



HAL
open science

Caractérisation des procédés de séchage de macroalgues brunes en vue de leur valorisation en bioraffinage

Jeanne Le Loeuff

► **To cite this version:**

Jeanne Le Loeuff. Caractérisation des procédés de séchage de macroalgues brunes en vue de leur valorisation en bioraffinage. Génie des procédés. Université de Bretagne Sud, 2022. Français. NNT : 2022LORIS641 . tel-04050419

HAL Id: tel-04050419

<https://theses.hal.science/tel-04050419v1>

Submitted on 29 Mar 2023

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.

Thèse de doctorat de

L'UNIVERSITE BRETAGNE SUD

École Doctorale n° 602

Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : « Génie des Procédés et Bioprocédés »

Par

Jeanne Le Loeuff

**« Caractérisation des procédés de séchage de macroalgues
brunes en vue de leur valorisation en bioraffinage. »**

Thèse présentée et soutenue à « Pontivy », le « 07 décembre 2022 »

Unité de recherche : Institut de Recherche Dupuy de Lôme – UMR CNRS 6027

Thèse N° : 641

Rapporteurs avant soutenance :

Valérie Stiger-Pouvreau
Catherine Bonazzi

Maître de Conférences - Université de Bretagne Occidentale
Directrice de Recherche - INRAE - Université Paris-Saclay

Composition du Jury :

Président : Nathalie Bourgougnon

Professeure des Universités - Université Bretagne Sud

Examineurs : Karim Allaf
Nabil Grimi

Professeur des Universités - La Rochelle Université
Professeur des Universités - Université de Technologie de Compiègne

Dir. de thèse : Jean-Louis Lanoisellé

Professeur des Universités - Université Bretagne Sud

Co-encadrante : Virginie Boy

Maître de Conférences - Université Bretagne Sud

Co-encadrant : Pascal Morançais

Maître de Conférences - Université Bretagne Sud

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres de mon jury de thèse, les rapporteuses Dr Catherine Bonazzi et Dr Valérie Stiger-Pouvreau, ainsi que les examinateurs Pr Nathalie Bourgougnon, Pr Nabil Grimi et Pr Karim Allaf. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail, pour vos conseils et vos discussions lors de ma soutenance, ce fût très enrichissant.

Je remercie également mes encadrants, Dr Virginie Boy et Dr Pascal Morançais, ainsi que mon directeur de thèse, Pr Jean-Louis Lanoisellé, pour m'avoir guidée durant ces trois années de thèse. Je vous remercie pour tous ces échanges scientifiques qui m'ont beaucoup apportée. Je souhaite également remercier à nouveau Pr Nathalie Bourgougnon qui a suivi mon travail lors de ces trois années. Elle a toujours été de bons conseils et j'ai apprécié venir travailler au Laboratoire de Biotechnologies et Chimies Marines à Vannes, donc merci pour ton accueil.

Je tiens également à remercier le Laboratoire l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme et son directeur Pr Philippe Le Masson pour cet environnement de travail agréable. Merci également à Dr Roseline Le Squere pour ses conseils et sa bienveillance.

Je remercie Pontivy Communauté et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour l'octroi de cette bourse de thèse. Merci également à l'Université Bretagne Sud et l'IUT de Lorient-Pontivy pour le cadre sympathique de travail.

Un grand merci également à ISblue et la Société Phycologique de France pour m'avoir aidée à participer au International Drying Symposium en juin dernier à Worcester aux Etats-Unis. Ces bourses m'ont permis de vivre un bel accomplissement scientifique, présenter ses travaux devant les plus grands du séchage, ce n'est pas quelque chose qu'on oublie de si vite !

Je souhaite remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai partagé professionnellement ces trois dernières années au sein de l'IUT de Pontivy, Flora, Gaëlle, Karine, Corinne, Lucie, Marie, Stevens, Claudie, Adeline, Thomas, Yves. La période en temps de COVID n'a pas toujours été évidente et c'était toujours agréable de partager quelques moments conviviaux. J'ai été enchantée de rencontrer toutes ces personnes, même si c'était parfois que pour quelques mois. Je pense notamment à vous, François, Gwenaëlle, Gabriella.

Je remercie aussi Eliot et Nouha, avec qui j'ai travaillé étroitement sur mon sujet de thèse. Leurs travaux de stage m'ont bien aidée à avancer, donc merci à eux.

Merci également à Kévin pour tous ses conseils sur la bioch et son aide pour les dosages, sans oublier les récoltes par tout temps !

Je remercie chaleureusement Anne et Stéphanie pour leurs oreilles attentives et leurs conseils avisés. J'ai vraiment apprécié partager des moments avec vous. Je tiens tout particulièrement à remercier Mag pour tout ce qu'elle m'a apportée durant ces trois années et sans qui le quotidien au labo aurait été différent. Ton soutien m'a beaucoup aidée, tu m'as plus que soutenue et tu as toujours été présente pour moi, encore merci pour tout ! Je me rappellerai de tous ces beaux moments partagés avec toi (et ce n'est pas fini !) et je te souhaite tout plein de réussite dans tes nouveaux projets.

Je fais également un gros big up à la team des doctorants ! Nolly, JJ, Tamtam, l'équipe girly au début, avant l'arrivée de Yiru et puis de Nabil. J'ai passé de supers moments avec vous, toutes nos discussions, nos galères partagées, mine de rien ça soude une équipe ! Nolly, habibi je te souhaite tout plein de réussite et bien sûr, on se voit au Liban ! Anjed, j'ai déjà hâte ! JJ, t'arrives dans la dernière ligne droite, je crois en toi et saches que je serai toujours là si t'as besoin de quoi que ce soit. Tamtam, je te souhaite tout plein de bonheur avec Oussama et bien sûr le petit Karim. Un grand merci à tous ceux avec qui j'ai passé de bons moments, au basket, à Lorient, au Sawadee, notamment avec Yiru, Christian, Andréa, Sylvain. Je pense aussi aux gens de passage au labo, Gabrielle, Pierre, Carole, avec qui les moments de convivialité ont été sympathiques.

Je remercie aussi mon acolyte, Marina. Plus qu'une collègue, t'es devenue une amie. Merci d'avoir été là, ton soutien a été très précieux pour mener à bien ce projet, saches le. Toujours partante pour aller boire un verre et me changer les idées, on s'en souviendra de toutes ces sorties et de ces spectacles.

Je souhaite remercier mes amis de longue date qui ont été présents pour me changer les idées, mais également pour me soutenir. Tous ces week-ends d'organisés ou ces conversations à refaire le monde avec Caro, Pauline, ma Floflo qui est venue me voir malgré la distance, Laurianne, Jacinthe, Noémie, Elsa, Sarah merci à vous.

Merci aussi à mon équipe de basket du RLP. Les filles, vous m'avez permis de passer de supers moments et d'évacuer un peu la pression ! Merci aussi au coach, Romain !

Je souhaite dire un grand merci à ma belle-famille pour toutes ces soirées/apéros passés ensemble, à Carnac ou à Neulliac. On a trinqué à de nombreuses occasions, et maintenant c'est à mon tour de payer le champagne !

Je remercie aussi toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, Nouchette et mon Poussin pour leur soutien. Tous ces petits week-ends sur la côte passés en famille m'ont fait le plus grand bien. Vous avez su trouver les mots lors des moments compliqués et votre bonne humeur est contagieuse !

J'ai particulièrement apprécié faire colocation avec toi mon Poussin, tes deux mois de stage nous ont permis de retomber un peu dans l'enfance...

Et enfin je tiens tout particulièrement à te remercier Paul. Les mots ne suffisent pas à exprimer les sentiments et la gratitude que je ressens pour toi en écrivant ces lignes. Tu n'as cessé de mon soutenir, de me permettre de m'évader avec des petits week-ends en amoureux, de décompresser mais aussi de m'aider dans ma réflexion. Ton aide m'a simplement été essentielle.

Table des Matières

Résumé	12
Abstract	13
Table des Figures	14
Table des Tableaux	19
Nomenclature	20
Introduction générale	23
Chapitre I. État de l'art	29
I.1. Les macroalgues	29
I.1.1. Définition, évolution et écologie	29
I.1.2. Cas particulier des algues brunes du genre <i>Sargassum</i>	32
I.1.2.1. <i>Sargassum muticum</i>	33
I.1.2.1.1. Histoire et localisation de <i>Sargassum muticum</i>	33
I.1.2.1.2. Caractéristiques et composition de <i>Sargassum muticum</i>	34
I.1.2.1.3. Cycle de vie et de reproduction de <i>Sargassum muticum</i>	37
I.1.2.1.4. Intérêts écologique et économique de <i>Sargassum muticum</i>	37
I.1.2.1.5. Conséquences de la prolifération de <i>Sargassum muticum</i>	37
I.1.2.2. Les sargasses holopélagiques	38
I.1.2.2.1. Histoire et localisation des sargasses holopélagiques	38
I.1.2.2.2. Caractéristiques et composition des sargasses holopélagiques	39
I.1.2.2.3. Cycle de vie et de reproduction des sargasses holopélagiques	41
I.1.2.2.4. Intérêts écologiques des sargasses holopélagiques	41
I.1.2.2.5. Intérêts économiques des sargasses holopélagiques	41
I.1.2.2.6. Conséquences de la prolifération des sargasses holopélagiques	42
I.1.2.2.7. Positionnement de l'État français et des Institutions sur ces échouements	43
I.2. Le procédé de séchage	44
I.2.1. Généralités sur le séchage	45
I.2.1.1. Définition du séchage	45
I.2.1.2. Séchage par entraînement	46
I.2.1.3. Séchage par ébullition	47

I.2.1.4. Transferts internes	48
I.2.1.5. Transferts externes.....	50
I.2.1.6. Phénomènes limitants.....	51
I.2.2. Modélisation empirique des cinétiques de séchage	52
I.2.3. Différents procédés de séchage appliqués aux macroalgues	55
I.2.3.1. Séchage naturel au soleil.....	55
I.2.3.2. Séchage solaire.....	57
I.2.3.3. Séchage convectif par air chaud.....	59
I.2.3.4. Séchage par jets d'air impactants	61
I.2.3.5. Séchage par rayonnement infrarouge.....	66
I.2.3.6. Séchage par micro-ondes	67
I.2.3.7. Lyophilisation	69
I.2.3.8. Séchage sous-vide	72
I.3. Prétraitements non-thermiques au séchage.....	73
I.3.1. Les technologies disponibles	74
I.3.2. Impacts des prétraitements sur les cinétiques de séchage	75
I.3.3. Effets des prétraitements sur la qualité des algues séchées	77
I.4. Les champs électriques pulsés	78
I.4.1. Principe de fonctionnement des champs électriques pulsés.....	78
I.4.2. Grandeurs caractéristiques influençant l'efficacité des CEP	80
I.4.3. Application des CEP sur les macroalgues	82
I.4.3.1. Amélioration des extractions de composés d'intérêts.....	83
I.4.3.2. Intensification de la déshydratation de la matière algale	85
I.5. Le bioraffinage	85
I.5.1. Généralités	85
I.5.2. Le bioraffinage appliqué aux macroalgues.....	87
I.5.3. Le bioraffinage de <i>Sargassum muticum</i>	90
I.5.4. Le bioraffinage des sargasses holopélagiques	92
I.6. Conclusion	94
Chapitre II. Matériels et méthodes	98
II.1. Caractérisation et site de prélèvement du matériel biologique	98
II.1.1. Collectes de la matière première	98
II.1.2. Conservation et stockage	100
II.1.3. Caractérisation du matériel biologique.....	100
II.1.3.1. Composition biochimique	100

II.1.3.2. Caractérisation physique	108
II.1.3.3. Analyses statistiques	109
II.2. Procédés de séchage étudiés	109
II.2.1. Séchage par convection naturelle	109
II.2.2. Séchage par convection forcée	110
II.2.3. Lyophilisation.....	112
II.2.4. Séchage par lit fluidisé.....	113
II.3. Les prétraitements au séchage	116
II.3.1. Les champs électriques pulsés	116
II.3.2. Déshydratation par pressage	117
II.4. Isothermes de désorption	118
II.5. Variables caractéristiques du séchage.....	119
II.6. Détermination du coefficient de diffusion effective et modélisation des cinétiques de séchage	122
II.6.1. Détermination du coefficient de diffusion effective D_{eff}	122
II.6.2. Lissage des cinétiques de séchage	123
II.6.3. Paramètres statistiques permettant de déterminer la qualité des modèles.....	124
Chapitre III. Application de différents procédés de séchage sur la matière algale <i>Sargassum muticum</i>	126
Partie III.1. Séchage par jets d'air impactants de <i>Sargassum muticum</i> : influence de la température et de la vitesse de l'air sur les cinétiques de séchage et leur modélisation	126
III.1.1 Caractérisation de la composition de la biomasse séchée.....	126
III.1.2 Isothermes de désorption de <i>S. muticum</i> à deux températures.....	128
III.1.3 Température et vitesse de l'air : effets sur les courbes de séchage.....	130
III.1.4 Impact de la température et de la vitesse de l'air sur le coefficient de diffusion apparent	131
III.1.5 Modélisation des cinétiques de séchage.....	135
III.1.6 Conclusion	139
Partie III.2. Séchage de l'algues brune <i>Sargassum muticum</i> : impact des procédés de séchage sur les cinétiques de séchage, les propriétés fonctionnelles et la couleur des algues séchées	139
III.2.1 Cinétiques des procédés de séchage.....	140
III.2.2 Estimation de la vitesse de séchage	143
III.2.3 Impact des procédés de séchage sur les propriétés fonctionnelles.....	145
III.2.4 Impact des procédés de séchage sur la couleur.....	146
III.2.5 Conclusion	149
III.3 Conclusions.....	150

Chapitre IV. Prétraitements par pressage et champs électriques pulsés de l'algue brune *Sargassum muticum* : impact sur les cinétiques de séchage, sur les propriétés physico-chimiques et la composition biochimique des algues..... 152

Partie IV.1. Optimisation des paramètres de prétraitements par pressage et champs électriques pulsés.....152

IV.1.1 Déshydratation par pressage de la matière algale *Sargassum muticum*..... 152

IV.1.2 Désintégration par champs électriques pulsés des algues brunes *Sargassum muticum* . 153

IV.1.3 Conclusion 156

Partie IV.2. Couplage des prétraitements avec les procédés de séchage157

IV.2.1 Cinétiques de séchage du couplage des prétraitements et des procédés de séchage..... 157

IV.2.1.1 Cinétiques du séchage par convection naturelle en étuve à 40 °C après les prétraitements 157

IV.2.1.2 Impact du prétraitement par pressage sur les cinétiques de séchage par jets d'air impactants 159

IV.2.1.3 Effet des champs électriques pulsés sur les cinétiques de lyophilisation..... 160

IV.2.1.4 Valeur des coefficients de diffusion apparent D_{app} 161

IV.2.2 Comparaison des effets des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles, la couleur, la composition biochimique des algues séchées et la microstructure 165

IV.2.2.1 Impact des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles..... 165

IV.2.2.2 Impact des prétraitements sur la couleur des algues séchées 168

IV.2.2.3 Impact des prétraitements sur la composition biochimique des algues séchées 171

IV.2.2.4 Impact des prétraitements sur la microstructure des algues 174

IV.3 Conclusions177

Chapitre V. Dimensionnement d'un sécheur : manipulations préliminaires afin de stabiliser la biomasse présente aux Antilles 180

Partie V.1. Stabilisation par séchage de *Sargassum natans* I, *Sargassum natans* VIII et *Sargassum fluitans* III et étude de l'impact des procédés sur la composition biochimique des algues séchées181

V.1.1 Cinétiques de séchage des sargasses holopélagiques 181

V.1.2 Détermination du coefficient de diffusion du séchage des sargasses holopélagiques 182

V.1.3 Modélisation des cinétiques de séchage des sargasses holopélagiques 185

V.1.4 Impact des procédés de séchage sur la composition biochimique des sargasses holopélagiques 189

V.1.5 Conclusion 192

Partie V.2. Séchage en couches épaisses de <i>Sargassum muticum</i> par jets impactants : cinétiques de séchage et suivi de la température	193
V.2.1 Cinétiques du séchage en couches épaisses de <i>Sargassum muticum</i>	193
V.2.2 Suivi de la température de l'air à l'intérieur de la couche épaisse durant le séchage	195
V.2.3 Conclusion sur le séchage en couche épaisse	197
V.3 Conclusions	197
Conclusion générale	199
Perspectives.....	203
Productions scientifiques	207
Références	209

Résumé

Depuis 2011, des échouements récurrents de macroalgues brunes du genre *Sargassum* causent des problèmes environnementaux, économiques et sanitaires aux Antilles. Ces algues, composées de molécules d'intérêts, sont en voie de valorisation dans divers domaines. En revanche, lors de leur échouement sur les côtes, et à cause de leur forte teneur en eau, elles se dégradent rapidement. Leur stabilisation est donc une étape essentielle dans le processus de valorisation de cette biomasse. Une autre espèce du genre *Sargassum*, également invasive, prolifère sur les côtes européennes, à savoir *S. muticum*. Cette thèse s'est donc intéressée à divers procédés de séchage en vue de stabiliser ces biomasses. Les paramètres procédés des séchages par jets d'air impactants, en lit fluidisé, par convection naturelle en étuve et de la lyophilisation ont été étudiés. Leur impact sur les cinétiques de séchage, les coefficients de diffusion, les temps de séchage ont également été définis. De plus, la qualité des algues séchées a été quantifiée par leurs caractérisations biochimiques, leur propriétés fonctionnelles et leurs couleurs. Des prétraitements par champs électriques pulsés et par déshydratation par pressage ont été appliqués afin d'optimiser les procédés de séchage et d'améliorer la qualité des algues séchées. Cette étude a permis de quantifier l'impact des procédés de séchage sur la matière algale *Sargassum* et de déterminer les propriétés des algues séchées en vue d'adapter le procédé de stabilisation à la voie de valorisation choisie. Ces résultats permettront également le dimensionnement d'un sécheur pour sécher les algues à une échelle semi-industrielle.

Mots clés : *Champs électriques pulsés, capacité de rétention d'eau, convection naturelle, composition biochimique, couleur, déshydratation par pressage, diffusivité effective, jets d'air impactants, lit fluidisé, lyophilisation, modélisation, réhydratation, Sargassum*

Abstract

Since 2011, recurrent stranding of brown macroalgae of the genus *Sargassum* cause environmental, economic and health issues in the Caribbean. These seaweeds, composed of molecules of interest, are starting to be valorized in different fields. On the other hand, during their stranding on the coasts, and because of their high-water content, they degrade very fast. Their stabilization is thus an essential stage in the process of valorization of this biomass. Another specie of the genus *Sargassum*, also invasive, proliferates on the European coasts, namely *S. muticum*. This thesis has therefore focused on various drying processes to stabilize these biomasses. The process parameters of air impingement jets drying, fluidized bed drying, natural convection drying in an oven and freeze-drying were studied. Their impact on drying kinetics, diffusion coefficients and drying times were also defined. Moreover, the quality of the dried algae was quantified by their biochemical characterization, their functional properties and their colors. Two pre-treatments, namely pulsed electric fields and dehydration by pressing, were applied in order to optimize the drying processes and improve the quality of the dried seaweeds. This study permits to quantify the impact of the drying processes on the *Sargassum* biomass and to determine the properties of the dried seaweeds in order to adapt the stabilization process to the chosen valorization field. These results will also allow the dimensioning of a dryer to dry the seaweeds on a semi-industrial scale.

Key words: *Air impingement jets, biochemical composition, color, dehydration by pressing, drying, effective diffusivity, fluidized bed, freeze-drying, modelling, natural convection, pulsed electric fields, rehydration, Sargassum, water holding capacity*

Table des Figures

Figure I. 1. Distribution des macroalgues dans l'arbre phylogénétique des eucaryotes	30
Figure I. 2. Représentation schématique de la paroi cellulaire de macroalgues brunes	31
Figure I. 3. Sites impactés par la prolifération de <i>Sargassum muticum</i> en Europe	34
Figure I. 4. Morphologie d'un thalle de l'algue <i>Sargassum muticum</i>	35
Figure I. 5. Composition biochimique de <i>Sargassum muticum</i> récoltée à Piriac-sur-Mer (France) en fonction des mois de l'année	35
Figure I. 6. Localisation de la mer des Sargasses et de leur nouvelle zone de croissance	38
Figure I. 7. Photographie des trois morphotypes <i>Sargassum</i> composant majoritairement la mer des Sargasses	39
Figure I. 8. Photographies d'échouements de sargasses holopélagiques en Martinique en mai 2022 (à gauche : dans la baie Robert, à droite : au Quai Marigot)	42
Figure I. 9. Schéma représentant les mécanismes de transferts de chaleur et de matière, et les niveaux de température et d'humidité lors d'une opération unitaire de séchage par convection d'air	48
Figure I. 10. Schématisation de la couche limite lors du séchage par convection d'un produit considéré comme une plaque plane infinie.....	50
Figure I. 11. Schéma de principe du séchage au soleil.....	55
Figure I. 12. Séchage d'algues au soleil	56
Figure I. 13. Séchoir solaire de type direct.....	57
Figure I. 14. Design des sécheurs solaires	58
Figure I. 15. Sécheur à jets d'air impactants	61
Figure I. 16. Fonctionnement des jets d'air impactants avec des arrivées d'air par les plateformes inférieure et supérieure	62
Figure I. 17. Zones des flux présents dans un jet d'air impactant (1 : région de mélange initial, 2 : jet établi, 3 : zone de déviation, 4 : jet de paroi, D : largeur de la fente, Z : distance buse/surface du produit, l : épaisseur de la buse , x : distance latérale à partir du point d'impact).....	63
Figure I. 18. Profil de distribution du coefficient de chaleur h en fonction du rapport entre la distance entre la sortie de la buse et la surface du produit (Z/D) pour une buse à fente rectangulaire de largeur interne D de 0,3 cm et un Reynolds de 10 000	64
Figure I. 19. Sécheur à infrarouge en batch	66
Figure I. 20. Sécheur micro-ondes pour poudres	68
Figure I. 21. Photographie d'un lyophilisateur pilote.....	69

Figure I. 22. Diagramme d'état de l'eau pure avec les transformations d'états physiques ayant lieu durant la lyophilisation.....	70
Figure I. 23. Représentation schématique de l'étape de sublimation	71
Figure I. 24. Schéma en 3D d'un sécheur sous-vide horizontal à palettes.....	73
Figure I. 25. Impact du traitement par champs électriques pulsés sur la membrane cellulaire où E est l'intensité du champs électrique, E_c est l'intensité critique du champs électrique et U_m est le potentiel transmembranaire.....	79
Figure I. 26. Formes typiques des impulsions appliquées pour le traitement par champs électriques pulsés.....	81
Figure I. 27. Évolution de la conductivité en fonction de l'élévation de la température entre 18 et 70 °C	82
Figure I. 28. Les différents produits obtenus après le raffinage et le bioraffinage	86
Figure I. 29. Schéma général du bioraffinage de macroalgues	89
Figure I. 30. Schéma de bioraffinage appliqué sur <i>Sargassum muticum</i>	92
Figure II. 1. Carte du Morbihan avec les trois sites de récoltes des sargasses.....	99
Figure II. 2. Lieu et méthode de récolte des sargasses holopélagiques en Guadeloupe	100
Figure II. 3. Protocole de l'hydrolyse totale de la poudre d'algues.....	102
Figure II. 4. Principe du dosage des sucres totaux par la méthode de Dubois <i>et al.</i> (1956)	103
Figure II. 5. Principe et réaction du dosage des acides uroniques par la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen (1973) modifiée par Filisetti-Cozzy <i>et al.</i> (1991)	105
Figure II. 6. Principe et réaction du dosage des protéines par la méthode de Smith <i>et al.</i> (1985).....	106
Figure II. 7. A) Schéma du prototype de séchage, B) Photographie de la chambre de séchage, C) Configuration des tuyères formant les jets d'air impactants.....	110
Figure II. 8. Lyophilisateur utilisé sur les macroalgues.....	112
Figure II. 9. Schéma de l'installation de séchage en lit fluidisé	114
Figure II. 10. Détermination du minimum de fluidisation pour notre produit à sécher : <i>Sargassum muticum</i>	115
Figure II. 11. Cellule de traitement CEP relié au générateur.....	117
Figure II. 12. Photographie de la mise en place utilisée pour le prétraitement par pressage	118
Figure III. 1. Composition de la biomasse <i>Sargassum muticum</i> utilisée pour les manipulations effectuées aux jets d'air impactants	127
Figure III. 2. Courbes de désorptions de <i>Sargassum muticum</i> à 40 °C (A) et 70 °C (B). Les valeurs expérimentales (symboles) ont été modélisées par différents modèles (lignes en pointillées). Graphique inséré : linéarisation du modèle d'Oswin.....	128

Figure III. 3. Humidité en base humide en fonction du temps pour le séchage par jets d'air impactants de <i>S. muticum</i> à température constante de 40 °C (A) et à vitesse de l'air constante à 35 m s ⁻¹ (B). 130	130
Figure III. 4. Photographies des algues séchées <i>S. muticum</i> après le procédé par jets d'air impactants à température constante de 40 °C et aux différentes vitesses de l'air employées, tous les échantillons sont de tailles 0,1 m. 131	131
Figure III. 5. (A) Relation entre la température et le logarithme népérien du coefficient de diffusion apparente (symboles : points expérimentaux, ligne en pointillés : linéarisation) ; (B) Relation entre la vitesse de l'air et la diffusivité apparente à 40 °C 133	133
Figure III. 6. Ln(ω) en fonction du temps de séchage : comparaison entre les valeurs expérimentales (symboles) et les valeurs modélisées (pointillées) pour les deux conditions extrêmes appliquées... 138	138
Figure III. 7. Humidité en base sèche en fonction du temps pour les procédés de séchage effectués à 40 °C 141	141
Figure III. 8. Suivi de la température du produit lyophilisé et de la pression dans la chambre de lyophilisation au cours du procédé 142	142
Figure III. 9. Cinétique de l'humidité en base humide au cours du procédé de lyophilisation pour les deux cinétiques effectuées à - 30 °C et - 50 °C..... 143	143
Figure III. 10. Logarithme népérien de l'humidité réduite en fonction temps : zoom sur les cent premières minutes de séchage 144	144
Figure III. 11. Ratio de réhydratation et capacité de rétention d'eau pour les quatre procédés de séchage appliqués sur <i>S. muticum</i> 145	145
Figure III. 12. Schéma synthétisant l'impact des procédés de séchage sur les coefficients de la couleur des algues 147	147
Figure IV. 1. Courbe d'extraction du jus issu des algues <i>Sargassum muticum</i> lors du prétraitement par pressage à 3,1 bar 153	153
Figure IV. 2. Cinétique de désintégration de <i>Sargassum muticum</i> au cours du traitement par champs électrique pulsé (CEP) 154	154
Figure IV. 3. Energie massique reçue par le produit lors de sa désintégration par CEP 154	154
Figure IV. 4. Valeurs des coefficients modélisés pour chaque intensité pour A) l'énergie massique reçue et B) l'indice de désintégration 155	155
Figure IV. 5. Augmentation de la température du produit causée par le traitement CEP aux différentes intensités appliquées..... 156	156
Figure IV. 6. Humidité en base sèche au cours du séchage par convection naturelle à 40 °C pour des algues prétraitées par champs électriques pulsés à deux niveaux de désintégration (Z = 1 et Z = 0,5) ou par deux temps de pressage (5 min et 10 min)..... 158	158

Figure IV. 7. Humidité en base sèche au cours du séchage des algues par jets d'air impactants à 40 °C et 7 m s ⁻¹ et 21 m s ⁻¹ après un prétraitement par pressage avec un zoom sur les valeurs du début de séchage.....	159
Figure IV. 8. Valeurs de l'humidité en base humide (A) et en base sèche (B) au cours de la lyophilisation de <i>Sargassum muticum</i> à la suite de prétraitements par champs électriques pulsés.....	160
Figure IV. 9. Humidité réduite et son logarithme népérien lors du séchage par jets d'air impactants à 40 °C et 7 m s ⁻¹ et 21 m s ⁻¹ des algues <i>S. muticum</i> après un prétraitement par pressage.....	164
Figure IV. 10. Humidité réduite et son logarithme népérien lors du séchage par convection naturelle à 40 °C après un prétraitement par pressage ou par CEP.....	164
Figure IV. 11. Humidité réduite et son logarithme népérien lors de la lyophilisation des algues <i>S. muticum</i> après un prétraitement par champs électriques pulsés à deux désintégrations différentes	165
Figure IV. 12. Ratio de réhydratation et capacité de rétention d'eau des algues séchées avec différents procédés de séchage (jets d'air impactants, lyophilisation et étuve à 40 °C) à la suite de prétraitements tels que la déshydratation par pressage ou la désintégration par champs électriques pulsés	166
Figure IV. 13. Résultats de la capacité de rétention d'eau et du ratio de réhydratation pour les algues traitées par CEP et les échantillons témoins non traitées.....	166
Figure IV. 14. Résultats de la capacité de rétention d'eau et du ratio de réhydratation pour les algues déshydratées par différents temps de pressage et les échantillons témoins non pressés	167
Figure IV. 15. Photographies prises pour caractériser la couleur des algues séchées dans les conditions dites « témoin », c'est-à-dire sans prétraitement, et une photographie d'algues fraîches non séchées pour visualiser l'impact du séchage sur la couleur	169
Figure IV. 16. Valeurs des ΔE calculés entre chaque prétraitement et chaque procédé de séchage associé	169
Figure IV. 17. Photographies des jus extraits lors du prétraitement de la déshydratation par pressage de <i>S. muticum</i>	170
Figure IV. 18. Teneur en matière minérale (A), sucres neutres (B), acides uroniques (C), protéines (D) et polyphénols (E) exprimée en pourcentage d'algues fraîches pour les procédés appliqués sur <i>Sargassum muticum</i> . Deux lettres identiques signifient qu'il n'y a pas de différence significative. ..	173
Figure IV. 19. Photographies prises au MEB d'une coupe transversale de <i>Sargassum muticum</i> à l'état frais et après congélation/décongélation après une fixation avec une solution ionique.....	174
Figure IV. 20. Photographies prises au MEB de coupes transversales des algues prétraitées par champs électriques pulsés et séchées.....	175
Figure IV. 21. Photographies prises au MEB de coupes transversales des algues prétraitées par pressage et séchées.....	177

Figure V. 1. Humidité en base sèche du séchage à l'étuve (A) et du séchage par jets d'air impactants à deux vitesses de l'air (B) des sargasses holopélagiques et une comparaison avec <i>Sargassum muticum</i>	181
Figure V. 2. Linéarisation de l'humidité réduite du séchage en étuve (A) et par jets d'air impactants (B)	183
Figure V. 3. Photographies des trois morphotypes des sargasses holopélagiques.....	184
Figure V. 4. Courbes de séchage expérimentales (symboles) et modélisées (lignes en pointillés) pour (A) le séchage par jets d'air impactants à 7 m s^{-1} , (B) le séchage par jets d'air impactants à 21 m s^{-1} et (C) le séchage par convection naturelle en étuve pour <i>Sargassum fluitans</i> III	188
Figure V. 5. Teneur en matière minérale (A), sucres neutres (B), protéines (C), acides uroniques (D) et polyphénols (E) pour <i>S. natans</i> VIII, <i>S. natans</i> I et <i>S. fluitans</i> III avec la lyophilisation comme procédé de référence	190
Figure V. 6. Suivi de l'humidité en base humide des couches épaisses d'algues au cours du séchage pour les différentes configurations appliquées	194
Figure V. 7. Températures de l'air à l'intérieur de la couche épaisse lors du séchage avec (A) l'arrivée d'air par les plateformes inférieure et supérieure en simultanée, (B) l'arrivée d'air uniquement par la plateforme inférieure et (C) l'arrivée d'air uniquement par la plateforme supérieure.....	196
Figure VI. Schéma de bioraffinage des sargasses comprenant les paramètres optimisés à l'échelle laboratoire.....	204

Table des Tableaux

Tableau I. Principales caractéristiques des trois règnes de macroalgues	32
Tableau II. Classification des <i>Sargassaceae</i> et du genre <i>Sargassum</i>	33
Tableau III. Synthèse bibliographique de la composition biochimique de <i>Sargassum muticum</i> (% matière sèche).....	36
Tableau IV. Synthèse bibliographique de la composition biochimique des sargasses holopélagiques (% matière sèche).....	40
Tableau V. Bibliographie couplant des prétraitements et des procédés de séchage de macroalgues.	76
Tableau VI. Récapitulatif des paramètres CEP appliqués sur des macroalgues en vue d'extraire des composés d'intérêts	84
Tableau VII. Équations semi-empiriques appliquées sur les cinétiques de séchage.....	124
Tableau VIII. Paramètres et constantes calculés pour les courbes de désorptions à 40 °C et 70 °C de <i>Sargassum muticum</i>	129
Tableau IX. Valeurs des D_{app} en fonction des paramètres appliquées au séchage par jets d'air de <i>S. muticum</i> et les paramètres statistiques associés.....	132
Tableau X. Valeurs des coefficients de diffusion effectif de macroalgues dans la littérature	134
Tableau XI. Paramètres des modèles appliquées sur les cinétiques du séchage par jets d'air impactants de <i>S. muticum</i> et les paramètres statistiques associés.	136
Tableau XII. Vitesses de séchage calculées pour les procédés de séchage appliqués sur <i>S. muticum</i>	144
Tableau XIII. Valeurs des coefficients liés à la couleur de la surface des algues séchées aux différents procédés.....	148
Tableau XIV. Valeurs des coefficients de diffusion apparents pour le couplage des prétraitements et des différents procédés de séchage.....	162
Tableau XV. Valeurs des coordonnées caractérisant la couleur des échantillons	168
Tableau XVI. Valeurs de la diffusion apparente et des paramètres statistiques associés	183
Tableau XVII. Paramètres des modèles semi-empiriques appliqués sur les cinétiques de séchage de <i>S. fluitans</i> III, <i>S. natans</i> I et <i>S. natans</i> VIII et les paramètres statistiques associés.....	186
Tableau XIX. Tableau comparatif des procédés de séchage et prétraitements à appliquer afin d'obtenir des algues séchées avec une composition enrichie en un composé, ou avec une couleur ou des propriétés spécifiques	202

Nomenclature

Abréviations

CEP	Champs Électriques Pulsés
IRDL	Institut de Recherche Dupuy de Lôme
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MHDP	Méta-hydroxydiphényle
MS	Matière Sèche
MV	Matière Volatile
R ²	Coefficient de détermination
R ² ajusté	Coefficient de détermination ajusté
RMSE	Valeur moyenne quadratique
rpm	Round per minute (tour par minute)
RR	Ratio de Rétention d'eau
RSS	Biais
S.	<i>Sargassum</i>
WHC	Capacité de rétention d'eau

Alphabet latin

Symboles	Unités	Définition
A	m ²	Surface d'échange du produit
a*, b*, L*	-	Coordonnées CIE pour quantifier la couleur
A, B	-	Constante des modèles de désorption
a, b, c, n	-	Constante des modèles de séchage sans unité
a _w	-	Activité de l'eau
a _{ws}	-	Activité de l'eau en surface du produit
C, K	-	Constantes énergétiques
C _p ou C	J kg ⁻¹ K ⁻¹	Chaleur massique
d	cm	Distance entre les deux électrodes
D ₀	m ² s ⁻¹	Diffusivité initiale
D _{app}	m ² s ⁻¹	Diffusivité apparente
d _c	cm	Diamètre de la cellule
D _{eff}	m ² s ⁻¹	Diffusivité effective
D _t	m ² s ⁻¹	Diffusivité thermique
E	V cm ⁻¹	Intensité du champs électrique
E _a	kJ mol ⁻¹	Énergie d'activation
E _{CEP}	kWh	Energie injectée par le CEP
f	Hz	Fréquence de répétition
G	kg s ⁻¹	Débit massique de l'air de séchage

h	$W m^{-2} K^{-1}$	Coefficient de transfert de chaleur
I	A	Intensité du courant
i	-	Nombre d'itérations
k, g, h	s^{-1}	Constante des modèles de séchage
k_p	$kg m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$	Coefficient de transfert de matière
L	m	Demi-épaisseur du produit séché
\dot{m}	$kg s^{-1}$	Débit de matière
m	kg	Masse du produit
$m(t)$	kg	Masse de l'échantillon à l'instant t
m_0	kg	Masse initiale de l'échantillon
M_{air}	$g mol^{-1}$	Masse molaire de l'air sec
m_{culot}	kg	Masse du rétentat après centrifugation
m_{dr}	kg	Masse d'algues après séchage
m_{eau}	kg	Masse d'eau à l'instant t
M_{eau}	$g mol^{-1}$	Masse molaire de l'eau
m_{MS}	kg	Masse de matière sèche
m_{poudre}	kg	Masse d'algues séchées et broyées utilisées pour les expériences
m_{re}	kg	Masse réduite
m_{reh}	kg	Masse de l'échantillon après réhydratation
N	-	Nombre de trains CEP envoyés
n_i	-	Nombre d'impulsions par train
P	bar	Pression d'étalonnage
p^*	Pa	Pression de vapeur d'eau à l'interface air/produit
P'	bar	Pression d'utilisation
p_a	Pa	Pression partielle de vapeur d'eau dans l'air
P_S	mmHg	Pression de vapeur saturante
P_{tot}	mmHg	Pression totale
\dot{Q}	kW	Débit de chaleur
Q'_N	$m^3 h^{-1}$	Débit exprimé dans les conditions normales mesuré dans les conditions de température et de pression d'utilisation
Q_N	$m^3_{(n)} h^{-1}$	Débit lu sur la graduation d'un rotamètre
R	$J mol^{-1} K^{-1}$	Constante des gaz parfaits
t	s	Temps
T	K	Température mesurée lors le mesure de l'humidité relative
T'	K	Température d'utilisation
T°	K	Température d'étalonnage
t_{CEP}	ms ou μs	Temps effectif du traitement CEP
t_{tot}	s	Temps réel total de traitement
t_{train}	s	Temps réel de traitement par train
U	V	Tension appliquée
U_m	V	Potentiel transmembranaire
V	$kg^{-1} m^{-2} s^{-1}$	Vitesse de séchage
W	$kg_{eau} kg^{-1}_{air sec}$	Humidité absolue

W_e	$\text{kg}_{\text{eau}} \text{kg}^{-1}_{\text{air sec}}$	Humidité absolue en entrée de la chambre de séchage
W_s	$\text{kg}_{\text{eau}} \text{kg}^{-1}_{\text{air sec}}$	Humidité absolue en sortie de la chambre de séchage
X	kg kg^{-1}	Humidité absolue du produit ou en base sèche
x	m	Dimension caractéristique du produit
X_{bh}	%, b.h.	Humidité en base humide
X_{bs}	kg kg^{-1} , b.s.	Humidité en base sèche
X_{bs0}	kg kg^{-1} , b.s.	Humidité initiale en base sèche
X_{dr}	%, b.h.	Humidité résiduelle en base humide des algues séchées
X_{eq}	kg kg^{-1} , b.s.	Teneur en eau à l'équilibre de l'échantillon à la température de séchage
X_m	kg kg^{-1} , b.s.	Teneur en eau de la monocouche
X_{reh}	%, b.h.	Humidité en base humide des algues réhydratées
Z	-	Indice de désintégration
ΔH_v	J kg^{-1}	Enthalpie de vaporisation

Alphabet grec

Symboles	Unités	Définition
ΔE	-	Différence de couleur
Δt	s	Temps de repos
ΔT	K	Augmentation de température du produit
θ	rad	Angle entre la direction du champ et celle du potentiel mesuré
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Conductivité thermique
ρ	kg m^{-3}	Masse volumique
σ	S m^{-1}	Conductivité électrique
σ_d	S m^{-1}	Conductivité électrique d'un échantillon totalement désintégré
σ_i	S m^{-1}	Conductivité électrique initiale
σ_m	S m^{-1}	Conductivité électrique mesurée au cours du traitement
τ	μs	Durée d'une impulsion
φ^*	-	Humidité relative de l'air au contact avec le solide
ω	-	Humidité réduite
Θ	K	Température de l'air au contact du produit
Θ_s	K	Température du produit

Introduction générale

Les algues brunes du genre *Sargassum* C. Agardh (1820) représentent près de 80 % des *Sargassaceae* et sont présentes dans le monde entier (Mattoo *et al.*, 2008). Leur reproduction est généralement sexuée. Cependant, *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans* se distinguent de la plupart des algues du même genre par la particularité de leur cycle de vie. En effet, ce sont des espèces holopélagiques, c'est-à-dire que leur cycle de vie se déroule entièrement à la surface de l'eau. De plus, elles se reproduisent asexuellement par fragmentation végétative (Hu *et al.*, 2016). Les sargasses holopélagiques sont connues depuis plusieurs années pour former la mer des Sargasses et elles sont également présentes dans le Golfe du Mexique, les Caraïbes et les eaux oligotrophes tropicales et subtropicales de l'Atlantique Nord (Marx *et al.*, 2021).

En mer, les radeaux formés par ces espèces du genre *Sargassum* jouent un rôle important pour la biodiversité car ils constituent un habitat pour différentes espèces (Amador-Castro *et al.*, 2021). Ils servent également de nurserie, de zone d'alimentation et de zone de protection (Laffoley *et al.*, 2011). Cependant, ces espèces pourraient avoir un impact négatif sur la biodiversité car elles sont responsables d'échouements massifs. Ces derniers posent des problèmes environnementaux de par leur obstruction à la lumière et, lors de leur décomposition, ils peuvent entraîner une augmentation de la mortalité des organismes marins en retirant l'oxygène des eaux environnantes (Davis *et al.*, 2021). De plus, lorsque les sargasses se décomposent en anaérobie sur le bord de mer, de grandes quantités de gaz toxiques sont émis, tels que le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac, qui sont dangereux pour la santé humaine (Resiere *et al.*, 2018 ; Thompson *et al.*, 2021). Ils ont également un enjeu économique puisque les échouements entraînent une réduction de l'activité touristique et ils obstruent le passage de petits navires, qui pourraient être utilisés pour la pêche (Putman *et al.*, 2018).

Cette thèse s'est également intéressée à *Sargassum muticum*, qui est quant à elle invasive sur les côtes européennes. Proliférantes depuis leur introduction dans les années 70, de nombreuses campagnes d'éradication ont été réalisées sans résultats concrets (Stiger-Pouvreau et Thouzeau, 2015).

Les sargasses se détériorent très rapidement après s'être échouées à cause de leur forte teneur en eau (85 – 90 % d'eau) (Resiere *et al.*, 2018 ; Wang *et al.*, 2011). Afin de les utiliser comme intrant dans un schéma de bioraffinage, elles doivent donc être rapidement stabilisées. Une stabilisation par séchage, malgré sa forte consommation énergétique, permet de réduire les coûts de stockage et de transport et d'obtenir un produit stable toute l'année. Ainsi, le procédé de séchage diminue l'activité de l'eau de sorte que le développement des microorganismes soit limité et que les réactions chimiques et enzymatiques qui dégradent le produit soient ralenties (Bazinet et Castaigne, 2011). Étant donné que

les échouements des sargasses sont non prédictibles et saisonniers, cette stabilisation permettrait d'obtenir une biomasse tout au long de l'année, surmontant ainsi le phénomène de saisonnalité qui est un frein dans un processus de valorisation.

L'inconvénient du procédé de séchage est une forte demande en énergie en raison de la forte teneur en eau des algues. C'est probablement la raison pour laquelle le principal procédé de séchage industriel appliqué aux macroalgues est le séchage au soleil. Ce procédé est peu coûteux en énergie mais la biomasse n'est pas protégée des contaminations extérieures pendant la longue période de séchage, ce qui peut la rendre impropre à la valorisation (Akoy, 2014). Différents procédés de séchage ont alors été développés pour pallier ce problème, tel que le séchage solaire et le séchage convectif à air chaud. Ce procédé a été largement appliqué sur les produits marins (Uribe *et al.*, 2017).

Certains procédés de séchage modernes, tels que le séchage par jets d'air impactants, ont été conçus pour tenter de réduire la consommation d'énergie du procédé et l'impact du séchage sur la composition et la structure du produit. La configuration de jets d'air impactants est un séchage innovant qui améliore le séchage convectif à air chaud. En effet, elle augmente les transferts de masse et de chaleur entre le produit et son environnement puisque les jets d'air produisent une vitesse d'air locale élevée à proximité de l'échantillon (Mujumdar, 2014). Ce procédé permet ainsi de réduire la température de séchage, le temps de séchage et d'augmenter la qualité du produit final (Boy *et al.*, 2019).

De nombreuses études ont été rapportées sur le séchage de macroalgues. En effet, la demande en algues séchées tend à augmenter, notamment grâce à la forte activité antioxydante et à la valeur nutritionnelle des algues (Arufe et Moreira, 2020 ; Jiménez-Escrig *et al.*, 2001). Le séchage est en effet une étape clé du processus de valorisation des algues pour les raisons évoquées précédemment. La plupart des études disponibles dans la littérature se concentrent davantage sur l'impact du séchage sur la composition des algues, en revanche peu d'études se sont intéressées à la modélisation du procédé de séchage appliqué aux algues (Arufe *et al.*, 2017 ; Fudholi *et al.*, 2012 ; Lemus *et al.*, 2008 ; Moreira *et al.*, 2015 ; Vega-Gálvez *et al.*, 2008).

Pour développer un procédé fiable, l'expression de l'élimination de l'humidité et sa dépendance aux variables du procédé dans la cinétique de séchage est essentielle (Gupta *et al.*, 2011). Afin d'optimiser le procédé de séchage, d'améliorer la conception du sécheur ou de dimensionner un sécheur industriel, il est intéressant de modéliser la cinétique de séchage à l'aide de modèles empiriques (Ah-Hen *et al.*, 2013 ; Uribe *et al.*, 2017). La plupart de ces équations sont dérivées du modèle diffusionnel basé sur la deuxième loi de Fick pour différentes géométries (Akpınar, 2006). Ce modèle vise à déterminer le coefficient de diffusion effectif D_{eff} en considérant que le transport de l'eau du solide

vers la surface s'effectue principalement par diffusion (Vega-Gálvez *et al.*, 2008). Ce coefficient constitue un élément de base pour le dimensionnement d'un séchoir industriel (Gupta *et al.*, 2011).

Les champs électriques pulsés (CEP) et la déshydratation par pressage peuvent également être appliqués en tant que prétraitement au procédé de séchage afin de l'optimiser, d'améliorer la qualité du produit séché et de diminuer la consommation énergétique. Les CEP correspondent à une technologie innovante permettant notamment d'améliorer les transferts de masse par électroporation de la membrane cellulaire. Les temps de traitement sont très courts (de l'ordre de la milliseconde), ainsi l'altération du produit par chauffage ohmique est considérée comme étant négligeable. Concernant le pressage, ce procédé permet notamment de réduire les coûts énergétiques de séchage puisque la teneur en eau du produit initiale s'en voit significativement abaissée.

Cette thèse est en lien étroit avec le projet SAVE-C (*Study of holopelagic Sargassum responsible of massive beachings: Valorization and Ecology on Caribbean coasts*) qui a été retenu lors de l'appel à projet ANR « *Sargassum* » de 2019. Ce projet est co-financé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) et l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) pour une durée de 36 mois et regroupe 14 partenaires à l'international. Le travail de cette thèse s'inscrit dans les recherches du Work Package 4 s'intéressant à la collecte et à la stabilisation de la matière première *Sargassum* dont les partenaires de l'IRD sont le LEMAR, le LBCM, le L3MA, Efinor et Algaia. De plus, cette thèse a été co-financée par Pontivy Communauté.

Le chapitre I porte sur un état de l'art autour du sujet de la thèse. Une première partie est consacrée aux macroalgues et aux algues séchées lors de ces trois années de thèse, à savoir *Sargassum muticum* et les sargasses holopélagiques. Puis, les phénomènes qui ont lieu durant le procédé de séchage sont présentés, ainsi que l'application des différents procédés de séchage sur les macroalgues. Ensuite, une troisième partie présente différents prétraitements appliqués au procédé de séchage, avec un approfondissement sur les champs électriques pulsés. Les algues séchées étant destinées à être valorisées en bioraffinerie, une dernière partie porte plus particulièrement sur ce principe appliqué aux sargasses.

Le chapitre II décrit les méthodologies appliquées lors des différentes manipulations. Les protocoles y sont expliqués, notamment ceux des dosages réalisés pour caractériser la matière algale séchée. Les paramètres des différents procédés de séchage y sont également présentés. Les équations des modélisations, ainsi que celles utilisées pour les cinétiques de séchage sont détaillées dans ce chapitre.

Dans le chapitre III, l'influence de la température et de la vitesse de l'air du procédé par jets d'air impactants ont été étudiées sur *Sargassum muticum*. Les cinétiques de séchage ont également été modélisées et les coefficients de diffusion effectifs calculés. Une seconde partie concerne la

comparaison de différents procédés de séchage (jets d'air impactants, lit fluidisé, lyophilisation et étuve) sur les propriétés fonctionnelles et la couleur des algues séchées. Les coefficients de diffusion effectifs ont également été comparés, ainsi que les cinétiques de séchage des procédés.

Le chapitre IV est consacré au couplage des prétraitements et des procédés de séchage. Dans une première partie, les cinétiques de désintégration par champs électriques pulsés et de déshydratation par pressage ont été présentées. Ensuite, les cinétiques de séchage du couplage de prétraitement et du séchage ont été décrites. Une caractérisation des algues a été réalisée pour les différents procédés appliqués. Ainsi la composition des algues, leurs propriétés fonctionnelles, leur couleur et leur structure interne ont été comparées.

Le chapitre V présente les résultats obtenus dans le cadre du dimensionnement d'un sécheur de sargasses holopélagiques. Dans ce but, le procédé par jets d'air impactants a été appliqué sur cette matière algale. Ce chapitre décrit les cinétiques de séchage obtenues, ainsi que leur modélisation. La composition des algues séchées a également été déterminée. Le procédé de séchage à échelle pilote s'effectuant en couches épaisses, une étude a également été réalisée dans ces conditions sur *Sargassum muticum* avec le procédé de séchage par jets d'air impactants. La température dans la couche épaisse a été suivie, ainsi que les cinétiques de séchage.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives associées à ce travail de thèse.

Chapitre I. État de l'art

I.1. Les macroalgues.....	29
I.1.1. Définition, évolution et écologie	29
I.1.2. Cas particulier des algues brunes du genre <i>Sargassum</i>	32
I.1.2.1. <i>Sargassum muticum</i>	33
I.1.2.1.1. Histoire et localisation de <i>Sargassum muticum</i>	33
I.1.2.1.2. Caractéristiques et composition de <i>Sargassum muticum</i>	34
I.1.2.1.3. Cycle de vie et de reproduction de <i>Sargassum muticum</i>	37
I.1.2.1.4. Intérêts écologique et économique de <i>Sargassum muticum</i>	37
I.1.2.1.5. Conséquences de la prolifération de <i>Sargassum muticum</i>	37
I.1.2.2. Les sargasses holopélagiques	38
I.1.2.2.1. Histoire et localisation des sargasses holopélagiques.....	38
I.1.2.2.2. Caractéristiques et composition des sargasses holopélagiques.....	39
I.1.2.2.3. Cycle de vie et de reproduction des sargasses holopélagiques	41
I.1.2.2.4. Intérêts écologiques des sargasses holopélagiques	41
I.1.2.2.5. Intérêts économiques des sargasses holopélagiques	41
I.1.2.2.6. Conséquences de la prolifération des sargasses holopélagiques.....	42
I.1.2.2.7. Positionnement de l'État français et des Institutions sur ces échouements.....	43
I.2. Le procédé de séchage	44
I.2.1. Généralités sur le séchage.....	45
I.2.1.1. Définition du séchage.....	45
I.2.1.2. Séchage par entraînement.....	46
I.2.1.3. Séchage par ébullition	47
I.2.1.4. Transferts internes	48
I.2.1.5. Transferts externes.....	50
I.2.1.6. Phénomènes limitants.....	51
I.2.2. Modélisation empirique des cinétiques de séchage	52
I.2.3. Différents procédés de séchage appliqués aux macroalgues	55
I.2.3.1. Séchage naturel au soleil.....	55
I.2.3.2. Séchage solaire.....	57
I.2.3.3. Séchage convectif par air chaud.....	59
I.2.3.4. Séchage par jets d'air impactants	61
I.2.3.5. Séchage par rayonnement infrarouge	66

I.2.3.6. Séchage par micro-ondes	67
I.2.3.7. Lyophilisation	69
I.2.3.8. Séchage sous-vide	72
I.3. Prétraitements non-thermiques au séchage.....	73
I.3.1. Les technologies disponibles	74
I.3.2. Impacts des prétraitements sur les cinétiques de séchage	75
I.3.3. Effets des prétraitements sur la qualité des algues séchées	77
I.4. Les champs électriques pulsés	78
I.4.1. Principe de fonctionnement des champs électriques pulsés.....	78
I.4.2. Grandeurs caractéristiques influençant l'efficacité des CEP.....	80
I.4.3. Application des CEP sur les macroalgues	82
I.4.3.1. Amélioration des extractions de composés d'intérêts.....	83
I.4.3.2. Intensification de la déshydratation de la matière algale.....	85
I.5. Le bioraffinage.....	85
I.5.1. Généralités	85
I.5.2. Le bioraffinage appliqué aux macroalgues.....	87
I.5.3. Le bioraffinage de <i>Sargassum muticum</i>	90
I.5.4. Le bioraffinage des sargasses holopélagiques	92
I.6. Conclusion	94

Chapitre I. État de l'art

Cette partie porte sur la bibliographie en lien avec le sujet de thèse. Elle traite donc en premier lieu les macroalgues et plus particulièrement les espèces de *Sargassum* étudiées lors de ces trois années. Ensuite, le procédé de séchage est défini, ainsi que la modélisation. Afin d'optimiser ce procédé, des prétraitements peuvent être appliqués ; un état de l'art présente ces technologies avec une attention particulière sur la technologie par champs électriques pulsés qui a notamment été utilisée. Enfin, le bioraffinage des macroalgues est défini et un état de l'art sur le bioraffinage de *Sargassum muticum* et des sargasses holopélagiques est présenté.

I.1. Les macroalgues

Considérée comme la « planète bleue », la Terre est recouverte d'eau sur 70 % de sa surface. C'est dans cet habitat aqueux qu'y a débuté la vie, il y a au moins 3,5 milliards d'années avec l'apparition des premiers procaryotes. Les premières algues eucaryotes sont quant à elles estimées à 2,1 milliards d'années (Raven *et al.*, 2014). Les algues, que l'on retrouve aussi bien dans les eaux douces que salées, ainsi que dans l'air, sont divisées en deux catégories : les macroalgues et les microalgues. Notre intérêt s'est porté sur les macroalgues, et plus particulièrement sur les algues brunes du genre *Sargassum*.

I.1.1. Définition, évolution et écologie

Les macroalgues, par définition, correspondent à l'ensemble des organismes aquatiques eucaryotes photosynthétiques multicellulaires non terrestres (Leandro *et al.*, 2019). Leur rôle écologique en milieu aquatique est comparable à celui des plantes terrestres en milieu aérien (Raven *et al.*, 2014) et leurs cellules possèdent des éléments de structures identiques à ceux des plantes supérieures, à savoir une paroi cellulaire partiellement cellulosique, des noyaux et des plastes pigmentés.

Les macroalgues appartiennent à plusieurs lignées évolutives indépendantes comme le décrit la Figure I. 1. En effet, les macroalgues ayant évoluées de manière indépendante (endosymbiose primaire pour les algues rouges et vertes, endosymbiose secondaire pour les algues brunes), elles sont classées dans différents règnes (Rindi *et al.*, 2012). Les plantes terrestres ont ainsi pour ancêtre une algue verte (Person, 2010).

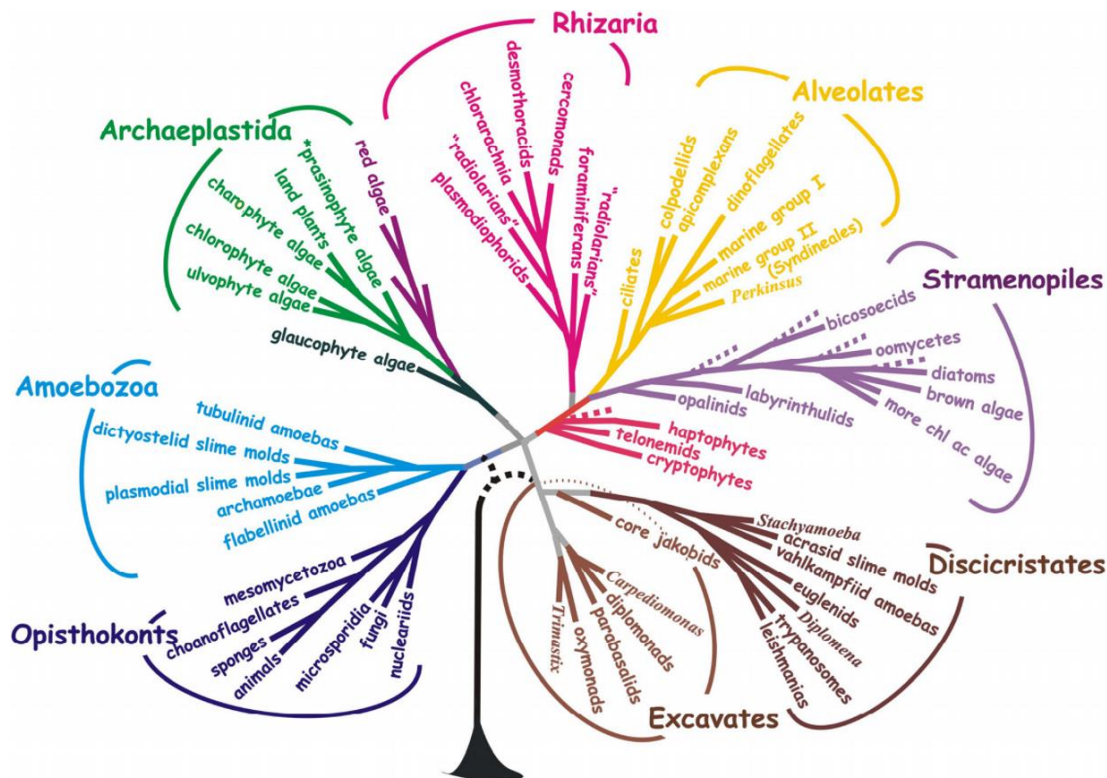


Figure I. 1. Distribution des macroalgues dans l'arbre phylogénétique des eucaryotes (Baldauf, 2008)

Les macroalgues se différencient des microalgues notamment par leur taille. En effet, elles sont visibles à l'œil nu contrairement aux microalgues et se fixent généralement à un support solide grâce à un crampon. Parmi les macroalgues, trois grands groupes se distinguent notamment par la couleur de leur appareil végétatif dû à des pigments surnuméraires¹ (Garon-Lardiere, 2004) :

- Les chlorophytes ou « algues vertes »

La couleur verte provient des chlorophylles a et b qui colorent les plastes. La présence de carotènes peut également amener à masquer cette couleur (Cabioc'h et al., 2006).

- Les rhodophytes ou « algues rouges »

La phycoérythrine, pigment rouge, domine par rapport aux autres pigments tels que les chlorophylles, et donne ainsi la couleur rose aux plastes.

- Les phéophycées ou « algues brunes »

La dominance du pigment xanthophylle, la fucoxanthine, donne cette couleur brune à ces algues. Les autres pigments dont les chlorophylles a et c, et le β -carotène sont masqués (Garon-Lardiere, 2004).

¹ Ils composent l'antenne collectrice de la photosynthèse avec des cellules pigmentaires

Les aspects micro- et macroscopiques, structuraux et biochimiques, comme la composition biochimique, la structure et la nature des constituants de la paroi, les composés de stockage et les structures cellulaires permettent de classer et différencier davantage les macroalgues (Rindi *et al.*, 2012). Un caractère primordial pour leur différenciation est la nature des constituants pariétaux. Leur paroi est composée de polysaccharides de structure comprenant deux régions distinctes. On distingue ainsi la région amorphe (ou squelettique) de la matrice chargée (ou matricielle) (Garon-Lardiere, 2004 ; Popper *et al.*, 2011). La phase amorphe est spécifique à chaque espèce. Elle est principalement constituée d'un réseau de polysaccharides interférant avec des protéines, alors que la phase chargée forme un squelette rigide constitué de polysaccharides sulfatés ou uroniques et est commune à toute espèce macroalgale. Une représentation schématique de la paroi cellulaire est visible sur la Figure I. 2.

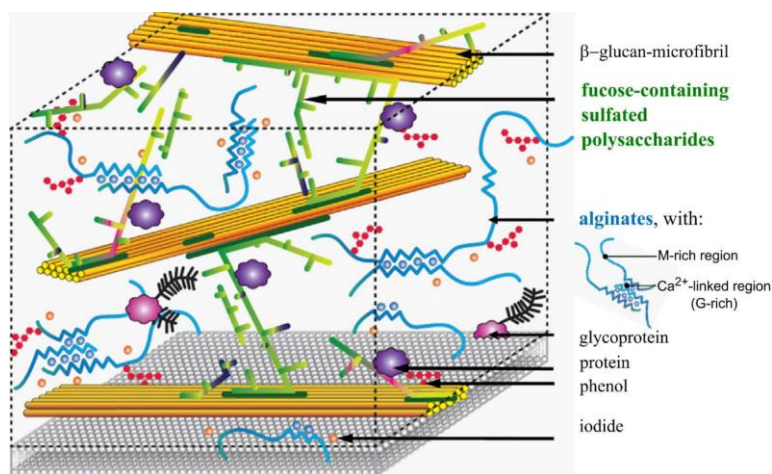





Figure I. 2. Représentation schématique de la paroi cellulaire de macroalgues brunes (Mazéas *et al.*, 2022)

Les alginates, carraghénanes, fucanes, ulvanes et xylanes appartiennent aux groupes de polymères nommés les phycocolloïdes. Ces polysaccharides sont présents uniquement chez les algues et représentent jusqu'à 45 % du poids sec chez les algues brunes (Person, 2010). Ils ont un rôle de structure ou de stockage (Person, 2010). Ces substances extraites constituent la principale utilisation de la majorité des algues récoltées en Europe (Cabioc'h *et al.*, 2006).

Les trois catégories de macroalgues se distinguent également par leur forme (vésiculeuse, creuse, épaisse...), leur physiologie et cytologie (Cabioc'h *et al.*, 2006). Le Tableau I résume les grandes caractéristiques des macroalgues.

Tableau I. Principales caractéristiques des trois classes de macroalgues (Garon-Lardiere, 2004 ; Cabioc'h *et al.*, 2006 ; Person, 2010 ; Raven *et al.*, 2014)

Macroalgues	<i>Chlorophyta</i> ou algues vertes	<i>Rhodophyta</i> ou algues rouges	<i>Phaeophyceae</i> ou algues brunes
Exemple d'algues			
	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Palmaria Palmata</i>	<i>Fucus vesiculosus</i>
Nombre d'espèces	± 1 200	± 6 000	± 1 800
Taille	Généralement de petites tailles (quelques dizaines de centimètres), <i>Codium magnum</i> peut tout de même atteindre jusqu'à 8 m de longueur	Les lames épaisses peuvent atteindre 1 à 3 m de long	Très variée allant jusqu'à 60 mètres (les plus grandes espèces de macroalgues sont brunes)
Biologie	Organisme uni- ou pluricellulaire	Organisme majoritairement pluricellulaire	Organisme pluricellulaire
Habitat	Principalement en eau douce, également en eau marine	Majoritairement marines, beaucoup d'espèces tropicales	Pratiquement toutes marines, principalement tempérées et polaires, prospèrent dans les océans froids
Durée de vie	Espèces pérennantes ou annuelles (éphémères)	Pérennante ou annuelle (diffère également au sein d'une même espèce telle que <i>Polysiphonia</i>)	Annuelle ou pérennante (jusqu' 15 ans pour l'espèce <i>Laminaria hyperborea</i>)
Pigments	Chlorophylles a et b, caroténoïdes	Chlorophylle a et b, phycobiliprotéine, caroténoïdes	Caroténoïdes, surtout fucoxanthine, chlorophylles a et c
Principaux constituants de la paroi	Rhamnanes, arabinogalactanes, ulvanes, cellulose, hémicellulose	Agars, carraghénanes, xylanes, mannanes, cellulose, hémicellulose	Alginates, fucanes, cellulose, hémicellulose

I.1.2. Cas particulier des algues brunes du genre *Sargassum*

En 1775, le botaniste Thunberg est le premier à récolter trois espèces de sargasses au Japon. Elles furent tout d'abord classées parmi les *Fucus*, puis le genre *Sargassum* est créé en 1820 par Agardh. Il faut attendre 1889 pour que le genre soit divisé en cinq sous-genres (Belsher, 1984) : *Sargassum* ; *Bactrophyucus* ; *Schizophycus* ; *Phyllotrichia* et *Arthrophyucus* (Yoshida, 1983). Les travaux de Mattio et Payri (2011) sur la taxonomie du genre *Sargassum* ont également permis de reclasser les sous-genres.

Les *Phaeophyceae* appartiennent à l'embranchement des Hétérokontophyta, au règne des Chromistae et à l'empire des eucaryotes. Au sein de cette classe, le genre *Sargassum* est compris dans la famille

des *Sargassaceae* appartenant à l'ordre des fucales (Rousseau *et al.*, 2001 ; Phillips *et al.*, 2008). La taxonomie de *Sargassum* au sein des êtres vivants est décrite dans le Tableau II.

Tableau II. Classification des *Sargassaceae* et du genre *Sargassum* (Guiry et Guiry, 2022)

Taxonomie	Unité taxonomique	Nombre d'espèces recensées
Empire	Eucaryote	51 610
Règne	Chromista	28 050
Embranchement	Hétérokontophyta (= ochrophyta)	4 493
Classe	<i>Phaeophyceae</i>	2 107
Sous-classe	<i>Fucophycidae</i>	1 607
Ordre	Fucales	563
Famille	<i>Sargassaceae</i>	518
Genre	<i>Sargassum</i>	359

Le genre *Sargassum* regroupe 359 espèces (Guiry et Guiry, 2022) et est présent dans pratiquement tous les océans, tempérés et tropicaux (Liu *et al.*, 2018). C'est le genre le plus important en nombre d'espèces des Phéophycées (Yoshida, 1983).

Ce genre est divisé en deux sous-genres (Yoshida, 1983 ; Mattio, 2008) qui se différencient par la morphologie des frondes, des réceptacles et des vésicules aérifères (Yoshida, 1983 ; Le Lann, 2009). Notre étude s'est intéressée à trois espèces : une espèce du sous-genre *Bactrophyucus* : *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt et deux espèces du sous-genre *Sargassum* : *Sargassum fluitans* (Børgesen) Børgesen et *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon.

1.1.2.1. *Sargassum muticum*

1.1.2.1.1. Histoire et localisation de *Sargassum muticum*

L'espèce *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt est une espèce pérennante originaire du Japon. Présente en Europe, elle a probablement été introduite dans les années 1970 avec les huîtres *Crassostrea gigas* importées du Canada et du Japon (Quemmerais-Amice, 2012). Elle est ensuite devenue proliférante sur les côtes Atlantiques (Cabioc'h *et al.*, 2006). L'espèce n'a fait que s'étendre le long des côtes depuis son premier recensement en Angleterre en 1973 (Critchley *et al.*, 1983). Le transfert de naissains entre bassins ostréicoles a participé à sa progression. En l'espace de 20 ans, elle a colonisé les fonds marins de la Norvège au Portugal (Quemmerais-Amice, 2012) et également les côtes du Maroc (Tanniou *et al.*, 2014). Comme illustré sur la Figure I. 3, elle s'étend aujourd'hui de la Norvège à l'Italie et est également présente en Méditerranée. De nombreux essais d'éradication ont été effectués en France et en Angleterre au début de son invasion mais aucun n'a abouti (Stiger-Pouvreau et Thouzeau, 2015).

Cette espèce algale se développe sur des substrats durs et privilégie les fonds de baies (Quemmerais-Amice, 2012). Elle peut supporter des profondeurs allant jusqu'à 20 mètres. *Sargassum muticum* est tolérante et peut s'acclimater à des variations des caractéristiques du milieu, telles que la dessiccation et des variations de température et de salinité.

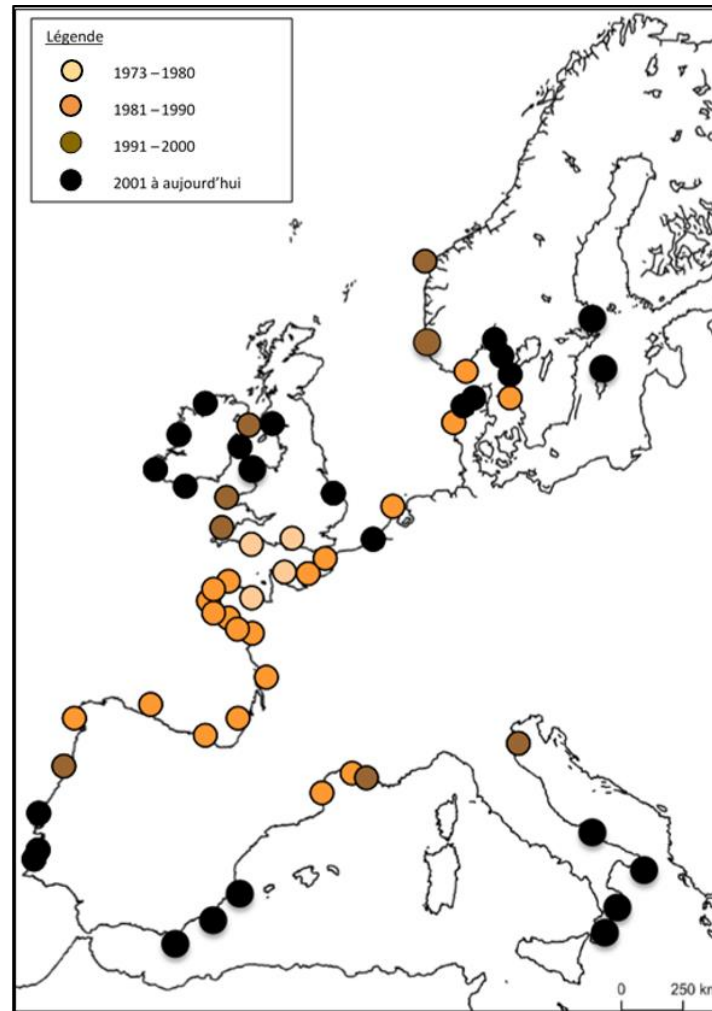


Figure I. 3. Sites impactés par la prolifération de *Sargassum muticum* en Europe (adapté de Stiger-Pouvreau et Thouzeau, 2015)

I.1.2.1.2. Caractéristiques et composition de *Sargassum muticum*

L'algue brune *Sargassum muticum* se fixe au substrat par un disque basal qui est pourvu d'axes principaux pérennes de quelques centimètres et qui présentent les cicatrices des rameaux caducs. Des rameaux primaires saisonniers poussent sur cet axe et ils peuvent atteindre plusieurs mètres de long (Le Lann, 2009 ; Mattio, 2008). Jupin (1989) a reporté que certains individus ont atteint des tailles de 8 à 10 m de long. Ces rameaux primaires sont eux-mêmes constitués de rameaux secondaires possédant des aérocytes ou vésicules aérifères (Le Lann, 2009). Ce sont ces petits flotteurs de 2 mm à 6 mm de diamètre qui permettent à l'algue de se maintenir érigée dans l'eau (Chevallier *et al.*, 2010).

