope of $y = \text{Ln}(\text{MR})$ as a function of time (s^{-1}),
log F	effect of logarithmic microbiological decontamination,
m_d	dry matter (kg),
m_v	amount of condensed/autovaporized water (kg),
P	saturated steam pressure of DIC treatment (MPa),
t	thermal treatment time of DIC cycle (s),

T	temperature ($^{\circ}\text{C}$),
$t_{d15\%}$	drying time to reach moisture content of 15% dry basis (min),
T_i and T_f	initial and final product temperatures, before and after the pressure drops, respectively ($^{\circ}\text{C}$),
\vec{v}_m	absolute velocity of solid medium (m s^{-1}),
\vec{v}_w	absolute velocity of water flow within the porous medium (m s^{-1}),
W	moisture content (g $\text{H}_2\text{O}/100$ g dry matter),
W_0	value of moisture content calculated from diffusion model extrapolated to $t=0$ (g $\text{H}_2\text{O}/100$ g dry matter),
W_i	initial moisture content (g $\text{H}_2\text{O}/100$ g dry matter),
δW_s	starting accessibility: $\delta W_s = W_i - W_0$ (g $\text{H}_2\text{O}/100$ g dry matter),
$\delta W_s \%$	Starting accessibility ratio: $\delta W_s = \frac{W_i - W_0}{W_i}$ (%),
ΔW	amount (g $\text{H}_2\text{O}/100$ g dry matter) of condensed (respectively autovaporized) water during the DIC treatment (Figure 4),
ρ	apparent density (kg m^{-3}),
ρ_m	apparent density of dry matter (kg m^{-3}),
ρ_w	apparent density of water in the material (kg m^{-3}).

II-4.6.c. INTRODUCTION

The technology of Détente Instantanée Contrôlée DIC (French for instant controlled pressure drop) was defined in 1988 [1] as a treatment of high temperature (up to 180°C) - short time (usually less than 60 s) followed by an instant pressure drop towards a vacuum (with a pressure-drop rate $> 0.5 \text{ MPa s}^{-1}$ and a pressure of approximately 5 kPa). It allows the water to abruptly autovaporize causing controlled expansion of the product. Swell-drying of fruits and vegetables has been defined as a combination of DIC with hot air drying; various research and industrial works recommended a first stage of partially drying letting the product reach water content of 20 – 30 g $\text{H}_2\text{O}/100$ g dry matter before submitting it to the DIC treatment, followed by a final hot air drying stage for usually 1 or 2 h. However, such treatment is adapted to obtain highly or lightly expanded end products as snacks. Indeed,

DIC treatments have to be applied at low moisture content products in order to act as close as possible to the glass transition zone [2], which allows the expansion rate to be maintained. Such snack-type products are easily to be crushed leading to expanded granule powders with quality attributes higher than traditionally dried or spray dried powders [3].

The open cell structure normally intensifies the limiting mass transfer phenomenon, reduces energy consumption, defines friendly environment processes, etc. Therefore, DIC treatment has been applied as texturing operation, to a large part of fruits, vegetables, seaweeds... [1,4]. “DIC - swell drying” process have been good answers to economical constraints leading to low cost operations. Whatever the raw material, DIC treatments normally improve the product multidimensional qualities in terms of safety, hygienic (perfect decontamination), sensorial,

convenience, and nutritional attributes. Thus, the usual swell-drying operation implying three stages (a partial hot air drying, a DIC treatment and a final hot air drying stage) seems to be greatly relevant [5].

Dried onion sector is a very important economical activity because it concerns more than 50% of international dried vegetable market [6,7]. It is worthwhile to mention the greatly positive effects of onion flavonoids such as antioxidant activity and cancer prevention for organisms and food matrixes [8]. Nowadays, some industries are expressing their needs to strictly respect the international standards of health, and to mainly preserve after rehydration, texture as similar as possible to the classic hot air dried onion. Thus, the expansion rate of swell-dried onion may normally be too high for some uses, as well as the porosity and the specific surface area; the texture of such a product after rehydration would not be adequate with these specific needs of some industrials and consumers.

In this paper, a new version of the DIC operation has been defined with the main goal to get a relevant decontamination impact, with preservation even enhancing of the global sensorial content and nutritional contents and, in the same time, with a good non expanded texture of end dried onion. The multi-dimensional optimized DIC has also to improve the hot air drying kinetics and the shelf life; this concept of DIC-hot air would then be a very important way to remedy the malnutrition.

II-4.6.d. MATERIALS AND METHODS

Various treatments were performed on fresh onion according to a specific experimental design (paragraph 3.4). Multidimensional assessment of

characteristics was carried out on different dried samples.

II-4.6.d.i. Raw material

The raw material used was fresh Syrian white onion supplied by the Salamiyah Company for Drying; this variety is characterized by a high and particular flavor contents. The moisture content was measured using the desiccation method in a Mettler Toledo LP-16 Infrared Dryer / Moisture Analyzer with a Mettler Toledo PE360 Balance (Bishop International Akron, OH – USA). These measurements of water content, repeated for four samples, were applied on a 5 g of material. Calibration is realized by coupling the infra-red with classic measurements; onion samples were placed in a glass capsule and were dried in the oven at 105 °C for 24 h for a constant weight. The water content was determined at various stages:

on fresh raw onion just before the DIC treatment; the initial water content (W) of the fresh Salamiyah onion was $81.5 \pm 0.2\%$ wet basis wb or 450 ± 5 g H₂O/100 g dry matter.

on treated onion just after the DIC treatment, and after the final hot air drying.

The evaluation of sample moisture vs. time for determining drying kinetics evolution has been obtained by directly measuring the mass during the drying operation.

II-4.6.d.ii. Protocol of treatment

In the present study, the raw fresh onion was firstly cut into pieces with dimensions of 50 mm, 5 mm, 2 mm, and then pretreated (blanched) by DIC; thus, hot air only intervened as final treatment. The treatment design was achieved as illustrated in Figure II-4-23.

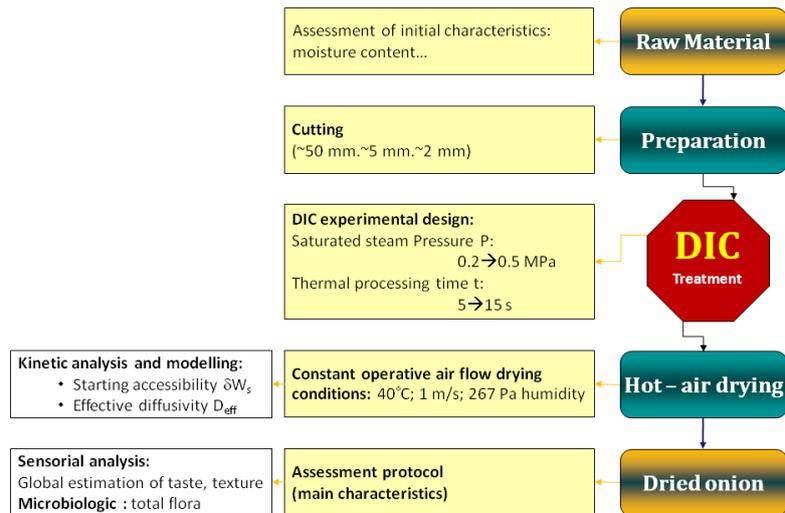


Figure II-4-23. Main stages of special DIC-drying of onion.

II-4.6.d.iii. Instant controlled pressure drop DIC equipment

DIC equipment was defined and presented in various papers [9,10]. The laboratory scale DIC reactor (

Figure II-4-24) used in the present study was a twelve liter processing vessel with heating jacket, a 1.4 cubic meter vacuum tank with cooling water jacket, a water ring vacuum pump, and steam flow valves; a pneumatic valve assures an “instant” connection between the vacuum tank and the processing vessel; it can be opened in less than 0.2 second.

II-4.6.d.iv. DIC treatment

DIC is based on the thermal effects induced by subjecting the raw fresh onion for short time (usually between 5 and 15 seconds) to high pressure saturated steam with about 0.2 to 0.5 MPa according to the product and the operation. This high temperature – short time stage is followed by an instant pressure drop towards vacuum at about 5 kPa (Figure II-4-25-e) inducing a mechanical effect. Such an abrupt pressure drop, whose rate $\Delta P/\Delta t$ is higher than 0.5 MPa s^{-1} , provokes

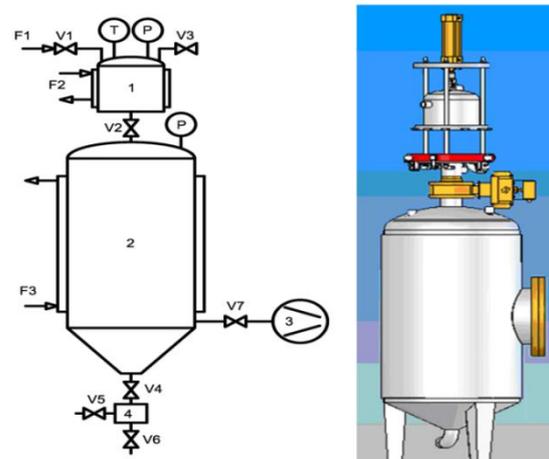


Figure II-4-24. Schematic diagram of the instant controlled pressure drop DIC apparatus: 1) autoclave with heating jacket; (V2) rapid valve; 2) vacuum tank with cooling water jacket; 3) vacuum pump; 4) extract container; F1 & F2 steam flow; F3 cooling water flow.

simultaneously autovaporization of a part of water in the product, and instantaneous cooling of the products which stops thermal degradation. Depending on the severity of the treatment, structure may be slightly or greatly modified. Depending on DIC treatment conditions, cell walls can be preserved or broken.

In our case, cut fresh onion was first placed in the DIC processing vessel. After closing the pneumatic valve, a primary vacuum stage (about 5 kPa) was

established removing the air from the vessel, followed by injecting high pressure saturated steam, which acted as heating fluid; the initial vacuum stage assured close contact between the surface of the sample and the saturated steam. This allowed the product to reach the same temperature of the steam, and maintained it during the thermal treatment time, which ended by an abrupt pressure drop towards vacuum by opening the pneumatic valve. After finishing the treatment, sample was taken off from the treatment vessel and placed in a hot air oven for drying [11-13].

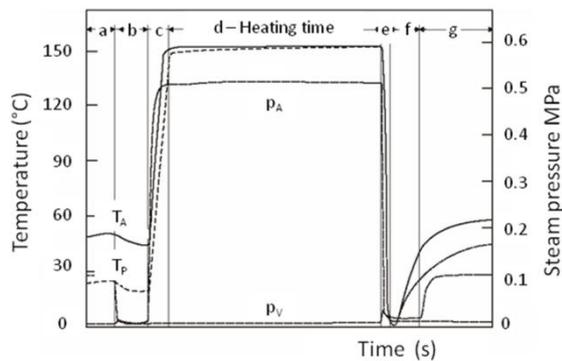


Figure II-4-25. Temperature and pressure history of a DIC processing cycle. P_A is the steam pressure in autoclave, P_V pressure in vacuum tank, T_A temperature in autoclave, T_P temperature of product: (a) sample at atmospheric pressure; (b) initial vacuum; (c) saturated steam injection to reach the selected pressure; (d) constant temperature corresponding to saturated steam pressure; (e) abrupt pressure drop towards vacuum; (f) vacuum; (g) releasing to the atmospheric pressure.

The heating by saturated steam is linked to the amount of water condensed on the surface of the sample, initially at ambient temperature; thermal treatment time should allow such condensed water to deeply diffuse within the product. By instantaneously dropping the pressure, an “abrupt” autovaporization intervened implying texturing and cooling of the sample.

The amount of condensed (respectively autovaporized) water is linked to the initial and final temperatures T_i and T_f as

well as the quantities of dry matter m_d and the initial moisture content W :

$$\Delta W = \frac{m_v}{m_d} = \frac{(c_{pd} + Wc_{pw})(T_f - T_i)}{H_v} \quad (\text{Eq.1})$$

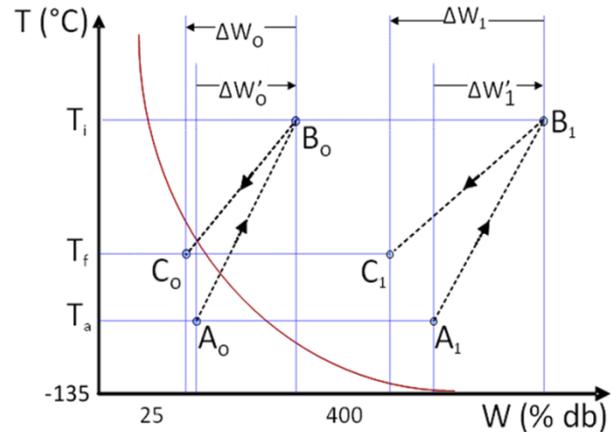


Figure II-4-26. Scheme of the position of DIC treatment regarding the glass transition $(T, W)_g$ curve; the evolution $A_0 \rightarrow B_0 \rightarrow C_0$ represents “classic DIC” treatment generally performed with initial moisture content about $W=20-30\%$ db (dry basis), which allows to preserve the final texture of the expanded product because the product at final stage C_0 is in the rigid state; the evolution $A_1 \rightarrow B_1 \rightarrow C_1$ reveals the special DIC treatment we carry out in the present study on cut fresh onion (initial moisture content $W_i=450\%$) and the product at the final stage C_1 stays in the soft state (After Mounir, 2007 [15]).

Evolution from the high temperature – high moisture content state towards the low temperature – low moisture state allowed, in the swell drying conditions, the product to cross the glass transition from soft zone to solidification/glassy zone (in Figure II-4-26), which permitted to preserve the new expanded structure [14,15]. In the present case, as the operation goal was to avoid the texturing, the treatment was carried out far from the glass transition zone and without crossing the glass transition. DIC treatment has concerned the fresh cut onion, with initial moisture content W_1 (about 450 g $H_2O/100$ g dry matter) superior to the W_0

(about 25 – 30 g H₂O/100 g dry matter) normally used for DIC expanding biological materials.

$$|\Delta W_1| \gg |\Delta W_0| \quad (\text{Eq.2})$$

Although this observation, DIC treated fresh cut onion remained in the soft zone; it was not then suffering from any expansion ($A_1 \rightarrow B_1 \rightarrow C_1$ in Figure II-4-26).

II-4.6.d.v. Drying kinetics

Drying was performed just after the DIC treatment. The operation was studied using 40 °C, 1 m s⁻¹ and 267 Pa partially pressure humidity air drying, in order to compare the behavior of fresh (untreated) onion, with about 450±5 g H₂O/100 g dry matter as moisture content and the different samples of DIC onion (Figure II-4-27).

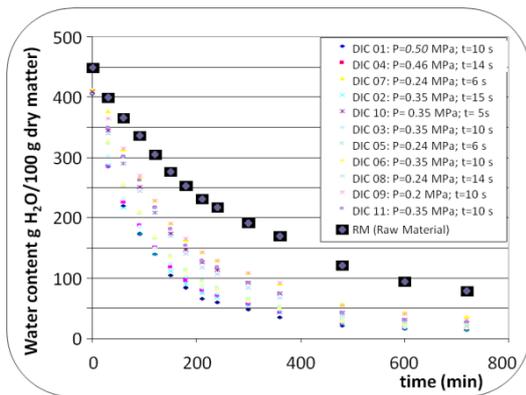


Figure II-4-27. The kinetics of drying by hot air achieved on various DIC pretreated onion samples (See Table 1 for identification of trial operative conditions) and Raw material (RM).

The main objective was to reach a final moisture content of 5±0.5 g H₂O/100 g dry matter, which is generally adequate for storage conditions (water activity A_w about 0.2).

In terms of dehydration kinetics, the model of Mounir and Allaf [16] has been adopted. It couples a similar Fick's diffusion model by assuming the gradient of concentration as the driving process, with an initial superficial drying achieved during the starting part of the operation.

Mounir and Allaf [16] assumed that the external transfers of heat and mass were not the limit phenomena of the operation kinetics thanks to adequate air flow temperature, velocity and humidity content; only internal transfers were then considered as controlling and limiting the whole operation [12]. As usually internal mass transfer in vegetables is much slower than conduction heat transfer within the product, the drying kinetics was claimed as controlled by mass "water" transfer within the onion structure. The drying kinetics was thus described by a Fick-type's law presented with the formulation of Allaf [17]:

$$\frac{\rho_w}{\rho_m} (\vec{v}_w - \vec{v}_m) = -D_{eff} \vec{\nabla} \left(\frac{\rho_w}{\rho_m} \right) \quad (\text{Eq.3})$$

One of the main specificities of onion is its anisotropic structure in terms of water flow unidirectional within the material; by assuming a constant temperature and homogeneous structure, different 1-D mathematical solutions could be proposed, depending on the boundary conditions [18,19]; limited to the first term approximation, a straight-line equation was obtained through the logarithmic transformation:

$$\begin{aligned} LN(Y) &= LN \left(\frac{W_\infty - W_0}{W_\infty - W} \right) \\ &= kt + constant \end{aligned} \quad (\text{Eq.4})$$

In the onion piece assumed to be an infinite plate with d_p as mid-width, the effective diffusivity was:

$$D_{eff} = \frac{4d_p^2}{\pi^2} k \quad (\text{Eq.5})$$

The experimental data used in Eq.4 excluded the ones concerning the points close to t=0; the extrapolation of the model thus obtained led to evaluate W_0 as, generally, distinct from the initial

humidity content W_i . The difference at the starting point between W_i and W_o decoded the superficial water quickly removed from the surface, independently from diffusion process. The starting accessibility δW_s and the Starting accessibility ratio $\delta W_s\%$ were then defined as, respectively:

$$\delta W_s = W_i - W_o \quad (\text{Eq.6})$$

and

$$\delta W_s\% = \frac{W_i - W_o}{W_i} \quad (\text{Eq.7})$$

We retained $t_{d15\%}$ as the drying time needed to get 15 g H₂O/100 g dry matter, the “Starting accessibility ratio” $\delta W_s\%$, and the effective diffusivity, D_{eff} as the response parameters.

II-4.6.e. PROTOCOL OF ANALYSIS

Process performance was defined mainly through the drying kinetic parameters. The main end product attributes and functional behavior were also quantified in terms of the decontamination rate and the GSC (Global Sensorial Content).

GSC is defined as the preservation ratio (expressed in %) of the “global appreciation of flavor and texture content of dried material” compared with untreated product. Although instrumental methods are well-known [20,21], a shadow work carried out with the industrial partner, allowed defining,

identifying and quantifying this parameter by an internal test panel using a scale from 0% (very bad) to 100% (Perfectly similar to untreated product); the standard deviation was considered as the precision of such measurements.

Analysis of decontamination effect was reflected from the total count analyses carried out in the “Laboratoire d'Analyses Sèvres Atlantique LASAT, 79220 CHAMPDENIERS (France)” for only finished dried onion, with and without DIC treatment. The analysis was repeated 4 times and the mean value was retained with the standard deviation as the precision of these measurements.

II-4.6.f. STATISTICAL AND EXPERIMENTAL DESIGN

Some preliminary experiments carried out during the first stage of our work allowed us to identify the various operative parameters of the DIC process used as a pre-treatment of hot air drying of cut fresh onion; we also estimated their variation range to be studied in this drying process.

In order to study the impacts of such operations and optimize the DIC operative parameters versus the multidimensional response variables, the Response Surface Methodology RSM of two parameter – five level central composite rotatable experimental design was adopted; thus, 11 experiments with triplication the central point were implemented.

Tableau II-4-11. The experiment points with steam pressure P and thermal treatment time t expressed in coded values.

Trial number.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Saturated steam pressure:											
Coded values	$+\alpha$	0	0	+1	+1	0	-1	-1	$-\alpha$	0	0
Real values (MPa)	0.50	0.35	0.35	0.46	0.46	0.35	0.24	0.24	0.20	0.35	0.35
High temperature processing time:											
Coded values	0	$+\alpha$	0	+1	-1	0	-1	+1	0	$-\alpha$	0
Real values (s)	10	15	10	14	6	10	6	14	10	5	10

$$\alpha \text{ (axial distance)} = \sqrt[4]{2^N}, N \text{ is the number of independent variables. In the present case: } N=2 \text{ and } \alpha = 1.4142$$

The experiments were randomly run in order to minimize the effects of unexpected variability in the observed responses due to extraneous factors. Table 1 lists the trials defined from various values of independent variables, which were the absolute steam pressure P (expressed in MPa), and the processing time t (in seconds).

The response values were treated as variable parameters by using the analysis design procedure of Statgraphics plus for Windows (1994-4.1 version). Analyses of variance (ANOVA) were performed to determine significant differences between independent variables ($P \leq 0.05$). Pareto chart is essentially a special form of a vertical bar chart that puts items in order (from the highest to the lowest) relative to our measurable response parameters. It is based on the Pareto principle, which states that when several factors affect a situation, a few factors will account for most of the impact. The Pareto principle describes a phenomenon in which 95% of variation observed in experiment processes can be explained by a mere 5% of the causes of that variation. P value $\leq 5\%$ for any factor in analysis of variance (ANOVA) indicates significant effect of the corresponding factors on the considered

response. The length of each bar in the graph indicates the effect of these factors and the level of their effects on responses. Placing the items in decreasing order of frequency makes it easy to discern those experiment parameters that are of greatest importance or those causes no or too small effects. Thus, usually, Pareto chart helps researcher to focus his effort where he can have good potential impact.

The statistical treatment of results were carried out and Pareto, general trends, response surface, empirical model coefficients, R^2 and optimal treatment conditions were determined using software for Windows. Dependent variables were various performance parameters of the process as well as the quality parameters of final product attributes: the kinetic's (expressed through the drying time $t_{d15\%}$, the starting accessibility in terms of moisture content δW_s , the effective diffusivity D_{eff}), the decontamination effect (expressed by $\log F$ of total count of flora), and sensorial evaluation (% of preservation of the natural taste).

A second-order polynomial model was used to express the responses as functions of independent variables:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq.8})$$

where Y is the response, β_0 , β_i , β_{ii} , and β_{ij} are the regression coefficients, x_i are the independent variables, ε is random error, i and j are the indices of the factors.

Response surface methodology was used to optimize these operative parameters. This methodology is commonly used for the experimental design.

II-4.6.g. RESULTS AND DISCUSSIONS

II-4.6.g.i. Operation performance

a. Drying kinetics

Twelve trials were carried out with different value of DIC parameters (see table 2). The dry basis moisture content just after the DIC treatment was $W_i = 415 \pm 5$ g $H_2O/100$ g dry matter and the final moisture content after $40^\circ C - 1 m s^{-1}$ hot air drying was $W_\infty = 5$ g $H_2O/100$ g dry matter

Tableau II-4-12. Values of the process performance parameters through the drying kinetic parameters such as the effective diffusivity D_{eff} ($m^2 s^{-1}$), and the starting accessibility ratio $\delta W_s \% = \frac{W_i - W_0}{W_i}$; and the product attributes such as microbiological decontamination rate $\log F$ and the 'preservation of the global sensorial content GSC%.

Trial no.	D_{eff} ($10^{-10} m^2 s^{-1}$)	$\frac{D_{eff}}{D_{effRM}}$ %	δW_s (%)	R^2	$\log F$	GSC%
1	2.17	211%	43%	96.44%	2.7	39%
2	1.97	192%	41%	98.09%	3.9	32%
3	2.07	202%	37%	98.30%	2.7	39%
4	2.29	223%	40%	97.81%	2.9	25%
5	1.61	157%	35%	97.01%	2.2	61%
6	2.09	204%	33%	97.21%	3.0	61%
7	1.40	137%	20%	98.04%	1.8	75%
8	1.09	107%	22%	98.92%	2.3	68%
9	1.49	145%	19%	98.50%	1.7	96%
10	1.65	161%	22%	98.82%	2.4	89%
11	1.55	151%	19%	98.94%	2.2	66%
RM	1.02	100%	13%	98.86%	0	100%

The impact of DIC treatment on drying kinetics was observed through three parameters: 1/ the drying time needed to reach, from the initial moisture content, a 15 g H₂O/100 g dry matter, 2/ the Starting accessibility ratio δW_s %, and 3/ the effective diffusivity D_{eff} of water within the matrix.

The DIC treatment significantly and systematically reduced the drying time; it was possible to get $t_{d15\%} = 700$ min for the trial no. 1 as against $t_{d15\%} = 3200$ min for raw material which is 87% reduction of required drying time.

The effective diffusivity values were determined using the method of slopes [22,23] as a part of the model defined by Mounir and Allaf [16]. D_{eff} was calculated from the values of k (Eq.5) by plotting experimental drying data in terms of $LN(Y) = LN\left(\frac{W_\infty - W_0}{W_\infty - W}\right)$ versus drying time, excluding the experimental values close to the initial time (t=0).

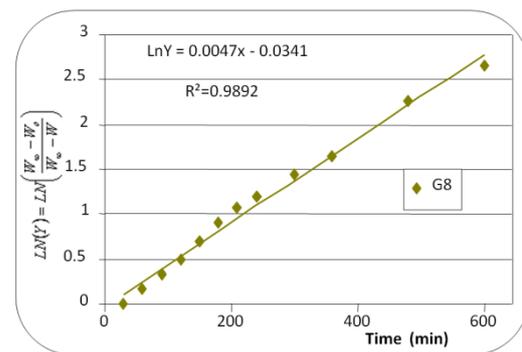


Figure II-4-28. The kinetics of hot air drying expressed as $LN(Y) = LN\left(\frac{W_\infty - W_0}{W_\infty - W}\right)$ versus time.

The results of the effective diffusivity together with the regression coefficient of estimation (R^2) for untreated and DIC-treated onion pieces are shown in Table 2. The effective moisture diffusivities during the drying of DIC treated onion pieces ranged up to $2,09 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ against $1,02 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ for drying of untreated samples with $40^\circ C / 1 m s^{-1}$ hot air.

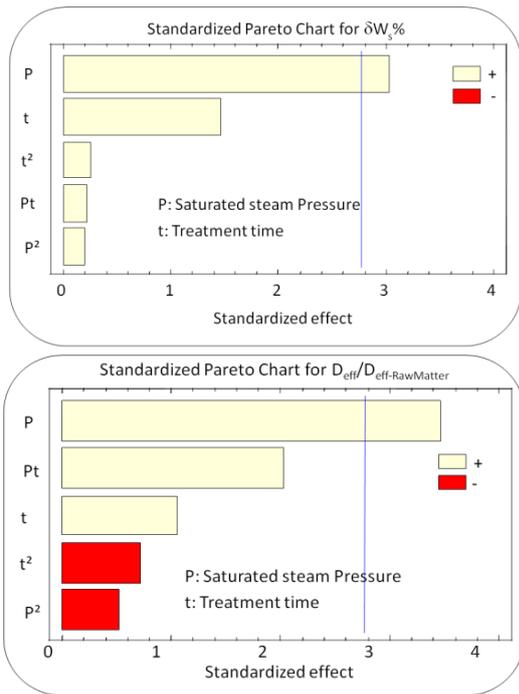


Figure II-4-29. Pareto charts of $\delta W_5\%$ (Starting accessibility ratio), and the relative effective diffusivity $\frac{D_{eff}}{D_{eff, RM}}$.

The DIC treatment improved systematically the effective diffusivity. Pareto chart (Figure II-4-29) shows that steam pressure was the major parameter of DIC treatment, mainly affecting both Starting accessibility ratio $\delta W_5\%$ and effective diffusivity D_{eff} ; thermal processing time effects seemed to be light even negligible in the range of 5 to 15 seconds. Conversely, the Starting accessibility ratio $\delta W_5\%$ varied linearly; it sharply increased from an initial value of 13% with raw material, up to 43% for the trial no. 1 with steam pressure $P=0.5$ MPa and thermal treatment time $t=10$ s.

$$\delta W_5\% = -1.81\% + 63.6\%P - 0.05\%t + 15.8\%P^2 + 3\%Pt + 0.02\%t^2 \quad (\text{Eq.9})$$

and

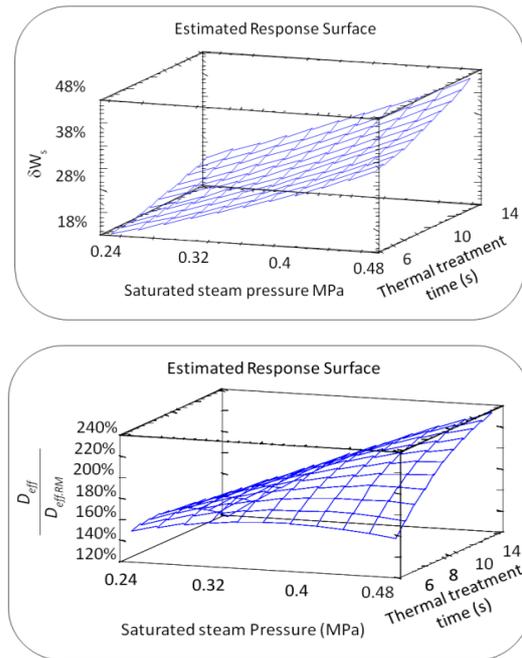


Figure II-4-30. The impact of instant controlled pressure drop (DIC) as pretreatment in terms of performance of hot air drying process: starting accessibility ratio $\delta W_5\%$ and relative effective diffusivity $\frac{D_{eff}}{D_{eff, RM}}$.

The 'Starting accessibility ratio' $\delta W_5\%$ and the 'effective diffusivity' D_{eff} are shown in Figure II-4-30 through the response surface presentations. It is worth noting that both parameters established the aptitude of DIC inserted as a pretreatment stage to higher performance of the hot air drying.

Then it was possible to establish prediction models of the Starting accessibility ratio $\delta W_5\%$ and the effective diffusivity D_{eff} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) versus the DIC processing parameters, which were the saturated steam pressure P and the thermal treatment time t . The R^2 values ($R^2=74\%$ and 81.5% , respectively) directly proved that the DIC treatment was perfectly adapted as a pretreatment of onion before hot-air drying:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{eff, RM}}} = 0.741 + 2.8858P + 0.0065t - 8.112P^2 + 0.545Pt - 0.0086t^2 \quad (\text{Eq.10})$$

b. Impact of DIC in terms of final products quality

The 2 parameter – 5 level experimental design was used for establishing the impact of DIC in terms of final products quality; the main response parameters were logF as the logarithm rate of microbiological decontamination and the percentage of the ‘taste’ through an adequate sensorial evaluation used to estimate the capacity (%) of the final product to preserve the “natural taste content”.

These quality parameters greatly depended on operative parameters with a logarithm rate of microbiological content logF ranged between 1.7 and 3.9, and the estimation of the preservation of the global sensorial content GSC reaching 96%. The regression models of the decontamination effect and the estimation of the appreciation of global flavor and texture content were respectively:

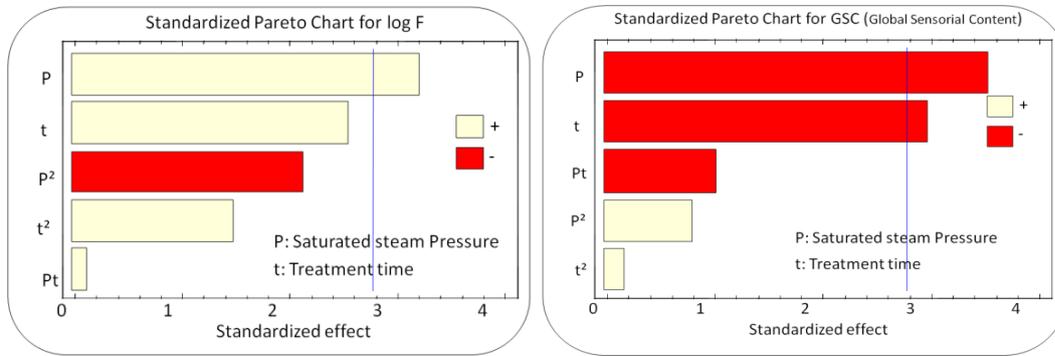


Figure II-4-31. The Pareto charts log F (the rate of logarithmic microbiological contamination), and the preservation rate of GSC (the global sensorial content), respectively.

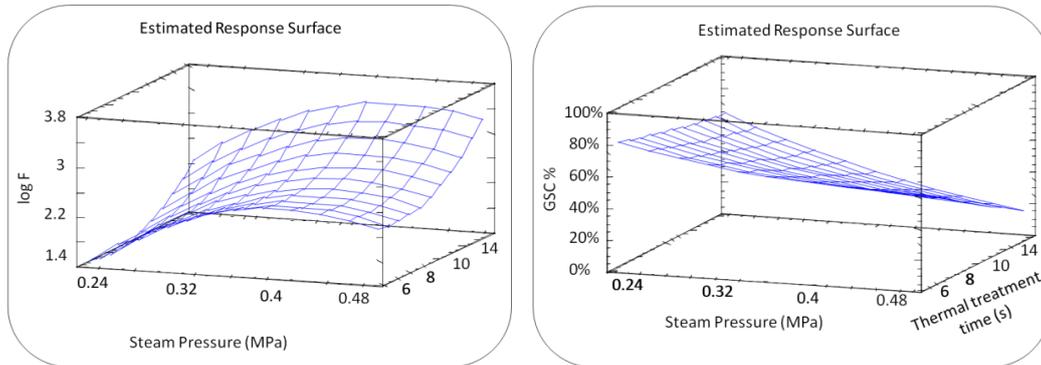


Figure II-4-32. The response surfaces of log F (the rate of logarithmic microbiological contamination), and the preservation rate of GSC (the global sensorial content), respectively, respectively.

$$\log F = -2.249 + 30.12P - 0.3694t - 37.76P^2 + 0.067Pt + 0.023t^2 \quad (\text{Eq.11})$$

with $R^2 = 86.4\%$, and

$$\text{GSC \%} = 1.5588 - 3.082315P - 7.6E - 05t + 4.454287P^2 - 0.16259Pt + 0.00085t^2 \quad (\text{Eq.12})$$

With $R^2 = 84.5\%$.

II-4.6.h. CONCLUSION

The present work has been a combination of a 40 °C, 1 m s⁻¹, and 267 Pa partially pressure humidity hot-air drying with the instant controlled pressure drop DIC used as a blanching pretreatment. It was applied directly on the cut raw material without a first stage of drying; thus the operation has been more convenient than the usual swell-drying. The DIC treatment has implied various advantages in terms of operation performance and product attributes. Indeed it could dramatically reduce the drying time to reach a final moisture content of 15 g H₂O/100 g dry matter in $t_{d15\%} = 700$ min as against $t_{d15\%} = 3200$ min with an effective moisture diffusivities D_{eff} ranged up to $2.09 \cdot 10^{-10}$ m² s⁻¹ as against $1.02 \cdot 10^{-10}$ m² s⁻¹ and an initial Starting accessibility ratio $\delta W_s\%$ up to 43% as against 13% for the trial no. 1 and the raw material, respectively.

Steam pressure has been remarked as the major DIC operative parameter, mainly affecting both Starting accessibility ratio $\delta W_s\%$ and effective diffusivity D_{eff} , while thermal processing time ranged between 5 and 15 seconds had light even negligible effects.

Regarding the main attributes of final product quality, the DIC treatment allowed enhancing hygienic, sensorial, and

functional quality of end products, with a good preservation of the global appreciation of the sensorial content. Natural contamination associated with the various stages of harvesting, cutting and handling has been eliminated thanks to the thermal and micromechanical effects of DIC as respectively High Temperature Short Time treatment "HTST", and instant pressure drop. The logarithm rate of microbiological decontamination logF ranged between 1.7 and 3.9 depending on operative parameters. The estimation of the preservation of the global sensorial content GSC could reach a value of 96%. Various Pareto charts, response surfaces and regression models established DIC as a well controlled process which could be rigorously optimized depending on the user needs.

II-4.6.i. ACKNOWLEDGEMENTS

Salamiyah Drying Company (Syria) was extremely helpful in supplying raw material and contributing to research work. They carried out microbiological measurements of traditional industrial hot air drying and supplied the sensorial measurements as well as a complete energy consumption data. Regional, French and European Union authorities have financially supported this work through the programme CPER.