L'ensemble des axes et rameaux de l'algue forme le thalle. La Figure I. 4 illustre la morphologie de *Sargassum muticum*.



Figure I. 4. Morphologie d'un thalle de l'algue *Sargassum muticum*

Le Tableau III résume les résultats obtenus lors de la caractérisation biochimique de *Sargassum muticum* par différents chercheurs depuis 1984. On constate qu'il y a des variations importantes qui peuvent s'expliquer par la saisonnalité mais également en fonction du lieu de récolte.

La composition biochimique de *S. muticum* varie en fonction des saisons. Gorham et Lewey (1984) ont déterminé que la fraction en alginate et en ions inorganiques reste relativement constante durant l'année, contrairement aux composés phénoliques, au mannitol et à la laminarine qui présentent un maximum durant juin/juillet. Ces constatations concernant ces variations de composition durant l'année ont été relevées notamment par une étude dont les résultats sont décrits sur la Figure I. 5.

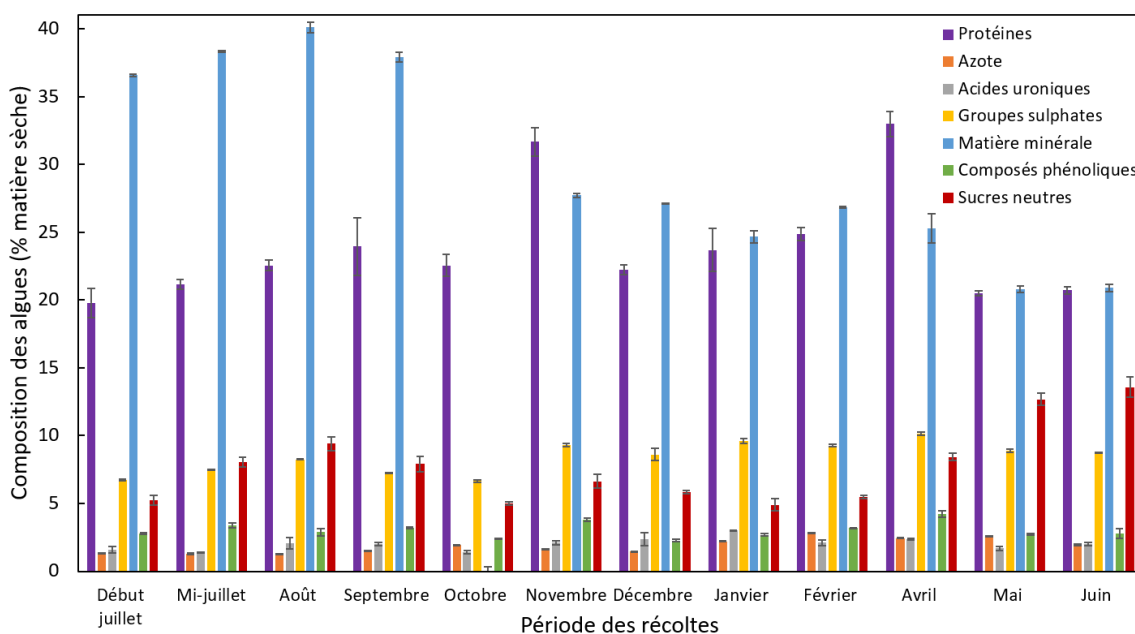


Figure I. 5. Composition biochimique de *Sargassum muticum* récoltée à Piriac-sur-Mer (France) en fonction des mois de l'année (valeurs issues de Deniel *et al.*, 2017)

Tableau III. Synthèse bibliographique de la composition biochimique de *Sargassum muticum* (% matière sèche) (adapté de Deniel *et al.*, 2017)

Références	Année des analyses	Matière sèche (% poids frais)	Protéines (%)	Acides uroniques (%)	Groupes sulfates (%)	Carbohydrates (%)	Total phénolique (%)	Minéraux (%)
Gorham et Lewey, 1984	1984	8,0 - 17,0	6,9 (a)			35,1		
Barbarino et Lourenço, 2005	1998	6,0						
Lourenço <i>et al.</i> , 2002	1998	2,0						
Wernberg <i>et al.</i> , 2001	2001	1,0 - 4,0						
Balboa <i>et al.</i> , 2013	2010		6,9 (b)			26,0 - 46,0	1,1 (extrait EtOH)	26,0
Gonzalez-Lopez <i>et al.</i> , 2012	2010		6,9 (c)				2,4	30,3
Jard <i>et al.</i> , 2013	2011		8,4 (d)	13,6	1,4	16,6 (HPLC)	1,9	37,0
Rodrigues <i>et al.</i> , 2015	2012	16,9				49,0 (estimation)	0,5	22,9
Shekhar <i>et al.</i> , 2012	2012							34,0 - 41,0
Hardouin <i>et al.</i> , 2013	2013		29,0 (e) ; 3,2 (f)	8,0	5,6	9,8	2,1	27,4
Milledge <i>et al.</i> , 2015	2015				1,5			29,0
Plouguerné <i>et al.</i> , 2006	2003 - 2004						1,1 - 1,9	
Balboa <i>et al.</i> , 2015	2010 - 2011	8,0 - 19,0	7,0 - 11,0 (f)					13,2 - 20,5
Deniel <i>et al.</i> , 2017	2014 - 2015	12,9 - 18,3	17,6 - 34,6 (f)	1,1 - 4,1	6,5 - 10,3	4,2 - 15,2	1,9 - 4,6	20,3 - 41,2
Tanniou <i>et al.</i> , 2014	2011		1,1 (c)			4,29 - 10,82	1,26	

Méthodes utilisées pour le titrage des protéines : Méthode avec le réactif ninhydrine (a) ; méthode de Lourenço *et al.*, 2002 (b) ; titrage Bradford (c) ; méthode normalisée APHA (d) ; titrage BCA (e) ; Nitrogène Total Kjeldahl (NTK) (f)

I.1.2.1.3. Cycle de vie et de reproduction de *Sargassum muticum*

Sargassum muticum peut se reproduire par voie asexuée et par voie sexuée (Stiger-Pouvreau et Thouzeau, 2015). La multiplication végétative, communément appelée reproduction asexuée, est fréquente pour cette espèce (Chevallier *et al.*, 2010). L'algue peut également se reproduire par une reproduction sexuée qui a lieu entre mai et septembre en Bretagne. Les organes mâles et femelles sont sur le même thalle (Chevallier *et al.*, 2010). À la suite de la fécondation, des zygotes se forment et germent pour donner des plantules. Ces derniers sont constitués de rhizoïdes qui seront produits à la base du zygote permettant à la plantule de se fixer à un substrat (Yoshida, 1983). Le périmètre de sédimentation des rhizoïdes est d'environ un mètre. Le sens du courant influence néanmoins la dispersion des zygotes (Stiger et Payri, 1999a, 1999b). Au printemps, lorsque la croissance est à son maximal, la taille du thalle peut croître jusqu'à plus de 4 cm par jour. Après la reproduction, les thalles vont ensuite dépérir à partir de la fin de l'été pour ne laisser que la base en hiver (Chevallier *et al.*, 2010), pour ensuite repousser l'année suivante.

I.1.2.1.4. Intérêts écologique et économique de *Sargassum muticum*

Les algues du genre *Sargassum* représentent le même intérêt que les kelps pour la faune et la flore marine. Elles constituent en effet une source de nourriture et un habitat propice à leur développement et à leur survie (Yip *et al.*, 2020). De plus, *Sargassum muticum* est plus tolérante que certaines macroalgues endémiques et colonisent certains milieux où les conditions ne permettent pas le développement des algues (Le Lann *et al.*, 2012). Ces régions sous-marines constituent notamment les lieux où la turbidité est importante. L'implantation de *Sargassum* dans ces fonds marins permet de les peupler. En effet, ces algues permettent aux animaux de s'y développer.

I.1.2.1.5. Conséquences de la prolifération de *Sargassum muticum*

L'espèce *Sargassum muticum* s'est acclimatée à l'environnement de l'océan Atlantique et aux conditions climatiques associées. De ce fait, sa prolifération a été particulièrement étendue. Cette invasion progressive produit des nuisances, aussi bien environnementales, qu'économiques.

Concernant l'environnement marin, cette espèce entre en compétition avec les espèces endémiques peuplant les fonds marins. Elles colonisent des espaces originels de plusieurs végétaux marins qui ne peuvent alors se développer correctement (Yip *et al.*, 2020). En effet, elle entre en compétition avec d'autres végétaux pour l'accès à la lumière et aux nutriments. Aujourd'hui, la colonisation des fonds marins par *Sargassum muticum* semble stabilisée, cependant lorsqu'elle flotte en été, elle empêche la bonne diffusion de la lumière et peut gêner la navigation (Stiger-Pouvreau et Thouzeau, 2015).

De plus, la prolifération de *Sargassum muticum* peut avoir des répercussions économiques. Par l'ampleur de certaines zones de peuplement, elle empêche la bonne circulation des embarcations. Par ailleurs, elle colonise les lieux d'ostréiculture, rendant la culture et la récolte difficile (Stiger-Pouvreau et Thouzeau, 2015).

I.1.2.2. Les sargasses holopélagiques

I.1.2.2.1. Histoire et localisation des sargasses holopélagiques

Les sargasses *S. natans* et *S. fluitans* composent la mer des Sargasses qui est localisée dans l'océan Atlantique entre 20° et 40° de latitude nord et 35° à 77° de longitude ouest. Zone de 3 000 km de long et 1 000 km de large, cette mer n'a pas de rivage. Ces espèces seraient présentes depuis au moins 420 millions d'années dans cette zone géographique en particulier (Dickson, 1894).

La mer des Sargasses est localisée entre de grands courants océaniques formant une zone calme en l'absence de vagues et de vent. Elle est effectivement entourée du Gulf Stream, de la Dérive Nord-Atlantique, du courant des Canaries et du courant Nord-Équatorial comme illustré sur la Figure I. 6.

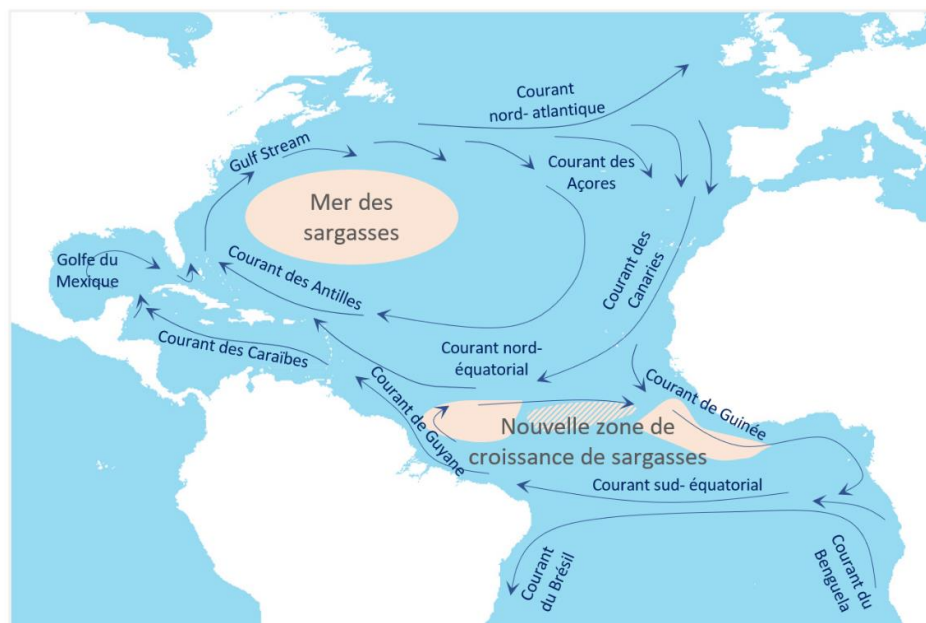


Figure I. 6. Localisation de la mer des Sargasses et de leur nouvelle zone de croissance (adapté de Amador-Castro *et al.*, 2021)

Parr (1939) a dénombré deux formes de *Sargassum fluitans* (III, X) et quatre formes de *Sargassum natans* (I, II, VIII, IX). Il a été constaté depuis des dizaines d'années que les algues *S. fluitans* III Parr et *S. natans* I Parr composaient majoritairement la mer des Sargasses et que les autres formes de ces espèces étaient minoritaires (Parr, 1939 ; Schell *et al.*, 2015). Cependant, une troisième forme de Sargasse, *S. natans* VIII Parr, a été largement dénombrée dans les échouements de sargasses sur les

côtes des Caraïbes en 2014/2015. A l'heure actuelle, cette forme constitue également une quantité importante d'algues dans la mer des Sargasses (Schell *et al.*, 2015).

I.1.2.2.2. Caractéristiques et composition des sargasses holopélagiques

Dans la mer des Sargasses, on distingue deux formes de la sous-espèce *Sargassum natans* : *S. natans* I et *S. natans* VIII et la sous-espèce *S. fluitans* III. Les deux formes de *S. natans* présentent des morphologies différentes bien qu'elles appartiennent à la même sous-espèce. La Figure I. 7 permet de visualiser ces différences.

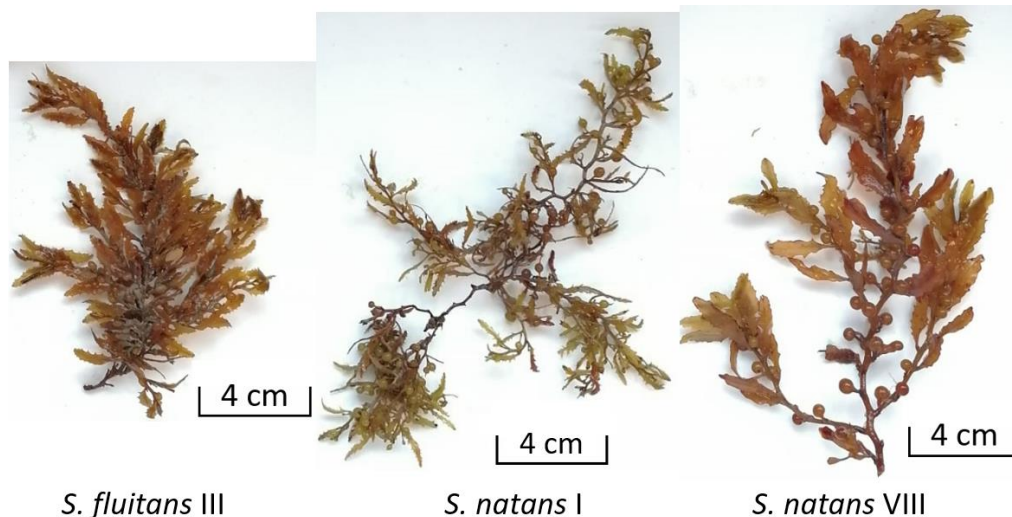


Figure I. 7. Photographie des trois morphotypes *Sargassum* composant majoritairement la mer des Sargasses

S. fluitans a un axe possédant des épines contrairement aux algues de la sous-espèce *S. natans*. Les algues *S. natans* VIII et *S. fluitans* III sont facilement confondues. Cependant, cette dernière a des frondes plus petites (Schell *et al.*, 2015). La taille de ces sous-espèces est comprise entre 50 cm et 1 m et elles ne possèdent pas d'axe principal (Rosado-Espinosa *et al.*, 2020). Elles possèdent des branches ramifiées comprenant des aérocystes qui leur permettent de flotter. En effet, ces algues réalisent l'ensemble de leur cycle de vie en flottant. Ce sont des algues dites holopélagiques (Quenette, 2015).

Ces espèces sont, comme toutes les macroalgues, riches en eau (89 % en moyenne (Machado *et al.*, 2022)). En revanche, dans les Caraïbes, elles peuvent également être composées de métaux lourds comme l'arsenic (98 mg kg⁻¹ MS) et également de chlordécone (insecticide utilisé aux Antilles jusqu'en 1993 contre le charançon du bananier), qui sont des inconvénients majeurs dans leur valorisation. Le chlordécone est absorbé par les algues lors de leurs arrivées sur les côtes, quant à l'arsenic, les sargasses l'accumulent à cause d'une confusion dans le transporteur de phosphate entre l'arsenic et le phosphate (Devault *et al.*, 2021). Les articles présents dans la littérature ne différencient pas toujours la composition des espèces indépendamment les unes des autres mais caractérisent le mélange d'algues. Le Tableau V présente la composition biochimique des sargasses holopélagiques.

Tableau IV. Synthèse bibliographique de la composition biochimique des sargasses holopélagiques (% matière sèche)

Algues	Lieu de récolte	Procédé de séchage	Cendre (%)	Protéines (%)	Composés phénoliques (%)	Lipides (%)	Carbohydrates (%)	Acide uronique (%)	Référence
Mélange	Port Royal, Jamaïque	Séchage au soleil	45,65	2,62	0,77	-	-	5,12	Machado <i>et al.</i> , 2022
	Manchioneal, Jamaïque		41,29	3,49	0,88	-	-	5,6	
	Port Maria, Jamaïque		35,32	3,18	1,05	-	-	6,82	
	Turks et Caicos	Lyophilisation	46,94	4,19	-	3,88	44,99	-	Milledge <i>et al.</i> , 2020
	Nigéria	Non-dit	9,51	16,92	-	2,75	70,82	-	Oyesiku et Egunyomi, 2014
<i>S. natans</i> I	Turks et Caicos	Lyophilisation	35,73	3,81	0,66	4,51	55,97	-	Milledge <i>et al.</i> , 2020
	Port Royal, Jamaïque	Séchage au soleil	-	-	0,21	-	-	11,96	Davis <i>et al.</i> , 2021
<i>S. natans</i> VIII	Turks et Caicos	Lyophilisation	34,26	2,99	0,25	3,58	59,17	-	Milledge <i>et al.</i> , 2020
	Port Royal, Jamaïque	Séchage au soleil	-	-	0,31	-	-	13,17	Davis <i>et al.</i> , 2021
<i>S. fluitans</i> III	Turks et Caicos	Lyophilisation	33,63	3,25	0,37	4,56	58,55	-	Milledge <i>et al.</i> , 2020
	Port Royal, Jamaïque	Séchage au soleil	-	-	0,12	-	-	10,07	Davis <i>et al.</i> , 2021
	Brazil	Étuve	-	12,8	-	-	-	-	Ramos <i>et al.</i> , 2000

I.1.2.2.3. Cycle de vie et de reproduction des sargasses holopélagiques

Les espèces *Sargassum natans* et *Sargassum fluitans* se multiplient uniquement par voie asexuée, autrement dit par multiplication végétative (Maltese *et al.*, 2016). Lorsque les algues se fragmentent sous l'effet de contraintes mécaniques (par les vagues notamment), chacun des fragments formés va pouvoir se développer et devenir un nouvel individu (Hu *et al.*, 2016). La rapidité de la croissance de ces algues est liée aux conditions environnementales : la salinité, la température de l'eau et l'éclairement. De plus, Lapointe (1986) a démontré que le taux de phosphore influence le taux de croissance. En effet, dans la mer des Sargasses, la population algale peut doubler en 33 jours et ce temps est divisé par 2 lorsque l'eau est enrichie en phosphore.

I.1.2.2.4. Intérêts écologiques des sargasses holopélagiques

Les radeaux flottants que forment les espèces *S. natans* et *S. fluitans* dans la mer des Sargasses abritent de nombreuses espèces. On dénombre 145 espèces d'invertébrés, 127 espèces de poissons, 5 espèces de tortues et 19 espèces d'oiseaux associés aux radeaux de sargasses (Freestone *et al.*, 2017). Cet écosystème regroupe plus de 10 espèces endémiques (Sissini *et al.*, 2017) et constitue un habitat, une nurserie et une zone d'alimentation pour de nombreux animaux (Laffoley *et al.*, 2011). Les espèces voguent entre les radeaux en fonction de la composition, de l'âge et de la distance aux rivages des masses d'algues flottantes (Ólafsson *et al.*, 2001).

I.1.2.2.5. Intérêts économiques des sargasses holopélagiques

À l'état frais, les sargasses sont considérées comme des déchets. Leur récolte en mer pourrait cependant les transformer en ressource exploitable (Florenne *et al.*, 2016). Mise à part la difficulté liée à la présence de métaux lourds et de chlordécone dans les algues, les sargasses peuvent être valorisées. De plus, la composition élémentaire de chaque morphotype de sargasses est peu connue (Quenette, 2015), il est donc difficile de trouver des voies de valorisation adéquates. L'enjeu majeur lié à leur valorisation est leur récolte. En effet, elles se dégradent rapidement à la suite de leur accumulation dans les baies et leur échouement. Il faut donc les récolter rapidement après leur échouement ou lorsqu'elles se rapprochent du rivage. Aujourd'hui les sargasses récoltées sont majoritairement déposées sur des terrains disponibles ou en arrière plage mais quelques voies de valorisation se développent, à savoir dans les secteurs agricoles, de la chimie et en méthanisation. L'épandage direct au sol n'est pas conseillé par l'ADEME qui, à la suite d'une étude, a conclu que les sargasses n'ont pas d'effet fertilisant sur les sols, que ce soit pour des algues brutes fraîches ou stockées. Elles contribuent également à la salinisation des sols.

Les variations saisonnières des arrivages de sargasses et l'incertitude des échouements constituent cependant des freins à leur valorisation, surtout dans une perspective d'industrialisation.

I.1.2.2.6. Conséquences de la prolifération des sargasses holopélagiques

La mer des Sargasses composée de *S. natans* et *S. fluitans* existe depuis des centaines d'années (cf. I.2.2.2.1.), cependant une nouvelle zone de croissance de ces algues est visualisée par les images satellites. Ce phénomène a débuté en 2011 et la nouvelle région propice au développement de ces sargasses se situe entre le nord-est du Brésil et la région ouest de l'Afrique (Gower, 2013) (Figure I. 5). Les changements des conditions climatiques, plus précisément le réchauffement des océans, ont pu contribuer à l'augmentation de cette biomasse. En effet, Hanisak et Samuel (1987) ont montré que *S. natans* a une croissance optimale dans une eau entre 18 et 30 °C et *S. fluitans* croit davantage à une température comprise entre 24 et 30 °C. De plus, une baisse de la pression atmosphérique dans la région des Açores en 2009-2010 a provoqué une diminution du nombre de tempêtes en Atlantique. La région nord équatoriale a alors été plus calme permettant la concentration en nutriments dans la zone. Des hypothèses laissent à penser que ce phénomène couplé à la hausse des températures seraient à l'origine de la nouvelle prolifération de Sargasses en Atlantique (Quenette, 2015 ; Franks *et al.*, 2016 ; ANSES, 2017).

Les arrivages des algues sur les côtes des Caraïbes dépendent de la source de production et de la trajectoire des radeaux, qui est liée à la vitesse du vent et de son orientation ainsi que des courants marins (Webster et Linton, 2013). Ces algues ne se reproduisant pas sur place, elles ne s'implantent pas localement (Quenette, 2015). L'utilisation d'images satellites a permis de prédire l'arrivée des sargasses dans les baies. Lorsque les radeaux de sargasses ont été repérés et en corrélation avec les conditions climatiques, il est possible d'estimer la date d'échouement.

Les échouements de sargasses (Figure I. 8), notamment aux Caraïbes et aux Antilles, ont des conséquences économiques, environnementales et sanitaires.

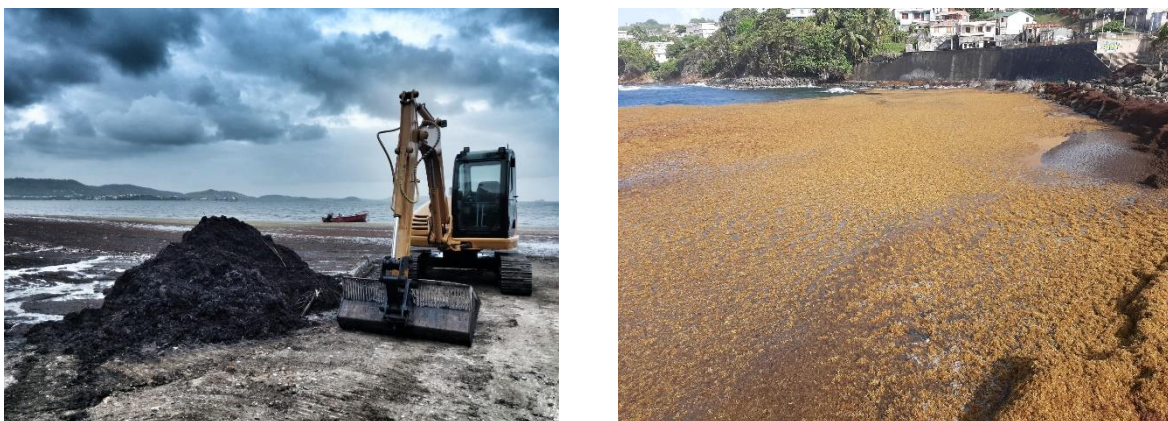


Figure I. 8. Photographies d'échouements de sargasses holopélagiques en Martinique en mai 2022 (à gauche : dans la baie Robert, à droite : au Quai Marigot)

Lorsque les sargasses s'échouent sur les plages, elles se décomposent par l'action de bactéries et ce phénomène entraîne la production d'hydrogène sulfuré (H₂S) qui est nocif pour la santé (Resiere *et al.*,

2018 ; Thompson *et al.*, 2021) mais qui est également corrosif. De plus, leur accumulation dans les baies dégradent la qualité des sols et de l'eau.

Par ailleurs, les échouements récurrents d'algues impactent les activités touristiques des Caraïbes, qui y sont fortement développées. Ils bloquent l'accès aux plages et provoquent des odeurs nauséabondes. Les nappes flottantes de sargasses empêchent également toutes sorties en mer provoquant une chute de revenu pour les marins pêcheurs (Putman *et al.*, 2018). Afin de diminuer les effets négatifs des échouements, les algues sont quotidiennement ramassées, mais cette méthode a un coût. En Guadeloupe, le ramassage journalier des sargasses est estimé entre 10 000 et 20 000 euros (Louis, 2016).

Concernant les conséquences environnementales des échouements massifs de sargasses dans les baies, une anoxie du milieu et le manque de luminosité provoquent la mort de nombreux organismes marins (Davis *et al.*, 2021 ; Pagès, 2018 ; Quenette, 2015). De plus, ils constituent un obstacle majeur pour les tortues se rendant sur les plages pour pondre, et pour les tortues juvéniles ayant éclos et souhaitant accéder à l'océan (Maurer *et al.*, 2015). Le ramassage des sargasses échouées, qui correspond à la lutte contre l'accumulation de ces algues dans les baies, peut également provoquer des impacts environnementaux. En effet, les engins mécaniques peuvent détruire les nids de tortues, mais également enlever d'importante quantité de sable accélérant l'érosion (Defeo *et al.*, 2009 ; Florenne *et al.*, 2016). Des bonnes pratiques de ramassages et des brigades vertes ont été mises en place afin de réduire ces impacts négatifs (Florenne *et al.*, 2016).

1.1.2.2.7. Positionnement de l'État français et des Institutions sur ces échouements

Le gouvernement français, face à l'ampleur de ce phénomène naturel, a réalisé un projet de loi finances pour l'année 2022 afin de mobiliser 2,5 millions d'euros pour accompagner les collectivités antillaises. De plus, l'amendement du 15 octobre 2021 a demandé la classification des échouements comme catastrophes naturelles afin d'indemniser la population en conséquence. De nombreux appels à projets ANR ont également été lancés, notamment l'appel « Sargassum » datant de 2019, dont le projet SAVE-C (*SARGASSUM RESPONSIBLE OF MASSIVE BEACHINGS : VALORIZATION & ECOLOGY ON CARIBBEAN COASTS*) a été retenu. Ce projet international de quatorze partenaires est financé par l'ANR-ADEME pour 36 mois. Cette thèse est en lien étroit avec ce projet et a pour but d'étudier la stabilisation par procédés de séchage de cette biomasse.

1.2. Le procédé de séchage

Le séchage est une opération unitaire qui permet l'évaporation d'une partie du solvant contenu dans un produit ou un mélange. Les caractéristiques finales du produit après séchage sont très variables. Durant ce procédé, le produit passe d'un état dit « humide », pouvant être liquide ou solide, à un état considéré comme « sec » et solide. Une quantité résiduelle de solvant peut toujours être présente dans le produit séché. Le solvant est généralement de l'eau mais il peut aussi être un solvant organique (Vasseur, 2009 ; Rode, 2019).

Le procédé de séchage est défini comme étant une « séparation thermique ». Il est effectivement nécessaire d'apporter de l'énergie au système afin que le solvant s'évapore. Ce procédé complexe est couramment utilisé dans des secteurs variés tels que l'agriculture, le bâtiment, l'agroalimentaire ou l'industrie chimique. Le séchage dans ce dernier domaine intervient majoritairement dans le conditionnement de tous les produits solides comme les sels minéraux, l'engrais ou les produits pharmaceutiques (Rode, 2019).

Le séchage de macroalgues se développe également (Tello-Ireland *et al.*, 2011). Ce procédé permet de réduire les frais liés au transport et au stockage puisque la masse et le volume diminuent à la suite du séchage. De plus, il permet de surmonter le phénomène de saisonnalité (Bimbenet *et al.*, 2007).

Les algues marines ont une humidité initiale très forte comprise entre 75 et 90 % (Wong et Cheung, 2000). Bénéfiques pour la santé et utilisées dans l'industrie actuelle, elles sont riches en nutriments tels que les vitamines, les aminoacides, les antioxydants et les minéraux (Gupta *et al.*, 2011; Tello-Ireland *et al.*, 2011). Elles constituent ainsi une source renouvelable de ces composés pour l'industrie. Cependant, au vu de leur forte teneur en eau, elles se dégradent très rapidement après la récolte (Wang *et al.*, 2011). Il est donc nécessaire de les sécher avant de les utiliser dans un procédé industriel pertinent (Tello-Ireland *et al.*, 2011). Les algues sont par ailleurs hautement sensibles à la chaleur. Le séchage peut donc provoquer des changements dans la composition des algues. Les paramètres et les procédés de séchage sont donc à définir avec précaution (Wang *et al.*, 2011), et dépendront de la voie de valorisation des algues (Milledge *et al.*, 2014).

Ce chapitre présente des généralités sur le procédé de séchage : la définition, le principe, les avantages et les inconvénients. Les procédés de séchage utilisés pour le séchage de macroalgues y sont décrits et leur fonctionnement y est expliqué. Les avantages et les inconvénients de chaque procédé sont également détaillés.

1.2.1. Généralités sur le séchage

1.2.1.1. Définition du séchage

Méthode ancestrale utilisée depuis des centaines voire des milliers d'années par les diverses cultures de la civilisation humaine, le procédé de séchage permet d'éliminer toute substance volatile d'un produit ou d'un mélange. Lorsqu'il s'applique à la biomasse, le séchage consiste à évaporer l'eau d'un corps humide. Ce procédé abaisse l'activité de l'eau afin que le développement des microorganismes soit stoppé et que les réactions chimiques et enzymatiques qui dégradent le produit soient ralenties. Les microorganismes présents dans le corps humide ne sont donc pas éliminés mais leur développement est fortement ralenti, voir arrêté (Bazinet et Castaigne, 2011). Ce procédé permet de convertir des denrées périssables en produits stabilisés. Après séchage, les produits sont généralement stockés à température ambiante, avant d'être réhydratés pour une utilisation dans un procédé industriel ou dans une préparation culinaire (Bonazzi et Bimbenet, 2003).

Le séchage présente l'inconvénient majeur d'être énergivore. En effet, le séchage thermique représente 10 à 20 % de la consommation énergétique totale dans tous les secteurs industriels des pays développés (Lee *et al.*, 2013) et il représente 48 TWh.an (soit 12 %) de la consommation énergétique annuelle de l'industrie française (Rode, 2019) qui est d'environ 412 TWh hors industrie de l'énergie et artisanat commercial.

Le séchage peut être conduit avec des objectifs différents. L'évaporation de la totalité ou d'une partie d'un liquide qui imprègne un solide permet d'accroître la durée de conservation des denrées alimentaires, de stabiliser les produits agricoles et d'amortir le caractère saisonnier de certaines récoltes. L'opération unitaire de séchage peut également être utilisée pour transformer les produits par des réactions biochimiques ou biologiques, pour stabiliser des co-produits industriels dans l'alimentation animale (comme les farines de viande et de poisson par exemple) et pour produire des ingrédients ou des additifs pour une seconde transformation (tels que des épaississants, des légumes pour les potages, des arômes etc.) (Bonazzi et Bimbenet, 2003). Le séchage permet également de donner une présentation, une structure ou une fonctionnalité particulière au produit comme par exemple du lait en poudre pour bébés ou les flocons de purée de pomme de terre. À ce titre, l'opération de séchage peut être considérée comme une opération de formulation ou de texturation, qui, lorsqu'elle est bien conduite, est capable de fournir des produits nouveaux, faciles d'emploi. Cependant, le séchage peut profondément modifier les produits biologiques séchés, comme par exemple la forme, la texture et les qualités nutritionnelles. Le séchage provoque l'accélération des réactions d'inactivation des vitamines, d'oxydation des lipides, d'hydrolyse et de Maillard² ;

² Réactions de Maillard : réactions de brunissement non enzymatique entre sucres réducteurs et acides aminés

l'élimination de la majorité des arômes et autres substances volatiles du produit ; des modifications physiques et mécaniques telles que des migrations de matières grasses, des fissurations, des rétractations, la formation d'une couche en surface, des durcissements superficiels ou des déformations ; et une modification dans la répartition de l'humidité au sein du produit. Ces modifications entraînent des changements sur la capacité de réhydratation du produit puisqu'elles sont irréversibles. Les qualités organoleptiques et nutritionnelles des aliments, leur forme, leur texture et leur goût sont principalement modifiés par le couple temps – température, l'état de l'eau dans le produit (a_w) et/ou l'intensité du transfert d'eau. Il est donc important de définir au préalable les propriétés souhaitées du produit séché car ces modifications, qui sont souvent indésirables, peuvent parfois être recherchées (Bonazzi et Bimbenet, 2003, 2008 ; Bimbenet *et al.*, 2007).

L'apport de chaleur pour sécher un produit peut s'effectuer par trois modes de transfert qui sont les suivants :

- par convection, par l'intermédiaire d'un gaz vecteur chaud comme l'air ou de la vapeur d'eau surchauffée.
- par conduction, provenant d'un support ou d'une surface chaude en contact avec le produit.
- par rayonnement infrarouge, hautes fréquences ou micro-ondes.

Ces trois modes de chaleur peuvent se combiner les uns aux autres au cours d'un procédé de séchage. Lors d'un séchage avec l'apport de chaleur par convection, les deux façons d'apporter la chaleur se distinguent par la manière dont l'eau va s'évaporer (Bimbenet *et al.*, 2007).

Afin d'évaporer l'eau du produit, deux mécanismes différents sont possibles : le séchage par ébullition et le séchage par entraînement. Le procédé le plus simple consiste à chauffer le produit jusqu'à atteindre la température d'ébullition de l'eau afin qu'elle se vaporise. Cependant, une forte température altère la qualité du produit, c'est pourquoi il est bien souvent préférable d'opérer à plus basse température. Dans les deux cas, les échanges entre l'air et le produit sont gouvernés par la pression de vapeur d'eau dans le produit.

1.2.1.2. Séchage par entraînement

Un écart de température et de pression partielle de vapeur d'eau se crée lorsqu'un produit humide est placé dans un courant d'air suffisamment chaud et sec. L'air apporte au produit une partie de l'énergie nécessaire à la vaporisation. L'eau s'évapore sans ébullition par l'effet du gradient de pression partielle. La vapeur d'eau va atteindre le milieu ambiant par conduction à travers le produit et par convection. Elle sera ensuite entraînée par le courant d'air.

La température du produit lors du séchage par entraînement se règle spontanément afin que les transferts de chaleur permettent l'évaporation d'un débit d'eau égal à celui capable de traverser la couche limite (compte tenu du fait qu'une faible quantité de chaleur est utilisée pour échauffer le produit). Il est important de noter que la température de surface du produit reste toujours inférieure ou égale à celle de l'air et donc nettement inférieure à la température d'ébullition de l'eau. Dans le cas d'un séchage dit « isenthalpe », c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de perte thermique et que toute l'énergie est apportée au produit par convection à partir de l'air chaud, l'énergie nécessaire à la vaporisation est exactement celle apportée par l'air chaud. La température du produit ne dépend que des caractéristiques de l'air et de l'activité de l'eau de la surface du produit.

1.2.1.3. Séchage par ébullition

L'ébullition a lieu lorsque la température du produit est élevée (par conduction sur une surface chaude, par rayonnement, par de la vapeur d'eau surchauffée, par immersion dans de l'huile chaude). Lors de ce mode de séchage, la température du produit va croître, augmentant par conséquent sa pression de vapeur d'eau jusqu'à atteindre l'équilibre, de telle façon que cette pression soit égale à la pression totale ambiante. Cet équilibre obtenu, l'ébullition a lieu. La température d'ébullition de l'eau étant atteinte, la vapeur d'eau s'évacue du produit par écoulement externe et non plus par diffusion (Vasseur, 2010). La pression totale ambiante et l'activité de l'eau de la surface du produit fixent la température d'ébullition. Cette dernière est plus basse sous vide qu'à pression atmosphérique. En revanche, la température augmente lorsque l'activité de l'eau à la surface du produit diminue. Le gaz en contact avec la surface du produit est de la vapeur d'eau pure. Cette propriété permet de sécher des produits oxydables en l'absence d'oxygène de l'air ou d'éliminer un solvant volatil, combustible en présence d'air, par ébullition dans une enceinte fermée (Bonazzi et Bimbenet, 2003).

Lorsque l'activité de l'eau de la surface du produit va diminuer, notamment en fin de séchage, la température d'ébullition va réciproquement augmenter, ce qui peut provoquer l'arrêt de l'ébullition. La diminution de la température de la source chaude et/ou de l'énergie apportée peuvent également permettre l'arrêt de l'ébullition. Le refroidissement du produit par un débit d'air « froid » suffisant est une autre méthode pour stopper le séchage par ébullition (Vasseur, 2010).

Le séchage thermique est une opération complexe qui implique des phénomènes simultanés de transferts de chaleur et de matière (d'eau essentiellement). D'une manière générale, ces transferts sont dissociés selon qu'ils se produisent à l'intérieur ou à l'extérieur du produit. On parle communément de transferts internes et de transferts externes (Figure I. 9).

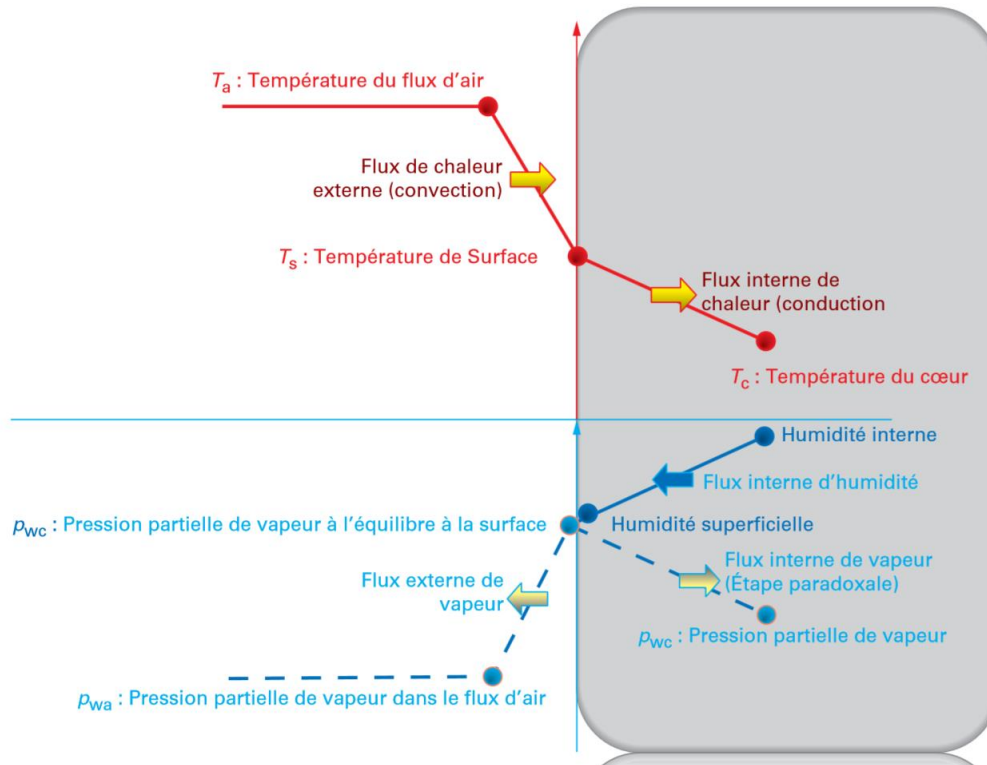


Figure I. 9. Schéma représentant les mécanismes de transferts de chaleur et de matière, et les niveaux de température et d'humidité lors d'une opération unitaire de séchage par convection d'air (Allaf *et al.*, 2012)

Le transfert interne de matière correspond au transfert de l'eau sous forme liquide et/ou vapeur de l'intérieur vers la surface du produit. Le transfert interne de chaleur représente la diffusion de la chaleur par conduction dans le produit sous l'effet du gradient de température. A ce transfert de chaleur peut s'ajouter un transfert de chaleur par rayonnement infrarouge ou micro-onde. Comme déjà mentionné, des transferts externes au produit ont également lieu au cours du procédé de séchage. Le transfert externe de chaleur correspond au transfert de la chaleur par convection de l'air vers la surface d'échange, et éventuellement par rayonnement (infrarouge ou micro-ondes) ou par conduction (si le produit est posé sur une plaque ou sur un tapis chauffant). Le transfert externe de matière se réfère à la vapeur d'eau éliminée de la surface du produit par convection.

I.2.1.4. Transferts internes

➤ Transfert de matière

L'eau, sous l'action de divers mécanismes qui peuvent se combiner, migre de l'intérieur vers la surface du produit (Mujumdar et Devahastin, 2000 ; Allaf *et al.*, 2012).

- Diffusion

Lorsque la température du produit n'excède pas la température d'ébullition, alors le transfert de l'eau au sein du produit s'effectuera selon plusieurs processus tels que la diffusion de l'eau sous l'effet du

gradient de la concentration ; le transport capillaire pour les produits poreux riches en eau ; le transport par osmose.

Lorsque le transfert de l'eau à l'intérieur du produit est traduit par une diffusion classique, la progression de l'eau vers la surface du solide est représentée par la seconde loi de Fick. Cette loi décrit la diffusion instationnaire de l'eau au sein du produit en fonction du gradient d'humidité absolue (équation 1) (Rode, 2019) :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \times \nabla^2 X \quad (1)$$

avec D_{eff} ($m^2 s^{-1}$) correspondant à la diffusivité effective et X ($kg kg^{-1}$) à l'humidité absolue du produit.

L'humidité absolue du produit varie entre sa surface, où elle est minimale, et son centre, où elle est maximale. La diffusivité effective, D_{eff} , caractérise la diffusion de l'humidité pour un produit donné. Cette valeur varie avec la température et la teneur en eau du produit (Bimbenet *et al.*, 2007 ; Vasseur, 2009 ; Rode, 2019).

- Transfert de vapeur

Si le liquide s'évapore à l'intérieur même du produit, alors il est possible que le transfert de vapeur d'eau intervienne dès le début de l'opération de séchage. Il ne doit cependant devenir prédominant qu'à la fin des étapes du séchage.

- Génération d'une pression totale à l'intérieur du produit supérieure à la pression extérieure

Le transfert de vapeur peut être régi par le gradient de pression totale ou par perméation de type Darcy. Ce cas s'observe dans des milieux chauffés par micro-ondes, par vapeur d'eau surchauffée ou lors d'une opération de déshydratation par détentes successives.

- Diffusion de Knudsen

Lorsque la pression totale est très faible comme en lyophilisation et que le libre parcours moyen des molécules de gaz est supérieur ou égal à la dimension des pores, la diffusion de Knudsen est observée. Le transport gazeux n'est alors plus dominé par les collisions intramoléculaires. En effet, les molécules, lors de leur déplacement, entreront en collision avec les parois du solide (Mujumdar et Devahastin, 2000 ; Peczalski et Laurent, 2017).

- Transfert de chaleur

La chaleur diffuse dans le produit sous l'effet du gradient de température. La loi de Fourier (équation (2) caractérise la diffusion de la chaleur dans un milieu immobile (Bimbenet *et al.*, 2007 ; Vasseur, 2009) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \times c_p} \times \nabla^2 \theta = D_t \times \nabla^2 \theta \quad (2)$$

avec λ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) qui correspond à la conductivité thermique, ρ (kg m^{-3}) est la masse volumique, C_p ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) correspond à la chaleur massique, D_t ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) correspond à la diffusivité thermique de la chaleur et θ (K) est la température.

L'énergie nécessaire au changement de phase de l'eau en vapeur à la surface du produit ou à l'intérieur de ce dernier est apportée par le débit de chaleur. Au cours du procédé de séchage, la conductivité thermique va diminuer de par la diminution de la teneur en eau au sein du produit. La conductivité thermique est effectivement liée à la structure et à la teneur en eau du produit (Allaf *et al.*, 2012).

I.2.1.5. Transferts externes

Au cours d'un séchage par entraînement, la vapeur d'eau est éliminée par convection de la surface du produit. La chaleur est transférée par convection de l'air vers la surface du produit. Il est considéré que l'écoulement est laminaire dans cette couche limite correspondant à l'air en contact avec la surface du produit. La Figure I. 10 schématise le développement de la couche limite et les profils de vitesses de l'air à différents points du produit. Plus la vitesse du flux d'air V est importante et plus la couche est mince (Allaf *et al.*, 2012).

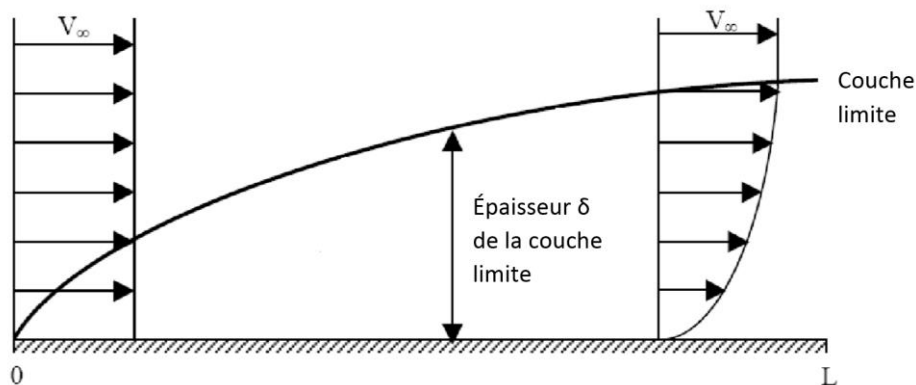


Figure I. 10. Schématisation de la couche limite lors du séchage par convection d'un produit considéré comme une plaque plane infinie (adapté de Bouguerra, 2009)

Les contraintes dans la couche limite sont déterminées comme étant d'origine visqueuse avec une épaisseur donnée très faible. L'air est donc en régime laminaire à l'intérieur de cette couche limite mais est cependant en régime turbulent dans le reste du séchoir et autour du produit. Dans cette couche, l'air contact du produit A^* est admise comme étant immobile et en équilibre de température

et d'humidité avec la surface du produit. Les deux relations suivantes traduisent cet équilibre (équations (3) et (4)) :

$$\theta^* = \theta_s \quad (3)$$

$$\varphi^* = a_{w,s} \quad (4)$$

avec θ^* (K) qui correspond à la température de l'air A^* au contact avec le produit, θ_s (K) est la température du solide, φ^* est l'humidité relative de l'air A^* au contact avec le solide et $a_{w,s}$ est l'activité de l'eau en surface du produit à une teneur en eau et une température de surface données.

Les débits de chaleur \dot{Q} et de matière \dot{m} s'expriment respectivement en fonction des gradients de température et de pression partielle de vapeur d'eau (équations (5) et (6)) :

$$\dot{Q} = A \times h(\theta - \theta^*) = A \times h(\theta - \theta_s) \quad (5)$$

$$\dot{m} = A \times k_p \times (p^* - p) = A \times k_p \times (p_s - p) \quad (6)$$

avec A (m^2) qui est la surface du produit, p^* (Pa) correspond à la pression de vapeur d'eau à l'interface air/produit, p_s (Pa) est la pression de vapeur saturante à la température θ_s , h ($W m^{-2} K^{-1}$) est le coefficient de transfert de chaleur et k_p ($kg m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$) correspond au coefficient de transfert de matière.

Les coefficients h et k_p peuvent être évalués à partir de corrélations entre invariants de similitude. Dans les conditions du séchage industriel, on constate que (Vasseur, 2009) :

$$\frac{h}{k_p \times \Delta H_v} \approx 65 Pa \text{ } ^\circ C^{-1} \quad (7)$$

avec ΔH_v ($J kg^{-1}$) correspondant à l'enthalpie de vaporisation.

Les deux coefficients de transferts, h et k_p permettent de prédire correctement les débits de chaleur et de matière tant que l'activité de l'eau en surface du produit, $a_{w,s}$, est égale à 1. Or, au cours du séchage, l'activité de l'eau diminue et il est difficile de calculer le débit de matière quand l'activité de l'eau en surface du produit devient inférieure à 1, car cette grandeur n'est pas mesurable (Bimbenet *et al.*, 2007 ; Vasseur, 2009).

I.2.1.6. Phénomènes limitants

L'allure des transferts internes et externes de chaleur et de matière détermine la vitesse à laquelle s'effectue le séchage. Ces transferts correspondent à des mécanismes qui ont lieu en série. Le mécanisme le plus lent constitue l'étape limitante et détermine la vitesse du procédé. D'une manière générale, lors d'un séchage par entraînement d'un produit biologique, c'est le plus souvent le transfert

interne de matière qui correspond au phénomène limitant. Dans le cas d'un séchage par ébullition, c'est plutôt le transfert de chaleur qui limite la vitesse de séchage (Bonazzi et Bimbenet, 2003).

1.2.2. Modélisation empirique des cinétiques de séchage

Afin de décrire les phénomènes de transfert de chaleur, de matière et de teneur en eau lors du procédé de séchage, de nombreux chercheurs ont présenté différents modèles mathématiques. On distingue les modèles empiriques, des modèles théoriques et semi-théoriques. Les modèles empiriques ont des caractéristiques communes aux modèles semi-théoriques comme la dépendance à la résistance externe au transfert de matière entre le produit et l'air et un caractère limité en termes d'information sur le comportement du produit lors du séchage. Ils ont donc une forte dépendance aux conditions expérimentales (Keey, 1972 ; Özdemir et Devres, 1999). En revanche, les modèles théoriques ne s'intéressent qu'à la résistance interne au transfert de matière (Parti, 1993). Les modèles empiriques les plus utilisés dans la littérature afin de modéliser les cinétiques de séchage de macroalgues (Lemus *et al.*, 2008 ; Vega-Gálvez *et al.*, 2008 ; Gupta *et al.*, 2011 ; Fudholi *et al.*, 2012 ; Uribe *et al.*, 2017) sont présentés ci-dessous.

➤ Le modèle de Newton

Le modèle de Newton correspond à la solution générale de l'équation de Fick qui comprend uniquement la diffusion basée sur la migration de l'eau :

$$\omega = \exp(-kt) \quad (8)$$

où k (s^{-1}) dépend de la température, de l'humidité absolue et de la vitesse de l'air et du produit, et représente une constante de séchage.

➤ Le modèle de Page

Ce modèle est basé sur le modèle de Newton et Page (1949) l'a modifié afin d'améliorer sa précision avec l'ajout d'une constante sans dimension empirique (n) :

$$\omega = \exp(-kt^n) \quad (9)$$

avec k (s^{-1}) et n (-) représentant des constantes de séchage dépendant de la température de l'air et du produit, et t (s) correspond au temps.

➤ Le modèle de *Page modified*

Initialement, cette modification du modèle de Page a été instaurée pour le séchage de graines de soja par White *et al.* (1981). Les constantes de l'équation (10) sont donc identiques à celles de l'équation (9) :

$$\omega = \exp(-(kt)^n) \quad (10)$$

➤ Le modèle de Henderson-Pabis

Ce modèle de séchage utilise la deuxième loi de Fick de la diffusion, ce qui a permis d'améliorer la modélisation, initialement celle du séchage de grains. Elle a été instaurée par Henderson et Pabis (1962) :

$$\omega = n \times \exp(-kt) \quad (11)$$

avec n (-) et k (s⁻¹) correspondant à des constantes de séchage.

➤ Le modèle Logarithmique

Le modèle de Henderson-Pabis a été amélioré avec l'ajout d'un terme empirique (c) (Chandra et Singh, 1994) :

$$\omega = a \times \exp(-kt) + c \quad (12)$$

avec k (s⁻¹), a (-) et c (-) représentant des constantes de séchage et dépendantes de la température de l'air et de sa vitesse.

➤ Le modèle de Midilli-Kucuk

Ce modèle possède un terme supplémentaire au modèle Henderson-Pabis qui a été rajouté par Midilli *et al.* (2002) :

$$\omega = a \exp(-kt^n) + bt \quad (13)$$

avec b (s⁻¹) correspondant à une constante empirique et n (-) et k (-) à des constantes de séchage.

➤ Le modèle *Two-Term*

Ce modèle permet de diminuer les lacunes du modèle d'Henderson-Pabis avec l'utilisation des deux premiers termes de la série de solution générale de la deuxième loi de Fick (Henderson, 1974) :

$$\omega = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) \quad (14)$$

avec a (-) et b (-) correspondant à des constantes du modèle, k (s⁻¹) et g (s⁻¹) sont des constantes cinétique de séchage et t (s) représente le temps.

➤ Le modèle de Verma

Le modèle de Verma (Verma *et al.*, 1985) est étroitement lié au modèle *Two-Term* (équation (14)) et a initialement été utilisé pour le séchage de riz. Les coefficients restent donc identiques à ceux du modèle *Two-Term* avec le remplacement du terme (b) par le facteur (1-a) :

$$\omega = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-gt) \quad (15)$$

➤ Le modèle *Diffusion Approach*

Ce modèle est le réarrangement du modèle de Verma avec l'apparition de la constante de séchage (k) dans la seconde exponentielle de l'équation (Kassem, 1998) :

$$\omega = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kbt) \quad (16)$$

➤ Le modèle de *Henderson-Pabis modified*

Karathanos (1999) a modifié le modèle d'Henderson-Pabis par l'ajout d'un troisième terme exponentiel issu de la solution générale de la deuxième loi de Fick. Ce dernier terme explique le début de la courbe de séchage, alors que les deux premiers décrivent réciproquement la dernière phase et la phase intermédiaire du séchage (Karathanos, 1999) :

$$\omega = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht) \quad (17)$$

où a (-), b (-), c (-) représentent des constantes, k (-), g (s⁻¹) et h (s⁻¹) sont les constantes cinétiques de séchage.

L'opération de séchage est particulièrement complexe et fait appel à plusieurs phases différentes qui peuvent être visibles sur les cinétiques de séchage. Par ailleurs, il y a des échanges constants entre le produit humide et son environnement. Les modèles cités ci-dessus ont été développés afin de décrire au plus juste ces phases pour ainsi prévoir l'évolution des teneurs en eau dans le produit au cours du procédé, en revanche ces modèles ne sont pas extrapolables. Les différentes phases présentes peuvent être représentées par les termes exponentiels. Il s'avère que certains modèles présentent des limites, alternant leur qualité d'ajustement des cinétiques de séchage. Afin de comparer différents modèles avec un, deux ou trois termes exponentiels, sept modèles ont été appliqués sur les cinétiques de séchage (Page, *Page modified*, *Diffusion Approach*, Verma, *Two-Term*, Midilli-Kucuk et *Henderson-Pabis modified*).

I.2.3. Différents procédés de séchage appliqués aux macroalgues

Les algues se différencient par leur composition, leur géométrie et leur aspect physique et elles sont utilisées pour des fonctions bien précises. Puisque leurs utilisations et leurs caractéristiques sont différentes, les procédés de séchage appliqués seront également distincts. C'est pourquoi une multitude de procédés de séchage sont utilisés pour déshydrater thermiquement les macroalgues. On distingue ainsi les sécheurs à rayonnements artificiels, les sécheurs utilisant les rayonnements naturels du soleil, les sécheurs convectifs à air chaud et les sécheurs à très basse pression tels que la lyophilisation et le séchage sous-vide.

I.2.3.1. Séchage naturel au soleil

➤ Définition et principe du séchage naturel au soleil

Le séchage solaire naturel est la méthode la plus commune pour préserver les produits issus de l'agriculture dans les pays tropicaux et subtropicaux de par leur fort taux d'ensoleillement et une faible pluviométrie (Akoy, 2014). Le produit est placé de telle sorte qu'il capte les rayons du soleil qui lui apportent ainsi l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau. Le rayonnement solaire est composé de rayonnements infrarouges, ainsi que de rayons visibles. Une partie des rayons émis pénètrent le produit humide jusqu'à sa surface éclairée, puis la chaleur reçue est répartie par conduction à l'intérieur du produit (Vasseur, 2010) (Figure I. 11). La couleur du produit définit la proportion des rayonnements réfléchis sur ce dernier.

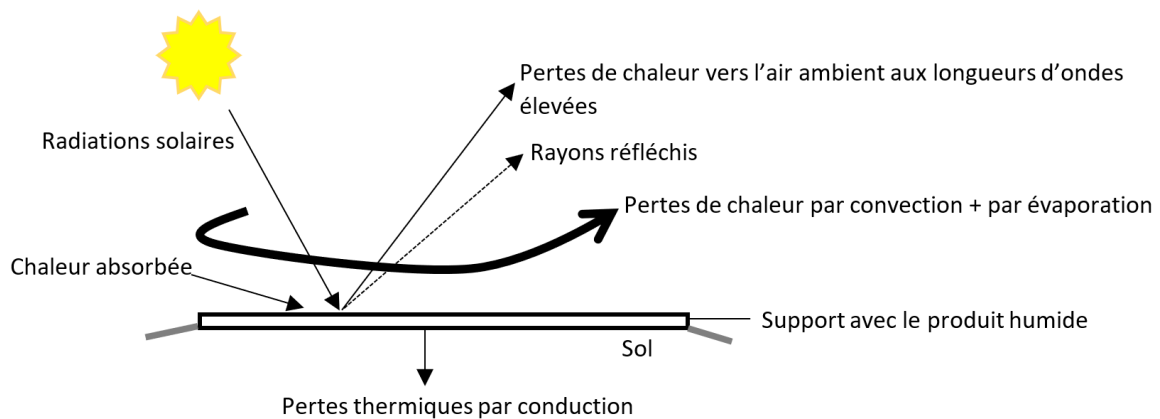


Figure I. 11. Schéma de principe du séchage au soleil (adapté de Sharma *et al.*, 2009)

Au cours du séchage naturel au soleil, la température du produit augmente progressivement. Cependant le séchage sera impacté par des baisses de température et une augmentation de l'humidité pendant la nuit (Aware *et al.*, 2012). Le séchage par rayonnement solaire est un séchage par entraînement puisque les températures atteintes dans le produit ne lui permettent pas d'entrer en ébullition (Vasseur, 2010).

Ce procédé de séchage consiste à étaler les produits humides sur des bâches, des filets, des nattes en bambou, des feuilles de cocotier posés à même le sol ou encore sur des palettes (Gupta *et al.*, 2011) comme présenté sur la Figure I. 12. Les toits des maisons et les rochers plats peuvent également servir de support.

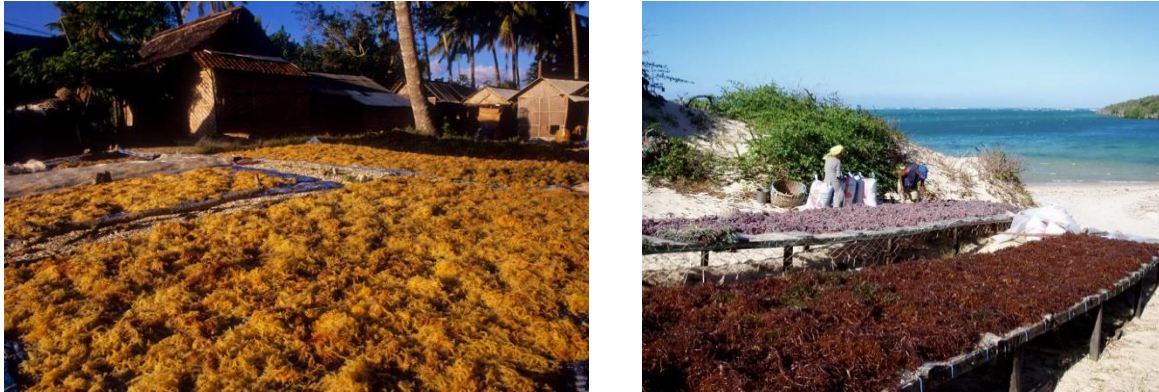


Figure I. 12. Séchage d'algues au soleil (© Frank Chaput, 2010 à gauche et École de Paul Emile Victor 2008 à droite)

➤ Avantages du séchage naturel

L'avantage majeur de ce procédé est sa mise en place, puisqu'elle est particulièrement facile. Pour les communautés paysannes, le procédé de séchage solaire présente deux principaux avantages : peu de travail et pas d'investissement. En effet, l'énergie provient directement des rayons du soleil. L'autre avantage est que ce procédé n'utilise pas d'énergie fossile.

➤ Inconvénients du séchage naturel

Même si ce procédé permet de réduire la pollution au dioxyde de carbone, le manque de contrôle sur l'humidité finale du produit rend difficile la prédiction des paramètres. De plus, les produits ne sèchent pas tous de la même manière (Hammond *et al.*, 2018). Par ailleurs, ce procédé requiert de la place en termes de surface au sol et de bonnes conditions météorologiques (un fort ensoleillement, une faible pluviométrie et une hygrométrie peu élevée) (Wang *et al.*, 2011 ; Gupta *et al.*, 2017). De plus, les produits étant à l'air libre, ils ne sont ni protégés de la pluie, ni des poussières et du sable transportés par le vent, ni de l'invasion des insectes, ni des rongeurs et d'autres animaux. Les produits sont donc sérieusement dégradés et certains peuvent devenir impropres à la consommation (Akoy, 2014). Les pertes de production sont importantes. Les temps de séchage sont également conséquents (environ trois à quatre jours (Chan *et al.*, 1997 ; Ling *et al.*, 2015)). De plus, les produits s'abîment, sèchent trop vite ou pas assez, ce qui dégrade fortement leur qualité (Dudez *et al.*, 1996).

I.2.3.2. Séchage solaire

➤ Définition et principe du séchage solaire

Étant donné les inconvénients du séchage solaire naturel, l'utilisation d'équipements clos, tels que les sécheurs solaires (Figure I. 13), s'est développée afin d'améliorer la qualité des produits.



Figure I. 13. Séchoir solaire de type direct (CONA SOLAR, Ried im Traunkreis, Autriche)

Les sécheurs solaires sont classés selon la façon dont ils utilisent le rayonnement solaire et dont l'air circule à l'intérieur de la chambre de séchage. On distingue deux groupes majoritaires de sécheurs solaires : les sécheurs actifs et les sécheurs passifs. Plus généralement, ces derniers sont ceux qui utilisent une circulation naturelle de l'air alors qu'à l'inverse, dans les sécheurs actifs, il y a une convection forcée. Il existe également des sous-catégories de sécheurs. On parle ainsi de sécheurs solaires directs, indirects et hybrides. Les trois types de sécheurs solaires pour chacun des groupes décrits sont présentés sur la Figure I. 14.

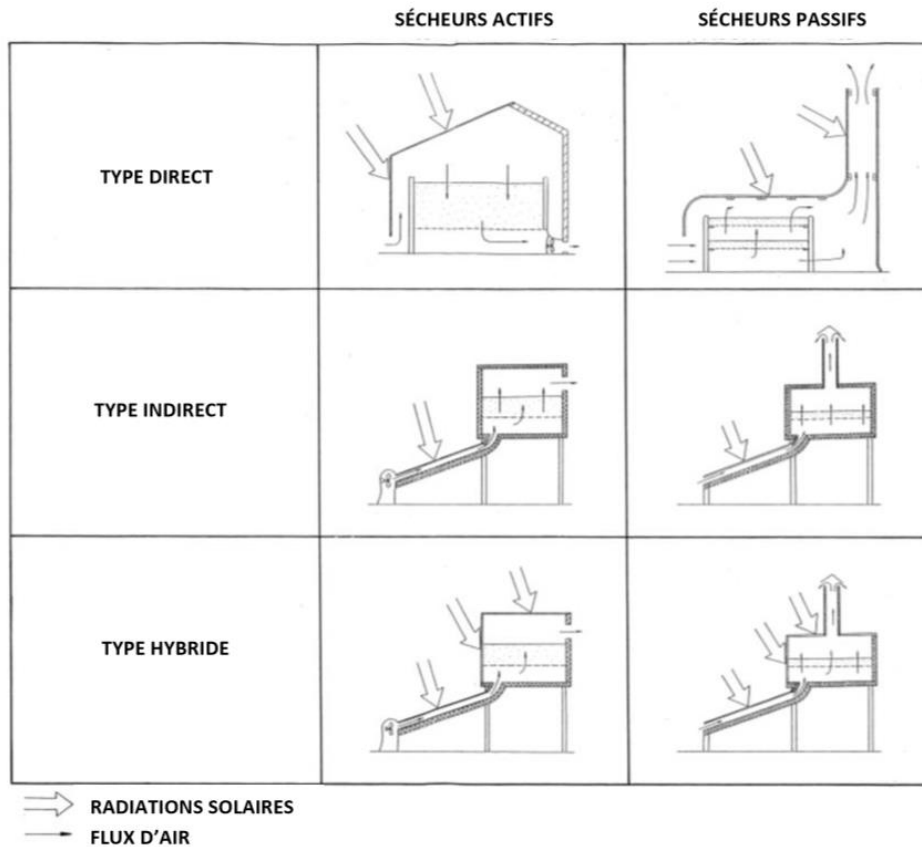


Figure I. 14. Design des sécheurs solaires (Ekechukwu et Norton, 1999, Copyright 2022)

Dans un sécheur direct, le produit humide est placé sur des clayettes et sous une vitre transparente où une partie des radiations solaires le pénètre. L'air qui circule à travers le sécheur dû au réchauffement (effet cheminée) ou par action du vent dans les ouvertures permet d'éliminer la vapeur d'eau. La température au sein du produit augmente ce qui provoque une émission de chaleur qui est emprisonnée à l'intérieur du sécheur grâce à la présence de la vitre. Par conséquent, la température de l'air dans l'enceinte augmente. Pour les sécheurs solaires indirects, l'air est chauffé en amont de la chambre de séchage par l'énergie solaire. L'air est ensuite acheminé jusqu'à l'enceinte de séchage et, en circulant au-dessus et à travers le produit, apporte l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau. Le produit humide est ainsi séché. Un procédé hybride consiste à l'incorporation de ces deux systèmes précédemment expliqués. L'air sera donc chauffé en dehors de la chambre de séchage avant d'y circuler à l'intérieur. L'énergie solaire sera également récupérée afin de chauffer l'enceinte où le produit est placé. Le type de sécheur à utiliser est choisi en fonction du produit à sécher et de sa quantité (Sharma *et al.*, 2009 ; Aware *et al.*, 2012).

➤ Avantages du séchage solaire

L'énergie solaire est disponible par tous et gratuitement. Cette méthode de séchage reste donc bon marché. De plus, elle est plus rapide que le séchage traditionnel au soleil et présente des produits secs de meilleures qualités (Nguyen, 2015). Les détériorations par l'extérieur sont amoindries et les bienfaits nutritionnels peuvent être améliorés puisque ce procédé de séchage permet de mieux conserver les valeurs nutritives du produit (Aware *et al.*, 2012). Comparé à un sécheur solaire naturel, les pertes thermiques sont réduites, la vitesse de séchage est améliorée et le temps de séchage est réduit (Aware *et al.*, 2012). Le séchage est donc plus efficace.

➤ Inconvénients du séchage solaire

Le séchage solaire peut s'avérer relativement long (72 h pour un échantillon d'algues de 10 g pour des températures variant entre 15 et 30 °C et une humidité relative de 66 % (Le Lann *et al.*, 2008) ; 9 h pour sécher 1 kg d'algue pour des températures variant entre 35 et 52,5 °C et une humidité de l'air entre 13,5 et 33 % (Uribe *et al.*, 2019)). Le taux d'ensoleillement étant d'environ 10 h par jour, il y a également un risque que le produit moisisse pendant la nuit si celui-ci n'est pas suffisamment sec dans ce laps de temps.

I.2.3.3. Séchage convectif par air chaud

➤ Définition et principe du séchage convectif par air chaud

Le séchage convectif par air chaud s'appuie sur une source de chaleur artificielle. Ce procédé a conduit au terme de « déshydratation » (Vasseur, 2009) qui est défini par le dictionnaire Larousse comme étant la « méthode de conservation des denrées alimentaires consistant à ôter d'un produit tout ou partie de l'eau qu'il renferme ».

Dans ce procédé, l'air chauffé par des résistances électriques ou par gaz ou brûleur est mis en contact avec le produit humide pour faciliter les phénomènes de transferts de chaleur et de masse. Lors du séchage convectif par air chaud, l'évaporation de l'eau constitue un transfert de matière du produit vers l'air et il y a également un transfert de chaleur de l'air vers le produit. Les différents transferts ayant lieu lors de ce procédé sont expliqués aux paragraphes I.2.1.4. et I.2.1.5.. Lors d'un séchage par entraînement tel que le séchage convectif par air chaud, les échanges entre l'air et le produit sont régis par la pression de vapeur d'eau du produit. Le transfert de chaleur permet d'apporter l'énergie nécessaire au transfert de matière qui définit ce procédé (Bazinet et Castaigne, 2011). Tant que la température du produit, de par l'évaporation de l'eau, sera plus basse que l'air ambiant, les transferts du séchage progresseront. En effet, le potentiel pour le transfert de matière du produit vers l'extérieur et le transfert de chaleur de l'air vers le produit sont ainsi maintenus (Vasseur, 2009).

Afin d'obtenir des produits de bonne qualité à un coût raisonnable, le séchage doit être suffisamment court. Les quatre facteurs principaux qui influent sur la vitesse de séchage et le temps de séchage sont : les propriétés physiques des produits (taille, porosité et géométrie), l'agencement géométrique des produits par rapport au flux d'air (courant transversal, passage, charge de plateau...), les propriétés physiques de l'air (température, humidité et vitesse) et les caractéristiques de conception des sécheurs (courants croisés, co-courant, contre-courant, lit agité, pneumatique...). Le choix de la technologie du sécheur à mettre en place est donc primordial. La matière première, la qualité finale du produit et les conditions économiques sont autant de critères pour le choix de la technologie du sécheur (Jayaraman et Das Gupta, 2014).