References

- [1] Allaf, K.; Vidal, P. (1988). Feasibility study of a new process of drying/swelling by instantaneous decompression toward vacuum of in pieces vegetables in view of a rapid re hydration. Gradient Activity Plotting University of Technology of Compiègne UTC N°CR/89/103, industrial SILVA-LAON partner.
- [2] Mounir, S.; Allaf, K. Three-Stage Spray Drying: New Process Involving Instant Controlled Pressure Drop. *Drying Technology* 2008, 26 (4), 452-463.
- [3] Mounir, S.; Besombes, C.; Allaf, K. Study, manufacturing and characterization of expanded granule powder of apple. In *Proceedings of European Drying Conference, AFSIA 2009*, Lyon, France, May 14-15, 2009.

- [4] Louka, N.; Juhel, F.; Allaf, K. Quality studies on various types of partially dried vegetables texturized by Controlled Sudden Decompression: General patterns for the variation of the expansion ratio. *Journal of Food Engineering* 2004, 65 (2), 245-253.
- [5] Voegel-Turenne, C.; Benammar, S.; Allaf, K. Evolution of the mechanical, textural and rheological characteristics of the Granny Smith apple during drying. *Sciences des Aliments* 2001, 21(1), 27-34.
- [6] Research and Market, 2009. The 2009 World Market Forecasts for Imported Dried Onions. <http://www.researchandmarkets.com/reports/914146/>
- [7] Fuller, S.W.; Gutierrez, N.; Capps, O.Jr. International dry onion trade: Factors affecting import demands for US dry onions. Department of Agricultural Economics. Texas A&M University, *Agribusiness* 2006, 8 (5), 445-455.
- [8] Assuncao, R.B.; Mercadante, A.Z. Carotenoids and ascorbic acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). *Journal of Food Composition and Analysis* 2003, 16 (6), 647-657.
- [9] Abdulla, G.; Belghit, A.; Allaf, K. Impact of the instant controlled pressure drop treatment (DIC) on hot-air drying of cork granules. *Drying Technology* 2009, 27 (11).
- [10] Abdulla, G.; Belghit, A.; Allaf, K. Impact of Instant Controlled Pressure Drop Treatment on Moisture Adsorption Isotherm of Cork Granules. *Drying Technology* 2009, 27 (2), 237-247.
- [11] Al-Haddad, M.; Mounir, S.; Sobolik, V.; Allaf, K. Double intensification of operation of hot air drying of fruits and vegetables: impact of swell drying by DIC on the transfer phenomena. In *Proceedings of European Drying Conference, AFSIA 2007, Biarritz, France, May 24-25, 2007*.
- [12] Al-Haddad, M.; Mounir, S.; Sobolik, V.; Allaf, K. Fruits & Vegetables Drying Combining Hot Air, DIC Technology and Microwaves. *International Journal of Food Engineering* 2008, 4 (6), Art. 9.
- [13] Kristiawana, M.; Sobolik, V.; Al-Haddad, M.; Allaf K. Effect of pressure-drop rate on the isolation of cananga oil using instantaneous controlled pressure-drop process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2008, 47 (1), 66-75.
- [14] Zeleznak, K.J.; Hosney, R.C. The Glass Transition in Starch. *Cereal Chemistry* 1987, 64(2), 121-124.
- [15] Mounir, S. Etude de nouveaux procedes de fabrication de poudres par insertion de la technologie de detentes instantanee controlee DIC, dans les processus d'atomisation, de sechage/ texturation et de pulverisation controlee sous vide de produits laitiers. These de doctorat, Universite de La Rochelle, France, 2007.
- [16] Mounir, S.; Allaf, K. Study and modelling of dehydration and rehydration kinetics within porous medium. In *Proceedings of European Drying Conference, AFSIA 2009, Lyon, France, May 14-15, 2009*.
- [17] Allaf, K. Transfer phenomena and industrial applications; Teaching book published by the Lebanese University, Faculty of Science, 1982.

- [18] Pakowski, Z.; Mujumdar, A.S. Basic process calculations and simulations in drying. In Handbook of industrial drying; Third Edition, Edited by CRC Taylor & Francis Group Press, ISBN1574446681, 9781574446685, 2006.
- [19] Crank, J. The Mathematics of Diffusion. Publisher: Clarendon Press; 2nd edition, ISBN-10: 0198533446, ISBN-13: 978-0198533443, 1975.
- [20] Habba, A.; Allaf, K. Instrumental measurement of the cooked rice texture, comparative study between the viscoelastograph & the texturometer. In Proceedings of 1st European Congress on Chemical Engineering, Florence, Italy, 1997.
- [21] Habba, A.; Allaf, K. Relation entre la mesure sensorielle et instrumentale de la texture du riz cuit. In Proceedings of 32eme Colloque Annuel du Groupe Francais de Rheologie, Nantes, France, October 28, 1997, Les Cahiers de rheologie 1997, 15 (4), 514-523.
- [22] Babalis, S.J.; Belessiotis, V.G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. Journal of Food Engineering 2004, 65 (3), 449-458.
- [23] Doymaz, I. Influence of pretreatment solution on the drying of sour cherry. Journal of Food Engineering 2007, 78 (2), 591-596.

PARTIE III.
CARACTERISATION

CHAPITRE III-1.

ANALYSES BIBLIOGRAPHIQUES : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES, STRUCTURELLES, BIOCHIMIQUES ET FONCTIONNELLES

III-1.1. INTRODUCTION

Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'utilisation de la DIC à la fin de la première étape du séchage conventionnel, implique une modification maîtrisée de la structure (normalement compact) et une amélioration de la cinétique du séchage final. Ce traitement permet d'avoir une augmentation de la surface spécifique et, par conséquent, une amélioration de la cinétique de réhydratation. La disponibilité de quelques molécules (actives) risque d'être plus importante. La dégradation thermique est absente ou très faible, systématiquement inférieure à celle issue du séchage classique ; s'en suivent de meilleures qualités du produit. Un tel traitement, baptisé « swell-drying », bien optimisé, permet d'aboutir à des produits séchés de haute qualité contrôlée ; il comporte trois étapes : pré-séchage, expansion par DIC, séchage final. Cette opération a pu être définie comme une très bonne solution aux nombreux problèmes liés aux difficultés de reprise d'humidité du produit (réhydratation), de rétrécissement, de la durée du séchage... et devra systématiquement mener à une diminution de la consommation énergétique, etc.

Le marc de canneberge est un sous-produit résiduel du procédé d'extraction du jus. Les principes actifs s'y trouvent avec une teneur très élevée justifiant ainsi amplement sa valorisation. Le marc de canneberge a, à la fin de l'opération de pressage, une couleur et une saveur similaires à celles de la canneberge naturelle avec une humidité variant de 100 à 400 $g H_2O / 100 g MS$. Sans aucun ingrédient artificiel ajouté, sa préservation est particulièrement difficile du fait de la grande réactivité enzymatique et du développement bactérien. Le séchage serait l'une des principales méthodes de préservation facilitant le stockage du marc de canneberge, son transport et son utilisation à condition de pouvoir préserver son contenu actif, principalement en tant qu'antioxydant.

En plus du marc comme déchets de l'industrie de pressage, se présente une importante quantité de pépins de canneberge dont la valeur nutritionnelle conduit l'industrie concernée à opter pour leur valorisation spécifique. En effet, leur comportement et leur utilisation sont complètement différents du reste du produit. Leur séparation est aisée du fait de leur préservation en tant que pépins de canneberge entiers à la suite du pressage.

L'une des principales utilisations du cassis concerne à présent la macération dans une boisson alcoolique (vin blanc, champagne...) ou alcoolisée. En vue de cette utilisation, le cassis est conservé à l'état congelé, ce qui implique des conditions opératoires difficiles et coûteuses à la fois. La préservation et le stockage du cassis sous une forme séchée, avec préservation, voire amélioration des propriétés fonctionnelles de macération serait une solution intéressante aux divers plans de convenance, de consommation énergétique...

Dans le cas des oignons, des exigences contradictoires des consommateurs en termes de structure, qualité organoleptique et préservation de molécules actives nous ont amenés à définir le traitement DIC à appliquer au produit pré-séché visant principalement son

expansion ou au produit frais. Les conditions opératoires du traitement par DIC dépendent précisément des ces divers vecteurs de qualité ; seuls le contenu microbiologique et la dimension hygiénique restent des points communs dans l'objectif du produit fini.

Dans le cadre de la présente étude, il a donc été important, dans le cas de chacun des matériaux concernés, d'accorder une importance particulière à la caractérisation des échantillons différemment traités par DIC. L'objectif de suivre l'évolution des divers vecteurs de la qualité en fonction des paramètres opératoires considérés. Chacun des produits considérés a subi des caractérisations diverses, technologiques (concernant la teneur en eau, et l'isotherme de sorption), texturales (taille des morceaux et des pépins de canneberge, analyses par microscopie électrique à balayage), physiques (masse volumique spécifique et taux d'expansion relatif), fonctionnelles (réhydratation) et finalement, les contenus microbiologique et nutritionnel (composés phénoliques).

Dans le tableau suivant, sont résumées toutes les caractérisations réalisées sur les diverses matières premières (avant leur traitement par DIC) et les divers produits finis (avec ou sans traitement par DIC) :

Le séchage en tant qu'opération d'élimination physique par évaporation de l'eau contenue dans ces aliments devrait pouvoir, en signe de qualité, préserver la totalité sinon une bonne part de ces divers composés et différentes molécules actives. La capacité de préservation d'un produit naturel (naturellement ayant un contenu initial très élevé en eau) doit être étroitement liée à une très faible activité de l'eau du produit.

Tableau III-1-1. Différentes caractérisations des produits

Famille	Caractéristique retenue
technologique	Teneur en eau
	Cinétique du séchage
	Isotherme de sorption
texturale	Taille
	Microstructure
physique	Masse volumique apparente
	Expansion relative
fonctionnelle	Réhydratation
	Contenu microbiologique
	Contenu nutritionnel

III-1.2. ISOTHERME DE SORPTION

La relation d'équilibre entre la teneur en eau et l'activité de l'eau, à une température donnée, est connue sous le nom d'isotherme de sorption (Figure III-1-1). L'isotherme peut être déterminée soit par désorption, soit par adsorption. La désorption consiste à mettre le produit humide dans une atmosphère sèche menant à une diminution de sa propre humidité relative. L'adsorption consiste à mettre un produit préalablement sec en contact avec une atmosphère humide. On obtient ainsi, généralement, à partir du même produit, deux courbes distinctes (phénomène d'hystérésis).

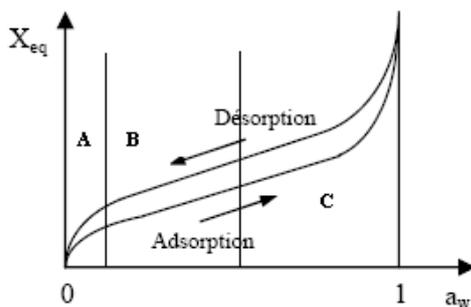


Figure III-1-1. Isothermes d'adsorption et de désorption.

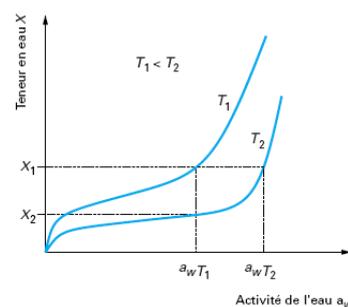


Figure III-1-2. Effet de la température sur les isothermes de sorption de l'eau d'un produit.

Les isothermes alimentaires sont souvent divisées en trois régions, A, B et C. Dans la région A (A_w de 0 à 0.3), les molécules d'eau sont fortement liés à des sites spécifiques comme de groupes hydroxyle en polysaccharides, de groupes carbonyle et aminés dans les protéines et d'autres sur lesquels l'eau est liée par des liaisons hydrogène, ion-dipôle ou d'autres interactions fortes. L'eau liée est considérée comme solvant et par conséquent ne contribue pas à la contamination microbienne, aux réactions enzymatiques ou chimiques.

Dans la région B, l'eau reste liée, mais moins fortement que dans la région A. Quant à la région C, les effets de structure et de solution peuvent rendre considérablement compte de l'abaissement de la pression de vapeur d'eau.

Dans la région A, la faiblesse de collage, l'influence des forces entre l'eau et la structure solide et la présence de solides solubles dans les solutions ont toutes un effet réducteur de la pression de vapeur d'eau du solide humide [Brennan et al., 1990] .

La température a une grande influence sur le comportement de sorption des aliments. La quantité d'eau adsorbée diminue à une valeur donnée de A_w avec l'augmentation de la température [Bonazzi et Bimbenet, 2003].

III-1.3. SPECTROPHOTOMETRIE

III-1.3.a. INTRODUCTION

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption d'espèce chimique à étudier.

III-1.3.b. PRINCIPE

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible. On utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration. On utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Nous parlons aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

c'est-à-dire que :

$$A = -\log_{10}(T)$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). Nous parlons de spectrophotocolorimétrie ou plus simplement de colorimétrie. Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie UV. Les infrarouges ne sont pas utilisés en spectrophotométrie car ils dépendent surtout de la température de la solution et non de sa concentration, ils sont plutôt couverts par la spectroscopie en infrarouge. La spectrophotométrie est plus spécifique que la spectroscopie qui couvre d'autres longueurs d'ondes du spectre électromagnétique.

III-1.3.c. SPECTROPHOTOMETRE :

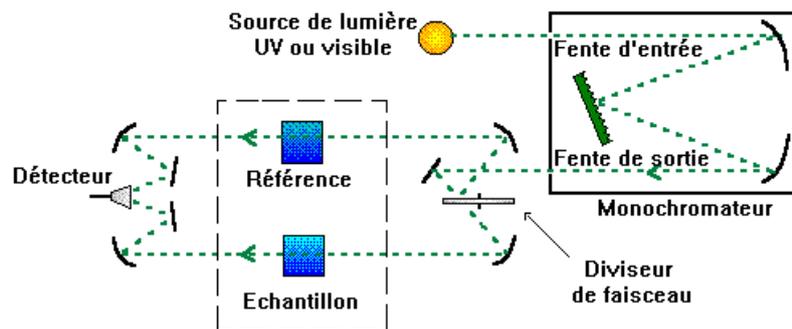


Figure III-1-3. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible double faisceau

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

CHAPITRE III-2.

CARACTERISATION PHYSIQUE ET STRUCTURELLE

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet des paramètres opératoires de la DIC sur la caractérisation structurelle, physique et fonctionnelle des pépins de canneberge, du marc de canneberge, de l'oignon puis du cassis.

III-2.1. PRINCIPALES OPERATIONS DE CARACTERISATION PHYSIQUE ET STRUCTURELLE

III-2.1.a. CARACTERISATION TEXTURALE

III-2.1.a.i. Taille et épaisseur des solides en morceaux

La mesure manuellement de la taille de 10 morceaux de chaque échantillon traité en plus de la matière première, a été réalisée à l'aide d'un pied à coulisse digital acier KAPRIOL, avec une précision 0,01 mm pour des longueurs voisines de 150 mm.

III-2.1.a.ii. Microscopie électronique à balayage

L'observation de la microstructure est effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), modèle FEI Quanta 200FEG au centre commun d'analyses (CCA), de l'Université de La Rochelle. Les échantillons sont placés sur un stand couvert par le carbone adhésif, sous un vide partiel avec une accélération de tension de 20 kV.

III-2.1.b. CARACTERISATION PHYSIQUE

III-2.1.b.i. Masse volumique apparente des solides en morceaux

La mesure de la masse volumique apparente ρ_{app} (kg/m³) des échantillons traités par DIC et de la matière première non traitée (MP) est réalisée par la méthode du pycnomètre à poudre minérale. En effet, quand le produit présente un caractère hydrophile, une poudre minérale ne diffusant pas dans les échantillons (poudre de cracking de 80 μ m) est utilisée. La méthode définie au sein de notre laboratoire a pour principe la mesure de la masse d'un volume constant prédéterminé de la poudre de cracking seule puis en présence du produit. Des tapotements mécaniques réguliers (dans notre travail 230) assurent le tassement homogène de l'ensemble. La différence de masse du système et la connaissance de la masse volumique de la poudre de cracking permettent de calculer le volume occupé par les échantillons et d'en déduire la masse volumique de la matière. La méthode débute par une mesure de la masse volumique apparente du sable réalisée avec deux répétitions ; la valeur obtenue ($\rho = 1356$ kg/m³) est utilisée pour le calcul de la masse volumique apparente ainsi recherchée :

$$\rho_{app} = \rho_{poudre\ de\ cracking} \left(\frac{m_{mat}}{\Delta m} \right)$$

Avec :

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m_1 = masse d'un volume « V » de poudre

m_2 = masse du complément en poudre versée sur le produit pour atteindre ce même volume.

III-2.1.b.ii. Détermination des taux d'expansion relatif

L'effet d'une opération d'expansion pourrait cependant être mieux appréhendé à travers l'expansion relative. Le taux relatif d'expansion d'un produit peut donc être défini comme étant le rapport des masses volumiques apparentes avant et après soufflage « swelling » :

$$\%e = \frac{\rho_{app}(MP)}{\rho_{app}(éch)}$$

III-2.1.c. CARACTERISATION FONCTIONNELLE

III-2.1.c.i. Capacité de réhydratation

L'immersion dans l'eau distillée à la température ambiante 20°C a été faite à l'aide de boules à thé pendant 10 minutes dans l'eau pour tous les échantillons traités par DIC et non traités (MP). Le calcul de la capacité de réhydratation (h) a été exprimé par la masse de l'eau absorbée après 10 min d'immersion, divisée par la masse sèche de chaque échantillon.

$$\%h = \frac{m_{eau\ absorbée}}{m_{sec}}$$

III-2.1.c.ii. Analyses microbiologiques (décontamination)

Les analyses du contenu microbiologique ont été effectuées au Laboratoire d'Analyses Sèvres Atlantique (LASAT), 79220 Champdeniers (France), pour l'oignon traité et non traité par DIC sans pré-séchage (Oignon A).

III-2.2. CARACTERISATION TEXTURALE : TAILLE DES ECHANTILLONS

III-2.2.a. DIAMETRE DES PEPINS DE CANNEBERGE

Les résultats de la mesure du diamètre des pépins de canneberge montrent une légère influence visible de la DIC sur l'expansion qui peut atteindre 108% selon les conditions opératoires.

Tableau III-2-1. Impact du traitement DIC sur le diamètre des pépins de canneberge.

pépins	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne /mm	%
MP	0,8	0,87	0,95	1,18	0,72	1,17	1,13	1,09	1,1	0,8	0,981±0,17	100%
DIC 1	0,99	0,86	0,97	0,99	1	1,02	1,11	1,05	1,09	0,94	1,002±0,07	102%
DIC 2	1,18	0,83	0,92	1,05	1,25	0,87	1,1	1,04	1,07	1,03	1,034±0,13	105%
DIC 3	1,16	1,06	1,11	0,88	1,09	1,12	1,04	1,05	1,08	1,01	1,06±0,08	108%
DIC 4	0,96	1,16	1,17	0,93	1,02	1,07	1,12	1,04	1,03	1,05	1,055±0,08	108%
DIC 5	0,94	0,83	0,95	1,06	0,98	0,92	0,99	0,97	1,13	1,16	0,993±0,10	101%
DIC 6	0,98	1,02	0,95	1,1	0,98	1	0,93	1,07	1,03	0,91	0,997±0,06	102%
DIC 7	0,98	0,97	1,27	1,04	0,99	1,11	1,14	1,03	1,16	0,94	1,063±0,10	108%
DIC 8	1,03	0,87	1,01	0,88	1,13	1,01	0,99	0,98	1,09	1,11	1,01±0,09	103%
DIC 9	1,16	1,05	0,99	1,08	0,91	1,06	0,86	0,94	0,98	0,99	1,002±0,09	102%
DIC 10	0,89	1,05	0,85	0,92	1,08	1,06	1,01	0,9	0,91	1,07	0,974±0,09	99%
DIC 11	1,15	0,97	0,87	0,98	1,05	0,93	0,86	0,92	0,96	1,05	0,974±0,09	99%
DIC 12	0,96	0,97	0,92	1,06	0,97	1,03	1,01	0,81	0,89	0,92	0,954±0,07	97%
DIC 13	1,05	1	1,14	1,08	0,89	0,84	0,78	0,96	0,88	0,81	0,943±0,12	96%
DIC 14	1,09	0,99	1,02	1,03	1	1,02	0,99	0,91	1,04	0,92	1,001±0,05	102%

DIC 15	1,01	0,87	0,82	0,91	1,19	0,93	0,84	1,02	1,01	1,12	0,972±0,12	99%
DIC 16	1,01	0,81	1,17	0,98	0,95	1,12	0,88	1	0,72	1,01	0,965±0,13	98%
DIC 17	1,06	0,87	0,81	1,01	0,9	0,97	0,86	0,89	0,78	1,03	0,918±0,10	94%
DIC 18	0,93	0,86	0,87	0,85	0,85	0,82	0,97	1,16	0,93	1,03	0,927±0,10	94%
DIC 19	0,96	0,86	1,06	0,96	1,13	0,77	0,95	0,89	1,11	0,95	0,964±0,11	98%
DIC 20	1,15	1,07	0,79	1,18	0,98	0,82	0,89	0,95	0,92	0,71	0,946±0,15	96%
DIC 21	0,83	0,94	1,27	1,03	1,25	0,96	1,04	0,92	0,95	0,93	1,012±0,14	103%
DIC 22	0,99	1,08	1,12	0,9	0,96	0,94	1,01	1,11	1,43	1,06	1,06±0,15	108%

Notons ainsi que, malgré la structure dure des pépins de canneberge, ne semblant générer un réel comportement visco-élastique dans le domaine de variation des paramètres température – humidité, une certaine expansion existe ; elle est, tout naturellement, d'autant plus grande que la pression de vapeur d'eau de traitement par DIC est grande et que la teneur initiale en humidité est faible. Ce dernier point a souvent été constaté et a été expliqué par Mounir [2008] : l'humidité, indispensable pour générer par autovaporisation une certaine quantité de vapeur provoquant les contraintes mécaniques internes, ne devrait généralement pas dépasser une certaine limite afin que l'on s'approche de la transition vitreuse lors du refroidissement accompagnant la détente.

III-2.2.b. ÉPAISSEUR DU MARC DE CANNEBERGE

De prime abord, nous pouvions s'attendre à ce que le marc de canneberge, de part sa structure et son comportement hydro-thermo-rhéologique global, soit nettement plus adapté à l'expansion par DIC. Les résultats sont montrés dans le Tableau III-2-2 :

Tableau III-2-2. Impact du traitement DIC sur l'épaisseur du marc de canneberge.

Marc	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne /mm	%
MP	2,78	2,91	4,51	0,91	1,47	3,51	1,72	2,44	2,33	1,99	2,457±1,0	100%
1	3,33	4,59	3,52	4,39	5,91	6,25	2,64	4,26	3,23	4,34	4,246±1,2	173%
2	3,3	3,72	5,9	4,53	4,44	2,84	4,9	5,51	3,71	3,65	4,25±1,0	173%
3	6,99	3,53	3,14	4,76	4,31	3,64	3,5	3,15	2,18	4,85	4,005±1,3	163%
4	2,86	2,77	4,12	3,86	4,05	3,57	3,67	2,98	4,22	2,91	3,501±0,6	142%
5	2,88	1,63	2,98	3,62	3,65	3,52	3,02	1,71	3,34	2,88	2,923±0,7	119%
6	2,13	4,02	3,55	3,01	4,13	3,14	4,26	4,33	2,07	3,85	3,449±0,8	140%
7	4,31	2,36	5,39	3,65	3,8	5,93	2,63	3,6	2,15	4,41	3,823±1,2	156%
8	1,8	5,2	5,07	2,65	2,18	2,98	3,54	4,26	2,66	2,94	3,328±1,2	135%
9	3,25	4,6	3,07	2,15	3,28	2,36	5,23	2,98	1,68	3,21	3,181±1,1	129%
10	3,56	3,02	2,88	2,76	3,16	5,42	4,65	2,33	1,96	2,45	3,219±1,1	131%
11	2,08	4,63	2,95	1,94	4,01	3,69	2,98	3,84	5,01	2,76	3,389±1,0	138%
12	2,15	3,17	4,22	5,09	4,12	3,12	1,27	2,68	2,88	3,71	3,241±1,1	132%
13	2,19	2,68	2,17	2,62	4,08	5,12	4,35	3,17	2,94	3,66	3,298±1,0	134%
14	2,13	2,86	4,22	5,14	3,98	2,41	3,65	3,21	2,77	2,83	3,32±0,9	135%
15	3,77	2,59	3,61	3,17	2,82	5,23	4,62	2,15	1,99	2,44	3,239±1,1	132%
16	2,94	4,22	2,83	2,4	3,56	6,01	4,17	6,07	5,4	3,7	4,13±1,3	168%
17	4,35	2,36	3,08	1,92	2,76	4,15	3,91	4,55	3,06	2,5	3,264±0,9	133%

18	3,04	2,16	4,02	2,17	3,02	2,89	2,63	4,15	3,75	1,86	2,969±0,8	121%
19	3,81	2,64	3,25	3,99	1,84	2,81	4,02	3,59	2,81	3,86	3,262±0,7	133%
20	3,23	4,04	3,46	3,24	2,15	5,36	3,22	3,86	5,46	3,06	3,708±1,0	151%
21	3,08	4,29	6,44	6,64	6,39	4,53	2,84	2,37	5,08	3,14	4,48±1,6	182%
22	2,97	4,11	4,48	4,79	4,55	3,28	2,61	3,27	3,09	2,94	3,609±0,8	147%

Nous avons donc pu obtenir, dans les conditions du plan d'expériences adopté, des échantillons dont le diamètre a subi, par DIC, une grande augmentation pouvant atteindre 173% voire 182%.

III-2.2.c. ÉPAISSEUR DES OIGNONS TRAITÉS PAR DIC SANS PRE-SECHAGE PREALABLE (OIGNON A)

L'objectif du traitement par DIC des oignons sans étape de pré-séchage initial est de réaliser un phénomène comparable au blanchiment tout en cherchant à réduire voire empêcher l'expansion induite. Ainsi, les résultats obtenus ont été les suivants (Tableau III-2-3) :

Tableau III-2-3. Impact du traitement DIC sur l'épaisseur des oignons sans étape de séchage préalable (Oignon A).

L'oignon frais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne /mm	%
MP	4,79	4,86	5,12	4,41	4,61	4,64	4,4	4,16	4,42	4,33	4,574±0,29	100%
1	4,65	3,55	5,26	5,41	5,5	5,21	5,7	5,06	3,95	4,45	4,874±0,71	107%
2	3,4	4,24	5,35	5,31	5,05	4,1	5,05	5,11	4,75	4,34	4,67±0,63	102%
3	3,97	4,75	5,16	5,27	5,37	4,57	4,5	5,15	5,21	4,95	4,89±0,44	107%
4	3,8	5,61	5,28	5,18	5,63	4,91	5,52	4,86	5,48	5,24	5,151±0,55	113%
5	4,14	3,41	4,82	4,96	5,18	4,01	4,52	4,86	5,08	4,05	4,503±0,58	98%
6	5,16	5,27	4,27	5,06	5,11	5,07	4,37	5,16	5,16	5,11	4,974±0,35	109%
7	3,88	4,92	4,37	4,88	4,52	4,68	4,72	4,57	4,62	4,98	4,614±0,32	101%
8	3,82	4,12	3,48	3,35	3,77	3,52	3,68	3,87	3,4	4,07	3,708±0,27	81%
9	5,15	4,56	4,07	4,88	3,88	4,19	5,02	5,17	4,92	5,12	4,696±0,49	103%
10	5,33	5,08	4,05	4,65	4,44	5,13	4,15	4,54	4,68	5,05	4,71±0,43	103%
11	5,54	3,26	4,3	4,3	4,86	4,61	4,65	5,04	4,35	4,21	4,512±0,60	99%

III-2.2.d. ÉPAISSEUR DES OIGNONS TRAITÉS PAR DIC A LA SUITE D'UN PRE-SECHAGE (OIGNON B)

L'oignon B est considéré après une première étape de pré-séchage jusqu'à 30 g H₂O/100 g MS avant de subir la DIC comme opération visant principalement l'expansion des produits en question. Cette insertion de la DIC entre 2 étapes de séchage par air chaud a permis, comme signalé précédemment, d'augmenter la vitesse de séchage et améliorer la qualité du produit final.

Les résultats de mesure de l'épaisseur des échantillons d'oignon à la fin de l'opération sont donnés dans le Tableau III-2-4 suivant :

Tableau III-2-4. Impact du traitement DIC sur l'épaisseur de l'oignon ayant préalablement subi une étape de séchage (oignon B).

Oignon pré-séché	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne /mm	%
MP	3,6	4,3	3,8	4,4	4,64	4,3	4,27	4,15	4,01	4,03	4,15±0,30	100%
1	5,65	5,42	4,87	5,55	5,21	5,66	5,35	5,41	4,96	5,32	5,34±0,27	129%
2	4,79	5,62	5,75	5,14	5,3	5,71	5,22	5,08	5,24	5,35	5,32±0,30	128%
3	3,55	4,45	5,35	5,14	5,25	5,15	4,71	4,63	5,25	4,02	4,75±0,60	114%
4	5,01	4,72	4,61	4,29	4,47	4,65	4,95	4,41	4,36	4,73	4,62±0,24	111%

5	4,44	5,81	4,69	5,01	5,4	5,72	5,02	4,69	4,64	5,28	5,07±0,47	122%
6	4,96	4,91	5,35	4,36	5,13	4,92	5,02	4,71	5,01	5,03	4,94±0,26	119%
7	4,46	4,52	5,34	3,97	4,33	5,08	4,12	4,21	4,49	4,68	4,52±0,42	109%
8	4,59	4,29	5,31	4,15	4,26	4,79	4,22	4,32	4,53	4,74	4,52±0,36	109%
9	4,61	5,55	5,48	5,86	5,63	5,71	5,23	5,46	5,29	5,48	5,43±0,34	131%
10	4,41	5,43	4,68	4,75	5,03	5,16	4,75	4,69	4,77	4,93	4,86±0,29	117%
11	5,39	3,36	4,34	4,25	5,7	5,48	4,63	4,38	4,27	4,29	4,609±0,71	111%

III-2.2.e. DIAMETRE DES BAIES DE CASSIS

Les résultats de la mesure du diamètre des différentes baies issues de la matière première MP séchée par air chaud et des échantillons dont le séchage est effectué avec insertion de différentes conditions opératoires DIC sont donnés ci-après (Tableau III-2-5) :

Tableau III-2-5. Impact du traitement DIC sur le diamètre des baies de cassis.

Cassis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne /mm	%
MP	6,08	5,87	6,51	5,4	5,51	5,32	5,7	5,63	6,12	6,6	5,874±0,45	100%
1	7,2	9,27	10,94	7,17	6,75	7,78	9,42	8,52	8,25	7,36	8,266±1,30	141%
2	7,41	7,76	10,08	7,84	9,28	9,68	8,71	8,33	8,12	7,53	8,474±0,93	144%
3	8,93	8,78	10,47	7,59	8,46	8,92	8,52	8,67	8,69	9,43	8,846±0,74	151%
4	6,41	11,43	9,56	7,51	8,68	8,96	9,12	7,68	9,04	8,79	8,718±1,34	148%
5	9,14	8,59	8,13	8,73	8,31	8,76	7,91	8,66	8,83	8,74	8,58±0,36	146%
6	11,34	8,28	7,83	8,03	9,77	9,27	9,03	8,86	8,91	9,18	9,05±1,00	154%
7	9,01	8,81	7,03	7,13	9,11	8,64	8,12	8,08	7,92	8,33	8,218±0,72	140%
8	9,54	8,26	7,11	7,99	9,08	8,55	8,13	7,93	8,56	8,81	8,396±0,68	143%
9	6,88	9,98	8,62	6,59	6,66	7,69	7,84	7,89	7,37	7,94	7,746±1,01	132%
10	8,85	9,51	9,31	7,33	9,08	8,21	8,94	9,74	8,02	9,17	8,816±0,75	150%
11	7,67	9,51	8,74	7,51	8,05	8,55	8,21	8,01	8,34	8,37	8,296±0,57	141%

Il serait intéressant de signaler l'importance mais surtout la valeur du niveau d'expansion quasiment similaire pour toutes les baies considérées quelles que soient les conditions opératoires DIC adoptées.

III-2.3. CARACTERISATION PHYSIQUE : MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET EXPANSION RELATIVE

Dans tous les cas considérés dans la présente étude, le calcul de la masse volumique est réalisé à l'aide de la méthode du sable de cracking de 80 µm (voir §III-2.1.b.i). La mesure de la masse volumique est réalisée avec deux répétitions et la valeur moyenne ainsi obtenue est $\rho = 1356 \text{ kg m}^{-3}$.

III-2.3.a. PEPINS DE CANNEBERGE

Les résultats sont donnés dans le Tableau III-2-6. Il est aisé de constater que tous les échantillons traités par DIC ont un taux d'expansion relative supérieur à 100% par comparaison avec la matière première MP. L'analyse statistique réalisée sur le taux d'expansion e , montre, à travers le diagramme de Pareto, un effet dépendant principalement de la pression et de la teneur en eau (en P^2 et TE^2) avec une très faible influence du temps de traitement thermique.

Tableau III-2-6. Masse volumique des 22 échantillons des pépins de canneberge traités par DIC et de la matière première non traitée, et taux d'expansion relative (e)

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	915	819	877	997	864	868	913	910	887	953	893	919
e (%)	113%	126%	118%	104%	120%	119%	113%	114%	117%	108%	116%	112%
N°	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	MP	
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	917	883	834	943	840	853	950	887	858	901	1033	
e (%)	113%	117%	124%	110%	123%	121%	109%	117%	120%	115%	100%	

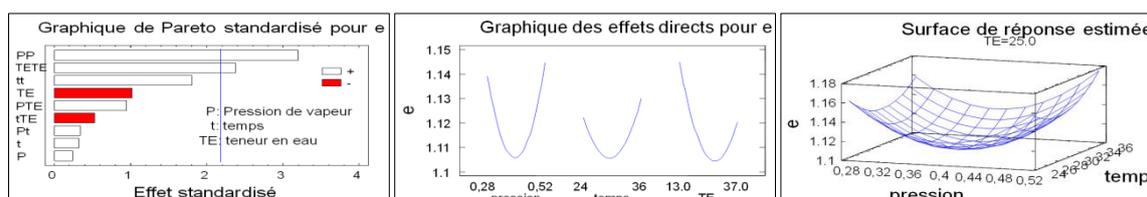


Figure III-2-1. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée pour le taux d'expansion e des pépins de canneberge traités par DIC.

Le modèle de régression du taux d'expansion e de pépins de canneberge traités par DIC est estimé avec $R^2 = 63,14\%$:

$$\%e = 225 - 25P - 34t - 10TE + 2,5P^2 + 0,1Pt + 0,1PTE + 0,1t^2 - 0,01tTE + 0,02TE^2$$

ce qui permet de calculer l'optimum du taux d'expansion e comme étant = 138% pour une pression de vapeur d'eau saturée $P = 0,2 \text{ MPa}$, un temps de traitement thermique par DIC $t = 39 \text{ s}$, et une teneur initiale en eau $TE = 5\%$. Cet ensemble de résultats devrait traduire le fait que l'expansion ainsi définie pourrait être issu d'une variation du volume mais également d'une certaine expulsion de matières diverses.

III-2.3.b. MARC DE CANNEBERGE

Les résultats de la masse volumique apparente des 22 échantillons de déchet de canneberge traités par DIC et de la matière première non traitée, et le taux d'expansion relative (e) sont donnés ci-après :

Tableau III-2-7. Masse volumique des 22 échantillons du marc de canneberge traité par DIC et de la matière première non traitée, et taux d'expansion relative (e)

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	904	776	1068	708	788	833	942	863	727	964	834	838
e (%)	190%	221%	160%	242%	218%	206%	182%	199%	236%	178%	206%	205%
N°	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	MP	
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	1012	845	911	1045	858	857	1005	957	883	1094	1715	
e (%)	169%	203%	188%	164%	200%	200%	171%	179%	194%	157%	100%	

Malgré un taux d'expansion relative assez important allant jusqu'à 242%, le diagramme de Pareto réalisé sur l'ensemble des résultats du plan d'expériences montre l'absence d'effet significatif des paramètres opératoires DIC dans le domaine de variation choisi. Il est donc évident que la zone ainsi étudiée est trop centrée pour distinguer les effets des paramètres de la variabilité des mesures issue de celle des échantillons de matière première ainsi que les erreurs des mesures en jeu.