Plus de 85 % des sécheurs industriels correspondent à des sécheurs convectifs à air chaud ou à gaz combustibles (Mujumdar et Devahastin, 2000). Un large choix de sécheurs à air chaud existe puisque les produits à sécher sont très variés. Les technologies des sécheurs à air chaud les plus utilisées dans l'industrie sont le tambour rotatif, le sécheur atomiseur (par pulvérisation) et le sécheur pneumatique ou flash. Ces procédés se différencient par leurs caractéristiques opératoires, à savoir en co- ou contre-courant, le temps de séjour du solide, la plage de vitesse du gaz et la capacité en terme de production (Rode, 2019). Il existe de nombreux autres sécheurs qui se distinguent notamment par leur mode de fonctionnement : en continu ou en statique dit discontinu. On appelle procédé continu, un procédé qui est alimenté sans interruption. En revanche, pour un sécheur discontinu, une masse spécifique du produit sec final est obtenue à la fin d'un cycle complet de séchage. En ce qui concerne les sécheurs continus à air chaud, on peut citer les sécheurs tunnels à chariots ou à claies ; à balancelles ; à tapis, les sécheurs à bandes, les sécheurs silo, les sécheurs à plateaux et les sécheurs à tambours. Concernant les procédés statiques, on distingue les étuves de séchage ou four de séchage, les sécheurs à palette ou à vis, les sécheurs à lit fluidisé. Certains de ces procédés ont été adaptés afin d'être également utilisés en continu (ADEME *et al.*, 2006 ; Arlabosse, 2008).

➤ Avantages du séchage convectif par air chaud

Le procédé de séchage convectif par air chaud est simple à mettre en œuvre. Les équipements sont simples et ont un coût raisonnable. La température de l'air lors du procédé est inférieure à 100 °C.

➤ Inconvénients du séchage convectif par air chaud

En revanche, le procédé de séchage convectif par air chaud aboutit facilement à une déformation significative du produit (rétrécissement, formation d'une croûte, apparition de fissures) si une

température trop importante est souvent utilisée. À cela s'ajoute une perte notable de la qualité nutritionnelle lorsque le temps de séchage est trop long (Louka, 1996).

I.2.3.4. Séchage par jets d'air impactants

➤ Définition et principe des jets d'air impactants

La demande croissante de procédés de plus en plus efficaces et rapides, conduit à innover en termes de procédés. Dans ce but, le procédé par jets impactants a été développé et permet ainsi de réduire les temps de traitement. Ce système innovant fonctionne avec des hautes vitesses de fluide (10 à 50 m s^{-1}) qui est directement impacté sur la surface d'un produit (Sarkar *et al.*, 2004). Les jets impactants sont ainsi utilisés lorsque des taux élevés de transferts de chaleur sont requis (Jambunathan *et al.*, 1992).

Les jets impactants sont utilisés dans différents domaines industriels (Lujan-Acosta *et al.*, 1997), et étaient initialement dédiés au séchage du textile et du papier, ainsi qu'au refroidissement de matériel électronique et pour le verre trempé (Cornaro *et al.*, 1999 ; Sarkar *et al.*, 2004). Ce n'est qu'en 1973 que cette technologie est appliquée dans l'industrie agroalimentaire, et plus particulièrement dans un four à des fins culinaires (Sarkar *et al.*, 2004). Concernant l'application industrielle du séchage par jets impactants, cette technologie est largement présente dans l'industrie de l'impression, de l'emballage et de la transformation, dans lesquelles des techniques d'impression sont utilisées pour déposer un film mince de revêtement sur un produit en mouvement (Mujumdar, 2014). Un exemple d'un sécheur industriel à jets d'air impactants est présenté sur la Figure I. 15.



Figure I. 15. Sécheur à jets d'air impactants (CIMS, Sablé-sur-Sarthe, France)

Les jets impactants sont formés par des buses qui peuvent être de différentes configurations. On distingue ainsi les buses circulaires et des fentes rectangulaires. Les buses peuvent également être alignés ou non. Le diamètre des buses peut aussi impacter le procédé employé. La géométrie des buses est donc importante dans le choix du procédé par jets impactants puisqu'elle affecte le profil de vitesse à la sortie de la buse. Ce profil de vitesse impacte ensuite la turbulence du jet, qui à son tour affecte le coefficient de transfert de chaleur (Jambunathan *et al.*, 1992). De plus, la géométrie des

buses et leur configuration représentent un coût dans la construction et le fonctionnement de la machine et sur la qualité du produit par l'uniformité des jets impactants. L'espacement entre la sortie des buses et la surface du produit est également à prendre en considération, tout comme la vitesse du fluide, afin de garantir une certaine qualité du produit (Mujumdar, 2014). En agro-alimentaire, la présence de protubérances et d'orifices peut également engendrer des problèmes de salissures et donc de contamination microbienne. Cette question est peu mentionnée dans la littérature.

Dans la présente étude, la technologie par jets impactants est utilisée dans un procédé de séchage avec de l'air chaud. Durant le séchage par jets d'air impactants, les transferts de matière et de chaleur sont améliorés puisqu'en frappant la surface du produit avec une grande vitesse, les jets d'air créent un « pseudo » lit fluidisé d'air chaud qui suspend le produit et amincie les couches limites thermiques (Mujumdar, 2014 ; Xiao et Mujumdar, 2014). La Figure I. 16 présente le fonctionnement de la technologie du séchage par jets d'air impactants avec un séchage du produit sur ses deux faces en simultanée.

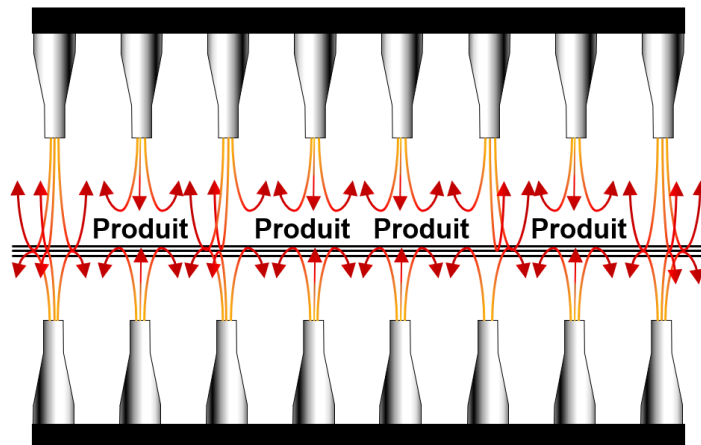


Figure I. 16. Fonctionnement des jets d'air impactants avec des arrivées d'air par les plateformes inférieure et supérieure

On distingue quatre zones de flux dans le champ d'écoulement d'un jet d'air lorsqu'il est impacté sur une surface plane (Jambunathan *et al.*, 1992). Elles sont représentées sur la Figure suivante :

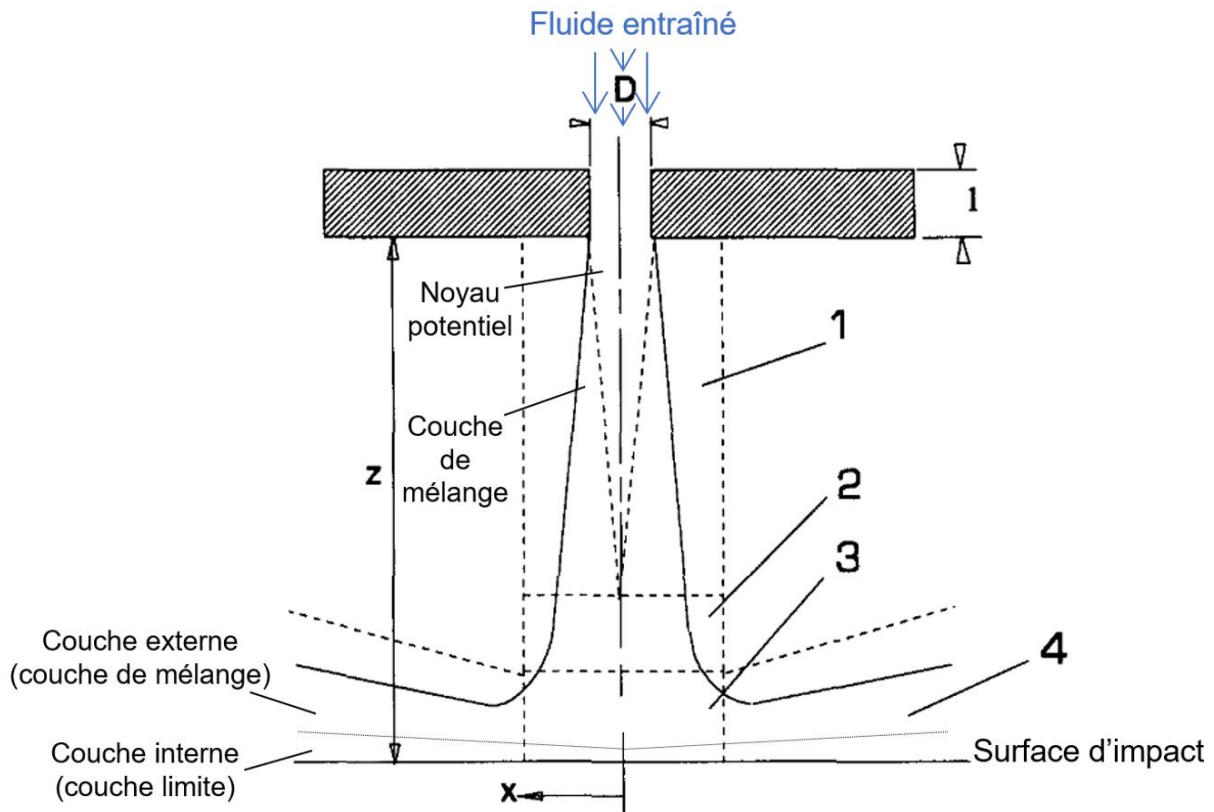


Figure I. 17. Zones des flux présents dans un jet d'air impactant (1 : région de mélange initial, 2 : jet établi, 3 : zone de déviation, 4 : jet de paroi, D : largeur de la fente, Z : distance buse/surface du produit, l : épaisseur de la buse, x : distance latérale à partir du point d'impact) (adapté de Grenson, 2016 ; Jambunathan *et al.*, 1992)

Dès sa sortie de la buse, le jet d'air entraîne l'air environnant (Gardon et Akfirat, 1965), réduisant ainsi sa vitesse. Cette première zone représente donc une zone de mélange entourant le noyau qui a une vitesse de l'air presque égale à la vitesse en sortie de buse. Le jet est en plein développement. La zone du noyau est souvent appelée noyau potentiel. La forme et la longueur de l'orifice, ainsi que la vitesse de l'air en sortie de buse sont déterminants dans la vitesse de dissipation de l'énergie et la longueur de la zone du noyau potentiel (Martin, 1977 ; Polat, 1993).

La deuxième zone dépend de la distance entre la buse et la surface du produit. En effet, plus cette distance est importante, et plus les vitesses axiales diminuent. Dans cette zone, le jet est développé.

La troisième zone est proche de la surface du produit. Elle est également connue comme étant la zone de déviation, dans laquelle la vitesse axiale diminue rapidement et la pression statique augmente.

Le jet de paroi correspondant à la quatrième zone présente une vitesse locale qui augmente rapidement jusqu'à un maximum près de la paroi. Ensuite, à des distances proches de la surface du produit, la vitesse diminue. Dans cette zone, les niveaux de transferts de chaleur y sont davantage élevés que lors de l'écoulement parallèle. Cela est dû à la turbulence provoquée par le cisaillement

entre le jet de paroi et l'air ambiant qui est transporté vers la couche limite au niveau de la surface de transfert de chaleur (Jambunathan *et al.*, 1992).

Hardisty et Can (1983) ont étudié l'influence de certains paramètres sur le coefficient de transfert de chaleur h ($h = f\left(\frac{X}{D}, \frac{Z}{D}\right)$). L'étude a été réalisée avec une fente de largeur D égale à 0,3 cm, pour un nombre de Reynolds de 10 000 et de l'air comme fluide. La Figure I. 18 représente l'allure des courbes obtenues et est typique d'une distribution pour un procédé par jet d'air impactant.

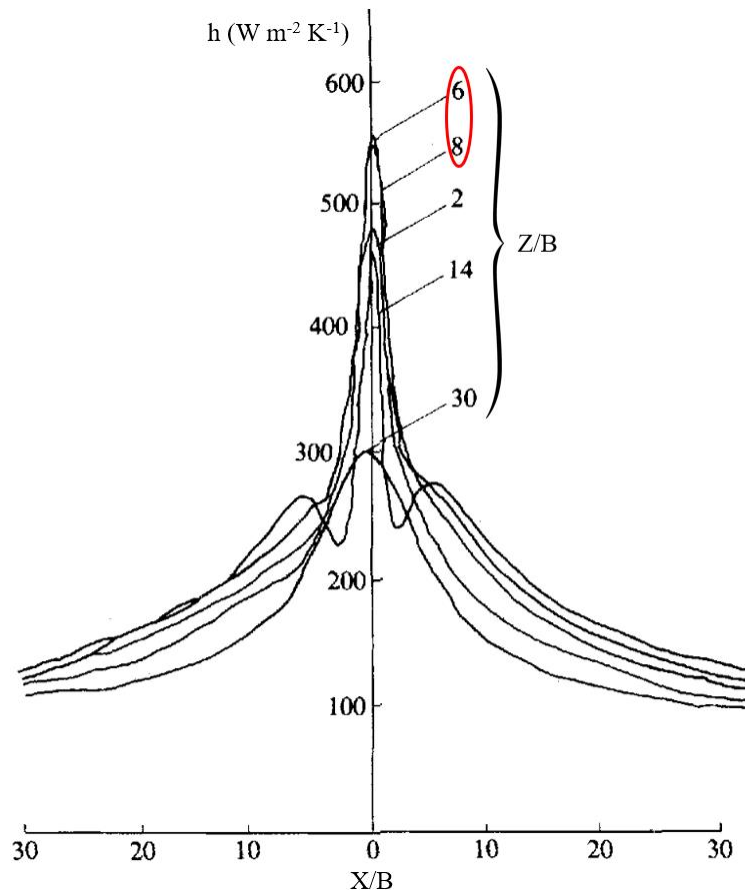


Figure I. 18. Profil de distribution du coefficient de chaleur h en fonction du rapport entre la distance entre la sortie de la buse et la surface du produit (Z/D) pour une buse à fente rectangulaire de largeur interne D de 0,3 cm et un Reynolds de 10 000 (adapté de Hardisty et Can, 1983)

Comme évoqué précédemment, la vitesse de l'air dans la zone du noyau potentiel présente dans la première zone, est particulièrement proche de la vitesse de l'air en sortie de buse. La vitesse de l'air y est donc encore relativement constante et comme la turbulence croît, cela engendre une augmentation des coefficients de transfert de chaleur au point de stagnation avec l'augmentation de la distance buse/surface du produit. Bien que la vitesse diminue à partir de $Z/D = 5$, le coefficient de transfert de chaleur tend toujours à augmenter (Gardon et Akfirat, 1965). D'après le profil du coefficient de transfert de chaleur présenté sur la Figure I. 17, au point d'impact ($X/D = 0$), le coefficient h atteint un maximum pour un rapport Z/D compris entre 6 et 8 (Hardisty et Can, 1983). De plus,

Gardon et Akfirat (1965) ont reporté que l'amplitude absolue des fluctuations de vitesse atteint un maximum proche de 8 pour ce rapport, correspondant aussi à la limite supérieure de l'espacement buse/surface du produit pour laquelle le transfert de chaleur est sensible à la turbulence induite par les buses. Il s'avère qu'avant même la diminution significative de la vitesse axiale, la turbulence le long de la ligne centrale du jet augmente sensiblement (Gardon et Akfirat, 1965).

La variation des coefficients de transfert de chaleur au point de stagnation en fonction de la distance buse/surface du produit résulte de deux effets : celui de la turbulence de la ligne centrale, qui augmente avec la longueur du jet, et celui du rapport entre la vitesse de l'air et la largeur du jet à l'impact, qui régit l'épaisseur de la couche limite au point de stagnation et diminue avec l'augmentation de la longueur du jet (Gardon et Akfirat, 1965).

➤ Avantages

Le procédé de séchage par jets d'air impactants présente des avantages par rapport à d'autres procédés traditionnels de séchage convectif par air chaud. Tout d'abord, les produits séchés sont de meilleure qualité grâce à la réduction du temps de séchage par rapport aux procédés de séchage par convection conventionnelle. En effet, les composés thermosensibles sont ainsi moins exposés à la chaleur et les risques de leurs dégradations sont réduits. Le temps de séchage est réduit par les jets d'air impactants et les transferts de chaleurs et de matières sont améliorés (Kurnia *et al.*, 2011 ; Mujumdar, 2014 ; Xiao et Mujumdar, 2014), ces deux facteurs permettent ainsi d'améliorer le rendement énergétique.

➤ Inconvénients

Les jets d'air impactants peuvent, tout comme différents procédés de séchage par air chaud, endommager les composés thermosensibles et ainsi impacter la qualité des produits. De plus, de par sa vitesse de séchage élevée, cette technologie peut être la cause d'un rétrécissement important pour certains produits. Cette déformation peut alors affecter la qualité texturale du produit et sa réhydratation (Xiao et Mujumdar, 2014). Ce procédé de séchage reste également coûteux en énergie. En revanche, ces inconvénients peuvent être tempérés avec des jets d'air impactants fonctionnant notamment en intermittence (Kurnia *et al.*, 2011).

I.2.3.5. Séchage par rayonnement infrarouge

➤ Définition et principe du séchage par rayonnement infrarouge

Le séchage par rayonnement infrarouge consiste à apporter l'énergie au produit à sécher par des ondes électromagnétiques générées par des dispositifs électroniques ou par élévation de la température d'un émetteur infrarouge. Au cours du procédé, la surface dite « éclairée » du produit va être chauffée par la pénétration des rayons infrarouges sur quelques millimètres. La chaleur ainsi émise pénètre l'intérieur du produit par conduction. L'augmentation de la température de la surface du produit provoque une deuxième source de radiations infrarouges : la surface du produit elle-même. L'échauffement du produit est donc limité (Skjoldebrand, 2001 ; Vasseur, 2010).

Lors du séchage par rayonnement infrarouge, deux situations sont à distinguer, à savoir, si le produit entre en ébullition ou pas. Lorsque la chaleur reçue par le produit ne peut plus être évacuée vers l'extérieur, c'est-à-dire lorsque le flux de rayonnement apporté est particulièrement élevé et que le refroidissement convectif par l'air externe est trop faible, le produit va équilibrer le flux de chaleur reçu par les rayons infrarouges en entrant en ébullition. Une croûte va alors se former sur la surface du produit directement en contact avec les rayons infrarouges. En effet, la surface externe du produit est la plus chaude et va sécher en premier. Dans le cas où le produit n'est pas en ébullition, la surface externe du produit peut également atteindre des températures élevées provoquant un risque de dégradation thermique. Néanmoins dans certaines applications, ces effets sont recherchés (coloration des biscuits, rôtisserie) (Vasseur, 2010). La Figure I. 19 est un exemple de sécheur à rayonnement infrarouge.



Figure I. 19. Sécheur à infrarouge en batch (Kreyenborg, Senden, Allemagne)

Le séchage par rayonnement infrarouge est largement utilisé dans l'industrie non-alimentaire, notamment dans les industries automobiles et électroniques. En ce qui concerne l'industrie agroalimentaire, ce procédé est par exemple utilisé pour sécher le thé, les légumes (Sakai et Hanzawa,

1994) ou les algues (Uribe *et al.*, 2019). Il est également efficace pour le séchage des produits en plaque (carton, viande) ou en film (tissu, papier) mais aussi pour les produits granulaires de faible épaisseur (1 à 2 cm) (Skjoldebrand, 2001).

I.2.3.6. Séchage par micro-ondes

➤ Définition et principe du séchage par micro-ondes

Le séchage par micro-onde s'effectue à des fréquences comprises entre 0,3 et 300 GHz, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre $1 \cdot 10^{-3}$ m et 1 m. Communément, la fréquence majoritairement utilisée est de 2,45 GHz. Elle correspond à la fréquence commune pour les fours à micro-ondes (Perino et Chemat, 2015).

Les micro-ondes pénètrent à l'intérieur du produit de quelques centimètres et véhiculent une quantité de chaleur au produit (Vasseur, 2010). Le séchage par ces ondes électromagnétiques est réparti en trois périodes distinctes. Tout d'abord, il y a une période de chauffage où le produit va commencer à se déshydrater légèrement. L'énergie transmise par les ondes est convertie en chaleur ce qui va provoquer une élévation de température du produit au cours du temps. Ensuite, la température du produit va se stabiliser durant la phase rapide de séchage. L'humidité présente dans le produit va pouvoir s'évaporer parce que la chaleur émise par les ondes électromagnétiques sera alors suffisante. La température de séchage atteinte sera aux alentours de 100 °C. Durant la dernière période de séchage, l'humidité sera présente dans des « points chauds ». La température à l'intérieur de ces points chauds peut être supérieure à la température d'ébullition de l'eau et peut continuer d'augmenter jusqu'à atteindre la carbonisation du produit. L'humidité est principalement évaporée du produit lors de la seconde période de séchage (Perino et Chemat, 2015).

Le séchage par micro-ondes n'est pas homogène puisque la profondeur de pénétration des ondes est liée à la taille du produit humide. En effet, cette pénétration est limitée par les couches humides à proximité de la surface. De plus, les micro-ondes ne sont pas réparties de façon équitable dans la chambre de séchage. De ce fait, le produit est généralement placé sur un plateau en mouvement (Figure I. 20) afin d'obtenir un apport thermique le plus uniforme possible. La ventilation est également importante dans ce type de procédé car il est nécessaire d'évacuer les vapeurs formées (Vasseur, 2010).



Figure I. 20. Sécheur micro-ondes pour poudres (MAX Industrial Microwave, Yantai, Chine)

➤ Avantages du séchage par micro-ondes

Le séchage par rayonnement micro-ondes permet de diminuer la consommation d'énergie tout en ayant des temps de séchage plus courts (deux fois plus rapide que le séchage classique à air chaud pour des pommes et jusqu'à une réduction d'un facteur 60 pour des pommes de terre (Perino et Chemat, 2015)). La qualité finale en termes de couleur, texture et arôme du produit est généralement améliorée par ce procédé (Perino et Chemat, 2015).

➤ Inconvénients du séchage par micro-ondes

Pour ce procédé, l'apport de chaleur s'effectue directement dans le produit humide, ce qui peut provoquer une température interne plus importante que celle en surface. Une ébullition à l'intérieur du produit peut se créer et entraîner une porosité et/ou un gonflement du produit qui risque de se fissurer à cause de la pression interne. Le séchage n'étant pas uniforme, les zones qui ont séchées en premiers peuvent continuer de s'échauffer, surtout si elles sont isolées du refroidissement par l'air froid externe. De plus, à l'intérieur des « points chauds internes », la température peut atteindre des valeurs supérieures à celle de la température d'ébullition de l'eau. En augmentant davantage, elle peut provoquer une surchauffe ou aller jusqu'à la carbonisation du produit final. Cette surélévation de température peut également conduire à un noircissement de la surface par réactions de Maillard et de mauvaises odeurs peuvent se dégager du produit fini. Par ailleurs, l'énergie utilisée pour le séchage micro-ondes est plus chère que l'énergie thermique. Le procédé est donc réservé pour les produits à forte valeur ajoutée et préférentiellement utilisé comme séchage d'appoint (Vasseur, 2010 ; Perino et Chemat, 2015).

Afin d'éviter les inconvénients liés au séchage par rayonnements micro-ondes, ce procédé peut être couplé à d'autres techniques de séchage. Utilisé en complément du séchage convectif par air chaud, à

la lyophilisation, au séchage sous-vide, ce procédé permet de sécher des produits épais plus rapidement. En effet, l'intérieur du produit humide sera séché en parallèle de sa surface extérieure. Ce couplage de procédés permet de gagner en productivité et également en uniformité. Par exemple, plusieurs études ont démontré que le couplage du séchage par micro-ondes et de la lyophilisation permet de diminuer le temps de séchage de 50 à 75 % par rapport à la lyophilisation seule (Vasseur, 2010; Perino et Chemat, 2015).

I.2.3.7. Lyophilisation

➤ Définition et principe de la lyophilisation

Le procédé de lyophilisation correspond à la déshydratation d'un produit effectuée à basse température et à faible pression. Le procédé de lyophilisation consiste à éliminer l'eau d'un produit par congélation suivie d'une sublimation de la glace formée et enfin d'une désorption. Le lyophilisat obtenu, qui correspond au produit sec, est un solide poreux et friable. Un lyophilisateur est présenté sur la Figure I. 21.



Figure I. 21. Photographie d'un lyophilisateur pilote (Cryotec, Saint-Gély-du-Fesc, France)

Un cycle de lyophilisation se déroule en trois étapes : la congélation, le séchage primaire (sublimation) et le séchage secondaire (désorption). Le diagramme d'état de l'eau pure avec les transformations physiques qui ont lieu pendant la lyophilisation est présenté à la Figure I. 22.

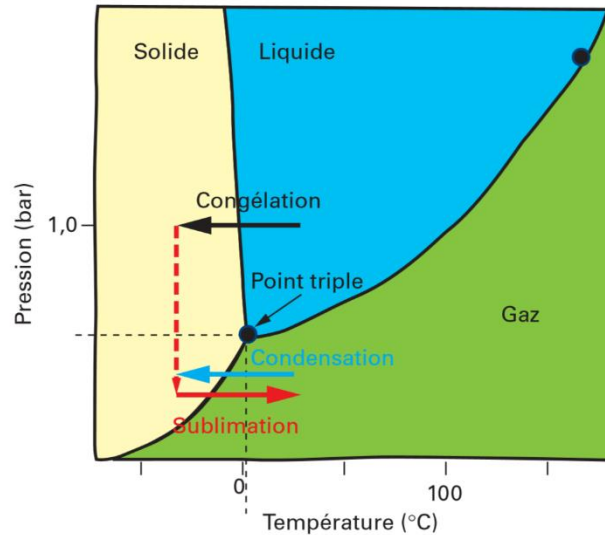


Figure I. 22. Diagramme d'état de l'eau pure avec les transformations d'états physiques ayant lieu durant la lyophilisation (Hedoux, 2013)

Lors de la première étape de la lyophilisation, qui est la congélation, l'eau est transformée en cristaux de glace par un abaissement de la température. La température de congélation est un des paramètres qui agit sur l'aspect final du produit, sa valeur est donc importante (Hedoux, 2013). L'intervalle de température du produit lors de la congélation est de -30 °C à -50 °C (ADEME *et al.*, 2006). Ce changement de phase exothermique s'effectue à pression atmosphérique. L'eau est séparée en deux fractions : l'eau « quasiment pure » et l'eau « non congelée ». Une partie de l'eau présente dans le produit ne va pas cristalliser pour différentes raisons : elle peut être liée à la matière sèche ou bien le milieu dans lequel elle se trouve est trop visqueux pour que cette fraction d'eau s'organise en cristal (Vasseur, 2010). Cette première opération est une étape importante pour la sublimation puisque c'est lors de la congélation de l'eau que les cristaux vont se former. La taille et la forme des cristaux déterminent la durée de la sublimation. En effet, plus les cristaux sont petits et plus il y aura une résistance importante à travers la couche sèche lorsque la vapeur d'eau va s'évaporer. Le temps de sublimation sera donc plus long (Hedoux, 2013). Cette étape peut être réalisée à l'extérieur du lyophilisateur.

Le séchage primaire (également appelé sublimation) est l'étape la plus onéreuse en termes de temps et d'énergie. Durant cette étape, une partie de l'eau congelée se sublime (passage de l'eau de l'état solide à l'état gazeux). La majeure partie de l'eau est ainsi éliminée du produit (Hedoux, 2013). Ce changement d'état est possible par un apport d'énergie (correspondant à l'enthalpie de sublimation de la glace) qui s'effectue à une pression inférieure au point triple dans la chambre de séchage. Cette énergie est apportée par conduction par la plaque chauffante et par rayonnement grâce aux parois et au plateau. La température au sein du produit va augmenter et déterminer la température du front de

sublimation (Verlhac, 2019). Ce dernier sépare la zone sèche du produit de sa zone encore congelée (Figure I. 23).

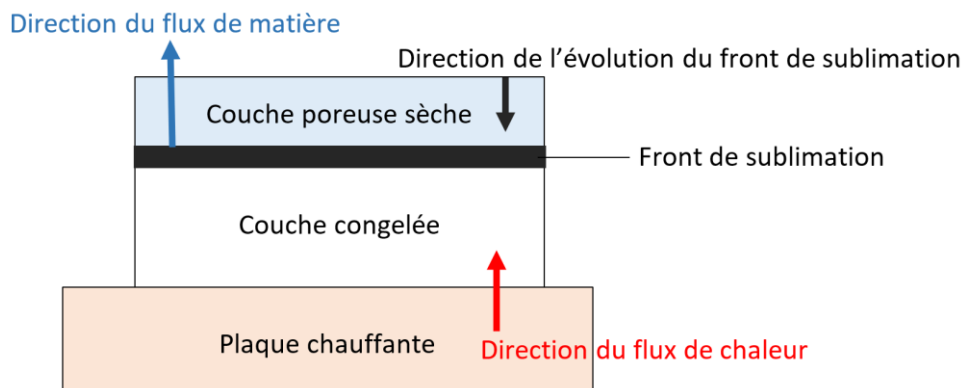


Figure I. 23. Représentation schématique de l'étape de sublimation (adaptée de Marin and René, 2000 et Verlhac, 2019)

Ce front de sublimation caractérise l'état stationnaire du changement d'état de la glace en vapeur d'eau. La vitesse de sublimation va déterminer la vitesse de progression du front de sublimation dans le produit. La vitesse de sublimation dépend de la température de la plaque chauffante et des caractéristiques du produit congelé. Lorsque toute la glace s'est évaporée, le séchage primaire est terminé. Le passage au séchage secondaire doit uniquement être effectué lorsque la sublimation est terminée. En effet, un changement de température avant l'entière évaporation de l'eau congelée peut provoquer un effondrement plastique du produit (Vasseur, 2010).

Le séchage secondaire (également appelé désorption), permet d'éliminer l'eau résiduelle et non congelée par désorption. Pour réaliser cette étape, la température du produit est progressivement augmentée. L'eau à éliminer sera de plus en plus liée (Vasseur, 2010), la vitesse d'échauffement du produit doit donc être cohérente avec la vitesse d'évaporation de l'eau résiduelle (Hedoux, 2013). Il est néanmoins important que la température du séchage secondaire reste inférieure à la température de transition vitreuse afin d'éviter l'effondrement plastique du produit. La thermosensibilité des composés du produit doit également être considérée (Vasseur, 2010). La température finale du produit, liée à la température de la plaque chauffante et, la durée de l'étape de désorption déterminent le degré d'humidité finale du lyophilisat (Hedoux, 2013).

➤ Avantages de la lyophilisation

Le séchage par le procédé de lyophilisation est caractérisé comme étant un séchage réalisé dans des conditions dites « douces ». La lyophilisation permet d'obtenir un produit final présentant une faible teneur en eau et de bonnes qualités microbienne, organoleptique et nutritionnelle. Le produit

conserve également son volume apparent, sa forme et son aspect (Vasseur, 2010). Par ailleurs, le produit dispose d'une réhydratation instantanée grâce à sa structure poreuse conservée (Marin and René, 2000).

➤ Inconvénients de la lyophilisation

Le procédé de lyophilisation présente un coût énergétique élevé. En effet, il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour chacune des étapes. Il faut d'une part congeler l'eau présente dans le produit et, d'autre part, apporter l'énergie nécessaire à la sublimation de la glace (réaction endothermique). La vapeur dégagée du produit est condensée sur un piège à froid qu'il faudra dégivrer. L'utilisation d'une pression réduite nécessite le fonctionnement d'une pompe à vide. Lorsque les conditions de lyophilisation d'un produit sont extrêmes, les coûts associés sont trop importants et les produits sont considérés comme impossibles à lyophiliser (Vasseur, 2010).

La durée du séchage par lyophilisation est également importante puisqu'il faut compter entre quatre et six jours pour réaliser les trois étapes pour sécher des macroalgues (Chan *et al.*, 1997 ; Lann *et al.*, 2008 ; Uribe *et al.*, 2019). De plus, le procédé présente l'inconvénient d'être discontinu.

Les frais d'investissement et d'exploitation sont également élevés à cause de la forte consommation d'énergie. Il faut également tenir compte de la main d'œuvre.

En raison des nombreux inconvénients liées à la lyophilisation, les applications industrielles sont dédiées aux produits à haute valeur ajoutée tels que certains fruits et les légumes, le café, les herbes et les aromates, le jus d'orange, les ingrédients pour les soupes déshydratées instantanées, les préparations culinaires et les produits pharmaceutiques (vaccins, sérum et médicaments).

I.2.3.8. Séchage sous-vide

➤ Définition et principe du séchage sous-vide

Le procédé de séchage sous-vide est un procédé basé sur le principe du séchage par ébullition (Charreau et Cavaillé, 1991). L'eau est donc éliminée par évaporation. La température et la pression lors du séchage sous-vide sont plus élevées que celles utilisées pour la lyophilisation. La pompe à vide permet de diminuer la pression dans la chambre de séchage et la plaque chauffante augmente la température (Verlhac, 2019). L'intérêt d'être en atmosphère sous-vide est de diminuer la température d'ébullition de l'eau (Charreau et Cavaillé, 1991). L'eau liquide présente dans le produit subit un changement d'état et passe sous forme gazeuse. L'évaporation s'effectue par la surface du produit en contact avec l'atmosphère de la chambre (surface libre). La température de l'étagère, la pression dans la chambre de séchage et la surface libre du produit définissent donc le débit d'évaporation. Comme

en lyophilisation, la vapeur d'eau formée se condense sur le piège à froid du procédé (Verlhac, 2019). Un exemple de sécheur sous-vide est présenté sur la Figure I. 24.

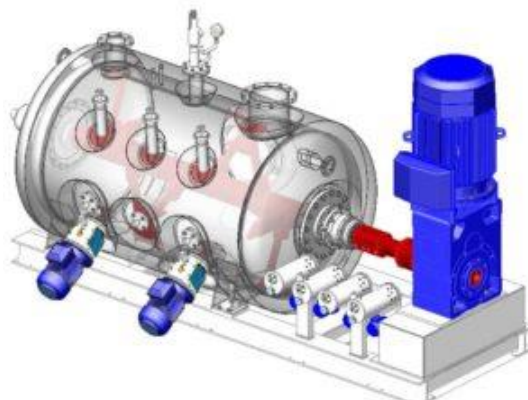


Figure I. 24. Schéma en 3D d'un sécheur sous-vide horizontal à palettes (Bachiller Barcelona, Barcelone, Espagne)

➤ Avantages du séchage sous-vide

Tout comme la lyophilisation, le séchage sous-vide est considéré comme un séchage réalisé dans des conditions dites « douces » (Verlhac, 2019). Grâce aux pressions réduites, le procédé du séchage sous-vide se fait à des températures modérées (inférieures à 100 °C). Ce type de séchage s'applique bien aux produits thermosensibles (Charreau et Cavaillé, 1991).

➤ Inconvénients du séchage sous-vide

Le temps de séchage du procédé est coûteux puisqu'il faut maintenir le vide durant tout le séchage qui est relativement long, surtout pour des produits de grandes tailles (Perino et Chemat, 2015). Par exemple, pour le séchage sous-vide de 500 g d'algue brune *Durvillaea antarctica*, Uribe (2019) a reporté que les algues avaient été séchées durant 8 heures sous 60 °C et 15 kPa.

I.3. Prétraitements non-thermiques au séchage

Le procédé de séchage est reconnu comme étant énergivore. De ce fait, l'application de prétraitements au séchage est largement utilisée afin de réduire les coûts énergétiques puisqu'ils permettent d'améliorer les transferts, et donc les cinétiques de séchage, ainsi que les temps de séchage. De plus, les procédés tels que les ultrasons, la haute pression, les champs électriques pulsés ou la déshydratation osmotique, appliqués avant le séchage thermique, permettent de limiter les impacts de ce dernier sur la couleur, la composition et les saveurs des produits. Ils améliorent également l'inactivation des enzymes et la qualité du produit final (Osae *et al.*, 2020).

I.3.1. Les technologies disponibles

On différencie les technologies non-thermiques regroupant les ultrasons, les électrotechnologies ou encore la déshydratation osmotique, des prétraitements dits thermiques comme le chauffage ohmique ou les micro-ondes. Dans cette étude, on va uniquement s'intéresser aux prétraitements non-thermiques.

- Les ultrasons

Les ultrasons sont des ondes mécanique et élastique aux fréquences de plus de 20 kHz et pouvant traverser des solides, gaz et liquides (Kadam *et al.*, 2015). Ces ondes se propagent par raréfactions et compressions causant des pressions négatives dans le liquide (Kadam *et al.*, 2013). Ils sont divisés en deux catégories dans les procédés alimentaires, à savoir les ultrasons à hautes intensités et celles à basses intensités. Les ultrasons à basse intensité regroupent les fréquences supérieures à 100 kHz et les intensités inférieures à 1 W cm^{-2} . Quant aux ultrasons à haute intensité, ils désignent les ultrasons aux intensités supérieures à 1 W cm^{-2} et aux fréquences comprises entre 20 kHz et 500 kHz (Rastogi, 2012 ; Shaheer *et al.*, 2014). L'application des ultrasons peut impacter les propriétés des produits, à savoir leur couleur, leur porosité, leur rigidité ou leur activité de l'eau (Osae *et al.*, 2020).

- L'électrotechnologie

L'électrotechnologie répertoriée comme étant utilisée en tant que prétraitement au séchage et à son optimisation correspond aux champs électriques pulsés. Les recherches de l'application de cette technologie sur les produits alimentaires se sont largement accrues depuis les années 1960 (Alamilla-Beltrán *et al.*, 2011) dans le but d'améliorer les extractions de molécules d'intérêts, d'optimiser le procédé de séchage ou de pasteuriser les produits de façon non-thermique. Les champs électriques pulsés permettent la formation de pores dans la membrane cellulaire de par l'application du potentiel transmembranaire critique (Arshad *et al.*, 2021). La formation temporaire ou permanente de pores est connue sous le nom d'électroporation. Cette technologie permet ainsi de préserver la qualité du produit, de minimiser la perte de nutriments et d'améliorer les rendements énergétiques par rapport aux procédés thermiques conventionnels (Arshad *et al.*, 2021 ; Manzoor *et al.*, 2019).

- La déshydratation osmotique

La déshydratation osmotique est définie comme étant l'échange d'eau et de solutés entre le produit et la solution osmotique de par la pression osmotique. Ce traitement est donc le couplage de la déshydratation et de l'imprégnation qui sont utilisés pour soutirer l'eau du produit en les immergeant dans une solution aqueuse hypertonique (ou hyperosmotique) (Phisut, 2012). L'eau est ainsi éliminée du produit. L'agent osmotique dépend majoritairement du produit. Par exemple, pour des fruits, le saccharose est généralement utilisé, alors que pour les légumes, le chlorure de sodium sera préféré

(Abdulmumeen *et al.*, 2012 ; Mayor *et al.*, 2014). Ce traitement est notamment utilisé avant le procédé de séchage afin de préserver les propriétés fonctionnelles, nutritives et sensorielles du produit (Assis *et al.*, 2016).

- La détente instantanée contrôlée

Cette technologie est basée sur les principes de la thermodynamique de l'instantanéité et a ciblé plusieurs applications industrielles telles que l'auto-vaporisation, la cuisson à la vapeur, l'extraction, le séchage et la débactérisation. L'approche intègre des phénomènes d'instantanéité pour intensifier les processus élémentaires de transfert. Cette technologie est capable de coupler, presque systématiquement, l'amélioration des qualités des produits obtenus et la modération du coût énergétique. La DIC est un traitement de type HTST (High Temperature Short Time) qui consiste à faire subir à un produit partiellement humide (humidité avoisinant les 30%) une pression de vapeur saturée (100 et 700 kPa soit 1 à 7 bar) à haute température (entre 100 °C et 180 °C), durant une courte durée (inférieure à la minute), suivie d'une chute brutale de pression vers le vide (3 à 5 kPa en 20 à 200 ms) à très grande vitesse ($\Delta P/\Delta t > 5 \cdot 10^5 \text{ Pa s}^{-1}$). La détente ainsi opérée peut être considérée comme une transformation thermomécanique de type instantanée (Nguyen, 2015). Cette technologie permet de préserver la couleur et améliore les capacités anti-oxydantes du produit (Allaf *et al.*, 2012).

1.3.2. Impacts des prétraitements sur les cinétiques de séchage

L'objectif d'appliquer des prétraitements au procédé de séchage est d'optimiser les cinétiques de séchage et d'améliorer les temps de séchage ou d'améliorer la qualité du produit séché. En ce qui concerne l'application de prétraitements non-thermiques en vue d'améliorer les cinétiques de séchage, peu de recherches ont été effectuées sur des macroalgues. En terme de procédés de séchage étudiés, on recense le séchage par convection naturelle à 50 °C (Lee *et al.*, 2014 ; Yamada *et al.*, 2020), le séchage convectif par air chaud (Kadam *et al.*, 2015 ; Rodriguez *et al.*, 2003) ou encore le séchage en lit fluidisé (Zhu *et al.*, 2021). Le Tableau V synthétise les recherches effectuées sur le couplage des prétraitements cités précédemment avec des procédés de séchage de macroalgues.

Tableau V. Bibliographie couplant des prétraitements et des procédés de séchage de macroalgues

Espèce algale	Prétraitements	Séchage	Résultats	Référence
Déshydratation osmotique				
<i>Porphyra columbina</i>	Mélange de saccharose et chlorure de sodium	Séchage convectif par air chaud à 30 °C et 10 m s ⁻¹	Temps de séchage non amélioré Réhydratation amoindrie avec le prétraitement Couleur fortement impactée Qualité non améliorée	Rodriguez <i>et al.</i> , 2003
<i>Kappaphycus alvarezii</i>	Solution avec du saccharose	Séchage par convection naturelle à 50 °C	A* et b* non influencé par traitement La perte d'eau augmente avec la température de la solution	Lee <i>et al.</i> , 2014
Ultrasons				
<i>Ascophyllum nodosum</i>	20 kHz et trois intensités : 7,0 ; 35,61 ; 75,78 W cm ⁻² durant 10 min	Séchage convectif par air chaud à 50 °C et 0,3 m s ⁻¹	Réduction de la consommation énergétique du séchage Réduction de 12,62 % du temps de séchage (pour intensité la plus élevée) Couleur des algues maintenue	Kadam <i>et al.</i> , 2015
<i>Ascophyllum nodosum</i>	20 kHz pendant 10 min	Séchage en lit fluidisé à 50 °C et 6,7 m s ⁻¹	Augmentation de la vitesse de séchage avec le prétraitement Pas de gain d'énergie Rendement 5 % inférieur avec prétraitement Diminution du rendement d'extraction brut (TPC) avec prétraitement	Zhu <i>et al.</i> , 2021
Champs électriques pulsés				
<i>Undaria pinnatifida</i>	0,5 kV et 0,5 kV cm ⁻¹ avec durée d'une pulse à 1 µs pour une fréquence de 30 Hz	Séchage par convection naturelle à 50 °C	Augmentation de la vitesse de séchage	Yamada <i>et al.</i> , 2020
<i>Ulva</i>	250 V et 500 V pour 50 pulsations d'une durée de 50 µs à une fréquence de 3 Hz	Séchage à 105 °C durant 12,5 min	Réduction du temps de séchage	Prabhu <i>et al.</i> , 2020

Il s'avère que la déshydratation osmotique en tant que prétraitement au séchage ne permet pas systématiquement d'améliorer les temps de séchage (Rodriguez *et al.*, 2003). En revanche, l'augmentation de la température de la solution a un effet positif sur la perte d'eau du produit (J.-S. Lee *et al.*, 2014). Les prétraitements par champs électriques pulsés et par ultrasons présentent les plus grands bénéfices sur les cinétiques de séchage. En effet, pour le séchage de *Ascophyllum nodosum* avec un prétraitement par ultrasons, la vitesse de séchage a été largement améliorée, tout comme le temps de séchage (Kadam *et al.*, 2015 ; Zhu *et al.*, 2021). En revanche, ces diminutions ne permettent pas toujours de réduire significativement les consommations énergétiques du procédé de séchage (Zhu *et al.*, 2021). La différence majeure entre les deux études de Kadam *et al.* (2015) et Zhu *et al.* (2021) s'effectue sur les procédés de séchage appliqués, ce qui pourrait expliquer la différence observée sur l'impact de la consommation énergétique. En ce qui concerne le prétraitement par champs électriques pulsés, le séchage par convection naturelle s'est vu optimisé puisque ce prétraitement permet d'augmenter la vitesse de séchage et de réduire le temps de séchage des algues (Prabhu *et al.*, 2020 ; Yamada *et al.*, 2020).

L'utilisation de prétraitements n'améliore donc pas obligatoirement les procédés de séchage en termes de cinétiques de séchage et de consommation énergétique. En revanche, dans les études bibliographiques, les ultrasons et les champs électriques pulsés correspondent aux deux traitements présentant les meilleurs résultats d'optimisation des cinétiques de séchage.

I.3.3. Effets des prétraitements sur la qualité des algues séchées

L'application de prétraitements au procédé de séchage permet également d'améliorer les propriétés fonctionnelles ou encore la couleur du produit séché. En revanche, ils peuvent également impacter négativement le produit final. C'est par exemple le cas pour le prétraitement par déshydratation osmotique. La couleur des algues séchées est particulièrement impactée par ce prétraitement (Lee *et al.*, 2014 ; Rodriguez *et al.*, 2003). De plus, Rodriguez *et al.* (2003) ont démontré que la déshydratation osmotique précédant le procédé de séchage n'améliorait pas la qualité finale des algues et amoindrait même la réhydratation du produit séché. Les ultrasons, malgré leur effet positif sur les cinétiques de séchage, ont réduit les rendements d'extraction brut de composés phénoliques par rapport à des algues non prétraitées (Zhu *et al.*, 2021). En revanche, la couleur des algues n'a pas été altérée par ce prétraitement (Kadam *et al.*, 2015). Les champs électriques pulsés sont largement utilisés en tant que procédé d'extraction de molécules d'intérêts. L'étude de l'impact de ce prétraitement sur les cinétiques de séchage n'a en revanche pas été couplée avec l'étude de la qualité du produit fini. La partie suivante sera consacrée à la bibliographie de l'application de champs électriques pulsés sur les macroalgues et sur l'amélioration de l'extraction des composés d'intérêts.

I.4. Les champs électriques pulsés

I.4.1. Principe de fonctionnement des champs électriques pulsés

Le traitement par champs électriques pulsés (CEP) est souvent utilisé en tant que prétraitement pour l'optimisation de procédés tels que le pressage, le séchage et la congélation (Vorobiev et Lebovka, 2008). Son application principale est la préservation de produits alimentaires puisque les CEP sont basés sur l'éradication de microorganismes pathogènes et le contrôle de l'altération des produits biologiques (Barbosa-Cánovas et Sepulveda, 2004). Ce traitement peut également être utilisé afin d'insérer ou d'extraire des molécules dans les cellules. Son application est telle que les CEP sont aujourd'hui également utilisés dans le domaine médical, le biochimie ou encore dans la biologie moléculaire (Miklavcic, 2017). L'application d'électrotechnologies sur le lait a été étudiée dès la fin du 19^{ème} siècle dans le but de le pasteuriser et, dans les années 1949, Flaumenbaum a utilisé les premiers champs électriques afin d'améliorer les extractions de jus de fruits. En revanche, il faudra attendre 1974 pour que des champs électriques sous forme d'impulsions soient utilisés pour la première fois par Zimmermann *et al.* (1974). Cette application athermique permet de contrôler l'augmentation de la perméabilité de la membrane, qui est notamment décrit par les termes de rupture électrique réversible, électroperméabilisation ou électroporation (Zimmermann *et al.*, 1974).

Le produit à traiter est placé entre deux électrodes, puis il est soumis à une tension sous forme d'impulsions électriques de courte durée (de quelques microsecondes à quelques millisecondes) avec une amplitude de pulsation allant de 100–300 V cm⁻¹ à 20–80 kV cm⁻¹ (Vorobiev et Lebovka, 2019). À la suite du traitement, la membrane du produit est rendue perméable temporairement ou de façon permanente (Weaver et Chizmadzhev, 1996) par l'augmentation du potentiel transmembranaire de la membrane cellulaire (U_m) (Barsotti et Cheftel, 1999). La perméabilité électrique de la membrane, également nommée électroporation, peut être irréversible ou réversible en fonction du traitement appliqué comme décrit sur la Figure I. 25. Le produit est ensuite retiré de la chambre de traitement ou bien il peut être à nouveau soumis à un traitement jusqu'à ce que ce dernier soit complet (Barbosa-Cánovas et Sepulveda, 2004).

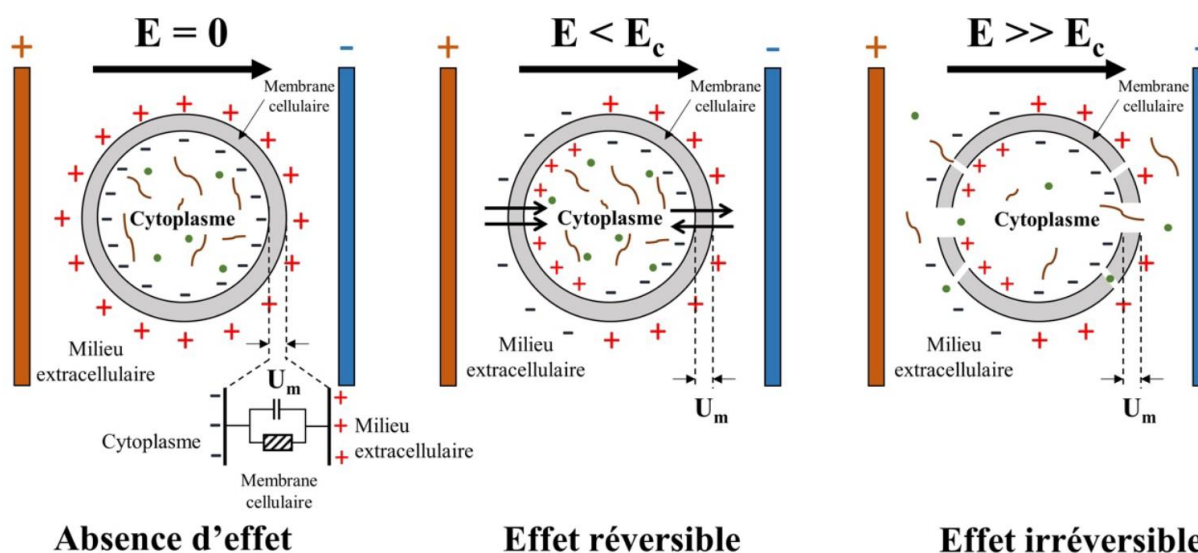


Figure I. 25. Impact du traitement par champs électriques pulsés sur la membrane cellulaire où E est l'intensité du champ électrique, E_c est l'intensité critique du champ électrique et U_m est le potentiel transmembranaire (Liu, 2019)

Le traitement par champs électriques pulsés est basé sur la théorie de l'électrocompression de la membrane cellulaire. Elle repose sur le fait que lorsqu'une cellule est placée dans un milieu avec une constante diélectrique élevée, alors des charges de signes opposés apparaissent de part et d'autre de la membrane. Une accumulation des charges sur les surfaces membranaires s'effectue avec l'application d'un champ électrique. Le potentiel transmembranaire de la membrane cellulaire (U_m) augmente alors. L'attraction entre les charges de signes opposés situées de chaque côté de la membrane va comprimer cette dernière et donc l'amincir. Des forces élastiques vont s'opposer aux forces électro-compressives. Cependant lorsque qu'une intensité critique est atteinte, les forces compressives, trop importantes, vont induire une perforation de la membrane cellulaire pour un endroit donné formant des pores (Barbosa-Cánovas *et al.*, 1999) ou élargissant ceux déjà existants. Lorsque l'augmentation est telle et qu'une valeur critique est atteinte, alors la perméabilisation est intensifiée conduisant à un effet irréversible comme la lyse cellulaire (Figure I. 25).

Le potentiel transmembranaire U_m représente la différence de potentiel électrique entre le milieu intracellulaire (négatif) et le milieu extracellulaire (positif). Il est calculé selon l'équation suivante :

$$U_m = k \times d_c \times E \times \cos\theta \quad (18)$$

D'après l'équation (1), le potentiel transmembranaire U_m (V) est une fonction directe du facteur de la forme de la cellule k , du diamètre de la cellule d_c (cm), de l'intensité du champ électrique appliqué E ($V\ cm^{-1}$) et de l'angle entre la direction du champ et celle du potentiel mesuré θ (rad).

La quantification de l'effet induit par les champs électriques pulsés est mesurée par l'indice de désintégration Z . Il a été établi par Rogov et Gorbatov (1974) afin de déterminer l'influence du traitement

par champs électriques pulsés sur les produits alimentaires. Son calcul repose sur la valeur de la désintégration totale du produit obtenue par l'application de trois cycles de congélation/décongélation du produit. L'équation de l'indice de désintégration Z (-) est la suivante :

$$Z = \frac{(\sigma - \sigma_i)}{(\sigma_d - \sigma_i)} \quad (19)$$

avec σ (mS cm^{-1}) correspondant à la conductivité du produit à l'instant t , σ_i (mS cm^{-1}) correspondant à la conductivité initiale du produit et σ_d (mS cm^{-1}) représentant la conductivité obtenue lors de la désintégration totale du produit.

I.4.2. Grandeurs caractéristiques influençant l'efficacité des CEP

Le traitement par champs électriques pulsés est dépendant de certaines grandeurs qui influencent son efficacité en terme d'électroporation. Ces grandeurs regroupent notamment l'intensité et la durée du traitement, la forme des impulsions et le temps de repos.

1. L'intensité des champs électriques

L'intensité des champs électriques a été relevée comme étant le facteur le plus important dans le traitement, notamment pour l'inactivation de microorganismes (Barbosa-Cánovas et Sepulveda, 2004). L'intensité du champ électrique E (V cm^{-1}) correspond à la tension appliquée U (Volts) sur la distance d entre les deux électrodes (cm) :

$$E = \frac{U}{d} \quad (20)$$

2. Le temps de traitement

Afin de limiter l'augmentation du produit traité et d'éviter des réactions d'électrolytes, les champs électriques sont envoyés dans le produit sous forme d'impulsions de courte durée. Le temps effectif du traitement est calculé en multipliant le nombre de pulsation appliqué par le temps d'un pulse (largeur). On peut également définir un traitement présentant plusieurs trains, dont la durée du traitement est dépendante comme décrit par l'équation (21).

$$t_{CEP} = N \times n_i \times \tau = N \times f \times t_{train} = f \times t_{tot} \times \tau \quad (21)$$

avec t_{CEP} (ms ou μs) correspond au temps effectif du traitement CEP, N (-) est le nombre de trains envoyés, n_i (-) est le nombre d'impulsions par train, τ (μs) correspond à la durée d'une unique impulsion, f (Hz) est la fréquence de répétition, t_{train} (s) est le temps réel de traitement par train et t_{tot} (s) est le temps réel total de traitement.

3. La forme des impulsions

Les impulsions diffèrent selon l'installation électrique utilisée et peuvent être monopolaires ou bipolaires (Loeffler, 2006). Les générateurs de champs électriques pulsés sont majoritairement composés d'un générateur électrique de haute tension, d'un sous-système pour la génération des impulsions et d'une chambre de traitement. Les installations délivrant des impulsions rectangulaires permettent de délivrer une plus grande densité d'énergie que les impulsions exponentielles mais leurs coûts sont plus élevés (Zhang *et al.*, 1995). Cette forme permet également de préserver la qualité du produit en réduisant l'élévation de température du produit traité. La Figure I. 26 décrit certaines formes possibles des champs électriques pulsés.

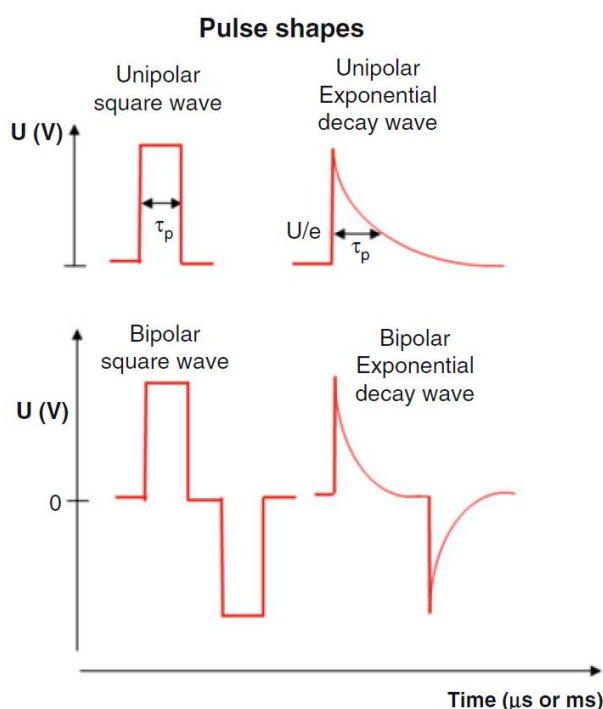


Figure I. 26. Formes typiques des impulsions appliquées pour le traitement par champs électriques pulsés. Figure extraite de Pataro *et al.* (2017) avec autorisation de reproduction, Copyright (2022)

4. L'énergie injectée

L'énergie injectée lors des champs électriques pulsés correspond à la somme des énergies appliquées pour chaque train et elle est reliée à la masse du produit traité :

$$E_{CEP} = \sum_0^n \frac{U \times I \times t_{CEP}}{m} \quad (22)$$

Avec E_{CEP} (kWh kg^{-1}) correspondant à l'énergie injectée, U (V) est la tension appliquée, m (kg) est la masse du produit traité, I (A) correspond à l'intensité du courant et t_{CEP} (s) représente le temps de traitement CEP appliqué.

5. Le temps de repos

Le temps de repos est important lors du traitement par CEP puisqu'il permet d'éviter une hausse trop importante de la température du produit induite par le traitement. L'indice de désintégration Z est ainsi régulé puisque la conductivité est dépendante de la température comme déterminée sur la Figure I. 26.

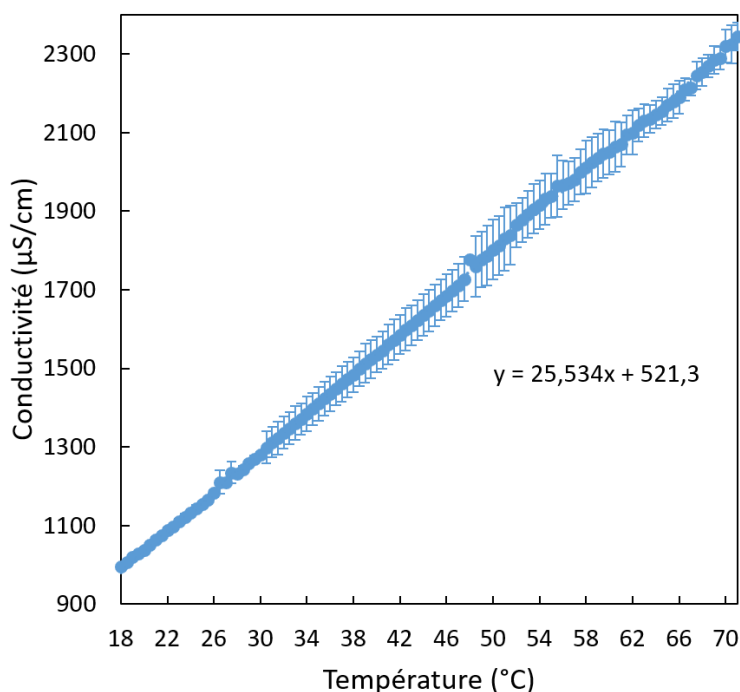


Figure I. 27. Évolution de la conductivité en fonction de l'élévation de la température entre 18 et 70 °C (l'équation explicite la relation entre la conductivité et l'intervalle de température défini)

L'échauffement du produit lors du traitement par CEP est dû au chauffage ohmique produit lors du passage du courant électrique dans l'échantillon qui provoque l'agitation moléculaire des molécules. L'élévation de la température peut être calculée selon l'équation (23) :

$$\Delta T = \frac{\sigma \times E^2 \times t}{\rho \times C} \quad (23)$$

avec ΔT (K) représentant l'augmentation de température du produit, ρ (kg m^{-3}) est la masse volumique, C ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) correspond à la chaleur spécifique, σ (S m^{-1}) est la conductivité électrique et E (V cm^{-1}) est l'intensité du champ électrique appliqué.

I.4.3. Application des CEP sur les macroalgues

Les champs électriques pulsés ont été largement utilisés en tant que prétraitement au séchage de produits biologiques (Adedeji *et al.*, 2008 ; Ade-Omowaye *et al.*, 2002 ; Amami *et al.*, 2008 ; Arevalo *et al.*, 2004 ; Gachovska *et al.*, 2008 ; Lebovka *et al.*, 2007 ; Ostermeier *et al.*, 2018 ; Prabhu *et al.*, 2020 ; Shynkaryk *et al.*, 2008 ; Wiktor *et al.*, 2013, 2016 ; Won *et al.*, 2015). En ce qui concerne les macroalgues, la technologie est majoritairement employée pour améliorer les extractions de composés d'intérêts

(Castejón *et al.*, 2021 ; Levkov *et al.*, 2020 ; Polikovsky *et al.*, 2016, 2019 ; Postma *et al.*, 2018 ; Prabhu *et al.*, 2019 ; Robin *et al.*, 2018) mais l'étude de ce procédé comme prétraitement à la déshydratation a également été appliquée sur une algue verte (Prabhu *et al.*, 2020). Ce traitement présente l'avantage d'être moins énergivore que les procédés thermiques d'extraction conventionnels et de déshydratation (Golberg *et al.*, 2016), c'est pourquoi son utilisation tend à croître.

1.4.3.1. Amélioration des extractions de composés d'intérêts

Les macroalgues sont pourvues de nombreux composés d'intérêts tels que des protéines, des polysaccharides, des sucres ou encore des composés phénoliques. Leur extraction est un enjeu majeur dans la valorisation industrielle des algues. Un des avantages de la technologie par champs électriques pulsés est sa capacité à être appliquée pour de nombreux procédés et donc pour de nombreuses utilisations pour produire un large panel de produits.

Polikovsky (2016) a appliqué un traitement CEP avec une intensité électrique moyenne égale à $2,964 \pm 0,007 \text{ kV cm}^{-1}$ et une durée d'impulsion $5,70 \pm 0,30 \mu\text{s}$, permettant ainsi une meilleure extraction des protéines par rapport à un pressage mécanique ou un choc osmotique. La concentration en protéines est ainsi améliorée de 59,75 % par rapport à l'échantillon témoin (Polikovsky *et al.*, 2016). Des résultats comparables ont été obtenus lors de l'étude de l'extraction des protéines et des sels d'*Ulva ohnoi* par Prabhu *et al.* (2019). Lors de cette dernière étude, la concentration en protéines était 197,26 % supérieure à la concentration témoin pour un traitement effectué à une intensité électrique de 1 kV cm^{-1} , une fréquence de 3 Hz, 200 pulsations d'une durée de 50 μs . L'étude de l'intensité électrique, de la durée des pulsations et de leur nombre a été étudiée sur *Ulva* sp. Il a été montré que l'extraction des protéines était améliorée avec l'augmentation du nombre de pulsations pour deux tensions données (12 et 26 kV). Cependant un seuil de 50 pulsations a été déterminé pour une tension de 26 kV à partir duquel l'extraction diminue. Les conditions opératoires présentant les meilleurs résultats d'extraction sont 50 pulsations d'une durée de 2,3 μs chacune à 26 kV ($7,26 \text{ kV cm}^{-1}$) (Polikovsky *et al.*, 2019). Ces résultats rejoignent l'étude de Postma *et al.* (2018) qui a déterminé les meilleures conditions opératoires d'extraction de protéines et de carbohydrates et qui sont $7,5 \text{ kV cm}^{-1}$ avec 2 pulsations d'une durée de 0,05 ms. En revanche, cette étude conclut sur le fait que la durée des impulsions à 3 et 5 kV cm^{-1} n'a pas d'influence sur l'extraction des protéines. Les champs électriques pulsés permettent également d'obtenir deux produits enrichis en protéines : des algues traitées et séchées, ainsi que le résidu obtenu lors d'un pressage mécanique effectué après les CEP (Robin *et al.*, 2018). La réduction des cendres par leur extraction suite à un traitement par champs électriques pulsés et une presse hydraulique a également été déterminée par Robin *et al.* (2018) et permet entre autres, d'améliorer les procédés de valorisation des algues. En effet, les cendres représentent une difficulté importante pour de nombreux

procédés puisqu'elles abîment les installations, réduisent la qualité du produit fini et les rendements en inhibant certaines réactions (Robin *et al.* 2018).

L'application des champs électriques pulsés sur les macroalgues, bien que récente, a montré son intérêt dans l'amélioration des rendements d'extraction. Le Tableau VI présente les conditions opératoires des CEP et les composés extraits des macroalgues des différentes études recensées. Il en ressort que la majorité des études ont été réalisées sur des algues vertes du genre *Ulva*. Uniquement Castejón *et al.* (2021) ont appliqué des CEP sur une espèce d'algue rouge (*Palmaria palmata*) et une algue brune (*Alaria esculenta*) en plus de *Ulva lactuca*. Le travail de cette équipe a permis d'améliorer l'extraction de composés antioxydants avec l'application de CEP par rapport à une extraction à l'eau chaude classique.

Tableau VI. Récapitulatif des paramètres CEP appliqués sur des macroalgues en vue d'extraire des composés d'intérêts

Espèce algale	Composés extraits	Conditions opératoires	Référence
<i>Ulva</i>	Protéines	$I = 2,964 \pm 0,007 \text{ kV cm}^{-1}$ $\tau = 5,70 \pm 0,30 \mu\text{s}$ $f = 0,5 \text{ Hz}$ 75 pulsations délivrées	(Polikovsky <i>et al.</i> , 2016)
<i>Ulva ohnoi</i>	Protéines, amidon et sels	$I = 1 \text{ kV cm}^{-1}$ $\tau = 50 \mu\text{s}$ $f = 3 \text{ Hz}$ 200 pulsations délivrées	Prabhu <i>et al.</i> (2019)
<i>Ulva</i> sp.	Protéines	$I = 1,56 - 7,26 \text{ kV cm}^{-1}$ $\tau = 2,2 - 7,2 \mu\text{s}$ $f = 0,5 \text{ Hz}$ 0 - 75 pulsations délivrées	(Polikovsky <i>et al.</i> , 2019)
<i>Ulva lactuca</i>	Protéines et carbohydrates	$I = 3,0 - 5,0 - 7,5 \text{ kV cm}^{-1}$ $\tau = 0,05 - 0,5 - 5 \text{ ms}$ 2 pulsations délivrées	(Postma <i>et al.</i> , 2018)
<i>Ulva</i> sp.	Protéines	$I = 2 - 6 \text{ kV cm}^{-1}$ $\tau = 4 \text{ et } 6 \mu\text{s}$ $f = 0,5 \text{ Hz}$ 0, 10, 20, 30, 40, 50 pulsations délivrées	(Robin <i>et al.</i> , 2018)
<i>Ulva rigida</i>	Cendres	$I = 2 - 6 \text{ kV cm}^{-1}$ $\tau = 4 \text{ et } 6 \mu\text{s}$ $f = 0,5 \text{ Hz}$ 0, 10, 20, 30, 40, 50 pulsations délivrées	(Robin <i>et al.</i> , 2018)
<i>Ulva lactuca</i> , <i>Alaria esculenta</i> , <i>Palmaria palmata</i>	Polyphénols, flavonoïde et carbohydrate	$I = 8 \text{ kV cm}^{-1}$ $\tau = 0,96 \mu\text{s}$ $f = 1,2 \text{ Hz}$ 10 min	(Castejón <i>et al.</i> , 2021)

I.4.3.2. Intensification de la déshydratation de la matière algale

Le traitement par champs électriques pulsés en tant que prétraitement à la déshydratation n'a été que peu étudié en détails sur la matière algale. Prabhu *et al.* (2020) a appliqué différentes tensions électriques (250 et 500 V) avec une durée d'impulsion de 50 μ s au nombre de 50 à une fréquence de 3 Hz sur la matière fraîche *Ulva*, puis a ensuite déshydraté les algues par pressage mécanique et par séchage conventionnel. Il s'avère que le prétraitement par CEP permet de réduire les cinétiques de séchage mais la diffusivité de l'eau est également réduite de l'ordre de 18 %. Une étude expérimentale plus approfondie de l'application des champs électriques pulsés en tant que prétraitement au séchage de macroalgues serait donc intéressante.

I.5. Le bioraffinage

I.5.1. Généralités

La demande croissante en pétrole, qui engendre une augmentation des émissions en dioxyde de carbone, ainsi que sa nature limitée, influencent l'intérêt à trouver des alternatives durables à cette énergie fossile. Au vu de la croissance démographique, des enjeux économiques, environnementaux et climatiques, les alternatives doivent savoir répondre aux demandes grandissantes en terme d'énergie, mais également en terme de produit (Demirbas, 2010 ; Filote *et al.*, 2021 ; Kamm *et al.*, 2006 ; Laurent *et al.*, 2011). C'est dans cette optique que l'utilisation de matières premières renouvelables, telle que la biomasse, s'est accrue dans le développement de nouvelles technologies. L'utilisation et la valorisation de l'ensemble de la biomasse entrante a ainsi donné lieu à la création du bioraffinage (ou raffinerie végétale) (Briens *et al.*, 2008).

Le bioraffinage est défini comme étant l'intégration des différents procédés de conversion durable de la biomasse en énergie et en produits à hautes valeurs ajoutés et biobasés commercialisables. Il permet notamment la réduction des impacts sur l'environnement et le développement d'une économie industrielle durable puisque les déchets des procédés employés sont largement réduits et que les technologies de transformation employées sont durables (Balina *et al.*, 2017 ; Laurent *et al.*, 2011). Le bioraffinage reproduit le concept du raffinage du pétrole (Figure I. 28), c'est-à-dire qu'il permet de fractionner la biomasse en ses différents composants et permet ainsi de la convertir en biocarburants, en produits alimentaires ou pour la chimie, tout en réduisant les émissions de dioxyde de carbone et les déchets (Kamm *et al.*, 2006 ; Laurent *et al.*, 2011).

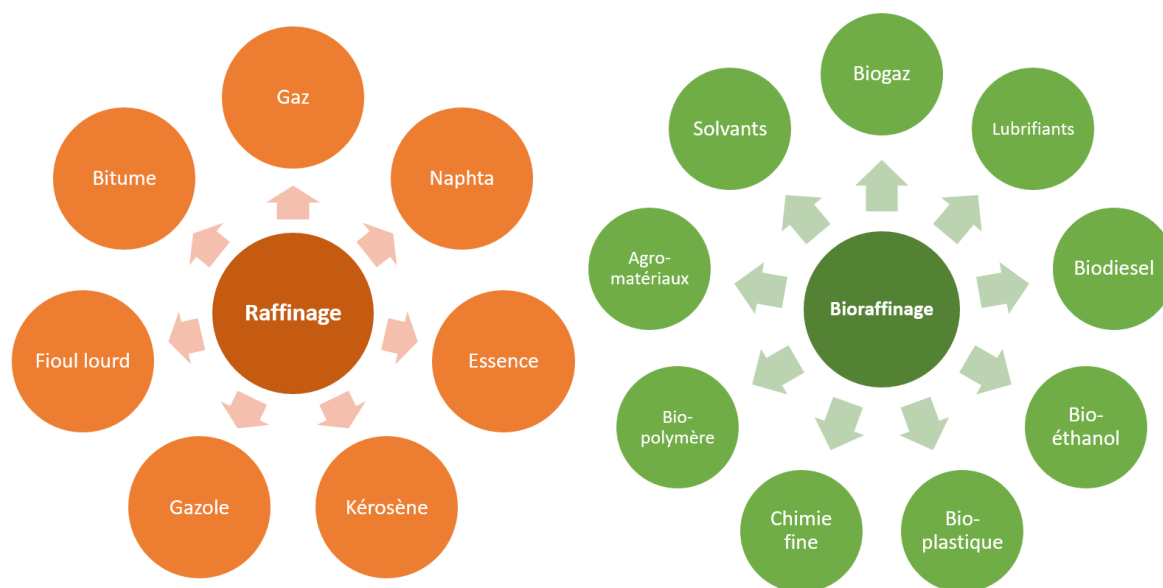


Figure I. 28. Les différents produits obtenus après le raffinage et le bioraffinage

On distingue deux types de bioraffineries : les bioraffineries axées sur la production d'énergie et celles concentrées sur les produits. Concernant les bioraffineries centrées sur l'énergie, elles ont pour objectif de produire de l'énergie en grande quantité à bas coût, alors que la deuxième catégorie de bioraffinerie a pour principal but la production de produits à haute valeur ajoutée issus de la biomasse. Les résidus générés lors de la production d'énergie sont soit utilisés pour de l'alimentation animale ou sont soit valorisés en tant que produits à hautes valeurs ajoutés. A l'inverse, les résidus du second type de bioraffinerie peuvent être valorisés en tant qu'intrant dans la production d'électricité et/ou de chaleur (Laurent *et al.*, 2011 ; Ree et Zeeland, 2014). Il est cependant important de notifier que la production d'énergie avec des ressources alternatives, telle que les panneaux solaires, les éoliennes, les hydroliennes ou encore les barrages à marée motrice, est porteuse et largement développée, alors que les industries chimiques, de biotechnologie ou la production de carburant reposent uniquement sur la biomasse (Kamm *et al.*, 2006).

La nature de la biomasse utilisée détermine la classification du bioraffinage. On distingue donc les bioraffineries vertes comprenant l'utilisation d'une biomasse fraîche, humide et verte telle que l'herbe, les trèfles ou la luzerne (Mandl, 2010). Il existe également les bioraffineries céréalières comprenant le seigle, le blé, le tritical et le maïs et permettant la production de combustibles, de produits chimiques, de polymères et de matériaux (Kamm et Kamm, 2007). Les industries transformant la biomasse lignocellulosique ou issue du bois sont regroupées dans le bioraffinage lignocellulosique (Shuiming Cheng et Zhu, 2009) et produisent notamment des biocarburants, des lignines et dérivés, des biomolécules et de l'énergie (Laurent *et al.*, 2011). Enfin, on distingue les bioraffineries oléagineuses permettant notamment la production de biodiesel et de produits destinés à l'alimentation humaine et animale grâce à la valorisation des graines oléagineuses (tournesol, colza, soja) (Demirbas, 2010).

Ces classifications sont par ailleurs regroupées dans des catégories comprenant la première et la deuxième génération de bioraffineries. La première génération de bioraffinage correspond à l'utilisation de la biomasse issue du domaine agricole comme la betterave sucrière ou les graines oléagineuses (bioraffineries oléagineuses et vertes) et permet principalement la production de biocarburants constitués de biodiesel et de bioéthanol (Naik *et al.*, 2010). L'inconvénient majeur du bioraffinage première génération est qu'il entre en compétition avec les productions alimentaires (Laurent *et al.*, 2011). La deuxième génération de bioraffinage est définie comme utilisant la biomasse lignocellulosique comme intrant et correspond donc à la bioraffinerie définie précédemment. Elle a un impact moindre sur les rejets en CO₂ et tend à être neutre en carbone (Naik *et al.*, 2010). De plus, elle présente l'avantage de diminuer la compétition avec la production agricole contrairement au bioraffinage de première génération.

Le bioraffinage des algues est encore peu développé par rapport au bioraffinage appliqué à la biomasse terrestre telle que les arbres ou les plantes. Cependant, au cours de ces dernières années, de nombreuses recherches se sont intéressées à l'application de ce concept sur les micro- et les macroalgues (Álvarez-Viñas *et al.*, 2019 ; Balboa *et al.*, 2015 ; Balina *et al.*, 2017 ; Filote *et al.*, 2021 ; Flórez-Fernández *et al.*, 2020, 2021 ; Penuela *et al.*, 2008 ; Torres *et al.*, 2019 ; Zollmann *et al.*, 2019). Présentant des résultats prometteurs, il est notamment déjà déclaré que la biomasse algale représente la troisième génération en ce qui concerne la bioressource (Balina *et al.*, 2017).

1.5.2. Le bioraffinage appliqué aux macroalgues

Le bioraffinage des algues s'inscrit dans le concept de l'économie bleue, qui consiste en la valorisation pérenne de la biomasse marine pouvant provenir de l'aquaculture ou de la pêche de faune et flore sauvage. Le but étant d'apporter de nouvelles ressources à la biomasse terrestre qui est utilisée dans diverses applications telles que la nourriture humaine ou animale, l'industrie ou encore en énergie (Lange *et al.*, 2020).

Les algues présentent de nombreux avantages, c'est pourquoi leur utilisation tend à croître. L'un des avantages majeurs est qu'elles ne rentrent pas en compétition avec les plantes terrestres, tant bien sur l'utilisation des terres agricoles que sur l'utilisation des ressources telle que l'eau. Elles présentent également l'avantage d'avoir un taux de croissance plus rapide que les cultures terrestres (Filote *et al.*, 2021 ; Zollmann *et al.*, 2019). De plus, elles peuvent être utilisées dans divers secteurs tels que la pharmaceutique, la chimie, l'agroalimentaire ou encore en énergie et carburant. C'est pourquoi elles ont un rôle central dans la bioéconomie (Balina *et al.*, 2017). La variabilité de la composition des algues en fonction de la saison et de la géolocalisation, et l'accessibilité de la biomasse (quantité et qualité non

prédictibles) restent tout de même des limites à la large utilisation des algues comme intrant dans un procédé industriel (Van Hal *et al.*, 2014). Filote (2021) a étudié la saisonnalité de la composition biochimique de différentes macroalgues et il s'avère que les teneurs en composés varient en fonction de la saison mais également en fonction de l'espèce.

Depuis quelques années, la demande mondiale de macroalgues s'est accrue, engendrant une adaptation des méthodes traditionnelles d'aquaculture et provoquant des déchets en algues plus importants, notamment en industries (Quitain *et al.*, 2013). C'est ainsi que, dans le but d'abaisser les pertes de matières et de réduire les coûts, de nouvelles recherches ont porté sur l'exploitation complète des déchets d'algues (Özçimen *et al.*, 2015). L'épandage et le compostage des déchets d'algues sont également envisageables, en revanche la demande est faible (Hardouin *et al.*, 2014). De plus, la prolifération d'algues n'a cessé de croître depuis ces dernières années et des épisodes d'échouements causent de nombreux problèmes sanitaires, environnementaux et économiques. La récolte et la valorisation de cette biomasse dans un concept de bioraffinerie pourrait alors être l'opportunité d'extraire de nouveaux composés d'intérêts (Balina *et al.*, 2017 ; Hardouin *et al.*, 2014 ; Torres *et al.*, 2019). L'utilisation et la valorisation d'algues invasives doivent cependant prendre en compte le phénomène de variations saisonnières de la composition biochimique (Torres *et al.*, 2019).

Le but premier du bioraffinage des algues étaient la production de bioénergie. Cependant, ce concept n'est pas viable puisque le prix de l'énergie produite est trop faible pour couvrir les frais liés à l'achat de la matière première et aux coûts de production. En revanche, la production de biogaz à partir des résidus d'extraction de composés d'intérêts est possible (Lange *et al.*, 2020). De plus, ce concept a été développé avec pour objectif de valoriser de la biomasse issue d'algues invasives causant des problèmes écologiques et impactant les écosystèmes marins (Balina *et al.*, 2017).

Les macroalgues utilisées dans un concept de bioraffinerie bleue doivent répondre à certains critères, notamment en termes de fermes d'aquacultures qui doivent être efficaces et durables, et situées non loin de la bioraffinerie. Ayant pour but d'extraire différents produits à partir de la matière première algale, les procédés appliqués ne doivent pas produire des résidus toxiques et des rejets en eaux usées polluants, et ne doivent pas avoir un impact négatif sur l'environnement (Lange *et al.*, 2020). Dans la même optique de concept de bioraffinerie, le procédé industriel doit être intelligemment pensé afin de réduire au maximum son impact environnemental. Les étapes d'extraction doivent donc suivre un ordre particulier et être intégrées de manière stratégique (Zollmann *et al.*, 2019). L'élimination du sel est particulièrement importante avant toute application de procédé afin d'améliorer la qualité de la biomasse et d'accroître la proportion de biomasse organique. De plus, cet abattement permet la réduction des effets inhibiteurs des cendres sur les procédés, notamment sur les traitements

hydrothermiques, les hydrolyses enzymatiques et la digestion anaérobie (Álvarez-Viñas *et al.*, 2019 ; Roesijadi *et al.*, 2010 ; Zollmann *et al.*, 2019). Tout d'abord, les composés sensibles et à haute valeur ajoutée doivent être extraits par des procédés spécifiques et non-destructifs (Balina *et al.*, 2017 ; Pérez-Larrán *et al.*, 2019). À la suite de cette étape, des procédés aux conditions plus extrêmes pourront être appliqués afin de convertir les résidus en monosaccharides, permettant ainsi une fermentation en composés organiques ou en biocarburants (Torres *et al.*, 2019 ; Zollmann *et al.*, 2019). Le concept de bioraffinage consiste en la production en cascade de composés ou énergie avec des productions parallèles possibles (Balina *et al.*, 2017). La Figure I. 29 présente schématiquement le bioraffinage d'algues.

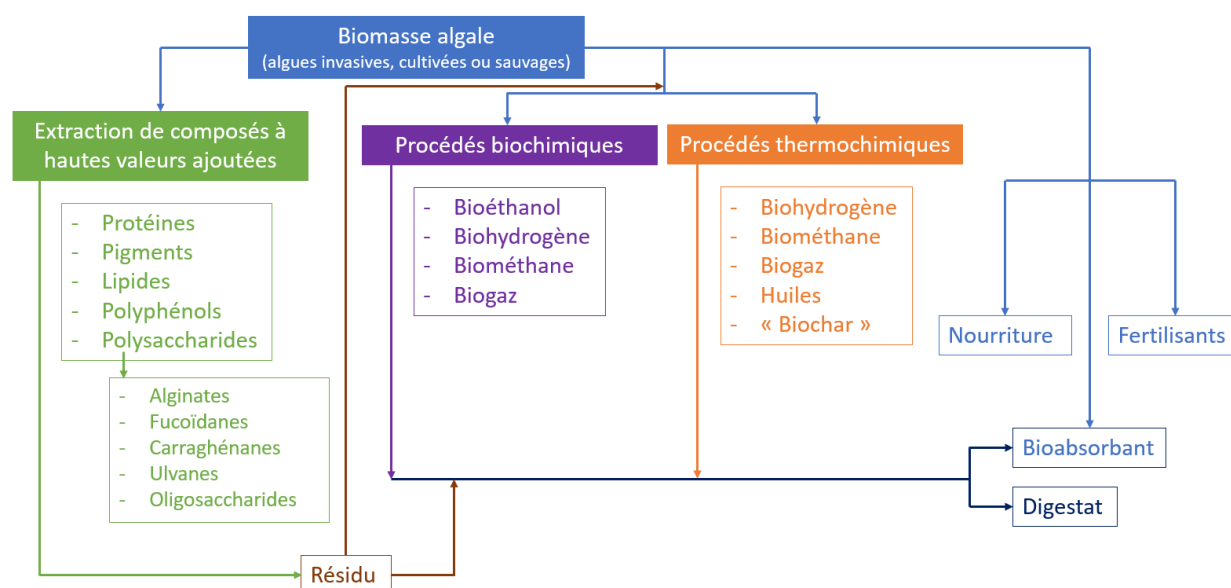


Figure I. 29. Schéma général du bioraffinage de macroalgues (adapté de Balina *et al.*, 2017 et Filote *et al.*, 2021)

Dans des études réalisées sur le bioraffinage d'algues vertes (*Ulva fasciata* et *Ulva lactuca*), Trivedi (2016) et Gajaria (2017) ont montré que la production de co-produits n'impacte pas significativement les rendements mais à l'inverse permet la réduction des coûts économiques et environnementaux puisque la consommation de produits chimiques s'en voit réduite.

Lors de la réception de la biomasse, des traitements post-récolte sont nécessaires, tels que le lavage, le broyage, le procédé de stabilisation comme le séchage ou la congélation ou encore le stockage (Milledge *et al.*, 2014). Le bioraffinage des algues avec une production en énergie peut être séparé en deux grandes catégories, la première nécessitant des algues au préalable séchées, la seconde regroupant les procédés pouvant être employés avec des algues humides (Milledge *et al.*, 2014 ; Zollmann *et al.*, 2019). On distingue ainsi les procédés de combustion directe, de pyrolyse, de gazéification et de transestérification qui nécessitent d'être appliqués sur des algues séchées ; des procédés hydrothermiques, de fermentation et de digestion anaérobie pour lesquelles les algues doivent être

humides afin d'obtenir de meilleurs rendements (Gallagher *et al.*, 2018 ; Milledge *et al.*, 2014). Nikolaisen (2011) a montré que le séchage d'*Ulva lactuca* ou son pressage mécanique avant une digestion anaérobie permettait d'améliorer le rendement massique de la production en méthane entre 4 et 7 fois.

1.5.3. Le bioraffinage de *Sargassum muticum*

Des recherches récentes sur l'application du concept de bioraffinage dans la valorisation de l'algue brune invasive et proliférante en Europe, *Sargassum muticum*, ont démontré le potentiel de cette algue dans ce schéma de procédés (Balboa *et al.*, 2015 ; Flórez Fernández *et al.*, 2019 ; Flórez-Fernández *et al.*, 2020 ; González-López *et al.*, 2012 ; Río *et al.*, 2021). En effet, son éradication étant particulièrement compliquée et très peu fructueuse (González-López *et al.*, 2012 ; Milledge *et al.*, 2016), des voies de valorisation complète de cette biomasse au taux de croissance important (Davison, 2009) sont recherchées.

Lors d'une étude sur la pyrolyse de *S. muticum*, Milledge (2015) a montré que le procédé de stabilisation par le séchage avant le procédé de pyrolyse était trop énergivore, consommant plus d'énergie que celle produite. Cette voie de valorisation n'est donc économiquement possible que si le procédé de séchage utilisé ne consomme que peu d'énergie comme le séchage au soleil par exemple. En revanche, ce procédé présente les inconvénients d'être dépendant des conditions météorologiques et du taux d'ensoleillement, et d'avoir besoin de grands espaces afin de sécher des quantités d'algues importantes.

Pérez-Larrán (2019) a différencié les procédés nécessitant des algues fraîches humides de ceux utilisant des algues séchées ou des algues congelées dans le bioraffinage de *S. muticum*. Les procédés employés diffèrent selon la matière première employée. Les extractions solide-liquide avec des solvants moins polaires que l'eau nécessitent par exemple des algues séchées (Pérez-Larrán *et al.*, 2019). La stabilisation de la matière algale fraîche par un procédé de séchage ou de congélation est néanmoins nécessaire afin de palier leur saisonnalité et leur accessibilité. La congélation des algues nécessite une étape de décongélation qui est ensuite suivie d'un procédé de pressage permettant la récupération d'un jus d'algues (1 L pour 10 kg d'algues humides) pouvant être utilisé pour la pulvérisation foliaire en tant que fertilisant (Pérez-Larrán *et al.*, 2020). Cette méthode est notamment utilisée pour d'autres algues (Pramanick *et al.*, 2017).

La première étape dans la valorisation de la biomasse serait d'appliquer un prétraitement sur la matière algale tel que le procédé d'autohydrolyse. Ce procédé est fréquemment appliqué sur *S. muticum* (del Río *et al.*, 2019 ; Pérez-Larrán *et al.*, 2019) et consiste en un procédé vert puisqu'il y a uniquement de l'eau utilisée avec le produit (del Río *et al.*, 2019). Grâce à sa quantité suffisante en hexose (15 %_{bs}) et en protéine (11 %_{bs}), *S. muticum* constitue une matière première intéressante pour la production de

bioéthanol. Le prétraitement par autohydrolyse a été appliqué afin notamment d'augmenter les rendements de l'hydrolyse enzymatique dans la production de glucose. Del Río (2019) a démontré qu'une autohydrolyse non isotherme à 150 °C avec toute la matière algale présente une production en glucose supérieure à l'application de l'hydrolyse enzymatique sur la matière algale mixée avec de l'eau ou des algues prétraitées par une autohydrolyse à 150 °C et de l'eau. Les paramètres optimums permettent une conversion du glucose proche des 100 %. De plus, les manipulations de saccharification et de fermentation simultanées ont montré que les microorganismes *Saccharomyces cerevisiae* de type PE2 permettent d'obtenir des rendements élevés en éthanol. Les travaux de del Río (2019) se sont principalement intéressés à la production de bioéthanol à la suite d'un prétraitement par autohydrolyse.

Les travaux de Flórez-Fernández (2021) ont permis de développer de nouvelles voies de bioraffinage de *S. muticum* (Caxiano *et al.*, 2021). Les procédés en cascade employés par Flórez-Fernández (2021) et présentés sur la Figure I. 30 comprennent tout d'abord un procédé de pressage mécanique sur la matière fraîche ou décongelée permettant la récupération d'un jus qui est généralement utilisé en tant que biostimulant et qui permet également de diminuer l'utilisation de fertilisants (Flórez-Fernández *et al.*, 2021 ; Pérez-Larrán *et al.*, 2019). Il est majoritairement constitué de phlorotannins, minéraux, d'alginate et en potassium. Au vu de la quantité de jus produit, il est davantage envisagé de l'utiliser en tant que biostimulant de plantes plutôt qu'en tant que fertilisant puisque les quantités utilisées sont nettement inférieures. L'effet de ce liquide sur la croissance de plantes (essais réalisés sur *Lepidium sativum*/cresson) a permis de déterminer la concentration optimale en jus lyophilisé, qui est de 0,1 g/L (Flórez-Fernández *et al.*, 2021). Ce procédé de pressage intervient, tout comme dans le procédé appliqué par Pérez-Larrán (2019), après la récupération du liquide de décongélation des algues et avant un procédé d'autohydrolyse. La température optimum est identique à celle de l'étude de del Río (2019), c'est-à-dire 150 °C. L'autohydrolyse permet de récupérer les alginates par des étapes de filtration et de précipitation. Le dernier procédé appliqué est une digestion anaérobie à 30 °C sous agitation produisant du biogaz. Le procédé alternatif proposé par Caxiano (2021) est le remplacement de la digestion anaérobie par l'utilisation des résidus solides de l'autohydrolyse en tant que fertilisants organiques. Cette voie de valorisation a également été suggérée par Flórez-Fernández (2021), tout comme l'utilisation de ce résidu solide en tant qu'adsorbant pour les métaux lourds. Le procédé de digestion anaérobie est plus performant avec l'utilisation du résidu solide de l'autohydrolyse qu'avec la matière algale fraîche (Flórez-Fernández *et al.*, 2021). En revanche, ce bioraffinage comprenant la digestion anaérobie est moins viable économiquement que la seconde voie de valorisation comprenant l'utilisation du résidu de l'autohydrolyse en tant que fertilisant organique. En effet, le potentiel de conversion en méthane de *S. muticum* est faible (166-208 mL CH₄ par gramme de solides volatiles) et présente une efficacité faible de par l'accumulation de solides non biodégradables (Soto *et al.*, 2015). De

plus, la présence d'acide alginique, de sodium et de polyphénols enclave la digestion anaérobie de *S. muticum* et impacte le rendement de biogaz produit (Milledge *et al.*, 2019). Dans l'analyse de risque entre les deux procédés de bioraffinage étudiés, Caxiano (2021) a montré qu'ils étaient tous deux similaires, notamment par le fait que la production d'électricité par digestion anaérobie a une influence négligeable sur l'attrait économique, tout comme les prix de vente des engrais organiques.

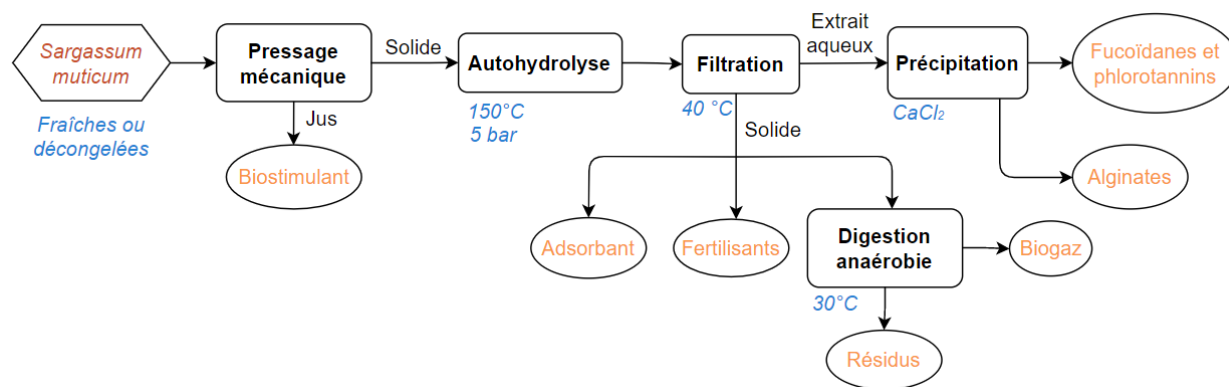


Figure I. 30. Schéma de bioraffinage appliqué sur *Sargassum muticum* par Flórez-Fernández *et al.*, 2021

I.5.4. Le bioraffinage des sargasses holopélagiques

Les échouements récents de sargasses holopélagiques dans les Antilles et les Caraïbes provoquent des conséquences environnementales et peuvent engendrer des problèmes sanitaires lorsque les algues sont accumulées sur les rivages. De plus, leur ramassage, leur stockage et leur valorisation soulèvent des questions économiques et de politiques publiques puisqu'elles constituent un déchet. C'est pourquoi, des voies de valorisation ont été étudiées, dont l'application de procédés successifs permettant de réduire au maximum les résidus qui sont considérés parfois comme des déchets. Les différentes études permettent ainsi de transformer cette biomasse algale en atout économique, social et environnemental (Aparicio *et al.*, 2021 ; Marx *et al.*, 2021 ; Thompson *et al.*, 2021).

La biomasse que représentent les sargasses holopélagiques peut être particulièrement importante mais n'est cependant pas prédictible, que ce soit en termes de quantité ou de fréquence. Thompson (2021) a pris cet élément en considération dans les schémas de bioraffineries proposés et a également stabilisé la biomasse par un procédé de séchage au soleil, tout comme Aparicio (2021). Lors de ces deux études, le premier procédé appliqué après le séchage est le broyage afin de permettre une meilleure bioconversion microbienne en aval (Thompson *et al.*, 2021). Ensuite, les algues sont soumises à un prétraitement à haute pression, plus communément appelé procédé hydrothermal. Thompson (2021) s'est appuyé sur ses différentes études afin d'utiliser directement les paramètres optimaux, à savoir 140 °C à 30 bar durant 30 minutes (Thompson *et al.*, 2020, 2021 (b)), alors que Aparicio (2021) a appliqué

les différents paramètres selon les intervalles dont les paramètres optimaux sont 190 °C durant 50 minutes pour une pression entre 3,75 et 11,54 bar. À la suite de ce procédé, les deux études diffèrent, l'une se concentre sur la production de bioéthanol (Aparicio *et al.*, 2021), alors que la seconde porte sur la digestion anaérobie de la biomasse (Thompson *et al.*, 2021).

Concernant la production de bioéthanol, le produit du prétraitement est centrifugé afin d'obtenir une fraction liquide qui est composée d'oligomères pouvant être valorisée (non étudiée) et une fraction solide qui est soumise à une hydrolyse enzymatique à 50 °C et à une fermentation simultanément. Tout d'abord, sous une atmosphère semi-anaérobie et durant 24 heures a lieu la saccharification. La température est ensuite ajustée à 35 °C et l'inoculum est injecté afin de déclencher la fermentation pour 72 heures dont le produit est le bioéthanol. Le procédé de saccharification permet d'obtenir un rendement en glucose équivalent à 97,78 %, dont la totalité est consommé après 12 heures de fermentation. La concentration équivalente en bioéthanol formé est de $18,14 \pm 1,11 \text{ g L}^{-1}$. Il s'avère qu'après ces 12 heures de fermentation, la concentration en bioéthanol diminue progressivement. De plus, la simultanéité de la saccharification et de la fermentation permet d'augmenter considérablement la concentration en glucose ($39,52 \text{ g L}^{-1}$ contre $45,66 \text{ g L}^{-1}$ après 24 heures de réaction) (Aparicio *et al.*, 2021) et donc en bioéthanol produit.

Thompson (2021) a également optimisé les procédés appliqués à la suite du prétraitement hydrothermal. Son objectif est de produire des fertilisants et du biogaz qui sera lui-même transformé en électricité. Pour ce faire, il soumet la biomasse prétraitée à une digestion anaérobie à 35 °C durant 21 jours dont l'inoculum provient du traitement des eaux usées du site de production. À la suite de ce procédé, le digestat est soumis à une séparation solide/liquide avec une presse à vis dont le solide peut être directement utilisé comme fertilisant. Un stripage de l'ammoniac est appliqué sur la fraction liquide dont 90 % de ce liquide est utilisé pour diluer le débit d'alimentation du procédé de digestion anaérobie. Le biogaz est désulfuré puis sa combustion permet de chauffer de l'eau qui est utilisée pour produire de l'électricité à l'aide d'une turbine et de la chaleur. Afin de palier le phénomène de variabilité de disponibilité de la biomasse, l'ajout de déchets alimentaires dans le procédé a été étudié. Deux voies sont possibles, soit cet intrant est mélangé à la biomasse algale après le procédé hydrothermal, soit avant ce dernier. Les résultats ont montré que le procédé avec l'ajout à 50 % de déchets alimentaires après le procédé hydrothermal correspondait à celui présentant le plus d'avantage. L'étude financière de cette bioraffinerie a estimé à 63,75 % la marge de profit opérationnel et à 1970 % les retours sur investissement. Dans les conditions optimales (ratio 25/75) et une alimentation annuelle de 15 750 tonnes, les rendements énergétique et thermique pourraient atteindre respectivement 0,69 GWh et 1,04 GWh.

Marx (2021) a une stratégie de valorisation différente des études précédentes. Il a étudié toute la filière de valorisation à commencer par la récolte en mer au large des côtes avec un bateau spécifique qui a la particularité de transformer la biomasse directement à bord. Ayant la possibilité de récolter jusqu'à 835 tonnes d'algues par heure, la biomasse est ensuite broyée à une taille de 1 mm puis est acheminée vers un procédé de liquéfaction hydrothermale produisant de l'huile d'algues brute. Les conditions opératoires appliquées sont 340 °C et 21 MPa durant 15 minutes. Un échangeur de chaleur a été utilisé afin de diminuer les pertes énergétiques de ce procédé. Puis, un procédé de séparation est appliqué produisant notamment une huile brute pouvant être raffinée sur un site à terre et une fraction aqueuse qui est dirigée vers un digesteur anaérobie. Le gaz produit est utilisé pour produire la chaleur nécessaire au procédé de liquéfaction hydrothermale et le digestat est valorisé en tant que fertilisant après une extraction minérale réalisée sur un site à terre. Différents scénarios concernant les quantités récoltées ont été simulés et celle retenue comme étant la plus probable permettrait de récolter 630 000 tonnes d'algues humides par an pour une production de 40 119 tonnes d'huile brut par an.

Cependant, ces algues présentent des variations saisonnières et géographiques dans leur composition biochimique mais également dans leur état de dégradation. Leur lieu et date de récolte rendent ainsi d'autant plus challengeant la valorisation des sargasses holopélagiques (Amador-Castro *et al.*, 2021 ; Davis *et al.*, 2020) dans un schéma de bioraffinage.

I.6. Conclusion

Notre intérêt s'est porté sur les macroalgues brunes du genre *Sargassum*, et plus particulièrement sur les espèces *S. muticum*, *S. fluitans* III, *S. natans* I et *S. natans* VIII. Aux Caraïbes, les échouements récurrents de sargasses holopélagiques formés par les trois dernières espèces citées provoquent des problèmes environnementaux, sanitaires et économiques. Dans un processus de valorisation, une stabilisation de la matière algale est requise, c'est pourquoi notre étude s'est portée sur le séchage de ces macroalgues.

Le procédé de séchage thermique est particulièrement complexe, couplant transferts internes et externes de matière et de chaleur. Le séchage est cependant une étape importante dans une chaîne de valorisation puisqu'il permet de stabiliser les produits, de réduire les coûts de stockage et de transport et permet ainsi de réduire les effets de la saisonnalité et de la géographie. Malgré un apport énergétique conséquent, le séchage est largement appliqué en industrie, notamment pour les raisons citées précédemment. Le choix du procédé à employer est dépendant du produit à sécher mais est également lié à la chaîne de valorisation du produit. En effet, comme en partie décrit dans cette partie, il existe de

nombreux procédés de séchage. Le choix du procédé est particulièrement important puisque le produit va être différemment impacté en fonction des modes de séchage employés. Chaque procédé présente des avantages et des inconvénients, le choix dépendra donc notamment de la voie de valorisation choisie pour le produit séché.

Des prétraitements sont parfois appliqués afin d'améliorer le séchage des produits, que ce soit en termes de qualité du produit séché, ou en termes d'optimisation du procédé de séchage en lui-même, c'est-à-dire d'un point de vue énergétique ou temps de séchage. On nomme ainsi les ultrasons, les électrotechnologies ou encore la déshydratation osmotique, des prétraitements dits thermiques comme le chauffage ohmique ou les micro-ondes. Dans notre étude, le pressage et les champs électriques pulsés ont été appliqués en tant que prétraitement afin de réduire l'humidité initiale des algues. Ce dernier, par l'envoi d'impulsions électriques de courte durée, permet l'électroporation de la membrane cellulaire. Il permet ainsi d'améliorer les extractions de molécules d'intérêts et le procédé de séchage.

Les échouements étant aléatoires et en proportions variables durant l'année, une étape de stabilisation de la biomasse est nécessaire en vue d'accentuer la valorisation des sargasses qui reste faible aujourd'hui (à hauteur de 10 % de la biomasse récoltée).

Chapitre II. Matériels et méthodes

II.1. Caractérisation et site de prélèvement du matériel biologique	98
II.1.1. Collectes de la matière première.....	98
II.1.2. Conservation et stockage.....	100
II.1.3. Caractérisation du matériel biologique	100
II.1.3.1. Composition biochimique	100
II.1.3.2. Caractérisation physique	108
II.1.3.3. Analyses statistiques.....	109
II.2. Procédés de séchage étudiés	109
II.2.1. Séchage par convection naturelle.....	109
II.2.2. Séchage par convection forcée.....	110
II.2.3. Lyophilisation	112
II.2.4. Séchage par lit fluidisé	113
II.3. Les prétraitements au séchage.....	116
II.3.1. Les champs électriques pulsés.....	116
II.3.2. Déshydratation par pressage.....	117
II.4. Isothermes de désorption.....	118
II.5. Variables caractéristiques du séchage	119
II.6. Détermination du coefficient de diffusion effective et modélisation des cinétiques de séchage	122
II.6.1. Détermination du coefficient de diffusion effective D_{eff}	122
II.6.2. Lissage des cinétiques de séchage.....	123
II.6.3. Paramètres statistiques permettant de déterminer la qualité des modèles	124

Chapitre II. Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les protocoles appliqués pour les différentes manipulations réalisées. Il regroupe ainsi les protocoles de collecte des algues en espace naturel et la méthode de conservation appliquée jusqu'au séchage et la caractérisation des algues séchées. L'utilisation des différents procédés de séchage et de prétraitements employés est également détaillée. Un détail des variables caractéristiques calculées pour les cinétiques de séchage et la modélisation est présenté.

II.1. Caractérisation et site de prélèvement du matériel biologique

II.1.1. Collectes de la matière première

Les macroalgues utilisées sont des algues brunes de la famille des *Sargassaceae*. On distingue les manipulations réalisées avec les sargasses holopélagiques, et celles réalisées avec *Sargassum muticum*. Cette dernière biomasse a été récoltée dans la baie du Morbihan sur différents sites en fonction des disponibilités. En effet, ces algues sont saisonnières, elles ne sont donc pas accessibles toute l'année et les tempêtes peuvent également impacter leur accessibilité.

On recense les sites de Saint-Gildas de Rhuy et de la Grée Penvins. Ils sont proches géographiquement (Figure II. 1), la variation de la composition des algues est donc négligeable d'un site à l'autre puisque les conditions météorologiques, ainsi que les perturbations naturelles, y sont identiques. Les coordonnées GPS des différents lieux de récolte sont les suivants :

- Port aux moines, Saint-Gildas de Rhuy : latitude = 47.490902 et longitude = -2.827017 (N 47°29'27.247" O 2°49'37.261")
- Plage de Kercambre, Saint-Gildas de Rhuy : latitude = 47.489114 et longitude = -2.820612 (N 47°29'20.81" O 2°49'14.203")
- La Grée Penvins : latitude = 47.491983 et longitude = -2.683079 (N 47°29'31.139" O 2°40'59.084")

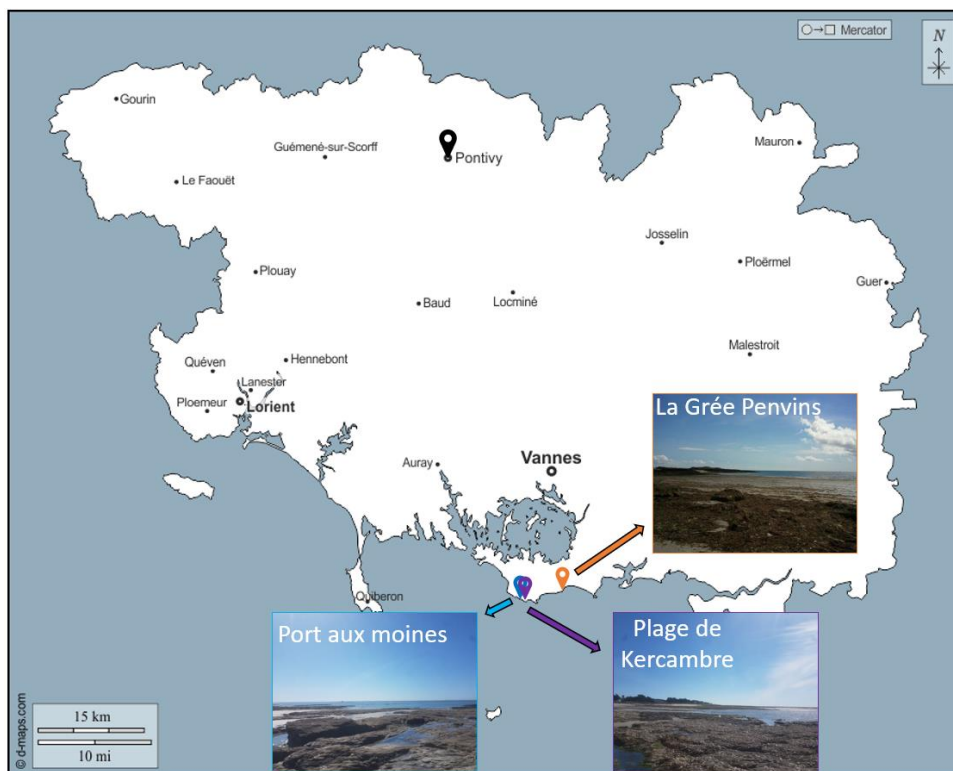


Figure II. 1. Carte du Morbihan avec les trois sites de récoltes des sargasses

Les algues sont récoltées à marée basse lors des grandes marées puisqu'elles se développent sur des substrats durs relativement bas sur l'estran. Elles poussent et se développent dans des bassines formées par les rochers.

Les algues sont coupées à leur base afin de prélever leurs thalles, leur pied est donc laissé sur place toujours accroché aux rochers. Elles sont lavées de leur épiphytes, puis elles sont transportées dans de l'eau salée jusqu'au laboratoire.

Concernant les sargasses holopélagiques, les collectes ont été réalisées dans la zone du "Petit cul-de-sac marin" sur la côte sud de la Guadeloupe comme présenté sur Figure II. 2.

Les sargasses sont collectées à l'aide d'une grande époussette depuis le bateau (visible sur la Figure II. 2), puis stockées dans de grandes caisses en plastique avec un peu d'eau de mer, jusqu'au retour au laboratoire. Pour leur envoi jusqu'au laboratoire de Pontivy, elles ont été transportées avec un peu d'eau de mer et réceptionnées 3 jours après leur envoi en métropole.



Figure II. 2. Lieu et méthode de récolte des sargasses holopélagiques en Guadeloupe (©Hugo Bret)

II.1.2. Conservation et stockage

Deux méthodes de conservation sont utilisées : la conservation à 4 °C à l'obscurité dans de l'eau de mer et la conservation par congélation qui est appliquée pour la préparation des échantillons du procédé de lyophilisation. Il est important de notifier que les algues fraîches doivent être utilisées dans les dix jours suivant leur récolte car elles se dégradent lors du stockage. Les algues congelées sont au préalable préparées afin d'être directement lyophilisées. Ces algues sont rincées 2 fois 30 secondes à l'eau claire (1 L pour 100 g d'algues), coupées en tronçon de taille 10 cm, puis pesées et congelées à - 18 °C et lyophilisées.

II.1.3. Caractérisation du matériel biologique

II.1.3.1. Composition biochimique

- **Hydrolyse totale**

Afin de solubiliser la totalité des composants des algues et de pouvoir les doser, une hydrolyse est effectuée sur la poudre des algues séchées. Les algues sont donc broyées (broyeur centrifuge, ZM 200, Retsch, Haan, Allemagne) finement, puis 5,0 ± 0,2 mg de poudre est pesée. Le taux d'humidité résiduelle

dans les échantillons secs doit également être déterminé à l'aide de la matière sèche. Ces données permettront d'exprimer les résultats en pourcentage de matière sèche.

Standards, réactifs et échantillons :

- Acide chlorhydrique
- Hydroxyde de sodium
- Acide chlorhydrique
- Hydroxyde de sodium
- 5 mg de poudre d'échantillons à analyser

Mode opératoire :

La poudre d'algues ($5,0 \pm 0,2$ mg) est insérée dans un eppendorf avec 1,0 mL d'eau milliQ. L'eppendorf est placé sous agitation de 1000 tr/min pendant 2 heures à 100 °C. Une centrifugation est effectuée à 3000 tr/min pendant 1 minute, puis le surnageant est placé dans un tube à hémolyse. Le culot est utilisé pour une étape d'hydrolyse qui consiste en l'ajout de 1,0 mL d'acide chlorhydrique. L'eppendorf est de nouveau placé sous agitation dans les mêmes conditions que précédemment (2 h à 100 °C sous 1000 tr/min). L'eppendorf est également centrifugé et le surnageant obtenu est ajouté au premier surnageant. L'acide chlorhydrique de ce second surnageant est neutralisé par l'ajout de 1,0 mL de soude dans le tube à hémolyse. Le culot suit une deuxième étape d'hydrolyse avec 1,0 mL de soude. Sous agitation à 1000 tr/min durant 2 heures à 100 °C, la solution est neutralisée par l'ajout de 1,0 mL d'acide chlorhydrique.

La Figure II. 3 illustre le protocole de l'hydrolyse totale et les différents paramètres associés à chaque étape.

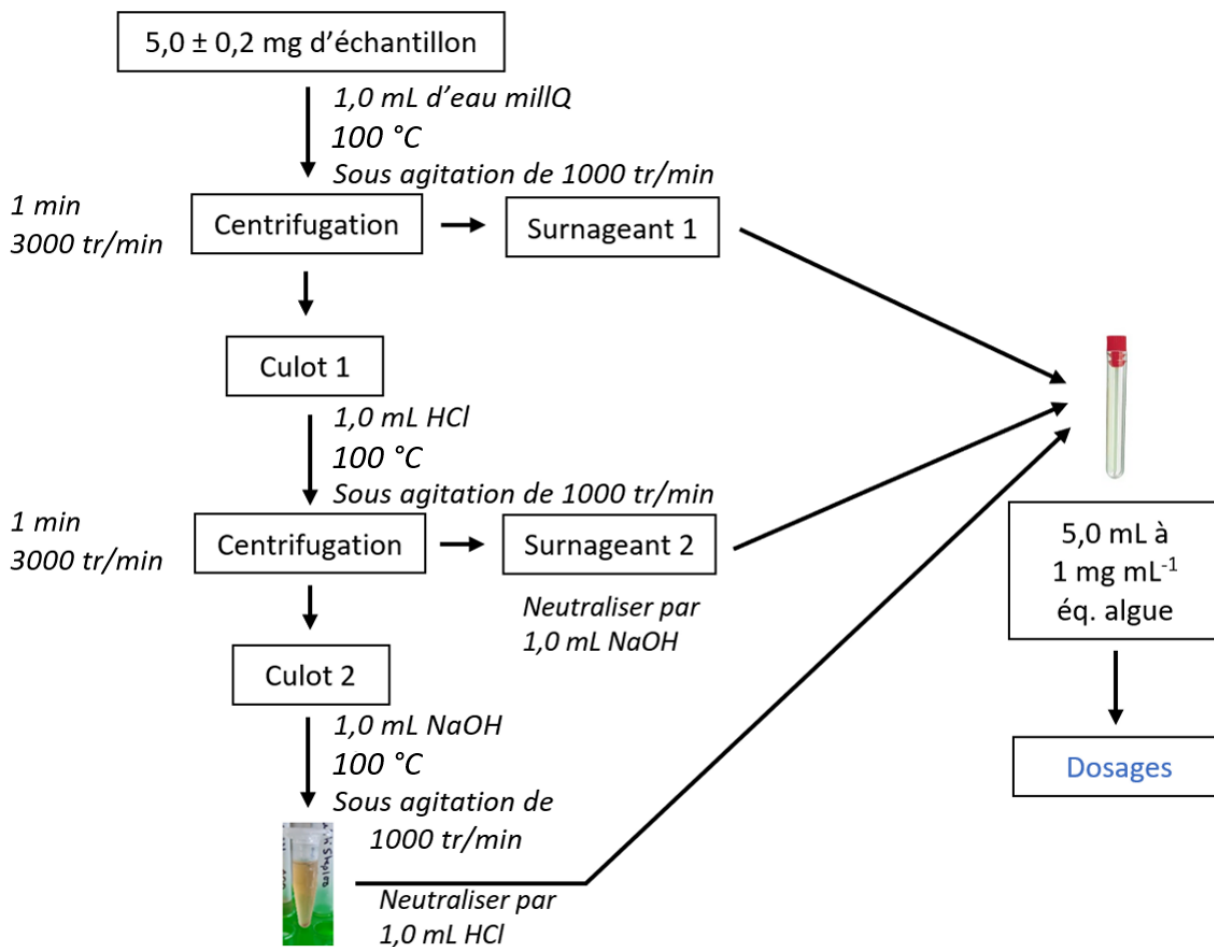


Figure II. 3. Protocole de l'hydrolyse totale de la poudre d'algues

- **Dosage colorimétrique des sucres totaux**

Le dosage des sucres totaux est réalisé selon la méthode de Dubois *et al.* (1956) et le principe est détaillé sur la Figure II. 4.

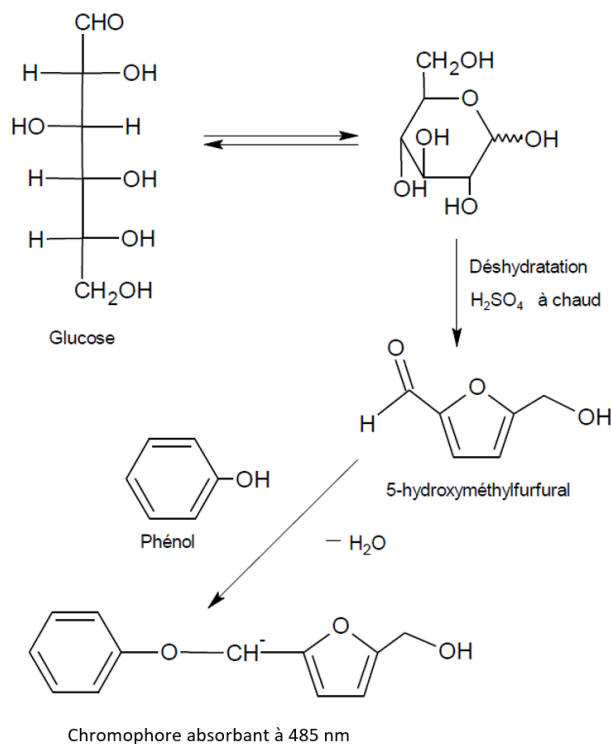


Figure II. 4. Principe du dosage des sucres totaux par la méthode de Dubois *et al.* (1956)

Sous l'action d'acides minéraux concentrés et à chaud, les hexoses et pentoses se déshydratent puis se déroule une cyclisation formant des dérivés du furfural comme le 5- hydroxyméthylfurfural, qui réagissent avec le phénol. S'il y a présence de sucres, un complexe jaune se forme. La concentration de ce complexe est mesurée par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 490 nm (Spectrophotomètre UV-1800, Shimadzu Europe GmbH, Allemagne).

Standards, réactifs et échantillons :

- D-Glucose monohydrate (Fisher) dans de l'eau ultra-pure à 1 mg/mL.
- Solution de phénol 75 % (Fisher).
- Acide sulfurique 96 % (Acros organics, CAS 7664 939).
- Échantillon à analyser à 1 mg/mL issu de l'hydrolyse totale, dont le facteur de dilution est à déterminer afin que les DO mesurées fassent partie de celles situées dans la gamme étalon.

Mode opératoire :

Dans un tube à hémolyse, 500 μL d'échantillon (dilué au dixième) à analyser est inséré. Sous hotte, 25 μL de phénol à 75 % y sont ajoutés. Après avoir agité sous vortex le mélange, 1,3 mL d'acide sulfurique concentrés sont ajoutés d'un coup sec dans le tube. Après avoir vortexé le mélange, il est refroidi

10 minutes (réaction exothermique) dans un bain de glace, puis il est mis au bain marie à 30 °C pendant 10 minutes. L'absorbance est mesurée à 490 nm. Une gamme étalon de glucose est réalisée en triplicata avant chaque série d'analyse (0, 3,1, 6,25, 12,5, 25, 50 et 100 µg/mL).

La concentration et la teneur en sucres totaux sont calculées par rapport au taux de matière sèche de l'échantillon, selon l'équation (24) qui suit :

$$\text{Teneur en sucres totaux (\%_{MS})} = \frac{\text{Moyenne de DO} \times \text{facteur de dilution}}{a \times 10} \quad (24)$$

Avec : a comme étant le coefficient directeur de la droite linéaire de la gamme étalon du standard, la moyenne des DO est calculée au préalable puisque les dosages pour un même échantillon sont répétés en triplicata.

- **Dosage colorimétrique des acides uroniques**

Le dosage des acides uroniques a été réalisé selon la méthode de Blumenkrantz et Asboe- Hansen (1973) modifiée par Filisetti-Cozzy *et al.* (1991). Le principe est détaillé sur la Figure II. 5.

Sous l'action d'acide fort concentré à chaud, les acides uroniques subissent une déshydratation puis une cyclisation formant des dérivés d'acide 5-formylfuroïque. Au contact du méta-hydroxydiphényle (MHDP), les dérivés forment un chromophore de couleur rose absorbant à une longueur d'onde de 525 nm. Très sensible aux interférences dues aux sucres neutres, qui se colorent en présence d'acide sulfurique concentré, du sulfamate de potassium est ajouté afin de limiter ce phénomène.

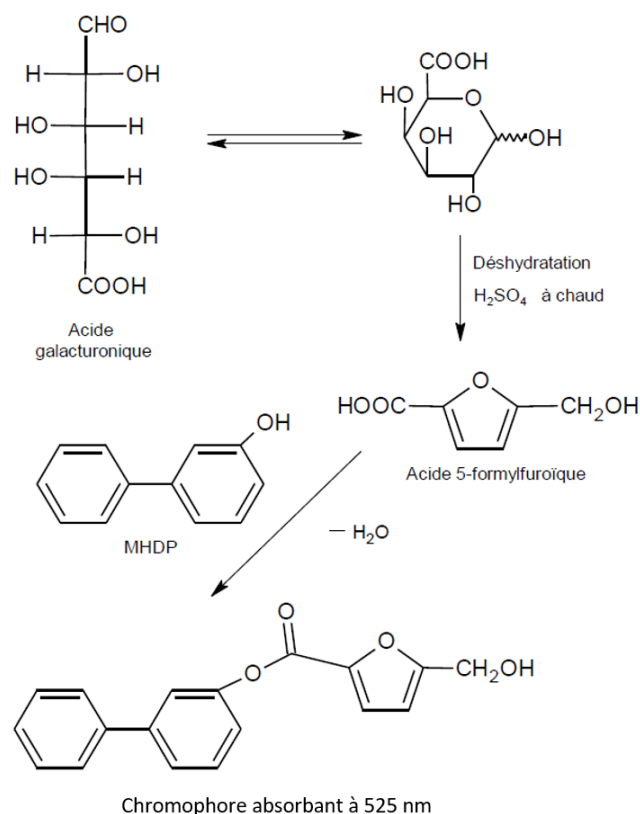


Figure II. 5. Principe et réaction du dosage des acides uroniques par la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen (1973) modifiée par Filisetti-Cozzy *et al.* (1991)

Standards, réactifs et échantillons :

- Acide glucuronique dans de l'eau ultra-pure à 1 mg/mL.
- Solution de sulfamate de potassium à 4 M.
- Solution de tétraborate de sodium à 75 mM diluée dans de l'acide sulfurique 96 %.
- Solution de MHDP à 0,15 % dans de l'hydroxyde de sodium 0,5 %.
- Échantillon à analyser à 1 mg/mL issu de l'hydrolyse totale, dont le facteur de dilution est à déterminer afin que les DO mesurées fassent partie de celles situées dans la gamme étalon.

Mode opératoire :

Deux cent microlitres (200 µL) d'échantillon à analyser (dilué au dixième) est inséré dans un tube à hémolyse. Ensuite 20 µL de sulfamate de potassium à 4 M sont ajoutés. Après avoir agité sous vortex le mélange, 1,2 mL de tétraborate de sodium à 75 M sont ajoutés délicatement. Les tubes à hémolyse sont bouchés et incubés à 80 °C pendant 20 minutes. Ensuite, les tubes sont refroidis 5 minutes dans de la glace, puis 40 µL d'une solution aqueuse de MHDP à 0,15 % sont introduits et le mélange est bien vortexé. La réaction évolue pendant 10 minutes puis l'absorbance à 525 nm est mesurée. Les teneurs d'acides uroniques sont calculées en appliquant l'équation (24). Une gamme étalon d'acide glucuronique est réalisée avant chaque série d'analyse (0, 3,1, 6,25, 12,5, 25, 50 et 100 µg/mL).

- **Dosage colorimétrique des protéines**

Le principe du dosage des protéines selon la méthode de Smith *et al.* (1985) est détaillé sur la Figure II. 6.

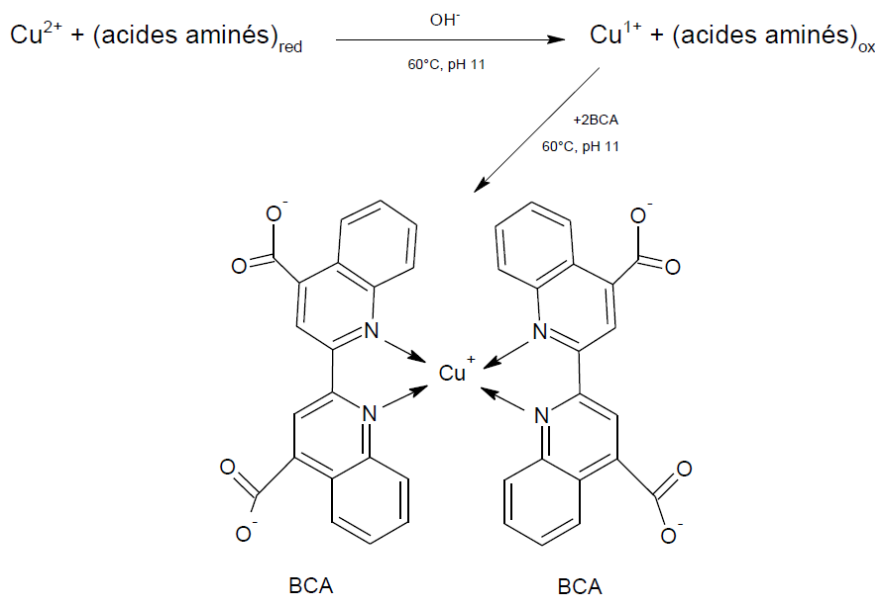


Figure II. 6. Principe et réaction du dosage des protéines par la méthode de Smith *et al.* (1985)

Le dosage des protéines totales est basé sur la réaction du Biuret qui se traduit par la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^{+} par les protéines en milieu alcalin. Les ions se complexent ensuite avec le 4,4'-dicarboxy-2,2'-biquinoline (acide bicinchoninique, BCA) pour former un chromophore absorbant à une longueur d'onde de 562 nm.

Standards, réactifs et échantillons :

- Solution de BSA (albumine de sérum bovin), (2 mg/mL, Pierce BCA Protein Assay Kit, Thermo Scientific, 23227) à diluer dans de l'eau ultra-pure à 1 mg/mL.
- Kit « Pierce BCA Protein Assay » (Thermo Scientific, 23227).
- Échantillon à analyser à 1 mg/mL.

Mode opératoire :

Sur une microplaque de 96 puits à fond plat sont ajoutés 20 μL d'échantillon et 180 μL de réactif du kit (Pierce BCA Protein Assay Kit, Thermo Scientific, 23227). La microplaque est agitée et incubée à 37 °C pendant 30 minutes avant de lire les absorbances à 562 nm au lecteur spectrophotomètre de microplaques. Les teneurs en protéines sont calculées en appliquant l'équation (24). Une gamme étalon de BSA est réalisée avant chaque série d'analyse (0, 16, 31, 62,5, 125, 250, 500 et 1000 $\mu\text{g/mL}$).

- **Teneur en composés phénoliques**

La méthode est basée sur l'oxydation des phénols par le réactif Folin-Ciocalteu (Waterhouse, 2003), qui est un mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phospholybdique de couleur jaune. Un mélange d'oxydes de tungstène et de molybdène de couleur bleue (absorbance maximale à 760 nm) est formé avec la réduction de ces deux acides lors de l'oxydation des phénols. Cette technique est connue pour être moins sensible aux interférences, souvent dues à des composés tels que les acides aminés aromatiques (Sanoner *et al.*, 1999).

Standards, réactifs et échantillons :

- Solution de Folin Ciocalteu.
- Solution standard de phloroglucinol à 5 mg/mL.
- Solution de Sodium carbonate à 7,5 % (m:v).
- Échantillon à analyser à 1 mg/mL.

Mode opératoire :

Sur une microplaque de 96 puits à fond plat sont ajoutés 20 µL d'échantillon et 100 µL de réactif de Folin-Ciocalteu. Après homogénéisation, 80 µL de carbonate de sodium à 7,5 % sont ajoutés dans chaque puit. La microplaque est ensuite homogénéisée et incubée 2 heures à 20 °C dans l'obscurité, puis les absorbances sont mesurées à 750 nm au lecteur spectrophotomètre de microplaques. Les teneurs en polyphénols sont calculées en appliquant l'équation (24). Une gamme étalon de phloroglucinol est réalisée avant chaque série d'analyse (0, 16, 31, 62,5, 125, 250, 500 et 1000 µg mL⁻¹).

- **Détermination du taux de matière minérale (ou cendres)**

Afin d'obtenir la matière minérale (ou cendres) des algues séchées, les matières sèches des échantillons sont placées dans des creusets à l'intérieur d'un four à moufle (N17/HR, Nabertherm, Lilienthal, Allemagne). Les creusets sont soumis à une rampe de température atteignant 550 °C en 4 heures, température qui est ensuite maintenue durant 2 heures. Les masses sont relevées lorsque les creusets sont refroidis. La différence des masses initiales et finales correspond à la masse de matière minérale de l'échantillon. Le taux de matière minérale est calculé selon l'équation (25) :

$$\text{Taux de matière minérale (\%)} = \frac{\text{masse de la matière minérale (kg)}}{\text{masse de la matière sèche (kg)}} \times 100 \quad (25)$$

II.1.3.2. Caractérisation physique

- **Couleur**

Des algues séchées au préalable broyées ont été placées dans une boîte noire éclairée par une lampe à un angle de 10° (Goñi et Salvadori, 2017) et photographiées avec un appareil photographique CANON EOS 70D. Les résultats ont été traités sous le code Matlab® (MathWorks Inc, Natick, MA, USA) *CIELAB Color Measurement From Digital Images* (CIDCA, CCT-CONICET La Plata, La Plata, Argentine). La couleur de la surface a été exprimée en coordonnées CIE L* (blancheur pour L* = 0 ou luminosité/brillance pour L* = 100), a* (rougeâtre pour a* > 0 et verdâtre pour a* < 0) et b* (jaunâtre pour b* > 0 et bleuâtre pour b* < 0). La différence de couleur totale (ΔE) a été réalisée avec des algues fraîches comme référence (a_0, b_0, L_0) et a été calculée avec l'équation suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2 + (L^* - L_0)^2} \quad (26)$$

Pour des valeurs inférieures à 1,5, alors la différence est considérée faible, puis au-delà de 3, la différence est significativement élevée (Adekunte *et al.*, 2010).

- **Capacité de rétention d'eau**

La capacité de rétention d'eau (WHC) a été calculée à partir d'une méthode de centrifugation décrite par Wong et Cheung (2000). Les algues séchées ont été broyées en poudre ($31,3 \pm 6,8 \mu\text{m}$) et $200 \pm 0,005$ mg ont été placés dans un tube à centrifuger avec 2^o mL d'eau distillée. Réalisés en triplicata, les tubes ont été placés dans un bain-marie à 25 °C pendant 24 heures avec une agitation de 250 tr/min. À la fin du temps imparti, les tubes ont été centrifugés à 8 000 tr/min pendant 30 minutes et le culot a été pesé. L'équation correspondante est la suivante :

$$WHC = \frac{m_{culot} - m_{poudre}}{m_{poudre}} \quad (27)$$

avec m_{culot} (kg) est la masse du rétentat après centrifugation et m_{poudre} (kg) correspond à la masse d'algues séchées et broyées utilisées pour les expériences. La capacité de rétention d'eau correspond à la masse d'eau retenue par les algues séchées réduites en poudre.

- **Ratio de réhydratation**

Les algues séchées, $50 \pm 0,5$ mg, ont été placées pendant 2 heures dans de l'eau distillée à 40 °C. Effectué en tripliqua, le rapport solide/liquide a été adapté de la méthode de Tello-Ireland (2011) et a été fixé à 1:500 (m : v) afin que les algues soient complètement submergées. Les algues ont ensuite été retirées et

drainées pendant 30 s pour retirer l'eau superficielle, et pesées. Le taux de réhydratation a été calculé comme suit :

$$RR = \frac{m_{reh} \cdot X_{reh} - m_{dr} \cdot X_{dr}}{m_{dr} \cdot (1 - X_{dr})} \quad (28)$$

où m_{reh} (kg) est la masse de l'échantillon après réhydratation et X_{reh} (% b.h.) l'humidité correspondante en base humide, m_{dr} (kg) est la masse d'algues après séchage et X_{dr} (% b.h.) est l'humidité résiduelle en base humide des algues séchées. Le ratio de réhydratation correspond à la masse d'eau absorbée par les algues séchées.

II.1.3.3. Analyses statistiques

Les dosages biochimiques, la couleur, la capacité de rétention d'eau et le ratio de rétention sont exprimés en moyenne \pm écart-type. Les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel RStudio® (Integrated Development Environment for R. RStudio, PBC, Boston, USA) en utilisant le package Agricolae de Mendiburu 2021 (GNU GPL, depuis 1993). Des analyses de variances (ANOVA) à un facteur ont été réalisées avec un test de Tukey ($p < 0,05$). Nous considérons donc que des échantillons sont significativement différents si la *p-value* calculée par le test est inférieure à 0,05 ($p < 0,05$).

II.2. Procédés de séchage étudiés

II.2.1. Séchage par convection naturelle

Placées dans une étuve (Modèle 600, Memmert, Schwabach, Allemagne), les macroalgues fraîches sont séchées par convection naturelle à une très faible vitesse de l'air et à une température de 40 °C (précision ± 2 °C). Les algues sont rincées à l'eau du robinet (100 g d'algues immergées dans 1 L d'eau pendant 30 secondes en renouvelant l'eau 1 fois). Les algues sont ensuite coupées à 10 cm de longueur. Puis les algues sont placées à l'horizontal dans les coupelles. La masse d'algue dans chaque coupelle est de $(5,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$ kg. Les coupelles sont placées dans l'étuve à une minute d'intervalle afin de pouvoir les peser le plus facilement possible pour réaliser la cinétique. La masse des quatre échantillons a été mesurée de manière discontinue à l'aide d'une balance de précision (Acculab, ALC-110.4, précision $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ g, Sartorius, Göttingen, Allemagne). Les échantillons ont été pesés toutes les 10 minutes pendant les deux premières heures de séchage, puis toutes les trente minutes durant les quatre heures suivantes, et enfin toutes les heures jusqu'à atteindre la stabilité de la masse des échantillons (l'humidité en base humide des algues égale ou inférieure à 10 %).

Lorsque le séchage est terminé, les algues d'un répliqua sont équitablement divisées dans trois coupelles identifiées. Ces coupelles sont ensuite positionnées dans le dessiccateur à humidité relative nulle, lui-

même placé dans une étuve à 40 °C. La masse stabilisée correspondra à la masse à l'équilibre. Les coupelles devront ensuite être placées à 105 °C afin d'obtenir les valeurs de matière sèche.

L'intégralité des autres répliquas de séchage sera conservé afin de réaliser les différentes caractérisations.

II.2.2. Séchage par convection forcée

Le séchage par convection forcée a été effectué par le procédé de séchage par jets d'air impactants. Un prototype de sécheur de type jets d'air impactant (CIMS groupe, Sablé-sur-Sarthe, France) a été utilisé (Figure II. 7).

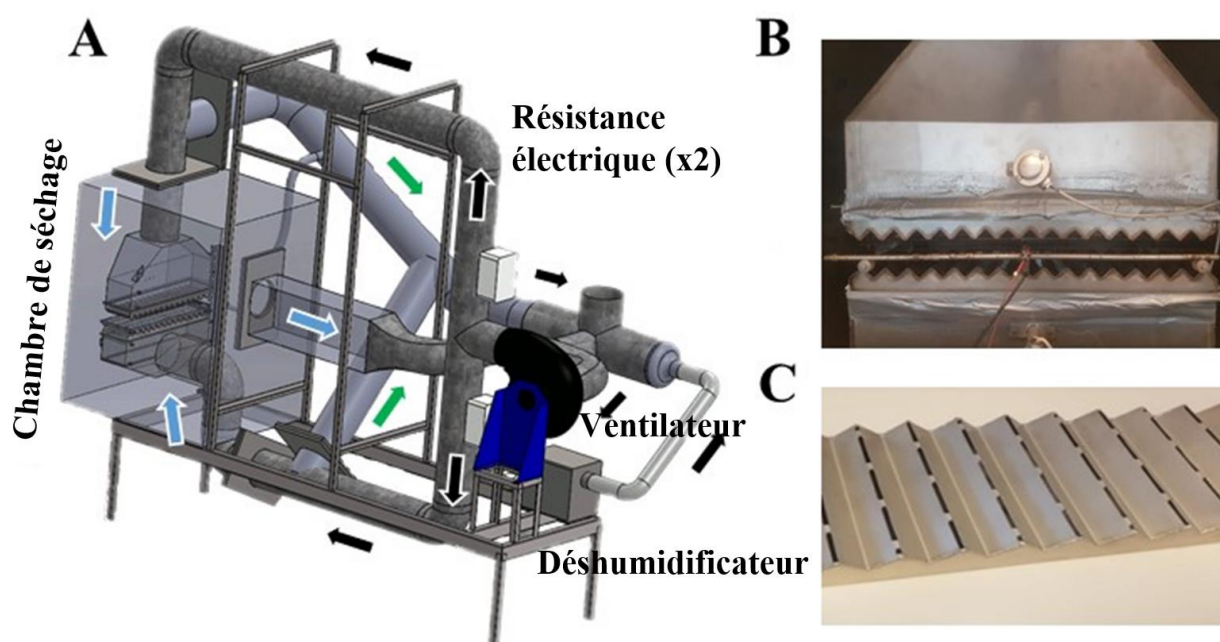


Figure II. 7. A) Schéma du prototype de séchage, B) Photographie de la chambre de séchage, C) Configuration des tuyères formant les jets d'air impactants

Tout d'abord, l'air est déshumidifié à l'aide d'un déshumidificateur (fisair, Madrid, Espagne), puis un ventilateur centrifuge (COMELEC P312, Belcodene, France) permet de faire circuler l'air nécessaire au séchage à un débit défini (débit maximal de 4000 m³ h⁻¹). Ce débit d'air est divisé en deux dès la sortie du ventilateur. On distingue une canalisation haute et une basse qui sont chacune dotée d'une résistance électrique permettant ainsi de chauffer l'air à une température voulue. Elles débouchent toutes deux dans la chambre de séchage (1540 × 1060 × 1140 mm) où la température du flux d'air est contrôlée dans les plénums supérieurs et inférieurs. L'air circule ensuite à travers les tiroirs (longueur de 800 mm et largeur de 220 mm) qui sont maintenus par les plénums et qui permettent de former les jets d'air impactant. Ces tiroirs peuvent être de différentes configurations, dans notre cas, il s'agit de seize buses triangulaires espacées de 50 mm composées de fentes rectangulaires de 3 mm de largeur. Par cette

configuration, les jets d'air sont impactés perpendiculairement au produit qui est placé sur un tapis de support (grille métallique de 840 × 230 × 13 mm) se déplaçant horizontalement en va et vient à une vitesse de 0,6 cm s⁻¹ à une fréquence de 0,06 Hz entre les deux sorties d'air (supérieure et inférieure). Ce mouvement longitudinal des produits permet une variation de la position des produits sous les jets d'air et mime les conditions d'un tunnel continu à bandes. Ce changement régulier de position s'ajoute à la variation spatiale importante des vitesses d'air au voisinage des échantillons provoquée par une zone de transition de jet libre perpendiculaire à la surface.

Les manipulations en monocouche d'épaisseur 4 mm ont été effectuées à vitesse de l'air constante (40 m s⁻¹) et à quatre températures de séchage (40, 50, 60 et 70 °C). Une autre série de manipulations a été réalisée en variant la vitesse de l'air (de 7 m s⁻¹ à 35 m s⁻¹) à température constante (40 °C). Les vitesses de l'air indiquées correspondent aux vitesses mesurées avec un anémomètre dynamique à pression (TA400, Trotec, Heinsberg, Allemagne). Enfin des manipulations en couches épaisses d'algues ont également été réalisées avec une épaisseur de 3 cm.

Avant de commencer une manipulation et afin de vérifier qu'elles soient toutes faites dans des conditions similaires, la température ambiante et l'humidité relative de l'air ambiant du laboratoire ont été relevés.

Le séchage en monocouche (4 mm d'épaisseur) a été réalisé pour quatre échantillons de macroalgues placés dans des paniers afin qu'ils ne s'envolent pas. En revanche, le séchage en couches épaisses (3 cm d'épaisseur) a été réalisé en tripliqua mais en trois manipulations succinctes de dupliquas. En effet, un panier comportant les algues permettait le suivi de la masse, et un second permettait le suivi de la température en simultanée.

Le sécheur a été mis en route trente minutes avant le démarrage de la manipulation afin d'obtenir des conditions opératoires (température de séchage et vitesse de l'air) stables. La température de l'air dans l'enceinte a été suivie à l'aide de thermocouples reliés via une centrale d'acquisition à un microordinateur équipé du logiciel SpecView (Version 2, Oakville, Canada).

Les algues ont été rincées à l'eau du robinet (100 g d'algues immergées dans 1 L d'eau pendant 30 secondes en renouvelant l'eau 1 fois) et coupées à 10 cm de longueur pour le séchage en monocouche et non coupées pour le séchage en couches épaisses. La masse d'algue dans chaque panier est de 5,8 10⁻³ kg pour les échantillons en monocouche et elle est de 281,3 ± 3,0 10⁻³ kg pour le séchage en couches épaisses.

Chaque panier a été placé à 1 minute d'intervalle afin de pouvoir les peser à intervalle de temps égal. Leur masse a été mesurée de façon discontinue à l'aide de la même balance qu'utilisée pour le séchage à l'étuve (II.2.1.). Afin d'obtenir la cinétique de séchage la plus précise possible, les paniers ont été pesés

dès 1 minute de séchage, puis toutes les 10 minutes les deux premières heures, ensuite toutes les trente minutes durant les quatre heures suivantes et enfin toutes les heures jusqu'à obtenir la stabilité des échantillons. On considère que le séchage est terminé lorsque l'humidité en base humide des algues contenues dans les paniers est inférieure à 10 %.

Le protocole final correspondant à la conservation des échantillons et au suivi massique des algues après séchage est identique au séchage par convection naturelle expliqué précédemment. Le dessiccateur dans lequel sont placés les échantillons utilisés pour le suivi de la masse à l'équilibre est positionné dans une étuve à la même température que le séchage appliqué. Lorsque les échantillons ont atteint leur masse à l'équilibre, ils sont placés dans une étuve à 105 °C afin de déterminer les masses de matière sèche.

II.2.3. Lyophilisation

La lyophilisation a été appliquée sur des algues au préalable congelées à -18 °C. Les algues ont été rincées (100 g d'algues immergées dans 1 L d'eau pendant 30 secondes en renouvelant l'eau 1 fois) puis coupées en taille de 10 cm, pesées en lot équivalent d'environ $5,8 \cdot 10^{-3}$ kg et enfin congelées. Pour la lyophilisation, les algues sont placées sur une plaque en inox au préalable refroidi au congélateur qui sera ensuite en contact direct avec l'étagère du lyophilisateur (Virtis Advantage XL-70, SP Scientific, Warminster, USA) qui est présenté sur la Figure II. 8.