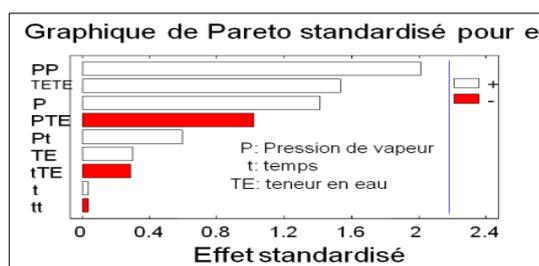


Figure III-2-2. Diagramme de Pareto standardisé du taux d'expansion e du marc de canneberge traité par DIC.

III-2.3.c. OIGNON FRAIS (OIGNON A)

Les résultats de la masse volumique apparente des 11 échantillons de l'oignon frais (oignon A) traité par DIC et de la matière première non traitée, et le taux d'expansion relative (e) sont donnés ci-après :

Tableau III-2-8. Masse volumique des 11 échantillons de l'oignon A traités par DIC et de la matière première non traitée, et taux d'expansion relative (e)

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	MP
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	625,3	644,6	659,9	602,2	449,4	693,7	597,5	743,4	666,4	690,7	677,0	743,9
e (%)	119%	115%	113%	124%	166%	107%	125%	100%	112%	108%	110%	100%

Le taux d'expansion relative est de valeur souvent négligeable bien qu'elle atteigne exceptionnellement jusqu'à 166%. D'autre part, le diagramme de Pareto réalisé sur l'ensemble des résultats du plan d'expériences montre l'absence d'effet significatif des paramètres opératoires DIC dans le domaine de variation choisi. On peut donc évidemment supposer que la zone ainsi étudiée est trop centrée pour distinguer les effets des paramètres DIC de la variabilité des mesures issue de celle de la matière première ainsi que des erreurs des mesures en jeu.

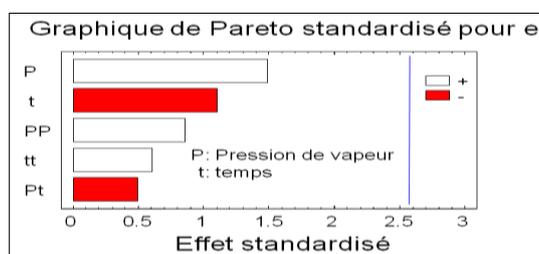


Figure III-2-3. Diagramme de Pareto standardisé du taux d'expansion e de l'oignon A traité par DIC.

III-2.3.d. OIGNON PRE-SECHE (OIGNON B)

Le traitement par DIC de l'oignon pré-séché à 30 g H₂O/100 g MS a pour objectif l'expansion du matériau. Les résultats de la masse volumique apparente des 11 échantillons d'oignon frais traité par DIC et de la matière première non traitée, et le taux d'expansion relative (e) sont donnés ci-après :

Tableau III-2-9. Masse volumique des 11 échantillons de l'oignon B traités par DIC et de la matière première non traitée, et taux d'expansion relative (e)

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	MP
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	328,8	302,9	445,8	363,8	455,8	448,9	532,9	452,1	391,5	380,5	535,8	586,4
e (%)	178 %	194 %	132 %	161 %	129 %	131 %	110 %	130 %	150 %	154 %	109 %	100 %

Les valeurs du taux d'expansion sont relativement importantes, pouvant atteindre 194%. Cependant, le diagramme de Pareto réalisé sur l'ensemble des résultats du plan

d'expériences montre l'absence d'effet significatif des paramètres opératoires DIC dans le domaine de variation choisi. On peut donc évidemment supposer que la zone ainsi étudiée est trop centrée pour distinguer les effets des paramètres DIC de la variabilité des mesures issue de celle de la matière première ainsi que des erreurs des mesures en jeu.

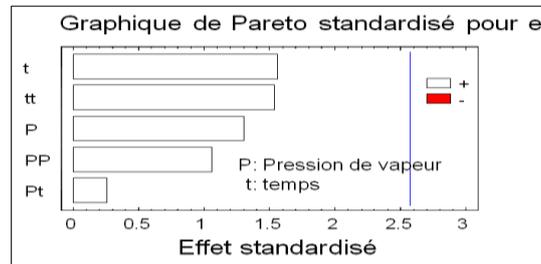


Figure III-2-4. Diagramme de Pareto standardisé du taux d'expansion e de l'oignon B.

III-2.3.e. CASSIS

Le plan d'expériences réalisé avec le cassis permet de dresser la masse volumique apparente des 11 échantillons traités par DIC et de les comparer avec la matière première non traitée, pour, ainsi, calculer le taux d'expansion relative (e) :

Tableau III-2-10. Masse volumique des 11 échantillons du cassis traités par DIC et de la matière première non traitée, et taux d'expansion relative (e)

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	MP
ρ/kgm^{-3}	415	557	488	605	573	514	593	648	662	616	455	708
e (%)	171%	127%	145%	117%	124%	138%	119%	109%	107%	115%	156%	100%

Le taux d'expansion relative est de valeur souvent négligeable bien qu'elle atteigne un niveau de 171%. Cependant, le diagramme de Pareto réalisé montre l'absence d'effet significatif des paramètres opératoires DIC dans le domaine de variation choisi. Il est donc évident de supposer que la zone ainsi étudiée est trop centrée pour distinguer les effets des paramètres DIC de la variabilité des mesures issue de celle de la matière première ainsi que des erreurs des mesures en jeu.

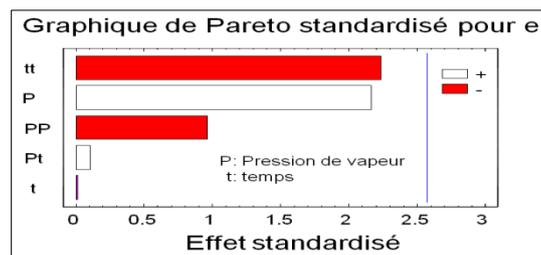


Figure III-2-5. Diagramme de Pareto standardisé du taux d'expansion e du cassis traité par DIC.

III-2.4. CARACTERISATION TECHNOLOGIQUE (ISOTHERMES DE SORPTION)

III-2.4.a. MESURE DE L'HUMIDITE ET LA TENEUR EN EAU

La détermination de la teneur en eau des échantillons a été réalisée principalement selon la méthode AFNOR(NF V03-708). Après homogénéisation du produit, une quantité de 5 g d'échantillon a été introduite dans une capsule. La capsule a été par la suite introduite dans l'étuve (AIR CONCEPT-FirLABO, AC 60) chauffée à 105 °C pour 24 h, et incubée jusqu'à un

poids constant. L'humidité est exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale (taux d'humidité W_w) ou en teneur en humidité W_d :

Teneur en eau (exprimée en $g H_2O / g MS$) :

$$W_d = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de la matière sèche}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2}$$

Taux d'eau (en % bh base humide) :

$$W_w = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse du produit humide}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1}$$

Où :

m_1 : la masse de la prise d'essai avant le séchage,

m_2 : la masse de la prise d'essai après le séchage.

La mesure de la teneur en humidité est réalisée à trois moments : matière première, à la suite du pré - séchage juste avant le traitement DIC, et à la fin du séchage final.

Pour des mesures plus rapides de la teneur en eau, une balance électronique infrarouge Mettler LP-16 (Bishop International Akron, OH – USA) a été utilisée après établissement d'une courbe d'étalonnage spécifique à chaque matériau.

III-2.4.b. MESURES DES ISOTHERMES DE SORPTION

Les isothermes de sorption des divers types de produits étudiés dans le cadre du présent travail ont été déterminées en utilisant la méthode gravimétrique. Cette méthode est basée sur l'utilisation de six différentes solutions saturées en sel, impliquant des valeurs de l'humidité relative de l'air au-dessus desdites solutions (Tableau III-2-11) comprises entre 8,2% et 90,26%.

Tableau III-2-11. Valeur de HR% en fonction de la nature du sel et de la température de 25°C.

Nom du sel	KOH	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	NaNO ₃	KCl	BaCl ₂
HR%	8,2%	32,73%	43,8%	73,79%	84,32%	90,26%

Les isothermes de sorption ont donc été déterminées en utilisant la méthode gravimétrique. La température retenue constante a été de 25 °C.

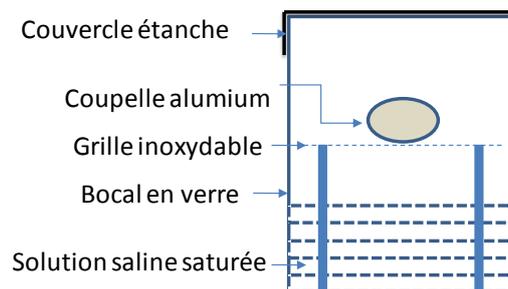


Figure III-2-6. Schéma d'un montage expérimental type pour la méthode des solutions salines.

De chaque produit, un échantillon traité par DIC a été choisi pour le comparer à la matière première non traité pour les 2 cas (cas d'adsorption et désorption).

Pour la courbe d'adsorption, les échantillons utilisés ont une teneur initiale en eau de 5 g H₂O/100 g MS. Pour la courbe de désorption, les échantillons (traités par DIC et MP non traitée) avaient au préalable été ré-humidifiés jusqu'à une teneur initiale en eau de 90 g H₂O/100 g MS environ, par ajout d'eau distillée puis une durée de 24 h en sac fermé à

température froide positive (voisinage de 4 °C) ont permis d’avoir des échantillons supposés homogènes. Les échantillons ont été pesés tous les deux jours, avec une sensibilité de 0,0001 g environ. L’équilibre des échantillons a été supposé obtenu en 14 jours, avec des mesures de poids n’ayant plus d’évolution puisque la différence est alors de moins de 0,001 g.

III-2.4.b.i. Isothermes d’adsorption

Le Tableau III-2-12 dresse la teneur en humidité (g H₂O/100 g MS) de l’échantillon traité par DIC (N°2) et non traité (MP) des pépins de canneberge, DIC (N°9) et non traité (MP) du DIC (N°4) et non traité (MP) A et DIC (N°1) et non traité (MP) de l’oignon B en fonction de l’activité de l’eau (A_w).

Tableau III-2-12. Teneur d’eau et A_w en adsorption des pépins et du marc de canneberge et des oignons A et B avec et sans traitement DIC.

Teneur d’eau (g H ₂ O/100 g MS)	A _w		0,0820	0,3273	0,4380	0,7379	0,8432	0,9026
	Pépins de canneberge :	DIC N°2		5,77	11,41	13,06	21,26	24,97
Pré-séchage-DIC-séchage	MP		5,58	8,86	9,91	17,18	22,34	28,44
Marc de canneberge :	DIC N°9		6,02	11,47	13,10	21,28	25,61	30,93
Pré-séchage-DIC-séchage	MP		5,59	9,14	9,87	19,49	23,67	27,18
Oignon A :	DIC N°4		6,47	16,93	19,03	28,14	40,72	83,41
DIC-séchage	MP		5,99	14,14	16,09	26,12	36,63	77,28
Oignon B :	DIC N°1		6,50	14,64	18,19	31,19	43,86	78,48
Pré-séchage-DIC-séchage	MP		6,18	12,16	14,63	28,77	41,09	74,96

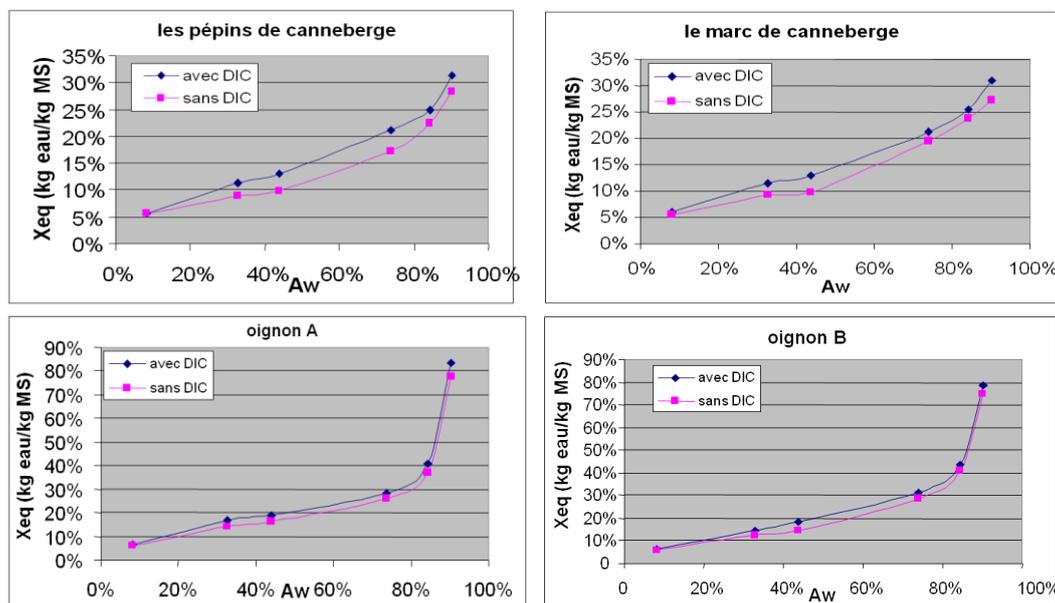


Figure III-2-7. Isotherme d’adsorption des pépins de canneberge, du marc de canneberge, des oignons sans pré-séchage et des oignons avec pré-séchage

III-2.4.b.ii. Isothermes de désorption

En vue de réaliser l’étude comparative de la désorption, on considère la matière première ayant subi un séchage par air chaud et les échantillons DIC ayant subi l’opération de swell-drying (séchage-DIC-séchage final) ; une partie de l’oignon subit directement le traitement DIC avant de subir le séchage final. Les produits considérés ont été des pépins de canneberge, du marc de canneberge, des oignons A et des oignons B. La déshydratation

complète de ces échantillons est opérée jusqu'à atteindre un niveau d'humidité voisin de 5 g H₂O/100 g MS. On procède alors à la réhydratation par ajout d'eau distillée aux échantillons considérés jusqu'à une teneur initiale en eau vers 90 g H₂O/100 g MS. S'en suit une période d'homogénéisation de 24 h sous 4 °C pour réaliser par la suite la détermination de l'évolution de la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau ce qui permet de dresser le tableau de désorption suivant :

Tableau III-2-13. Teneur d'eau et A_w en désorption des pépins et du marc de canneberge et des oignons A et B avec et sans traitement DIC.

Teneur d'eau (g H ₂ O/100 g MS)	A_w		0,9026	0,8432	0,7379	0,4380	0,3273	0,0820
	Pépins de canneberge :	DIC N°2		33,14	25,63	22,66	15,19	12,35
Pré-séchage-DIC-séchage	MP		29,96	23,14	18,24	10,18	9,18	5,51
Marc de canneberge :	DIC N°9		31,89	26,46	22,33	13,97	12,07	5,97
Pré-séchage-DIC-séchage	MP		28,21	24,48	20,34	10,64	9,92	5,47
Oignon A :	DIC N°4		83,41	40,72	28,14	19,03	16,93	6,47
DIC-séchage	MP		77,28	36,63	26,12	16,09	14,14	5,99
Oignon B :	DIC N°1		78,48	43,86	31,19	18,19	14,64	6,50
Pré-séchage-DIC-séchage	MP		74,96	41,09	28,77	14,63	12,16	6,18

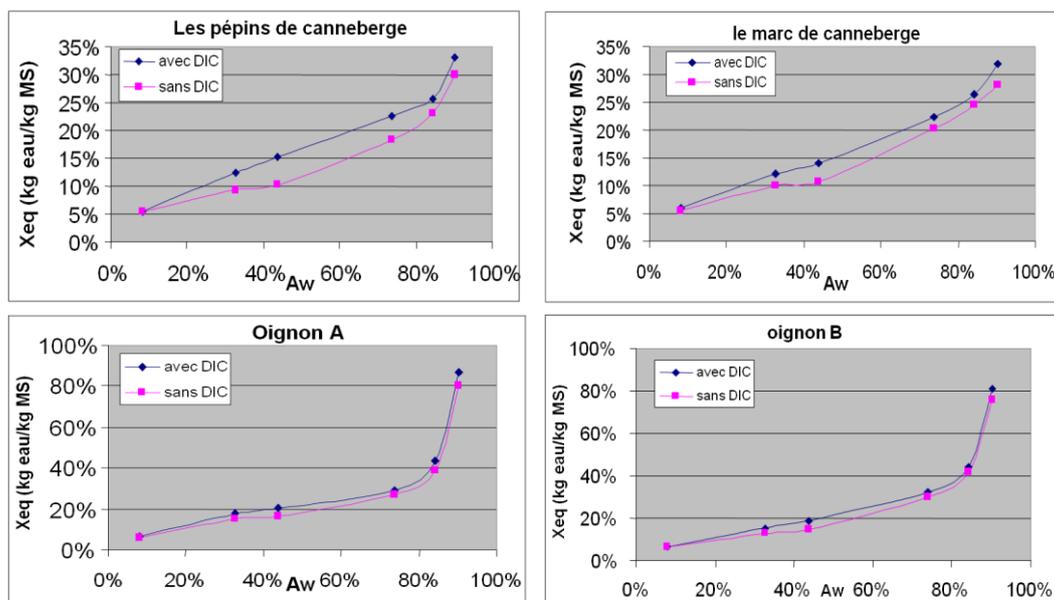


Figure III-2-8. Isotherme d'adsorption des pépins de canneberge, du marc de canneberge, des oignons sans pré-séchage et des oignons avec pré-séchage

III-2.4.b.iii. Principales constatations

Les divers résultats obtenus permettent de constater que, pour une même teneur en humidité, l'échantillon traité par DIC a, systématiquement, une activité d'eau A_w inférieure à celle de la matière première. Ce résultats corroborent des résultats divers obtenus au sein du laboratoire, concernant tous les produits ayant subi une opération d'expansion par DIC [Abdullah et al., 2009]. Ce phénomène peut être principalement dû à l'augmentation de la surface spécifique de l'échantillon traitée ce qui permet d'augmenter le pouvoir adsorbant de la surface d'échange entre l'échantillon et l'air saturé. Les produits ayant subi un traitement DIC inséré dans l'opération de séchage (swell-drying) ou en tant qu'étape de blanchiment, peuvent plus aisément atteindre des faibles niveaux de teneur en eau avec, en

plus, une activité d'eau inférieure, ce qui contribue à une meilleure préservation des divers matériaux considérés.

Il est enfin intéressant de noter qu'alors qu'un traitement adéquat par DIC conduit à une grande intensification de l'opération de séchage, avec une grande augmentation de la diffusivité effective de l'eau au sein de la matière, l'activité de l'eau de la matière traitée par DIC diminue ; il est donc ainsi aisé (et également important) de distinguer, dans une opération de séchage, l'effet cinétique de l'effet thermodynamique.

III-2.4.c. CARACTERISATION FONCTIONNELLE : CAPACITE DE REHYDRATATION PAR IMMERSION DANS L'EAU

Le calcul de la capacité de réhydratation (h) a été exprimé par la masse d'eau après 10 min d'immersion, rapporté à la masse sèche de chaque échantillon. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-2-14 ci-dessous :

Tableau III-2-14. Capacité de réhydratation à la suite de 10 min d'immersion dans l'eau distillée.

N° d'essai	pépins de canneberge		Marc de canneberge		Oignon A		Oignon B		Cassis	
	Teneur en eau (g H ₂ O/100 g MS) / Pourcentage rapporté à la MP (%)									
MP	71,64	100%	111,69	100%	56,17	100%	43,77	100%	16,22	100%
1	82,10	115%	133,29	119%	79,67	142%	185,07	423%	41,23	254%
2	98,90	138%	150,50	135%	86,73	154%	95,74	219%	34,09	210%
3	86,50	121%	136,72	122%	73,15	130%	98,89	226%	27,36	169%
4	83,50	117%	131,82	118%	79,29	141%	89,48	204%	50,64	312%
5	94,40	132%	133,81	120%	70,98	126%	129,23	295%	34,36	212%
6	78,40	109%	129,38	116%	72,85	130%	89,77	205%	28,04	173%
7	84,90	119%	132,79	119%	65,68	117%	64,83	148%	22,55	139%
8	91,30	127%	126,85	114%	59,75	106%	59,18	135%	25,57	158%
9	96,10	134%	140,10	125%	71,18	127%	89,84	205%	17,97	111%
10	82,60	115%	132,70	119%	87,86	156%	91,03	208%	20,16	124%
11	90,90	127%	136,23	122%	65,94	117%	53,53	122%	28,66	177%
12	80,00	112%	122,95	110%						
13	83,50	117%	131,99	118%						
14	82,50	115%	129,95	116%						
15	87,80	123%	145,04	130%						
16	82,20	115%	131,10	117%						
17	85,00	119%	139,56	125%						
18	75,30	105%	151,53	136%						
19	81,30	113%	130,03	116%						
20	75,01	105%	121,11	108%						
21	78,32	109%	124,65	112%						
22	82,69	115%	130,58	117%						

Le traitement par DIC permet une grande augmentation de la capacité de réhydratation nettement supérieure à celle de la matière première. L'effet des paramètres opératoires de traitement par DIC est analysé statistiquement dans les figures suivantes (Figure III-2-9, Figure III-2-10, Figure III-2-11, Figure III-2-12 et Figure III-2-13) :

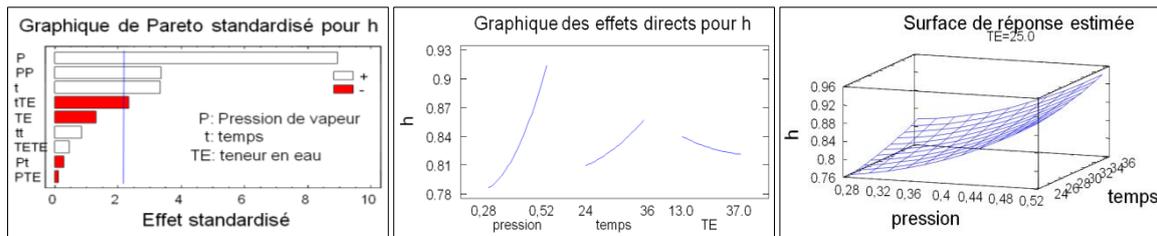


Figure III-2-9. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée pour la capacité de réhydratation en 10 min des pépins de canneberge.

Le modèle de régression est obtenu pour les pépins de canneberge avec $R^2 = 90,155\%$:

$$h = 64 - 6P + 0,3t + 0,7TE + 1,6P^2 - 0,04Pt - 0,01PTE + 0,02t^2 - 0,03tTE + 0,002TE^2$$

et l'optimum est de 112,9 g H₂O/100 g MS pour une pression de vapeur P = 0,6 MPa, un temps de traitement thermique t = 40 s, et une teneur initiale en eau TE = 5 g H₂O/100 g MS, avec la pression comme principal paramètre agissant positivement sur la capacité de réhydratation des pépins de canneberge.

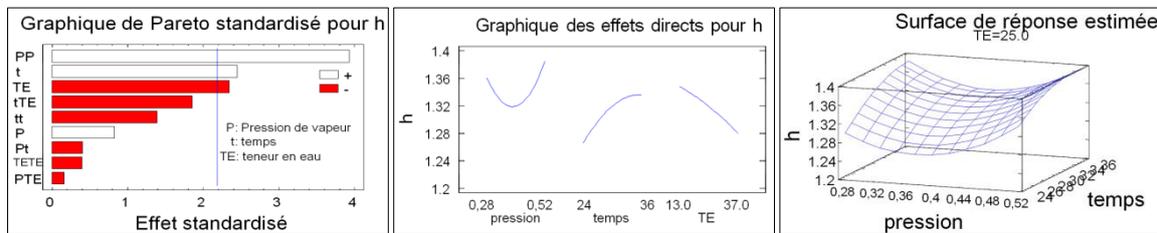


Figure III-2-10. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée pour la capacité de réhydratation en 10 min du marc de canneberge.

Le modèle de régression est obtenu dans le cas du marc de canneberge avec $R^2 = 73,76\%$ est :

$$h = 75 - 25P + 5t + 0,99TE + 4P^2 - 0,1Pt - 0,02PTE - 0,05t^2 - 0,05tTE - 0,004TE^2$$

dont l'optimum est calculé à 161,8 g H₂O/100 g MS, pour une pression de vapeur P = 0,6 MPa, un temps de traitement par DIC t = 40 s, et la teneur initiale en eau TE = 5 g H₂O/100 g MS. D'autres résultats expérimentaux confirment ce calcul.

Dans le cas d'utilisation de la DIC en tant que prétraitement de blanchiment de l'oignon (oignon A), le diagramme de Pareto montre l'absence de variation notable des paramètres opératoires DIC vis-à-vis de la réhydratation. Là, également, la zone de variation a dû probablement être trop centrée.

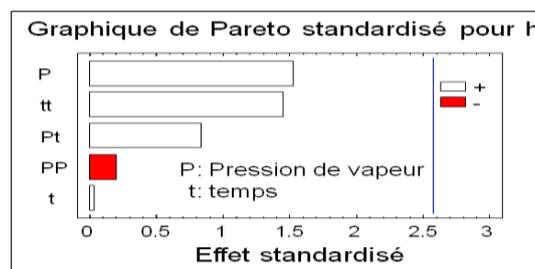


Figure III-2-11. Diagramme de Pareto standardisé pour la capacité de réhydratation en 10 min pour la capacité de réhydratation en 10 min des oignons A.

Le traitement par « swell-drying » (séchage préliminaire-DIC-séchage final) de l'oignon B montre, à partir du diagramme de Pareto l'importance du niveau de la pression de traitement par DIC vis-à-vis de la réhydratation. Le modèle de régression a été déterminé avec $R^2 = 74\%$:

$$h = 139 - 80P + 80t + 18P^2 - 1,99Pt - 0,1t^2$$

Ce qui a permis d'optimiser la réponse à $h = 184,82$ g H₂O/100 g MS, pour une pression de la vapeur $P = 0,5$ MPa, et un temps de traitement thermique par DIC $t = 5$ s.

D'après cette analyse, l'effet principal est celui de la pression qui intervient positivement sur h alors que le temps de traitement thermique n'a pratiquement pas d'effet.

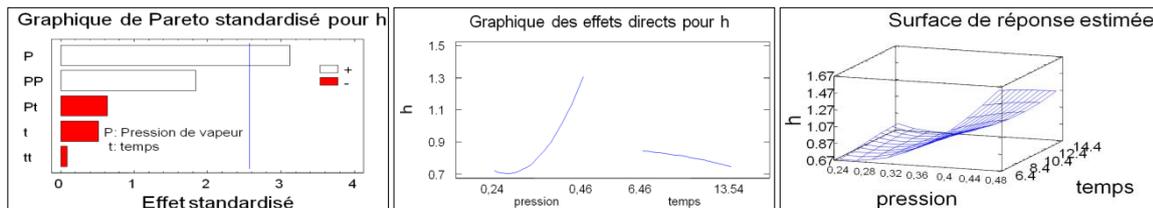


Figure III-2-12. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée pour la capacité de réhydratation en 10 min pour la capacité de réhydratation en 10 min des oignons B.

Dans le cas particulier du cassis, un intérêt particulier devait être accordé à la macération. Des difficultés inhérentes à cette opération nous ont empêchés de la mener à bien et seule la réhydratation dans de l'eau devait donner une première approche à l'amélioration relative que pourrait provoquer le traitement DIC vis-à-vis de ces opérations.

L'effet des paramètres opératoires de traitement par DIC analysé statistiquement montre que la pression et le temps du traitement affectent positivement la valeur de h (Figure III-2-13) :

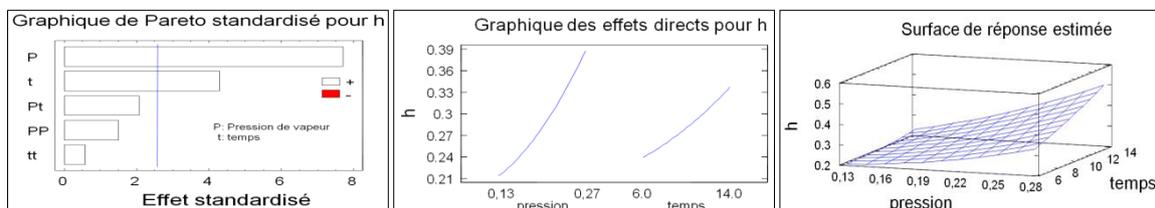


Figure III-2-13. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée pour la capacité de réhydratation en 10 min pour la capacité de réhydratation en 10 min du cassis.

Le modèle de régression, établi avec $R^2 = 94,42\%$ est le suivant :

$$h = 0,36 - 0,16P - 0,02t + 0,04P^2 + 0,01Pt + 0,0004t^2$$

L'optimum est ainsi calculé comme étant 59,48 g H₂O/100 g MS ; il correspond à une pression de vapeur $P = 0,3$ MPa et un temps de traitement thermique par DIC $t = 15$ s.

CHAPITRE III-3.

ANALYSE BIOCHIMIQUE ET MICROBIOLOGIQUE

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des analyses ainsi que du matériel et des protocoles expérimentaux de caractérisation principalement biochimique utilisés.

III-3.1. MATERIEL ET METHODES

III-3.1.a. PRODUITS CHIMIQUES

III-3.1.a.i. Solvant d'extraction

Le méthanol utilisé pour analyse est de concentration de 99,9% acquis de chez « Carlo Erba » référence 414814.

III-3.1.a.ii. Réactif de Folin-Ciocalteu

Le réactif de Folin-Ciocalteu 2 N, a été acquis de « Sigma-Aldrich », référence F9252.

III-3.1.a.iii. Carbonate de sodium :

Le carbonate de sodium monohydrate, concentration $\geq 99,5\%$, a été acquis de « Sigma-Aldrich » référence 230952.

III-3.1.a.iv. Acide chlorhydrique (HCl) :

L'acide chlorhydrique HCl 37%, a été acquis de « Fisher scientific » référence W44171.

III-3.1.a.v. Acide Gallique :

L'acide gallique (MM=170,12 g/mol) a été fourni de « Sigma-Aldrich » référence G7384-100G

III-3.1.a.vi. Acide Ascorbique (Vitamine C) :

L'acide ascorbique (MM=176,12 g/mol) BioUltra, $\geq 99,5\%$ (RT), a été obtenu de « Sigma-Aldrich » référence 95209-250G.

III-3.1.b. PREPARATIONS DES SOLUTIONS

III-3.1.b.i. Solution d'extraction

La solution d'extraction utilisée pour extraire les molécules phénoliques était 70% méthanol + 30% eau distillée à laquelle on ajoute 2% HCl.

III-3.1.b.ii. Solution de carbonate de sodium

Une solution de carbonate de sodium 20% c'est-à-dire 20 g de carbonate de sodium dans 100 ml d'eau distillée jusqu'à dissolution complète.

III-3.1.b.iii. Solution Folin-Ciocalteu 0.2 N

Il s'agit de 10 ml du réactif de Folin-Ciocalteu (2N) ajouté à 90 ml d'eau distillée.

III-3.1.b.iv. Préparation d'un standard d'acide Gallique

A partir d'une solution mère aqueuse d'acide gallique de concentration 100 $\mu\text{g/mL}$, des solutions filles sont préparées de concentration allant de 5 à 70 $\mu\text{g/mL}$.

III-3.1.c. OPERATION D'EXTRACTION

L'extraction par solvant a été réalisée sur les produits traités et non traités par DIC (témoin) afin d'effectuer une étude comparative de l'effet de la texturation par DIC sur l'extraction des composés phénoliques.

L'extraction des composés phénoliques a été réalisée à partir des pépins et du marc de canneberge et de l'oignon A et B. Une quantité de 5 g de chaque échantillon est placée dans un ballon à fond plat, auquel est rajoutée une quantité de 100 ml du solvant d'extraction (méthanol 70% + eau 30% puis 2% Hcl). Le ballon est connecté à un condenseur réfrigérant et placé dans un bain-marie à température de 50 °C pour les pépins et le marc de canneberge, et 70 °C pour l'oignon par utiliser Fisherbrand, Hotplate stirrer 230V, en maintenant une agitation (400 tours/min) à l'aide d'un barreau aimanté pendant 3 h.

La détermination du temps d'extraction efficace des composés phénoliques des tous les échantillons (non traités et traités par DIC), consiste à réaliser l'extraction de la matière première de chaque produit pendant 3 heures, avec des prélèvements de 1 ml effectués à des intervalles de temps déterminés (1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180) min, récoltés à l'aide d'une seringue puis filtré (filtre papiers WHATMAN 1) avant de faire la mesure de la teneur en phénols totaux.

La cinétique de l'extraction des matières premières est présentée dans le Tableau III-3-1 (exprimant l'évolution de l'absorbance ABS en unités arbitraires en fonction du temps) et les figures suivantes (Figure III-3-1, Figure III-3-3 et Figure III-3-2) :

Tableau III-3-1. Cinétique d'extraction des matières premières

temps (min)	ABS		
	oignon	pépins de canneberge	déchets
1	0,228	0,833	0,918
3	0,305	1,461	1,566
5	0,344	1,832	2,021
10	0,515	2,498	2,543
20	0,856	3,102	3,415
30	1,005	3,431	3,711
40	1,11	3,581	4,027
60	1,34	3,818	4,166
90	1,453	3,915	4,233
120	1,497	4,076	4,271
150	1,508	4,061	4,284
180	1,525	4,092	4,292

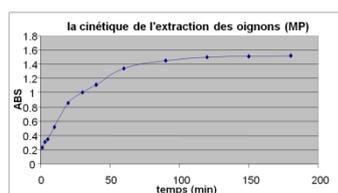


Figure III-3-1. Cinétique d'extraction des oignons à 70°C (MP).

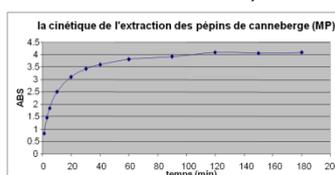


Figure III-3-2. Cinétique d'extraction de pépins de canneberge à 50°C (MP).

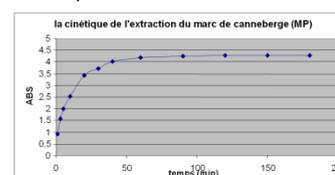


Figure III-3-3. Cinétique d'extraction de déchets de canneberge à 50°C (MP).

A partir du Tableau III-3-1 et des figures suivantes (Figure III-3-1, Figure III-3-3 et Figure III-3-2), il est aisé de constater la stabilisation de l'absorbance sans changement décelable visible après 2 h pour les oignons et 90 min pour les pépins et le marc de canneberge. Dans l'analyse des composées phénoliques, le temps d'extraction est choisi de 2 h et la température de 70 °C pour l'oignon (11 points traités par DIC et matière première non traitée) et de 90 min et 50 °C pour les pépins et le marc de canneberge (22 points traités par DIC et matière première non traitée).

a. Quantification des composées phénoliques (teneur en phénols totaux PT)

Pour savoir les effets des paramètres opératoires du traitement par DIC sur l'extraction des molécules phénoliques (fonction nutritionnelle), nous avons mesuré le contenu de phénols totaux dans tous les échantillons traités par DIC et comparer à tel que dans les échantillons non traités (MP).