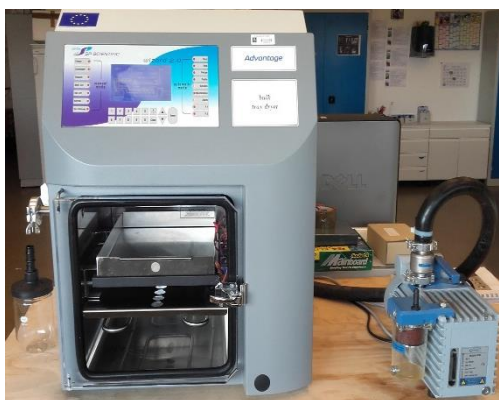


Figure II. 8. Lyophilisateur utilisé sur les macroalgues

Afin d'avoir un suivi de la température du produit, deux lots d'algues sont superposés afin d'y intercaler un thermocouple. Trois répliquas sont ainsi placés sur la plaque servant de support pour la lyophilisation, dont deux ont un suivi de température. Différentes conditions opératoires ont été appliquées pour ce procédé, et plus particulièrement concernant le séchage primaire. Les algues sont tout d'abord congelées à -45 °C pendant 300 minutes (5 heures), puis lyophilisées. Deux températures de la plaque ont été appliquées pour l'étape de séchage primaire. Il a donc été réalisé à -30 °C et -50 °C à 0,133 bar

pendant 780 minutes (13 heures). Le séchage secondaire a été réalisé à +50 °C et 0,067 bar pendant 300 minutes (5 heures).

Les masses initiales et finales seront relevées mais des pesées au cours de la lyophilisation ne sont pas possible puisque l'appareil fonctionne sous-vide. Afin de réaliser la cinétique de lyophilisation, le lyophilisateur a donc été arrêté à des temps précis et les échantillons pesés. Un nouveau lot d'algues était ensuite réinséré dans le lyophilisateur afin de procéder à un nouveau point pour la cinétique. Le cycle de lyophilisation était donc relancé à partir du début du cycle de congélation.

Afin d'avoir une courbe la plus représentative possible, le premier point a été relevé après la mise sous-vide qui suit l'étape de congélation. Ce point correspond à notre point initial puisqu'il est juste avant le début du séchage primaire. Ensuite, un point a été effectué après 30, 60, 120, 180, 300 et 500 minutes du début du séchage primaire. La cinétique a également été prolongée dans le séchage secondaire, correspondant au temps 700 minutes (jonction entre les deux séchages) et 900 minutes, ainsi que le dernier point à la fin du séchage secondaire, à 1050 minutes après le début du séchage primaire.

Le protocole final correspondant à la conservation des échantillons et au suivi massique des algues après séchage est identique au séchage par convection naturelle et par convection forcée expliquée précédemment.

II.2.4. Séchage par lit fluidisé

Le séchage en lit fluidisé permet de maintenir un solide dispersé en suspension dans un fluide sans déplacement de l'ensemble. Les échanges entre le solide et l'air séchant le produit sont donc améliorés. Le sécheur en lit fluidisé (Pilotes Systemes, Pont-Evêque, France) utilisé pour nos manipulations est schématiquement présenté sur la Figure II. 9.

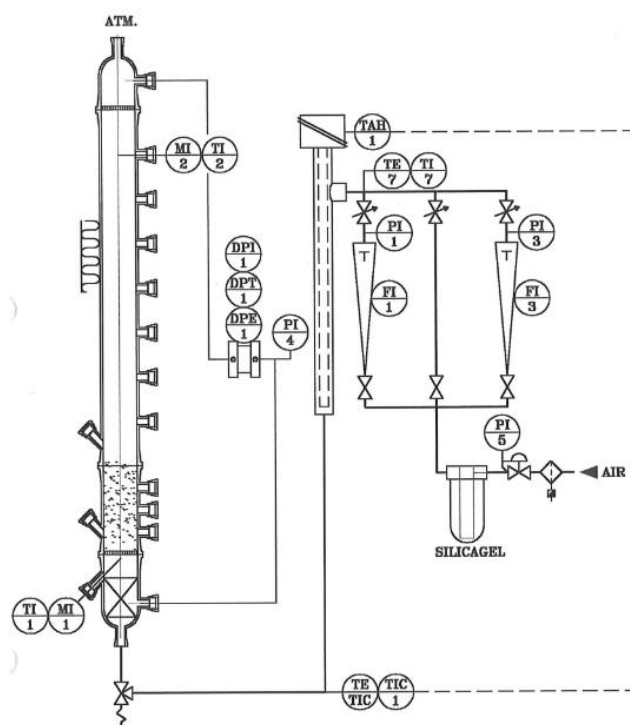


Figure II. 9. Schéma de l'installation de séchage en lit fluidisé

La chambre de séchage de 80 mm de diamètre est démontable par trois boutons moletés permettant de desserrer la partie inférieure du sécheur et permet ainsi de pouvoir charger notre solide. Deux sondes (Testo 6681, Testo, Lenzkirch, Allemagne) de températures et d'humidités sont positionnées avant (TI 1, MI 1) et après (TI 2, MI 2) la chambre de séchage afin de suivre ces paramètres tout au long du séchage et ainsi pouvoir mesurer la quantité d'eau évaporée au cours de la manipulation. Les pertes de charge de la colonne, comprenant également la chambre de séchage et son produit, sont mesurées par le capteur (DPI 1, PI 4).

Le solide est séché par de l'air provenant du réseau d'air comprimé. Il est donc au préalable détendu à 2 bar puis asséché par du silicagel. Deux vannes permettent de régler les débits qui sont mesurés par des rotamètres. Des corrections de débits seront donc à réaliser. L'air est ensuite chauffé par une résistance électrique dont la température de consigne est fixée et régulée par une sonde Pt100 positionnée en-dessous de la chambre de séchage (TIC 1). Dans notre cas, la température de séchage est de 40 °C.

Avant de réaliser les manipulations à la température de séchage souhaitée, une manipulation préalable de la perte de charge vs la vitesse de l'air superficielle a été réalisée à température ambiante afin de déterminer le débit minimum de fluidisation de notre produit. Des algues séchées à l'étuve ont été utilisées pour ces manipulations avec une hauteur de solide identique aux conditions opératoires réalisées avec le produit humide, c'est-à-dire 5 cm. Tout d'abord, les pertes de charge sont relevées pour

différents débits lorsque la chambre de séchage est vide, puis des algues y sont introduites afin de refaire les mêmes mesures avec le solide. Le minimum de fluidisation correspond au débit pour lequel les pertes de charge atteignent un plateau de stagnation. En ce qui nous concerne, ce débit est de $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Figure II. 10) et correspond au débit directement lu sur les rotamètres et non corrigé. Ce débit équivaut à une vitesse de l'air de $0,12 \text{ m s}^{-1}$. Nous effectuerons des manipulations à des débits supérieurs à ce minimum de fluidisation, soit $2,5$ et $3,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, correspondant réciproquement à $0,15$ et $0,20 \text{ m s}^{-1}$.

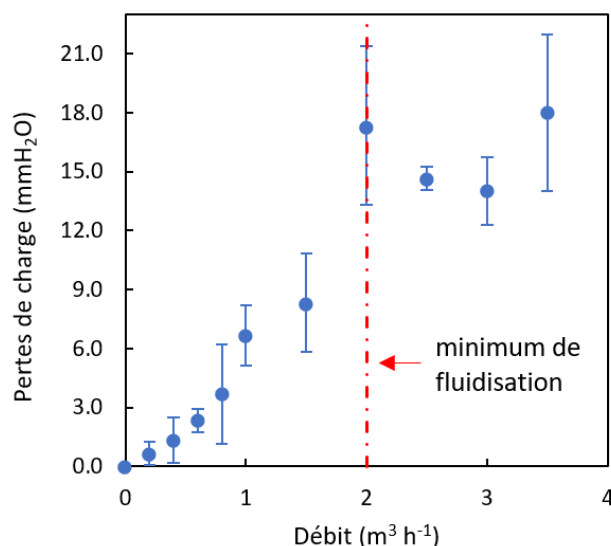


Figure II. 10. Détermination du minimum de fluidisation pour notre produit à sécher : *Sargassum muticum*

La première étape de la manipulation consiste en la mise en température de notre installation. Les paramètres de débit et de température sont fixés, puis le sécheur est mis en fonctionnement à vide durant environ 30 minutes afin qu'il se stabilise. Puis, avant d'ajouter notre solide dans la chambre de séchage, les pertes de charge, les températures et humidités relatives des sondes placées le long de la colonne, et les pressions lues sur les rotamètres sont relevées. Ces données sont nécessaires pour les calculs. Ensuite, les algues, au préalable coupées et rincées selon le protocole (100 g d'algues immergées dans 1 L d'eau pendant 30 secondes en renouvelant l'eau 1 fois), puis pesées (masse de 50 g et hauteur de 5 cm dans la chambre de séchage), sont insérées dans la chambre de séchage. Pendant ce chargement, l'air de chauffe est dévié par la vanne trois voies placée après la résistance électrique qui est elle-même arrêtée pendant cette courte durée.

Lorsque la chambre de séchage est chargée et replacée correctement sur la colonne (joints d'étanchéité remplacés et serrage des boutons moletés correct), alors l'air est redirigé vers la colonne de séchage et le chauffage de la résistance électrique est réenclenché.

Les températures, les humidités relatives et les pertes de charge sont relevées toutes les minutes durant les dix premières minutes, puis toutes les deux minutes jusqu'à soixante minutes de séchage puis toutes les cinq minutes jusqu'à la fin du séchage.

Le processus de séchage est considéré comme terminé lorsque la différence entre l'humidité précédant et suivant la chambre de séchage est inférieure à 1 %. Les manipulations ont été réalisées en triplicata. Le protocole final correspondant à la conservation des échantillons et au suivi massique des algues après séchage est identique aux différents procédés de séchage expliqués précédemment.

II.3. Les prétraitements au séchage

II.3.1. Les champs électriques pulsés

Les membranes cellulaires des algues ont été perforées par un procédé de champs électriques pulsés. Ce procédé permet l'électroporation de la membrane et donc sa perméabilisation, permettant ainsi d'extraire des molécules d'intérêts ou l'eau contenue dans les cellules. L'étude de la désintégration de *Sargassum muticum* en fonction des intensités de champs électriques a été réalisée. Ce prétraitement a également été appliqué avant les procédés de lyophilisation et de séchage par jets d'air impactants pour deux indices de désintégration Z, à savoir Z = 0,5 (moyennement désintégré) et Z = 1 (totalement désintégré).

Paramètres appliqués :

- Intensité du champ électrique : de 200 V cm⁻¹ à 3 000 V cm⁻¹ (avec un pas de 400 V cm⁻¹)
- Tension : de 1 200 V à 18 000 V (valeur en lien avec l'intensité)
- Dimensions de la chambre de traitement cylindrique : hauteur de 6 cm et diamètre de 3,3 cm
- Durée d'une impulsion : 2 microsecondes
- Durée d'un train : 3 secondes
- Nombre de trains : 3
- Temps de repos entre chaque train d'impulsions : 2 minutes
- Fréquence : 1 Hz

Les algues ont été rincées à l'eau du robinet (100 g d'algues immergées dans 1 L d'eau pendant 30 secondes en renouvelant l'eau 1 fois) et coupées à 10 cm de longueur.

Afin de s'assurer d'un bon traitement, les électrodes sont vérifiées et frottées avec du papier abrasif pour obtenir une surface lisse et propre. La masse initiale d'algues placée dans la chambre de traitement CEP est de $31,03 \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$ kg. La température initiale de l'échantillon et sa conductivité initiale (au travers de son impédance) sont relevées avant d'appliquer le premier traitement CEP avec un impédancemètre (U1733C, Keysight Technology, Les Ulis, France). La cellule reliée au générateur (ITHPP,

Alcen, Thegra, France) utilisé pour les manipulations par champs électriques pulsés est présentée sur la Figure II. 11. Le générateur est commandé à distance par un ordinateur.

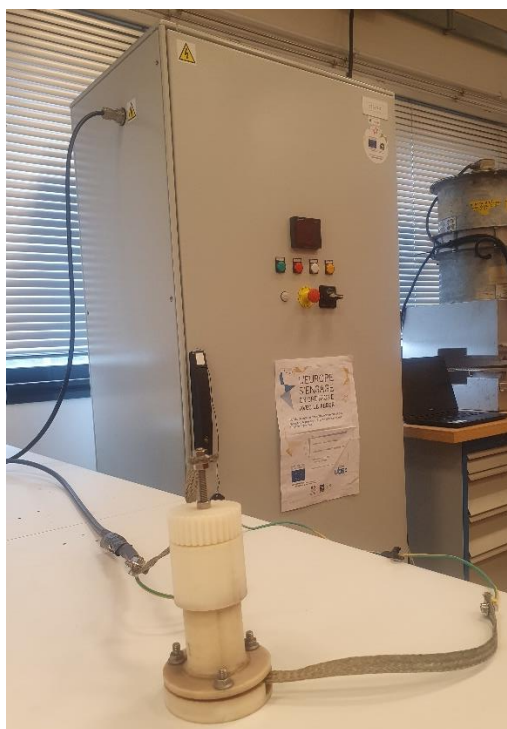


Figure II. 11. Cellule de traitement CEP relié au générateur

Les paramètres sont insérés dans le générateur via l'ordinateur, puis le premier train d'impulsions est lancé. À la fin du traitement, lorsque le générateur est déchargé, que la zone est sécurisée et après deux minutes de repos, l'impédance de l'échantillon est mesurée. À la suite de cette mesure, un deuxième train d'impulsions est relancé avec les mêmes paramètres. L'impédance est également relevée après deux minutes de repos. Ce cycle est répété 15 fois et chaque intensité est réalisée en tripliqua. Lorsque tous les traitements ont été appliqués et que l'intensité finale a été mesurée, la température de l'échantillon est relevée. Les algues peuvent ensuite être directement stabilisées par un procédé de séchage.

Afin de réaliser les calculs nécessaires aux traitements des résultats, l'indice de désintégration pour un échantillon totalement désintégré a été mesuré. Après trois cycles de congélation et décongélation, la conductivité électrique des algues a été mesurée et est de $9\,397 \pm 101 \mu\text{S cm}^{-1}$.

II.3.2. Déshydratation par pressage

Un second prétraitement a été appliqué sur la matière algale brut *Sargassum muticum*. Il s'agit d'une déshydratation par pressage. Le but est de réduire l'humidité initiale des algues afin d'optimiser le

procédé de séchage. Ce prétraitement a été appliqué pour les procédés par jets d'air impactants et par convection naturelle à l'étuve en monocouche.

Les algues, après rinçage (100 g d'algues immergées dans 1 L d'eau pendant 30 secondes en renouvelant l'eau 1 fois) sont coupées en longueur de 10 cm puis placées sur la toile filtrante, elle-même positionnée sur la passoire. Une masse de $31,02 \pm 0,01 \cdot 10^{-3}$ kg d'algues a été pressée avec une presse à membrane permettant d'atteindre 3,2 bar. Un cristallisateur, positionné sur une balance (CP2202S-OCE, précision à 10^{-2} , Sartorius, Göttingen, Allemagne), était placé en dessous de la passoire afin de peser le jus extrait des algues toutes les 10 secondes (visible sur la Figure II. 12). Après 5 min de pressage, les algues ont été remuées, puis repressées dans les mêmes conditions pendant 5 minutes. La masse finale des algues a ensuite été relevée. Les manipulations pour obtenir la cinétique de pressage ont été réalisées en tripliqua. Les algues pressées ont ensuite pu être directement utilisées pour l'étude de leur stabilisation par différents procédés de séchage.



Figure II. 12. Photographie de la mise en place utilisée pour le prétraitement par pressage

II.4. Isothermes de désorption

Les isothermes de désorption ont été mesurées avec l'équipement DVS IGA-sorp-HT (Hiden Isochema, Warrington, Royaume-Uni) aux deux températures extrêmes de séchage par jets d'air impactants (40 °C et 70 °C). Quarante-cinq à soixante-dix grammes d'algues ont été placés dans un panier à mailles en acier inoxydable qui a été suspendu à une microbalance avec une résolution de 10^{-7} kg. L'échantillon a ensuite été placé dans une chambre à humidité et température contrôlées. La masse de l'échantillon a été enregistrée en continu jusqu'à ce que l'équilibre avec l'air ambiant soit atteint. La teneur en humidité à l'équilibre a été établie à sept taux d'humidité relative décroissants, de 95 % à 0 %. L'humidité a été contrôlée en utilisant un flux d'air mixte sec et saturé en vapeur d'eau à 250 mL min^{-1} . L'échantillon a ensuite été séché à 105 °C jusqu'à stabilisation. Les expériences à chaque température ont été réalisées en tripliqua. L'isotherme de désorption de *S. muticum* a été ajustée avec les modèles Oswin, Halsey et

GAB qui sont couramment utilisés pour les produits biologiques et alimentaires (Boy *et al.*, 2019 ; Lemus *et al.*, 2008 ; Oswin, 1946) :

$$X_{eq} = A \times \left[\frac{a_w}{1-a_w} \right]^B \quad (29)$$

$$X_{eq} = \left[\frac{A}{\ln\left(\frac{1}{a_w}\right)} \right]^{\frac{1}{B}} \quad (30)$$

$$X_{eq} = \frac{X_m \times C \times K \cdot a_w}{(1 - K \times a_w) \times (1 + (C - 1) K \times a_w)} \quad (31)$$

avec X_{eq} (kg kg⁻¹, b.s.) est la teneur en eau à l'équilibre de l'échantillon à la température de séchage, A et B sont des constantes, a_w (-) est l'activité de l'eau, C et K (-) sont des constantes et X_m (kg kg⁻¹, b.s.) est la teneur en eau de la monocouche, qui est la teneur en eau lorsque les molécules d'eau remplissent tous les sites primaires.

II.5. Variables caractéristiques du séchage

À partir des valeurs de masses au cours du séchage, des masses à l'équilibre et de matière sèche, différentes cinétiques caractéristiques du séchage ont ainsi pu être calculées, comme par exemple la masse réduite qui est calculée selon l'équation suivante :

$$m_{re} = \frac{m(t)}{m_0} \quad (32)$$

avec m_{re} (kg) correspondant à la masse réduite, $m(t)$ (kg) comme étant la masse de l'échantillon à l'instant t et m_0 (kg) qui est la masse initiale.

La masse d'eau contenu dans le produit au cours du séchage est obtenu en appliquant l'équation qui suit.

$$m_{eau} = m(t) - m_{MS} \quad (33)$$

où m_{eau} (kg) est la masse d'eau à l'instant t et m_{MS} (kg) est la masse de matière sèche.

À partir de la masse d'eau m_{eau} , les humidités du produit peuvent être calculées. On retrouve l'humidité en base sèche X_{bs} (kg kg⁻¹, b.s.) calculée selon l'équation (12).

$$X_{bs} = \frac{m_t - m_{MS}}{m_{MS}} \quad (34)$$

Et on retrouve également l'humidité en base humide X_{bh} (% , b.h.) qui a été calculée avec l'équation suivante :

$$X_{bh} = \frac{m_{eau}}{m_t} \times 100 = \frac{m_t - m_{MS}}{m_t} \times 100 \quad (35)$$

L'humidité réduite ω (-) a été calculé comme suit :

$$\omega = \frac{X_{bs} - X_{eq}}{X_{bs0} - X_{eq}} \quad (36)$$

où X_{bs0} (kg kg⁻¹, b.s.) est l'humidité initiale en base sèche et X_{eq} (kg kg⁻¹, b.s.) est l'humidité à l'équilibre à la température de séchage. La masse à l'équilibre a été déterminée en plaçant le produit dans un dessiccateur dans une étuve à la température de séchage (40 °C) jusqu'à stabilisation.

L'équation correspondant au calcul de la vitesse de séchage (kg⁻¹ m⁻² s⁻¹) est la suivante :

$$V = -\frac{dX_{bs}}{A \times dt} \quad (37)$$

où t (s) est le temps correspondant pour la gamme de taux d'humidité sélectionnée et la section transversale A (m²) correspond à la surface de séchage, qui est différente pour chaque procédé.

Lors des manipulations au lit fluidisé, la température de l'air en entrée et en sortie de la chambre de séchage sont relevées, ainsi que son humidité relative H_r (%). Afin de calculer l'humidité absolue W (kg kg⁻¹) à partir de H_r , il est nécessaire de calculer les pressions de vapeur saturante de l'eau aux températures considérées. Pour ce faire, la loi d'Antoine a été utilisée selon l'équation suivante :

$$P_S = \exp\left(18,3 - \frac{3816}{T_S - 46,13}\right) \quad (38)$$

avec P_S (mmHg) la pression de vapeur saturante et T_S (K) la température mesurée lors de la mesure de l'humidité relative.

Grâce à cette valeur, l'humidité absolue peut être calculée selon l'équation (40).

$$W = \frac{M_{eau} \times H_r \times P_S}{M_{as} \times (P_{tot} - H_r \times P_S)} \quad (39)$$

avec W (kg_{eau} kg⁻¹_{air sec}) l'humidité absolue, P_{tot} (mmHg) correspondant à la pression totale et plus précisément à la pression atmosphérique, M_{eau} (g mol⁻¹) et M_{as} (g mol⁻¹) sont réciproquement les masses molaires de l'eau et de l'air sec.

Afin de connaître l'humidité en base sèche du produit au cours du temps, il est nécessaire de réaliser un bilan matière sur l'eau avec G (kg s⁻¹) correspondant au débit massique de l'air de séchage, W_E et W_S (kg_{eau} kg⁻¹_{air sec}) sont les humidités absolues en entrée et en sortie de notre chambre de séchage.

Le débit massique G est calculé avec l'équation suivante :

$$G = Q'_N \times \rho_{air} \quad (40)$$

Avec ρ_{air} (1,292 kg m³) correspondant à la masse volumique de l'air sec dans les conditions normales de pression et de température (0 °C et 1,013 bar) et Q'_N est le débit exprimé dans les conditions normales

mesuré dans les conditions de température et de pression d'utilisation. Ce débit est lui-même relié au débit Q_N ($m^3_{(n)} h^{-1}$) qui est le débit directement lu sur la graduation du rotamètre et est calculé selon l'équation (42).

$$\frac{Q'_N}{Q_N} = \left(\frac{P' \times T^\circ}{P \times T'} \right)^{0,5} \quad (41)$$

La pression P' (bar) est la pression d'utilisation correspondant à la pression lue sur l'indicateur de pression (PI1 ou PI3 selon les débits, se référer à la Figure II. 8) présent sur le rotamètre et $T'(K)$ est la température d'utilisation égale à la température ambiante mesurée en TI7. P (bar) et $T^\circ(K)$ correspondent à la pression et à la température d'étalonnage (1,013 bar et 20 °C).

Le bilan est le suivant :

$$G \times W_E = G \times W_S + \text{accumulation}$$

$$G \times W_E = G \times W_S + \frac{d(m_{\text{eau}})}{dt}$$

$$G \times W_E = G \times W_S + \frac{d(m_S \times X)}{dt}$$

$$G \times W_E = G \times W_S + m_S \times \frac{dX}{dt}$$

$$-m_S \times \frac{dX}{dt} = G (W_S - W_E)$$

Ainsi, on peut déterminer $\frac{dX}{dt}$ avec m_S (kg) correspondant à la masse de matière sèche du produit et X à la teneur massique ($kg\ kg^{-1}$). $X(t)$ est déterminé par la méthode des trapèzes sur la courbe $(-dX/dt)$ en fonction du temps de séchage :

$$X(t + \Delta t) = X(t) + \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{dX}{dt} \right) dt$$

$$X(t + \Delta t) = X(t) + \frac{\Delta t \times \left[\left(\frac{dX}{dt} \right)_{\Delta t+t} + \left(\frac{dX}{dt} \right)_t \right]}{2}$$

II.6. Détermination du coefficient de diffusion effective et modélisation des cinétiques de séchage

II.6.1. Détermination du coefficient de diffusion effective D_{eff}

En général, le processus de déshydratation se produit lors de la période de décroissement du taux correspondant au transport de l'eau de l'intérieur vers la surface du produit. La diffusion de l'eau à l'intérieur du produit en fonction du temps et des dimensions caractéristiques de l'échantillon peut être décrit par la seconde loi de Fick (équation (43)) :

$$\frac{dX_{ab}}{dt} = D_{eff} \frac{d^2X_{ab}}{dx^2} \quad (42)$$

D_{eff} correspond à la diffusivité effective ($m^2 s^{-1}$) et caractérise la diffusion de l'eau pour un produit donné. Le temps t est donné en seconde et x correspond à la dimension caractéristique du produit (m).

L'application de l'équation de Fick pour des diffusions en régime instable (équations (44) à (46)), est applicable sous certaines conditions, à savoir :

- L'humidité est uniforme au début du séchage

$$t = 0 \quad 0 < x < L \quad X = X_0 \quad (43)$$

- L'humidité à l'interface gaz/solide est en équilibre dans la phase gazeuse et le transfert est limité par la diffusion interne

$$t > 0 \quad x = L \quad X = X_{eq} \quad (44)$$

- Par symétrie, le gradient d'humidité est nul au centre du solide

$$t \geq 0 \quad x = 0 \quad \frac{dX}{dl} = 0 \quad (45)$$

Pour les produits biologiques, la diffusion de l'humidité est souvent le mécanisme de transport limitant pendant le séchage, ce qui signifie que ce mécanisme contrôlerait le temps de séchage.

Crank (1975) a proposé une solution analytique pour des géométries spécifiques (plaque plane de longueur infinie, cylindre infini et sphère). Certaines hypothèses ont été faites pour appliquer les solutions analytiques sur le produit, qui a été considéré comme isotrope. Elles comprennent la négligence de la résistance externe, du rétrécissement et des variations de la pression de vapeur, la constance de la diffusivité effective de l'humidité pendant le séchage et l'uniformité de la distribution de la température. De plus, il a été considéré que l'évaporation se produisait uniquement à la surface du

produit et que le flux de chaleur par conduction était échangé à l'intérieur du produit et que le flux de chaleur par convection était transféré à la surface du matériau (Boy *et al.*, 2019).

Dans cette étude, la géométrie considérée est une plaque plane de longueur infinie et l'équation est la suivante :

$$\omega = \frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left(\frac{-(2i+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{eff} \cdot t}{4L^2}\right) \quad (46)$$

où X_t (kg kg⁻¹, b.s.) est la teneur en humidité au temps t , X_0 (kg kg⁻¹, b.s.) est la teneur en humidité initiale, i (-) est le nombre d'itérations et L (m) est la demi-épaisseur ($2 \cdot 10^{-3}$ m).

Il convient de mentionner que le nom de diffusivité de l'humidité apparente, D_{app} , a été préféré à celui de diffusivité de l'humidité effective, D_{eff} , car les valeurs déterminées dans cette étude peuvent dépendre de la vitesse de l'air. Il est établi que la diffusivité calculée par le modèle de diffusion de Fick (équation (24)) ne dépend que des propriétés internes du matériau, mais cette hypothèse n'est pas vraiment valable pour l'ensemble des cas de cette étude. La diffusivité apparente utilisée ici dépend à la fois des transferts externes (convectifs) et internes (diffusifs).

D_{app} dépend de la température de l'air de séchage et la relation est représentée par une équation de type Arrhenius :

$$D_{app} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (47)$$

où D_0 (m² s⁻¹) est le facteur d'Arrhenius pré-exponentiel, E_a (J mol⁻¹) est l'énergie d'activation, R (J mol⁻¹ K⁻¹) est la constante des gaz parfaits et T (K) est la température de séchage.

II.6.2. Lissage des cinétiques de séchage

De nombreuses expressions semi-empiriques, telles que Two-Term, Verma, Midilli-Kucuk, *Diffusion Approach*, *Modified Page*, ont été fréquemment utilisées pour modéliser la perte d'humidité pendant le séchage des algues (Fudholi *et al.*, 2012 ; Gupta *et al.*, 2011 ; Lemus *et al.*, 2008 ; Uribe *et al.*, 2017 ; Vega-Gálvez *et al.*, 2008). Ces modèles, ainsi que les modèles de Page et d'*Henderson-Pabis modified*, ont été appliqués sur les cinétiques d'humidité réduite obtenus lors des différents séchages. La modélisation permet notamment de décrire les différents phénomènes qui ont lieu lors du séchage même si elle ne représente que partiellement la réalité. De plus, elle peut être utilisée dans le dimensionnement de sècheurs. Les modèles appliqués sous Excel® (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA) et Matlab® (MathWorks Inc, Natick, MA, USA) sur les cinétiques de séchage des sargasses sont résumés dans le Tableau VII.

Tableau VII. Équations semi-empiriques appliquées sur les cinétiques de séchage

Modèle	Équation	No. de paramètres	Référence
Page	$\omega = \exp(-kt^n)$	2	Page, 1949
Modified Page	$\omega = \exp(-(kt)^n)$	2	White <i>et al.</i> , 1981
Diffusion approach	$\omega = a \exp(-kt) + (1 - a)\exp(-kbt)$	3	Kassem, 1998
Verma	$\omega = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-gt)$	3	Verma <i>et al.</i> , 1985
Midilli-Kucuk	$\omega = a \exp(-kt^n) + bt$	4	Midilli <i>et al.</i> , 2002
Two-term	$\omega = a \exp(-kt) + b \exp(-gt)$	4	Henderson, 1974
Henderson-Pabis modified	$\omega = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$	6	Karathanos, 1999

II.6.3. Paramètres statistiques permettant de déterminer la qualité des modèles

La qualité de la modélisation a été estimée en calculant des paramètres statistiques :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (\omega_{exp,j} - \omega_{mod,j})^2}{\sum_{j=1}^n (\omega_{exp,j} - \bar{\omega}_{exp,j})^2} \quad (48)$$

Lorsqu'il y a plus d'un paramètre inconnu dans l'équation, alors le R^2 ajusté sera utilisé.

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (\omega_{exp,j} - \omega_{mod,j})^2 \cdot (N - 1)}{\sum_{j=1}^n (\omega_{exp,j} - \bar{\omega}_{exp,j})^2 \cdot (N - p)} \quad (49)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\omega_{exp,j} - \omega_{mod,j})^2} \quad (50)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (\omega_{exp,j} - \omega_{mod,j})^2}{N - p} \quad (51)$$

$$RSS = \sum_{j=1}^N (\omega_{exp,j} - \omega_{mod,j})^2 \quad (52)$$

où $\omega_{exp,j}$ et $\omega_{mod,j}$ correspondent aux taux d'humidité expérimentaux et modélisés, $\bar{\omega}_{(exp,j)}$ est la moyenne des données expérimentales, N est le nombre d'observations et p est le nombre de paramètre dans l'équation. Des valeurs élevées de R^2 ajusté combinées à de faibles valeurs de $RMSE$, χ^2 et RSS indiquent une qualité satisfaisante de l'ajustement. Les paramètres statistiques $RMSE$, χ^2 et RSS sont liés entre eux. Cependant, dans la littérature ils sont généralement tous indiqués. C'est pourquoi les valeurs de ces trois paramètres statistiques seront présentés pour les modélisations effectuées.

Chapitre III. Application de différents procédés de séchage sur la matière algale

Sargassum muticum

Partie III.1. Séchage par jets d'air impactants de <i>Sargassum muticum</i> : influence de la température et de la vitesse de l'air sur les cinétiques de séchage et leur modélisation	126
III.1.1 Caractérisation de la composition de la biomasse séchée	126
III.1.2 Isothermes de désorption de <i>S. muticum</i> à deux températures	128
III.1.3 Température et vitesse de l'air : effets sur les courbes de séchage	130
III.1.4 Impact de la température et de la vitesse de l'air sur le coefficient de diffusion apparent	131
III.1.5 Modélisation des cinétiques de séchage	135
III.1.6 Conclusion.....	139
Partie III.2. Séchage de l'algues brune <i>Sargassum muticum</i> : impact des procédés de séchage sur les cinétiques de séchage, les propriétés fonctionnelles et la couleur des algues séchées.....	139
III.2.1 Cinétiques des procédés de séchage	140
III.2.2 Estimation de la vitesse de séchage	143
III.2.3 Impact des procédés de séchage sur les propriétés fonctionnelles	145
III.2.4 Impact des procédés de séchage sur la couleur	146
III.2.5 Conclusion.....	149
III.3 Conclusions	150

Chapitre III. Application de différents procédés de séchage sur la matière algale *Sargassum muticum*

Ce chapitre porte sur l'application de différents procédés de séchage sur l'algue brune invasive *Sargassum muticum*. Les procédés employés sont le séchage par jets d'air impactant, le séchage en lit fluidisé, le séchage par convection naturelle et la lyophilisation. Tout d'abord, une première partie traite l'influence de la température et de la vitesse de l'air du séchage par jets d'air impactants. L'étude sera appliquée sur les cinétiques de séchage d'algues fraîches et permettra de déterminer les coefficients de diffusion apparent. La modélisation par différents modèles semi-empiriques a également été réalisée et permet de déterminer le modèle décrivant le plus fidèlement ce procédé de séchage appliqué à l'algue *S. muticum*.

Dans une seconde partie, les différents procédés de séchage appliqués sur la matière algale *S. muticum* seront comparés afin de déterminer le procédé de séchage le plus pertinent pour cette biomasse. Les résultats se baseront sur l'étude des propriétés fonctionnelles et de la couleur des algues séchées, mais également sur les cinétiques de séchage et la vitesse de séchage.

Partie III.1. Séchage par jets d'air impactants de *Sargassum muticum* : influence de la température et de la vitesse de l'air sur les cinétiques de séchage et leur modélisation

L'algue brune *Sargassum muticum* a été séchée par jets d'air impactants en quadrupla dans différentes conditions, à savoir à température fixe de 40 °C et à vitesse de l'air variant de 7 m s⁻¹ à 35 m s⁻¹, puis à vitesse constante de 35 m s⁻¹ et aux températures de 40 °C, 50 °C, 60 °C et 70 °C. Le but étant d'étudier l'impact de la température de séchage, ainsi que la vitesse de l'air sur les cinétiques de séchage, les coefficients de diffusion apparents et la modélisation des courbes de séchage.

III.1.1 Caractérisation de la composition de la biomasse séchée

Une analyse globale de la matière première a été effectuée afin de connaître sa composition en sucres neutres, acides uroniques, composés phénoliques, protéines, sulfates et matière minérale. Comme présenté sur la Figure III. 1, les algues sont composées à 30 % de matière minérale, 21 % de protéines, 17 % d'acides uroniques et 15 % de sucres neutres. Les sucres neutres regroupent notamment les polysaccharides composant la paroi cellulaire des macroalgues et les sucres issus de la photosynthèse. La composition des algues en composés phénoliques et sulfates est très faible (de l'ordre de 2 % et 1 %). Il s'avère que 14 % de sa composition globale représentent des composés non dosés ou non solubilisés.

La dernière étape de l'hydrolyse totale, qui consiste à soumettre la poudre à de la soude 5 M durant 2 heures, doit permettre de solubiliser totalement le solide restant à la suite des deux premières solubilisations. En revanche, si celle-ci n'a pas permis de solubiliser entièrement la quantité restante, alors une fraction de la composition ne peut être dosée.

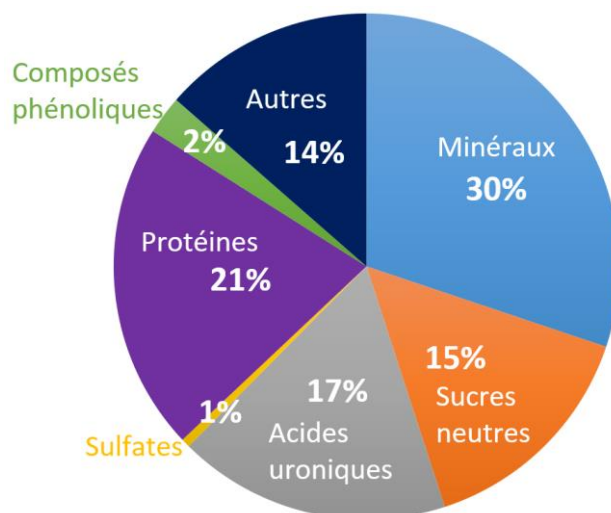


Figure III. 1. Composition de la biomasse *Sargassum muticum* utilisée pour les manipulations effectuées aux jets d'air impactants

Ces résultats sont comparables avec de précédentes caractérisations biochimiques de cette algue brune comme présenté dans le Tableau III du Chapitre I. En effet, dans les études précédemment présentées, la teneur en matière sèche est comprise entre 1 et 19 %, celle des protéines varie entre 3,2 et 34,6 %, les acides uroniques entre 1,1 et 13,6 %, les carbohydrates entre 4,2 et 46 %, les composés phénoliques ont une teneur comprise entre 0,5 et 4,6 % et les minéraux varie entre 13,2 et 41,2 %. Les différences observées dans la composition sont dues aux saisons, au lieu de récolte (Maneein *et al.*, 2021 ; Deniel *et al.*, 2017) et aux méthodes de dosage. Ces changements de composition sont à considérer dans une voie de valorisation de cette espèce.

III.1.2 Isothermes de désorption de *S. muticum* à deux températures

Les courbes de désorptions de *Sargassum muticum* ont été effectuées à 40 °C et 70 °C et ont été modélisées par trois modèles représentés sur la Figure III. 2 et qui sont Halsey, GAB, et Oswin.

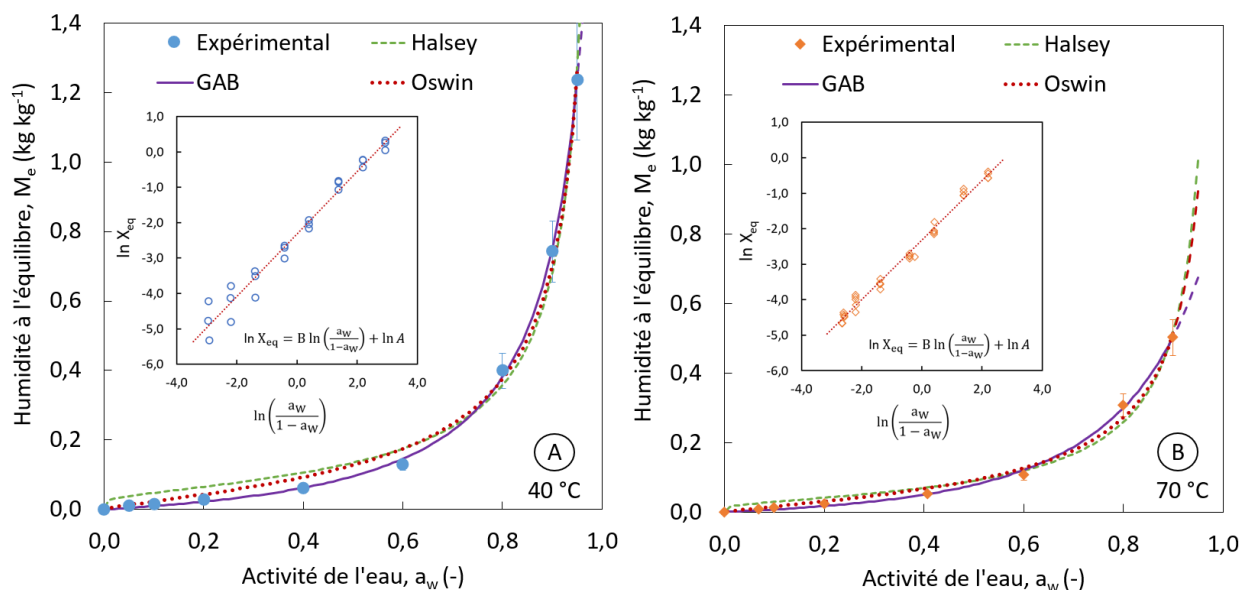


Figure III. 2. Courbes de désorptions de *Sargassum muticum* à 40 °C (A) et 70 °C (B). Les valeurs expérimentales (symboles) ont été modélisées par différents modèles (lignes en pointillées). Graphique inséré : linéarisation du modèle d'Oswin

Selon Brunauer *et al.* (1940), ces isothermes sont des isothermes d'adsorption de Van der Waals de type III, qui sont typiques des aliments à forte teneur en sucres, polysaccharides et protéines (Lemus *et al.*, 2008 ; Vazquez *et al.*, 1999). Ce résultat est confirmé par l'analyse de la composition biochimique des algues qui contiennent 15 % de sucres neutres et 21 % de protéines (voir sur la Figure III. 1). Le modèle d'Oswin a été linéarisé et la linéarisation est présentée sur la Figure III. 2. Les coefficients calculés pour les différents modèles et leur ajustement vis-à-vis des données expérimentales sont présentés dans le Tableau VIII.

Tableau VIII. Paramètres et constantes calculés pour les courbes de désorptions à 40 °C et 70 °C de *Sargassum muticum*

Constantes	40 °C (avec 95 % d'intervalle de confiance)	70 °C (avec 95 % d'intervalle de confiance)
Oswin		
A (-)	0,1277 (0,09791 ; 0,1575)	0,1005 (0,09146 ; 0,1096)
B (-)	0,7765 (0,6898 ; 0,8632)	0,7976 (0,7518 ; 0,8434)
R ² ajusté	0,9775	0,9909
Halsey		
A (-)	0,06753 (0,06317 ; 0,07189)	0,06024 (0,05556 ; 0,06492)
B (-)	1,162 (1,027 ; 1,297)	1,047 (0,9682 ; 1,126)
R ² ajusté	0,9722	0,9816
GAB		
X _m (kg kg ⁻¹)	0,1291 (0,03576 ; 0,2225)	0,9007 (-14,65 ; 16,45)
C (-)	0,6876 (-0,4688 ; 1,844)	0,09932 (-1,56 ; 1,759)
K (-)	0,9566 (0,911 ; 1,002)	0,7788 (0,2061 ; 1,352)
R ² ajusté	0,9801	0,9972

Avec le coefficient de détermination ajusté le plus élevé aux deux températures (0,9801 à 40 °C et 0,9972 à 70 °C), le modèle de GAB correspond au modèle présentant l'ajustement le plus satisfaisant des isothermes de désorption (malgré des intervalles de confiance importants). Les modèles d'Oswin et de Halsey présentent néanmoins également un bon ajustement (R^2 ajusté > 0,972). Les paramètres du modèle de Halsey obtenus pour *S. muticum* sont dans le même intervalle de valeurs des résultats obtenus pour *Gracilaria* sp. à 40 °C (Lemus *et al.*, 2008) et *Durvillae antartica* entre 50 °C et 70 °C (Uribe *et al.*, 2017) ($0,097 < A < 0,134$ et $0,751 < B < 0,941$). Lemus *et al.* (2008) a également appliqué le modèle d'Oswin sur l'algue rouge *Gracilaria*, qui a présenté un coefficient de détermination inférieur à celui du modèle d'Halsey, contrairement aux résultats obtenus pour *S. muticum*. Cependant, les paramètres du modèle d'Oswin sont du même ordre de grandeur pour les deux algues ($A = 0,153$ et $B = 0,542$ pour *Gracilaria* (Lemus *et al.*, 2008) contre $A = 0,1277$ et $B = 0,7765$ à 40 °C et $A = 0,1005$ et $B = 0,7976$ à 70 °C pour *S. muticum*).

III.1.3 Température et vitesse de l'air : effets sur les courbes de séchage

L'humidité initiale de *S. muticum* est de $89,3 \pm 0,6$ %_{bh} ($8,4 \pm 0,5$ kg kg⁻¹_{bs}). Sur la Figure III. 3, on constate que l'humidité décroît très rapidement dans les premières minutes de séchage, et ce pour toutes les conditions opératoires.

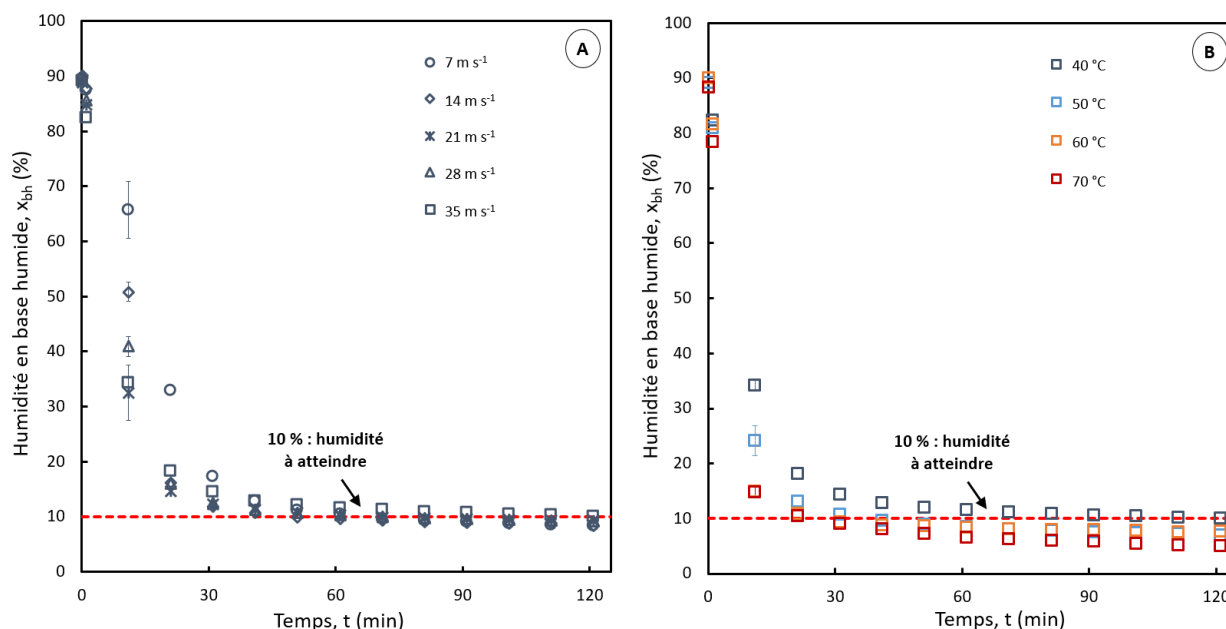


Figure III. 3. Humidité en base humide en fonction du temps pour le séchage par jets d'air impactants de *S. muticum* à température constante de 40 °C (A) et à vitesse de l'air constante à 35 m s⁻¹ (B).

Concernant l'étude de la vitesse de l'air à température fixe de 40 °C, les courbes de séchage sont tracées pour les cinq vitesses d'air sur la Figure III. 3.A. La vitesse de l'air a un effet significatif sur les cinétiques de séchage pendant les trente premières minutes puis cet effet se stabilise. Pour 14 m s⁻¹, 21 m s⁻¹ et 28 m s⁻¹, les courbes se chevauchent (sauf pour le troisième point). En général, le taux de séchage augmente avec la vitesse de l'air. C'est effectivement le cas lorsque l'on compare les profils des courbes à 7 m s⁻¹, 14 m s⁻¹, 21 m s⁻¹ et 28 m s⁻¹. Cependant, la courbe à 35 m s⁻¹ est placée légèrement au-dessus des autres, ce qui signifie que le taux de séchage est plus faible pour cette vitesse. Comme les algues sèchent très rapidement (de 50 à 60 minutes), l'utilisation d'une vitesse élevée (jusqu'à 30 m s⁻¹) pourrait endommager la surface du produit plus rapidement, induire une résistance supplémentaire à la diffusion de l'humidité et ainsi avoir un impact sur la vitesse de séchage. Ce phénomène est appelé le « case-hardening ». De telles observations ont été rapportées pour des bioproduits sensibles tels que le galanga (herbe d'Asie du Sud-Est) (Namkanisorn et Murathathunyaluk, 2020) et le muscle de requin (Park, 1998) pour des vitesses plus faibles (0,25 à 3 m s⁻¹).

Cependant, à l'échelle macroscopique, il n'y a pas de différence visible entre les algues séchées à différentes vitesses. Des photographies des algues séchées et fraîche sont présentées sur la Figure III. 4.

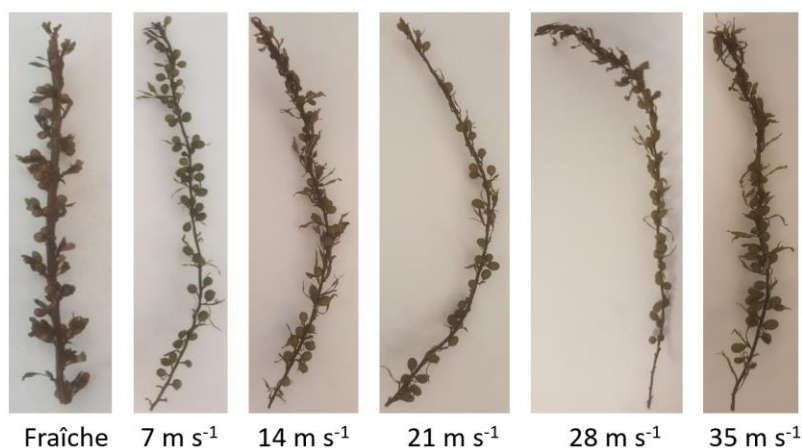


Figure III. 4. Photographies des algues séchées *S. muticum* après le procédé par jets d'air impactants à température constante de 40 °C et aux différentes vitesses de l'air employées, tous les échantillons sont de tailles 0,1 m.

Concernant l'étude de la variation de température à 35 m s⁻¹, il s'avère que, dès quarante minutes de séchage, un taux d'humidité final de 10 % à 15 % en base humide est obtenu en fonction des paramètres de séchage appliqués. Le temps de séchage le plus long pour atteindre 10 %_{bh} est de 115 minutes et il correspond à la température appliquée la plus faible, c'est-à-dire 40 °C, puis de 40 minutes à 50 °C et enfin de 30 minutes à 60 °C et 70 °C. Au-delà de 50 °C, il n'est donc pas pertinent d'augmenter la température pour réduire le temps de séchage. Ces résultats sont en adéquation avec ceux présentés dans la littérature pour d'autres algues brunes, telles que *F. vesiculosus* (Moreira, Chenlo, et al., 2017), *A. nodosum* (Chenlo et al., 2018) et *B. bifurcata* (Moreira et al., 2015). Le séchage est réalisé à des températures comprises entre 35 °C et 75 °C. D'autre part, il est également pertinent de comparer le temps de séchage obtenu en utilisant des jets d'air impactants avec celui du séchage par convection naturelle effectuée en étuve à 40 °C. Le temps de séchage a été réduit de 300 minutes (5 heures) pour un séchage par jets d'air à 40 °C et 7 m s⁻¹ (l'étude plus approfondie de la comparaison de différents procédés de séchage sera effectuée dans la partie suivante de ce chapitre).

III.1.4 Impact de la température et de la vitesse de l'air sur le coefficient de diffusion apparent

La diffusivité apparente, D_{app} , a été identifiée à partir de la solution analytique proposée par Crank, (1975) (équation (47)) pour $i = 0, 1$ et 2 . Deux exponentielles ne permettent pas systématiquement une meilleure identification et le calcul avec trois termes exponentiels ($i = 2$) a été effectué mais sans aucune amélioration. Les résultats présentés dans le Tableau IX représentent donc les valeurs obtenues avec une exponentielle ($i = 0$). Les paramètres statistiques y sont également visibles.

Tableau IX. Valeurs des D_{app} en fonction des paramètres appliquées au séchage par jets d'air de *S. muticum* et les paramètres statistiques associés

Température [°C]	Vélocité [m s ⁻¹]	D_{app} x 10 ⁹ [m ² s ⁻¹]	R ² [-]	χ^2 [-]	RSS [-]
40	7	3,71 ± 0,28	0,997 ± 0,002	0,1120 ± 0,0470	0,0430 ± 0,0260
40	14	5,64 ± 0,36	1,000 ± 0,001	0,0440 ± 0,0236	0,0050 ± 0,0046
40	21	5,66 ± 0,25	0,981 ± 0,007	0,3520 ± 0,0730	0,2560 ± 0,1100
40	28	5,56 ± 0,28	0,992 ± 0,008	0,2020 ± 0,1150	0,0950 ± 0,0930
40	35	5,76 ± 0,34	0,973 ± 0,012	0,4053 ± 0,0828	0,3389 ± 0,1329
50	35	5,74 ± 0,23	0,936 ± 0,014	0,6678 ± 0,1183	0,9059 ± 0,3161
60	35	6,70 ± 0,17	0,897 ± 0,007	1,0115 ± 0,0448	2,0489 ± 0,1813
70	35	9,50 ± 0,34	0,991 ± 0,003	0,2779 ± 0,0469	0,0787 ± 0,0256

Pour une vitesse donnée (35 m s⁻¹), la diffusivité augmente avec la température de l'air de séchage à partir de 40 °C. On obtient des valeurs comprises entre 5,76 ± 0,34 10⁻⁹ m² s⁻¹ à 40 °C et 9,50 ± 0,34 10⁻⁹ m² s⁻¹ à 70 °C. La diffusivité de l'humidité est d'autant plus élevée que l'énergie de chauffage est importante. Des résultats similaires ont été observés pour différentes algues brunes (Chenlo *et al.*, 2018 ; Gupta *et al.*, 2011 ; Lemus *et al.*, 2008 ; Moreira *et al.*, 2017 ; Uribe *et al.*, 2017 ; Vega-Gálvez *et al.*, 2008) et pour une algue rouge (Arufe *et al.*, 2017).

En revanche, comme pressenti sur les cinétiques de séchage, l'influence de la vitesse de l'air à 40 °C est particulière. En effet, la diffusivité apparente augmente jusqu'à 14 m s⁻¹ (5,64 ± 0,36 10⁻⁹ m² s⁻¹), puis se stabilise jusqu'à la dernière vitesse étudiée de 35 m s⁻¹ (5,76 ± 0,34 10⁻⁹ m² s⁻¹). Ces résultats décrivent le fait que le transfert externe est majoritaire pour des vitesses de l'air allant jusqu'à 14 m s⁻¹ à 40 °C, puis pour des vitesses supérieures, le transfert interne devient le phénomène limitant du séchage, contrôlant ainsi le temps de séchage. Les valeurs obtenues à 21 m s⁻¹ et 28 m s⁻¹ sont similaires de celles obtenues à 14 m s⁻¹ et 35 m s⁻¹ (5,66 ± 0,25 10⁻⁹ m² s⁻¹ et 5,56 ± 0,28 10⁻⁹ m² s⁻¹). Malgré une modélisation légèrement moins bonne à 60 °C, les paramètres statistiques sont satisfaisants (R² ajusté > 0,936, χ^2 < 0,6678 et RSS < 0,9059).

La valeur vers laquelle tend la diffusion apparente pour une vitesse de l'air infinie correspond à la diffusion effective D_{eff} . La modélisation des valeurs expérimentales permet ainsi de déterminer la diffusivité effective à 40 °C. Cette valeur a été déterminée avec l'équation suivante :

$$D_{app} = (D_{eff} - D_{app,0}) \times \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{v}{\tau}}\right) + D_{app,0} \quad (53)$$

où D_{eff} (m² s⁻¹) est la diffusivité effective, $D_{app,0}$ (m² s⁻¹) est la diffusivité apparente pour une vitesse de l'air égale à 0 et qui a été déterminée dans une étuve à 40 °C (valeur égale à 1,77 10⁻¹⁰ m² s⁻¹), v (m s⁻¹) est la vitesse de l'air et τ (m s⁻¹) correspond à la vitesse lorsque $D_{app} = \frac{(D_{eff} + D_{app,0})}{2}$.

Sur la Figure III. 5. A), la diffusivité en fonction de la température tend vers une équation de type Arrhenius avec un R^2 égal à 0,79. La Figure III. 5.B) représente la relation entre l'augmentation de la vitesse de l'air et la diffusion apparente. Les points expérimentaux ont été modélisés avec l'équation citée précédemment afin de déterminer le coefficient de diffusion effectif, vers lequel les valeurs expérimentales tendent. Il s'avère que la modélisation est représentative des points expérimentaux puisque le coefficient de détermination est de 0,952.

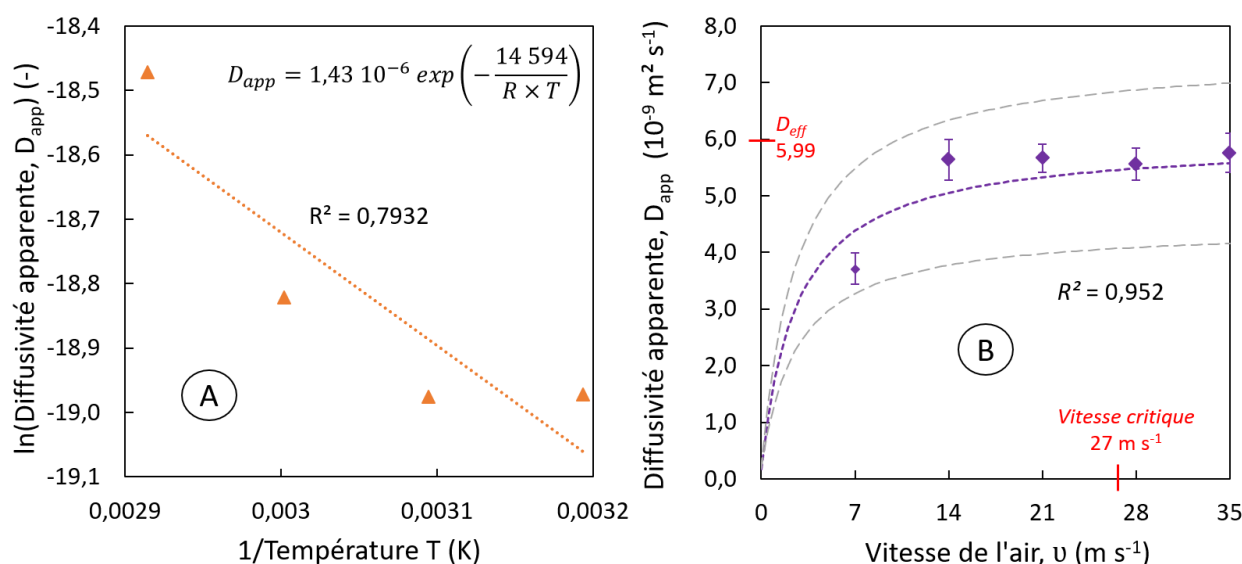


Figure III. 5. (A) Relation entre la température et le logarithme népérien du coefficient de diffusion apparente (symboles : points expérimentaux, ligne en pointillés : linéarisation) ; (B) Relation entre la vitesse de l'air et la diffusivité apparente à 40 °C (symboles : points expérimentaux, courbe en pointillés violet : modélisation avec l'équation (54), courbes en pointillés gris : intervalle de confiance à 95 %)

La loi d'Arrhenius permet de déterminer le facteur d'Arrhenius pré-exponentiel D_0 qui est de $1,43 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et l'énergie d'activation E_a qui est de $14,59 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le calcul de l'énergie d'activation n'est pas aussi systématique que celui de la diffusivité. Par conséquent, peu de valeurs sont disponibles dans la littérature. Cependant, la valeur déterminée dans cette étude est égale à celle calculée pour l'algue brune *A. nodosum* ($14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Chenlo *et al.*, 2018) mais elle est inférieure à celles obtenues pour d'autres espèces d'algues brunes comme *D. antarctica* $27,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Uribe *et al.*, 2017), *M. pyrifera* $19,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Vega-Gálvez *et al.*, 2008) et *F. vesiculosus* $22,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Moreira *et al.*, 2017).

Concernant la Figure III. 5.B), il en ressort donc que D_{eff} est égal à $5,99 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour une température de 40 °C. Cette valeur est en lien avec les valeurs relevées dans la littérature pour le séchage de macroalgues. En effet, elles sont comprises entre $0,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $10,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, à l'exception notable des travaux de Djaeni et Sari (2015) et Gupta *et al.* (2011), en fonction de l'espèce de l'algue et des paramètres de séchage étudiés comme présenté dans le Tableau X.

Tableau X. Valeurs des coefficients de diffusion effectif de macroalgues dans la littérature

Espèce	Température (°C)	Vélocité de l'air (m s ⁻¹)	× 10 ⁹ D _{eff} (m ² s ⁻¹)	Référence
<i>Mastocarpus stellatus</i>	35 à 55	2,0	2,8 – 5,2	(Arufe <i>et al.</i> , 2017)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	35 à 75	2,0	0,28 – 0,54	(Chenlo <i>et al.</i> , 2018)
<i>Undaria pinnatifida</i>	35 à 75	2,0	0,023 – 0,047	(Chenlo <i>et al.</i> , 2018)
<i>Fucus vesiculosus</i>	35 à 75	2,0	0,10 – 0,28	(Moreira <i>et al.</i> , 2017)
<i>Saccharina latissima</i>	40 à 70	10,0	0,07 – 0,52	(Sappati <i>et al.</i> , 2017)
<i>Eucheuma cottonii</i>	40 à 70	5,0 – 7,0	120 – 170	(Djaeni et Sari, 2015)
<i>Durvillaea antarctica</i>	40 à 80	1,5	0,7 – 2,4	(Uribe <i>et al.</i> , 2017)
<i>Macrocystis pyrifera</i>	50 à 80	2,1	5,6 – 10,2	(Vega-Gálvez <i>et al.</i> , 2008)
<i>Himanthalia elongata</i>	25 à 40	2,0	560 – 1220	(Gupta <i>et al.</i> , 2011)

Contrairement à la température de l'air de séchage, l'impact de la vitesse de l'air sur la diffusivité n'a pas encore été étudié sur les algues. La plupart des résultats publiés sur le séchage des macroalgues ont été réalisés à des vitesses relativement faibles comme indiqué dans le Tableau X. Seules deux études ont été réalisées à des vitesses d'air plus élevées de 5 m s⁻¹ à 10 m s⁻¹ (Djaeni et Sari, 2015 ; Sappati *et al.*, 2017). Djaeni et Sari (2015) ont obtenu des coefficients de diffusion effectifs nettement plus élevés pour l'espèce *E. cottonii* avec des valeurs variant entre 1,7 10⁻⁸ m² s⁻¹ et 1,2 10⁻⁷ m² s⁻¹, alors que Sappati *et al.*, (2017) a obtenu des D_{eff} compris entre 2,95 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ et 0,74 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ pour une température de 40 °C pour l'espèce d'algue brune *S. latissima*.

Ce phénomène de vitesse critique introduit par Nguyen (2015) a également été observé pour le séchage du digestat à 40 °C et 70 °C (Boy *et al.*, 2019). Cette vitesse critique est liée à la diffusion interne de l'eau dans le produit. Une augmentation de la vitesse de l'air provoque une diminution de la résistance externe, induisant un taux de séchage plus élevé. Le transfert de matière interne devient alors le phénomène limitant lorsque la valeur de cette résistance externe devient inférieure à la résistance interne. Des vitesses d'air supérieures à cette vitesse critique n'auront alors plus d'effet sur la cinétique de séchage. Le processus sera donc contrôlé par la diffusion. Le coefficient de diffusion effectif pourra ainsi être déterminé à l'aide des cinétiques de séchage obtenues. En revanche, tant que cette vitesse critique n'est pas atteinte et que donc les cinétiques de séchage dépendent de la vitesse de l'air, la diffusion n'est pas le phénomène limitant du séchage. Le coefficient de diffusion effectif est donc indépendant de la vitesse de l'air (Nguyen, 2015).

En se basant sur les études effectuées sur le séchage du digestat, la vitesse critique représente la vitesse de l'air pour laquelle 95 % de la valeur de D_{eff} est atteint (Boy *et al.*, 2019). Dans notre étude, la vitesse critique de l'air pour le séchage de *S. muticum* à 40 °C est de 27 m s⁻¹. Cette valeur est nettement supérieure à celle calculée pour d'autres végétaux tels que les carottes (1 m s⁻¹) et les pommes (2,1 m s⁻¹)

à 40 °C (Nguyen *et al.*, 2016). Elle est également plus importante que la vitesse critique pour le séchage du digestat, aussi bien à 40 °C (10 m s^{-1}) qu'à 70 °C (15 m s^{-1}) (Boy *et al.*, 2019).

Lors d'un séchage rapide, notamment à hautes vitesses de l'air ou pour des températures de l'air élevées, le phénomène de « case-hardening » est observable. En effet, dans cette configuration, la diffusion interne de matière est le mécanisme limitant du séchage. Il s'en suit une diminution rapide de l'humidité de surface du produit accompagnée d'une augmentation de la température de surface. Il se forme ainsi une croûte, défavorable au transfert d'humidité du produit vers l'air extérieur (Allaf *et al.*, 2012 ; Gulati et Datta, 2015). Cette croûte favorise le maintien d'une faible humidité de surface et son épaisseur aura tendance à augmenter.

III.1.5 Modélisation des cinétiques de séchage

Les courbes de séchage ont été modélisées avec différents modèles semi-empiriques (cf. tableau VII, page 120). Les paramètres statistiques calculés pour chaque modèle permettent d'évaluer la précision de l'ajustement. Les résultats sont présentés dans le Tableau XI.

La comparaison des paramètres statistiques montre que le R^2 ajusté pour les modèles avec au minimum deux termes exponentiels, tels que Verma, *Two-Term*, *Diffusion Approach* et *Henderson-Pabis modified*, présentent les résultats les plus élevés avec des valeurs supérieures à 0,930. De plus, les valeurs RMSE, χ^2 et RSS sont respectivement inférieures à $1,17 \cdot 10^{-2}$, $1,14 \cdot 10^{-3}$ et $1,02 \cdot 10^{-2}$, montrant également des modélisations correctes des cinétiques de séchage. Concernant les modèles à deux exponentielles, les trois modèles appliqués présentent des résultats similaires mais restent inférieurs à la qualité de modélisation avec le modèle *Henderson-Pabis modified* possédant trois termes exponentiels. En revanche, pour les modèles avec un seul terme exponentiel (*Page*, *Modified Page* et *Midilli-kucuk*), les valeurs statistiques montrent une moins bonne modélisation avec des valeurs du R^2 ajusté variant de 0,593 à 0,856. Les valeurs de RMSE, χ^2 et RSS sont également supérieures à celles des modèles présentant plus d'un terme exponentiel.

Tableau XI. Paramètres des modèles appliqués sur les cinétiques du séchage par jets d'air impactants de *S. muticum* et les paramètres statistiques associés.

Nom du modèle	T (°C)	v (m s ⁻¹)	Paramètres de l'équation				R ² ajusté	χ ²	RSS	RMSE
Page	40	7			n = 0,3025	k = 0,45742	0,714	2,62E-02	3,93E-01	1,52E-01
	40	14			n = 0,2010	k = 1,16585	0,610	3,50E-02	5,25E-01	1,76E-01
	40	21			n = 0,1633	k = 1,48044	0,661	2,81E-02	4,22E-01	1,57E-01
	40	28			n = 0,2424	k = 0,80363	0,715	2,35E-02	3,52E-01	1,44E-01
	40	35			n = 0,2482	k = 0,73409	0,829	1,26E-02	1,89E-01	1,05E-01
	50	35			n = 0,2483	k = 0,77557	0,853	1,03E-02	1,55E-01	9,53E-02
	60	35			n = 0,2168	k = 1,11039	0,826	1,21E-02	1,82E-01	1,03E-01
	70	35			n = 0,2047	k = 1,03871	0,856	9,91E-03	1,49E-01	9,35E-02
Modified Page	40	7			n = 0,3025	k = 0,07637	0,712	2,63E-02	3,95E-01	1,52E-01
	40	14			n = 0,2395	k = 0,54898	0,641	3,22E-02	4,83E-01	1,69E-01
	40	21			n = 0,1686	k = 9,57951	0,659	2,83E-02	4,24E-01	1,58E-01
	40	28			n = 0,2424	k = 0,46104	0,708	2,41E-02	3,61E-01	1,46E-01
	40	35			n = 0,2482	k = 0,31092	0,825	1,29E-02	1,93E-01	1,07E-01
	50	35			n = 0,2483	k = 0,42550	0,845	1,09E-02	1,63E-01	9,79E-02
	60	35			n = 0,2170	k = 1,61845	0,826	1,21E-02	1,82E-01	1,03E-01
	70	35			n = 0,2047	k = 1,21414	0,856	9,93E-03	1,49E-01	9,36E-02
Midilli Kucuk	40	7	a = 1	b = -1,175 e-8	n = 0,27661	k = 0,56605	0,659	3,12E-02	4,37E-01	1,60E-01
	40	14	a = 1	b = -7 e-9	n = 0,22913	k = 0,88338	0,593	3,66E-02	4,75E-01	1,67E-01
	40	21	a = 1	b = -1 e-9	n = 0,23195	k = 0,82905	0,703	2,46E-02	3,45E-01	1,42E-01
	40	28	a = 1	b = -1 e-9	n = 0,26258	k = 0,67703	0,697	2,50E-02	3,25E-01	1,38E-01
	40	35	a = 1	b = -1,13 e-8	n = 0,23256	k = 0,81984	0,791	1,53E-02	1,99E-01	1,08E-01
	50	35	a = 1	b = -8,84 e-9	n = 0,24214	k = 0,79857	0,830	1,19E-02	1,55E-01	9,54E-02
	60	35	a = 1	b = -1,50 e-9	n = 0,25637	k = 0,80915	0,828	1,20E-02	1,56E-01	9,57E-02
	70	35	a = 1	b = -1,7 e-8	n = 0,22838	k = 0,86844	0,850	1,03E-02	1,34E-01	8,89E-02
Two-term	40	7	a = 0,0119	b = 0,98809	c = 0,00256	k = 0,00029	0,997	2,45E-04	3,18E-03	1,37E-02
	40	14	a = 0,9927	b = 0,00729	c = 0,00027	k = 0,00374	1,000	3,09E-05	4,01E-04	4,86E-03
	40	21	a = 0,9927	b = 0,00735	c = 0,00018	k = 0,00349	0,986	1,14E-03	1,48E-02	2,96E-02
	40	28	a = 0,9917	b = 0,00831	c = 0,00025	k = 0,00398	0,993	5,46E-04	7,09E-03	2,04E-02
	40	35	a = 0,9889	b = 0,01111	c = 0,00028	k = 0,00348	0,932	4,99E-03	6,49E-02	6,18E-02
	50	35	a = 0,9887	b = 0,01133	c = 0,00034	k = 0,00461	0,930	4,88E-03	6,34E-02	6,11E-02
	60	35	a = 0,9936	b = 0,00638	c = 0,00036	k = 0,00688	0,968	2,24E-03	2,91E-02	4,13E-02
	70	35	a = 0,9866	b = 0,01341	c = 0,00032	k = 0,00690	0,960	2,75E-03	3,58E-02	4,59E-02

Nom du modèle	T (°C)	v (m s-1)	Paramètres de l'équation						R ² ajusté	χ ²	RSS	RMSE
Verma	40	7	a = 0,0119		c = 0,00253	k = 0,00030			0,998	2,28E-04	3,19E-03	1,37E-02
	40	14	a = 0,0054		c = 0,00265	k = 0,00022			0,992	7,25E-04	1,02E-02	2,44E-02
	40	21	a = 0,0063		c = 0,00277	k = 0,00016			0,978	1,86E-03	2,60E-02	3,91E-02
	40	28	a = 0,0090		c = 0,00409	k = 0,00027			0,995	4,42E-04	6,19E-03	1,91E-02
	40	35	a = 0,0123		c = 0,00531	k = 0,00030			0,973	1,96E-03	2,75E-02	4,02E-02
	50	35	a = 0,0121		c = 0,00512	k = 0,00035			0,947	3,73E-03	5,22E-02	5,54E-02
	60	35	a = 0,0064		c = 0,00688	k = 0,00036			0,970	2,08E-03	2,91E-02	4,13E-02
	70	35	a = 0,0142		c = 0,00774	k = 0,00033			0,974	1,77E-03	2,48E-02	3,82E-02
Diffusion approach	40	7	a = 0,0129	b = 8,5255		k = 0,00031			0,997	2,39E-04	3,35E-03	1,40E-02
	40	14	a = 0,0073	b = 14,0745		k = 0,00027			1,000	3,29E-05	4,61E-04	5,21E-03
	40	21	a = 0,0069	b = 19,0523		k = 0,00017			0,984	1,33E-03	1,87E-02	3,31E-02
	40	28	a = 0,0079	b = 14,9524		k = 0,00025			0,992	6,58E-04	9,21E-03	2,33E-02
	40	35	a = 0,0118	b = 12,5555		k = 0,00029			0,943	4,20E-03	5,88E-02	5,88E-02
	50	35	a = 0,0121	b = 14,5140		k = 0,00035			0,947	3,71E-03	5,20E-02	5,53E-02
	60	35	a = 0,0064	b = 18,9904		k = 0,00036			0,970	2,09E-03	2,93E-02	4,15E-02
	70	35	a = 0,0134	b = 21,9553		k = 0,00032			0,963	2,52E-03	3,52E-02	4,55E-02
Henderson Pabis modified	40	7	a = 0,1578	b = 0,01212	c = 0,83008	k = 0,01665	g = 0,00030	h = 0,002475	0,998	2,12E-04	2,33E-03	1,17E-02
	40	14	a = 0,0094	b = 0,98723	c = 0,00335	k = 0,00072	g = 0,00400	h = 0,000164	0,999	6,70E-05	7,37E-04	6,58E-03
	40	21	a = 0,0084	b = 0,24843	c = 0,74319	k = 0,00020	g = 0,07491	h = 0,004288	0,985	1,27E-03	1,40E-02	2,87E-02
	40	28	a = 0,0070	b = 0,67901	c = 0,31403	k = 0,00022	g = 0,01636	h = 0,002563	0,966	2,79E-03	3,07E-02	4,25E-02
	40	35	a = 0,4536	b = 0,01092	c = 0,53552	k = 0,23487	g = 0,00028	h = 0,003015	0,984	1,14E-03	1,25E-02	2,72E-02
	50	35	a = 0,0138	b = 0,81542	c = 0,17420	k = 0,01376	g = 0,00312	h = 0,000318	1,000	2,35E-07	2,58E-06	3,90E-04
	60	35	a = 0,9644	b = 0,03151	c = 0,00409	k = 0,01459	g = 0,00216	h = 0,000264	0,995	3,28E-04	3,60E-03	1,46E-02
	70	35	a = 0,9505	b = 0,01123	c = 0,03823	k = 0,01319	g = 0,00028	h = 0,002392	1,000	1,76E-07	1,94E-06	3,37E-04

Ces résultats indiquent que les modèles avec deux ou trois termes exponentiels peuvent être utilisés pour prédire correctement la cinétique de séchage de *S. muticum*. La Figure III. 6 compare les données expérimentales et modélisées pour trois modèles au nombre de termes exponentiels différents (Page = 1 exponentielle, *Two-term* = 2 exponentielles, *Henderson-Pabis modified* = 3 exponentielles), pour les deux conditions de séchage extrêmes : 40 °C à 7 m s⁻¹ et 70 °C à 35 m s⁻¹.