Les échantillons ont été calibrés sur l'acide gallique et les résultats exprimés en équivalents d'acide gallique (AGE). Ainsi, une courbe d'étalonnage a été établie entre la concentration et l'absorbance ; ainsi la relation permettant de calculer les phénols totaux a été utilisée pour chaque échantillon (traité par DIC et matière première) et les résultats sont exprimés en mg d'équivalent acide gallique par 1 g de matière sèche.

b. Dosage des phénols totaux

La détermination de la concentration totale en composés phénoliques des produits étudiés, a été effectuée par spectrophotométrie UV-visible (Thermo Fisher Scientific Hélios), dans des cellules de Quartz Suprasil (Hellma de type 100-QS) de 1 cm de trajet optique, selon la méthode Folin-Ciocalteu. Le principe du dosage est défini par [Singleton et Ross, 1965]. Le réactif utilisé est du Folin-Ciocalteu qui est un acide de couleur jaune ; il forme des poly hétérocycles acides contenant des acides phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$ et phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ selon la réaction suivante :

- Oxydation des phénolates
- Réduction des poly hétérocycles
- Formation d'un complexe molybdène (Mo_8O_{23})-tungstène (W_8O_{23}) stable bleu qui absorbe fortement à une longueur d'onde de l'ordre 765 nm.

L'opération de dosage des phénols totaux est la suivante :

- Utiliser des micropipettes pour préparer dans des tubes à essai 0.5 ml de l'extrait + 2.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu (10 fois dilué) + 2 ml de Na_2CO_3 (20%).
- Mélanger et placer les tubes dans un bain-marie à 50 °C pendant 5 min.
- Laisser les tubes à l'abri de la lumière 30 min avant l'analyse.
- Lire l'absorbance à 765 nm contre un blanc constitué par du l'eau distillée à la place de l'extrait.

c. Gamme d'étalonnage

La teneur totale en composés phénoliques a été quantifiée par rapport à un étalon d'Acide gallique. Plusieurs concentrations ont été préparées par dilution à partir d'une solution très concentrée appelée la solution mère.

Après la préparation de la gamme de concentration d'acide gallique (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 100 µg/ml) et la mesure des phénols totaux a été effectuée à la longueur d'onde de $\lambda=765$ nm.

Tableau III-3-2. Dilution de l'acide gallique pour courbe d'étalonnage.

N° d'étalon	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (µg/ml)	5	10	20	30	40	50	60	70
ABS	0,032	0,056	0,165	0,288	0,396	0,492	0,566	0,673

Les absorbances obtenues ont été représentées en fonction des concentrations ; l'étalonnage réalisé est donné par l'équation $y = 0,0106x - 0,0403$, ce qui permet de calculer la concentration de chaque échantillon à partir de l'absorbance à $\lambda=765$ nm ; et la Figure III-3-4 montre la validité de l'approche linéaire ($R^2=0,9961$) :

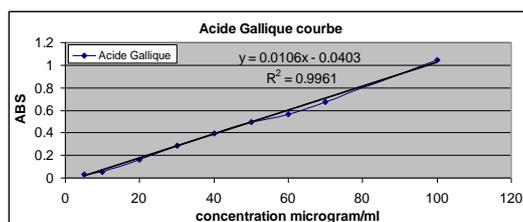


Figure III-3-4. Courbe d'étalonnage pour le dosage de la teneur en phénols totaux.

La mesure de la teneur en phénols totaux est exprimée en mg d'équivalent d'acide gallique par 1 g de matière sèche des échantillons traités par DIC et ceux non traités (MP).

En vue de mieux mettre en évidence l'aspect comparatif de notre étude, nous avons fait appel au « taux d'augmentation PT », défini en tant que différence entre la teneur en phénols totaux d'un échantillon traité par DIC et celle de la matière non traitée (MP) rapportée à celle extraite à partir de la matière non traitées :

$$PT = \frac{X - X_{MP}}{X_{MP}}$$

III-3.2. TENEUR EN PHENOLS TOTAUX (PT)

A partir de l'équation $y = 0,0106x - 0,0403$ (équation de la courbe de l'acide gallique), la concentration en phénols totaux, exprimée en mg d'équivalent d'acide gallique par 1 g de matière sèche, a été déterminée à partir de l'absorbance à $\lambda=765$ nm pour tous les échantillons traités par DIC et les échantillons non traités (MP).

Tableau III-3-3. Teneur en phénols totaux des échantillons de pépins de canneberge traités et non traités par DIC.

N°	ABC	X (µg/ml)	X (mg eq AGE/g MS)	Taux d'augmentation en phénols totaux (PT) %
1	4,096	390,22	8,13	2,04%
2	4,185	398,61	8,21	3,09%
3	4,145	394,84	8,14	2,25%
4	3,874	369,27	7,81	-2,00%
5	4,332	412,48	8,72	9,42%
6	3,992	380,41	8,38	5,14%
7	3,882	370,03	7,89	-0,94%
8	4,187	398,80	8,28	3,96%
9	4,068	387,58	7,99	0,30%

10	3,917	373,33	7,88	-1,08%
11	4,162	396,44	8,17	2,55%
12	4,108	391,35	8,12	1,91%
13	3,831	365,22	7,92	-0,60%
14	4,101	390,69	8,09	1,56%
15	3,926	374,18	7,71	-3,23%
16	3,861	368,05	7,97	0,11%
17	3,746	357,20	7,36	-7,62%
18	3,736	356,25	7,43	-6,74%
19	3,882	370,03	7,84	-1,59%
20	3,781	360,50	7,51	-5,77%
21	3,752	357,76	7,52	-5,56%
22	3,841	366,16	7,80	-2,03%
MP	3,944	375,88	7,97	0,00%

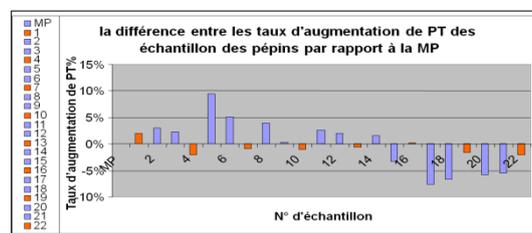


Figure III-3-5. Taux d'augmentation en phénols totaux par rapport à la MP des pépins de canneberge.

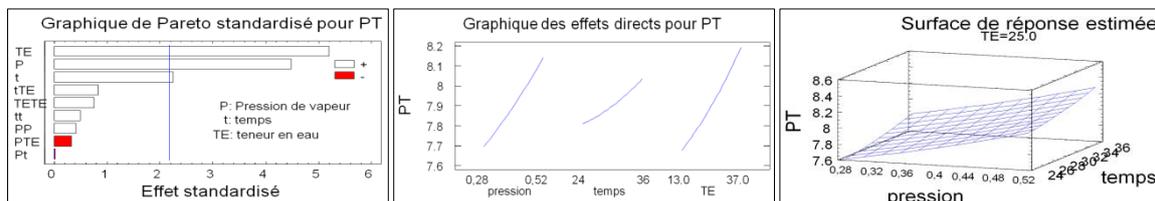


Figure III-3-6. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée du taux d'augmentation des polyphénols totaux PT des pépins de canneberge.

L'analyse statistique du plan d'expériences montre des effets positifs des 3 paramètres opératoires (teneur initiale en eau TE, pression de vapeur d'eau P et durée de traitement thermique t) sur la teneur en phénols totaux des pépins de canneberge. Le modèle de régression est obtenu avec $R^2 = 81,90$, ce qui prouve sa bonne pertinence :

$$PT\% = -6 + 0,99P - 0,5t - 0,1TE + 0,2P^2 + 0,005Pt - 0,02PTE + 0,01t^2 + 0,01tTE + 0,003TE^2$$

Notons enfin que l'optimum calculé du taux d'augmentation de phénols totaux est de 14,84% et est obtenu pour $P = 0,56$ MPa, $t = 40$ s et $TE = 45$ g $H_2O/100$ g MS.

L'augmentation en polyphénols totaux doit être comprise comme une augmentation de la disponibilité desdits polyphénols grâce probablement à la rupture éventuelle des parois cellulaires. Y aurait-il une certaine perte par expulsion (mécanique) de molécules non volatiles lors de la détente instantanée ? Ca serait alors une explication plausible de la diminution constatée lors de quelques traitements DIC. Toutefois, l'effet positif du temps de traitement ainsi que de la pression de vapeur d'eau saturée, c'est-à-dire de la température

de traitement, est une indication pertinente de l'absence de dégradation thermique des composés en question.

Tableau III-3-4. Teneur en phénols totaux dans les échantillons traités et non traités par DIC du marc de canneberge

N°	ABC	X µg/ml	X mg eq AGE/g MS	Taux d'augmentation des polyphénols totaux (PT) %
MP	4,254	405,12	8,58	0,00%
1	4,185	398,61	8,28	-3,42%
2	4,487	427,10	8,80	2,59%
3	4,212	401,16	8,26	-3,64%
4	4,196	399,65	8,41	-1,89%
5	4,606	438,33	9,21	7,39%
6	4,266	406,25	8,85	3,23%
7	4,214	401,35	8,52	-0,62%
8	4,456	424,18	8,76	2,11%
9	4,212	401,16	8,26	-3,64%
10	4,234	403,24	8,48	-1,13%
11	4,245	404,27	8,33	-2,90%
12	4,377	416,73	8,61	0,40%
13	4,225	402,39	8,69	1,30%
14	4,468	425,31	8,80	2,65%
15	4,395	418,42	8,62	0,50%
16	4,234	403,24	8,68	1,24%
17	4,396	418,52	8,62	0,53%
18	4,421	420,88	8,74	1,88%
19	4,232	403,05	8,52	-0,67%
20	4,351	414,27	8,62	0,45%
21	4,378	416,82	8,74	1,93%
22	4,244	404,18	8,58	0,05%

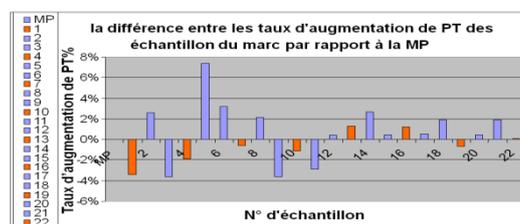


Figure III-3-7. Taux d'augmentation en phénols totaux par rapport à la MP du marc de canneberge.

L'analyse statique à l'aide du logiciel Statgraphics de l'effet des paramètres opératoires sur la teneur en phénols totaux à partir des résultats du plan d'expériences réalisé avec le marc de canneberge, permet d'aboutir à la détermination du diagramme de Pareto standardisé, des effets directs et de la surface de réponse estimée du taux d'augmentation des polyphénols totaux PT. La teneur initiale en eau apparait comme le principal facteur positif agissant sur cette variable de réponse.

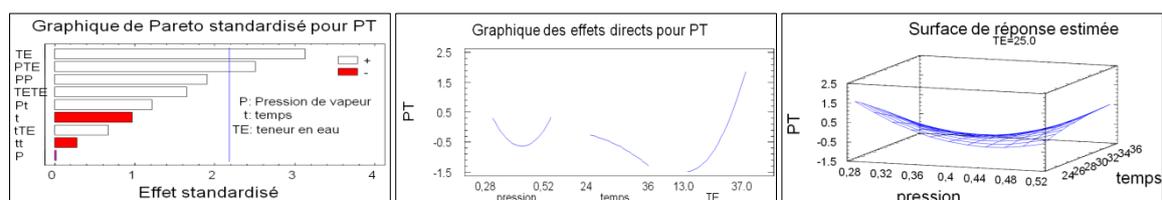


Figure III-3-8. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée du taux d'augmentation des polyphénols totaux PT du marc de canneberge.

Le modèle de régression est obtenu avec une R^2 de 67,74% :

$$PT\% = 40,58 - 12P - 0,5t - 0,8TE + 0,7P^2 + 0,1Pt + 0,1PTE - 0,004t^2 + 0,006tTE + 0,006TE^2$$

Il permet d'obtenir un optimum de 14,36% pour une pression de vapeur P = 0,6 MPa, un temps de traitement thermique t = 40 s et une teneur initiale en eau TE = 45 g H₂O/100 g MS%.

L'effet négligeable du temps de traitement sur le contenu des composés phénoliques prouve l'absence de dégradation thermique lors du traitement par DIC. Sous l'action de la teneur élevée en eau, les parois cellulaires s'ouvrent, facilitant, en conséquence, l'extraction des composés phénoliques éventuellement « cachés » dans les cellules puisqu'ils deviennent alors plus disponibles à l'extraction.

Il n'est cependant pas exclu qu'il y ait, par contre, une expulsion « mécanique » de ces composés lors de la détente abrupte amenant éventuellement à une certaine diminution du contenu des composés phénoliques.

Tableau III-3-5. Teneur en phénols totaux dans les échantillons traités et non traités par DIC comme blanchiment (oignon A)

N°	ABC	X µg/ml	X mg eq AGE/g MS	Taux d'augmentation (PT) %
MP	1,432	138,90	2,985	0,00%
1	1,691	163,33	3,422	14,66%
2	1,355	131,63	2,758	-7,59%
3	1,475	142,95	3,048	2,12%
4	1,703	164,46	3,446	15,45%
5	1,517	146,92	3,279	9,86%
6	1,482	143,61	3,062	2,59%
7	1,499	145,22	3,294	10,35%
8	1,427	138,42	2,951	-1,12%
9	1,435	139,18	3,030	1,53%
10	1,446	140,22	2,926	-1,97%
11	1,441	139,75	2,979	-0,18%



Figure III-3-9. Taux d'augmentation en phénols totaux par rapport à la MP de l'oignon A utilisant la DIC comme étape de blanchiment.

Le traitement par logiciel Statgraphics des résultats du plan d'expériences permet d'établir l'effet des paramètres opératoires sur la teneur en phénols totaux et d'obtenir les figures suivantes :

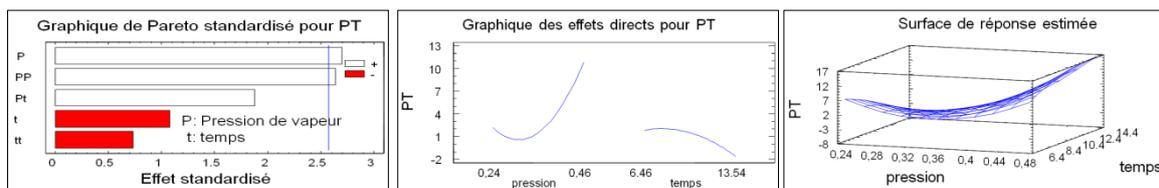


Figure III-3-10. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée du taux d'augmentation des polyphénols totaux PT des oignons A utilisant la DIC comme prétraitement de blanchiment.

Le modèle de régression est obtenu avec $R^2 = 81,07\%$:

$$PT\% = 75,61 - 38,66P - 2,23t + 4,48P^2 + 1,13Pt - 0,11t^2.$$

avec un optimum à 20,99% prévu à une pression de vapeur $P = 0,5$ MPa et un temps de traitement thermique par DIC $t = 15$ s.

Le seul effet étant dû à la pression et intervenant positivement montre que la DIC agit « mécaniquement » sur la disponibilité des phénols. Par contre, le temps de traitement avec un effet négligeable négatif pourrait traduire une dégradation thermique des composés phénoliques d'oignon également négligeable. Le minimum de pression engendrant un effet de diminution de ces composés conforterait cette hypothèse.

Tableau III-3-6. Teneur en phénols totaux dans les échantillons traités et non traités par DIC intervenant dans les oignons B à la suite d'une première étape de séchage à 30 g H₂O/100 g MS.

N°	ABC	X µg/ml	X mg eq AGE/g MS	Taux d'augmentation (PT) %
MP	1,432	138,90	2,98	0,00%
1	2,243	215,41	4,45	49,02%
2	1,841	177,48	3,66	22,78%
3	1,732	167,20	3,45	15,67%
4	1,958	188,52	3,92	31,38%
5	1,232	120,03	2,54	-15,04%
6	1,569	151,82	3,21	7,46%
7	1,622	156,82	3,35	12,22%
8	1,56	150,97	3,12	4,44%
9	1,332	129,46	2,77	-7,12%
10	1,572	152,10	3,19	6,74%
11	1,612	155,88	3,38	13,16%

Le Tableau III-3-6 traduit le plan d'expériences dont le traitement, à l'aide du logiciel Statgraphics, démontre à travers le calcul du diagramme de Pareto, qu'aucun paramètre opératoire n'a d'effet significatif sur l'amélioration de la teneur en phénols ; là, aussi, on pourrait supposer qu'un tel résultat est dû au choix d'une zone trop centré de variation des paramètres opératoires.

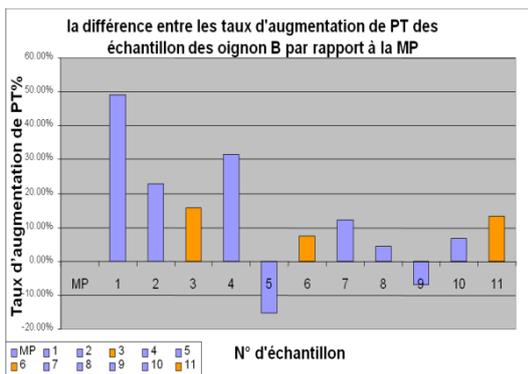


Figure III-3-11. Taux d'augmentation en phénols totaux par rapport à la MP (oignon B) utilisant la DIC comme étape d'expansion à la suite d'un premier séchage.

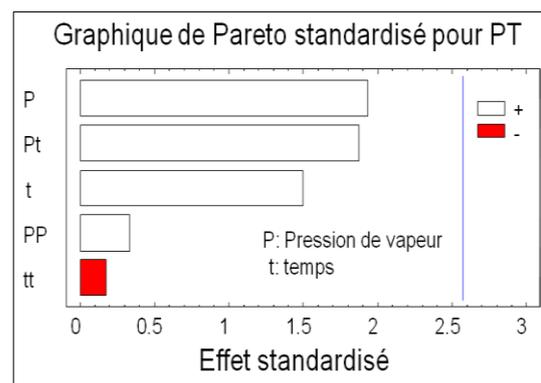


Figure III-3-12. Diagramme de Pareto standardisé du taux d'augmentation des polyphénols totaux PT (oignons B) avec la DIC intervenant à la suite d'une première étape de séchage.

III-3.3. ACTIVITES ANTIOXYDANTES (AOA)

III-3.3.a. PROTOCOLE DE DETERMINATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE

L'activité antioxydante est mesurée par la méthode de DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyle). Cette activité est déterminée selon la méthode de [Burits et Bucar, 2000; Cuendet et al., 1997] avec quelques modifications.

Le radical DPPH est dissous dans une solution de 0.004 % de méthanol gardée à la température ambiante à l'abri de la lumière avant utilisation.

III-3.3.a.i. Produits chimiques

a. 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) :

Le DPPH (2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl) (MM=394.32 g/mol), a été acquis de « Sigma-Aldrich », la référence D9132-5G.

b. Solution de DPPH

Une quantité de 0.004 g de DPPH est mise dans 100 ml méthanol ; le mélange est homogénéisé jusqu'à dissolution complète et gardé à l'abri de la lumière avant utilisation.

III-3.3.a.ii. Principe de la méthode

Le DPPH ou 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle agit en tant qu'un radical libre stable efficace réduit par un antioxydant, montrant un spectre d'absorption à 517 nm avec une couleur violette ; la réduction de ce radical se traduit par coloration jaune [Lee et al., 2001].

La réaction de la réduction de DPPH avec les composés phénoliques est montrée ci-dessous :

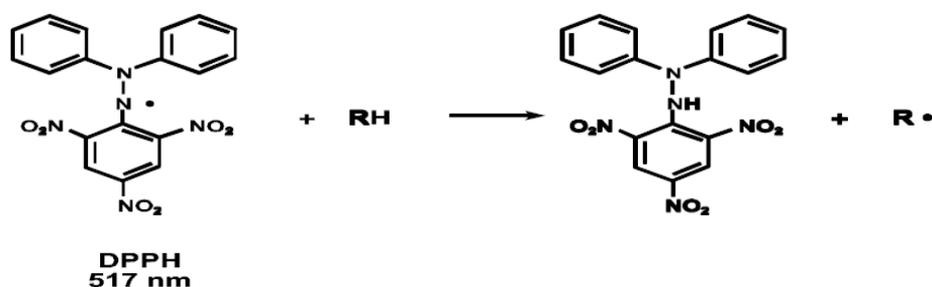


Figure III-3-13. Réaction de réduction de DPPH.

a. Gamme d'étalonnage de DPPH

Plusieurs concentrations ont été préparées par dilution à partir de la solution mère (solution contrôle). Après la préparation de la gamme des concentrations de DPPH (4, 8, 12, 16, 24, 32 et 40 µg/ml), la mesure d'absorbance a été effectuée à la longueur d'onde de $\lambda=517$ nm.

Tableau III-3-7. Dilution de DPPH pour la courbe d'étalonnage.

N° d'étalon	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (µg/ml)	4	8	12	16	24	32	40
ABS	0,141	0,267	0,412	0,601	0,82	1,095	1,32

L'absorbance en fonction des concentrations, a permis d'établir une relation linéaire avec R^2 de 0,9965 :

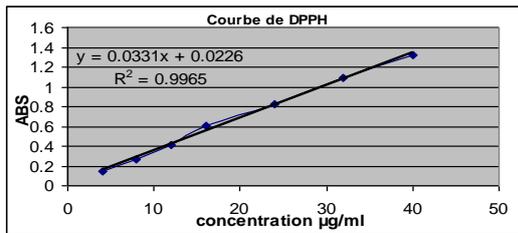


Figure III-3-14. Courbe d'étalonnage de DPPH.

b. Procédure expérimentale

- Préparer la solution mère à partir de l'extrait (5 g d'échantillon dans 100 ml de 70% méthanol et 30% eau et 2% HCl) de chaque point avec une dilution 1/10 dans le méthanol (R=10).

- Préparer, à partir de cette solution mère, des concentrations différentes dans le méthanol (pour les pépins et le marc de canneberge : 125, 250, 500, 750, 1000, 1250 et 1500 µg/ml ; pour l'oignon A et B : 125, 250, 500, 1000, 1500, 2500, 3500 et 4500 µg/ml).
- Réaliser les réactions à partir d'une certaine quantité de ces solutions (pour les pépins et le marc de canneberge : 1 ml mélangé avec 3 ml de la solution de contrôle DPPH ; pour l'oignon A et B : 1,5 ml en mélange avec 2,5 ml de la solution de contrôle DPPH). Ce mélange fortement agité pendant 30 s puis incubé pendant un temps de réaction (30 min pour les pépins et le marc de canneberge et 60 min pour l'oignon A et B) à la température ambiante à l'abri de la lumière.
- Mesurer l'absorbance du mélange réactionnel à 517 nm contre un blanc constitué par du méthanol pur. Le taux d'inhibition de formation des radicaux DPPH* libres est calculé selon la formule :

$$\%I = \frac{ABS_{DPPH \text{ contrôle}} - ABS_{\text{échantillon après un temps de réaction}}}{ABS_{DPPH \text{ contrôle}}}$$

Les résultats sont exprimés en termes de IC₅₀ (concentration de substrat qui inhibe 50% de radicaux DPPH* présents dans le milieu réactionnel). Le calcul de IC₅₀ (exprimé en µg de MS/ml de l'extrait) est réalisé à partir de la courbe spécifique de l'inhibition % en fonction de la concentration pour chaque échantillon.

La vitamine C a été utilisée à titre comparatif, selon l'opération suivante :

- Préparer la solution mère, en dissolvant complètement 5 mg de vitamine C dans 100 ml de méthanol,
- Préparer, à partir de cette solution mère, des concentrations différentes dans le méthanol (pour les pépins et le marc de canneberge : 5, 10, 15, 20 et 25 µg/ml ; pour l'oignon A et B : 1, 2, 3, 5, 10 et 15 µg/ml).

Tableau III-3-8. Dilution de Vitamine C pour le calcul de IC₅₀ destinée aux pépins et marc de canneberge.

Concentration µg/ml	5	10	15	20	25
Inhibition%	24,5	47,1	70,8	92,3	97,5

Tableau III-3-9. Dilution de Vitamine C pour le calcul de IC₅₀ destinée aux oignons A et B.

Concentration µg/ml	1	2	3	5	10	15
Inhibition%	11,4	20,6	29,9	52,7	92,8	98,1

- Réaliser les réactions avec la solution de vitamine C à partir d'une certaine quantité de ces solutions (pour les pépins et le marc de canneberge : 1 ml mélangé avec 3 ml de la solution de contrôle DPPH ; pour l'oignon A et B : 1,5 ml en mélange avec 2,5 ml de la solution de contrôle DPPH).
- Mesurer l'absorbance du mélange réactionnel à 517 nm contre un blanc constitué par du méthanol pur, ce qui permet d'obtenir les inhibitions représentées (Figure III-3-15 et

Figure III-3-16) en fonction des concentrations, avec $R^2=0,9996$ et $R^2=0,9954$, respectivement :

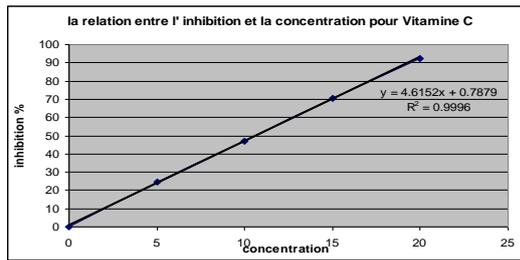


Figure III-3-15. Courbe d'inhibition en fonction de la concentration en Vitamine C dans l'étude des pépins et du marc de canneberge.

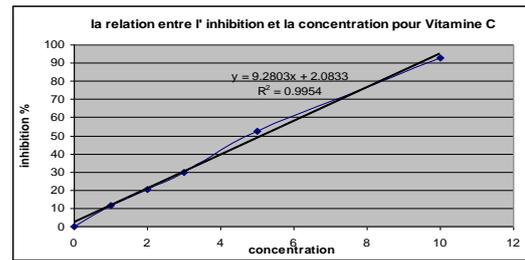


Figure III-3-16. Courbe d'inhibition en fonction de la concentration en Vitamine C dans l'étude des oignons A et B.

Ainsi, la valeur d'IC₅₀ de Vitamine C (effectuée aux mêmes conditions des échantillons) était IC₅₀ =10,663 µg/ml pour les pépins et le marc de canneberge et IC₅₀ =5,16 µg/ml pour les oignons A et B.

III-3.3.b. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTI-OXYDANTE

Pour calculer IC₅₀ d'un échantillon, il a fallu réaliser pour ledit échantillon la courbe d'inhibition (% en fonction de la concentration). IC₅₀ est exprimé en µg/ml de l'extrait pour chacun des échantillons. La comparaison entre IC₅₀ de chaque point et IC₅₀ de la matière première MP a été l'établi à travers du taux d'augmentation de l'activité antioxydante TA :

$$TA(\%) = \frac{IC_{50}(MP) - IC_{50}(Echantillon traité)}{IC_{50}(MP)}$$

Dont l'intérêt est de **traduire positivement l'augmentation de l'activité anti-oxydante** de l'échantillon et vice-versa puisque plus IC₅₀ est faible, plus l'activité anti-oxydante dans la matière est importante. Une comparaison avec IC₅₀ de la vitamine C permet d'établir des correspondances entre l'échantillon considéré et la vitamine C comme référence.

III-3.3.b.i. Pépins de canneberge

Tableau III-3-10. IC₅₀ des échantillons de pépins de canneberge traités par DIC et comparaison avec la matière première MP non traitée.

N° d'échantillon	IC ₅₀ µg/ml	IC ₅₀ µg/ml R=10	TE%	IC ₅₀ µg mat sèche/ml	TA %	x g mat sèche/1 g vit C
MP	261,162	26,116	5,96%	24,647	0,00%	2,20
1	258,110	25,811	4,15%	24,783	-0,55%	2,21
2	230,119	23,012	3,00%	22,342	9,35%	1,99
3	244,204	24,420	3,14%	23,677	3,94%	2,11
4	279,325	27,932	5,70%	26,426	-7,22%	2,36
5	207,168	20,717	5,65%	19,609	20,44%	1,75
6	213,817	21,382	10,08%	19,424	21,19%	1,73
7	274,727	27,473	6,62%	25,767	-4,54%	2,30
8	213,317	21,332	3,82%	20,547	16,64%	1,83
9	214,651	21,465	3,07%	20,826	15,50%	1,86
10	254,525	25,452	5,53%	24,119	2,14%	2,15
11	222,466	22,247	3,02%	21,594	12,39%	1,92

12	216,260	21,626	3,71%	20,852	15,40%	1,86
13	242,661	24,266	8,40%	22,386	9,18%	1,99
14	210,139	21,014	3,53%	20,297	17,65%	1,81
15	229,390	22,939	3,00%	22,271	9,64%	1,98
16	240,557	24,056	8,33%	22,206	9,90%	1,98
17	284,646	28,465	3,00%	27,635	-12,12%	2,46
18	290,655	29,065	4,26%	27,878	-13,11%	2,48
19	259,568	25,957	5,92%	24,506	0,57%	2,18
20	317,613	31,761	4,10%	30,510	-23,79%	2,72
21	302,076	30,208	5,13%	28,734	-16,58%	2,56
22	285,814	28,581	6,56%	26,822	-8,82%	2,39

TA: Taux d'augmentation de l'activité antioxydante

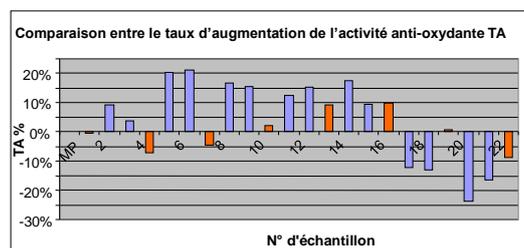


Figure III-3-17. Comparaison du taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante TA des échantillons des pépins de canneberge traités par DIC par comparaison avec la matière première non traitée.

Analyse statistique du plan d'expériences

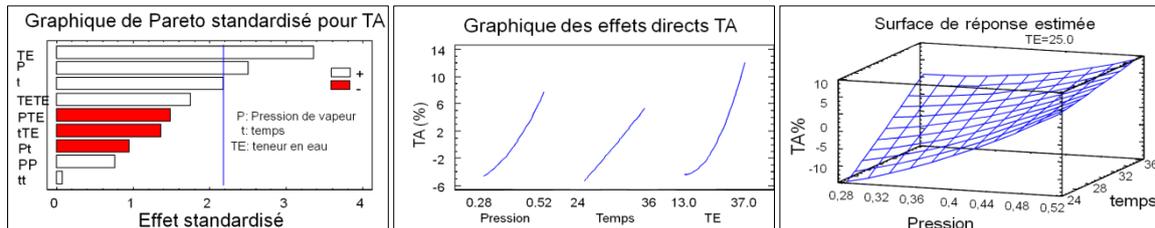


Figure III-3-18. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée pour taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante TA des pépins de canneberge.

Le diagramme de Pareto ainsi introduit montre clairement que les 3 paramètres opératoires DIC affectent positivement l'activité antioxydante des pépins de canneberge, avec un effet prépondérant de la teneur initiale en eau puis de la pression de vapeur ; l'impact, également positif, du temps de traitement thermique reste relativement faible. Cet ensemble de constatation ne pourrait s'expliquer que par la faible dégradation thermique de cette activité durant le traitement DIC. L'impact mécanique de la détente instantanée vers le vide pouvant atteindre une certaine rupture des parois cellulaires, devrait être à l'origine de la facilité avec laquelle l'extraction des composés phénoliques, mais également d'autres composés à activité anti-oxydante, présents à l'intérieur de ces cellules deviennent plus disponibles.

Il ne serait, par contre, pas exclu qu'une partie de ces composés sortent, mécaniquement expulsés lors de la détente instantanée par DIC, ce qui réduirait l'activité antioxydante à un niveau plus faible que la MP.

Le modèle de régression ajustée aux données est établi avec $R^2 = 72\%$:

$$TA \% = -153,312 + 16,385P + 3,82t + 2,46TE + 1,25P^2 - 0,43Pt - 0,33PTE + 0,005t^2 - 0,06tTE + 0,03TE^2$$

avec un optimum de +37,17% pour une pression de vapeur P = 0,2 MPa, un temps de traitement thermique par DIC t = 40 s, et une teneur initiale en eau TE = 45 g H₂O/100 g MS. L'expérience réalisée a pu confirmer ces résultats.

Notons finalement qu'une certaine corrélation entre l'augmentation de la présence en phénols totaux (PT) et en activité antioxydante (TA) a pu être constatée ; dans le cas des pépins de canneberge traités par DIC, les phénols doivent être les principaux responsables de l'activité antioxydante mesurée.

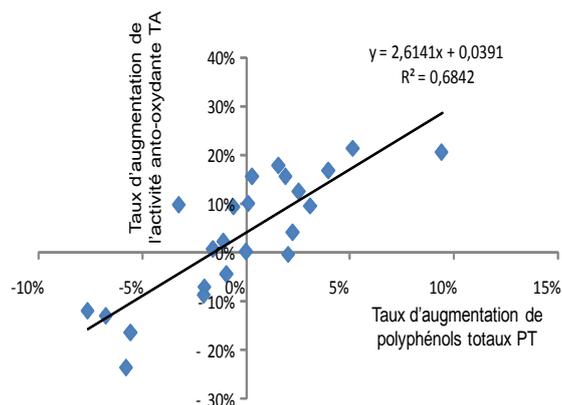


Figure III-3-19. Augmentation de l'activité antioxydante en fonction de l'augmentation de teneur en polyphénols totaux des pépins de canneberge traités par DIC, comparés à la matière première MP.

III-3.3.b.ii. Marc de canneberge

Tableau III-3-11. IC50 des échantillons du marc de canneberge traités par DIC par comparaison avec la MP non traitée

N° d'échantillon	IC50 µg/ml	IC50 µg/ml R=10	TE%	IC50 µg mat sèche/ml	TA %	x g mat sèche /1 g vit C
MP	285,856	28,586	5,85%	27,01	0,00%	1,79
1	316,933	31,693	3,90%	30,50	-12,95%	2,03
2	258,374	25,837	3,00%	25,08	7,11%	1,67
3	299,614	29,961	3,00%	29,09	-7,71%	1,93
4	331,427	33,143	5,27%	31,48	-16,58%	2,09
5	223,050	22,305	5,06%	21,23	21,38%	1,41
6	262,985	26,298	8,96%	24,14	10,63%	1,60
7	295,354	29,535	6,18%	27,82	-3,00%	1,85
8	266,645	26,664	3,23%	25,83	4,35%	1,72
9	305,697	30,570	3,00%	29,68	-9,90%	1,97
10	297,293	29,729	5,14%	28,28	-4,70%	1,88
11	298,827	29,883	3,00%	29,01	-7,43%	1,93
12	282,608	28,261	3,31%	27,35	-1,29%	1,82
13	281,222	28,122	7,95%	26,05	3,53%	1,73
14	275,296	27,530	3,50%	26,6	1,51%	1,77
15	281,289	28,129	3,00%	27,31	-1,13%	1,81
16	292,373	29,237	7,66%	27,16	-0,56%	1,80

17	288,024	28,802	3,00%	27,96	-3,55%	1,86
18	280,410	28,041	3,80%	27,01	-0,03%	1,79
19	285,860	28,586	5,68%	27,04	-0,16%	1,8
20	289,031	28,903	3,98%	27,8	-2,93%	1,85
21	272,247	27,225	4,86%	25,8	3,86%	1,72
22	286,247	28,625	6,15%	26,8	0,15%	1,79

TA : taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante

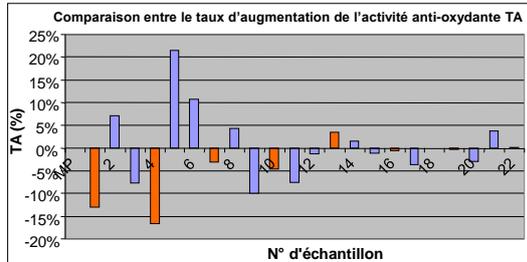


Figure III-3-20. Taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante des échantillons du marc de canneberge traités par DIC par comparaison avec la MP non traitée.