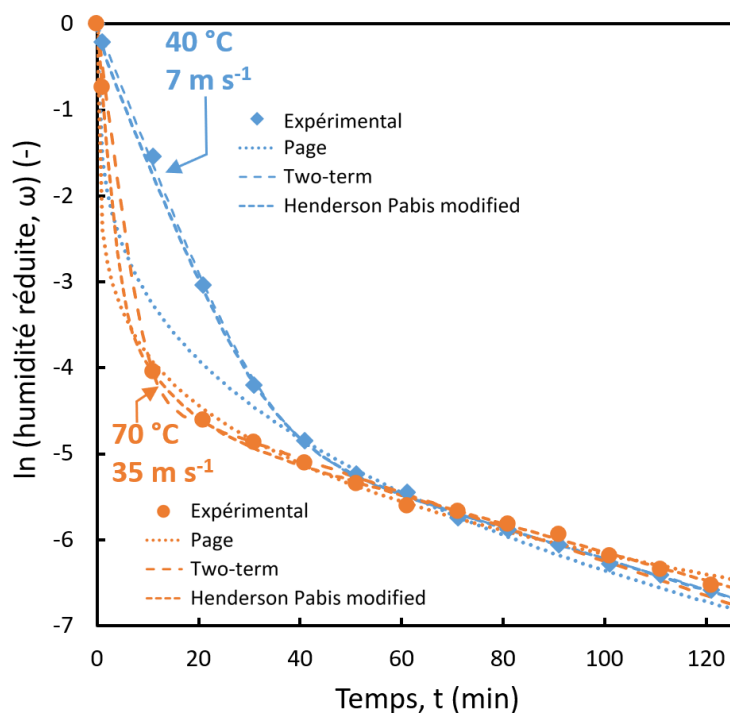


Figure III. 6. $\ln(\omega)$ en fonction du temps de séchage : comparaison entre les valeurs expérimentales (symboles) et les valeurs modélisées (pointillées) pour les deux conditions extrêmes appliquées (40 °C, 7 m s⁻¹ et 70 °C, 35 m s⁻¹).

Les points expérimentaux sont confondus pour les deux conditions extrêmes à partir de cinquante minutes. Cela signifie que s'il est nécessaire d'atteindre une faible humidité réduite finale et correspondant à 10,0 %_{bh} et 0,11 kg kg⁻¹_{bs}, alors il n'est pas pertinent d'augmenter ni la température ni la vitesse de l'air pour ce procédé de séchage. De plus, les équations à deux et trois termes exponentiels sont bien ajustées aux données expérimentales pour les deux conditions appliquées alors que les modèles présentant des équations avec une unique exponentielle ne sont appropriés que pour des températures supérieures ou égales à 50 °C pour une vitesse de l'air de 35 m s⁻¹. Effectivement, le modèle de Page présente une meilleure modélisation pour la condition extrême haute (70°C, 35 m s⁻¹) que pour la basse (40 °C, 35 m s⁻¹). Il s'avère en revanche que la contribution de la troisième exponentielle du modèle *Henderson-Pabis modified* est négligeable (Tableau IV). Par conséquent, l'utilisation de modèles possédant deux exponentielles (*Verma*, *Two-Term* ou *Diffusion Approach*) semble être un bon compromis pour ajuster la cinétique de séchage aux jets d'air impactants de *S. muticum*.

III.1.6 Conclusion

Les effets de la température et de la vitesse de l'air sur le séchage par jets d'air impactants de *S. muticum* ont été étudiés. La caractérisation biochimique a montré que cette algue brune contient des teneurs élevées de sucres, de polysaccharides et de protéines influençant les isothermes de désorption. Un bon ajustement avec les valeurs expérimentales a été obtenu avec le modèle d'Oswin ($R^2 = 0,995$). Le temps de séchage a été réduit de 120 à 30 minutes pour une augmentation de la température de l'air entre 40 °C et 70 °C afin d'atteindre un taux d'humidité final de 10 %_{bh}. La diffusion apparente (D_{app}) a été identifiée en utilisant le modèle de diffusion de Fick en supposant une géométrie de plaque plane infinie. D_{app} augmente avec la température allant de $5,76 \pm 0,34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 40 °C à $9,50 \pm 0,34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 70 °C suivant une équation de type Arrhenius avec une énergie d'activation estimée à 14,59 kJ mol⁻¹. En ce qui concerne la relation entre le coefficient de diffusion apparent et la vitesse de l'air à une température de 40 °C, une vitesse critique a été déterminée (27 m s^{-1}). En effet, D_{app} stagne à partir de 14 m s^{-1} , l'augmentation de la vitesse de l'air n'améliorant plus la diffusivité. Les valeurs expérimentales tendent vers la diffusion effective qui a ainsi pu être déterminée et qui est de $5,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. D'après ces résultats, il est préférable de sécher à 40 °C et à vitesse de l'air moyenne (maximum de 27 m s^{-1}) pour diminuer l'apport énergétique et également pour éviter le phénomène de croûtage qui se produirait à des vitesses plus élevées. Les cinétiques de séchage ont été ajustées avec succès avec les modèles à deux termes exponentiels et le modèle à trois exponentielles *Henderson-Pabis modified*. Néanmoins, en raison de la différence minime entre ces ajustements, les modèles à deux exponentielles ont été choisis. La cinétique de séchage a montré que, à partir de cinquante minutes, la perte d'humidité était indépendante des conditions de séchage. Il est donc plus intéressant de réaliser l'opération de séchage dans des conditions modérées (40 °C, 7 m s^{-1}) pour conserver la qualité du produit. Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats, une analyse approfondie des propriétés fonctionnelles des produits séchés doit être réalisée.

Partie III.2. Séchage de l'algues brune *Sargassum muticum* : impact des procédés de séchage sur les cinétiques de séchage, les propriétés fonctionnelles et la couleur des algues séchées

L'algue brune *Sargassum muticum* a été séchée par différents procédés de séchage, à savoir par jets d'air impactants à des vitesses de 7 m s^{-1} à 35 m s^{-1} , par un séchage en lit fluidisé à des vitesses de $0,15 \text{ m s}^{-1}$ et $0,20 \text{ m s}^{-1}$, par un séchage en convection naturelle en étuve et par lyophilisation. Tous ces procédés ont été appliqués à une température fixe de 40 °C. Les cinétiques de lyophilisation ont été appliquées pour des températures en séchage primaire différente qui sont de -30 °C et -50 °C. En revanche, la température du séchage secondaire a été fixée à 50 °C pour les deux cinétiques afin

d'atteindre une température du produit d'environ 40 °C (déterminée avec des manipulations préliminaires). La comparaison de ces différents procédés de séchage sera effectuée sur les cinétiques de séchage, les vitesses de séchage, ainsi que sur la couleur et les propriétés fonctionnelles des algues comme la capacité de rétention d'eau et le ratio de rétention.

III.2.1 Cinétiques des procédés de séchage

Les cinétiques de séchage pour l'humidité en base sèche des procédés aux jets d'air impactants, au lit fluidisé et en convection naturelle à l'étuve sont présentées sur la Figure III. 7. Ces courbes ont été modélisées par une régression exponentielle. L'air de séchage pour le procédé par jets d'air impactants était déshumidifié et celui du procédé en lit fluidisé était également de l'air sec.

Sur la Figure III. 7, le temps de séchage le plus long pour atteindre une humidité de stockage souhaitée de $0,11 \text{ kg kg}^{-1}$ ($10 \%_{\text{bh}}$ et $a_w 0,46$), est celui pour le séchage à l'étuve (420 min). En revanche, 45 à 120 min sont nécessaires pour atteindre $0,11 \text{ kg kg}^{-1}$ avec le séchage par jets d'air impactants en fonction de la vitesse de l'air, et plus de 80 min avec le séchage en lit fluidisé (87 min et 94 min à $0,2 \text{ m s}^{-1}$ et $0,15 \text{ m s}^{-1}$ respectivement). L'ajout d'une vitesse de l'air, faible soit-elle, permet ainsi de réduire significativement les temps de séchage. Cette constatation est également observée pour la vitesse de séchage dont les résultats sont décrits dans la partie suivante.

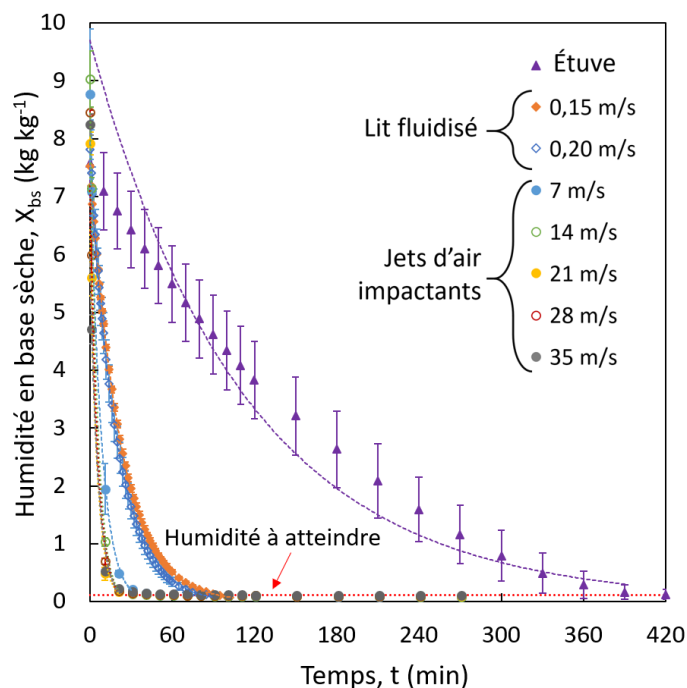


Figure III. 7. Humidité en base sèche en fonction du temps pour les procédés de séchage effectués à 40 °C (symboles : valeurs expérimentales ; lignes en pointillés : régression exponentielle)

Pour l'étude des résultats de cinétique du procédé de lyophilisation (Figure III. 8), l'étape de congélation précédant les deux étapes de séchage a été enlevée. En effet, les paramètres lors de cette étape sont identiques pour les deux cinétiques effectuées. Les temps présentés sur les graphiques commencent donc à 0 minute, correspondant ainsi au début du séchage primaire.

Le suivi de la température du produit a permis de déterminer des températures moyennes lors du séchage primaire et secondaire. Pour la cinétique effectuée à -30 °C , la température moyenne du produit est inférieure à la température de consigne de l'étagère puisqu'elle est de $-35,3 \pm 12,5\text{ °C}$ alors qu'elle est supérieure à la température de l'étagère pour la cinétique à -50 °C ($-39,6 \pm 8,4\text{ °C}$). En revanche, les températures lors du séchage secondaire sont dans le même ordre de grandeur puisqu'elles sont respectivement de $35,0 \pm 0,1\text{ °C}$ et $34,1 \pm 1,6\text{ °C}$.

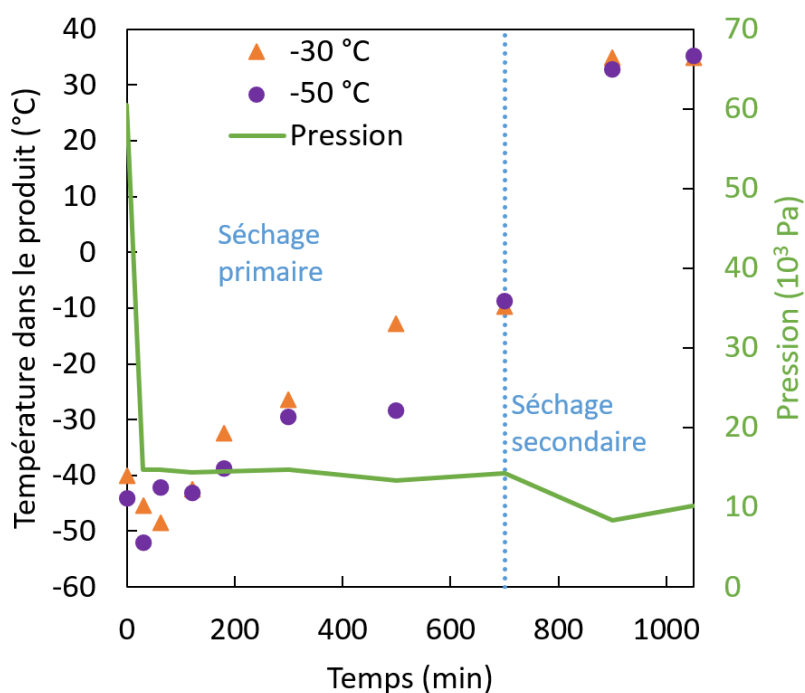


Figure III. 8. Suivi de la température du produit lyophilisé et de la pression dans la chambre de lyophilisation au cours du procédé (symboles : valeurs pour la température, ligne continue : valeur pour la pression)

La différence de température moyenne observée lors du séchage primaire s'expliquerait notamment par la température de congélation qui est de -45 °C . On observe sur la Figure III. 8 que les températures au début du séchage primaire sont proches de la température de congélation, et ce pour les deux cinétiques effectuées, or cette température est inférieure à -30 °C . Cependant, on observe également que pour les deux cinétiques, le deuxième relevé de température est inférieur au premier, indiquant une baisse de température. Ce constat est cohérent puisque la sublimation est endothermique et a donc besoin d'énergie pour s'effectuer. Cette baisse de température traduit donc le début de la sublimation de la glace contenue dans le produit. De plus, lorsque la dépression est effectuée pour le passage au séchage primaire, le séchage est accéléré de par l'élimination importante de la vapeur sublimée. Le corps donne ainsi l'énergie nécessaire à cette sublimation puisque le taux d'évaporation est trop important par rapport à l'énergie fournie par la plaque chauffante. La température du produit baisse à cause de ce séchage intense. On parle alors d'autovaporisation. La température du produit augmente ensuite progressivement, au fur et à mesure que la glace se sublime et que le produit perd de l'eau. Cette augmentation de température du produit est importante puisqu'elle montre que la température de l'étagère est suffisante pour apporter l'énergie nécessaire à la sublimation de la glace. En effet, si l'apport de chaleur externe par les plateaux chauffants n'était pas suffisant, alors la température du produit diminuerait jusqu'à atteindre la température du piège à froid afin d'atteindre un équilibre entre les pressions de vapeur, ce qui se traduirait par un arrêt de la sublimation. En revanche, il ne faut pas que l'apport de chaleur soit trop supérieur à l'énergie nécessaire à la sublimation au risque de voir le produit décongeler.

Le suivi des masses au cours du procédé de lyophilisation a également permis de déterminer l'humidité en base humide pour les deux cinétiques effectuées, dont les cinétiques sont présentées sur la Figure III. 9. Les humidités cibles de 30 % et 10 % ont été reportées sur le graphique et elles sont toutes deux atteintes avant la fin du cycle complet de lyophilisation (10 % : 838 min à - 30 °C et 852 min à - 50 °C ; 30 % : 403 min et 465 min respectivement).

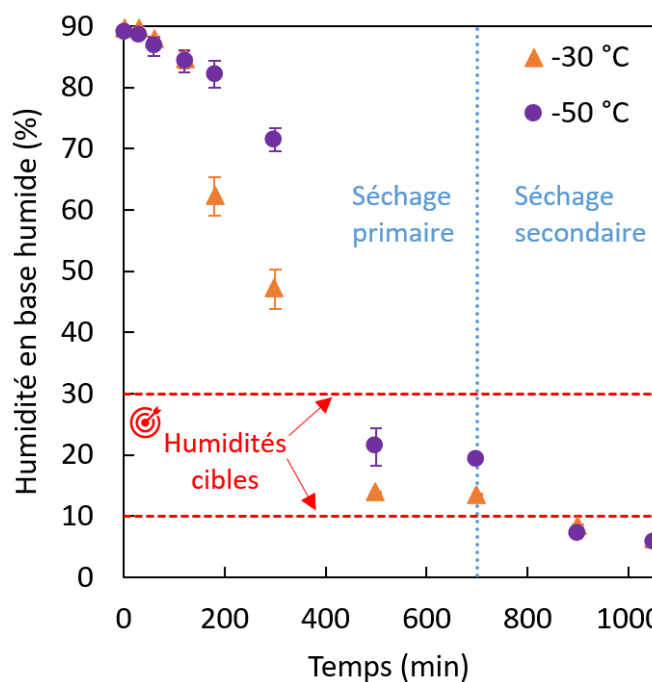


Figure III. 9. Cinétique de l'humidité en base humide au cours du procédé de lyophilisation pour les deux cinétiques effectuées à - 30 °C et - 50 °C

On observe sur la Figure III. 10 que le séchage secondaire a toute son utilité puisqu'il permet de diminuer considérablement l'humidité en base humide contenu dans le produit. Cela traduit donc que la quantité d'eau dite liée est significative.

III.2.2 Estimation de la vitesse de séchage

Le logarithme népérien de l'humidité réduite est tracé en fonction du temps et une régression linéaire est appliquée sur la première période de séchage (Figure III. 10).

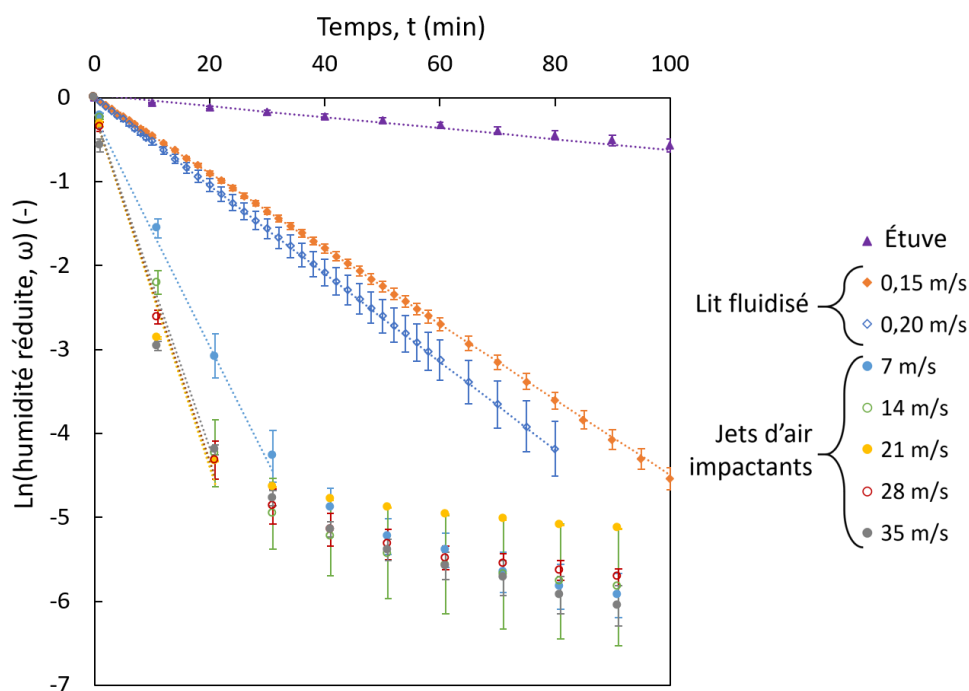


Figure III. 10. Logarithme népérien de l'humidité réduite en fonction temps : zoom sur les cent premières minutes de séchage (symboles : valeurs expérimentales ; lignes en pointillés : régression linéaire)

Afin de comparer la cinétique de séchage, le même intervalle d'humidité a été retenu ($8,2 \pm 0,6 < X_{bs}$ (kg kg^{-1}) $< 0,2 \pm 0,1$ environ égal à $1 < \omega < (1,4 \pm 0,2) 10^{-2}$) et il correspond à la régression linéaire représentée sur la Figure III. 11. La vitesse de séchage est calculée sur cet intervalle et les résultats sont présentés dans le Tableau XII.

Tableau XII. Vitesses de séchage calculées pour les procédés de séchage appliqués sur *S. muticum*

Manipulation	Jets d'air	Jets d'air	Jets d'air	Jets d'air	Jets d'air	Étuve	Lit fluidisé	Lit fluidisé
	7 m s ⁻¹	14 m s ⁻¹	21 m s ⁻¹	28 m s ⁻¹	35 m s ⁻¹		0,15 m s ⁻¹	0,20 m s ⁻¹
Section x 10 ³ (m ²)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	7,9	5,0	5,0
(Vitesse de séchage ± écart-type) x 10 ⁴ (kg kg ⁻¹ m ⁻² s ⁻¹)	152 ± 47	319 ± 92	236 ± 27	181 ± 92	295 ± 9	8,75 ± 7,83	40,9 ± 22,1	51,4 ± 15,2

La vitesse de séchage est la plus élevée pour le séchage par jets d'air impactants (valeurs comprises entre $319 \pm 92 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $152 \pm 47 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), moyenne pour le séchage sur lit fluidisé ($51 \pm 15 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $41 \pm 22 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) et la plus faible pour le séchage à l'étuve ($8,8 \pm 7,8 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Les procédés convectifs par air chaud permettent donc d'accélérer la vitesse de séchage et le temps de séchage par rapport à un séchage de convection naturelle sans apport d'air de séchage. Effectivement, la circulation continue d'air à l'intérieur de la chambre de séchage permet une meilleure élimination de l'eau se trouvant en surface des algues de par une plus grande surface de transfert exposée à l'air chaud et sec

(Uribe *et al.*, 2019). Un apport d'air, faible soit-il, permet donc d'augmenter la vitesse de séchage. Uribe *et al.* (2019) a par exemple comparé le séchage convectif à 70 °C et avec une vitesse d'air de 2 m s⁻¹ avec le séchage solaire (convection naturelle) à une température d'environ 50 °C. Bien que les températures soient différentes et qu'elles aient également un impact sur les transferts de chaleur et de matière, la différence de vitesse de séchage observée est particulièrement importante et est donc également liée à l'apport d'air pour le séchage. En effet, le temps de séchage est diminué de 75 % avec le séchage convectif par air chaud (Uribe *et al.*, 2019).

III.2.3 Impact des procédés de séchage sur les propriétés fonctionnelles

Les propriétés liées à la réhydratation des végétaux séchés, tels que la capacité de rétention d'eau et le ratio de rétention, sont en lien avec la structure chimique de leurs polysaccharides (Rupérez et Saura-Calixto, 2001). La Figure III. 11 présente l'impact des procédés de séchage sur le ratio de rétention (RR) et la capacité de rétention d'eau (WHC), qui sont des indicateurs des dommages causés aux tissus par le séchage.

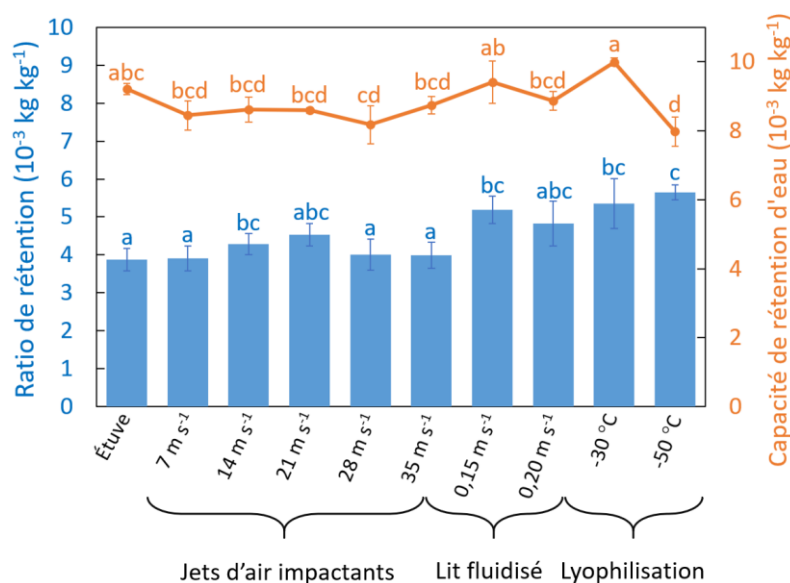


Figure III. 11. Ratio de réhydratation et capacité de rétention d'eau pour les quatre procédés de séchage appliqués sur *S. muticum*. Différentes lettres indiquent une différence significative entre les valeurs ($p < 0,05$), les lettres en orange sont pour la capacité de rétention d'eau et les lettres en bleues correspondent aux ratios de rétention

La capacité de rétention d'eau est plus élevée pour la lyophilisation à -30 °C ($(9,99 \pm 0,12) 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$) et plus faible pour la lyophilisation à -50 °C ($(7,97 \pm 0,42) 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$) avec une différence significative (valeur $p < 0,05$). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés sur trois espèces de *Sargassum* lyophilisées. Des valeurs de WHC égales à $6,76 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$ pour *S. hemiphyllum*, $8,7 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$ pour *S. patens* et $11,4 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$ pour *S. henslowianum* ont été obtenues (Wong et Cheung, 2000). Ces résultats montrent que la température pendant le séchage primaire a un impact sur la WHC. De plus, cette

propriété fonctionnelle est significativement plus faible pour le séchage par jets d'air impactants (à toutes les vitesses) et pour le lit fluidisé à $0,20 \text{ m s}^{-1}$ par rapport à la lyophilisation à -30 °C avec des valeurs entre $8,175 \pm 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$ et $8,864 \pm 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$. Cette observation indique que le degré de dommage est plus important pour le séchage par jets d'air impactants et le lit fluidisé à $0,20 \text{ m s}^{-1}$ que pour la lyophilisation à -30 °C . Ces différences pourraient être liées aux altérations structurelles causées par le séchage convectif par air chaud, notamment à cause d'un rétrécissement observé chez les algues brunes (Cox *et al.*, 2012 ; Sappati *et al.*, 2017). Ces effets provoqueraient des changements dans la microstructure du produit avec la diminution de pores et moins de structures ouvertes, ce qui impacterait la capacité du produit à piéger l'eau durant la réhydratation (Stévant *et al.*, 2018). En revanche, contrairement à Wong et Cheung (2000), la différence entre les résultats pour l'étuve et la lyophilisation à -30 °C n'est pas significative même si on observe également de meilleurs résultats pour la lyophilisation à -30 °C que pour l'étuve. Ce n'est cependant pas le cas pour toutes les études réalisées sur les algues puisque par exemple, Sappati *et al.* (2019) et Stévant *et al.* (2018) n'ont pas établi de meilleur résultat de WHC pour la lyophilisation de *Sacharina latissima* que pour son séchage convectif par air chaud.

Le ratio de réhydratation (RR) est significativement plus élevé pour les algues lyophilisées (-30 °C : $5,35 \pm 0,66 \cdot 10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$ et -50 °C : $5,64 \pm 0,20 \cdot 10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$), les algues séchées en lit fluidisé à $0,15 \text{ m s}^{-1}$ ($5,19 \pm 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$) et par jets d'air à 14 m s^{-1} ($4,29 \pm 0,27 \cdot 10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$) que les échantillons séchés par convection naturelle en étuve ($3,87 \pm 0,29 \cdot 10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$). Ce résultat suggère que le degré d'endommagement est plus faible pour les algues lyophilisées, séchées en lit fluidisé à $0,15 \text{ m s}^{-1}$ et par jets d'air à 14 m s^{-1} . Pour le séchage en lit fluidisé, il n'y a pas de différence significative pour les deux vitesses étudiées. Concernant le séchage par jets d'air impactants, un RR significativement plus élevé est obtenu à 14 m s^{-1} par rapport à 7 m s^{-1} , 28 m s^{-1} et 35 m s^{-1} . Il n'y a donc pas de réciprocity entre l'augmentation de la vitesse de l'air et le ratio de rétention. En revanche, Tello-Ireland *et al.* (2011) a démontré une diminution du RR avec l'augmentation de la température de séchage de *Gracilaria chilensis*. L'explication associée à cette altération est la modification structurelle causée par la température qui comprend notamment un rétrécissement des capillaires avec une diminution de leurs capacités hydrophiles (Dissa *et al.*, 2010).

III.2.4 Impact des procédés de séchage sur la couleur

Les algues sont classées selon le type de pigments qui absorbent la lumière dans le spectre visible pour la photosynthèse, on retrouve ainsi les algues brunes, vertes et rouges. Concernant les algues brunes, la chlorophylle a, la chlorophylle c, la fucoxanthine et un précurseur de la vitamine A (β -carotène) sont les principaux pigments capteurs de lumière (Sappati *et al.*, 2019).

La couleur est un paramètre important pour le consommateur puisque c'est un facteur qualitatif et fortement relié à l'apparence du produit (Deng *et al.*, 2018). L'influence des procédés de séchage sur la couleur des algues séchées est présentée sur la Figure III. 12 et peut être visuellement comparée aux algues fraîches non séchées. Il s'avère que la couleur est impactée par tous les procédés de séchage appliqué.

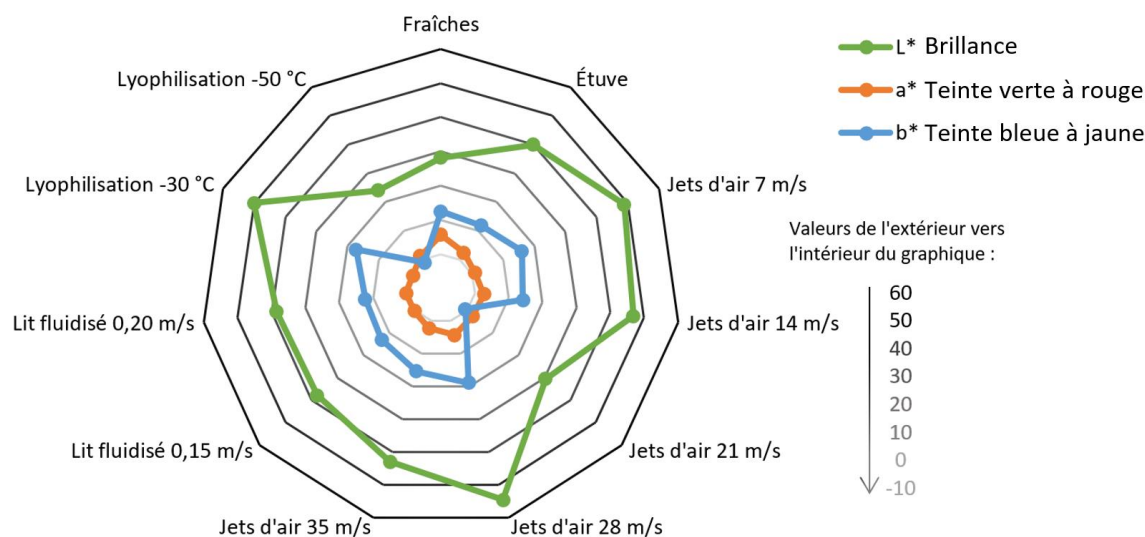


Figure III. 12. Schéma synthétisant l'impact des procédés de séchage sur les coefficients de la couleur des algues. Les algues séchées sont plus lumineuses (couleur tirant davantage vers une couleur claire) que les algues fraîches, sauf pour celles lyophilisées à -50 °C qui présentent une couleur plus sombre que les algues fraîches. Ces résultats sont en cohérence avec des études réalisées sur des algues par différents auteurs. En effet, Tello-Ireland *et al.* (2011) ; Uribe *et al.* (2018, 2019) ont également trouvé une augmentation du paramètre L* sur les algues séchées comparées aux algues fraîches. A l'inverse, la coordonnée a* semble plus importante pour les algues fraîches, démontrant une couleur tirant davantage sur le rouge que le vert pour les algues séchées. Cette observation va néanmoins à l'encontre de la majorité des résultats répertoriés dans la littérature qui démontrent une augmentation de la coordonnée a* avec le séchage (Tello-Ireland *et al.*, 2011 ; Uribe *et al.*, 2019) et avec la température de séchage (Moreira *et al.*, 2016 ; Moreira *et al.*, 2017). Sappati *et al.* (2019) a néanmoins observé une diminution de la coordonnée a* pour certains paramètres de séchage. Une plus grande disparité est néanmoins visible pour la coordonnée b*. L'étude statistique des valeurs numériques dont les résultats sont présentés ci-après va permettre de déterminer s'il y a des différences significatives ou non.

Le Tableau XIII résume les valeurs de chaque coordonnée (L*, a* et b*) et les résultats sont comparés à l'échantillon frais avec le ΔE .

Tableau XIII. Valeurs des coefficients liés à la couleur de la surface des algues séchées aux différents procédés (L* : brillance, a* : teinte verte à rouge, b* : teinte bleue à jaune, ΔE : différence de couleur avec la couleur des algues fraîches comme couleur de référence)

Échantillon	L*	a*	b*	ΔE
Fraîches	28,18 ^{ab} ± 8,38	5,65 ^a ± 2,19	12,51 ^a ± 2,94	-
Étuve	39,86 ^{ab} ± 11,11	2,41 ^{abc} ± 1,77	11,85 ^a ± 4,40	12,14 ^{cd} ± 3,13
Jets d'air 7 m s ⁻¹	48,91 ^{ab} ± 12,29	0,94 ^{abc} ± 2,22	15,99 ^a ± 4,18	21,54 ^{abc} ± 4,11
Jets d'air 14 m s ⁻¹	46,82 ^{ab} ± 15,61	2,72 ^{abc} ± 2,12	14,18 ^a ± 5,02	18,94 ^{abcd} ± 7,53
Jets d'air 21 m s ⁻¹	30,47 ^{ab} ± 10,84	2,44 ^{abc} ± 0,88	-0,62 ^b ± 3,68	13,71 ^{bcd} ± 2,88
Jets d'air 28 m s ⁻¹	54,58 ^a ± 8,75	4,30 ^{ab} ± 1,39	18,80 ^a ± 2,93	27,17 ^a ± 0,88
Jets d'air 35 m s ⁻¹	42,93 ^{ab} ± 5,11	2,21 ^{abc} ± 1,25	15,30 ^a ± 2,95	15,40 ^{bcd} ± 3,4
Lit fluidisé 0,15 m s ⁻¹	37,88 ^{ab} ± 8,17	0,22 ^{bc} ± 1,36	13,00 ^a ± 3,31	11,13 ^d ± 0,93
Lit fluidisé 0,20 m s ⁻¹	38,51 ^{ab} ± 5,84	0,35 ^{bc} ± 1,23	12,41 ^a ± 2,53	11,61 ^d ± 2,75
Lyophilisation -30 °C	50,01 ^{ab} ± 9,05	-1,01 ^c ± 1,42	17,32 ^a ± 3,23	23,32 ^{ab} ± 1,06
Lyophilisation -50 °C	24,03 ^b ± 7,94	1,22 ^{abc} ± 1,55	-1,11 ^b ± 3,74	14,91 ^{bcd} ± 1,11

Les valeurs sont exprimées avec ± écart-type et des lettres identiques indiquent qu'il n'y a pas de différence significative entre les valeurs ($p > 0,05$).

Aucune différence significative n'est observée pour la luminosité (L*) malgré une différence visible sur la Figure III. 13 avec les algues fraîches. Concernant la coordonnée a* (rougissement-verdissement), elle est significativement plus faible pour la lyophilisation à -30 °C (-1,01 ± 1,42) et pour le séchage en lit fluidisé à 0,15 m s⁻¹ (0,22 ± 1,36) et 0,2 m s⁻¹ (0,35 ± 1,23) par rapport aux algues fraîches (5,65 ± 2,19). Ces séchages impactent donc significativement la couleur et produisent des algues de couleur tirant davantage sur le vert que sur le rouge. Les procédés de séchage pourraient avoir un impact sur les pigments des algues influençant leur couleur. Ces résultats sont en lien avec des études effectuées sur *Gracilaria chilensis* où les procédés de séchage thermiques auraient impacté les pigments. L'explication serait liée à la conversion de la chlorophylle en pheophytine et pheophorbide ou à un brunissement par des réactions non-enzymatiques (Tello-Ireland *et al.*, 2011). La dégradation de la chlorophylle et donc la perte de la couleur verte des algues séchées a notamment été observée sur *Fucus vesiculosus* pour laquelle la perte de coloration verte s'accroît au cours du séchage (Arufe et Moreira, 2020).

En ce qui concerne la coordonnée b* (bleuissement-jaunissement), seules les valeurs pour les jets d'air impactants à une vitesse de 21 m s⁻¹ et la lyophilisation à -50 °C sont significativement plus basses (respectivement -0,62 ± 3,68 et -1,11 ± 3,74) avec une teinte davantage jaune que bleue. En revanche, les autres algues séchées présentent des valeurs supérieures aux algues fraîches et légèrement inférieure pour les algues séchées à l'étuve. L'augmentation de cette coordonnée après le séchage serait liée à des réactions de Maillard (Moreira *et al.*, 2016).

En comparaison avec les algues fraîches, toutes les algues séchées présentent des différences puisque ΔE est une fonction des trois coordonnées CIE. En effet, tous les résultats de ΔE sont supérieurs à 3, suggérant une différence de couleur significative entre les algues séchées et fraîches (Adekunte *et al.*, 2010). Le séchage de *Ulva* a également eu un impact significatif sur sa couleur, dont le plus important est pour le procédé de lyophilisation ($18,83 \pm 0,85$), alors que les séchages solaire, convectif et sous-vide présentent des valeurs proches (entre $12,75 \pm 1,0$ et $14,04 \pm 0,99$) (Uribe *et al.*, 2019). Dans notre cas, la lyophilisation ne présente pas les plus grandes différences de couleur avec les algues fraîches. En revanche, le procédé par lit fluidisé a les différences les plus faibles, démontrant ainsi son plus faible impact sur la couleur des algues. Le séchage de l'algue rouge *Pyropia orbicularis* a également présenté des différences majeures avec les algues fraîches ($\Delta E > 10,8$) (Uribe *et al.*, 2018), ce qui n'est pas le cas pour le séchage de *Gracilaria* ($\Delta E < 4,5$) (Tello-Ireland *et al.*, 2011). Aucun lien n'est en revanche releuable entre la couleur des algues et l'augmentation de la vitesse de l'air pour le procédé par jets d'air impactants.

III.2.5 Conclusion

L'impact de quatre procédés de séchage (jets d'air impactants, lit fluidisé, étuve et lyophilisation) a été étudié sur la cinétique du séchage, la vitesse de séchage, la capacité de rétention d'eau, le ratio de réhydratation et la couleur des algues. Le séchage par jets d'air impactants a permis de réduire le temps de séchage par rapport au séchage en lit fluidisé et à l'étuve. Les temps de séchage pour ce procédé ont été compris entre 45 min et 120 min pour atteindre une humidité résiduelle de $0,11 \text{ kg kg}^{-1}$ ($10 \%_{\text{bh}}$) en fonction de la vitesse d'air étudiée. Par conséquent, la vitesse de séchage est plus élevée pour le séchage par jets d'air impactants. En revanche, cette vitesse est indépendante de la vitesse de l'air à partir de 14 m s^{-1} . D'autre part, la lyophilisation à une température du séchage primaire de $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'améliorer les cinétiques de séchage par rapport à un séchage primaire effectué à $-50 \text{ }^\circ\text{C}$.

La caractérisation des propriétés fonctionnelles des algues séchées a permis de décrire l'impact des procédés de séchage sur la qualité des algues séchées. Des capacités de rétention d'eau significativement plus faibles ont été obtenues pour le séchage par jets d'air impactants (pour toutes les vitesses) et pour le lit fluidisé à $0,20 \text{ m s}^{-1}$ comparé à la lyophilisation à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. Un ratio de rétention significativement plus élevé a été obtenu pour la lyophilisation (à $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$), le séchage en lit fluidisé à $0,15 \text{ m s}^{-1}$ et le séchage par jets d'air impactant à 14 m s^{-1} par rapport au séchage à l'étuve. Parmi les quatre procédés étudiés, le séchage en lit fluidisé est celui qui a le mieux préservé la couleur des algues séchées (ΔE les plus faibles).

III.3 Conclusions

Différents procédés de séchage ont été appliqués sur *Sargassum muticum*, à savoir le procédé en lit fluidisé, le procédé par jets d'air impactants, le procédé de convection naturelle en étuve et le procédé de lyophilisation. Plusieurs paramètres ont été étudiés comme différentes températures et vitesses de l'air.

Concernant l'impact de la vitesse de l'air et de la température du procédé par jets d'air impactants sur le séchage de *S. muticum*, il s'avère que l'augmentation de la température de séchage permet de diminuer le temps de séchage, tout en suivant une loi d'Arrhenius. En revanche, afin de limiter l'impact du séchage sur les algues, il sera préféré de choisir une température modérée de 40 °C. De plus, l'augmentation de la vitesse atteint une valeur limite à partir de laquelle son augmentation n'améliore pas les cinétiques de séchage. Il n'est donc pas nécessaire de sécher les algues au-delà d'une vitesse de l'air de 27 m s⁻¹.

Les vitesses de séchage et les effets du séchage sur les propriétés fonctionnelles et la couleur des algues séchées ont également été étudiés pour les différents procédés de séchage cités précédemment. Il s'avère que le procédé par séchage en jets d'air impactants permet d'améliorer significativement les vitesses de séchage par rapport aux autres procédés à air chaud et il permet donc de réduire le temps de séchage. Le procédé en lit fluidisé présente également de meilleurs résultats que le séchage en étuve. L'apport d'air, à plus ou moins grande vitesse, permet nettement d'améliorer les transferts de chaleur et massique puisque l'air peut emporter continuellement l'eau en surface du produit. La lyophilisation à -30 °C est le procédé impactant le moins la structure des algues puisque la capacité de rétention d'eau et le ratio de rétention, qui sont des marqueurs des dommages causés par les procédés sur les tissus des algues, sont significativement plus élevés avec un ratio de rétention égal à $5,35 \pm 0,66 \cdot 10^{-3} \text{ kg kg}^{-1}$ et une capacité de rétention d'eau de $9,99 \pm 0,12 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$.

D'un point de vue de qualité finale du produit séché, la lyophilisation à -30 °C sera donc choisie. En revanche, le séchage par jets d'air impactants à faible température (40 °C) et à une vitesse de l'air modérée (inférieure à 27 m s⁻¹) sera choisi pour obtenir des algues stabilisées dans un temps réduit et présentant des propriétés fonctionnelles correctes.

Dans le chapitre suivant, des prétraitements ont été appliqués sur la biomasse algale afin d'optimiser les procédés de séchage. De plus, l'étude des effets des procédés sur la composition biochimique des algues séchées a été réalisée.

Chapitre IV. Prétraitements par pressage et champs électriques pulsés de l'algue brune *Sargassum muticum* : impact sur les cinétiques de séchage, sur les propriétés physico-chimiques et la composition biochimique des algues

Partie IV.1. Optimisation des paramètres de prétraitements par pressage et champs électriques pulsés.....	152
IV.1.1 Déshydratation par pressage de la matière algale <i>Sargassum muticum</i>	152
IV.1.2 Désintégration par champs électriques pulsés des algues brunes <i>Sargassum muticum</i> .	153
IV.1.3 Conclusion.....	156
Partie IV.2. Couplage des prétraitements avec les procédés de séchage	157
IV.2.1 Cinétiques de séchage du couplage des prétraitements et des procédés de séchage.....	157
IV.2.1.1 Cinétiques du séchage par convection naturelle en étuve à 40 °C après les prétraitements	157
IV.2.1.2 Impact du prétraitement par pressage sur les cinétiques de séchage par jets d'air impactants.....	159
IV.2.1.3 Effet des champs électriques pulsés sur les cinétiques de lyophilisation.....	160
IV.2.1.4 Valeur des coefficients de diffusion apparent D_{app}	161
IV.2.2 Comparaison des effets des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles, la couleur, la composition biochimique des algues séchées et la microstructure	165
IV.2.2.1 Impact des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles.....	165
IV.2.2.2 Impact des prétraitements sur la couleur des algues séchées	168
IV.2.2.3 Impact des prétraitements sur la composition biochimique des algues séchées	171
IV.2.2.4 Impact des prétraitements sur la microstructure des algues	174
IV.3 Conclusions	177

Chapitre IV. Prétraitements par pressage et champs électriques pulsés de l'algue brune *Sargassum muticum* : impact sur les cinétiques de séchage, sur les propriétés physico-chimiques et la composition biochimique des algues

Ce chapitre fait l'objet du couplage de prétraitements et de procédés de séchage en vue d'optimiser le séchage et d'améliorer la qualité des algues séchées. Les prétraitements appliqués sur *Sargassum muticum* regroupent indépendamment la déshydratation par pressage et l'application de champs électriques pulsés. Tout d'abord, ces prétraitements ont été optimisés en suivant la cinétique de déshydratation pour le pressage, et en étudiant la cinétique de désintégration pour les CEP. Ensuite, certaines conditions de ces prétraitements ont été appliquées dans le but d'étudier leur impact sur les cinétiques de séchage, les propriétés fonctionnelles, la couleur et la composition biochimique des algues.

Partie IV.1. Optimisation des paramètres de prétraitements par pressage et champs électriques pulsés

IV.1.1 Déshydratation par pressage de la matière algale *Sargassum muticum*

Les algues ont été déshydratées à 3,2 bar à l'aide d'une presse, et la masse du jus extrait a été pesée pendant 10 min afin d'obtenir la cinétique d'extraction du jus. La Figure IV. 1 présente cette cinétique, qui a été réalisée en triplicata avec une masse initiale de $31,02 \pm 0,01$ g d'algues fraîches et au préalable rincées et coupées en tronçon de 10 cm.

Un remuage a été réalisé après 5 min de pressage, à la moitié du temps de pressage appliqué sur les algues. Ce prétraitement permet d'extraire jusque 10 g de jus contenu dans les algues, ce qui correspond à un tiers de la masse initiale des algues. On observe également que dès le début du pressage, la moitié du jus est déjà extrait. Le pressage permet donc de réduire considérablement l'humidité des algues.

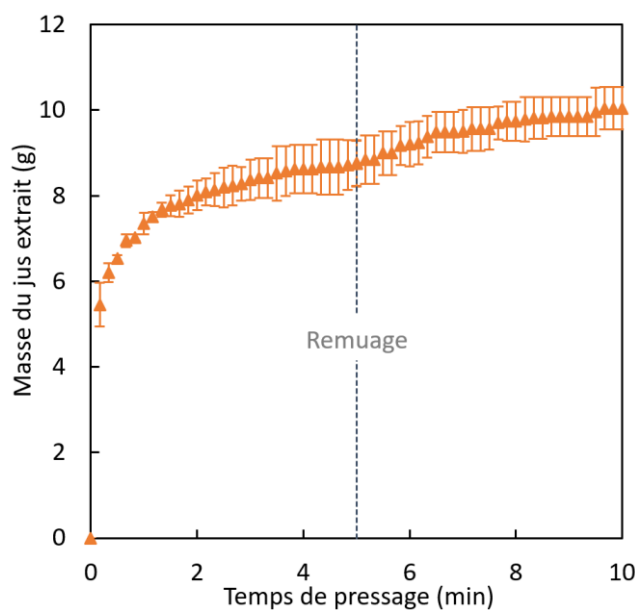


Figure IV. 1. Courbe d'extraction du jus issu des algues *Sargassum muticum* lors du prétraitement par pressage à 3,1 bar

Dix minutes de pressage ont été choisies pour l'application de ce procédé en tant que prétraitement aux séchages thermiques. Ce prétraitement sera également réalisé avec un temps de 5 min avant le séchage à l'étuve et par jets d'air impactants.

IV.1.2 Désintégration par champs électriques pulsés des algues brunes *Sargassum muticum*

Les études préliminaires d'application de la technologie par champs électriques pulsés sur *S. muticum* ont démontré une amélioration de l'extraction des phlorotannins et des protéines. L'électroporation de la membrane cellulaire des algues permet donc d'améliorer l'accessibilité des composés présents dans les cellules. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'étude du suivi de l'électroporation par champs électriques pulsés a été réalisée sur *S. muticum* à des intensités de champ atteignant $3\,000\text{ V cm}^{-1}$.

Les courbes de l'énergie massique reçue et de l'indice de désintégration ont été modélisées selon l'équation suivante :

$$y = a \cdot \exp(-b \cdot x) + c \quad (54)$$

La Figure IV. 2 présente l'indice de désintégration de *S. muticum* calculé lors de traitements par CEP pour différentes intensités de champs. Plus l'intensité du champ appliqué est importante, plus la désintégration du produit est élevée. Ainsi, à 200 V cm^{-1} , l'indice de désintégration final est de $0,09 \pm 0,02$ contre $1,04 \pm 0,06$ pour $3\,000\text{ V cm}^{-1}$. Un palier de désintégration propre à chaque intensité est atteint au cours du traitement.

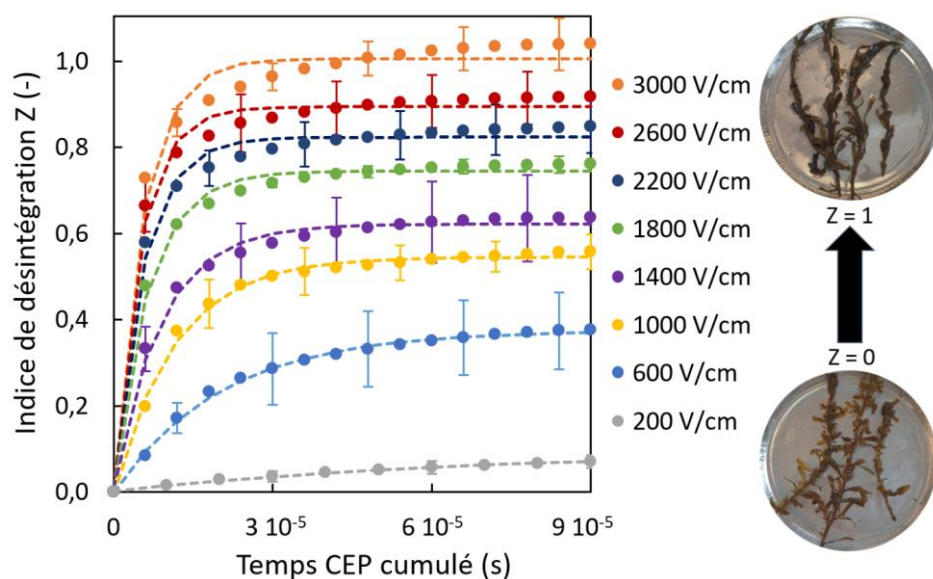


Figure IV. 2. Cinétique de désintégration de *Sargassum muticum* au cours du traitement par champs électrique pulsé (CEP)

Ces courbes de désintégration permettent de déterminer les paramètres de traitement CEP à appliquer, notamment l'intensité du champ électrique et le temps de traitement, dans le but d'atteindre le niveau de désintégration souhaité (Z = 0 cellules intactes ; Z = 0,5 lorsque 50 % des cellules sont endommagées ; Z = 1 ensemble des cellules endommagées).

Lors de ce traitement par CEP, le produit est soumis à des impulsions électriques, et reçoit donc de l'énergie. Ainsi l'électroporation des membranes cellulaires peut s'effectuer. La Figure IV. 3 illustre la quantité d'énergie massique reçue en fonction du temps CEP cumulé auquel le produit a été soumis.

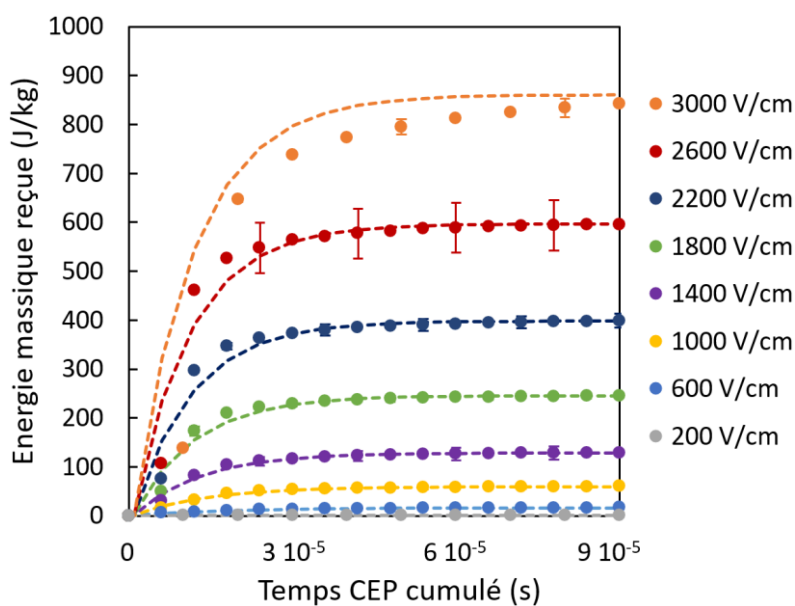


Figure IV. 3. Énergie massique reçue par le produit lors de sa désintégration par CEP

On peut constater que plus l'intensité des champs électrique est importante, et plus l'énergie massique reçue sera conséquente. Par exemple, pour 200 V cm^{-1} , l'énergie massique reçue à la fin du traitement est de $1,5 \pm 0,08 \text{ J kg}^{-1}$, contre $864,9 \pm 35,4 \text{ J kg}^{-1}$ à 3000 V cm^{-1} . De plus, pour chaque intensité, on atteint un plateau qui est en lien avec les plateaux atteints lors de la désintégration par électroporation. On peut donc en conclure que plus l'énergie massique reçue par le produit est importante et plus le produit sera désintégré.

La Figure IV. 4 représente l'allure des coefficients obtenus par la modélisation des courbes de l'énergie massique reçue et de l'indice de désintégration en fonction du temps CEP cumulé.

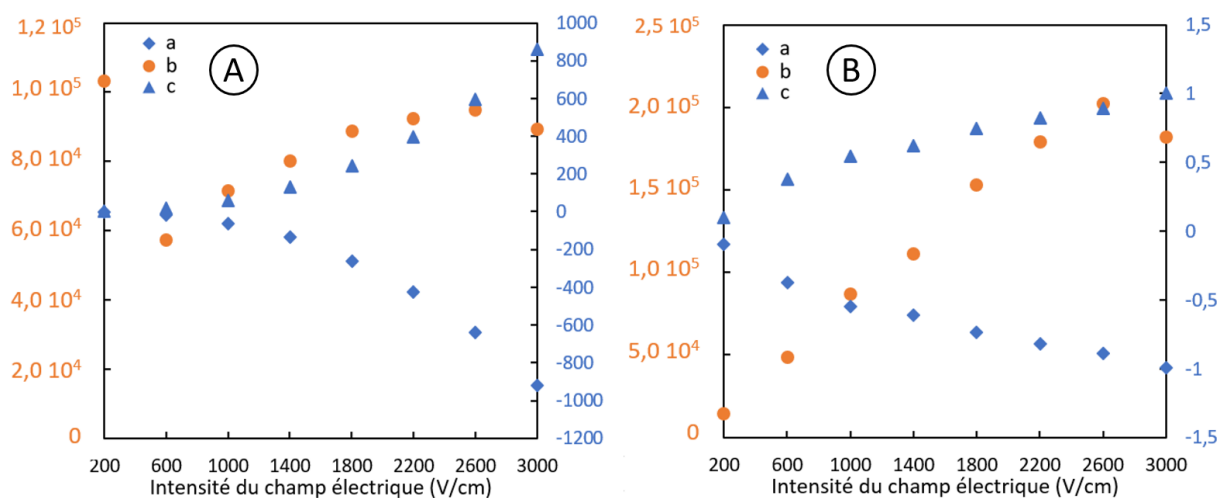


Figure IV. 4. Valeurs des coefficients modélisés pour chaque intensité pour A) l'énergie massique reçue et B) l'indice de désintégration

Les coefficients issus de la modélisation sont en cohérence avec l'augmentation de l'intensité du champ, sauf pour le coefficient « b » qui présente une légère diminution à la dernière intensité du champ électrique et il est également plus grand pour la première intensité pour l'énergie massique reçue.

Par ailleurs, la désintégration provoque l'échauffement du produit. La température des algues a été relevée avant le premier train d'impulsions et en toute fin de traitement. La différence de température pour chaque intensité appliquée est présentée sur la Figure IV. 5.

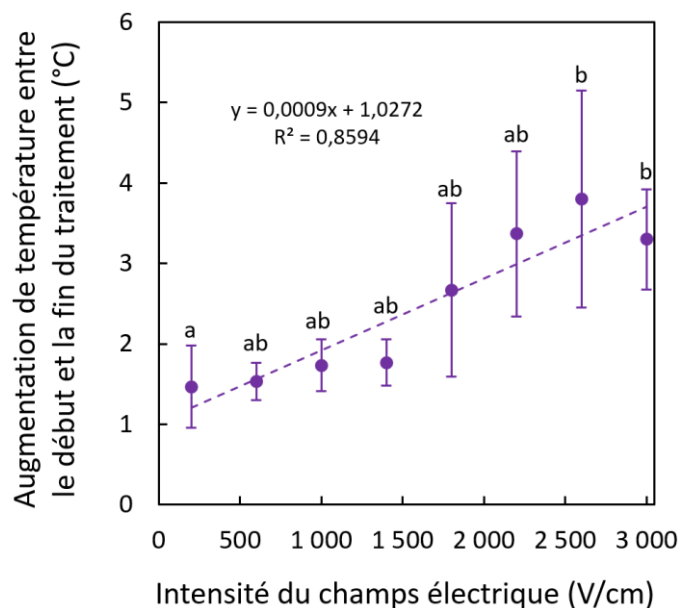


Figure IV. 5. Augmentation de la température du produit causée par le traitement CEP aux différentes intensités appliquées

On constate que la température n'augmente que très légèrement pour les intensités allant jusqu'à $1\,400\text{ V cm}^{-1}$. En revanche, pour les intensités supérieures, le produit s'échauffe au-delà des deux degrés. Le temps de pause de deux minutes entre chaque train permet de limiter cette élévation de température.

Pour le couplage du prétraitement par champs électriques pulsés et du séchage, deux intensités ont été choisies, à savoir $1\,800\text{ V cm}^{-1}$ afin de désintégrer moyennement les algues ($Z = 0,5$) et $3\,000\text{ V cm}^{-1}$ pour atteindre la désintégration totale ($Z = 1$). Le nombre de trains sera adapté en fonction des indices de désintégration souhaités.

IV.1.3 Conclusion

La déshydratation par pressage et la désintégration de la matière algale par champs électriques pulsés peuvent être appliqués comme prétraitement au procédé de séchage. La cinétique de pressage a permis de définir les temps à appliquer, à savoir 5 minutes et 10 minutes. L'étude des CEP menée a permis de quantifier la désintégration cellulaire de la biomasse algale pour différents paramètres de traitement appliqués. Ces résultats vont permettre d'évaluer l'efficacité du procédé couplé CEP/séchage afin de proposer une préparation optimale de la ressource marine en vue de l'extraction de ses molécules d'intérêt.

Partie IV.2. Couplage des prétraitements avec les procédés de séchage

Les procédés de séchage par lyophilisation, par jets d'air impactants à deux vitesses de l'air (7 m s^{-1} et 21 m s^{-1}) et à 40 °C , ainsi que par convection naturelle en étuve à 40 °C ont été optimisés par l'application de prétraitements.

Les cinétiques de séchage des procédés ont été étudiées, ainsi que les propriétés fonctionnelles, la couleur et la composition des algues séchées. La structure interne des algues a également été analysée à l'aide d'observations par microscope électronique à balayage.

IV.2.1 Cinétiques de séchage du couplage des prétraitements et des procédés de séchage

Dans cette partie, les cinétiques des procédés de séchage ont été traitées. On distingue donc les procédés de séchage suivant : la lyophilisation, le séchage par jets d'air impactants à 40 °C et à deux vitesses de l'air (7 m s^{-1} et 21 m s^{-1}), ainsi que le séchage par convection naturelle à 40 °C . Pour chaque procédé, un échantillon témoin est présenté en supplément des échantillons prétraités, soit par champs électriques pulsés, soit par pressage.

IV.2.1.1 Cinétiques du séchage par convection naturelle en étuve à 40 °C après les prétraitements

Lors du séchage par convection naturelle en étuve à 40 °C , les deux prétraitements, à savoir la déshydratation par pressage et l'application de deux degrés de désintégration cellulaire par CEP, ont été étudiés. Sur la Figure IV. 6, l'humidité initiale des algues est plus importante pour les algues non prétraitées ($10,23 \text{ kg kg}^{-1}$), puis pour les algues traitées par CEP ($8,44 \text{ kg kg}^{-1}$ pour $Z = 0,5$ et $8,11 \text{ kg kg}^{-1}$ pour $Z = 1$), et enfin pour les algues préalablement déshydratées par pressage ($6,23 \text{ kg kg}^{-1}$ pour un pressage de 5 min et $5,11 \text{ kg kg}^{-1}$ pour un pressage de 10 min avec un remuage). La déshydratation par pressage permet donc de réduire de 39 % à 50 % l'humidité initiale des algues. Concernant les CEP, la perte d'eau des algues fraîches est de l'ordre de 17 % et 20 % en fonction du niveau de désintégration. Cette diminution d'eau contenue dans le produit permet ainsi de réduire les temps de séchage. De ce fait, pour atteindre $0,45 \text{ kg kg}^{-1}$ d'humidité en base sèche (30 % en base humide), le temps le plus court correspond aux algues pressées 10 min avec un temps de 225 min. Il faut ensuite 229 min pour atteindre cette même humidité pour les algues pressées 5 min, puis 262 min et 282 min pour les algues désintégrées par CEP à $Z = 0,5$ et $Z = 1$ respectivement. Ce temps est proche des 286 min nécessaires pour atteindre cette humidité avec les algues non traitées.

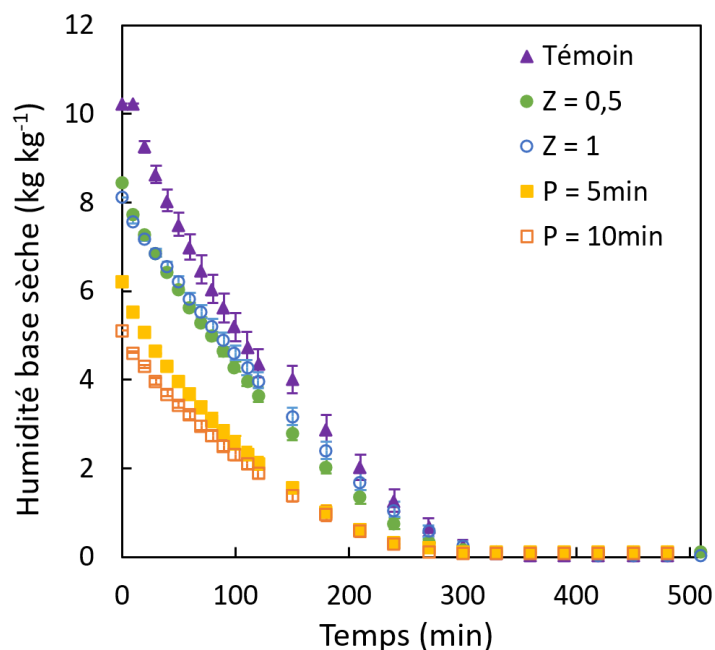


Figure IV. 6. Humidité en base sèche au cours du séchage par convection naturelle à 40 °C pour des algues prétraitées par champs électriques pulsés à deux niveaux de désintégration ($Z = 1$ et $Z = 0,5$) ou par deux temps de passage (5 min et 10 min)

Il s'avère que les prétraitements permettent de réduire les temps de séchage uniquement jusqu'à un certain temps donné puisqu'à partir de 330 min toutes les courbes sont confondues et l'effet des prétraitements sur l'humidité n'est plus visible. Le bénéfice des prétraitements est donc utile pour réduire l'humidité des algues jusqu'à 0,15 kg kg⁻¹. Dans la littérature, l'application des champs électriques comme prétraitement au séchage est répandue, notamment sur les légumes et les fruits. Il s'avère que ce prétraitement permet de réduire de manière significative les temps de séchage (Adedeji *et al.*, 2008 ; Amami *et al.*, 2008 ; Shynkaryk *et al.*, 2008). Par exemple, les temps de séchage sont réduits de 6,9 % à 8,2 % pour le séchage à 70 °C de carottes avec des traitements CEP de 5,63 kJ kg⁻¹ et 8 kJ kg⁻¹ (Wiktor *et al.*, 2016), et il peut être réduit jusque 34,7 % dans les conditions optimales du prétraitement CEP de *Capsicum annum* (Won *et al.*, 2015). En général, les conditions des CEP présentant les meilleurs résultats sur les cinétiques de séchage correspondent à une désintégration totale ($Z = 1$) (Lebovka *et al.*, 2005 ; Wiktor *et al.*, 2016 ; Won *et al.*, 2015). Cependant lors du séchage d'oignons à la suite de traitements CEP, Ostermeier *et al.* (2018) a conclu que les cinétiques étaient davantage améliorées pour une désintégration moyenne ($Z = 0,53$). Cette observation est donc en lien avec nos résultats, puisque les temps de séchage sont inférieurs pour $Z = 0,5$ que pour $Z = 1$. L'hypothèse associée à ces résultats est en lien avec la structure des algues puisqu'à cause du ramollissement des algues provoqué par les CEP, la structure intracellulaire serait davantage effondrée entravant le transport de masse et diminuant ainsi la vitesse de séchage.

IV.2.1.2 Impact du prétraitement par pressage sur les cinétiques de séchage par jets d'air impactants

Concernant ce procédé de séchage, le prétraitement de déshydratation par pressage a été appliqué sur la matière fraîche *S. muticum*. Le prétraitement permet de réduire l'humidité initiale des algues avant le procédé de séchage thermique (Figure IV. 7).

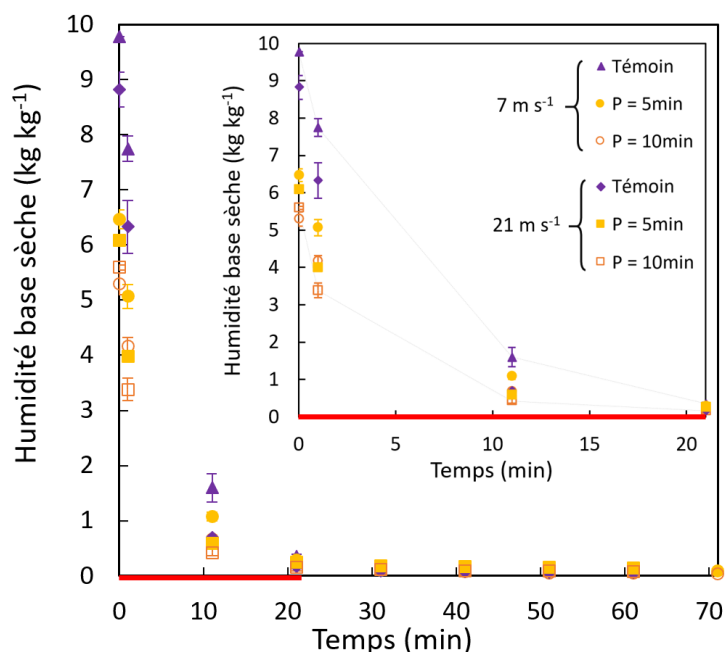


Figure IV. 7. Humidité en base sèche au cours du séchage des algues par jets d'air impactants à 40 °C et 7 m s⁻¹ et 21 m s⁻¹ après un prétraitement par pressage avec un zoom sur les valeurs du début de séchage

On observe donc une diminution entre 31 % et 34 % de l'humidité pour les algues pressées 5 min et une perte d'humidité de l'ordre de 46 % à 37 % pour un pressage de 10 min avec un remuage après 5 min de pressage. Pour les deux vitesses de séchage étudiées, le pressage permet de réduire les temps de séchage puisque par exemple, pour atteindre 30 % d'humidité en base humide (0,45 kg kg⁻¹) à 7 m s⁻¹, il faut respectivement 20 min, 19 min et 16 min pour les algues non traitées, pressées 5 min et pressées 10 min. Les temps sont améliorés de 4 min en moyenne pour le séchage effectué à 21 m s⁻¹. En revanche, à partir de 21 min les courbes se confondent pour toutes les algues et toutes les vitesses confondues.

Étant donné que les courbes se rejoignent dès 21 min de séchage, un agrandissement a été effectué afin de pouvoir observer les différences entre les cinétiques (encadré de la Figure IV. 7). On peut donc constater que les humidités en base sèche des algues non traitées sont supérieures aux algues préalablement déshydratées et que le temps de pressage influence également les cinétiques de séchage. En effet, pour un temps de pressage de 10 min, les humidités en base sèche des algues sont inférieures à celles des algues pressées 5 min jusqu'à 21 min de séchage, et ce pour les deux vitesses de séchage. De plus, la courbe des algues séchées à 21 m s⁻¹ est inférieure à celle des algues séchées à

7 m s⁻¹ démontrant une influence de la vitesse de l'air sur les cinétiques de séchage comme montré dans la Partie III.1. Cette constatation est répercutée sur les coefficients de diffusion apparents (résultats présentés ultérieurement dans cette partie).

IV.2.1.3 Effet des champs électriques pulsés sur les cinétiques de lyophilisation

La lyophilisation a été effectuée avec un séchage primaire à -30 °C pour des algues non traitées et des algues au préalable désintégrées par champs électriques pulsés à deux niveaux de désintégration (moyen : Z = 0,5 ; et total : Z = 1). La Figure IV. 8 présente les résultats obtenus pour les cinétiques d'humidité en base humide (A) et en base sèche (B).

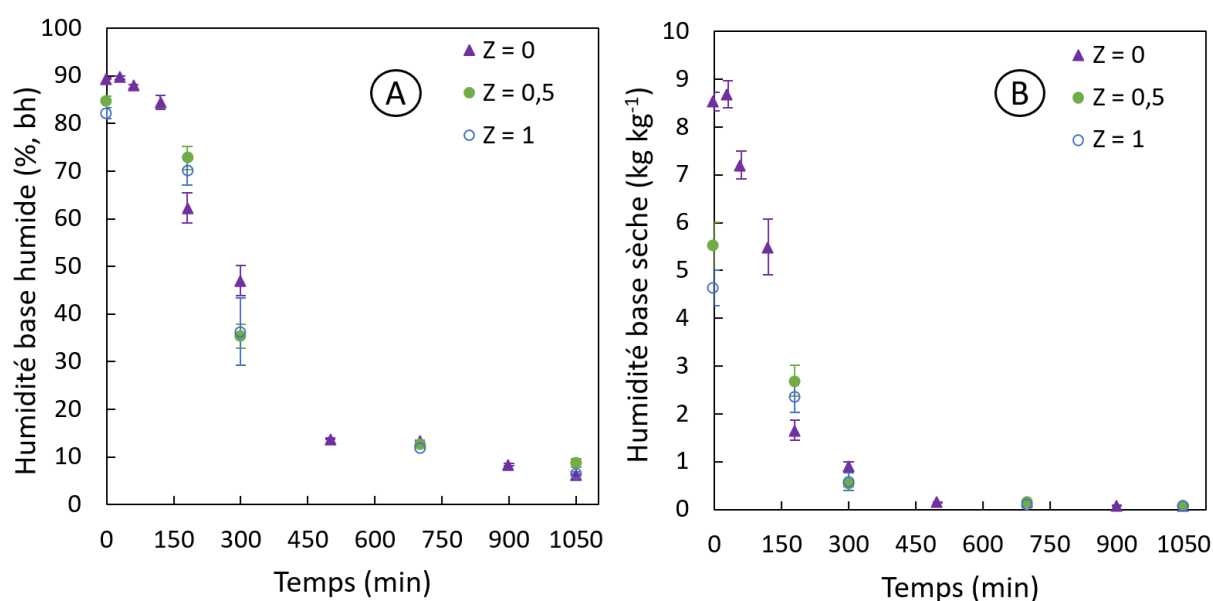


Figure IV. 8. Valeurs de l'humidité en base humide (A) et en base sèche (B) au cours de la lyophilisation de *Sargassum muticum* à la suite de prétraitements par champs électriques pulsés (pour Z = 0, Z = 0,5 et Z = 1)

En fin de cycle complet de lyophilisation (17 heures 50), l'humidité moyenne finale des algues est de 7,19 ± 1,36 % (0,078 ± 0,016 kg kg⁻¹). L'effet des champs électriques pulsés sur l'humidité est en revanche observable dès le début de la cinétique puisque l'humidité initiale en base sèche pour les algues non traitées (Z = 0), les algues désintégrées modérément (Z = 0,5) et totalement désintégrées (Z = 1) est respectivement de 8,53 ± 0,20 kg kg⁻¹, 5,51 ± 0,5 kg kg⁻¹ et 4,64 ± 0,37 kg kg⁻¹. Les algues perdent donc de l'eau avec ce prétraitement. En revanche, le prétraitement a une influence sur la cinétique qu'à partir de 300 min puisque pour le point réalisé à 180 min, l'humidité est inférieure pour l'échantillon témoin à Z = 0. Le prétraitement par CEP sera donc bénéfique, dans le cadre d'une amélioration des temps de séchage, que pour des temps supérieurs à 180 min et donc des humidités inférieures à 47 %_{bh}. De plus, les courbes pour les deux traitements par CEP se confondent après 300 min de lyophilisation, une désintégration totale nécessitant des impulsions à fortes intensités ne

sera donc pas favorable par rapport à la désintégration modérée. En effet, il ne semble pas utile de pousser la désintégration à son maximum au vu des résultats de cinétiques qui sont relativement proches pour les deux prétraitements appliqués. En revanche, Wu et Zhang (2014) ont démontré que la lyophilisation de pommes de terre était davantage améliorée avec le prétraitement CEP aux conditions extrêmes (1 500 V cm⁻¹, 120 µs et 45 pulsations). Ces conditions permettent ainsi de réduire de 31,47 % le temps de lyophilisation. La cinétique de lyophilisation réalisée à 35 Pa et 75 °C de pommes a également été améliorée avec les champs électriques pulsés (Wu et Zhang, 2019).

IV.2.1.4 Valeur des coefficients de diffusion apparent D_{app}

La vitesse de l'air du séchage par jets d'air a un impact sur les cinétiques de séchage et sur les coefficients de diffusion apparente. Les D_{app} ont été calculés entre 0 et 21 min pour le séchage aux jets d'air impactants, et entre 0 et 180 min pour le séchage par convection naturelle en étuve, tous deux avec $n = 0$.

Il s'avère que pour l'échantillon témoin, D_{app} est supérieur pour la vitesse de l'air de 21 m s⁻¹ avec une valeur de $6,89 \pm 2,59 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ contre $4,53 \pm 0,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour une vitesse de 7 m s⁻¹. Cette observation est également valable pour les algues pressées 5 min et 10 min puisque pour ces deux prétraitements les valeurs de D_{app} sont supérieures à la vitesse de l'air la plus grande. L'augmentation de la vitesse de l'air de séchage permet donc d'améliorer la diffusivité de l'eau à travers le produit et d'accélérer les cinétiques de séchage. Les valeurs des coefficients sont présentées dans le Tableau XIV.

Concernant les coefficients de diffusion apparents pour le séchage par convection naturelle à l'étuve à 40 °C, ils sont nettement inférieurs à ceux calculés pour le séchage en jets d'air impactants, ce qui est totalement en cohérence avec les cinétiques de séchage observées. Par exemple, pour les algues pressées 10 min, le D_{app} est de $0,228 \pm 0,020 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à l'étuve contre $4,50 \pm 0,11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 7 m s⁻¹ et $5,70 \pm 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 21 m s⁻¹. Le séchage aux jets d'air impactants est donc significativement plus rapide que le séchage par convection naturelle pour une même température de 40 °C. De plus, pour le pressage de 5 min appliqué en tant que prétraitement, D_{app} est significativement plus grand que pour l'échantillon témoin démontrant que la diffusion est accélérée avec ce prétraitement. Pour optimiser ce procédé de séchage, et concernant le prétraitement de déshydratation par pressage, uniquement 5 min de pressage seront retenus. De plus, ce prétraitement permet une optimisation de la diffusion contrairement au prétraitement par champs électriques pulsés. En effet, les coefficients sont de $0,193 \pm 0,010 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour une désintégration moyenne et de $0,165 \pm 0,011 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour une désintégration totale contre $0,194 \pm 0,016 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour des algues non traitées.

Tableau XIV. Valeurs des coefficients de diffusion apparents pour le couplage des prétraitements et des différents procédés de séchage

Jets d'air impactants à 7 m s ⁻¹										
	Témoïn		Pressage = 5 min		Pressage = 10 min					
$D_{app} \times 10^9 [m^2 s^{-1}]$	4,53 ^a	± 0,23	4,41 ^a	± 0,26	4,50 ^a	± 0,11				
R^2	0,9989	± 0,0007	0,9993	± 0,0006	0,9925	± 0,0020				
$RMSE \times 10^{-2}$	4,55	± 1,17	3,42	± 1,2	12,2	± 1,53				
$\chi^2 \times 10^{-2}$	6,44	± 1,66	4,84	± 1,76	17,3	± 2,17				
$RSS \times 10^{-2}$	0,87	± 0,48	0,51	± 0,39	6,03	± 1,49				

Jets d'air impactants à 21 m s ⁻¹										
	Témoïn		Pressage = 5 min		Pressage = 10 min					
$D_{app} \times 10^9 [m^2 s^{-1}]$	6,89 ^a	± 2,59	4,55 ^a	± 0,35	5,70 ^a	± 1,32				
R^2	0,9948	± 0,0013	0,9881	± 0,0004	0,9810	± 0,0048				
$RMSE \times 10^{-2}$	12,9	± 1,46	18,2	± 0,31	23,4	± 2,95				
$\chi^2 \times 10^{-2}$	18,2	± 2,06	25,7	± 0,44	33,1	± 4,17				
$RSS \times 10^{-2}$	6,71	± 1,50	13,2	± 0,45	22,2	± 5,30				

Séchage par convection naturelle à 40 °C										
	Témoïn		CEP Z = 0,5		CEP Z = 1		Pressage = 5 min		Pressage = 10 min	
$D_{app} \times 10^9 [m^2 s^{-1}]$	0,194 ^{bc}	± 0,0160	0,193 ^{bc}	± 0,010	0,165 ^c	± 0,011	0,247 ^a	± 0,018	0,228 ^{ab}	± 0,020
R^2	0,9929	± 0,0008	0,9942	± 0,0026	0,9928	± 0,0018	0,9968	± 0,0010	0,9948	± 0,0022
$RMSE \times 10^{-2}$	3,05	± 0,25	2,31	± 0,63	2,21	± 0,35	2,19	± 0,25	2,61	± 0,76
$\chi^2 \times 10^{-2}$	3,27	± 0,27	2,49	± 0,68	2,39	± 0,38	2,37	± 0,27	2,82	± 0,86
$RSS \times 10^{-2}$	1,40	± 0,23	0,78	± 0,38	0,70	± 0,22	0,68	± 0,16	1,01	± 0,54

Lyophilisation										
	Témoïn		CEP Z = 0,5		CEP Z = 1					
$D_{app} \times 10^9 [m^2 s^{-1}]$	2,98 ^a	± 0,049	3,51 ^b	± 0,17	3,62 ^b	± 0,29				
R^2	0,9892	± 0,0043	0,9760	± 0,0028	0,9732	± 0,0079				
$RMSE \times 10^{-2}$	18,3	± 3,51	32,7	± 3,08	35,8	± 8,34				
$\chi^2 \times 10^{-2}$	25,9	± 4,96	46,2	± 4,36	50,6	± 11,8				
$RSS \times 10^{-2}$	17,7	± 5,33	43	± 7,86	53	± 25,4				

Les CEP ne permettent donc pas d'améliorer les coefficients de diffusion lors du séchage en étuve à 40 °C de *S. muticum*. Une meilleure diffusion interne a également été observée pour une désintégration moyenne plutôt que pour une désintégration totale (Ostermeier *et al.*, 2018). En effet, le séchage n'est pas forcément amélioré par une plus grande libération d'eau à la surface du produit provoquée par les CEP puisque l'évaporation de l'eau influence également la vitesse de séchage. Les conditions de séchage doivent donc être en cohérence avec la désintégration des tissus provoquée par les CEP afin d'en tirer des bénéfices pour le procédé de séchage, avec notamment l'adaptation de la vitesse d'évaporation (Ostermeier *et al.*, 2018). Ces résultats ne sont en revanche pas en cohérence avec de nombreuses études qui ont montré que plus le prétraitement par CEP était conséquent, et plus le coefficient de diffusion effectif était amélioré (Adedeji *et al.*, 2008 ; Amami *et al.*, 2008 ; Lebovka *et al.*, 2005 ; Shynkaryk *et al.*, 2008 ; Won *et al.*, 2015). Wiktor *et al.* (2016) a également observé une hausse de l'ordre de 20 % du D_{eff} pour le séchage de pommes traitées par CEP.

En revanche, les CEP améliorent la diffusion lors de la lyophilisation de *S. muticum*, tout comme pour les pommes (Wu et Zhang, 2019). En effet, la différence significative entre les D_{app} des algues non traitées et traitées par CEP permet d'affirmer que le traitement par CEP a un impact sur la diffusion. Cependant, puisque la différence n'est pas significative entre les deux traitements appliqués, alors il ne semble pas pertinent d'appliquer une désintégration totale de la matière algale. Ces résultats mettent également en avant le fait que la lyophilisation permet une meilleure diffusion $2,98 \pm 0,049 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ que le séchage à l'étuve $0,194 \pm 0,016 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ mais le séchage par jets d'air reste tout de même le procédé permettant la meilleure diffusion $6,89 \pm 2,59 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 21 m s^{-1} contre $4,53 \pm 0,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 7 m s^{-1} . Ces résultats restent inférieurs aux coefficients de diffusion obtenus lors de la lyophilisation de pomme puisqu'ils sont de $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour des pommes non traitées et atteignent $4,20 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour des pommes prétraitées par CEP (Wu et Zhang, 2019).

Concernant les séchages effectués avec les jets d'air impactants, aucune différence significative entre les D_{app} n'est observée pour une même vitesse de l'air.

Le calcul des coefficients de diffusion a permis de modéliser les courbes de séchage avec l'équation de Crank. Les Figure IV. 9, Figure IV. 10 et Figure IV. 11 représentent les modélisations de l'humidité réduite obtenue pour le séchage par jets d'air impactants (Figure IV. 8), pour le séchage en étuve (Figure IV. 9) et pour la lyophilisation (Figure IV. 10). On constate qu'il y a une convergence des humidités réduites. La linéarisation de ces courbes dans l'intervalle de temps défini pour le calcul des D_{app} est également observable sur les figures correspondantes.

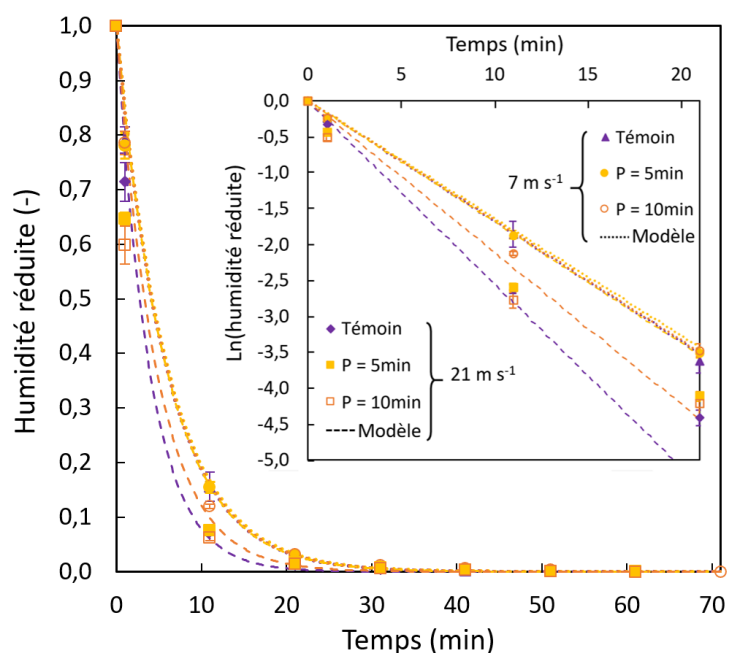


Figure IV. 9. Humidité réduite et son logarithme népérien lors du séchage par jets d'air impactants à 40 °C et 7 m s⁻¹ et 21 m s⁻¹ des algues *S. muticum* après un prétraitement par pressage (symboles : valeurs expérimentales, lignes en pointillées : modélisation avec l'équation de Crank)

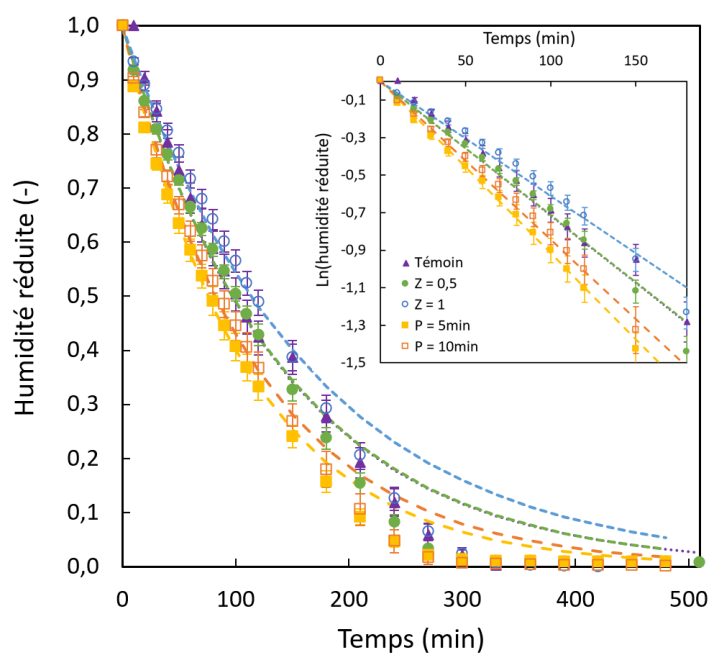


Figure IV. 10. Humidité réduite et son logarithme népérien lors du séchage par convection naturelle à 40 °C après un prétraitement par pressage ou par CEP (symboles : valeurs expérimentales, lignes en pointillées : modélisation avec l'équation de Crank)

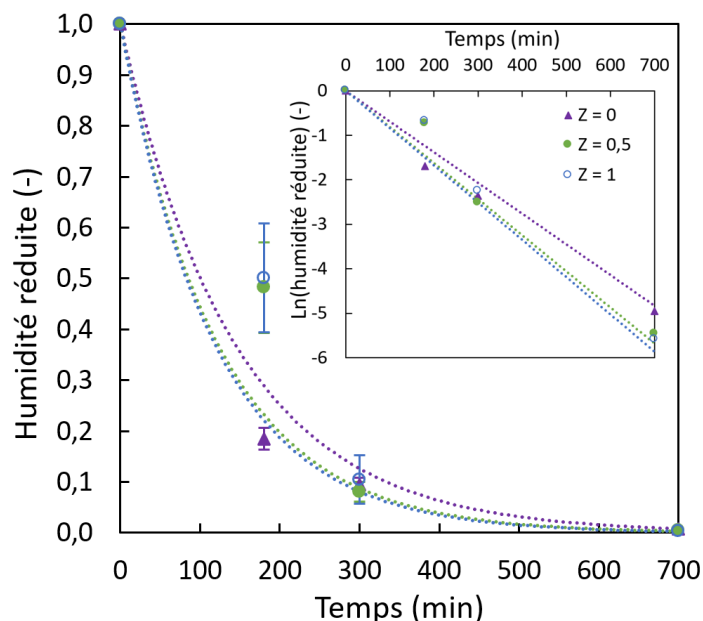


Figure IV. 11. Humidité réduite et son logarithme népérien lors de la lyophilisation des algues *S. muticum* après un prétraitement par champs électriques pulsés à deux désintégrations différentes (symboles : valeurs expérimentales, lignes en pointillées : modélisation avec l'équation de Crank)

Il s'avère que pour les trois procédés de séchage, la modélisation des courbes de séchage par le modèle de Crank (1975) est satisfaisante mais uniquement dans l'intervalle de l'humidité réduite prédéfini. Il ne serait donc pas correct d'utiliser ce modèle pour des temps supérieurs à 180 min pour le séchage convectif à l'étuve, supérieurs à 21 min pour le séchage par jets d'air impactants et au-delà de 700 min pour la lyophilisation.

En effet, le calcul des coefficients de diffusion apparents a été réalisé sur un intervalle de temps bien précis correspondant à la linéarité des points du logarithme népérien de l'humidité réduite.

Ces modélisations, avec le coefficient de diffusion apparent, permettent ainsi de décrire visuellement les phénomènes se produisant lors du séchage même si cette représentation n'est qu'une vue partielle de la réalité.

IV.2.2 Comparaison des effets des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles, la couleur, la composition biochimique des algues séchées et la microstructure

IV.2.2.1 Impact des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles

La capacité de rétention d'eau et le ratio de rétention d'eau ont été étudiés pour chaque couplage prétraitement/séchage appliqué. Les résultats sont présentés sur la Figure IV. 12.

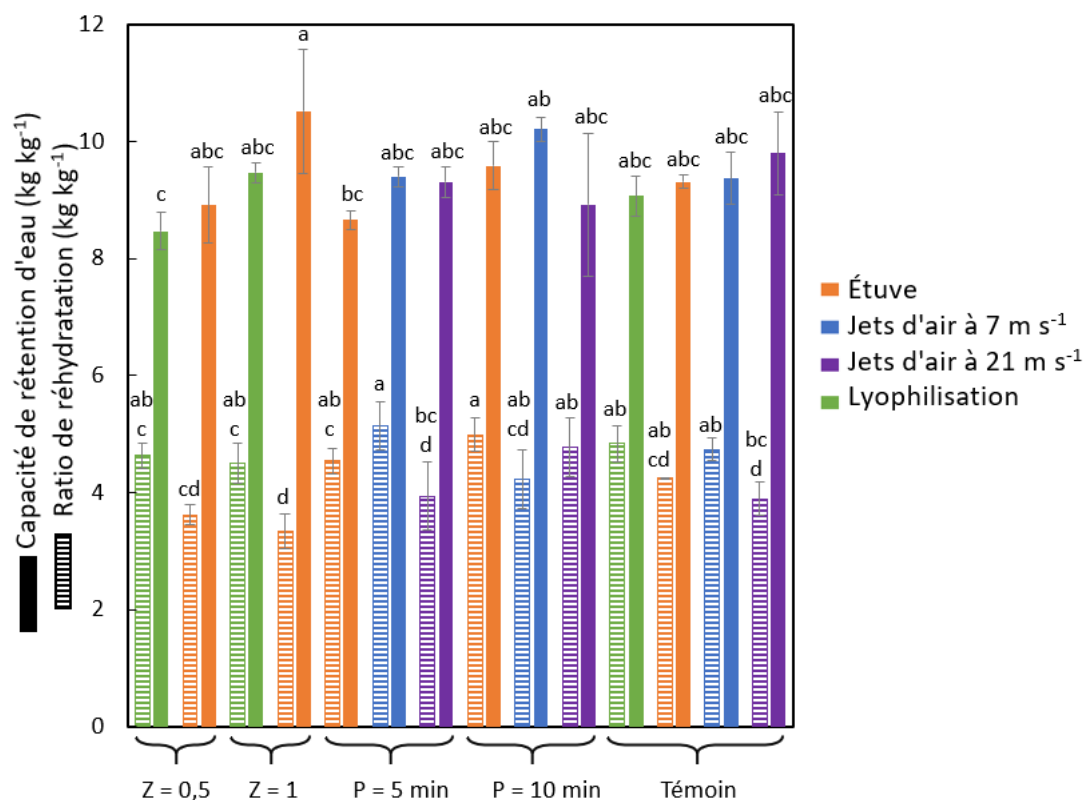


Figure IV. 12. Ratio de réhydratation et capacité de rétention d'eau des algues séchées avec différents procédés de séchage (jets d'air impactants, lyophilisation et étuve à 40 °C) à la suite de prétraitements tels que la déshydratation par pressage ou la désintégration par champs électriques pulsés

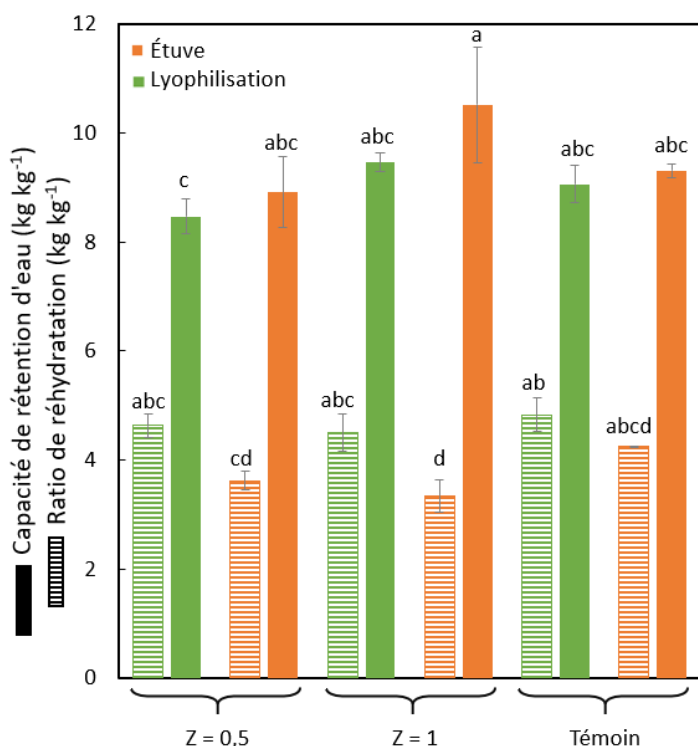


Figure IV. 13. Résultats de la capacité de rétention d'eau et du ratio de réhydratation pour les algues traitées par CEP et les échantillons témoins non traités

Afin de faciliter la lisibilité des résultats, des graphiques présentant les valeurs comparées sont présentés ci-après.

Le prétraitement CEP, et ce pour les deux degrés de désintégration, présente les mêmes impacts sur le ratio de rétention d'eau et la capacité de rétention d'eau que les algues non traitées, à savoir une meilleure rétention d'eau pour les algues lyophilisées que les algues séchées à l'étuve et correspondant à l'inverse concernant la capacité de rétention d'eau (Figure IV. 13). Les différences entre les traitements ne sont en revanche pas significatives lorsque l'on compare les

mêmes procédés de séchage. De plus, les résultats démontrent qu'une désintégration totale permet une meilleure capacité de rétention d'eau mais un plus faible ratio de rétention d'eau par rapport à une désintégration modérée. Cependant, les résultats de rétention d'eau des échantillons traités par CEP sont inférieurs aux échantillons témoins, démontrant un faible impact des CEP sur la structure interne des algues. La désintégration par CEP de pomme a en revanche permis d'améliorer le ratio de rétention d'eau (Wu et Zhang, 2019). La réhydratation est également améliorée pour des gombos (légumes exotiques) traités par CEP avant le séchage mais uniquement lors des trois premières heures de réhydratation, ensuite l'effet du prétraitement n'est plus visible sur les courbes de réhydratation (Adedeji *et al.*, 2008).

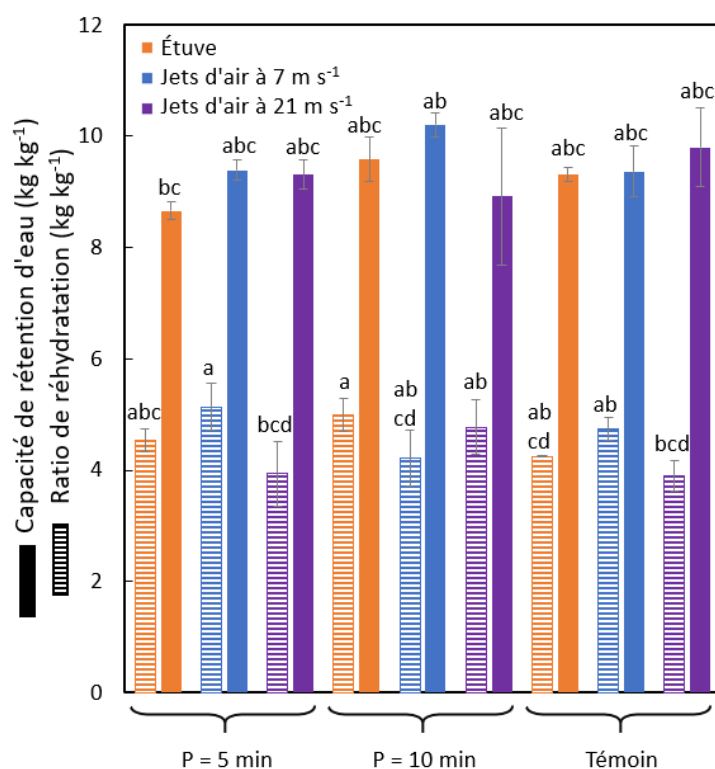


Figure IV. 14. Résultats de la capacité de rétention d'eau et du ratio de réhydratation pour les algues déshydratées par différents temps de pressage et les échantillons témoins non pressés

Concernant les prétraitements par pressage (Figure IV. 14), le ratio de rétention d'eau pour 5 min de pressage est pareillement impacté par les procédés de séchage que les échantillons témoins. La vitesse de l'air des jets d'air impactants a une influence notable sur ce paramètre puisqu'il est le plus faible pour 21 m s⁻¹ avec un ratio équivalent à 3,94 ± 0,59 kg kg⁻¹ contre 5,14 ± 0,41 kg kg⁻¹ pour 7 m s⁻¹ avec le prétraitement 5 min de pressage. Le procédé à l'étuve se place quant à lui entre ces deux valeurs avec un ratio de rétention d'eau de 4,54 ± 0,21 kg kg⁻¹. En revanche, les effets des procédés de séchage sont différents après une déshydratation de 10 min puisque c'est

le procédé à l'étuve qui présente le meilleur ratio de rétention avec 4,99 ± 0,29 kg kg⁻¹. La capacité de rétention d'eau du couplage de la déshydratation par pressage et de procédés de séchage n'est en revanche pas en lien avec les résultats obtenus pour les algues non prétraitées avant séchage. En effet, les 5 min de pressage avant l'application d'un séchage thermique présentent une capacité de rétention d'eau croissante pour les procédés de séchage à l'étuve, puis aux jets d'air à une vitesse de 21 m s⁻¹ et enfin à 7 m s⁻¹. Les valeurs correspondantes varient entre 8,66 ± 0,16 kg kg⁻¹ et 9,39 ± 0,17 kg kg⁻¹. Tout

comme pour le ratio de rétention d'eau, le temps de pressage affecte les propriétés de réhydratation des algues séchées. Pour les 10 min de pressage appliquées comme prétraitement au séchage thermique, les résultats de la capacité de rétention d'eau sont améliorés par rapport au temps de 5 min. De plus, la capacité de rétention d'eau est moins impactée à l'étuve qu'au séchage par jets d'air à 21 m s^{-1} , ce qui est contraire au second temps de pressage appliqué.

Le prétraitement à appliquer et les paramètres correspondants dépendront donc des propriétés fonctionnelles du produit séché et de sa voie de valorisation, à savoir si les algues séchées devront être réhydratées ou non. En effet, les caractéristiques de réhydratation dépendent des changements structuraux des algues dus aux prétraitements (Eshtiaghi *et al.*, 1994) appliqués avant le séchage.

IV.2.2.2 Impact des prétraitements sur la couleur des algues séchées

Afin d'étudier l'impact des procédés de prétraitement et de séchage sur la couleur des algues séchées, les algues ont été réduites en poudre (taille inférieure à $500 \mu\text{m}$) et photographiées selon le protocole de Goñi et Salvadori (2017). Les images ont ensuite été traitées sur le logiciel Matlab®. Les résultats des coordonnées L^* , a^* et b^* sont visibles dans le Tableau XV.

Tableau XV. Valeurs des coordonnées caractérisant la couleur des échantillons

Prétraitement		Séchage	L^*		a^*		b^*	
CEP	Z = 0,5	Lyophilisation	57,05	± 13,59	0,43	± 1,63	24,90	± 4,04
	Z = 0,5	Étuve	48,34	± 14,27	1,17	± 1,68	21,13	± 5,92
	Z = 1	Lyophilisation	54,87	± 13,29	0,88	± 1,62	23,58	± 4,21
	Z = 1	Étuve	45,09	± 13,92	1,89	± 1,45	18,75	± 6,13
Pressage	P = 5 min	Étuve	53,90	± 16,40	0,44	± 1,92	22,94	± 5,71
	P = 5 min	Jets d'air 7 m s^{-1}	56,26	± 15,09	1,13	± 1,90	25,05	± 5,05
	P = 5 min	Jets d'air 21 m s^{-1}	59,55	± 13,51	0,23	± 1,89	26,92	± 3,78
	P = 10 min	Étuve	56,67	± 15,85	0,57	± 1,77	24,06	± 5,21
	P = 10 min	Jets d'air 7 m s^{-1}	57,90	± 15,23	0,29	± 1,87	25,50	± 4,84
	P = 10 min	Jets d'air 21 m s^{-1}	58,24	± 14,58	1,07	± 1,88	25,86	± 4,55
Pas de prétraitement	Témoin	Lyophilisation	65,68	± 14,24	-0,77	± 1,76	28,91	± 3,58
	Témoin	Étuve	44,79	± 17,20	1,23	± 1,71	16,92	± 6,81
	Témoin	Jets d'air 7 m s^{-1}	54,93	± 13,53	1,29	± 1,88	24,90	± 4,36
	Témoin	Jets d'air 21 m s^{-1}	56,28	± 14,87	1,52	± 2,02	25,70	± 4,64

Il s'avère que le procédé de lyophilisation présente les algues ayant la couleur la plus différente des autres procédés appliqués et la plus claire (L^* le plus grand). Cette différence est également visible à l'œil nu (Figure IV. 15).

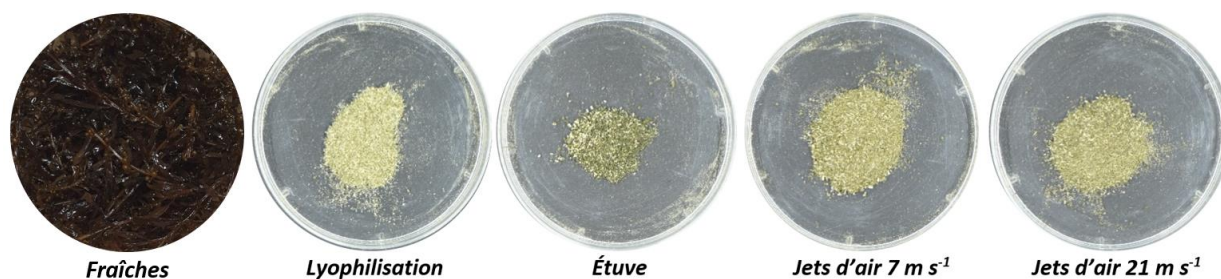


Figure IV. 15. Photographies prises pour caractériser la couleur des algues séchées dans les conditions dites « témoin », c'est-à-dire sans prétraitement, et une photographie d'algues fraîches non séchées pour visualiser l'impact du séchage sur la couleur

De plus, les algues séchées à l'étuve sont les plus foncées avec un L^* de $44,79 \pm 17,20$. De par la durée du procédé par convection naturelle à l'étuve, et malgré une température modérée (40 °C), les pigments des algues s'en voient impactés, ce qui a une influence sur la couleur des algues séchées. Cette observation a également été effectuée par Won *et al.* (2015) qui a constaté une diminution du L^* lorsque le temps de séchage était plus conséquent. Concernant les algues séchées aux jets d'air impactants, la différence de couleur reste minime à l'œil nu, mais également en termes de coordonnées L^* , a^* et b^* .

L'impact des prétraitements sur la couleur des algues a également été étudié, et ce au travers du ΔE qui a été calculé entre les algues prétraitées et les algues dite « témoin » pour chaque procédé de séchage correspondant. Les résultats sont présentés sur la Figure IV. 16 et pour un ΔE supérieur à 2, la différence est visible à l'œil nu (Tiwari *et al.*, 2010).

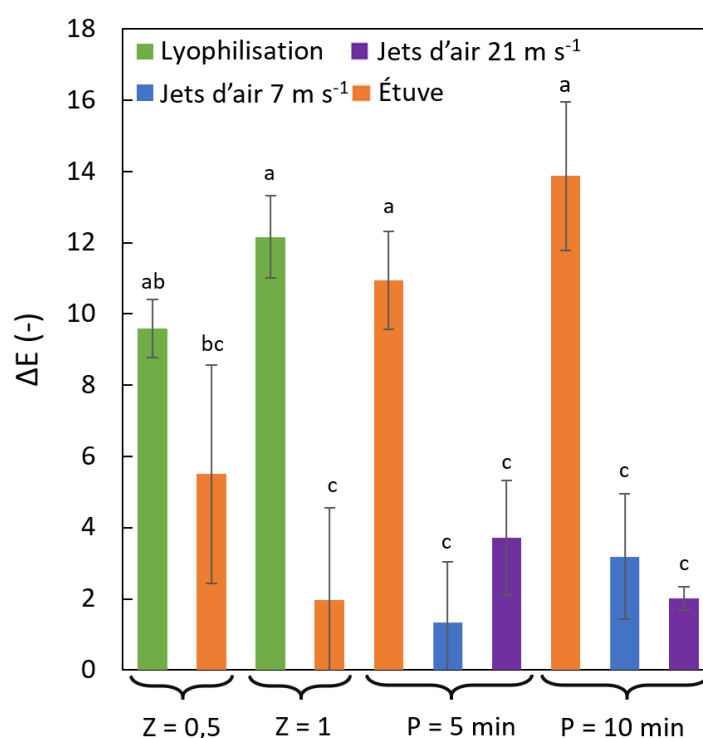


Figure IV. 16. Valeurs des ΔE calculés entre chaque prétraitement et chaque procédé de séchage associé

L'impact des prétraitements sur la couleur des algues séchées varie fortement d'un procédé de séchage à l'autre. En effet, concernant les prétraitements par pressage, la différence de couleur des algues séchées par jets d'air impactants est nettement moins importante que pour celles séchées à l'étuve. Il y a une différence significative entre ces deux procédés. Une photographie des jus extraits lors des différents temps de pressage nous permet de mieux comprendre les résultats observés avec une couleur plus foncée pour le jus extrait avec 10 min de pressage (Figure IV. 17).

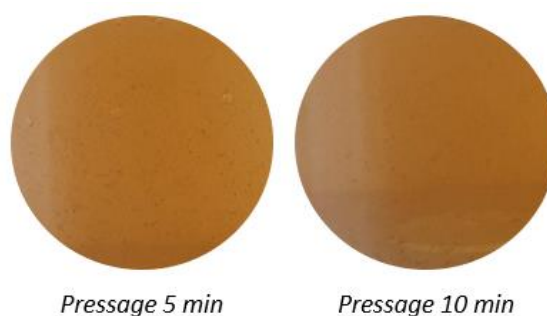


Figure IV. 17. Photographies des jus extraits lors du prétraitement de la déshydratation par pressage de *S. muticum*

Le jus extrait est coloré, et est d'autant plus foncé lorsque le temps de pressage est long. Des pigments sont donc extraits lors du pressage. En effet, les algues brunes sont composées de pigments tels que les chlorophylles a et c et de la fucoxanthine. Le pressage permet donc d'extraire une partie de ces pigments dans le jus. Il s'avère que les algues prétraitées par pressage puis séchées à l'étuve présentent une couleur plus claire que les algues témoins séchées dans les mêmes conditions (L^* supérieur). Cette différence est retranscrite dans le ΔE . Les pigments extraits lors du pressage ont donc influencé la couleur finale des algues séchées à l'étuve. Par ailleurs, plus le pressage est long, et plus cette coordonnée est grande ($L^* = 56,67 \pm 15,85$ pour 10 min de pressage contre $53,90 \pm 16,40$ pour 5 min de pressage), c'est pourquoi la différence de couleur est davantage importante pour un pressage de 10 min. La couleur des jus extraits est donc en cohérence avec ces observations.

En revanche, les CEP permettent de réduire la différence de couleur des algues séchées à l'étuve par rapport au témoin. En effet, la différence de couleur avec l'échantillon témoin est significativement plus faible pour les algues prétraitées par CEP que par pressage. De plus, les algues totalement désintégrées ($Z = 1$) ont une couleur se rapprochant fortement des algues non traitées. Néanmoins, cette constatation n'est pas avérée pour le couplage des CEP et de la lyophilisation. En effet, la différence de couleur entre les algues prétraitées et les algues témoin est particulièrement importante. Les CEP permettraient donc d'extraire des pigments, ce qui influencerait donc la couleur des algues séchées. En effet, le procédé de lyophilisation est reconnu comme étant un séchage « doux », donc son impact sur les composés est faible. Les pigments sont ainsi majoritairement préservés avec ce procédé. L'impact sur les pigments serait donc dû au prétraitement par CEP. Une désintégration totale permettrait d'extraire davantage les

pigments qu'une désintégration moyenne puisque le ΔE est plus important pour ces paramètres. Ces différences sont dues aux valeurs des coordonnées L^* , a^* et b^* qui suggèrent que les algues prétraitées sont plus foncées que les algues témoin. Wiktor *et al.* (2016) a également observé une diminution de L^* et donc un foncement du produit après CEP. En revanche, il a été relevé que les champs électriques pulsés permettent de préserver la couleur, notamment sur les betteraves rouges (Shynkaryk *et al.*, 2008).

IV.2.2.3 Impact des prétraitements sur la composition biochimique des algues séchées

La composition des algues a été caractérisée en fonction du procédé de séchage appliqué. Les minéraux, acides uroniques, sucres neutres, protéines et polyphénols ont été dosés et les résultats sont représentés sur la Figure IV. 18.

En se basant sur les échantillons témoins, c'est-à-dire n'ayant subi aucun prétraitement avant le séchage thermique, les procédés de séchage impactent différemment les composés. Il s'avère que la lyophilisation permet d'en préserver la plus grande quantité et à l'inverse le procédé par convection naturelle à l'étuve en préserve le moins. La préservation des composés lors de la lyophilisation est reconnue et a été montrée avec l'application de différents procédés de séchage sur les algues (Badmus *et al.*, 2019 ; Chan *et al.*, 1997 ; Le Lann *et al.*, 2008 ; Wong et Cheung, 2000). D'un point de vue composé seul, la lyophilisation présente les meilleurs résultats pour les sucres neutres ($1,75 \pm 0,12$ %_{algues fraîches}), les acides uroniques ($2,06 \pm 0,20$ %_{algues fraîches}) et la matière minérale ($3,37 \pm 0,22$ %_{algues fraîches}). De plus, le procédé par jets d'air impactants à 21 m s^{-1} présente également de bons résultats en termes de préservation des composés puisqu'il présente la plus grande masse de protéine dosée ($2,05 \pm 0,16$ %_{algues fraîches}), ainsi que de polyphénols ($0,32 \pm 0,12$ %_{algues fraîches}). Les procédés de séchage par jets d'air à 7 m s^{-1} et à l'étuve représentent les séchages impactant le plus la composition des algues. Cette constatation pourrait être due au temps de séchage puisque les algues sont soumises plus longtemps à la température que pour le séchage par jets d'air à 21 m s^{-1} . Concernant la lyophilisation, de par les conditions de pression et de température dans la chambre de séchage, l'impact lié aux temps de séchage ne peuvent être comparés avec les autres procédés. Les prétraitements peuvent néanmoins influencer l'impact du séchage sur la composition des algues séchées.

L'impact des prétraitements diffère selon les composés et selon les procédés de séchage employés. En effet, les champs électriques pulsés permettent de réduire la quantité de minéraux (plus particulièrement les sels) mais uniquement pour les algues séchées par lyophilisation passant de $3,37 \pm 0,22$ %_{algues fraîches} pour les algues témoin à $3,03 \pm 0,1$ %_{algues fraîches} pour les algues modérément désintégrées et $3,14 \pm 0,01$ %_{algues fraîches} pour les algues totalement désintégrées. Cette baisse de minéraux est parfois recherchée, surtout dans le cadre de certains procédés appliqués en terme de

valorisation de la matière algale, et différentes études ont également démontré l'amélioration de l'extraction par CEP sur ces composés (Prabhu *et al.*, 2019 ; Robin *et al.*, 2018). Les algues prétraitées par CEP et séchées à l'étuve ne présentent cependant pas de baisse de minéraux. Quant aux algues au préalable pressées, la quantité de minéraux augmentent plus le temps de pressage est important, et ce pour tous les procédés de séchage appliqués. L'eau évacuée lors du pressage ne contient donc pas de minéraux puisqu'on observe une concentration plus importante de ceux-ci dans le produit séché. Pour tous les lots d'algues séchées, il s'avère que les minéraux représentent les composés majoritaires.

Concernant les sucres neutres, un prétraitement par pressage de la matière algale permet de les préserver davantage, tout comme pour la matière minérale, les protéines et les polyphénols. En effet, la quantité de ces composés est plus importante pour les algues pressées et l'est d'autant plus que le temps de pressage est important. La déshydratation par pressage avant le séchage thermique permet donc de diminuer son impact sur ces composés. Par exemple pour le procédé de séchage à l'étuve, la masse des protéines est améliorée puisqu'elle est de $1,58 \pm 0,03$ %_{algues fraîches} pour l'échantillon témoin, $2,32 \pm 0,07$ %_{algues fraîches} pour l'échantillon pressé 5 min et $2,62 \pm 0,43$ %_{algues fraîches} pour l'échantillon pressé 10 min. Ces différences sont significatives entre les algues pressées et les algues non traitées. L'impact des séchages thermiques à la suite de ce prétraitement est néanmoins identique en ce qui concerne la matière minérale, les sucres neutres, les protéines et les polyphénols, à savoir une meilleure conservation des composés avec un pressage de 10 min. En revanche, on observe des impacts plus ou moins important en fonction des procédés de séchage appliqués.

L'impact des différents prétraitements et séchages est plus complexe sur les acides uroniques qui représentent les alginates. En effet, les résultats sont à chaque fois différents, ne laissant suggérer aucun lien entre l'effet des prétraitements sur ce composé et celui des procédés de séchage. Par exemple, pour le séchage à l'étuve, la meilleure conservation des acides uroniques est pour le prétraitement par pressage à 10 min ($3,26 \pm 0,42$ %_{algues fraîches}) puis à 5 min ($1,87 \pm 0,16$ %_{algues fraîches}), ensuite l'échantillon témoin ($1,52 \pm 0,12$ %_{algues fraîches}) présente de meilleurs résultats que les deux traitements par CEP. En revanche, pour la lyophilisation, les algues non traitées présentent une teneur en acides uroniques entre les deux obtenues à la suite des prétraitements par CEP ($2,06 \pm 0,2$ %_{algues fraîches}). A l'inverse, le temps de pressage de 5 min sera préféré pour un séchage à jets d'air impactants à 21 m s^{-1} pour conserver les acides uroniques ($2,75 \pm 0,12$ %_{algues fraîches}) alors qu'à 7 m s^{-1} , il est recommandé d'appliquer 10 min de pressage ($3,08 \pm 0,14$ %_{algues fraîches}). Les prétraitements à appliquer dans le cadre d'une valorisation des acides uroniques après une stabilisation par un séchage thermique, dépendra donc du procédé de séchage choisi.

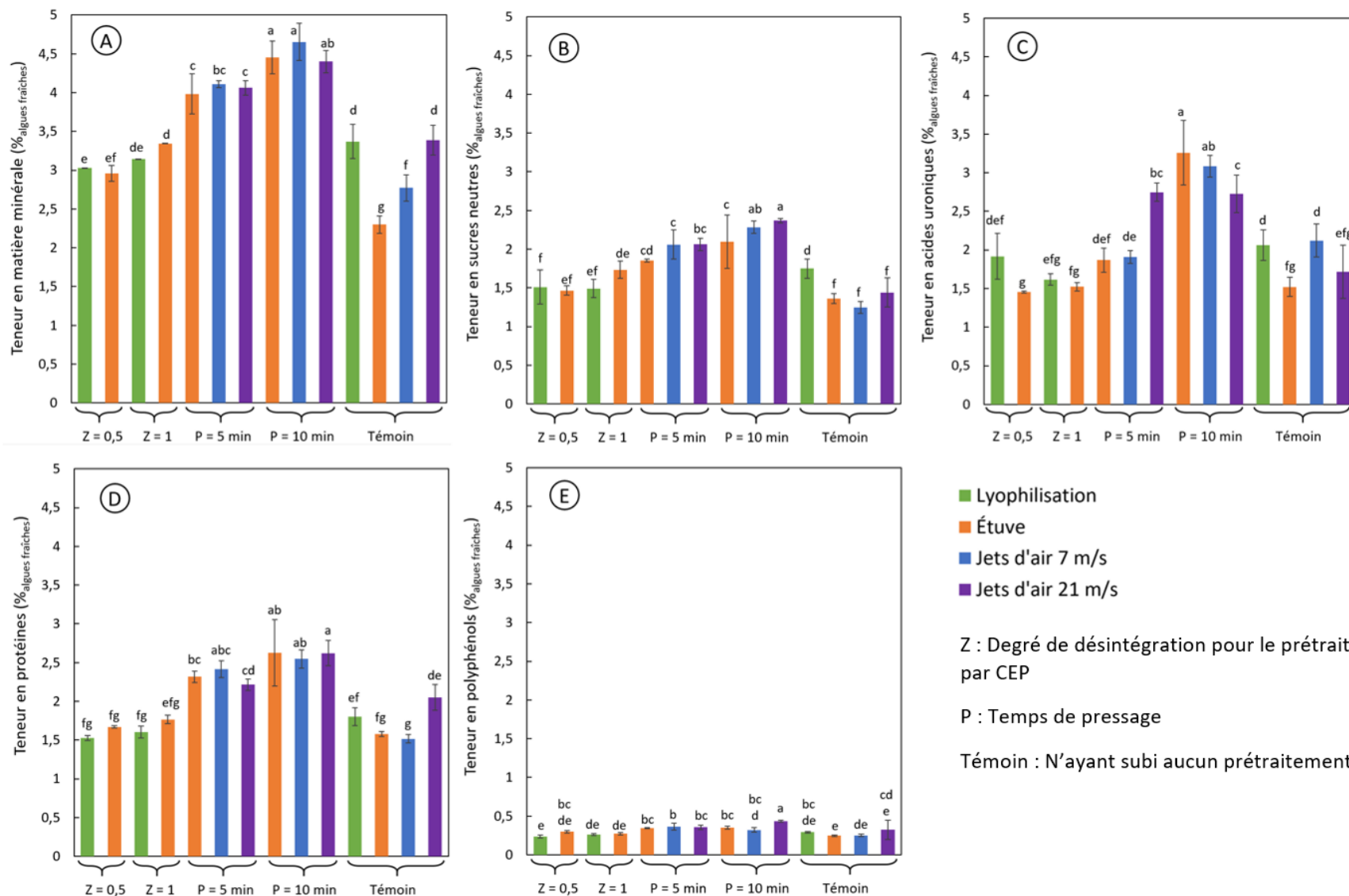


Figure IV. 18. Teneur en matière minérale (A), sucres neutres (B), acides uroniques (C), protéines (D) et polyphénols (E) exprimée en pourcentage d'algues fraîches pour les procédés appliqués sur *Sargassum muticum*. Deux lettres identiques signifient qu'il n'y a pas de différence significative.

Afin de comprendre les effets des procédés de séchage et des prétraitements observés à travers ces différents résultats, la microstructure des algues a été étudiée au travers de photographies réalisées au Microscope Électronique à Balayage (MEB).

IV.2.2.4 Impact des prétraitements sur la microstructure des algues

Afin d'analyser l'impact des prétraitements et des procédés de séchage sur la structure interne des algues, des photographies au MEB ont été effectuées avec différents grossissements. Tout d'abord, on distingue les algues à l'état frais et congelé/décongelé sur la Figure IV. 19.

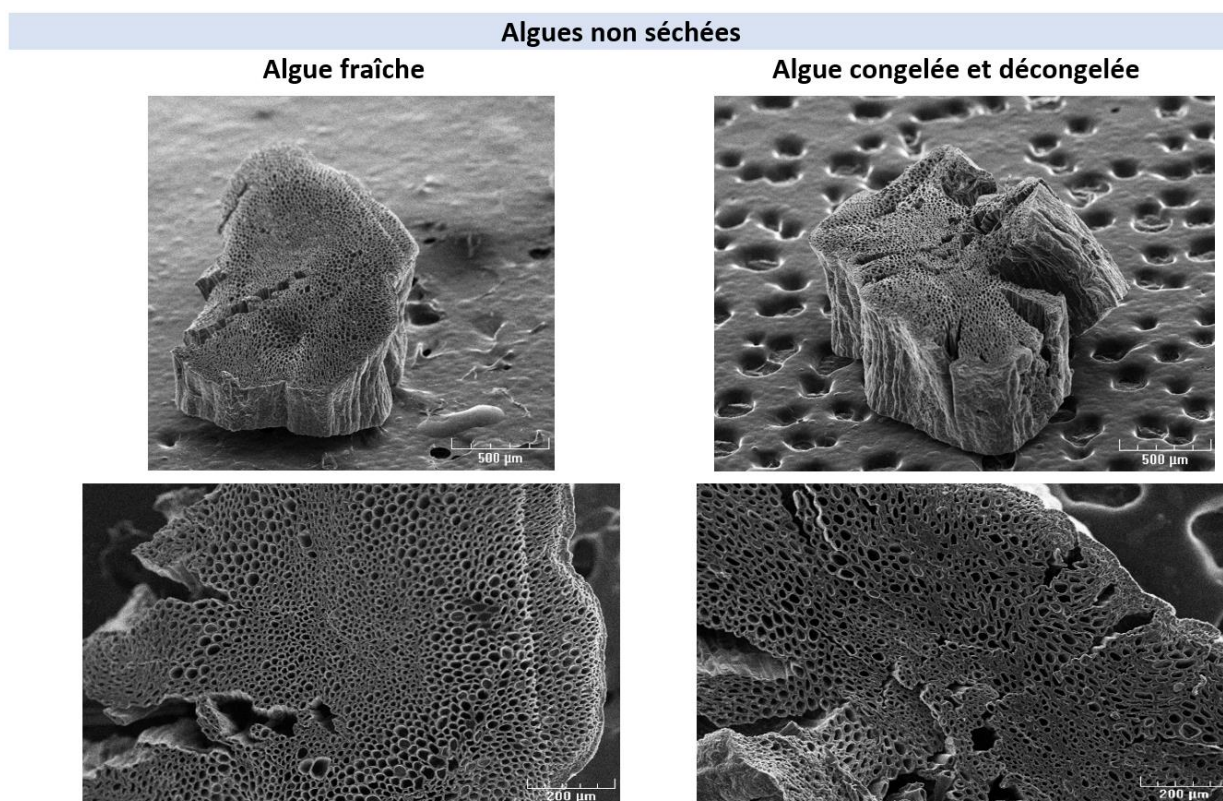


Figure IV. 19. Photographies prises au MEB d'une coupe transversale de *Sargassum muticum* à l'état frais et après congélation/décongélation après une fixation avec une solution ionique (échelle 500 µm et 200 µm)

Les photographies ont été réalisées aux mêmes grossissements sur une coupe de thalle de *Sargassum muticum*. On constate la présence de nombreux canaux dans les algues fraîches, qui sont également présents dans les algues décongelées. Ils sont de tailles plus petites dans le centre de l'algue. On remarque néanmoins que la congélation/décongélation impacte la structure des canaux puisqu'ils sont aplatis dans ces algues. La congélation, à l'origine de cette déformation, a donc une incidence sur la microstructure des algues. La Figure IV. 20 présente les photos réalisées sur les algues prétraitées par CEP puis stabilisées par différents procédés de séchage.

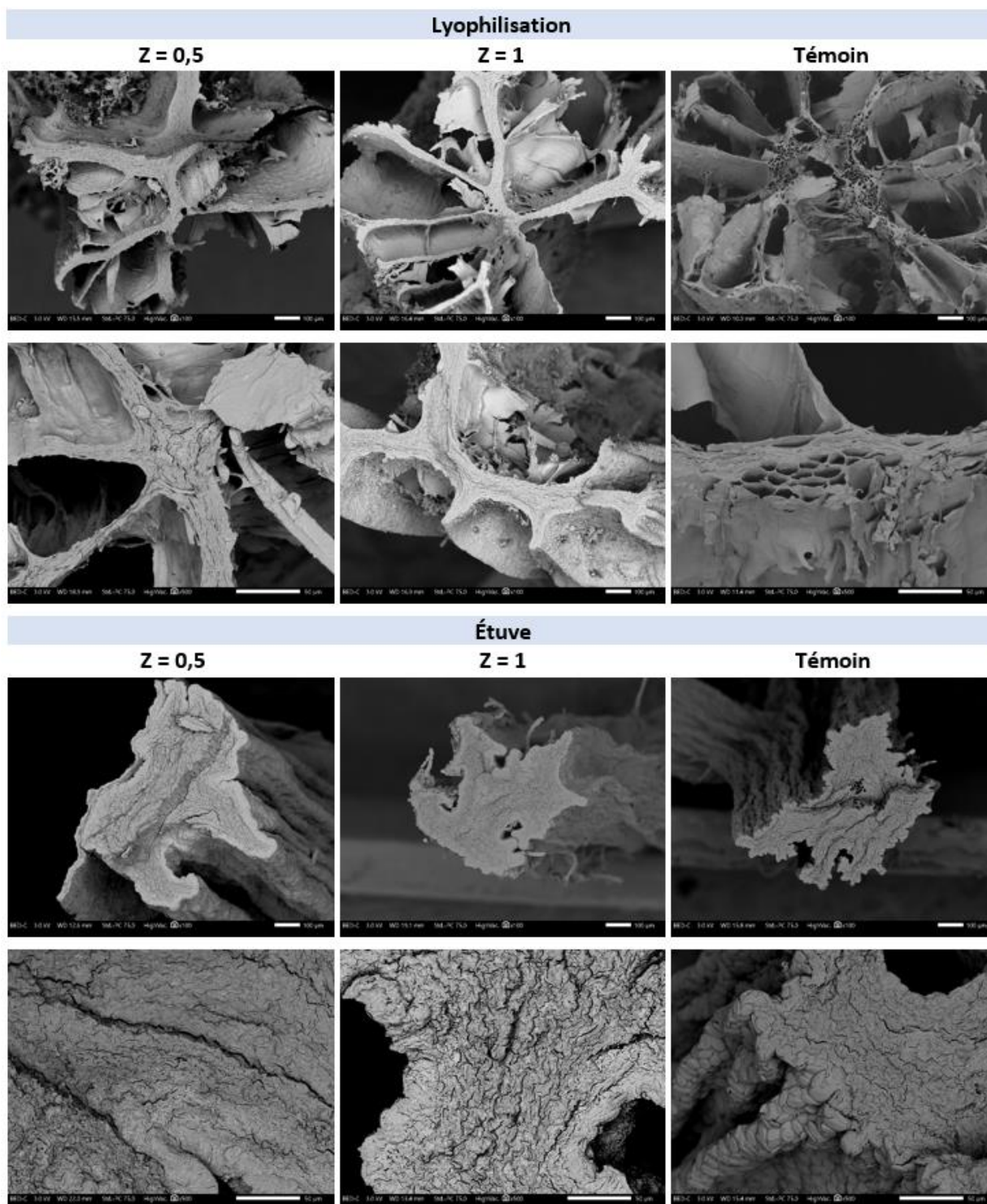


Figure IV. 20. Photographies prises au MEB de coupes transversales des algues prétraitées par champs électriques pulsés et séchées (échelle 100 μm et 500 μm)

Il s'avère que les algues séchées par lyophilisation sans prétraitement présentent toujours des canaux. Cependant, la microstructure est fortement impactée puisqu'il semblerait que les algues aient gardé leur forme externe mais leur structure interne semble s'être vidée. De par la congélation lente des algues lors de la phase de congélation pour la lyophilisation, les cristaux formés étaient de grandes tailles ce qui a provoqué une déformation structurelle. Pour être plus clair, lors de la sublimation de la glace, les

cristaux formés lors de la congélation ont disparu, laissant place à des pores importants. Effectivement, les algues étant composées à pratiquement 90 % d'eau, les cristaux devaient être particulièrement nombreux dans la structure interne des algues et leur sublimation a provoqué un nombre important de pores. De plus, les photographies témoignent d'un impact des CEP sur la structure des algues lyophilisées puisqu'il semblerait qu'elles aient également été soumises à un rétrécissement plus important que pour l'échantillon témoin. Cette observation a également été faite pour le séchage de carotte (Wiktor *et al.*, 2016).

Les algues séchées à l'étuve présentent une rétractation comme un aplatissement et aucun canal n'est préservé. Ces algues séchées possèdent une microstructure avec des cavités étroites, une structure compacte et une forte densité et le traitement CEP provoque des changements dans cette microstructure. En effet, les cavités des algues pour une désintégration totale sont nettement plus nombreuses que pour l'échantillon témoin, ainsi que pour une désintégration modérée. Comme évoqué par Wiktor *et al.* (2016), cette différence peut être due à la forte électroporation et à la fusion des cellules électroporées mais cette hypothèse doit être confirmée par des études supplémentaires. De plus, les trois algues sont rétractées démontrant un rétrécissement provoqué par le séchage. Ce phénomène est également observable pour le procédé par jets d'air impactant, dont les photographies sont présentées sur la Figure IV. 21.

Il s'avère que les procédés de séchage à l'étuve et par jets d'air impactants provoquent un rétrécissement du produit séché, et ce, même après une déshydratation par pressage au préalable, comme c'est visible sur la Figure IV. 21. Les algues présentent donc toutes une densité élevée. La déformation peut cependant être plus ou moins importante en fonction des procédés appliqués. Par exemple, pour un pressage de 10 min et un séchage par jets d'air impactants à 7 m s^{-1} , la déformation est plus importante décrivant alors un impact plus fort pour ce procédé de séchage et ses paramètres associés. Le temps de déshydratation par pressage et le prétraitement en lui-même, n'ont en revanche pas d'impact supplémentaire sur ce rétrécissement au vu des photographies témoins et celles des algues pressées. Le rétrécissement sera donc entièrement dû au séchage thermique utilisé pour stabiliser les algues. Il a déjà été mentionné que le séchage par convection provoque des changements structuraux importants des produits dont un rétrécissement (Wiktor *et al.*, 2016 ; Witrowa-Rajchert et Rząca, 2009).

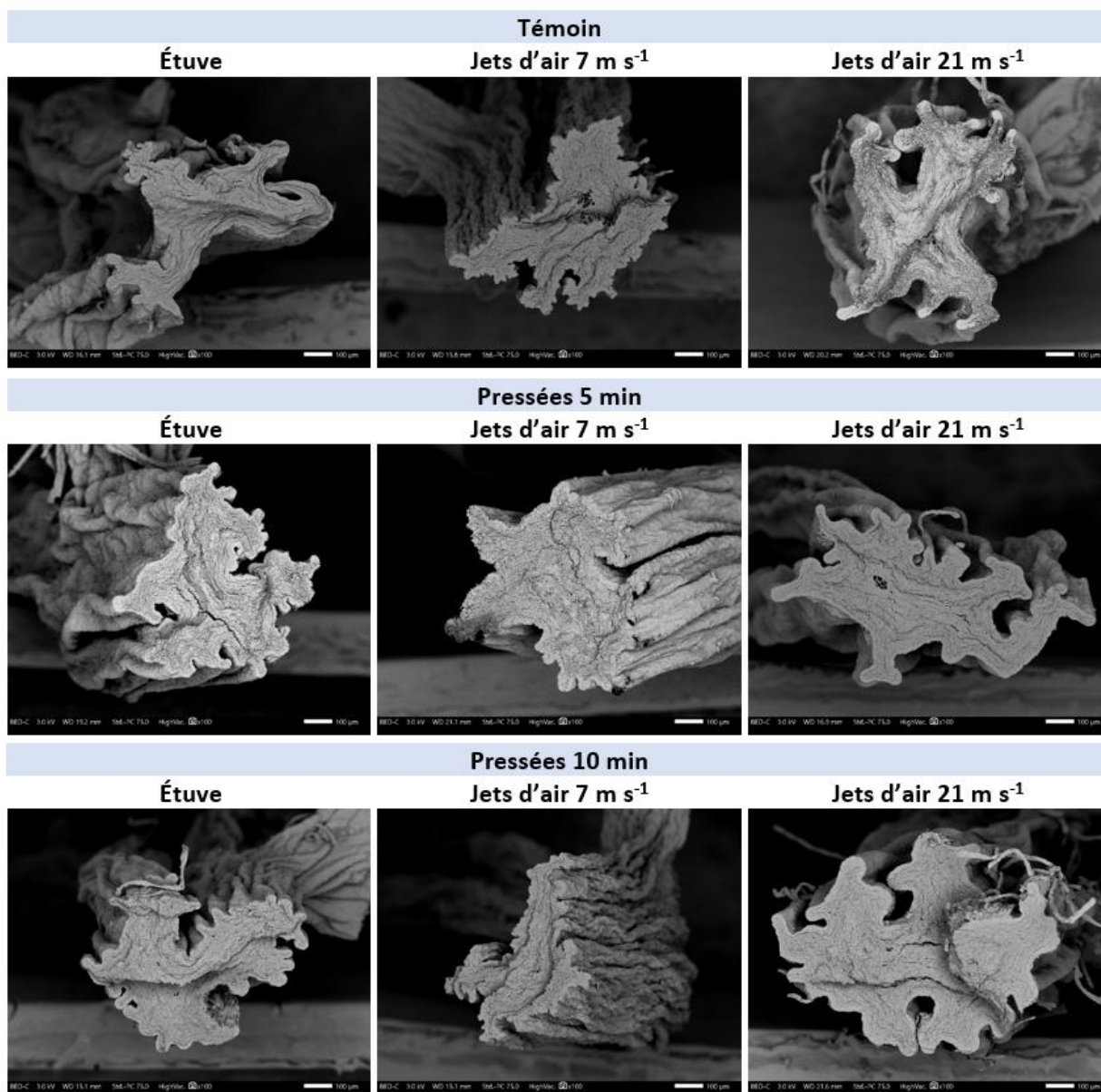


Figure IV. 21. Photographies prises au MEB de coupes transversales des algues prétraitées par pressage et séchées

IV.3 Conclusions

Au vu des résultats présentés dans cette partie, il est évident que le procédé de séchage appliqué peut influencer de manière significative la composition biochimique des algues, mais également la couleur du produit séché, leur cinétique de séchage et donc le temps de séchage associé. En revanche, aucun impact significatif sur la capacité de réhydratation des algues et le ratio de rétention n'a été relevé entre les différents procédés de séchage appliqués. Il est cependant important de souligner que ces effets concernent le séchage de *Sargassum muticum* puisque les impacts sont dépendants du produit séché.

Afin d'optimiser les procédés de séchage, deux prétraitements ont été appliqués, à savoir un prétraitement par champs électriques pulsés, et un second de déshydratation par pressage. Ces prétraitements permettent notamment de réduire l'humidité initiale des algues et donc de réduire les temps de séchage pour atteindre 30 % d'humidité finale, et ainsi améliorer les coefficients de diffusion apparents. L'impact du séchage, dû à l'exposition du produit à la chaleur, permet ainsi d'être diminué. D'un point de vue propriété finale du produit séché, ces prétraitements permettent notamment de conserver les acides uroniques, et donc les alginates, et d'extraire davantage les minéraux qui sont évacués dans les jus extrait lors des prétraitements par CEP. En revanche, les prétraitements peuvent impacter la structure microscopique des algues, notamment les CEP. Cet effet est, par exemple, répercuté sur la capacité de rétention d'eau des algues lyophilisées et prétraitées par CEP.

Chapitre V. Dimensionnement d'un sécheur : manipulations préliminaires afin de stabiliser la biomasse présente aux Antilles

Partie V.1. Stabilisation par séchage de <i>Sargassum natans</i> I, <i>Sargassum natans</i> VIII et <i>Sargassum fluitans</i> III et étude de l'impact des procédés sur la composition biochimique des algues séchées	181
V.1.1 Cinétiques de séchage des sargasses holopélagiques	181
V.1.2 Détermination du coefficient de diffusion du séchage des sargasses holopélagiques	182
V.1.3 Modélisation des cinétiques de séchage des sargasses holopélagiques	185
V.1.4 Impact des procédés de séchage sur la composition biochimique des sargasses holopélagiques	189
V.1.5 Conclusion	192
Partie V.2. Séchage en couches épaisses de <i>Sargassum muticum</i> par jets impactants : cinétiques de séchage et suivi de la température	193
V.2.1 Cinétiques du séchage en couches épaisses de <i>Sargassum muticum</i>	193
V.2.2 Suivi de la température de l'air à l'intérieur de la couche épaisse durant le séchage	195
V.2.3 Conclusion sur le séchage en couche épaisse	197
V.3 Conclusions	197

Chapitre V. Dimensionnement d'un sécheur : manipulations préliminaires afin de stabiliser la biomasse présente aux Antilles

Ce chapitre se concentre sur l'application du procédé de séchage innovant par jets d'air impactants sur les sargasses holopélagiques présentes aux Caraïbes et sur les manipulations effectuées sur *Sargassum muticum* dans l'optique de dimensionner un sécheur. Au vu des problèmes engendrés par les sargasses holopélagiques, dont les échouements et les quantités sont imprévisibles, leur valorisation semble être une alternative intéressante pour compenser les coûts et les nuisances causées. L'étape importante de la voie de valorisation de cette biomasse est le procédé de stabilisation comme le procédé de séchage.

Les études réalisées sur *Sargassum muticum* ont ainsi pu orienter les manipulations à effectuer sur les sargasses holopélagiques. Dans une première partie, l'étude du séchage par jets d'air impactants en comparaison au séchage par convection naturelle à l'étuve a été réalisée sur chaque espèce composant les radeaux de sargasses. Les cinétiques de séchage, ainsi que les coefficients de diffusion apparente ont été comparés. Différents modèles semi-empiriques ont été appliqués afin de déterminer le modèle représentant au mieux les courbes de séchage. Enfin, l'impact des procédés sur la composition biochimique des algues et sur les coûts énergétiques a été étudié.

Dans une seconde partie, le séchage en multicouches de *Sargassum muticum* aux jets d'air impactants a été réalisé. La température a été suivie durant les cinétiques de séchage. Ces résultats permettront de dimensionner un sécheur en vue de stabiliser la biomasse importante de sargasses holopélagiques au plus près des lieux de récolte.

Partie V.1. Stabilisation par séchage de *Sargassum natans* I, *Sargassum natans* VIII et *Sargassum fluitans* III et étude de l'impact des procédés sur la composition biochimique des algues séchées

Le séchage en étuve et le séchage par jets d'air impactants à deux vitesses d'air (7 et 21 m s⁻¹) ont été étudiés sur *S. fluitans* III, *S. natans* I et *S. natans* VIII. Les trois espèces ont été séchées séparément et leur cinétique de séchage a été étudiée. Les coefficients de diffusivité apparents ont été calculés grâce au modèle de diffusion de Fick pour une géométrie plaque plane de longueur infinie. Sept modèles ont été utilisés pour ajuster la cinétique de séchage. La lyophilisation a été appliquée comme séchage de référence aux sargasses afin de comparer les effets des procédés de séchage sur plusieurs composés chimiques tels que les sucres neutres, les acides uroniques, les minéraux, les protéines et les polyphénols.

V.1.1 Cinétiques de séchage des sargasses holopélagiques

L'humidité initiale des algues fraîches *Sargassum* est de $9,90 \pm 0,58$ kg kg⁻¹ ($90,81 \pm 0,47$ %_{bh}) pour *S. fluitans* III, $8,95 \pm 1,66$ kg kg⁻¹ ($89,78 \pm 0,56$ %_{bh}) pour *S. natans* I et $8,50 \pm 1,19$ kg kg⁻¹ ($89,36 \pm 1,37$ %_{bh}) pour *S. natans* VIII. Les courbes de séchage représentées sur la Figure V. 1 correspondent aux séchages par convection naturelle en étuve (A) et par jets d'air impactants à 7 et 21 m s⁻¹ (B), tous trois réalisés à 40 °C. Les cinétiques de séchage de *S. muticum* sont également présentées comme séchage de comparaison avec les mêmes conditions opératoires.