L'analyse des résultats du plan d'expériences à l'aide du logiciel Statgraphics, permet d'établir de nombreux outils, tels que le diagramme de Pareto standardisé, les effets directs, la surface de réponse estimée... ainsi que le modèle de régression qui a été ajustée aux données ; ce dernier a, dans le cas du marc de canneberge, été obtenu avec $R^2=62\%$:

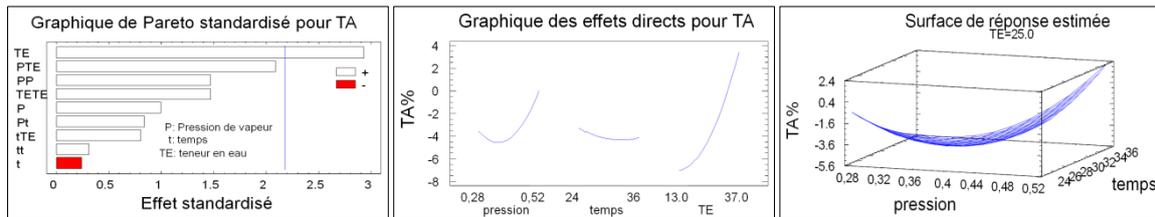


Figure III-3-21. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée pour taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante TA du marc de canneberge.

$$TA (\%) = 119,28 - 29,13P - 2,7t - 2,56TE + 1,73P^2 + 0,27Pt + 0,34PTE + 0,015t^2 + 0,026tTE + 0,017TE^2$$

La valeur optimale a été calculée comme étant de 37,56% pour une pression de vapeur d'eau $P = 0,6$ MPa, un temps de traitement par DIC $t = 32$ s, et une teneur initiale en eau $TE = 45$ g $H_2O/100$ g MS.

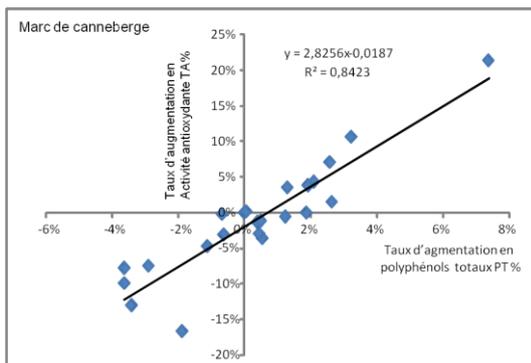


Figure III-3-22. Augmentation de l'activité antioxydante en fonction de l'augmentation de la teneur en polyphénols totaux du marc de canneberge traités par DIC, comparés à la matière première MP.

D'après ces analyses, il est clair que la teneur initiale en eau puis la pression de vapeur affectent positivement l'activité antioxydante du marc de canneberge ; le très faible impact (légèrement négatif) du temps de traitement et l'impact plutôt positif de la pression de vapeur (c.à.d. de la température de traitement) prouvent que la dégradation thermique de l'activité antioxydante est négligeable lors du traitement par DIC. L'impact principal doit être compris comme étant de type mécanique (rupture éventuelle des parois cellulaires).

Un autre impact de type également mécanique pourrait être suggéré ; il s'agirait de l'expulsion de composés antioxydants avec la détente instantanée DIC menant, dans le cas de quelques échantillons, à une activité antioxydante inférieure.

La corrélation linéaire ($R^2=84,23\%$) entre l'augmentation de la présence en phénols totaux (PT) et en activité antioxydante (TA) devrait montrer que dans le cas du marc de canneberge traités par DIC, les phénols sont les principaux responsables de l'activité antioxydante mesurée.

III-3.3.b.iii. Oignon A (DIC en tant qu'opération de blanchiment)

Tableau III-3-12. IC50 des échantillons d'oignon A traités par DIC par comparaison avec la MP non traitée.

N° d'échantillon	IC ₅₀ µg/ml			IC ₅₀ µg mat sèche/ml	TA %	x g mat sèche/1 g vit C
	IC ₅₀ µg/ml	R=10	TE%			
MP	77,75	7,77	7,44%	7,24	0,00%	2,43
1	150,70	15,07	4,76%	14,39	-98,79%	4,83
2	114,65	11,47	4,76%	10,94	-51,24%	3,67
3	64,15	6,42	6,60%	6,02	16,84%	2,02
4	36,92	3,69	4,76%	3,52	51,30%	1,18
5	56,23	5,62	11,59%	5,04	30,37%	1,69
6	60,17	6,02	6,60%	5,64	22,01%	1,9
7	53,92	5,39	13,40%	4,75	34,29%	1,6
8	78,15	7,81	6,60%	7,33	-1,30%	2,46
9	70,29	7,03	8,86%	6,46	10,78%	2,17
10	75,14	7,51	4,33%	7,20	0,47%	2,42
11	74,81	7,48	6,60%	7,02	3,02%	2,35

TA : taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante

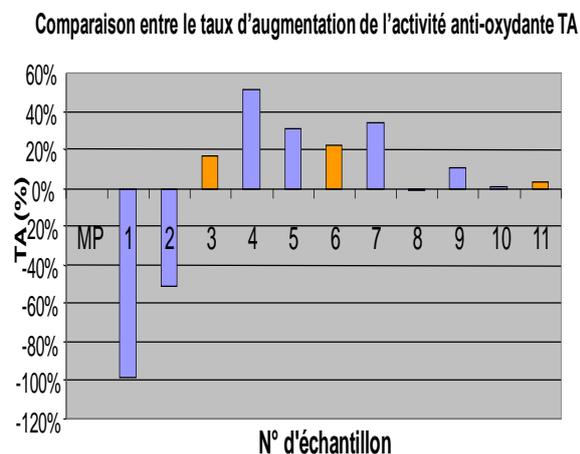


Figure III-23. Taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante des échantillons d'oignon A Blanchi par DIC par comparaison avec la MP non blanchi.

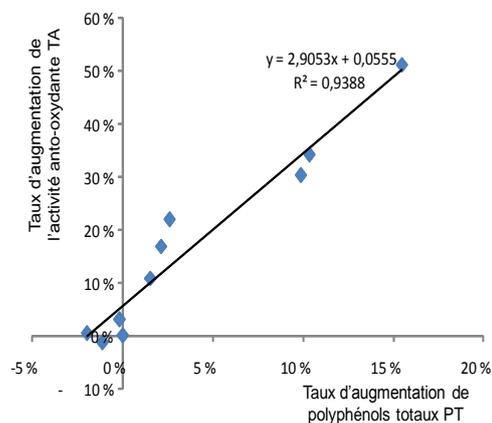


Figure III-24. Augmentation de l'activité antioxydante en fonction de l'augmentation de la teneur en polyphénols totaux de l'oignon A blanchi par DIC, comparés à la matière première MP ; avec élimination des deux points aberrants DIC1 et DIC2.

Malgré l'absence d'explication tangible de la présence de deux points aberrants, la très bonne corrélation linéaire ($R^2=93,88\%$) entre l'augmentation de la présence en phénols totaux (PT) et en activité antioxydante (TA) devrait montrer que dans le cas d'oignon A blanchi par DIC, les phénols seraient les principaux responsables de l'activité antioxydante mesurée.

III-3.3.b.iv. Oignon B avec DIC intervenant après pré-séchage

Tableau III-3-13. IC50 des échantillons d'oignon B traités par DIC par comparaison avec la MP non traitée.

N° d'échantillon	IC ₅₀ µg/ml			IC ₅₀ (µg mat sèche/ml)	TA (%)	X (g mat sèche/1 g vit C)
	IC ₅₀ µg/ml	R=10	TE%			
MP	222,458	22,246	7,44%	20,71	0,00%	3,38
1	375,821	37,582	3,24%	36,4	-75,81%	5,94
2	299,770	29,977	3,24%	29,04	-40,24%	4,73
3	207,057	20,706	3,24%	20,06	3,14%	3,27
4	188,478	18,848	4,00%	18,12	12,47%	2,95
5	290,780	29,078	5,63%	27,53	-32,95%	4,49
6	215,567	21,557	5,63%	20,41	1,44%	3,33
7	204,258	20,426	6,79%	19,13	7,62%	3,12
8	221,773	22,177	3,24%	21,48	-3,75%	3,5
9	263,351	26,335	7,06%	24,6	-18,80%	4,01
10	215,068	21,507	4,72%	20,54	0,81%	3,35
11	200,496	20,050	8,33%	18,51	10,61%	3,02

TA: taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante

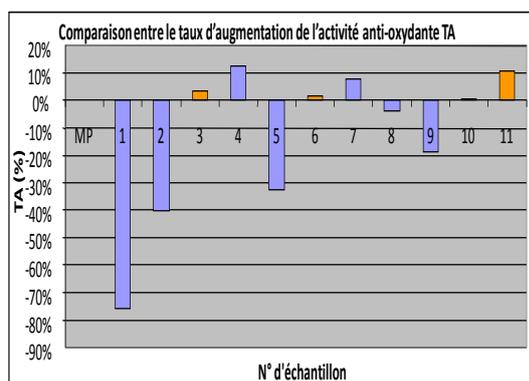


Figure III-3-25. Taux d'augmentation de l'activité anti-oxydante des échantillons d'oignon B swell-dried par DIC par rapport à la MP non traitée.

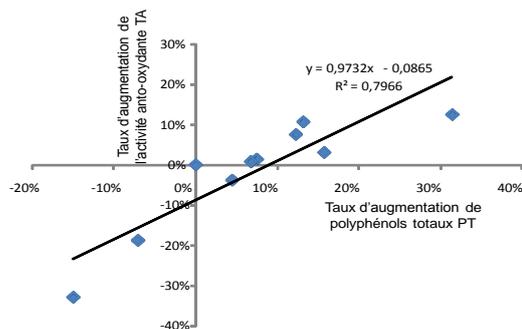


Figure III-3-26. Augmentation de l'activité antioxydante en fonction de l'augmentation de la teneur en polyphénols totaux de l'oignon B traité, après pré-séchage, par DIC, comparés à la matière première MP ; avec élimination des deux points aberrants DIC1 et DIC2.

Signalons, là aussi, dans la présente situation, deux points aberrants. La bonne corrélation linéaire ($R^2=79,66\%$) entre l'augmentation de la présence en phénols totaux (PT) et en activité antioxydante (TA) devrait probablement montrer que dans le cas d'oignon B traité par DIC à la suite d'une étape préalable de séchage, les phénols seraient les principaux responsables de l'activité antioxydante mesurée.

III-3.3.c. COMPLEMENTS D'ANALYSE

III-3.3.c.i. Analyses microbiologiques (taux de décontamination)

L'analyse de la décontamination par DIC de l'oignon a été effectuée sur selon le plan d'expériences ; l'étude a été réalisée ici sur l'oignon texturé (B) à 30 g H₂O/100 MS.

Tableau III-3-14. Analyses microbiologiques entre les échantillons d'oignon B traités et non traitées par DIC.

No.	Flore totale	Niveau de décontamination Flore initiale/Flore finale	Niveau logarithmique de décontamination Log(Flore initiale/Flore finale)
1	1 500	500	2,70
2	100	7500	3,88

3	1 500	500	2,70
4	1 000	750	2,88
5	4 500	167	2,22
6	800	938	2,97
7	12 000	63	1,80
8	3 500	214	2,33
9	150 000	5	0,70
10	3 100	242	2,38
11	4 800	156	2,19
MP	750 000	1	0,00

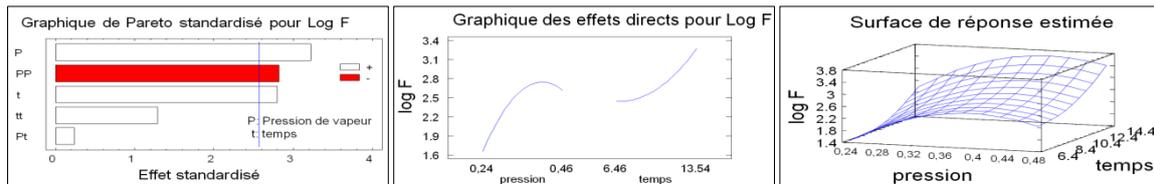


Figure III-3-27. Diagramme de Pareto standardisé, effets directs et surface de réponse estimée de décontamination de l'oignon B.

Comme prévu, la durée et le niveau de pression de vapeur traduisant la température de traitement sont les paramètres opératoires essentiels. Le modèle de régression est obtenu avec $R^2 = 86,14\%$:

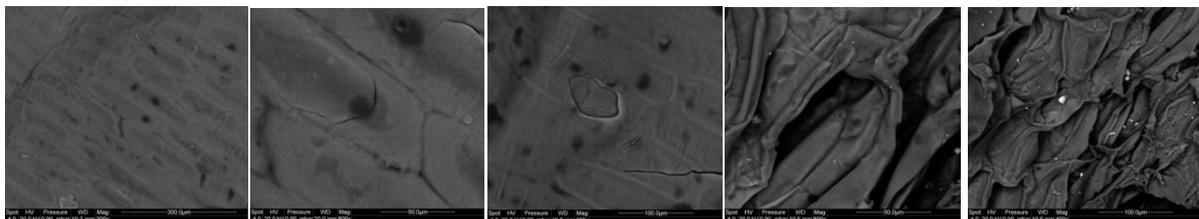
$$\text{Log} F = -3,27 + 34,2P + 0,3t - 44P^2 + 0,01Pt + 0,02t^2$$

La valeur optimum de 3,83 pour une pression de vapeur de 0,4 MPa et un temps de traitement par DIC $t = 15$ s.

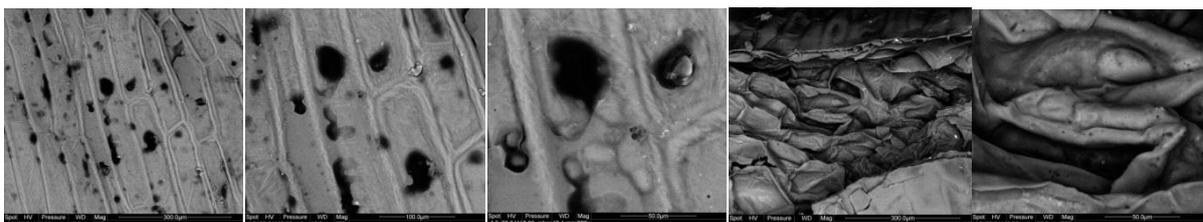
III-3.3.c.ii. Microscope électronique à balayage

Les différentes figures de MEB réalisées montrent le grand impact de la texturation par DIC sur la microstructure des oignons. L'oignon texturé par DIC se distingue par une texture ouverte et poreuse par comparaison avec le produit non texturé (MP). Cet élément peut expliquer de nombreuses observations telles que le grand taux d'expansion, les faibles masses volumiques apparentes, et également la grande porosité au sein du produit.

Les photos sont les suivantes pour la matière première d'oignon :



Pour l'oignon B traité par DIC N°2, les photos sont les suivantes :



PARTIE IV.
CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CHAPITRE IV-1.

CONCLUSION

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'effet du traitement thermo-mécanique par DIC (Détente Instantanée Contrôlée) sur la modification de la texture de nos produits (pépins de canneberge, déchets de canneberge, oignon et cassis). Le premier objectif a été d'agir sur la cinétique du séchage par air chaud. Une analyse fondamentale nous a conduits à évaluer l'impact au travers de la diffusivité effective D_{eff} et de l'accessibilité initiale δW_s , ainsi que l'activité de l'eau. Nous avons ensuite étudié l'effet des paramètres opératoires de la DIC (pression de vapeur, temps de traitement, et teneur initiale en eau) sur l'ensemble des performances de l'opération et, par la suite, la qualité des produits finis. La méthodologie des plans d'expériences a ainsi pu être adoptée pour quantifier les caractéristiques de l'opération et de chaque produit (technologique, texturale, physique, et fonctionnelle....) ; l'effet des paramètres opératoires étudiés a pu être quantifié grâce à un logiciel statistique adéquat.

a. Le séchage :

Ce prétraitement nous a permis une amélioration de l'opération en termes de cinétique du séchage limitée par le transfert interne de la matière couplé au rétrécissement du produit. En effet, il a été démontré que le temps du séchage a diminué (à des conditions précisées de pression de vapeur, de temps de traitement et de teneur initiale en eau), jusqu'à 33% dans le cas des pépins de canneberge, 50% dans le cas du marc de canneberge, 67% dans le cas de l'oignon et 77% dans le cas du cassis. Quant à la diffusivité effective D_{eff} , elle a augmenté par rapport à la matière première jusqu'à 246% pour les pépins de canneberge et jusqu'à 795% pour les déchets, à 336% pour l'oignon et à 1223% pour le cassis.

Dans le cas des produits étudiés, la pression de vapeur a généralement un effet significatif positif sur l'opération de séchage et d'extraction des différentes molécules.

Une analyse fondamentale de l'impact des processus instantanés au cours de l'étape finale de l'opération de séchage, permet d'aborder les possibilités d'intensification des processus du séchage des fruits et légumes. Après une première intensification par expansion nécessitant une re-texturation du produit impliquant l'augmentation de la surface spécifique et de la porosité, ce qui rend la résistance au transfert interne de matière relativement faible.

A partir de cette étude fondamentale, nous avons repéré la présence d'un gradient de température, entre la surface et le milieu du produit, en opposition avec le gradient de la pression partielle de la vapeur d'eau. Cette étape paradoxale se trouve encore plus renforcée par la diminution de la conductivité thermique du produit suite à son expansion et ainsi, le transfert interne de chaleur pourrait devenir limitant.

b. Caractérisations du produit fini

Concernant les caractérisations des produits, nous constatons l'impact positif du traitement par DIC quant aux principales caractéristiques de la matière. Cette amélioration de la qualité varie avec les conditions de DIC. Ainsi, les composés phénoliques apparaissent plus disponibles à la suite du traitement adéquat par DIC. Avec une dégradation thermique

négligeable, voire inexistante, le traitement DIC implique un effet mécanique dû à la détente instantanée par DIC, ce qui permettrait la rupture de certaines structures cellulaires de la matière et l'augmentation de la quantité maximale extractible. Les caractéristiques physiques diverses (masse volumique apparente et taux relatif d'expansion), les caractéristiques microstructurelles (mesurées par microscopie électronique à balayage...) et les caractéristiques fonctionnelles d'interaction avec l'eau (réhydratation, teneur en eau, isotherme de sorption, microbiologique et contenu nutritionnel...) peuvent être optimisées en fonction des conditions opératoires DIC, selon les besoins du consommateur.

c. Méthode statistique adoptée

Un travail expérimental aussi nécessite une stratégie d'analyse expérimentale en vue d'une bonne modélisation empirique. Nous avons tenu à tracer les grandes lignes et souligner la place de l'analyse dimensionnelle et statistique nécessaire. Les raisons d'adoption de la méthodologie des plans d'expériences ont ainsi été établies. Les plans d'expériences centraux composites retenus dans le cas de chacun des produits et de chacune des opérations de traitement ont permis une utilisation très adéquate des paramètres statistiques. L'introduction (que l'on pourrait encore améliorer) du diagramme de Pareto permet d'établir, à partir des surfaces de réponse multiples, une optimisation pluri-dimensionnelle de grande pertinence.

d. A la fin :

La masse volumique apparente des produits (fruits et légumes) en morceaux, ainsi que les taux d'expansion traduisent bien les possibilités d'amélioration des caractéristiques fonctionnelles des matériaux ; la possibilité de faire varier ces paramètres en tant que variables dépendantes en fonction des conditions de DIC, est un élément de grande pertinence.

L'analyse par microscopie électronique à balayage a mis en évidence le grand nombre de pores générés par texturation DIC. Ainsi la taille et l'épaisseur des produits traités par DIC étaient supérieures à ce qui a été obtenu sans prétraitement.

L'impact de l'expansion en termes de séchage est immédiat. Quel que soit le produit considéré, on a systématiquement constaté une grande amélioration de la cinétique de séchage, mais également une bonne réduction de la quantité d'humidité résiduelle ainsi qu'une diminution souvent très utile de l'activité de l'eau. Ainsi, nous pouvons considérablement réduire le temps de séchage et améliorer la qualité pluridimensionnelle du produit fini.

Le contenu en composés phénoliques et la capacité antioxydante étant supérieur dans les produits traités par DIC, la qualité nutritionnelle s'est ainsi également trouvée améliorée.

CHAPITRE IV-2. PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons essayé de répondre à des questions concernant la problématique de la performance du procédé de séchage et de la qualité des fruits et légumes séchés, à travers l'explication de l'intérêt d'insérer des processus instantanés dans ces opérations.

a. En ce qui concerne les matières premières

Pour les pépins et le marc de canneberge, il serait intéressant de quantifier les huiles de pépins de canneberge ainsi que d'autres molécules bioactives telles que les acides gras (oméga 3- 6), le vitamine E, etc, et l'évolution de la composition chimique de ces produits selon les modifications des différentes conditions opératoires de traitement par DIC.

Et après l'extraction des huiles des pépins de canneberge, Il serait également intéressant d'obtenir la protéine et de fabriquer une poudre de canneberge riche en antioxydants ainsi qu'en fibres avec des applications pharmaceutiques et nutritionnelles évidentes.

Pour l'oignon et également pour le cassis, il serait important d'extraire les molécules volatiles (huiles essentielles, arômes...), tout en préservant les molécules bioactives comme les flavonoïdes et l'anthocyanines, et faire évoluer ces molécules avec les différentes possibilités de modification des conditions du traitement par DIC.

b. En ce qui concerne les opérations du séchage et les études fondamentales

La diffusivité que nous avons proposée nécessite une étude plus approfondie, afin de trouver un modèle faisant mieux délimiter la zone effective d'amélioration possible par DIC. La différence de structure doit jouer un rôle dans les seuls phénomènes de diffusion alors que lors de l'étape paradoxale, on devra chercher d'autres solutions d'intensification et d'amélioration de la qualité.

Un des paramètres opératoires de la DIC, qui est la teneur en eau initiale du produit, a pu être étudié dans le cas des pépins de canneberge et du marc de canneberge et non dans le cas de l'oignon et du cassis. Alors dans les travaux complémentaires, il serait intéressant d'étudier ce paramètre dans tous les produits.

Pour les isothermes de sorption, il serait intéressant d'étudier l'impact de la teneur initiale en eau avec des produits frais séchés à des teneurs d'eau déterminées (selon un plan d'expériences), et non pas de faire l'opération dans le sens inverse, car l'opération de séchage provoque un phénomène de retrait qui empêcherait de retrouver les conditions initiales de répartitions de l'eau dans les cellules.

Nous avons déjà prouvé l'importance de l'établissement de la courbe (température-humidité) de transition vitreuse dans les opérations de séchage. La détermination expérimentale préalable des caractéristiques hydro-thermiques semble ainsi être la condition de la bonne maîtrise des opérations industrielles.

c. En ce qui concerne les plans d'expériences et les paramètres opératoires

Les conditions opératoires appliquées ne nous ont pas permis d'utiliser le maximum de potentialité du traitement par DIC. Ainsi, le traitement par DIC avec de l'air chaud à la place de la vapeur d'eau, serait très important. D'autre part, la répétition de plusieurs détentes

comme paramètres opératoires du traitement par DIC pourrait être d'un certain impact dans la décontamination.

Dans tous les essais réalisés par DIC, nous nous sommes limités à l'étude de la détente réalisée vers un niveau de vide constant (pression de 50 mbars) ; or, la durée et la nature instantanée ou non instantanée de la détente semblent être d'une importance particulière. Des essais ont déjà été réalisés concernant l'impact de l'instantanéité de la détente par comparaison à des détentes à durée plus importante (2 à 3 secondes), son impact sur la structure, la qualité et la fonctionnalité est très important.

Un travail expérimental spécifique qui concerne l'autovaporisation instantanée est très intéressant à analyser ; lors du traitement par DIC. Les systèmes de traitement DIC devront être modifiés pour permettre de séparer les composés volatiles (arôme, huiles essentielles...) et, en plus, vérifier l'hypothèse de l'éjection et la sortie des composés non volatiles avec la vapeur d'eau lors de la détente.

Il serait intéressant de modifier également les paramètres du séchage comme la température, la vitesse et l'humidité de l'air, étudier l'effet de ces paramètres sur les produits traités par DIC et non traités MP, et faire une comparaison entre ces diverses situations.

d. En ce qui concerne l'extraction des polyphénols

Les polyphénols, en tant que molécules importantes et principales responsables de l'activité antioxydante, nécessitent une étude spécifique concernant leur impact « in vivo » ainsi que leur extraction qui semblerait plus facile à la suite d'un traitement par DIC. L'extraction de ces molécules pourra, à la suite de l'expansion par DIC, nécessiter d'autres conditions d'extraction (température, PH, concentration du solvant...).

Il serait très intéressant de mieux identifier les molécules de polyphénols, notamment par HPLC afin de déterminer l'évolution éventuelle et l'augmentation ou la diminution de la quantité de chaque molécule.

En plus, il serait important d'identifier les arômes et les huiles essentielles ; l'utilisation du CPG et surtout du SPME sera d'une grande importance surtout dans le cas de produits de grand contenu aromatique (cassis, oignon...).

Pour confirmer les résultats annoncés dans ce travail, une analyse plus approfondie et plus détaillée serait parmi les perspectives qu'il faudrait envisager. Nous avons essayé de réaliser ces essais mais pour des raisons analytiques nous n'avons pas pu aller jusqu'au bout de ces possibilités de l'étude.

e. En ce qui concerne l'échelle industrielle :

Il serait important d'exploiter les résultats obtenus au laboratoire pour passer à l'échelle industrielle. Il faudrait compléter l'étude, par une étude économique du coût d'une telle opération, de la consommation énergétique et de l'impact environnemental.

CHAPITRE IV-3. REFERENCE

- ABDULLA G, BELGHIT A, Allaf K, (2009). Impact of the instant controlled pressure drop treatment (DIC) on hot-air drying of cork granules . *Drying Technology*, Vol.27, No. 11.
- AL HADDAD Mazen, MOUNIR Sabah, SOBOLIK Vaclav, Allaf Karim, (2007). Fruits & Vegetables Drying combining Hot Air, DIC technology and Microwaves. The 5th Asia-Pacific Drying Conference, August 13-15, 2007, Hong Kong, China.
- Allaf A.K., (2002). Analyse de l'instantanéité dans les Processus Thermodynamiques ; Lois Fondamentales de la Thermodynamique de l'instantanéité. 1er Symposium Franco- Libanais sur les technologies et études en Génie des Procédés et Biochimie. Beyrouth, Juillet/Août 2002.
- Allaf A.K., (1989). Contribution à l'analyse des processus d'expansion des polymères biologiques ; Implication de l'instantanéité dans l'apport énergétique et le maintien du niveau isentropique total. Application au cas de la cuisson-extrusion. Recherche Exploratoire. Rapport Interne – DTAI – Département de Génie Chimique – UTC – Compiègne.
- Allaf K.,(1988). Approche à l'analyse fondamentale de l'expansion par alvéolation selon différents procédés. (puffing, cuisson-extrusion...) Rapport interne, DTAI,. Université de Technologie de Compiègne.
- Allaf A.K, (1982). Cours des Lois de Transfert ; Faculté des Sciences de l'Université Libanaise, El-Hadeth ; Beyrouth (Liban).
- Allaf K, Allaf T (2010). Advances in drying technology. International symposium on new technologies for the food processing industry. Organisé par l'université de Sultan Qaboos (Oman) et l'université de La Rochelle (France), du 19-22 Décembre 2010.
- Allaf A.K., DEBS-LOUKA E., LOUKA N, COCHET N, ABRAHAM G, (1994). Procédé De Réduction Ou D'élimination D'organismes Ou Micro-Organismes, De Pasteurisation Et/Ou De Stérilisation Et Installation Pour La Mise En OEuvre D'un Tel Procédé. Demande De French Patent N° 94/14832 Du [09/12/1994].
- Allaf K, LOUKA N., BOUVIER J M, PARNET F., FORGET M, (1993). Procédé de traitement de produits biologiques en vue de la modification de leur texture, installations pour la mise en œuvre d'un tel procédé et produits ainsi réalisés. French patent no.930,9720. International extension no PCT/FR94/00975.
- Allaf K, LOUKA N., BOUVIER J M, PARNET F., FORGET M, (1992). Définition d'un nouveau procédé de traitement thermomécanique par détente instantanée contrôlée TTMDIC. French patent, no.920,4940.
- Allaf A.K., LOUKA N., MAACHE-REZZOUG Z., REZZOUG S.-A., DEBS-LOUKA E., HABBA A., ABRAHAM G, (1998). Procédé De Traitement Thermique, Thermo- Mécanique, Hydro-Thermique Et Hydro-Thermo-Mécanique De Produits Divers Solides Ou Pulvérulents, Pâteux, Liquides Ou Mélange De Liquides, Applications De Ce Procédé Et Installation Pour La Mise En OEuvre De Ce Procédé. Brevet Français Issu De La Demande N° FR 98/11106 Du 04/09/98 Sous Priorité De La Demande Française N° 98/02032 Du 19/02/98 Publiée Le 20 Août 1999 Sous Le N° 2 774911.
- Allaf K., VIDAL P, (1989). Etude de faisabilité d'un nouveau procédé de séchage / expansion par Détente instantanée ver le vide de légumes en vue d'une réhydratation rapide. Rapport d'activation du contrat industriel, Partenaire Industriel SILVA – LAON., 1988, N° GR. CR/89/103.
- ANTTONEN MJ and KARJALAINEN RO, (2006). High-performance liquid chromatography analysis of black currant (*Ribes nigrum* L.) Fruit phenolics grown either conventionally or organically. *J. Agric Food Chem* 54:7530–7538.
- ARTS I.C., VAN DE PUTTE B., HOLLMAN P.C., (2000). Catechin contents of foods commonly consumed in The Netherlands. 1. Fruits, vegetables, staple foods, and processed foods, *J. Agric. Food Chem.*, 48, 1746.
- BABALIS S.J, BELESSIOTIS V.G, (2004). Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *Journal of Food Engineering*, 65 (3), 449-458.

- BELARBI, A. (2001). "Stabilisation par séchage et qualité de la datte Deglet-Nour". Thèse, Génie des Procédés, ENSIA - Massy, France,
- BEN AMOR Bouthaina, (2008). Thèse de doctorat. Maitrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs ; texturation par détente instantanée contrôlée DIC. Université de la rochelle.
- BESOMBES Colette, (2008). Thèse de doctorat. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydrothermo-mécanique d'herbes aromatiques. Applications généralisées. Université de la rochelle.
- BESSON A. et BAUER W, (2000). Cours: Sciences alimentaires 1-Les traitements thermiques // Procédés thermiques de conservation. – Lausanne, pp 43-49.
- BHAGDEO Mansi, (2004). Determination of Extractables from Cranberry Seeds using Supercritical CO2. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg.
- BILYK A and SAPERS G.M., (1985). Varietal differences in distribution of quercetin and kaempferol in onion (*Allium cepa* L.) tissue. *J. Agric Food Chem.* 33, 226-228.
- BILYK A and SAPERS G.M., (1986). Varietal differences in the quercetin, kaempferol, and myricetin contents of highbush blueberry, cranberry, and thornless black brry fruits, *J. Agric. Food Chem.*, 34, 585.
- BODET C, CHANDAD F, GRENIER D, (2006). Anti-inflammatory activity of a high-molecular weight cranberry fraction on macrophages stimulated by lipopolysaccharides from periodontopathogens. *J Dent Res* ; 85:235–9.
- BOLIN H.R., HUXSOLL C.C., JACKSON R, (2007). Direct gas sulfuring of fruits for drying to reduce air pollution. *Journal of Food Processing and Preservation.* Volume 7, Issue 2 , Pages67 – 76.
- BOMBEN J., KING C, (1982). Heat and Mass Transport in Freezing of Apple Tissue, *Journal of Food Technology*, 17, 615– 632.
- BONAZZI C, BIMBENET J-J, (2003). Séchage des produits alimentaires. Principes. *Technique de l'ingénieur F3000*, vol agroalimentaire.
- BOYLES M. J, WROLSTAD R. E, (1993). Anthocyanin composition of red raspberry juice: influences of cultivar, processing, and environmental factors. *J. Food Sci*, 58, 1135-1141.
- BRENNAN James, (2006). *Food Processing Handbook* Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3.527-30719-2.
- BRENNAN J. G, (1994). *Food Dehydration –a Dictionary and Guide*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- BRENNAN J. G., BUTTERS J. R., COWELL N.D., LILLY A.E.V, (1990). *Food Engineering Operations*, 3rd ed, Elsevier Applied Science, London.
- BRENNAN R.M., (1996). Currants and gooseberries, in *Fruit Breeding*, Vol. 2, Vine and Small Fruit Crops, Janick, J. and Moore, J.N., Eds., John Wiley & Sons, New York, p. 191.
- BURITS M., BUCAR F, (2000). Antioxidant activity of *Nigella sativa* essential oil. *Phytotherapy Research*, 14, 323–328.
- CACACE J E, MAZZA G, (2002). Extraction of anthocyanins and other phenolics from black currants with sulfured water. *J Agric Food Chem* 50:5939–46.
- CAURIE M, (1971a). A practical approach to water sorption isotherms and the basis for the determination of optimum moisture levels of dehydrated foods. *Journal of Food Technology* 6 (1), 85–93.
- CAURIE M, (1971b). A single layer moisture absorption theory as a basis for the stability and availability of moisture in dehydrated foods. *Journal of Food Technology* 6 (2), 193–201.
- CHANDLER B. V, HARPER K. A, (1961). A procedure for the absolute identification of anthocyanins: the pigments of blackcurrant fruit. *Aust. J. Chem.* 15, 114-120.
- CHARREAU A, CAVAILLE R, (1991). Séchage : Théorie et Calculs. *Techniques de l'Ingénieur - Génie des procédés*, vol. 2J2480, pp. J24080.1-J2480.23.
- CHEFTEL J.C., CHEFTEL H, (1977). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Ed. *Technique et documentation*. Lavoisier, Paris, vol. 1, p 381

- CHIRIFE J., BUERA M.D.P, (1996). Water activity, water glass dynamics, and the control of microbiological growth in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 36 (5), 465–513.
- CIQUAL, (2008) (Centre d'Information sur la Qualité des Aliments), <http://www.afssa.fr/TableCIQUAL/index.htm>
- CIUTTO L, LAMALLE D, PRODHOM M., (2007). Canneberges, Haute école de santé Genève. Filière Diététique
- CRANK J, (1975). *The Mathematics of Diffusion* 2nd edition [livre] pp 11-103 ISBN 0-19-8533446.
- CUENDET M., HOSTETTMANN K., POTTERAT O, (1997). Iridoid glucosides with free radical scavenging properties from *Fagraea blumei*. *Helvetica Chimica Acta*, 80, 1144–1152.
- DELGADO-ROSAS M, (2002). Analyse et conception d'un réacteur à pulvérisation contrôlée agissant sous vide. Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, pp. 18-30.
- DELGADO-VARGAS Francisco and PAREDES-LÓPEZ Octavio, (2003). *Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses*, Print ISBN: 978-1-58716-076-9 eBook ISBN: 978-1-4200-3171-3
- DI MATTEO M.; CINQUANTA L.; GALIERO G.; CRESCITELLI S, (2000). Effect of a novel physical pretreatment process on the drying kinetics of seedless grapes. *Journal of Food Engineering*, v.46, p.83-89.
- DONNER H, GAO L, MAZZA G, (1997). Separation and characterization of simple and malonylated anthocyanins in red onions, *Allium cepa* L. *Food Res. Int.* 1997, 30, 637-643.
- FISH BP, (1958). Diffusion and thermodynamics of water in potato starch gel. *Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs*. London: Society of Chemical Industry, 1958, pp. 143–157.
- FOO L. Y, YU Y, HOWELL A. B. and VORSA N, (2000). A-type proanthocyanidins trimers from cranberry that inhibit adherence of uropathogenic P-fimbriated *Escherichia coli*. *Journal of Natural Products*. 63: 1225 - 1228.
- FRANZ Ch et al, (2005). Study on the Assessment of plants/herbs, plant/herb extracts and their naturally orsynthetically produced components as “additives” for use in animal production.
- FROYTLOG C, SLIMESTAD R, ANDERSON Ø M, (1998). Combination of chromatographic techniques for the preparative isolation of anthocyanins applied on black currant phenolics. *J Chromatogr A* 825: 89–95.
- GACHOVSKA Tanya K,, SIMPSON Marian V, NGADI Michael O, RAGHAVAN GSV, (2009). Pulsed electric field treatment of carrots before drying and rehydration. [Journal of the Science of Food and Agriculture](#), Volume 89, Number 14, November 2009 , pp. 2372-2376(5).
- GHERIRA K, GOETZ P., JEUNE R Le, (2008). *Ribes nigrum* L. *Phytothérapie* 6: 125–128 DOI 10.1007/s10298-008-0302-6
- GRIFFITHS G, TRUEMAN L, CROWTHER T, THOMAS B, SMITH B, (2002). Onions-a global benefit to health. *Phytother Res* November;16(7):603-15.
- HABBA A, Allaf K, (1997). Instrumental measurement of the cooked rice texture, comparative study between the viscoelastograph & the texturometer. In *Proceedings of 1st European Congress on Chemical Engineering*, Florence, Italy.
- HADDAD Joseph, (2002). Impacts des Procédés Hydro-Thermo-Mécaniques dans la valorisation des graines des oléoprotéagineuses : Analyse des opérations et Industrialisation. AGORAL, 26-27 Mars 2002, Nancy, France.
- HAGER T, HOWARD L, (2009). *Berry fruit phytochemicals*. Berry Fruit, CRC Press.
- HÄKKINEN S H, KÄRENlampi S O, HEINONEN I M, MYKKÄNEN H M, TÖRRÖNEN A R, (2000 a). Influence of domestic processing and storage on flavonol contents in berries. *J Agric Food Chem* 48:2960–2965.
- HÄKKINEN S H, (2000b). *Flavonols and phenolic acids in berries and berry products*. Kuopio University Publications D. Medical Sciences 221. 90 p. ISBN 951-781-801-7
- HÄKKINEN S H, KÄRENlampi S O, HEINONEN I M, MYKKÄNEN H M, TÖRRÖNEN A R, (1999a). Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Res. Int.* 32, 345-353.
- HÄKKINEN S H, KÄRENlampi S O, HEINONEN I M, MYKKÄNEN H M, TÖRRÖNEN A R, (1999b). Content of the Flavonols Quercetin, Myricetin, and Kaempferol in 25 Edible Berries, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 2274-2279.

HENDLER SS, RORVIK DR, MONTVALE NJ, (2001). PDR pour des suppléments alimentaires. : Medical Economics Company.

HERTOG MGL, HOLLMAN PCH, KATAN MB, (1992). Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in The Netherlands. *J Agric Food Chem* ; 40: 2379–2383.

HONG V, WROLSTAD R. E. (1990). Characterization of anthocyanin-containing colorants and fruit juices by HPLC/photodiode array detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 38: 698 - 708.

<http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotométrie>

<http://www.cassissium.com/fr/cassis/pharmacie/index.php>, <http://ja6.free.fr/chapitres/cassis.htm#4>

http://www.weibull.com/DOEWeb/rsm_designs.htm

HUOPALAHTI R, JÄRVENPÄÄ E, KATINA K, (2000). A novel solid-phase extraction-HPLC method for the analysis of anthocyanin and organic acid composition of Finnish cranberry, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 23, 2695,.

IGUEDJAL T, LOUKA N, Allaf K, (2007). Sorption isotherm of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression. *Journal of Food Engineering* 85(2008): 180-190.

JING P., GIUSTI M, (2009). Natural pigments of berries. *Berry Fruit*, CRC Press.

JUSTESEN U, KNUTHSEN P, LETH T, (1998). Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection, *Journal of chromatography*. ISSN 0021-9673, vol. 799, no1-2, pp. 101-110

KÄHKÖNEN M.P, HEINÄMÄKI J, OLLILAINEN V, and HEINONEN M, (2003). Berry anthocyanins: isolation, identification and antioxidant properties, *J. Sci. Food Agric.*, 83, 1403.

KÄHKÖNEN M.P, HOPIA A. I and HEINONEN M, (2001). Berry phenolics and their antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49: 4076 - 4082.

KALICHEVSKY M.T, (2000). The glass transition and microbial stability. In: Kilcast, D., Subramaniam, P. (Eds.), *The Stability and Shelf Life of Food*. Woodhead Publishing, Cambridge, England and CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 25–53.

KAREL M., ANGLEA S., BUERA P., KARMAS R., LEVI G., ROOS Y, (1994). Stability-related transitions of amorphous foods. *Thermochimica Acta* 246, 249–269.

KASHANI N M, TABIL L. A.G, (2009). Resistance of bulk pistachio nuts (Ohadi variety) to airflow. *Journal of Food Engineering*, 90(1): 104-109.

KEMP I.C., FYHR B.C., LAURENT S., ROQUES M., GROENEWOLD C., TSOTSAS E, SERENO A., BONAZZIC., BIMBENET J., KIND M, (2001). Methods for processing experimental drying kinetics data, *Drying Technology* 19(1), 15-34

KHOKHAR S., VENEMA D, HOLLMAN P C H., DEKKER M, JONGEN W, (1997). A RP-HPLC method for the determination of tea catechins. *Cancer Lett.* 1997, 114, 171-172.

KINSELLA JE, FOX PF, (1986). Water sorption by proteins: milk and whey proteins. *CRC Critical review of food science and nutrition*, 24: 91-139.

KOEPPEN B.H, HERRMANN K, (1977). Flavonoid glycosides and hydroxycinnamic acid esters of blackcurrants (*Ribes nigrum*). Phenolics of fruits 9. *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, 164, 263-268.

KRISTIAWAN M., (2007). Traitement thermo-mécanique des fleurs d'ylang-ylang indonésiennes par Détente Instantanée Contrôlée en vue de l'extraction de l'huile essentielle. Thèse de doctorat.

KWOK B.H.L., HU C., DURANCE T., and KITTS D.D, (2004). Dehydration techniques affect phytochemical contents and free radical scavenging activities of Saskatoon berries (*Amelanchier alnifolia* Nutt.), *J. Food Sci.*, 69, S122.

LABUZA T. P, (1977). The Properties of Water in Relationship to Water Binding in Foods. A Review, *Journal of Food Processing and Preservation*, 1, 176–190.

- LABUZA T.P, MCNALLY L., GALLAGHER D, HAWKES J, HURTADO F, (1972). Stability of intermediate moisture foods. I. Lipid oxidation. *Journal of Food Science* 37, 154–159.
- LEE Dong-Sun, KIM Nam-Soon, LEE Sang-Han, (2001). 2, 2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl Hydrate, a Stable Free Radical, Is an α -Glucosidase Inhibitor, *J Biological & pharmaceutical bulletin*, Volume 24, No 6, pp 727-728.
- LOPEZ J, URIBE E, VEGA-GALVEZ A, MIRANDA M, VERGARA J, GONZALEZ E, DI SCALA K, (2009). Effect of Air Temperature on Drying Kinetics, Vitamin C, Antioxidant Activity, Total Phenolic Content, Non-enzymatic Browning and Firmness of Blueberries Variety O'Neil, *Food Bioprocess Technol* - s11947-009-0306-8.
- LOUKA N, (1996). Maîtrise de la qualité des produits agro-alimentaires séchés; modification texturale et réduction du coût énergétique par détente instantanée contrôlée « DIC » vers le vide. Conception et réalisation d'un nouveau procédé industriel. PhD. dissertation, Université de Technologie de Compiègne, France.
- LOUKA N, Allaf K, (2002). New process for texturizing partially dehydrated biological products using controlled sudden decompression to the vacuum: application on potatoes. *Journal of Food Science*, 67, 3033–3038.
- LOUKA N, Allaf K, (2004). Expansion ratio and color improvement of dried vegetables texturized by a new process "Controlled Sudden Decompression to the vacuum" Application to potatoes, carrots and onions; *Journal of Food Engineering* 65(2): 233-243.
- MAATTA K R, KAMAL-ELDIN A, MATTILA P. H, GONZALEZ-PARAMAS A. M, TORRONEN A. R, (2004). Distribution and contents of phenolic compounds in eighteen Scandanavian berry species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52: 4477 - 4486.
- MAATTA K R, KAMAL-ELDIN A, TORRONEN A. R, (2003). High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of phenolic compounds in berries with diode array and electrospray ionization mass spectrometric (MS) detection: ribes species. *J Agric Food Chem*;51:6736-6744.
- MAATTA K R, KAMAL-ELDIN A, TORRONEN A. R, (2001). Phenolic compounds in berries of black, red, green, and white currants (*Ribes* sp.), *Antioxid. Redox Signal.*, 3, 981.
- MATSUMOTO H, HANAMURA S, KISHI M, KAWAKAMI T, SATO Y, HIRAYAMA M., (2001). Preparative-scale isolation of four anthocyanins components in blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) fruits. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1541e1545.
- MAYOR L, SERENO A.M, (2003). Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review, *Journal of Food Engineering*.
- MAZZA G.; MINIATI E, (1993). *Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains*; CRC Press: Boca Raton, FL, pp 85-130.
- MIKKONEN T P, MAATTA K R, HUKKANEN A T, KOKKO H I, TORRONEN A R, KARENLAMPI S O, KARJALAINEN R O, (2001). Flavonol content varies among black currant cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49: 3274 - 3277.
- MOUNIR Sabah, (2007). Etude de nouveaux procédés de fabrication de poudres par insertion de la technologie de detentes instantanee controlee DIC, dans les processus d'atomisation, de sechage/ texturation et de pulverisation controlee sous vide de produits laitiers. These de doctorat, Universite de La Rochelle, France.
- MOUNIR Sabah, Allaf Karim, (2008). Three-Stage Spray Drying: New Process Involving Instant Controlled Pressure Drop. *Drying Technology* 2008, 26 (4), 452-463.
- MOUNIR Sabah, Allaf Karim, (2009). Study and modeling of dehydration and rehydration kinetics within porous medium; AFSIA, Lyon (France).
- MOYER R.A, HUMMER K, WROLSTAD R.E, FINN C, (2002). Antioxidant compounds in diverse *Ribes* and *Rubus* germplasm, *Acta Hort. (ISHS)*, 585, 501.
- MUJUMDAR A.S, DEVEHASTIN S, (2000). *Fondamental principles of drying (livre) / Mujumdar's practical guide to industrial dryin*. ISBN 974-85913-9-5.
- NIELSEN IL, HAREN GR, MAGNUSSEN EL, DRAGSTED LO, RASMUSSEN SE, (2003). Quantification of anthocyanins in commercial black currant juices by simple high-performance liquid chromatography. Investigation of their pH stability and antioxidative potency. *J Agric Food Chem. Sep 24;51(20):5861-6*.

- PAKOWSKI Z.; MUJUMDAR A.S, (2006). Basic process calculations and simulations in drying. In Handbook of industrial drying; Third Edition, Edited by CRC Taylor & Francis Group Press, ISBN1574446681, 9781574446685.
- PARK S. and ZHAO Y, (2006). Development and characterization of cranberry pomace extract-based edible films, *J. Food Sci.*, 71, E95.
- PECZALSHI R, and LAURENT Michel,(2000). Transferts dans les aliments solides - Modèles physiques et mathématiques. *Technique de l'ingénieur*, vol agroalimentaire F2, n°F2000, pp. F2000.1-F2000.18 (17 ref)
- PRIOR R.L, LAZARUS S.A, GUOHUA C, MUCCITELLI H, HAMMERSTONE J.F, (2001). Identification of procyanidins and anthocyanins in blueberries and cranberries (*Vaccinium* spp.) using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry, *J Agric. Food Chem.*, 49, 1270.
- QU W, PAN Z, MA H, (2010). Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. *Journal of Food Engineering* 99: 16-23.
- RAHMAN S, (2009). Food stability beyond water activity and glass transition: macro–micro region concept in the state diagram. *International Journal of Food Properties* 12(4), 726–740.
- RAKOTOZAFY H, (2001). Etude de l'application du procédé de déshydratation par détentes successives. Doctorat en génie des procédés, Université de La Rochelle.
- RAKOTOZAFY H, LOUKA N, (2000). The'risod, M.; The'risod, H.; Allaf, K. Drying of baker's yeast by a new method: Dehydration by successive pressure drops. Effect on cell survival and enzymatic activities. *Drying Technology* 2000, 18 (10), 2253–2272.
- REED Christine, (2009). Onions (*Allium cepa* Liliaceae) Fresh Bulbs for Consumption from China, DRAFT FOR CONSULTATION MAF Biosecurity New Zealand.
- REYES DE CORCUERA J.I, CAVALIERI R.P, POWERS J.R, (2004). Blanching of Foods. *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*, Heldman, D., Editor. Marcel Dekker Inc.
- ROLDAN E, SANCHEZ-Moreno C, LLORIA R, DE ANCOS B, CANO MP, (2009). Onion high-pressure processing: Flavonol content and antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology* 42(4): 835-841.
- RUBINSKIENE M., JASUTIENE I, VENSKUTONIS P.R, VISKELIS P, (2005). HPLC determination of the composition and stability of blackcurrant anthocyanins. *Journal of Chromatographic Science*, 43 (9), 478-482.
- SAHYOUN W, (1996). Maitrise de l'aptitude de materiaux agro-alimentaires aux procedes de sechage. Etude de l'adequation entre les etats structuraux, biochimiques, physiques et comportementaux sur les processus de deshydratation. These de doctorat, Universite de Technologie de Compiègne, France.
- SCOTT W.J, (1953). Water relations of *Staphylococcus aureus* at 30 °C. *Australian Journal of Biological Science* 6, 549–564.
- SINGH K B, ERSKINE W, ROBERTSON L D, NAKKOUL H, WILLIAMS P C, (2006). Influence of pretreatment on cooking quality parameters of dry food legumes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* Volume 44, Issue 2 , Pages135-142.
- SINGLETON V.L, ROSSI J.A, (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16:144- 158.
- SIRIWOHARN T. and WROLSTAD R.E., (2004). Polyphenolic composition of Marion and Evergreen blackberries, *J. Food Sci.*, 69, FCT233.
- SJÖHOLM I. and GEKAS V, (1995). Apple shrinkage upon drying. *J. Food Eng.* 25 1 (1995), pp. 123–130
- SLIMESTAD R, SOLHEIM H, (2002). Anthocyanins from black currants (*Ribes nigrum* L.). *J Agric Food Chem* (Vol. 50, Issue 11, Pages 3228-3231).
- SOJITZ, (2007). Sojitz Corporation of America Chemicals Division, Cranberry Protein Powder Houston
- SUN J., CHU Y F, WU X, LIU R. H, (2002). Antioxidant and antiproliferative activities of common fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50: 7449 - 7454.
- TALLA A., PUIGGALI J.-R., JOMAA W, JANNOT Y, (2004). Shrinkage and density evolution during drying of tropical fruits: application to banana, *Journal food Eng*, pp 103-109.

- TARUSCIO T, BARNEY D, EXON J, (2004). Content and profile of flavanoid and phenolic acid compounds in conjunction with the antioxidant capacity for a variety of northwest Vaccinium berries, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 3169.
- THOMAS C, (2003). Portrait environnemental de la production de canneberges au Québec, Mémoire présenté au ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, 51 p.
- USDA, (2007). Database for the Flavonoid Content of Selected Foods, Release 2.1.
- VALIENTE C, ARRIGONI E, ESTEBAN R.M, AMADO R, (1995). Grape Pomace as a Potential Food Fiber *J Food Sci.* 60- 818–820.
- WANG N, BRENNAN J G, (1995a). Changes in structure, density and porosity of potato during dehydration. *J Food Eng* 24(1):61–76.
- WANG N, BRENNAN J G, (1995b). A mathematical model of simultaneous heat and moisture transfer during drying of potato. *Journal of Food Engineering* 24(1): 47-60.
- WANG S Y, STRETCH A L, (2001). Antioxidant capacity in cranberry is influenced by cultivar and storage temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 49: 969 - 974.
- WILDANGER W, HERRMANN K, (1973). The phenolics of fruits. II. The flavonols of fruits. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch*, 151, 103-108.
- WU X., GU L., PRIOR R. L, MCKAY S, (2004). Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of Ribes, Aronia, and Sambucus and their antioxidant capacity, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 7846-7856.
- YAN X., MURPHY B. T., HAMMOND G. B., VINSON J. A, NETO C. C, (2002). Antioxidant activities and antitumor screening of extracts from cranberry fruit (*Vaccinium macrocarpon*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 50: 5844 - 5849.
- YUCEL Umut, ALPAS Hami, BAYINDIRLI Alev, (2010). Evaluation of high pressure pretreatment for enhancing the drying rates of carrot, apple, and green bean. *Journal of Food Engineering*, Volume 98, Issue 2, May 2010, Pages 266-272
- ZHENG A, SHETTY K, (2000). Solid-state bioconversion of phenolics from cranberry pomace and the role of *Lentinus edodes* b-glucosidase, *J. Agric. Food Chem.*, 48, 896.
- ZHENG W, WANG S.Y, (2003). Oxygen radical absorbing capacity of phenolics in blueberries, cranberries, chokeberries, and lingonberries, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 502.
- ZHENG Z, SHETTY K, (1998). Cranberry processing waste for solid-state fungal inoculant production. *Process Biochem.* 33, pp. 323–329.
- ZOGZAS N.P, MAROULIS Z.B, (1996). Effective moisture diffusivity estimation from drying data. A comparison between various methods of analysis . *Drying technology*, vol. 14 n° 7-8, p. 1543 à 1574.
- ZOGZAS N.P, MAROULIS Z.B, MARINOS-KOURIS D., (1994). Moisture diffusivity methods of experimental determination A review . *Drying technology* vol. 12, no 3, p. 483 à 516.
- ZUO Y, WANG C, ZHAN J, (2002). Separation, characterization, quantitation of benzoic and phenolic antioxidants in American cranberry fruit by GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 50: 3789 - 3794.

**PARTIE V.
ANNEXES**

CHAPITRE V-1.

SECHAGE DES PEPINS ET DU MARC DE CANNEBERGE ET DE CASSIS

Tableau V-1-1. Séchage par air chaud des échantillons des pépins de canneberge traités par DIC de 1 à 11 et de la matière première.

temps (min)	Teneur en eau TE (g H ₂ O/100g Mat. Sèche)											
	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0	44,28	25,00	25,00	25,00	25,00	37,00	45,00	25,00	37,00	13,00	25,00	13,00
30	40,99	19,79	18,90	19,41	20,50	29,05	37,75	20,08	29,64	9,40	19,41	8,83
60	36,57	16,42	14,96	15,79	17,45	24,19	32,68	17,09	25,00	7,48	15,97	6,45
90	32,54	13,47	11,74	12,70	14,63	19,63	27,87	14,53	20,55	5,79	13,26	4,61
120	27,00	11,32	9,30	10,42	12,58	16,21	23,91	12,77	17,05	4,81	11,29	3,59
150	22,62	9,62	7,37	8,57	10,93	13,57	20,59	11,40	13,93	3,98	9,74	3,32
180	18,63	8,12	5,54	7,01	9,52	11,16	17,65	10,11	11,15	3,82	8,38	3,21
210	16,43	6,87	4,12	5,73	8,27	9,20	15,31	9,13	8,77	3,59	7,41	3,13
240	15,23	5,88	3,40	4,67	7,26	7,74	13,30	8,17	6,88	3,43	6,58	3,07
270	13,87	5,23	3,10	4,08	6,62	6,56	12,02	7,49	5,61	3,33	6,19	3,04
300	11,96	4,78	3,00	3,67	6,25	6,27	11,10	7,13	4,78	3,22	5,86	3,04
330	10,02	4,41	2,93	3,30	5,85	5,94	10,37	6,77	4,10	3,15	5,61	3,02
360	8,40	4,15	2,93	3,14	5,70	5,65	10,08	6,62	3,82	3,07	5,53	3,02
390	7,38											
450	6,51											
480	5,96											
510	5,46											

Tableau V-1-2. Séchage par air chaud des échantillons des pépins de canneberge traités par DIC de 12 à 22.

temps (min)	Teneur en eau TE (g H ₂ O/100g Mat. Sèche)										
	DIC 12	DIC 13	DIC 14	DIC 15	DIC 16	DIC 17	DIC 18	DIC 19	DIC 20	DIC 21	DIC 22
0	37,00	25,00	37,00	13,00	25,00	5,00	25,00	25,00	13,00	25,00	25,00
30	28,35	19,31	27,29	7,73	16,66	3,60	15,06	17,14	9,12	17,42	18,48
60	23,12	16,23	21,40	5,85	13,45	3,24	9,16	13,05	7,46	13,29	14,87
90	18,90	13,87	16,85	4,59	11,79	3,01	7,80	10,72	6,33	10,64	12,35
120	15,45	12,39	13,17	3,92	10,84	2,87	7,02	9,13	5,75	8,95	10,62
150	12,60	11,34	9,90	3,50	10,17	2,84	5,98	8,11	5,20	7,67	9,41
180	10,12	10,47	7,41	3,36	9,65	2,81	5,44	7,58	5,05	7,02	8,61
210	8,00	9,74	5,29	3,25	9,19	2,81	4,94	7,02	4,71	6,41	8,06
240	6,33	9,20	4,58	3,13	8,85	2,77	4,62	6,73	4,56	6,04	7,55
270	5,26	8,75	4,01	3,05	8,67	2,77	4,48	6,49	4,41	5,70	7,14
300	4,59	8,65	3,77	2,99	8,54	2,74	4,37	6,28	4,25	5,43	6,91
330	4,05	8,52	3,63	2,97	8,36	2,74	4,30	6,03	4,10	5,19	6,69
360	3,71	8,40	3,53	2,97	8,33	2,74	4,26	5,92	4,10	5,13	6,56
390											
450											
480											
510											

Tableau V-1-3. Calculs de $\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)}$ pour DIC 1 à 11 et de la matière première des pépins de canneberge

temps (min)	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0												
30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
60	0,8866	0,8105	0,7673	0,7919	0,8347	0,8205	0,8581	0,8350	0,8322	0,7406	0,8027	0,6516
90	0,7834	0,6449	0,5767	0,6144	0,6826	0,6518	0,7235	0,6930	0,6710	0,5127	0,6467	0,3824
120	0,6412	0,5239	0,4322	0,4835	0,5719	0,5253	0,6129	0,5957	0,5446	0,3794	0,5337	0,2320
150	0,5289	0,4283	0,3178	0,3776	0,4827	0,4277	0,5199	0,5198	0,4316	0,2673	0,4446	0,1924
180	0,4265	0,3439	0,2095	0,2880	0,4066	0,3386	0,4379	0,4488	0,3309	0,2462	0,3666	0,1766
210	0,3703	0,2739	0,1252	0,2144	0,3389	0,2663	0,3724	0,3943	0,2448	0,2147	0,3109	0,1647
240	0,3393	0,2181	0,0831	0,1534	0,2843	0,2121	0,3162	0,3415	0,1765	0,1936	0,2632	0,1568
270	0,3045	0,1815	0,0650	0,1194	0,2496	0,1687	0,2803	0,3036	0,1306	0,1796	0,2409	0,1528
300	0,2555	0,1560	0,0590	0,0960	0,2298	0,1578	0,2545	0,2838	0,1004	0,1656	0,2218	0,1528
330	0,2057	0,1353	0,0550	0,0745	0,2083	0,1458	0,2342	0,2640	0,0758	0,1551	0,2075	0,1489
360	0,1641	0,1210	0,0550	0,0656	0,2000	0,1350	0,2259	0,2557	0,0657	0,1446	0,2027	0,1489
390	0,1379											
450	0,1158											

Tableau V-1-4. Calculs de $\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)}$ pour DIC 12 à 22 des pépins de canneberge

temps (min)	DIC 12	DIC 13	DIC 14	DIC 15	DIC 16	DIC 17	DIC 18	DIC 19	DIC 20	DIC 21	DIC 22
0											
30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
60	0,8016	0,8225	0,7668	0,6724	0,7806	0,7719	0,5483	0,7298	0,767932	0,7321	0,7809
90	0,6413	0,6857	0,5869	0,4523	0,6677	0,6268	0,4442	0,5760	0,608922	0,5608	0,6278
120	0,5103	0,6007	0,4417	0,3349	0,6030	0,5438	0,3840	0,4712	0,527269	0,4509	0,5231
150	0,4021	0,5396	0,3125	0,2616	0,5570	0,5231	0,3046	0,4037	0,449913	0,3675	0,4494
180	0,3080	0,4897	0,2139	0,2371	0,5215	0,5024	0,2635	0,3687	0,428425	0,3258	0,4009
210	0,2279	0,4472	0,1299	0,2176	0,4901	0,5024	0,2252	0,3314	0,381152	0,2862	0,3680
240	0,1643	0,4158	0,1019	0,1980	0,4671	0,4816	0,2006	0,3128	0,359664	0,2621	0,3370
270	0,1235	0,3899	0,0793	0,1834	0,4546	0,4816	0,1896	0,2965	0,338176	0,2401	0,3118
300	0,0981	0,3843	0,0700	0,1736	0,4462	0,4609	0,1814	0,2825	0,316688	0,2225	0,2982
330	0,0778	0,3770	0,0646	0,1687	0,4337	0,4609	0,1759	0,2662	0,2952	0,2072	0,2846
360	0,0650	0,3696	0,0606	0,1687	0,4316	0,4609	0,1732	0,2592	0,2952	0,2028	0,2769
390											
450											

Tableau V-1-5. Calculs de $\ln \left[\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)} \right]$ pour DIC 1 à 11 et de la matière première des pépins de canneberge.

temps (min)	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0												
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0,1203	0,2101	0,2649	0,2333	0,1807	0,1979	0,1531	0,1804	0,1837	0,3003	0,2198	0,4283
90	0,2441	0,4387	0,5505	0,4871	0,3818	0,4280	0,3236	0,3667	0,3989	0,6681	0,4358	0,9612
120	0,4444	0,6465	0,8389	0,7268	0,5588	0,6438	0,4895	0,5180	0,6077	0,9690	0,6279	1,4609
150	0,6370	0,8478	1,1462	0,9738	0,7285	0,8493	0,6542	0,6544	0,8402	1,3195	0,8105	1,6480
180	0,8522	1,0673	1,5631	1,2449	0,8999	1,0830	0,8259	0,8012	1,1059	1,4015	1,0034	1,7339
210	0,9936	1,2951	2,0777	1,5398	1,0822	1,3232	0,9877	0,9305	1,4075	1,5387	1,1682	1,8035
240	1,0809	1,5226	2,4879	1,8744	1,2577	1,5509	1,1514	1,0743	1,7344	1,6418	1,3348	1,8528
270	1,1890	1,7064	2,7330	2,1256	1,3879	1,7797	1,2720	1,1921	2,0354	1,7170	1,4233	1,8783
300	1,3644	1,8576	2,8302	2,3429	1,4707	1,8461	1,3686	1,2596	2,2984	1,7983	1,5059	1,8783
330	1,5813	2,0000	2,9006	2,5966	1,5689	1,9255	1,4516	1,3319	2,5796	1,8639	1,5726	1,9046
360	1,8071	2,1119	2,9006	2,7248	1,6094	2,0028	1,4877	1,3636	2,7221	1,9341	1,5959	1,9046
390												
450												

Tableau V-1-6. Calculs de $Ln \left[\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)} \right]$ pour DIC 12 à 22 des pépins de canneberge

temps (min)	DIC 12	DIC 13	DIC 14	DIC 15	DIC 16	DIC 17	DIC 18	DIC 19	DIC 20	DIC 21	DIC 22
0											
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0,2212	0,1954	0,2655	0,3970	0,2477	0,2589	0,6010	0,3150	0,2641	0,3119	0,2473
90	0,4443	0,3773	0,5328	0,7934	0,4039	0,4672	0,8114	0,5516	0,4961	0,5785	0,4656
120	0,6728	0,5097	0,8171	1,0938	0,5059	0,6091	0,9571	0,7525	0,6400	0,7964	0,6480
150	0,9110	0,6168	1,1633	1,3409	0,5852	0,6480	1,1887	0,9072	0,7987	1,0011	0,7998
180	1,1777	0,7139	1,5424	1,4391	0,6511	0,6884	1,3335	0,9977	0,8476	1,1216	0,9139
210	1,4790	0,8047	2,0409	1,5252	0,7131	0,6884	1,4907	1,1043	0,9646	1,2510	0,9997
240	1,8063	0,8776	2,2834	1,6194	0,7612	0,7306	1,6066	1,1622	1,0226	1,3391	1,0878
270	2,0911	0,9419	2,5347	1,6963	0,7884	0,7306	1,6627	1,2157	1,0842	1,4267	1,1655
300	2,3217	0,9562	2,6599	1,7511	0,8069	0,7746	1,7070	1,2640	1,1498	1,5027	1,2100
330	2,5542	0,9756	2,7391	1,7797	0,8354	0,7746	1,7376	1,3235	1,2201	1,5742	1,2566
360	2,7329	0,9955	2,8030	1,7797	0,8403	0,7746	1,7533	1,3501	1,2201	1,5957	1,2842

Tableau V-1-7. Cinétique de séchage des échantillons de DIC 1 à 11+ MP du marc de canneberge

temps (min)	TE (g H ₂ O/100 g MS)											
	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0	45,82%	25,00%	25,00%	25,00%	25,00%	37,00%	45,00%	25,00%	37,00%	13,00%	25,00%	13,00%
30	41,76%	19,79%	18,90%	19,41%	20,50%	29,05%	37,75%	20,08%	29,64%	9,40%	19,41%	8,83%
60	37,65%	16,42%	14,96%	15,79%	17,45%	24,19%	32,68%	17,09%	25,00%	7,48%	15,97%	6,45%
90	33,60%	13,47%	11,74%	12,70%	14,63%	19,63%	27,87%	14,53%	20,55%	5,79%	13,26%	4,61%
120	29,84%	11,32%	9,30%	10,42%	12,58%	16,21%	23,91%	12,77%	17,05%	4,81%	11,29%	3,59%
150	26,93%	9,62%	7,37%	8,57%	10,93%	13,57%	20,59%	11,40%	13,93%	3,98%	9,74%	3,32%
180	22,80%	8,12%	5,54%	7,01%	9,52%	11,16%	17,65%	10,11%	11,15%	3,30%	8,38%	3,13%
210	20,26%	6,87%	4,12%	5,73%	8,27%	9,20%	15,31%	9,13%	8,77%	2,81%	7,41%	2,96%
240	18,58%	5,88%	2,93%	4,67%	7,26%	7,74%	13,30%	8,17%	6,88%	2,58%	6,58%	2,83%
270	16,55%	5,23%	2,76%	4,08%	6,62%	6,60%	12,02%	7,49%	5,61%	2,47%	6,19%	2,75%
300	14,97%	4,78%	2,62%	3,67%	6,25%	6,27%	11,10%	7,13%	4,78%	2,45%	5,86%	2,69%
330	13,50%	4,41%	2,52%	3,30%	5,85%	5,94%	10,37%	6,77%	4,10%	2,45%	5,58%	2,67%
360	11,96%	4,15%	2,45%	3,14%	5,70%	5,65%	10,08%	6,62%	3,82%	2,42%	5,53%	2,64%
390	11,00%	4,10%	2,42%	3,08%	5,61%	5,42%	9,52%	6,50%	3,63%	2,42%	5,39%	2,61%
450	9,08%	3,90%	2,39%	2,83%	5,27%	5,06%	8,96%	6,18%	3,23%	2,42%	5,14%	2,61%
480	8,43%											
510	7,69%											
540	6,81%											
570	6,22%											
600	5,85%											

Tableau V-1-8. Cinétique de séchage des échantillons de DIC 12 à 22 du marc de canneberge

temps (min)	TE%										
	DIC 12	DIC 13	DIC 14	DIC 15	DIC 16	DIC 17	DIC 18	DIC 19	DIC 20	DIC 21	DIC 22
0	37,00%	25,00%	37,00%	13,00%	25,00%	5,00%	25,00%	25,00%	13,00%	25,00%	25,00%
30	28,35%	19,31%	27,29%	7,73%	16,66%	2,27%	15,06%	17,14%	9,12%	17,42%	18,48%
60	23,12%	16,23%	21,40%	5,85%	13,45%	2,17%	9,16%	13,05%	7,46%	13,29%	14,87%
90	18,90%	13,87%	16,85%	4,59%	11,79%	2,14%	5,30%	10,72%	6,33%	10,64%	12,35%
120	15,45%	12,39%	13,17%	3,92%	10,84%	2,11%	5,05%	9,13%	5,75%	8,95%	10,62%
150	12,60%	11,34%	9,90%	3,50%	10,17%	2,07%	4,80%	8,11%	5,20%	7,67%	9,41%
180	10,12%	10,47%	7,41%	3,08%	9,65%	2,04%	4,55%	7,58%	5,05%	7,02%	8,64%
210	8,00%	9,74%	5,29%	3,02%	9,19%	2,01%	4,37%	7,02%	4,71%	6,41%	8,06%
240	6,33%	9,20%	4,24%	2,99%	8,85%	1,97%	4,19%	6,73%	4,56%	6,04%	7,55%
270	5,26%	8,75%	3,90%	2,97%	8,67%	1,97%	4,05%	6,49%	4,41%	5,70%	7,17%

300	4,59%	8,65%	3,77%	2,97%	8,54%	1,94%	3,94%	6,28%	4,25%	5,43%	6,91%
330	4,05%	8,52%	3,67%	2,94%	8,30%	1,94%	3,83%	6,03%	4,10%	5,19%	6,69%
360	3,71%	8,40%	3,60%	2,94%	8,08%	1,91%	3,83%	5,92%	4,10%	5,13%	6,50%
390	3,55%	8,27%	3,53%	2,94%	7,93%	1,91%	3,80%	5,89%	4,10%	5,09%	6,34%
450	3,31%	7,95%	3,50%	2,91%	7,66%	1,91%	3,80%	5,68%	3,98%	4,86%	6,15%
480											
510											

Tableau V-1-9. Cinétique de séchage exprimée en teneur réduite $y = \frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)}$ de la matière première et des échantillons de DIC 1 à 11 du marc de canneberge

temps (min)	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0												
30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
60	0,897	0,812	0,769	0,793	0,836	0,821	0,859	0,836	0,833	0,744	0,804	0,657
90	0,795	0,647	0,579	0,617	0,685	0,653	0,724	0,695	0,672	0,520	0,649	0,392
120	0,701	0,527	0,436	0,487	0,574	0,527	0,614	0,598	0,546	0,389	0,537	0,244
150	0,628	0,432	0,322	0,382	0,486	0,430	0,521	0,523	0,434	0,278	0,448	0,205
180	0,524	0,348	0,215	0,292	0,410	0,341	0,440	0,452	0,334	0,188	0,371	0,178
210	0,461	0,278	0,131	0,219	0,343	0,269	0,374	0,398	0,248	0,123	0,315	0,155
240	0,419	0,223	0,061	0,159	0,289	0,215	0,318	0,346	0,180	0,091	0,268	0,135
270	0,368	0,187	0,051	0,125	0,254	0,173	0,282	0,308	0,134	0,078	0,246	0,123
300	0,328	0,161	0,043	0,102	0,234	0,161	0,257	0,288	0,104	0,074	0,227	0,116
330	0,291	0,141	0,037	0,080	0,213	0,149	0,237	0,268	0,079	0,074	0,211	0,112
360	0,253	0,126	0,033	0,071	0,205	0,138	0,228	0,260	0,069	0,071	0,208	0,108
390	0,228	0,123	0,031	0,068	0,200	0,130	0,213	0,254	0,063	0,071	0,200	0,104
450	0,180	0,112	0,029	0,054	0,182	0,117	0,197	0,236	0,048	0,071	0,186	0,104

Tableau V-1-10. Cinétique de séchage exprimée en teneur réduite $y = \frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)}$ des échantillons de DIC 12 à 22 du marc de canneberge

temps (min)	DIC 12	DIC 13	DIC 14	DIC 15	DIC 16	DIC 17	DIC 18	DIC 19	DIC 20	DIC 21	DIC 22
0											
30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
60	0,802	0,824	0,768	0,679	0,782	0,740	0,552	0,732	0,771	0,734	0,782
90	0,643	0,688	0,589	0,463	0,670	0,653	0,259	0,579	0,615	0,564	0,630
120	0,512	0,603	0,444	0,347	0,606	0,567	0,240	0,475	0,534	0,455	0,526
150	0,405	0,543	0,315	0,276	0,560	0,480	0,221	0,408	0,458	0,372	0,453
180	0,311	0,493	0,217	0,204	0,525	0,393	0,202	0,373	0,437	0,331	0,407
210	0,231	0,451	0,134	0,194	0,494	0,307	0,188	0,336	0,391	0,291	0,372
240	0,168	0,419	0,093	0,189	0,471	0,220	0,175	0,318	0,369	0,267	0,341
270	0,127	0,394	0,079	0,184	0,459	0,220	0,164	0,302	0,348	0,245	0,318
300	0,102	0,388	0,074	0,184	0,450	0,133	0,156	0,288	0,327	0,228	0,303
330	0,082	0,381	0,070	0,180	0,434	0,133	0,148	0,272	0,306	0,213	0,289
360	0,069	0,374	0,067	0,180	0,419	0,047	0,148	0,265	0,306	0,208	0,278
390	0,063	0,366	0,065	0,180	0,409	0,047	0,145	0,262	0,306	0,206	0,268
450	0,054	0,348	0,063	0,175	0,390	0,047	0,145	0,248	0,289	0,191	0,257

Tableau V-1-11. Cinétique de séchage exprimée en Ln de teneur réduite $Ln y = Ln \left[\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)} \right]$ de la matière première et des échantillons de DIC 1 à 11 du marc de canneberge

temps (min)	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0												
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0,1090	0,2087	0,2630	0,2316	0,1795	0,1970	0,1525	0,1792	0,1829	0,2952	0,2183	0,4198
90	0,2291	0,4353	0,5458	0,4832	0,3790	0,4258	0,3224	0,3640	0,3970	0,6543	0,4324	0,9359
120	0,3553	0,6409	0,8304	0,7201	0,5544	0,6401	0,4875	0,5140	0,6044	0,9454	0,6224	1,4098
150	0,4654	0,8397	1,1325	0,9635	0,7221	0,8439	0,6513	0,6488	0,8350	1,2801	0,8027	1,5836

180	0,6454	1,0556	1,5390	1,2295	0,8913	1,0752	0,8219	0,7938	1,0979	1,6704	0,9926	1,7262
210	0,7753	1,2789	2,0335	1,5171	1,0707	1,3121	0,9826	0,9213	1,3953	2,0993	1,1543	1,8671
240	0,8710	1,5008	2,7952	1,8404	1,2429	1,5359	1,1447	1,0627	1,7161	2,3920	1,3174	2,0017
270	1,0005	1,6791	2,9733	2,0803	1,3703	1,7530	1,2642	1,1783	2,0093	2,5558	1,4037	2,0922
300	1,1143	1,8249	3,1428	2,2855	1,4511	1,8248	1,3597	1,2444	2,2635	2,6013	1,4841	2,1575
330	1,2339	1,9615	3,2919	2,5215	1,5467	1,9021	1,4416	1,3152	2,5324	2,6013	1,5564	2,1917
360	1,3763	2,0682	3,4053	2,6391	1,5860	1,9772	1,4772	1,3462	2,6673	2,6490	1,5715	2,2272
390	1,4766	2,0936	3,4673	2,6903	1,6104	2,0398	1,5481	1,3717	2,7685	2,6490	1,6103	2,2640
450	1,7124	2,1878	3,5333	2,9262	1,7052	2,1468	1,6244	1,4455	3,0310	2,6490	1,6842	2,2640

Tableau V-1-12. Cinétique de séchage exprimée en teneur réduite $Ln y = Ln \left[\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)} \right]$ des échantillons de DIC 12 à 22 du marc de canneberge

temps (min)	DIC 12	DIC 13	DIC 14	DIC 15	DIC 16	DIC 17	DIC 18	DIC 19	DIC 20	DIC 21	DIC 22
0											
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0,2202	0,1940	0,2642	0,3878	0,2456	0,3012	0,5941	0,3123	0,2595	0,3093	0,2454
90	0,4420	0,3744	0,5298	0,7708	0,4002	0,4257	1,3516	0,5463	0,4863	0,5729	0,4617
120	0,6689	0,5055	0,8116	1,0571	0,5010	0,5681	1,4278	0,7444	0,6265	0,7878	0,6420
150	0,9048	0,6115	1,1538	1,2892	0,5793	0,7341	1,5104	0,8966	0,7803	0,9889	0,7917
180	1,1684	0,7073	1,5266	1,5919	0,6443	0,9333	1,6004	0,9855	0,8275	1,1070	0,8993
210	1,4650	0,7970	2,0123	1,6402	0,7054	1,1823	1,6700	1,0899	0,9401	1,2335	0,9884
240	1,7854	0,8688	2,3799	1,6653	0,7527	1,5146	1,7448	1,1465	0,9958	1,3194	1,0748
270	2,0621	0,9320	2,5346	1,6910	0,7795	1,5146	1,8090	1,1987	1,0548	1,4045	1,1449
300	2,2842	0,9461	2,6039	1,6910	0,7977	2,0158	1,8600	1,2459	1,1175	1,4782	1,1945
330	2,5061	0,9653	2,6592	1,7173	0,8353	2,0158	1,9137	1,3038	1,1844	1,5475	1,2401
360	2,6748	0,9847	2,6978	1,7173	0,8693	3,0674	1,9137	1,3297	1,1844	1,5682	1,2808
390	2,7712	1,0046	2,7380	1,7173	0,8944	3,0674	1,9323	1,3384	1,1844	1,5787	1,3161
450	2,9240	1,0561	2,7587	1,7444	0,9411	3,0674	1,9323	1,3928	1,2413	1,6556	1,3602

Tableau V-1-13. Cinétique de séchage du cassis (11 points traités par DIC et matière première)

temps (min)	Teneur en eau (g H ₂ O/100 g MS)											
	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0	159,0	153,8	166,7	211,1	190,0	166,7	230,0	161,5	157,1	191,7	133,3	153,8
15	156,7	135,8	151,8	195,7	161,3	154,0	217,2	157,7	152,8	189,0	129,0	147,5
30	154,8	129,7	146,3	191,5	152,7	150,0	214,2	156,9	151,0	188,1	127,6	145,2
60	152,8	119,9	137,6	184,3	140,2	143,7	206,4	155,3	148,4	187,2	125,5	141,2
120	147,9	107,1	124,3	173,0	120,1	134,1	195,5	151,4	144,9	184,6	121,9	134,9
180	142,6	95,1	115,7	163,7	106,7	125,4	186,7	148,3	140,6	181,0	118,3	129,4
300	132,7	77,8	100,8	149,3	86,6	111,1	172,9	142,1	133,6	175,7	111,1	119,2
420	126,4	64,2	89,0	135,9	72,3	98,4	159,1	135,2	126,6	169,4	104,0	109,7
705	118,0	45,4	70,2	114,3	53,1	78,6	135,4	122,0	112,7	157,0	91,1	92,4
1245	101,6	25,0	45,1	84,4	33,0	54,0	101,0	100,2	90,0	134,8	70,3	67,1
1965	81,1	13,7	27,8	60,7	22,5	36,5	72,4	76,2	66,5	110,7	51,7	46,6
2085	79,0	13,0	26,3	57,6	21,6	34,1	69,4	73,8	63,0	108,1	48,9	44,3
2805	68,5			41,1			47,8			82,3		
3525	42,6			29,8			33,0			62,7		

Tableau V-1-14. Cinétique de séchage du cassis (11 points traités par DIC et matière première) : Calculs de $y = \left[\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)} \right]$

temps (min)	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0												
15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30	0,9867	0,9510	0,9605	0,9775	0,9420	0,9719	0,9855	0,9946	0,9876	0,9950	0,9877	0,9825
60	0,9728	0,8714	0,8984	0,9380	0,8582	0,9269	0,9470	0,9839	0,9689	0,9899	0,9692	0,9532
120	0,9387	0,7673	0,8025	0,8761	0,7229	0,8595	0,8940	0,9572	0,9440	0,9748	0,9385	0,9064

180	0,9019	0,6694	0,7405	0,8254	0,6327	0,7977	0,8506	0,9357	0,9129	0,9546	0,9077	0,8655
300	0,8329	0,5285	0,6333	0,7466	0,4974	0,6965	0,7832	0,8929	0,8631	0,9243	0,8461	0,7894
420	0,7891	0,4183	0,5486	0,6733	0,4008	0,6066	0,7157	0,8447	0,8133	0,8890	0,7846	0,7193
705	0,7308	0,2652	0,4132	0,5551	0,2719	0,4661	0,6001	0,7536	0,7137	0,8184	0,6738	0,5906
1245	0,6174	0,0999	0,2327	0,3917	0,1366	0,2919	0,4314	0,6037	0,5518	0,6922	0,4953	0,4034
1965	0,4744	0,0081	0,1086	0,2622	0,0657	0,1682	0,2917	0,4377	0,3838	0,5560	0,3353	0,2514
2085	0,4598	0,0019	0,0973	0,2453	0,0593	0,1514	0,2773	0,4216	0,3589	0,5409	0,3107	0,2338
2805	0,3870			0,1552			0,1713			0,3946		
3525	0,2071			0,0932			0,0990			0,2836		

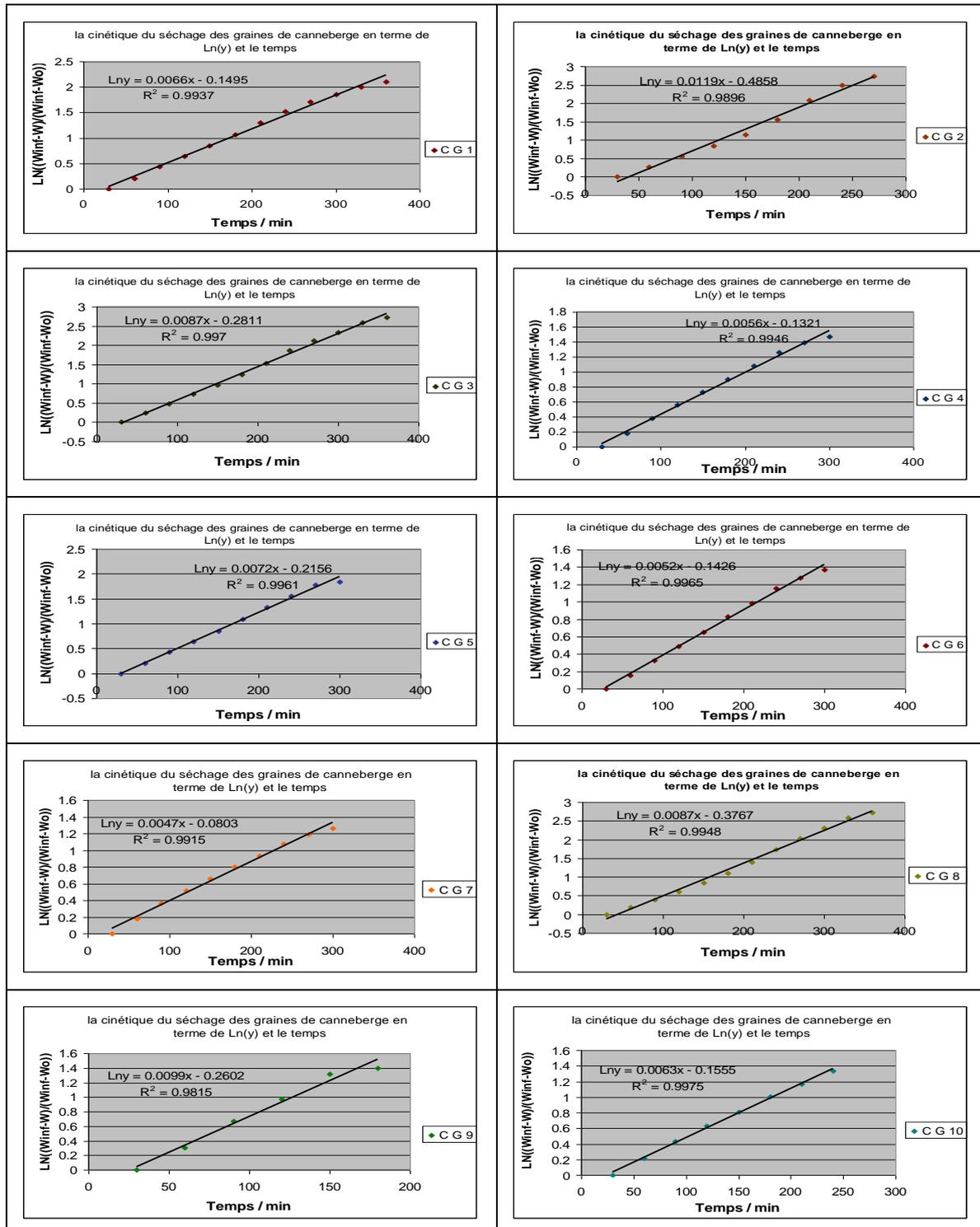
Tableau V-1-15. Cinétique de séchage du cassis (11 points traités par DIC et matière première) : Calculs de $Lny = Ln \left[\frac{(W_{\infty}-W)}{(W_{\infty}-W_0)} \right]$

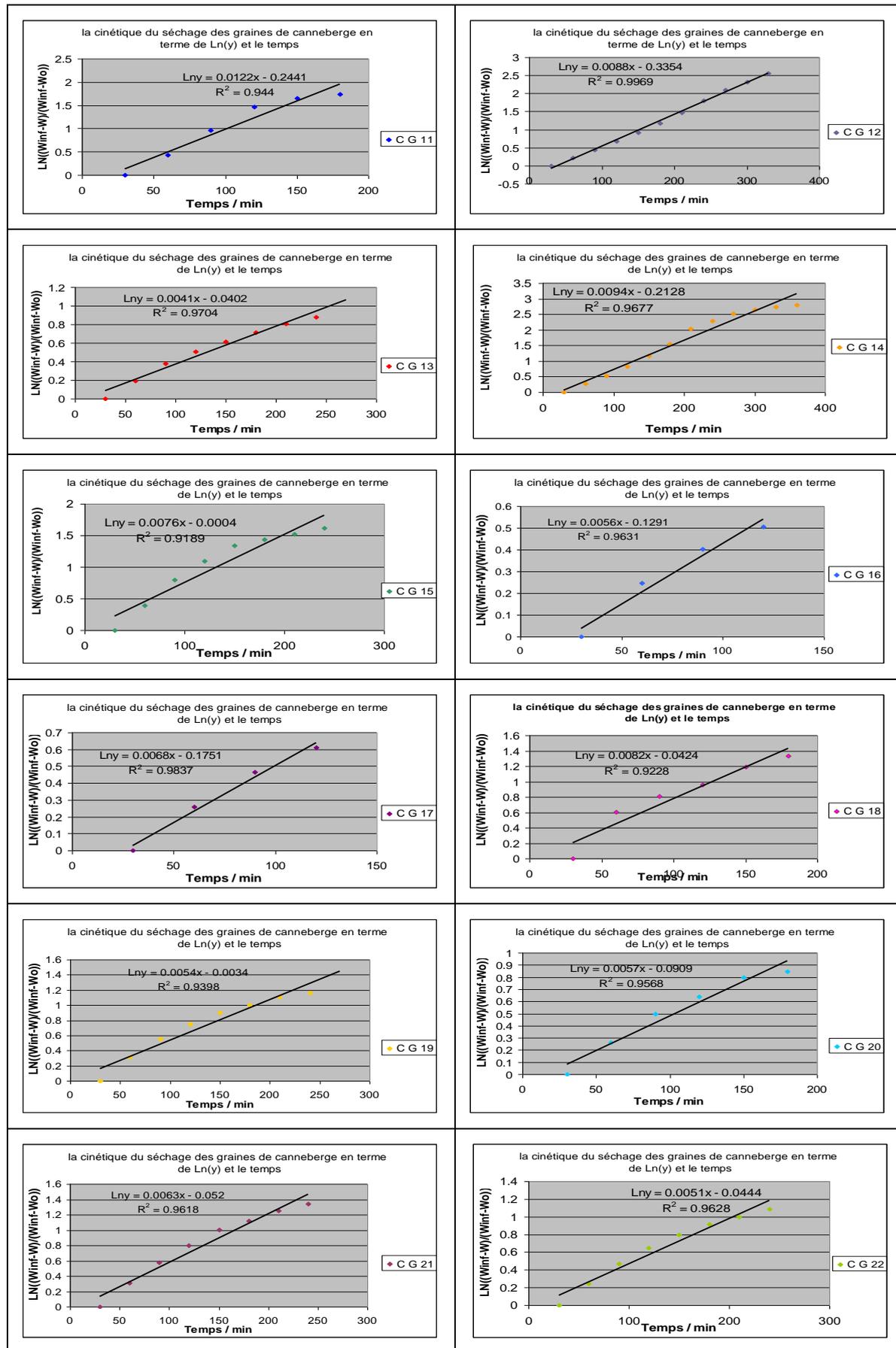
temps (min)	MP	DIC 1	DIC 2	DIC 3	DIC 4	DIC 5	DIC 6	DIC 7	DIC 8	DIC 9	DIC 10	DIC 11
0												
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0,0134	0,0502	0,0403	0,0228	0,0597	0,0285	0,0146	0,0054	0,0125	0,0051	0,0124	0,0177
60	0,0276	0,1376	0,1071	0,0640	0,1529	0,0759	0,0545	0,0162	0,0316	0,0101	0,0313	0,0479
120	0,0632	0,2648	0,2200	0,1323	0,3244	0,1514	0,1121	0,0438	0,0577	0,0256	0,0635	0,0983
180	0,1032	0,4014	0,3005	0,1919	0,4577	0,2260	0,1618	0,0664	0,0912	0,0465	0,0969	0,1445
300	0,1829	0,6377	0,4569	0,2923	0,6983	0,3617	0,2444	0,1133	0,1473	0,0787	0,1671	0,2364
420	0,2369	0,8715	0,6003	0,3955	0,9144	0,4999	0,3345	0,1688	0,2067	0,1177	0,2426	0,3295
705	0,3136	1,3272	0,8837	0,5887	1,3024	0,7634	0,5107	0,2828	0,3373	0,2004	0,3948	0,5266
1245	0,4823	2,3035	1,4580	0,9372	1,9909	1,2314	0,8406	0,5047	0,5945	0,3678	0,7026	0,9077
1965	0,7457	4,8212	2,2203	1,3387	2,7227	1,7824	1,2320	0,8263	0,9577	0,5870	1,0928	1,3808
2085	0,7769	6,2482	2,3301	1,4053	2,8260	1,8880	1,2828	0,8637	1,0248	0,6146	1,1691	1,4532
2805	0,9494			1,8632			1,7646			0,9300		
3525	1,5748			2,3728			2,3129			1,2603		

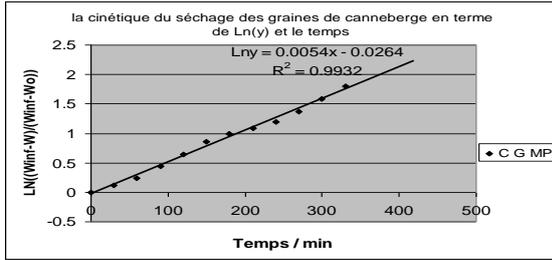
CHAPITRE V-2.

LA CINÉTIQUE DU SÉCHAGE DES PEPINS, DU MARC DE CANNEBERGE, DE L'OIGNON (A ET B) ET DU CASSIS EN TERMES DE LN(Y) ET LE TEMPS

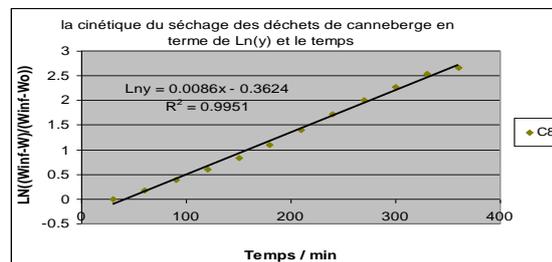
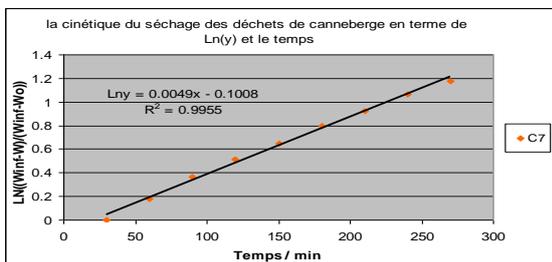
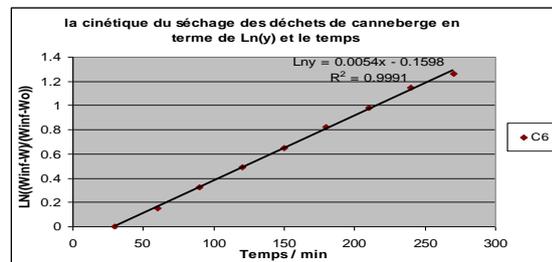
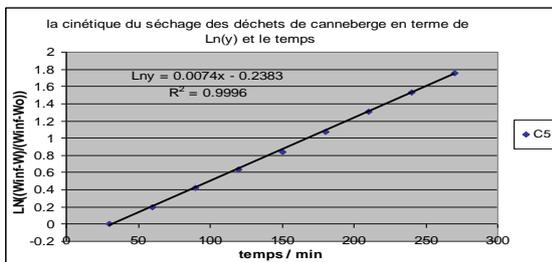
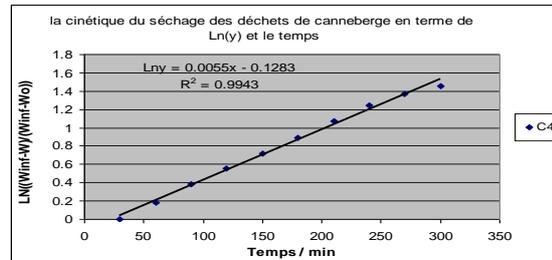
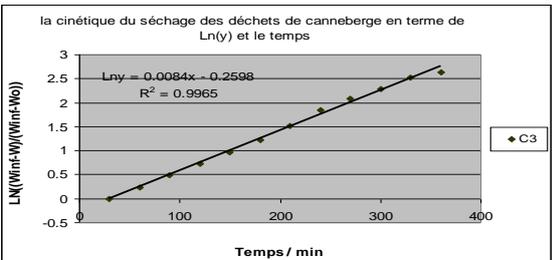
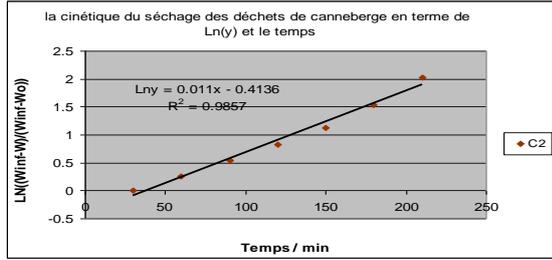
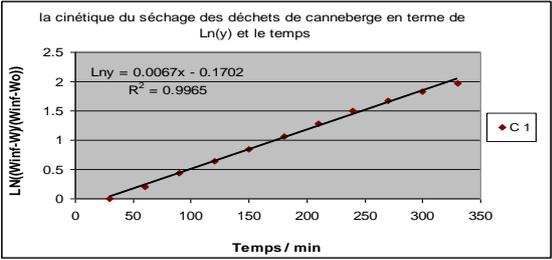
A : les pépins de canneberge

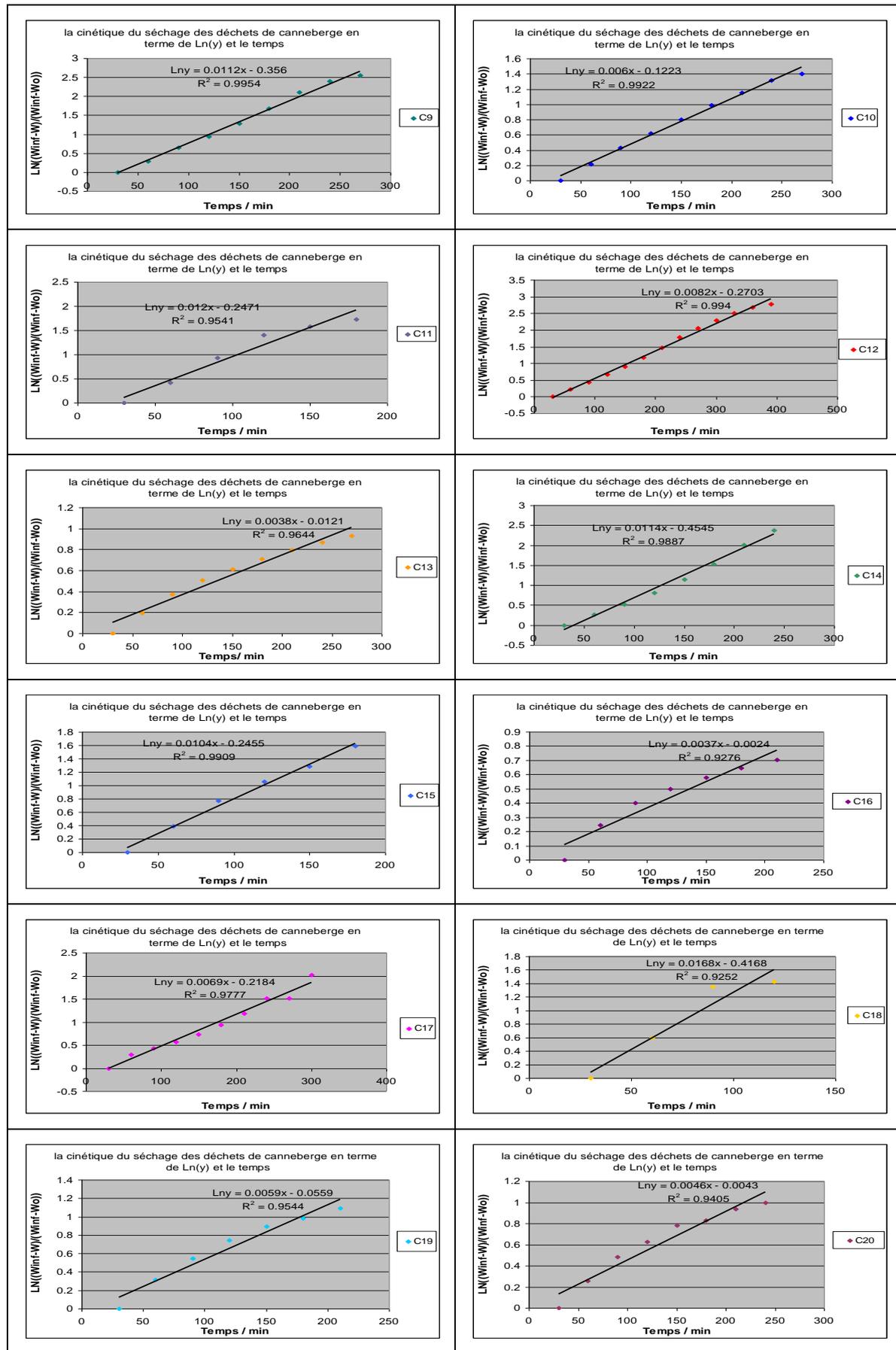


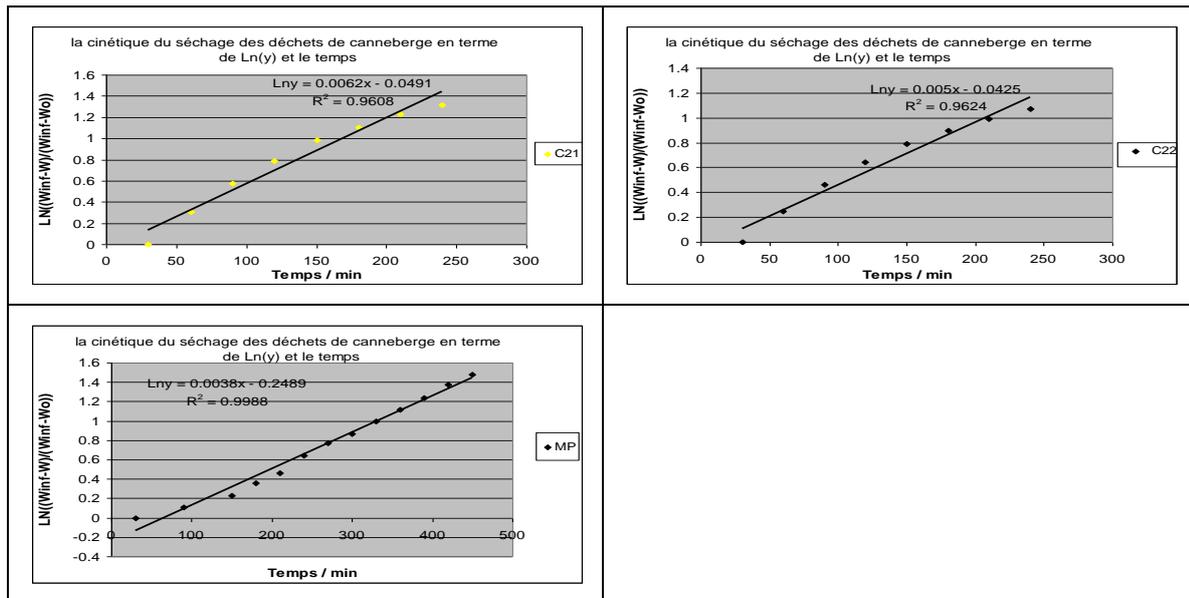




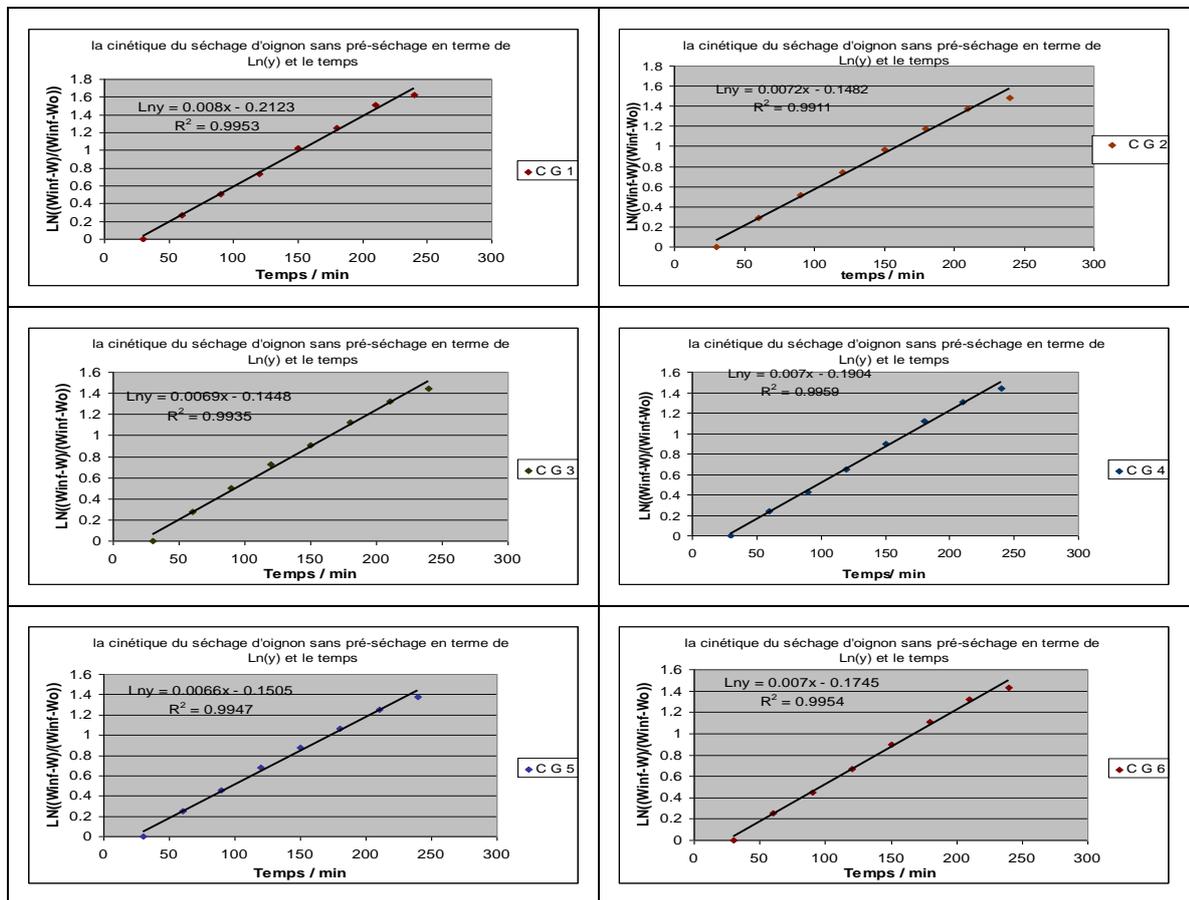
B : le marc de canneberge

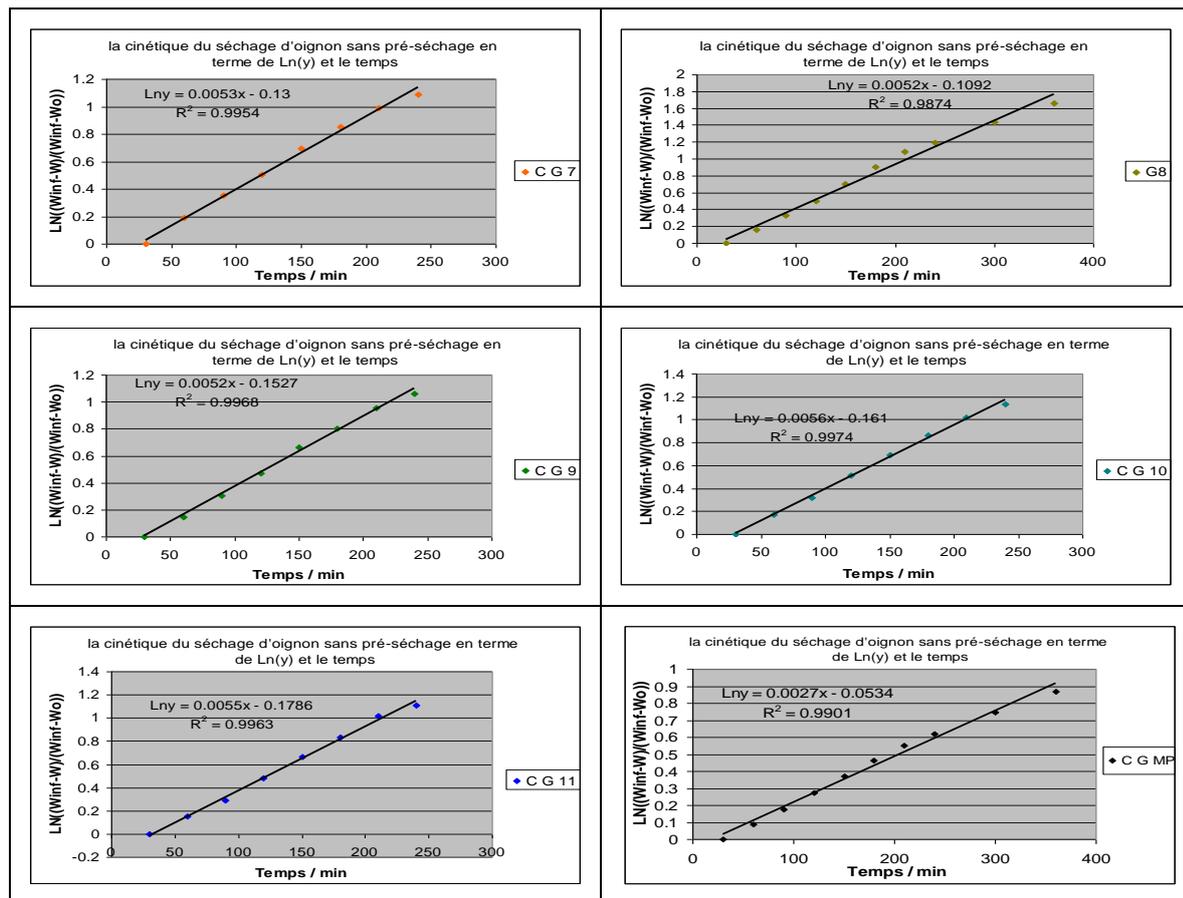




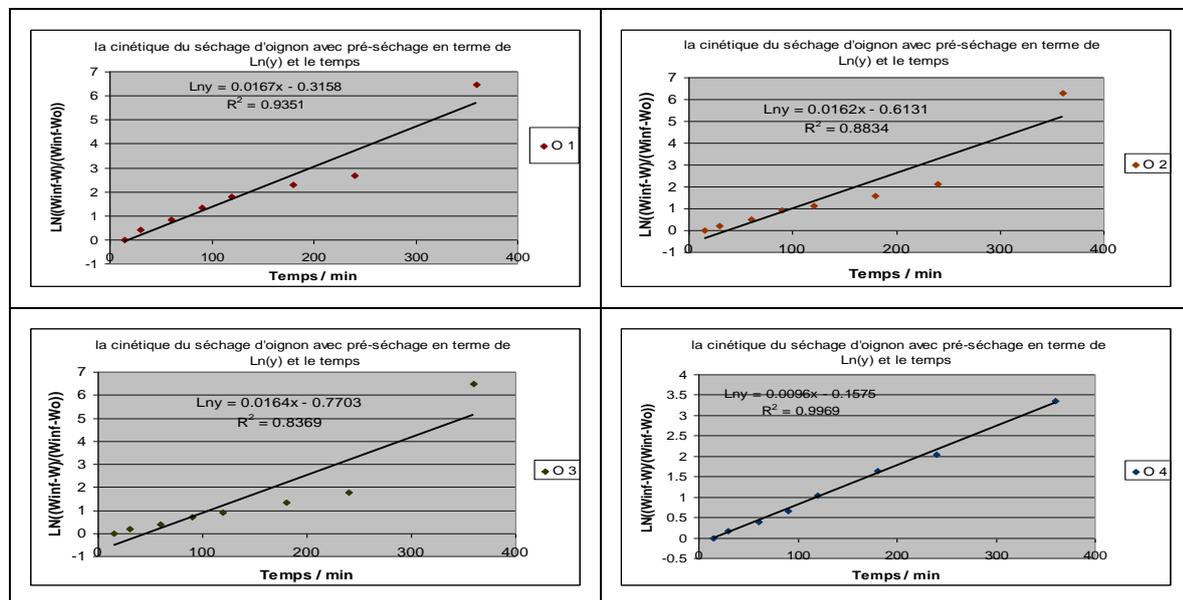


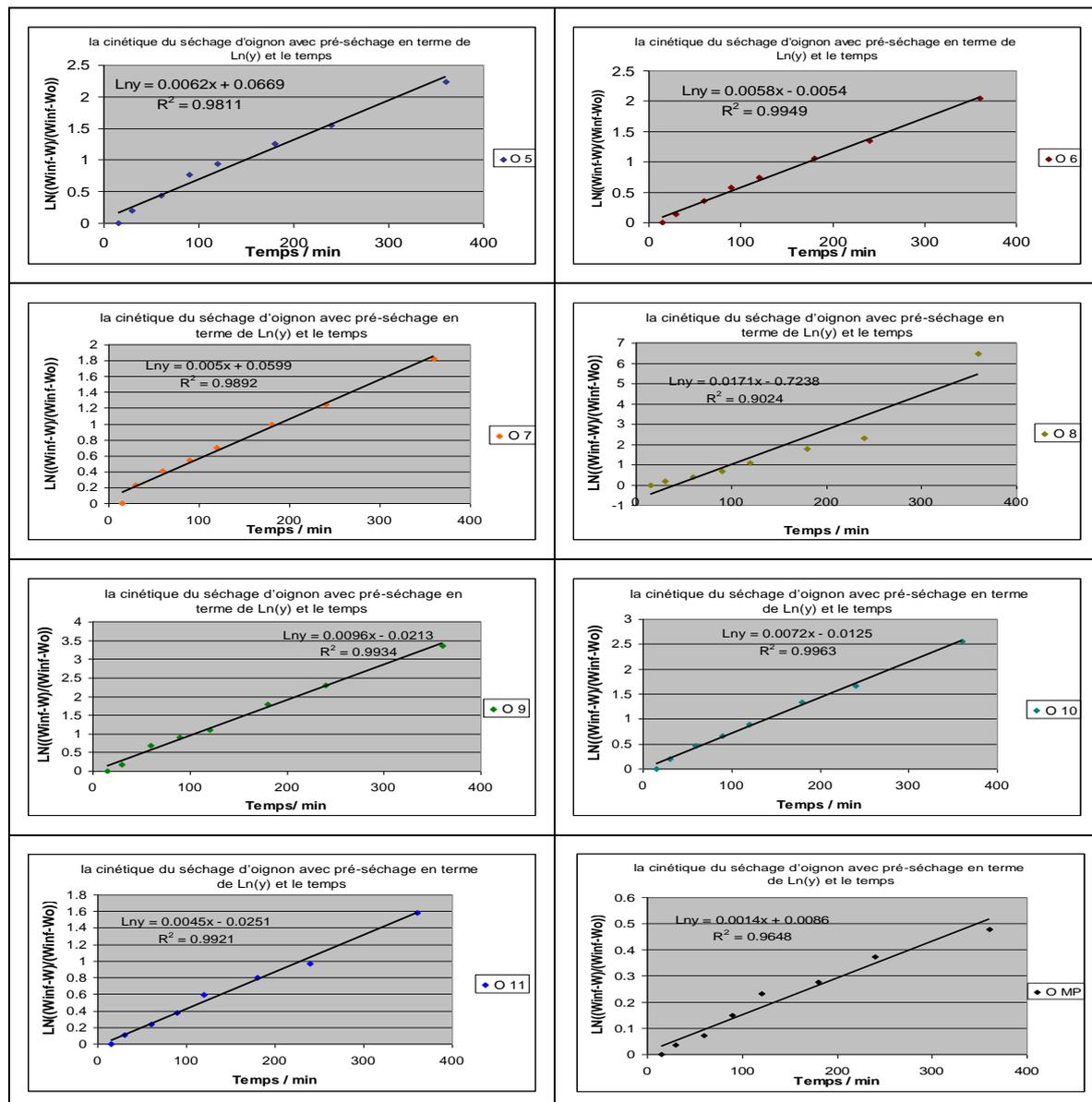
C : l'oignon sans pré-séchage (oignon A)



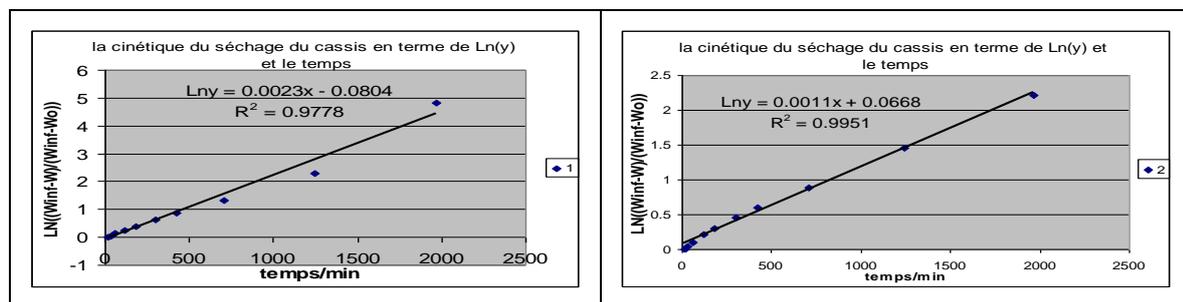


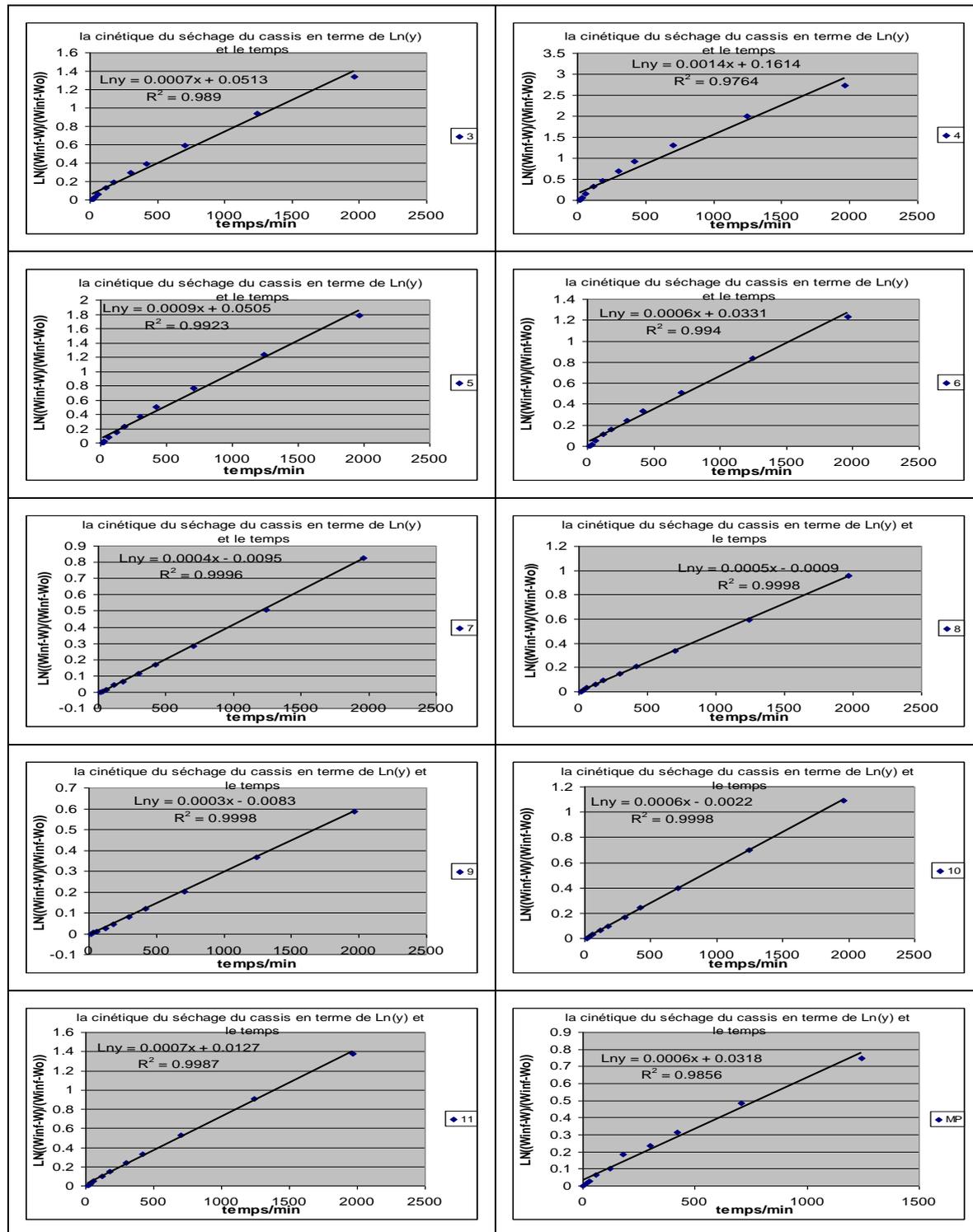
D : l'oignon avec pré-séchage jusqu'à 30% TE (oignon B)





E : le cassis

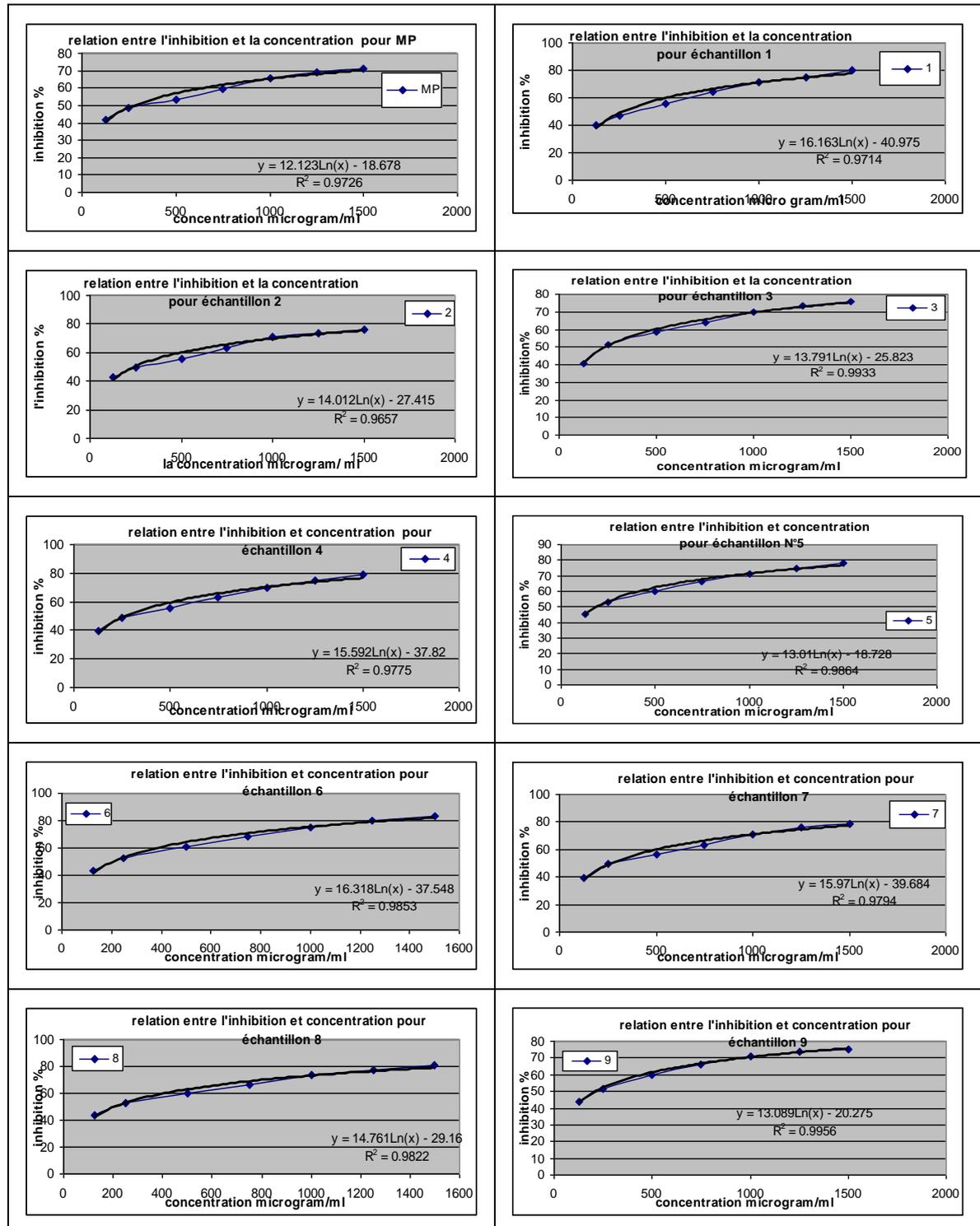


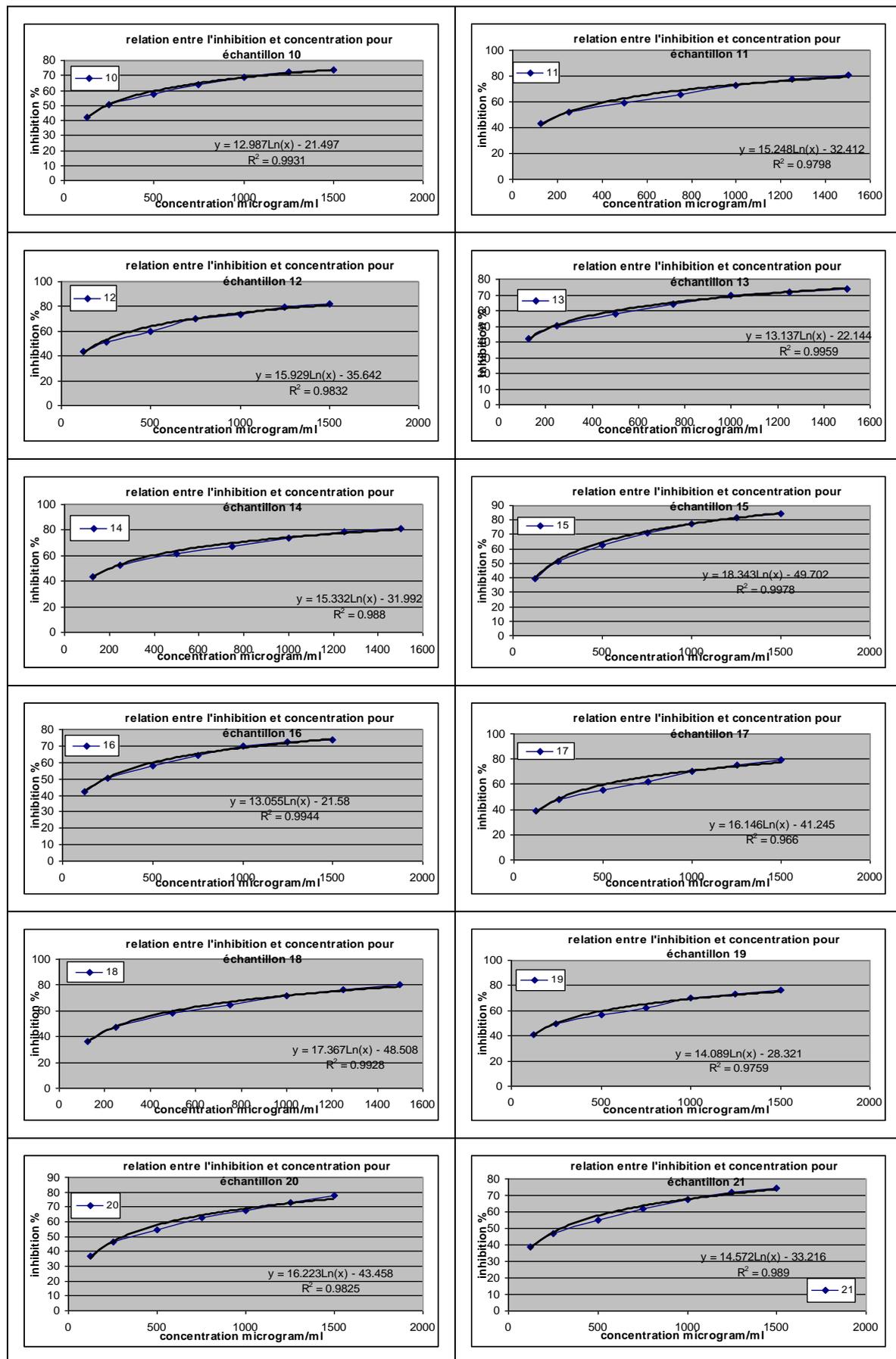


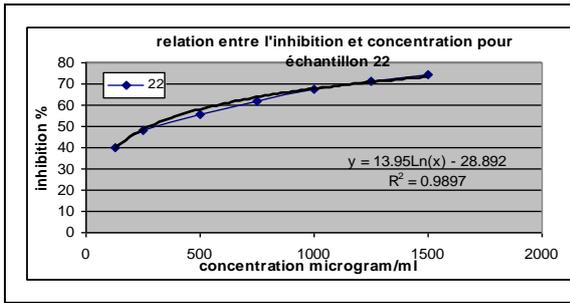
CHAPITRE V-3.

RELATION ENTRE L'INHIBITION ET LA CONCENTRATION DES PEPINS, DU MARC DE CANNEBERGE, ET DE L'OIGNON (A ET B)

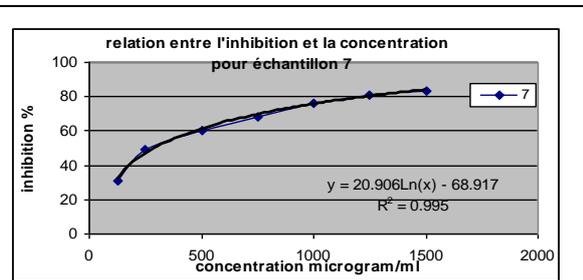
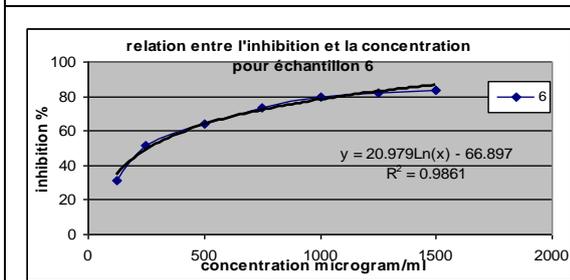
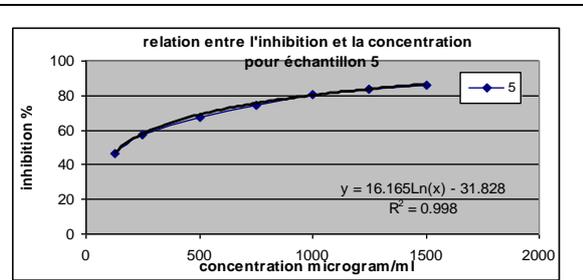
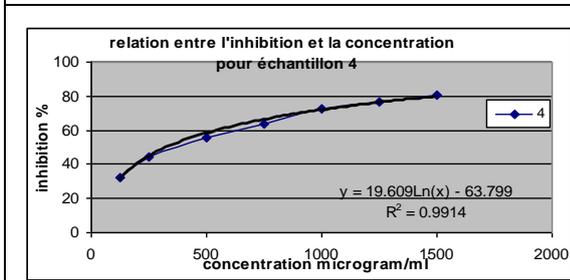
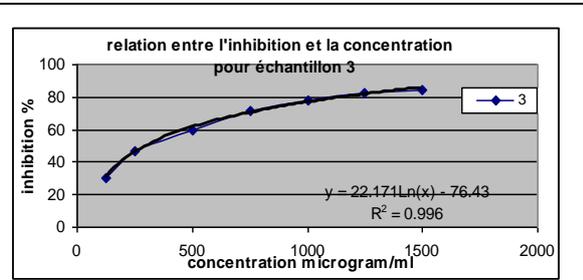
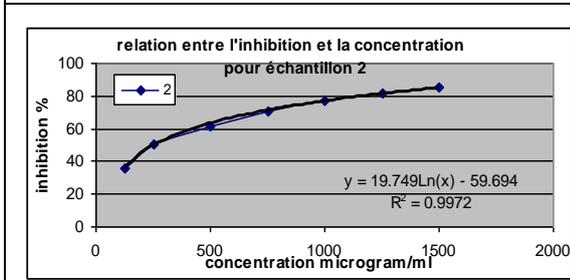
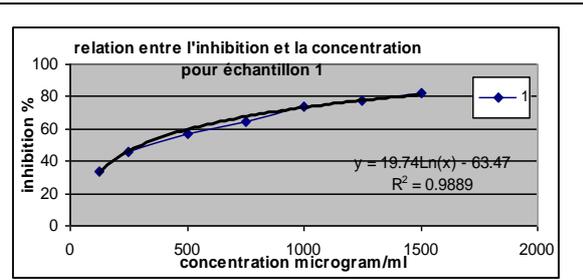
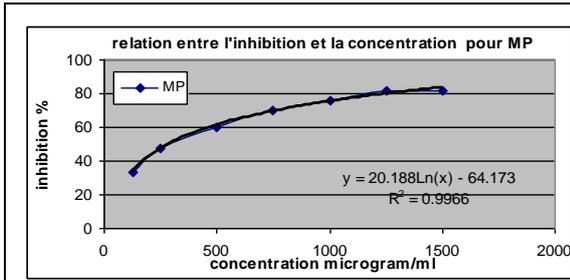
A : les pépins de canneberge

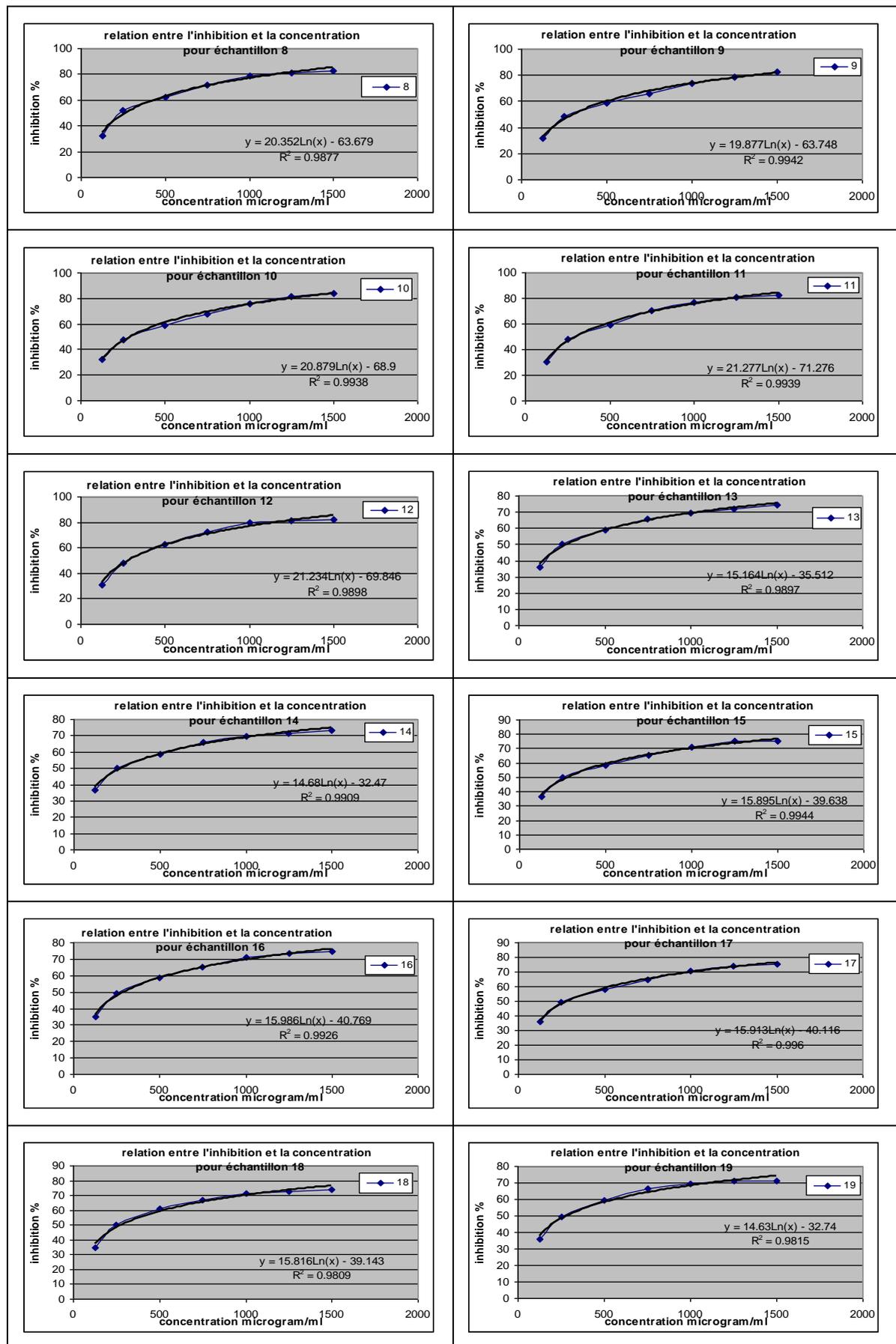


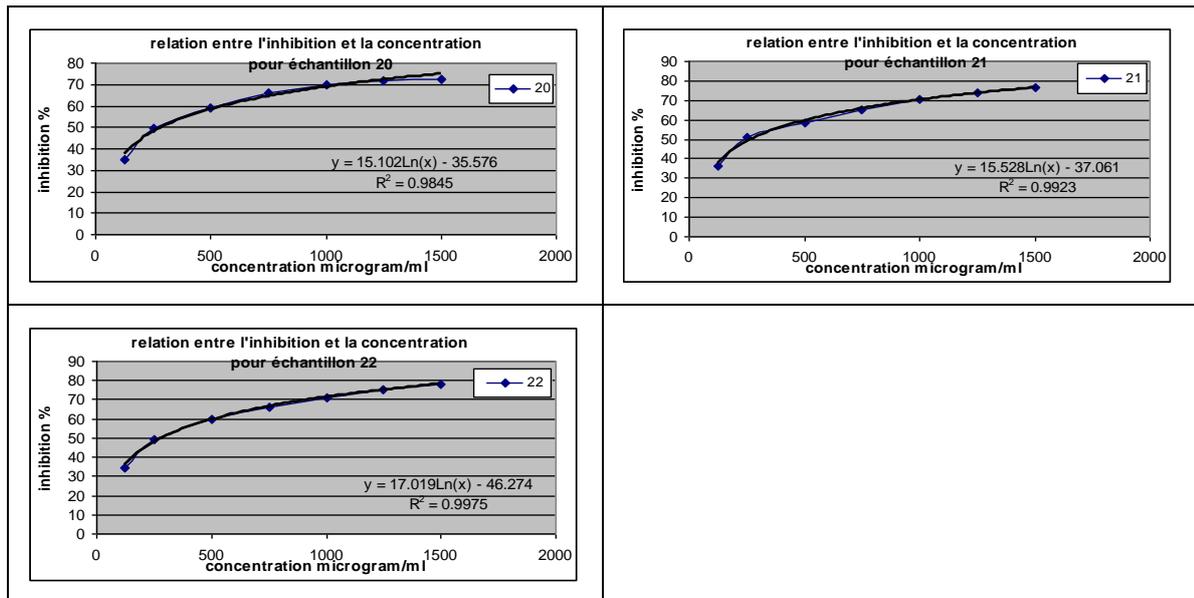




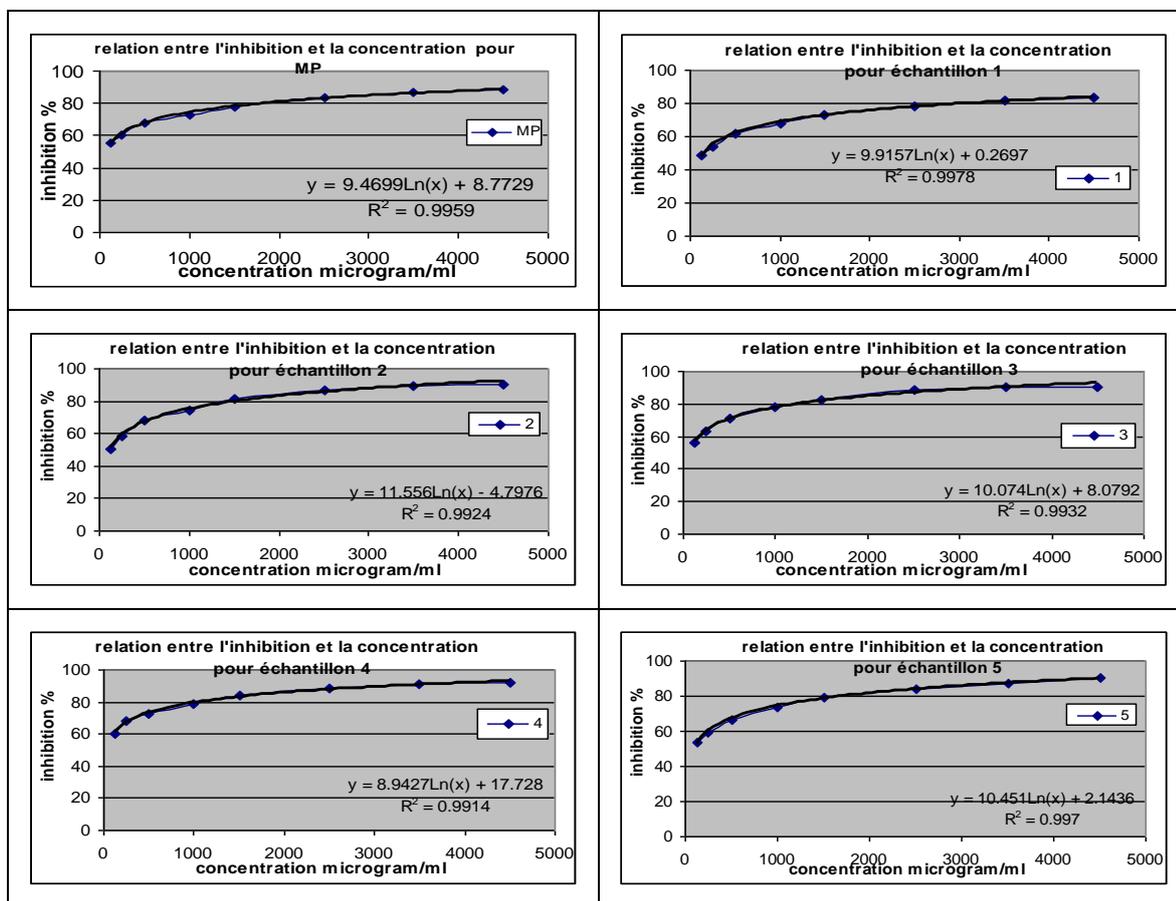
B : le marc de canneberge

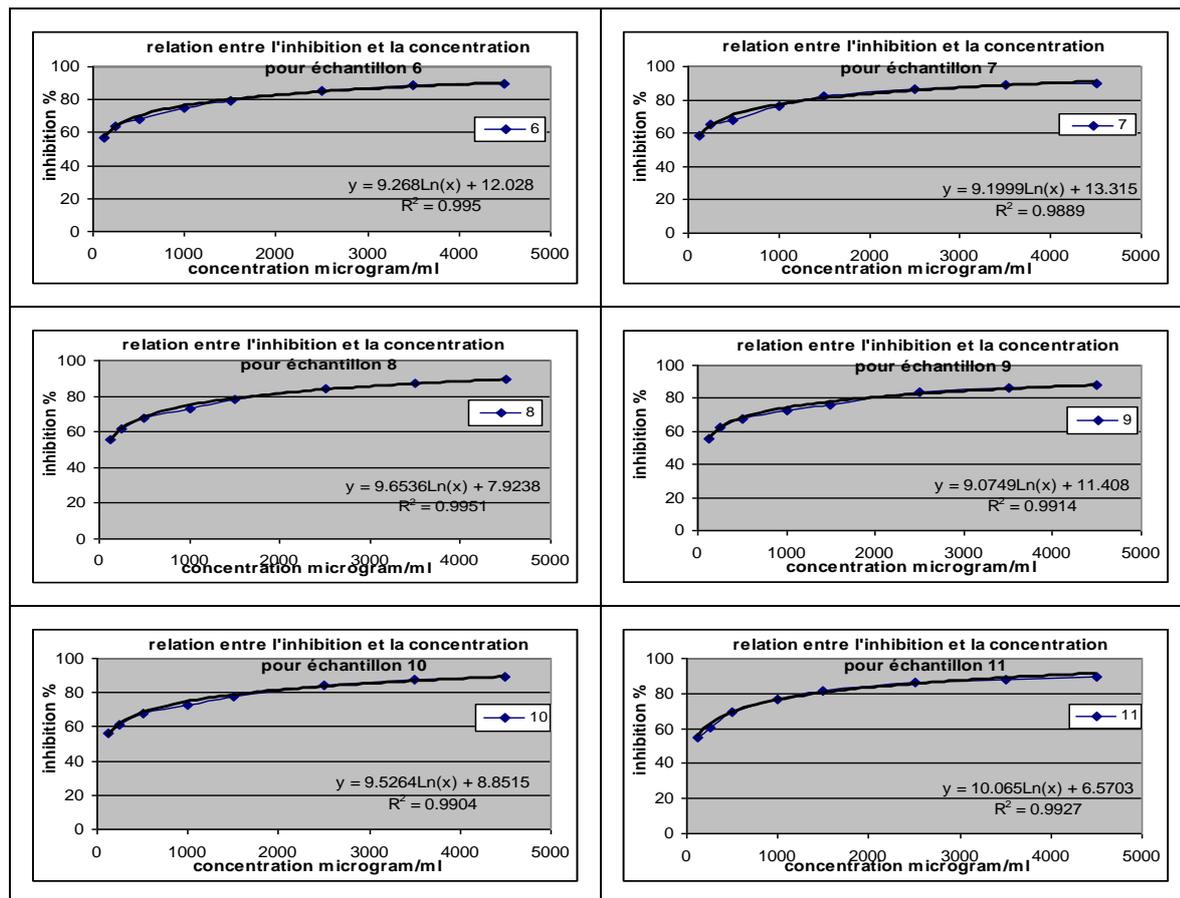






C : l'oignon sans pré-séchage (oignon A)





D : l'oignon avec pré-séchage par l'air chaud (oignon B)