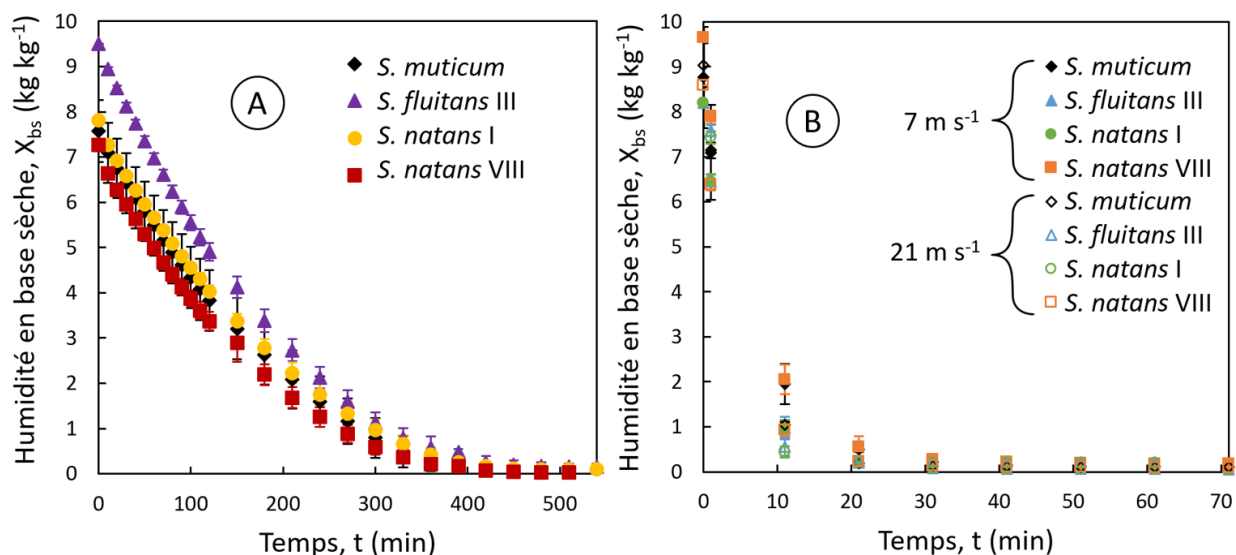


Figure V. 1. Humidité en base sèche du séchage à l'étuve (A) et du séchage par jets d'air impactants à deux vitesses de l'air (B) des sargasses holopélagiques et une comparaison avec *Sargassum muticum*

Les cinétiques de séchage des sargasses holopélagiques suivent les mêmes allures que celles de *Sargassum muticum* pour le procédé de séchage par jets d'air impactants, mais également pour le séchage en étuve.

Pour atteindre un taux d'humidité de 30 %_{bh} (0,45 kg kg⁻¹), le séchage à l'étuve prend beaucoup plus de temps que le séchage par jets d'air impactants, même à la vitesse d'air la plus faible. De plus, une différence entre les temps de séchage pour les deux vitesses d'air appliquées pour le procédé par jets d'air impactants est observable. Par exemple, pour *S. fluitans* III, 20 minutes à 7 m s⁻¹ et 14 minutes à 21 m s⁻¹ ont été nécessaires pour le séchage aux jets d'air contre 394 minutes pour le séchage à l'étuve. L'augmentation de la vitesse de l'air pour le séchage par jets d'air impactants a donc un impact sur le temps de séchage, mais surtout pendant les premières minutes du séchage. Les trois espèces de sargasses, malgré leurs différences morphologiques, suivent la même cinétique de séchage comme le montre la Figure V. 1. Elles peuvent donc être séchées ensemble. Cela représente un avantage considérable pour la valorisation de cette biomasse dans un procédé industriel car les espèces sont mélangées en proportion variable dans les radeaux d'algues. De plus, d'un point de vue industriel, et ce pour tous les procédés de séchage appliqués, les algues sont considérées comme stables car leur taux d'humidité final est inférieur à 18 %_{bh} (Lemus *et al.*, 2008; Vega-Gálvez *et al.*, 2008).

La cinétique de séchage pour le séchage par jets d'air impactants expose une tendance exponentielle par rapport au séchage en étuve (Figure V. 1). Gupta *et al.* (2011) ont obtenu cette même tendance pour la cinétique de séchage de *Himanthalia elongata* appliquée avec une vitesse d'air inférieure (2 m s⁻¹), ainsi que Uribe *et al.* (2017) pour le séchage de *Durvillaea antarctica*. Cela s'explique notamment par leur taux élevé d'humidité initiale, les algues perdent leur eau très rapidement en étant placées dans l'air (Gupta *et al.*, 2011). Par ailleurs, les temps de séchage à l'étuve obtenus pour les trois Sargasses holopélagiques sont comparables au temps de séchage requis pour un séchage à l'air chaud avec une faible vitesse d'air (2 m s⁻¹) et une température modérée (40 °C et 50 °C) pour les algues brunes et rouges (*Macrocystis pyrifera*, *Gracilaria* sp. et *Gracilaria chilensis*) puisqu'ils varient entre 350 min et 480 min (Lemus *et al.*, 2008; Tello-Ireland *et al.*, 2011; Vega-Gálvez *et al.*, 2008). La cinétique obtenue pour le séchage à l'étuve n'est en revanche pas comparable à d'autres cinétiques d'algues disponibles dans la littérature puisque dans notre cas, nous sommes en convection naturelle et la cinétique obtenue a une forme sigmoïde.

V.1.2 Détermination du coefficient de diffusion du séchage des sargasses holopélagiques

Le coefficient de diffusion apparent D_{app} a été calculé avec la solution analytique de Crank (1975) et exprimé dans l'équation (47). Le nombre d'itérations a été fixé à $i = 0$ car un plus grand nombre d'itérations n'a pas amélioré la modélisation (valeurs non présentées). D_{app} a été calculé avec un

intervalle de temps propre à chaque condition afin d'être dans la partie spécifique de la courbe pour le calcul de ce coefficient et dans un intervalle d'humidité similaire, à savoir les 31 premières minutes pour le séchage par jets d'air impactants à 7 m s^{-1} et les 21 premières minutes pour le même procédé à 21 m s^{-1} . La diffusivité apparente présentée dans le Tableau XVI augmente avec la vitesse de l'air et est significativement plus faible pour le séchage à l'étuve. Les courbes sont présentées sur la Figure V. 2.

Tableau XVI. Valeurs de la diffusion apparente et des paramètres statistiques associés

		$\times 10^8 D_{app}$ ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	$\times 10^3 \text{RSS}$	$\times 10^3 \chi^2$	$\times 10^2 \text{RMSE}$
Jets air 7 m s^{-1}	<i>S. fluitans</i> III	12,60 ^{bc} ± 1,14	0,999 ± 0,001	0,23 ± 1,12	0,06 ± 0,28	0,57 ± 0,89
	<i>S. natans</i> I	7,83 ^d ± 0,60	0,992 ± 0,006	7,12 ± 5,29	1,78 ± 1,32	3,50 ± 1,63
	<i>S. natans</i> VIII	10,18 ^{cd} ± 1,02	0,998 ± 0,001	1,39 ± 0,18	0,35 ± 0,05	1,66 ± 0,11
Jets air 21 m s^{-1}	<i>S. fluitans</i> III	19,90 ^{bc} ± 1,46	0,994 ± 0,009	5,46 ± 6,44	1,82 ± 2,15	2,77 ± 2,45
	<i>S. natans</i> I	12,12 ^b ± 0,94	0,977 ± 0,019	16,89 ± 14,18	5,63 ± 4,73	6,10 ± 2,57
	<i>S. natans</i> VIII	14,12 ^b ± 1,37	0,992 ± 0,003	5,89 ± 2,08	1,96 ± 0,69	3,79 ± 0,72
Étuve	<i>S. fluitans</i> III	0,42 ^e ± 0,03	0,991 ± 0,003	7,75 ± 2,69	0,48 ± 0,17	2,11 ± 0,36
	<i>S. natans</i> I	0,26 ^e ± 0,03	0,991 ± 0,006	7,80 ± 6,42	0,51 ± 0,37	2,05 ± 0,85
	<i>S. natans</i> VIII	0,45 ^e ± 0,04	0,989 ± 0,004	6,90 ± 5,00	0,43 ± 0,31	1,74 ± 1,18

Les valeurs sont exprimées selon moyenne ± écart-type avec trois répliquas. Les valeurs ayant la même lettre ne sont pas statistiquement différentes avec un degré de confiance de 95 %.

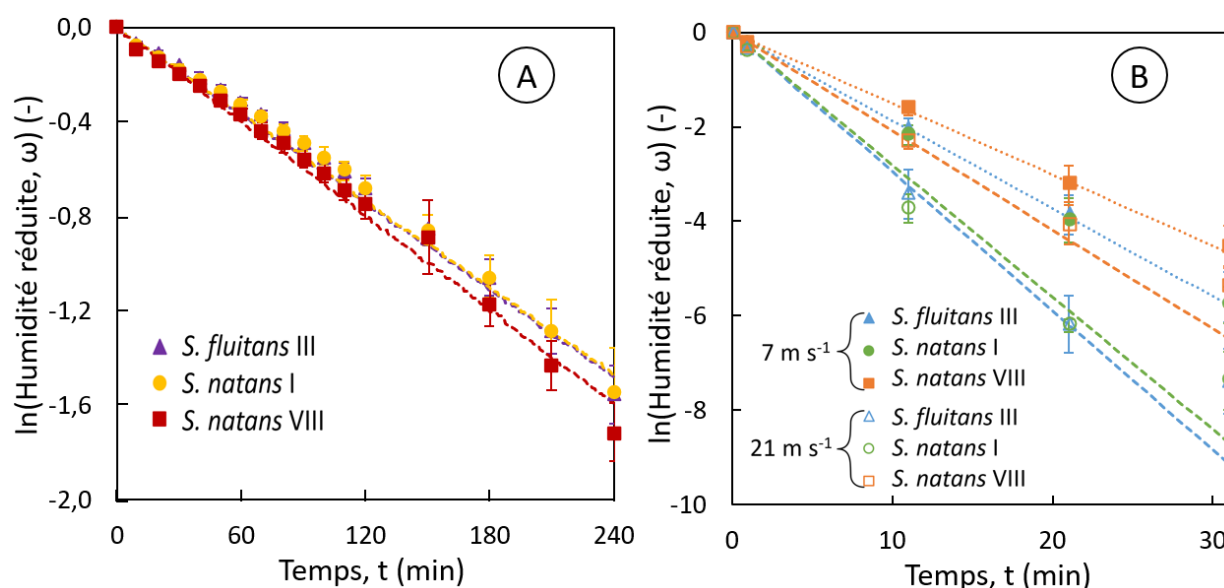


Figure V. 2. Linéarisation de l'humidité réduite du séchage en étuve (A) et par jets d'air impactants (B) (symboles : valeurs expérimentales, lignes en pointillées : modélisation avec le coefficient D_{app})

Comme pour *Sargassum muticum*, les D_{app} calculés pour le séchage par jets d'air impactants sont significativement plus élevés que ceux calculés pour le séchage par convection naturelle à l'étuve. Pour les trois espèces de sargasses holopélagiques, le coefficient augmente à 21 m s^{-1} par rapport à 7 m s^{-1} .

Cette augmentation n'est cependant pas significative pour *S. fluitans* III puisqu'il passe de $12,60 \pm 1,14 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à $19,90 \pm 1,46 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Pour les deux vitesses d'air, la diffusion est la plus élevée pour *S. fluitans* III et la plus faible pour *S. natans* I mais ces différences ne sont significatives qu'à 7 m s^{-1} et entre *S. fluitans* III et *S. natans* I. Ces différences pourraient s'expliquer par les caractéristiques des algues telles que leur composition et leur morphotype, qui pourraient avoir un impact sur la diffusivité de l'humidité (Shi *et al.*, 2013). La Figure V. 3 présente les différents morphotypes des algues étudiées.

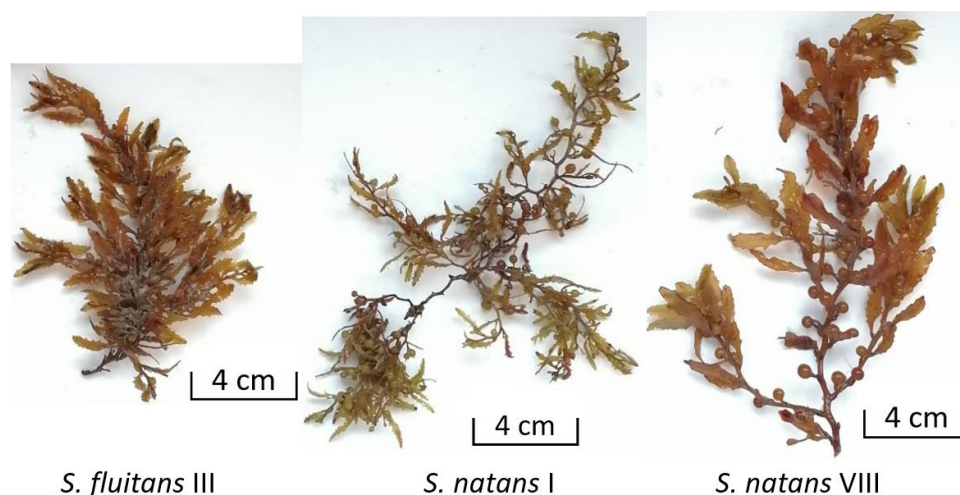


Figure V. 3. Photographies des trois morphotypes des sargasses holopélagiques

S. fluitans III et *S. natans* VIII présentent des ressemblances notables entre elles contrairement à *S. natans* I. Par exemple, la forme de leur fronde et l'épaisseur de leur thalle tendent vers une similitude, alors que *S. natans* I dispose de frondes plus fines et plus longues, ainsi qu'un thalle moins épais. Il s'avère que les D_{app} de *S. natans* I sont différents de ceux des deux autres sous-espèces, qui quant à eux sont proches, notamment pour le séchage à l'étuve.

En ce qui concerne le séchage à l'étuve, tous les coefficients calculés ne sont pas significativement différents avec des valeurs égales à $0,26 \pm 0,03 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour *S. natans* I, $0,42 \pm 0,03 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour *S. fluitans* III et $0,45 \pm 0,04 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour *S. natans* VIII. Dans la littérature, le séchage est généralement appliqué dans un sécheur convectif à air chaud avec une faible vitesse d'air de $1,5\text{-}2 \text{ m s}^{-1}$. Or dans notre cas, le séchage est réalisé à des vitesses de l'air supérieures mais également à l'étuve en convection naturelle. Cependant, les valeurs sont du même ordre de grandeur que les coefficients relevés dans la littérature, mais restent supérieures à la valeur obtenue pour le séchage en étuve de *Sargassum muticum* ($0,0177 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Par exemple, pour les algues brunes, Vega-Gálvez *et al.* (2008) ont déterminé D_{eff} pour des températures comprises entre 50 °C et 80 °C et ont obtenu des valeurs allant de $0,56 \pm 0,04 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à $1,02 \pm 0,04 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De plus, le séchage de l'algue rouge *M. stellatus* dans un séchoir à plateaux avec une vitesse d'air de 2 m s^{-1} à $35, 45$ et 55 °C a entraîné un coefficient de diffusion compris dans le même intervalle de valeurs que celui obtenu dans cette étude puisqu'il passe de

$2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Arufe *et al.*, 2017). Dans la littérature, il y a très peu de séchage appliqué à des vitesses d'air supérieures à 2 m s^{-1} . Sappati *et al.* (2017) a néanmoins séché une algue brune à 10 m s^{-1} à 40 °C , répertoriant alors un coefficient de diffusion inférieur aux valeurs obtenues dans la présente étude, puisqu'il a obtenu des valeurs entre $0,74 \pm 0,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $2,95 \pm 0,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Concernant le séchage de *Sargassum muticum* aux mêmes vitesses de l'air (7 et 21 m s^{-1}), les D_{app} obtenus sont également inférieurs à ceux des sargasses holopélagiques. S'agissant d'espèces différentes, les coefficients de diffusion apparents s'en voient impactés.

V.1.3 Modélisation des cinétiques de séchage des sargasses holopélagiques

Les courbes de séchage ont été ajustées à l'aide de sept modèles décrits dans le Tableau XVII (Page, Page modified, Dissusion approach, Midilli Kucuk, Two-term, Verma et Henderson-Pabis modified) et la qualité de la modélisation a été évaluée à l'aide des paramètres statistiques indiqués dans les équations (49) à (53). Le Tableau XVII présente les valeurs des paramètres obtenus pour chaque modèle, ainsi que leurs paramètres statistiques.

Tableau XVII. Paramètres des modèles semi-empiriques appliqués sur les cinétiques de séchage de *S. fluitans* III, *S. natans* I et *S. natans* VIII et les paramètres statistiques associés

Modèle	Espèce	Séchage	k	n	a	b	N	p	R ² ajusté	χ ²	RSS	RMSE
Page	<i>S. fluitans</i> III	Jets d'air 7 m s ⁻¹	7,92E-02	5,46E-01			9	1	0,908	1,43E-02	1,15E-01	1,13E-01
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	2,44E-02	7,56E-01			8	2	0,983	2,76E-03	1,66E-02	4,55E-02
		Étuve	2,61E-05	1,15			27	2	0,996	5,07E-04	1,27E-02	2,17E-02
	<i>S. natans</i> I	Jets d'air 7 m s ⁻¹	4,59E-03	9,19E-01			9	2	0,996	6,45E-04	4,52E-03	2,24E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	2,43E-02	7,75E-01			8	2	0,985	2,38E-03	1,43E-02	4,23E-02
		Étuve	1,81E-05	1,19			27	2	0,995	5,55E-04	1,39E-02	2,27E-02
	<i>S. natans</i> VIII	Jets d'air 7 m s ⁻¹	8,72E-03	8,28E-01			9	2	0,996	5,65E-04	3,95E-03	2,10E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	3,74E-02	6,57E-01			9	2	0,973	3,91E-03	2,74E-02	5,51E-02
		Étuve	2,76E-05	1,15			26	2	0,995	5,86E-04	1,41E-02	2,33E-02
Modified Page	<i>S. fluitans</i> III	Jets d'air 7 m s ⁻¹	3,78E-03	7,87E-01			9	1	0,995	7,48E-04	5,99E-03	2,58E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	7,37E-03	7,56E-01			8	2	0,983	2,76E-03	1,66E-02	4,55E-02
		Étuve	1,03E-04	1,23			27	2	0,997	3,85E-04	9,64E-03	1,89E-02
	<i>S. natans</i> I	Jets d'air 7 m s ⁻¹	2,95E-03	9,19E-01			9	2	0,997	4,57E-04	3,20E-03	1,89E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	8,27E-03	7,75E-01			8	2	0,985	2,38E-03	1,43E-02	4,23E-02
		Étuve	1,04E-04	1,20			27	2	0,995	5,56E-04	1,39E-02	2,27E-02
	<i>S. natans</i> VIII	Jets d'air 7 m s ⁻¹	3,25E-03	8,28E-01			9	2	0,996	5,59E-04	3,92E-03	2,09E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	6,73E-03	6,58E-01			9	2	1,000	1,02E-07	7,11E-07	2,81E-04
		Étuve	1,00E-04	1,17			26	2	0,995	5,92E-04	1,42E-02	2,34E-02
Diffusion approach	<i>S. fluitans</i> III	Jets d'air 7 m s ⁻¹	3,24E-04		3,73E-03	1,07E+01	9	3	0,999	1,23E-04	7,37E-04	9,05E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	8,29E-04		2,16E-03	6,33	8	3	1,000	7,19E-05	3,60E-04	6,70E-03
		Étuve	1,03E-04		9,66E-01	1,00	27	3	0,985	1,76E-03	4,22E-02	3,95E-02
	<i>S. natans</i> I	Jets d'air 7 m s ⁻¹	6,03E-02		1,68E-02	5,00E-02	9	3	0,998	2,88E-04	1,73E-03	1,39E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	1,46E-03		8,88E-03	4,02	8	3	0,999	1,37E-04	6,87E-04	9,27E-03
		Étuve	1,12E-02		1,00E-03	9,20E-03	27	3	0,986	1,69E-03	4,06E-02	3,88E-02
	<i>S. natans</i> VIII	Jets d'air 7 m s ⁻¹	7,38E-02		-1,09E-01	3,53E-02	9	3	0,981	2,93E-03	1,76E-02	4,42E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	3,73E-03		9,63E-01	3,22E-01	9	3	0,995	7,16E-04	4,30E-03	2,19E-02
		Étuve	1,13E-04		8,50E-03	1,00	26	3	0,990	1,29E-03	2,96E-02	3,37E-02
Midilli Kucuk	<i>S. fluitans</i> III	Jets d'air 7 m s ⁻¹	4,31E-03	9,46E-01	1,00	2,14E-07	9	4	1,000	1,35E-05	6,74E-05	2,74E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	6,61E-03	9,46E-01	1,00	7,24E-08	8	4	1,000	4,72E-05	1,89E-04	4,86E-03
		Étuve	2,46E-05	1,17	1,00	1,00E-09	27	4	0,990	1,21E-03	2,79E-02	3,21E-02
	<i>S. natans</i> I	Jets d'air 7 m s ⁻¹	5,58E-03	9,10E-01	1,00	5,04E-08	9	4	1,000	7,39E-05	3,69E-04	6,41E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	9,81E-03	8,94E-01	1,00	9,84E-08	8	4	1,000	5,45E-05	2,18E-04	5,22E-03
		Étuve	1,02E-04	1,00	1,00	1,00E-09	27	4	0,986	1,73E-03	3,98E-02	3,84E-02
	<i>S. natans</i> VIII	Jets d'air 7 m s ⁻¹	2,24E-02	6,91E-01	1,00	1,00E-09	9	4	0,973	4,08E-03	2,04E-02	4,76E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	9,04E-03	8,35E-01	1,00	1,00E-08	9	4	0,998	3,07E-04	1,53E-03	1,30E-02
		Étuve	2,46E-05	1,17	1,00	1,00E-09	26	4	0,995	6,47E-04	1,42E-02	2,34E-02

Modèle	Espèce	Séchage	k	a	b	c	g	h	N	p	R ² ajusté	χ ²	RSS	RMSE
Verma	<i>S. fluitans</i> III	Jets d'air 7 m s ⁻¹	-3,39E-05	9,94E-04		3,11E-03			9	3	1,000	7,49E-05	4,49E-04	7,07E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	8,19E-04	2,14E-03		5,25E-03			8	3	1,000	7,19E-05	3,60E-04	6,70E-03
		Étuve	1,88E-04	-6,41		1,71E-04			27	3	0,997	3,48E-04	8,35E-03	1,76E-02
	<i>S. natans</i> I	Jets d'air 7 m s ⁻¹	3,02E-03	9,54E-01		5,85E-01			9	3	1,000	6,41E-05	3,85E-04	6,54E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	1,39E-03	7,98E-03		5,85E-03			8	3	0,999	1,41E-04	7,05E-04	9,39E-03
		Étuve	1,71E-04	1,42E+01		1,79E-04			27	3	0,996	4,91E-04	1,18E-02	2,09E-02
	<i>S. natans</i> VIII	Jets d'air 7 m s ⁻¹	6,00E-01	-1,09E-01		2,60E-03			9	3	0,981	2,99E-03	1,79E-02	4,46E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	2,39E-03	6,49E-01		1,00E-02			9	3	0,998	2,96E-04	1,77E-03	1,40E-02
		Étuve	1,23E-04	1,08		2,00E-01			26	3	0,989	1,38E-03	3,18E-02	3,50E-02
Two-term	<i>S. fluitans</i> III	Jets d'air 7 m s ⁻¹	3,42E-03	9,97E-01	3,37E-03	2,93E-04			9	4	0,999	1,31E-04	6,54E-04	8,53E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	5,23E-03	9,99E-01	1,48E-03	6,50E-04			8	4	0,999	9,35E-05	3,74E-04	6,84E-03
		Étuve	1,09E-04	5,24E-01	5,24E-01	1,09E-04			27	4	0,988	1,44E-03	3,31E-02	3,50E-02
	<i>S. natans</i> I	Jets d'air 7 m s ⁻¹	2,99E-03	8,13E-01	1,87E-01	2,95E+02			9	4	0,985	2,27E-03	1,14E-02	3,55E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	2,89E-03	1,38E-01	8,62E-01	7,02E-03			8	4	1,000	8,46E-06	3,39E-05	2,06E-03
		Étuve	1,03E-04	1,00	5,00E-07	1,13E-02			27	4	0,985	1,75E-03	4,03E-02	3,86E-02
	<i>S. natans</i> VIII	Jets d'air 7 m s ⁻¹	5,38E-04	1,03E-02	9,90E-01	2,65E-03			9	4	1,000	7,57E-05	3,78E-04	6,48E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	4,97E-03	8,00E-01	2,00E-01	1,96E-03			9	4	0,998	2,54E-04	1,27E-03	1,19E-02
		Étuve	1,23E-04	1,08	3,00E-05	7,46E-03			26	4	0,986	1,72E-03	3,78E-02	3,81E-02
Henderson Pabis modified	<i>S. fluitans</i> III	Jets d'air 7 m s ⁻¹	3,04E-04	3,32E-03	1,08	-8,20E-02	3,52E-03	1,06E-02	9	6	0,998	3,50E-04	1,05E-03	1,08E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	8,43E-04	1,75E-03	5,73E-01	4,25E-01	4,96E-03	6,73E-03	8	6	1,000	1,14E-05	2,28E-05	1,69E-03
		Étuve	1,11E-04	9,02E-01	1,62E-01	-6,35E-02	1,11E-04	2,83E-01	27	6	0,988	1,43E-03	3,01E-02	3,34E-02
	<i>S. natans</i> I	Jets d'air 7 m s ⁻¹	9,94E-04	1,18E-02	7,49E-01	2,39E-01	2,99E-03	7,73E-03	9	6	1,000	3,84E-06	1,15E-05	1,13E-03
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	1,36E-03	7,46E-03	7,40E-01	2,52E-01	5,42E-03	1,01E-02	8	6	1,000	1,06E-08	2,12E-08	5,14E-05
		Étuve	1,10E-04	4,53E-01	4,31E-01	1,36E-01	1,03E-04	1,03E-04	27	6	0,986	1,71E-03	3,60E-02	3,65E-02
	<i>S. natans</i> VIII	Jets d'air 7 m s ⁻¹	7,96E-04	2,64E-02	3,90	-2,93E+00	3,54E-03	3,88E-03	9	6	0,993	1,07E-03	3,20E-03	1,89E-02
		Jets d'air 21 m s ⁻¹	1,08E-03	1,83E-02	8,96E-01	7,71E-02	3,55E-03	9,18E-03	9	6	0,995	7,61E-04	2,28E-03	1,59E-02
		Étuve	1,21E-04	4,64E-01	4,51E-01	1,07E-01	1,13E-04	1,12E-04	26	6	0,989	1,38E-03	2,76E-02	3,26E-02

Pour davantage de lisibilité, trois modèles ont été représentés sur la Figure V. 4 pour les courbes de séchage de *S. fluitans* III, à savoir Page (éq. (9)), Verma (éq. (15)) et *Henderson-Pabis modified* (éq. (17)). Elles représentent des équations à un, deux et trois termes exponentiels.

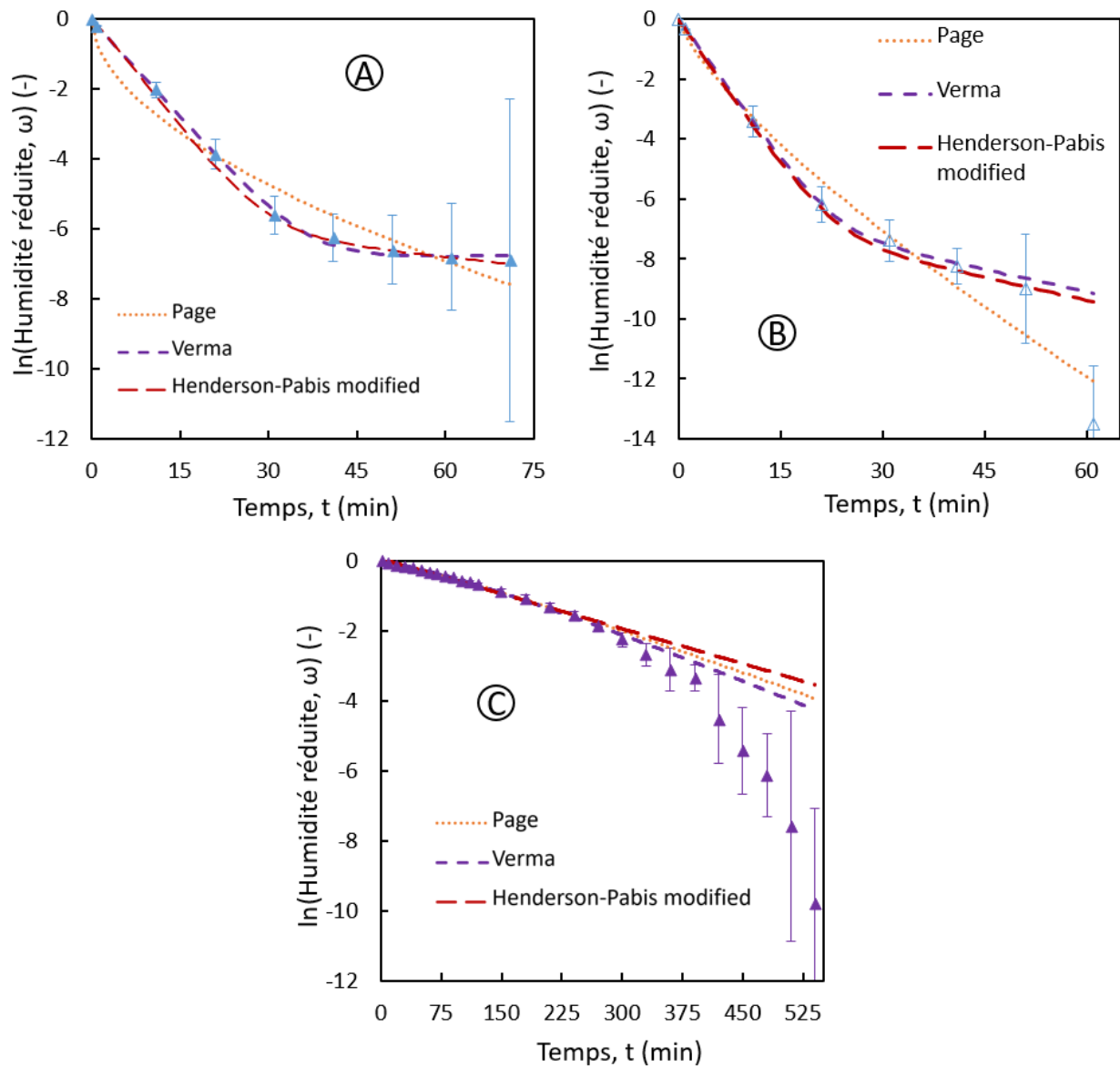


Figure V. 4. Courbes de séchage expérimentales (symboles) et modélisées (lignes en pointillés) pour (A) le séchage par jets d'air impactants à 7 m s^{-1} , (B) le séchage par jets d'air impactants à 21 m s^{-1} et (C) le séchage par convection naturelle en étuve pour *Sargassum fluitans* III

Les modèles comportant plusieurs termes exponentiels seraient plus adaptés pour prédire la cinétique de séchage des espèces *Sargassum*, pour le séchage par jets d'air impactants comme pour le séchage à l'étuve. Les paramètres statistiques tels que RMSE, χ^2 et RSS sont plus faibles pour les modèles de Verma et *Henderson-Pabis modified* (valeurs dans le Tableau XVII), illustrant une bonne modélisation (Ah-Hen *et al.*, 2013), sauf pour le modèle *Henderson-Pabis modified* pour le séchage à l'étuve. Les modèles appliqués à la cinétique de séchage des sargasses sont tout à fait satisfaisants, même pour le modèle de

Page, car tous les R^2 ajustés sont supérieurs à 0,973, sauf pour la modélisation de Page pour *S. fluitans* III (séchage par jets d'air impactants à 7 m s^{-1}) avec un R^2 ajusté de 0,908.

Une troisième exponentielle est superflue pour modéliser la cinétique de séchage car elle n'améliore pas significativement la modélisation. Les modèles avec une seule exponentielle (Page et *Page modified*) représentent la plus faible qualité d'ajustement avec le R^2 ajusté le plus faible et les valeurs RMSE, χ^2 et RSS les plus élevées, ce qui suggère qu'une équation exponentielle à deux termes serait préférable pour modéliser la cinétique de séchage des sargasses holopélagiques. Une équation exponentielle à deux termes a également été retenue parmi les modèles à un et trois termes exponentiels pour décrire la cinétique de séchage de *S. muticum* (Le Loeuff *et al.*, 2021). Lemus *et al.* (2008) ont conclu que le modèle *Modified Page* représentait le mieux la cinétique de séchage de *Gracilaria* sp. Cependant une équation à deux termes exponentiels n'a pas été appliquée sur les cinétiques de séchage. Uribe *et al.* (2017) ont également appliqué plusieurs modèles sur les cinétiques de séchage d'une algue brune (*Durvillaea antartica*) et ils ont constaté que les équations exponentielles à deux termes Midilli-kucuk et Verma étaient plus adaptées pour modéliser la cinétique de séchage de par les paramètres statistiques obtenus. Le modèle Midilli-kucuk a également été choisi pour modéliser la cinétique de séchage d'une autre algue brune, à savoir *M. pyrifera* (Vega-Gálvez *et al.*, 2008).

V.1.4 Impact des procédés de séchage sur la composition biochimique des sargasses holopélagiques

Les résultats des impacts des différents procédés de séchage sur la composition biochimique des algues séchées sont présentés sur la Figure V. 5.

Ils indiquent que les procédés de séchage ont le même impact sur la matière minérale de *S. natans* I et *S. natans* VIII. Le taux le plus faible en termes de matière minérale est pour le séchage à l'étuve et le plus élevé est pour le séchage par jets d'air impactants à 7 m s^{-1} . Cependant, les résultats ne décrivent aucun impact significatif sur la matière minérale entre chaque procédé appliqué, et ceux pour les trois espèces étudiées. Les résultats sont en revanche inférieurs à ceux obtenus par Milledge *et al.* (2020) pour les trois morphotypes après un procédé de lyophilisation. Pour *S. natans* I, la teneur en matière minérale était de $35,7 \pm 1,3 \%$ (Milledge *et al.*, 2020), alors que dans notre étude, cette teneur varie entre $26,7 \pm 2,2 \%$ et $32,7 \pm 1,4 \%$. Ces résultats sont par ailleurs supérieurs que ceux obtenus pour *S. natans* VIII (de $18,2 \pm 3,6 \%$ à $27,1 \pm 3,0 \%$). La teneur la plus élevée en minéraux est pour *S. fluitans* III puisqu'elle varie entre $29,3 \pm 8,3 \%$ et $30,7 \pm 4,1 \%$, ce qui est en adéquation avec les résultats de Milledge *et al.* (2020) qui ont obtenu des valeurs de $33,6 \pm 4,1 \%$ pour la même espèce.

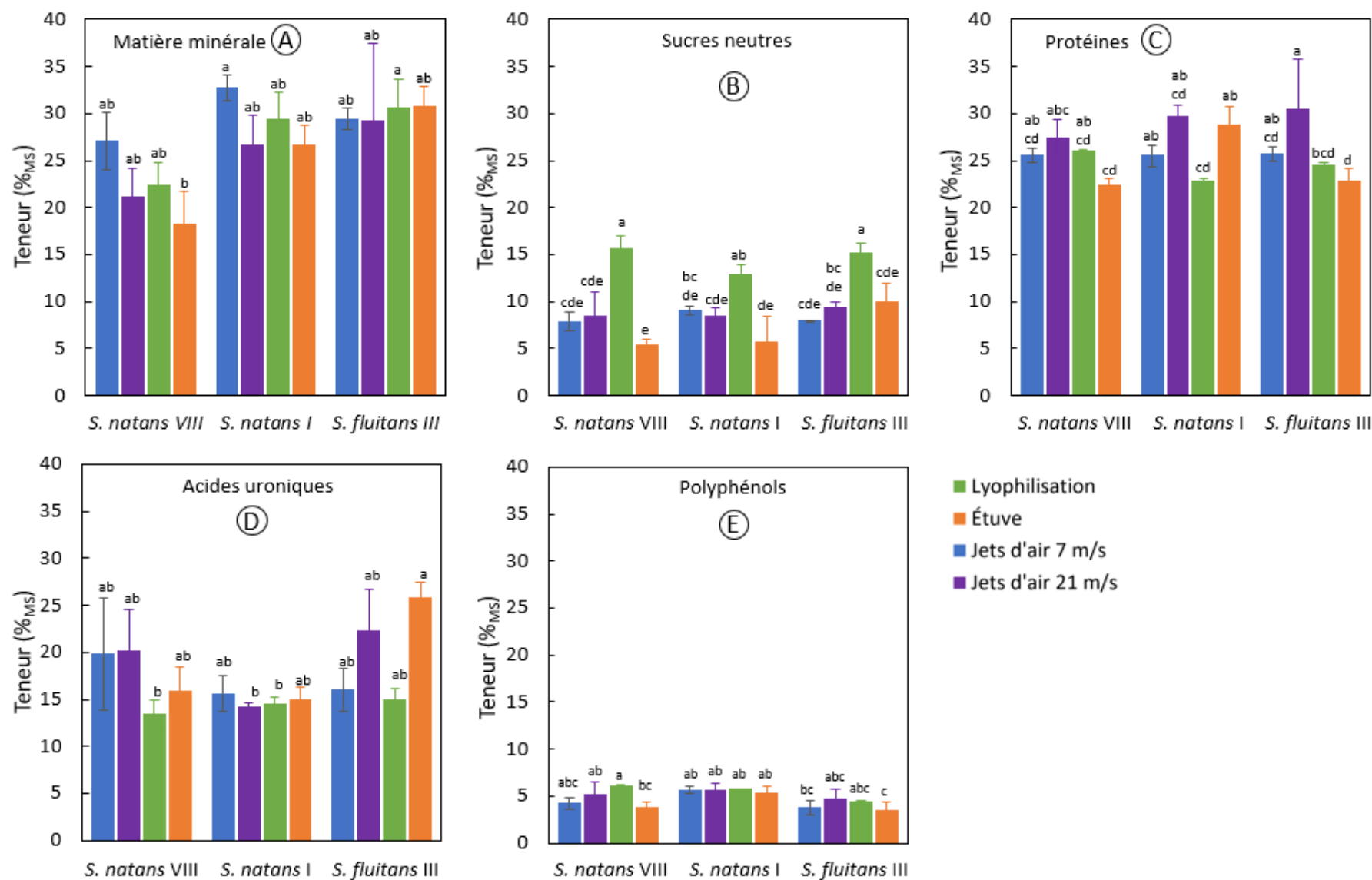


Figure V. 5. Teneur en matière minérale (A), sucres neutres (B), protéines (C), acides uroniques (D) et polyphénols (E) pour *S. natans* VIII, *S. natans* I et *S. fluitans* III avec la lyophilisation comme procédé de référence

L'impact du séchage sur la matière minérale pour les sargasses holopélagiques est différent de celui des autres espèces de *Sargassum* car pour d'autres études, les algues lyophilisées ont une teneur en matière minérale inférieure à celle des algues séchées à l'étuve (Chan *et al.*, 1997; Wong and Cheung, 2000), ce qui n'est pas le cas dans la présente étude.

La lyophilisation permet d'obtenir une teneur en sucres neutres significativement plus élevée que les autres procédés de séchage pour les trois espèces étudiées avec des valeurs comprises entre $12,92 \pm 1,05$ % and $15,61 \pm 1,43$ %. De plus, le séchage à l'étuve a l'impact le plus important sur ce composant pour les deux espèces de *S. natans*, donnant la plus faible teneur en sucre neutre ($5,67 \pm 2,70$ % pour *S. natans* I et $5,33 \pm 0,61$ % pour *S. natans* VIII). L'impact du séchage est tout à fait différent pour *S. fluitans* III puisque les résultats pour le séchage par jets d'air impactants et le séchage à l'étuve donnent des valeurs avec une très faible différence (respectivement $9,37 \pm 0,54$ % et $9,98 \pm 1,93$ %). Davis *et al.* (2021) ont séché au soleil des sargasses holopélagiques de Jamaïque et ont quantifié la teneur en sucres neutres entre 4,03 et 4,50 %. Bien qu'elles soient de la même espèce, les algues n'ont pas été collectées au même endroit et à la même période de l'année, ce qui doit être pris en considération dans la comparaison des résultats (Marinho-Soriano *et al.*, 2006).

Le séchage par jets d'air impactants à 21 m s^{-1} est le procédé ayant le plus faible impact sur les protéines avec des teneurs comprises entre $27,38 \pm 1,97$ % et $30,50 \pm 5,26$ %. Le séchage en étuve est le procédé le plus néfaste pour les protéines de *S. natans* VIII ($22,40 \pm 0,69$ %), contrairement à *S. natans* I, pour lequel les protéines sont davantage impactées par la lyophilisation ($22,75 \pm 0,41$ %). Cependant, les résultats obtenus sont significativement plus élevés que ceux déterminés par Milledge *et al.* (2020) puisqu'ils varient entre 2,99 % et 3,81 % en fonction des espèces. Ces différences pourraient s'expliquer par les différents protocoles appliqués pour les dosages des protéines, ainsi que le degré de dégradation des algues à leur récolte. Fleurence (1999) a également expliqué que la teneur en protéines variait au cours des saisons. Chan *et al.* (1997) et Wong et Cheung (2000) n'ont en revanche pas reporté de différences significatives en teneur de protéines pour les séchages au soleil, à l'étuve et par lyophilisation de *S. hemiphyllum* et pour le séchage à l'étuve et la lyophilisation de *S. hemiphyllum*, *S. henslowianum* et *S. patens*.

Les alginates ont été dosés à travers le dosage des acides uroniques. Pour les trois espèces étudiées, il n'y a pas de procédés significativement impactant les acides uroniques, mais les effets des procédés diffèrent d'une espèce à l'autre. En effet, concernant *S. natans* VIII, la teneur la plus faible en acides uroniques a été obtenue après le procédé de lyophilisation ($13,45 \pm 1,43$ %), alors que le séchage par jets d'air impactants permet une bonne préservation de ce composé ($19,82 \pm 5,94$ % à 7 m s^{-1} et $20,10 \pm 4,45$ % à 21 m s^{-1}). En revanche, le séchage de *S. natans* I donne des résultats en acides uroniques

proches les uns des autres. Concernant les teneurs en acides uroniques pour *S. fluitans* III, elles sont plus élevées pour le séchage à l'étuve ($25,75 \pm 1,75$ %) puis pour le séchage par jets d'air à 21 m s^{-1} ($22,26 \pm 4,49$ %). Dans tous les cas, les valeurs de cette étude sont supérieures à celles rapportées par Davis *et al.* (2021) qui ont séché les algues au soleil. Ils ont obtenu des teneurs en acides uroniques égales à $13,17 \pm 2,42$ % pour *S. natans* VIII, $11,96 \pm 2,20$ % pour *S. natans* et $10,07 \pm 2,85$ % pour *S. fluitans* III. Le séchage au soleil pourrait donc avoir un impact plus important sur la teneur en acides uroniques que les procédés de séchage appliqués dans cette étude. Ceci a également été observé pour le séchage du bambou pour lequel, l'échantillon séché au soleil présentait la plus faible teneur en acides uroniques (Chen *et al.*, 2019).

Le séchage à l'étuve donne la teneur en composés phénoliques la plus faible parmi tous les procédés appliqués. Ce procédé a déjà été signalé comme ayant un impact sur les composés phénoliques des algues (Jiménez-Escrig *et al.*, 2001; Le Lann *et al.*, 2008). La lyophilisation et le séchage par jets d'air impactants à 21 m s^{-1} ont en revanche le plus faible impact sur les polyphénols. La lyophilisation est d'ailleurs reconnue pour être un séchage doux qui préserve les composants sensibles à la chaleur comme les composés phénoliques (Le Lann *et al.*, 2008). Le séchage par jets d'air à 21 m s^{-1} nécessite un temps de séchage inférieur au séchage à l'étuve, les composés phénoliques sont donc moins exposés à la chaleur. Pour *S. natans* VIII, la teneur en composés phénoliques varie entre $3,76 \pm 0,58$ % et $6,02 \pm 0,21$ %, ce qui est beaucoup plus élevé que les valeurs rapportées par Davis *et al.* (2021) ($0,31 \pm 0,07$ %) et Milledge *et al.* (2020) ($0,25 \pm 0,02$ %) pour la même espèce. Cette observation est également applicable pour *S. natans* I et *S. fluitans* III puisque les valeurs sont respectivement de $0,21 \pm 0,05$ % (Davis *et al.*, 2021) et $0,66 \pm 0,04$ % (Milledge *et al.*, 2020), et $0,12 \pm 0,04$ % (Davis *et al.*, 2021) et $0,37 \pm 0,02$ % (Milledge *et al.*, 2020). Ces différences pourraient être expliquées par les différentes localisations et saisons de récolte, ainsi que par les différents procédés de séchage et dosages appliqués.

V.1.5 Conclusion

Le séchage à l'étuve et le séchage par jets d'air impactants à 7 m s^{-1} et 21 m s^{-1} ont été appliqués sur *S. fluitans* III, *S. natans* I et *S. natans* VIII séparément. Le séchage par jets d'air permet de réduire considérablement le temps de séchage, passant de 318 min à l'étuve à 25 min à 7 m s^{-1} et 18 min à 21 m s^{-1} pour atteindre un taux d'humidité final de $30 \%_{\text{bh}}$ pour *S. natans* VIII. L'augmentation de la vitesse de l'air pour le séchage par jets d'air impactants a donc un faible impact sur le temps de séchage, la différence étant surtout observée au début du séchage. Avec ces résultats, on peut conclure que les trois espèces peuvent être séchées ensemble sans tri préalable.

Le modèle de diffusion de Fick pour une plaque plane de longueur infinie a été appliqué pour déterminer le coefficient de diffusivité apparente. Le coefficient est significativement plus faible pour

le séchage à l'étuve par rapport au séchage par jets d'air avec des valeurs comprises entre $0,26 \pm 0,03 \cdot 10^{-8}$ et $0,45 \pm 0,04 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De plus, D_{app} augmente avec l'augmentation de la vitesse de l'air pour le séchage jets d'air, passant de $(12,60 \pm 1,14) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 7 m s^{-1} à $(19,90 \pm 1,46) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 21 m s^{-1} pour le séchage par jets d'air impactants *S. fluitans* III.

Les cinétiques de séchage ont été modélisées à l'aide de sept équations contenant une exponentielle à un, deux ou trois termes. Il semble que les modèles à deux termes exponentiels conviennent davantage à la cinétique de séchage de *Sargassum*, comme *Diffusion approach*, *Two-term*, *Midilli-kucuk* et *Verma*.

L'impact des procédés de séchage sur les composés est différent d'une espèce à l'autre. Globalement, la lyophilisation permet d'obtenir une teneur en sucres neutres la plus élevée mais une faible teneur en acides uroniques, ce qui est le contraire du séchage à l'étuve. Le séchage par jets d'air impactants à 21 m s^{-1} a donné les meilleurs résultats en ce qui concerne la teneur en protéines et présente également un faible impact sur la teneur en polyphénols. Les matières minérales sont les moins touchées par les jets d'air impactants à 7 m s^{-1} .

La partie suivante oriente davantage le séchage par jets d'air impactants des sargasses holopélagiques à une échelle industrielle avec une étude effectuée en multicouches.

Partie V.2. Séchage en couches épaisses de *Sargassum muticum* par jets impactants : cinétiques de séchage et suivi de la température

Industriellement, le séchage par air chaud s'effectue majoritairement en couches épaisses. Dans le cas de notre étude, un séchage par jets d'air impactants à une température modérée de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ en couches épaisses a été réalisé selon trois écoulements d'air à vitesse constante et égale à 19 m s^{-1} . Le but est de dimensionner un équipement à l'échelle pilote destiné à stabiliser la biomasse près des côtes caribéennes afin d'envisager une filière de valorisation des sargasses.

V.2.1 Cinétiques du séchage en couches épaisses de *Sargassum muticum*

Les cinétiques de séchage en couches épaisses diffèrent de celles du séchage en monocouche puisque la hauteur de la biomasse varie respectivement de 30 cm à 4 mm . De plus, on observe une variation de l'allure des courbes en fonction de la configuration de séchage employée. On distingue ainsi les configurations avec les plateformes inférieure et supérieure fonctionnant en simultanée ou seule. La

Figure V. 6 présente l'humidité en base humide au cours du temps de séchage en couches épaisses de *Sargassum muticum*.

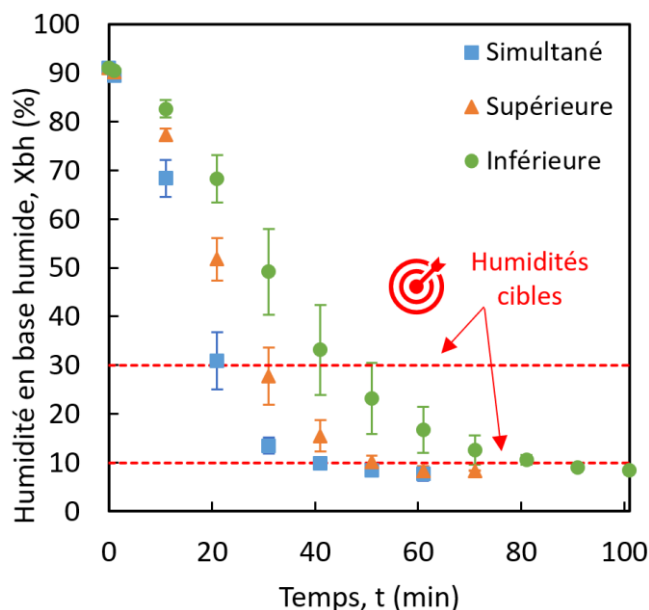


Figure V. 6. Suivi de l'humidité en base humide des couches épaisses d'algues au cours du séchage pour les différentes configurations appliquées

Le temps nécessaire pour atteindre 30 % d'humidité en base humide ($0,45 \text{ kg kg}^{-1}_{\text{bs}}$) est plus long pour le séchage avec l'arrivée d'air uniquement par la plateforme inférieure (44 min), puis pour le séchage par la plateforme supérieure (30 min) et, enfin, pour une configuration d'arrivée d'air par les deux plateformes en simultané (22 min). Pour chacune de ces configurations, il faut compter environ 20 minutes supplémentaires pour atteindre 10 %_{bh} ($0,11 \text{ kg kg}^{-1}_{\text{bs}}$), nécessitant donc jusque 85 min de séchage pour la configuration avec uniquement les plateformes inférieures. Les valeurs d'humidité à atteindre dépendront principalement de la chaîne de valorisation des algues en aval du procédé de séchage (Milledge *et al.*, 2014).

À titre d'exemple, en monocouche et pour une vitesse de 21 m s^{-1} , le temps de séchage pour atteindre 30 %_{bh} est de 13 min et 71 min sont nécessaires pour atteindre 10 %_{bh}. Le séchage en couches épaisses reste donc relativement rapide, d'autant plus avec la configuration des plateformes fonctionnant en simultanée.

La densité de charge pour ces manipulations est de $6,22 \text{ kg m}^{-2}$. Dans la littérature, plusieurs articles font référence à des procédés de séchage appliqués sur des densités de charge d'algues d'environ 10 kg m^{-2} (Lemus *et al.*, 2008 ; Tello-Ireland *et al.*, 2011 ; Vega-Gálvez *et al.*, 2008). Les temps nécessaires à l'obtention d'algues atteignant une masse à l'équilibre varient de 480 min pour le séchage de *M. pyrifera* à 50 °C en séchage convectif à une vitesse de l'air de $2,0 \text{ m s}^{-1}$ à 450 min pour

le séchage de *Gracilaria* à 40 °C et 2 m s⁻¹ (Lemus *et al.*, 2008 ; Vega-Gálvez *et al.*, 2008). Même pour des densités de charge inférieures, le temps de séchage par jets d'air impactants en couches épaisses reste plus intéressant. En effet, le séchage de *D. antartica* avec une densité initiale de 1,9 kg m⁻² nécessite jusqu'à 250 min à 40 °C et à une vitesse d'air de séchage de 1,5 m s⁻¹ (Uribe *et al.*, 2017). L'augmentation de la vitesse de l'air permet donc de réduire avantageusement le temps de séchage par convection d'air chaud, tout en stabilisant la biomasse en couches épaisses et donc en quantité supérieure.

V.2.2 Suivi de la température de l'air à l'intérieur de la couche épaisse durant le séchage

La température de l'air à l'intérieur de la couche d'algues a été suivie au cours du séchage. Un thermocouple a été placé en haut de la couche et un second positionné dans la partie basse de la couche. On différencie ainsi la température haute et la température basse de la couche épaisse. La Figure V. 7 représente les suivis de température obtenus pour les différentes configurations appliquées.

Il s'avère que pour les trois configurations, la température de l'air à l'intérieur de la couche épaisse augmente jusqu'à osciller à une valeur moyenne proche des 38 °C. La température présente des oscillations liées à la régulation du pilote. En configuration industrielle, des oscillations similaires peuvent être identifiées en fonction de la position relative du produit à sécher et des ventilateurs d'air chaud à l'intérieur d'un tunnel de séchage. Les températures mesurées en position haute et basse dans la couche épaisse d'algues sont particulièrement proches (les valeurs moyennes sont indiquées sur les graphiques) et se superposent dès 20 min pour le séchage avec l'arrivée d'air uniquement par la plateforme supérieure et à partir d'une trentaine de minutes pour la configuration avec l'arrivée d'air uniquement par la plateforme inférieure. En revanche, pour la configuration du séchage en simultané avec les deux plateformes, les températures ne se superposent pas entièrement et une température supérieure est mesurée dans la couche haute des algues, laissant suggérer que la température de l'air de la plateforme supérieure est légèrement plus importante que celle de l'air de la plateforme inférieure.

Les courbes présentées sur la Figure V. 7 démontrent que l'air dans la couche du produit, quelle que soit la configuration d'arrivée d'air de séchage, atteint dans les quinze premières minutes la température de l'air de séchage.

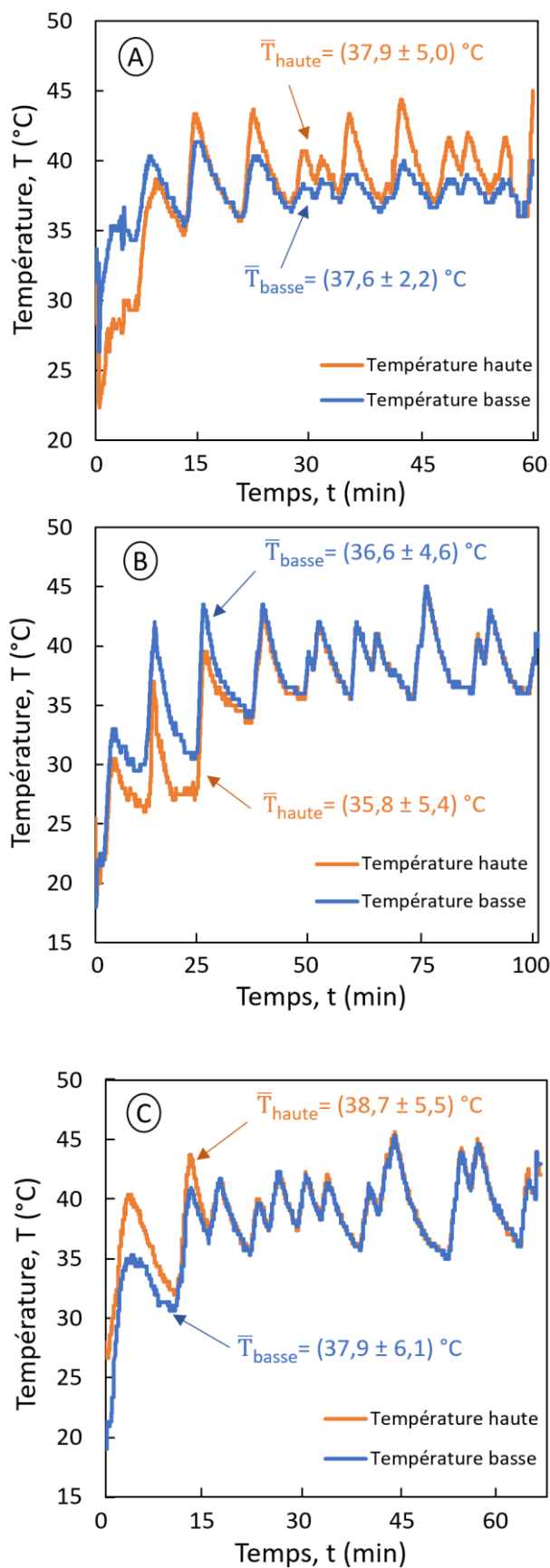


Figure V. 7. Températures de l'air à l'intérieur de la couche épaisse lors du séchage avec (A) l'arrivée d'air par les plateformes inférieure et supérieure en simultanée, (B) l'arrivée d'air uniquement par la plateforme inférieure et (C) l'arrivée d'air uniquement par la plateforme supérieure

V.2.3 Conclusion sur le séchage en couche épaisse

Le séchage en couches épaisses de *S. muticum* pour différents écoulements d'air autour des algues a permis d'obtenir les temps de séchage et les profils de température de l'air à l'intérieur des couches. Le séchage avec une arrivée d'air uniquement par la plateforme inférieure est le moins rapide puisqu'il nécessite jusque 85 min pour atteindre 10 % d'humidité contre 41 min avec la configuration d'arrivée d'air en simultanée.

La température de l'air au sein de la couche d'algues a été suivie au cours du séchage avec l'implantation de deux thermocouples dans les couches. Il s'avère que pour les trois configurations, l'air dans la couche atteint et se stabilise à une température d'environ 40 °C malgré quelques oscillations dues à la régulation du pilote.

Pour conclure, la configuration avec l'utilisation des deux plateformes en simultanée sera choisie pour la stabilisation en couches épaisses de sargasses. En effet, d'un point de vue du temps de séchage, cette configuration présente un meilleur intérêt industriel.

V.3 Conclusions

Dans le cadre de nombreux appels à projets, dont le projet SAVE-C a été retenu, la valorisation des sargasses holopélagiques est en voie de recherche et développement. Provoquant des échouements massifs aux Antilles qui engendrent de nombreux problèmes économiques, sanitaires et environnementaux, cette biomasse doit tout d'abord être stabilisée. Dans ce cadre, l'implantation d'un sécheur au plus près des lieux d'échouements et de récolte est sérieusement envisagé. Afin de dimensionner au mieux ce sécheur, des manipulations ont été effectuées sur chacune des espèces holopélagiques. Des manipulations de séchage par jets d'air impactants en couches épaisses sur *S. muticum* ont également été réalisées afin d'orienter le dimensionnement vers un sécheur de type industriel.

Le séchage par jets d'air impactants des sargasses holopélagiques, tout comme pour le séchage de *S. muticum*, permet de réduire considérablement le temps de séchage. Grâce à ces résultats, on peut conclure que les trois morphotypes des sargasses holopélagiques peuvent être séchées ensemble évitant un tri préalable de la biomasse. De plus, la modélisation des cinétiques de séchage est à effectuer avec des modèles à deux termes exponentiels.

D'un point de vue de l'effet du séchage sur la composition des algues, chaque procédé a des impacts différents sur les composés chimiques. La voie de valorisation des algues déterminera donc le procédé de séchage à appliquer sur la biomasse.

Par ailleurs, le séchage en multicouches de *S. muticum*, a permis de déterminer la configuration optimale pour l'écoulement de l'air pour ce procédé. Il s'avère que d'un point de vue temps de séchage, l'arrivée d'air par les plateformes supérieures et inférieures sera préférée pour le dimensionnement d'un sécheur. Ce procédé orientera donc une valorisation de la biomasse vers des produits avec des hautes teneurs en protéines. De plus, ce procédé présente de faibles impacts sur les polyphénols et les matières minérales.

Conclusion générale

Le séchage des macroalgues est une étape essentielle dans leur chaîne de valorisation de par leur forte teneur en eau. Ce procédé est particulièrement complexe puisqu'il s'y opère des transferts de matière et de chaleur. Cette thèse avait pour objectifs d'étudier les paramètres du séchage et d'optimiser le procédé avec deux prétraitements. Quatre procédés de séchage ont été appliqués sur les algues brunes *Sargassum*, et des prétraitements par champs électriques pulsés et déshydratation par pressage ont ainsi été étudiés sur trois d'entre eux. Dans une perspective de bioraffinerie industrielle, ces procédés ont vocation à se substituer au séchage au soleil et à l'air libre.

Dans la littérature, la modélisation du séchage de macroalgues n'est que peu étudiée, et l'application de prétraitements à ce procédé pour ce produit l'est d'autant moins. Cette thèse a donc permis d'enrichir les données de l'application de ce procédé sur les algues brunes.

Dans cette étude, comme attendu, l'augmentation de la température du procédé de séchage par jets d'air impactants influence positivement les temps de séchage de *Sargassum muticum*. Cependant, afin de limiter l'impact du séchage sur la qualité des algues séchées et leur composition biochimique, une température modérée de 40 °C a été préférée pour la suite des manipulations réalisées. La vitesse de l'air de ce procédé à température modérée de 40 °C atteint une limite critique concernant son influence sur les cinétiques de séchage. Il a été déterminé que dans ces conditions opératoires, la vitesse critique de l'air de séchage est de 27 m s⁻¹ et que le coefficient de diffusion effectif est très proche de 6,0 10⁻⁹ m² s⁻¹. Cette valeur correspond à la valeur vers laquelle tendent les coefficients de diffusion apparent calculés pour les différentes vitesses de l'air et qui varient entre 3,71 10⁻⁹ m² s⁻¹ et 5,76 10⁻⁹ m² s⁻¹.

Le séchage peut, en revanche, impacter significativement les caractéristiques et la composition biochimique des algues. Le but est donc d'appliquer un séchage qui soit le moins néfaste possible afin de préserver la qualité des algues. Différents paramètres procédés ont donc été étudiés pour quatre procédés de séchage sur la couleur et les propriétés fonctionnelles de *S. muticum* afin de déterminer les meilleures conditions opératoires, tant d'un point de vue cinétique, que d'un point de vue de la qualité du produit. La lyophilisation, bien qu'ayant des temps de séchage relativement importants, présente le moins d'impact sur la structure des algues et leurs propriétés fonctionnelles lorsqu'elle est appliquée avec un séchage primaire à -30 °C. Donc d'un point de vue produit, ce procédé sera préféré. En revanche, d'un point de vue temps et cinétiques de séchage, le procédé par jets d'air impactants présente les meilleurs résultats.

L'impact du séchage sur la composition biochimique des algues était également un sujet important de ce travail de thèse. Il en ressort qu'effectivement le procédé de séchage peut influencer de manière significative la composition biochimique des algues, tout comme la couleur du produit séché. L'application de prétraitements (champs électriques pulsés et déshydratation par pressage) a été étudiée afin de limiter ces impacts et d'optimiser le procédé de séchage.

En ce qui concerne la matière algale *Sargassum muticum*, il s'avère logiquement que plus l'intensité des champs électriques pulsés est importante, et plus la désintégration des algues est élevée. En effet, la cinétique de désintégration a montré l'obtention d'un plateau pour chaque intensité appliquée et que plus cette dernière était importante, et plus l'indice de désintégration Z était proche de 1. De plus, dès 200 V cm^{-1} l'électroporation des cellules est visible et la désintégration totale des algues est atteinte pour l'intensité maximale appliquée, c'est-à-dire $3\,000 \text{ V cm}^{-1}$. Les champs électriques pulsés sont donc applicables sur cette espèce algale.

Le prétraitement par champs électriques pulsés a été appliqué pour deux indices de désintégration (moyen avec $Z = 0,5$ et total avec $Z = 1$). Tout comme pour le prétraitement de déshydratation par pressage, il permet de diminuer significativement l'humidité initiale des algues. De ce fait, les cinétiques de séchage s'en sont vues améliorées, ainsi que les coefficients de diffusion apparents, mais ce principalement pour le prétraitement par pressage pour le procédé appliqué en étuve. La lyophilisation a également été optimisée par les CEP qui ont permis d'améliorer les coefficients de diffusion apparent passant de $2,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à plus de $3,50 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Le prétraitement sera donc à choisir en fonction du procédé de séchage appliqué. De plus, en fonction des propriétés souhaitées pour la voie de valorisation du produit, le choix du prétraitement et du procédé de séchage sont primordiaux puisqu'ils impactent différemment les propriétés fonctionnelles des algues, leur couleur et leur composition biochimique.

Les échouements de sargasses holopélagiques aux Antilles provoquent de nombreux problèmes et différentes voies de valorisation sont en étude. Puisque ce phénomène est non prévisible, cette biomasse doit tout d'abord être stabilisée afin que sa valorisation soit viable. Dans ce cadre, l'implantation d'un sécheur au plus près des lieux d'échouements et de récolte se doit d'être sérieusement envisagé. Les manipulations réalisées au sécheur par jets d'air impactants sur les sargasses holopélagiques permettent de conclure que les trois morphotypes présents en proportion variable dans les radeaux peuvent être séchées ensembles.

Dans le même but du dimensionnement d'un sécheur par jets d'air impactants, le séchage en couches épaisses (3 cm d'épaisseur) de *S. muticum* a permis de déterminer qu'une arrivée d'air par les plateformes supérieures et inférieures sera privilégiée de par les temps de séchage réduits. En fonction

des paramètres appliqués de ce procédé, son impact est faible sur les protéines, les polyphénols et les matières minérales. Ces conclusions orientent donc une valorisation de la biomasse vers des produits avec des hautes teneurs en ces composés.

Pour résumer, le Tableau XIX présente les procédés de séchage à appliquer en fonction des propriétés et de la composition des algues recherchées, et ce, en fonction des espèces étudiées. Pour les procédés de séchage en étuve et par jets d'air impactants, une température de 40 °C a été sélectionnée.

Ce travail de thèse, orienté vers des espèces de macroalgues brunes proliférantes, a permis d'apporter des données sur les cinétiques de séchage des sargasses. La valorisation des sargasses holopélagiques est un enjeu majeur de santé publique pour les territoires ultra-marins. Ces travaux permettent ainsi de déterminer les voies de stabilisation possible en vue de valoriser ces algues, ainsi que *Sargassum muticum*, dans une filière de bioraffinage. De plus, le couplage des champs électriques pulsés aux procédés de séchage est porteur, d'autant plus si le jus extrait lors des CEP peut être récupéré. L'étude des impacts du séchage sur la structure interne de *Sargassum muticum* avec la microscopie électronique à balayage permet d'apporter des éléments intéressants quant au comportement de l'algue vis-à-vis de chaque procédé utilisé. Par ailleurs, il aurait été également intéressant d'effectuer un séchage au soleil comme séchage de référence utilisé notamment sur les sargasses holopélagiques aux Antilles. Une attention particulière à la conservation des algues pour les deux humidités cibles aurait aussi pu être faite et aurait permis d'apporter des informations quant au temps de stockage préconisé pour les algues séchées. Et enfin, il aurait été intéressant de doser le jus des algues extrait lors du pressage en complément à la caractérisation biochimique des algues séchées.

Tableau XVIII. Tableau comparatif des procédés de séchage et prétraitements à appliquer afin d'obtenir des algues séchées avec une composition enrichie en un composé, ou avec une couleur ou des propriétés spécifiques

Espèce	Sucres neutres	Protéines	Polyphénols	Acides uroniques	Minéraux	Couleur	Capacité de rétention d'eau	Ratio de rétention
Avec prétraitements								
<i>S. muticum</i>	Pressage 10 min et séchage par jets d'air à 21 m s ⁻¹	Pressage 10 min et séchage à l'étuve	Pressage 10 min et séchage par jets d'air à 21 m s ⁻¹	Pressage 10 min et séchage à l'étuve	Pressage 10 min et séchage par jets d'air à 7 m s ⁻¹	Plus clair : lyophilisation à -30 °C Plus foncé : étuve	CEP à Z = 1 et séchage à l'étuve	Pressage 5 min et séchage par jets d'air à 7 m s ⁻¹
Sans prétraitements								
<i>S. muticum</i>						Plus clair : lyophilisation à -50 °C Plus foncé : Jets d'air impactants à 28 m s ⁻¹	Lyophilisation à -30 °C	Lyophilisation à -50 °C
<i>S. natans</i> I	Lyophilisation	Jets d'air impactants à 21 m s ⁻¹	Jets d'air impactants à 7 m s ⁻¹ et 21 m s ⁻¹ , lyophilisation	Jets d'air impactants à 7 m s ⁻¹	Jets d'air impactants à 7 m s ⁻¹			
<i>S. natans</i> VIII	Lyophilisation	Jets d'air impactants à 21 m s ⁻¹	Lyophilisation	Jets d'air impactants à 21 m s ⁻¹	Jets d'air impactants à 7 m s ⁻¹			
<i>S. fluitans</i> III	Lyophilisation	Jets d'air impactants à 21 m s ⁻¹	Jets d'air impactants à 21 m s ⁻¹	Étuve	Étuve			

Perspectives

Le dimensionnement du sécheur pour les Antilles, dans le cadre du projet SAVE-C, pourra être réalisé à l'aide des résultats obtenus lors de cette thèse. À la suite de sa livraison, des essais préliminaires devront être réalisés sur la biomasse algale afin de déterminer les paramètres optimums en couches épaisses et pour une voie de valorisation maîtrisée des algues brunes.

Le sécheur pourra être utilisé à la suite de la récolte des algues en mer. Récolte qui devra s'effectuer entre 50 et 500 m des côtes afin de limiter l'impact sur la biodiversité liée aux radeaux de sargasses et pour prévenir leur échouement. De plus, un pressage des algues directement à bord du bateau est à envisager afin de réduire les volumes et les masses de biomasse. Le jus d'algues extraits pourra être rejeté en mer après une autorisation préalable ou être valorisé en fonction de sa composition.

Lors de l'application du prétraitement par champs électriques pulsés, la cellule de traitement ne permettait pas de récupérer le jus produit lors de la désintégration des algues. En effet, l'électroporation des membranes cellulaires permettait d'extraire du jus contenant des composés d'intérêts. De ce fait, il serait intéressant de récupérer le jus produit et de la caractériser afin de connaître le pouvoir d'extraction des CEP. De plus, la valorisation de ce jus d'algue produit pourrait être intéressant, d'autant plus dans le schéma de bioraffinage de cette biomasse.

Sargassum muticum a un cycle de vie qui impacte la composition biochimique des algues, provoquant des variations saisonnières. Il serait donc intéressant d'effectuer une validation des temps de séchage au cours de ce cycle de vie, dont la concentration en certains composés pourraient impacter le comportement des algues lors du séchage. L'étude de la consommation énergétique est également une thématique non traitée qui pourrait faire l'objet de manipulations spécifiques.

Le couplage des prétraitements par CEP et par pressage avec des procédés de séchage a été effectué, en revanche il n'a pas été optimisé. L'optimisation de l'association des différents procédés serait à effectuer, et ce, en vue d'améliorer les cinétiques de séchage et l'extraction de composés d'intérêts. Concernant les composés, une caractérisation plus poussée pourrait être réalisée afin de connaître l'impact du séchage sur la laminarine et les composés thermosensibles comme les vitamines et les pigments.

Il serait également intéressant de procéder à la détermination et à l'exécution d'un schéma de bioraffinage complet, ainsi qu'à son optimisation globale sur les sargasses holopélagiques et sur *Sargassum muticum*. Dans le cadre de mon travail de recherche, le schéma de bioraffinage pensé et optimisé à l'échelle laboratoire est présenté sur la figure suivante.

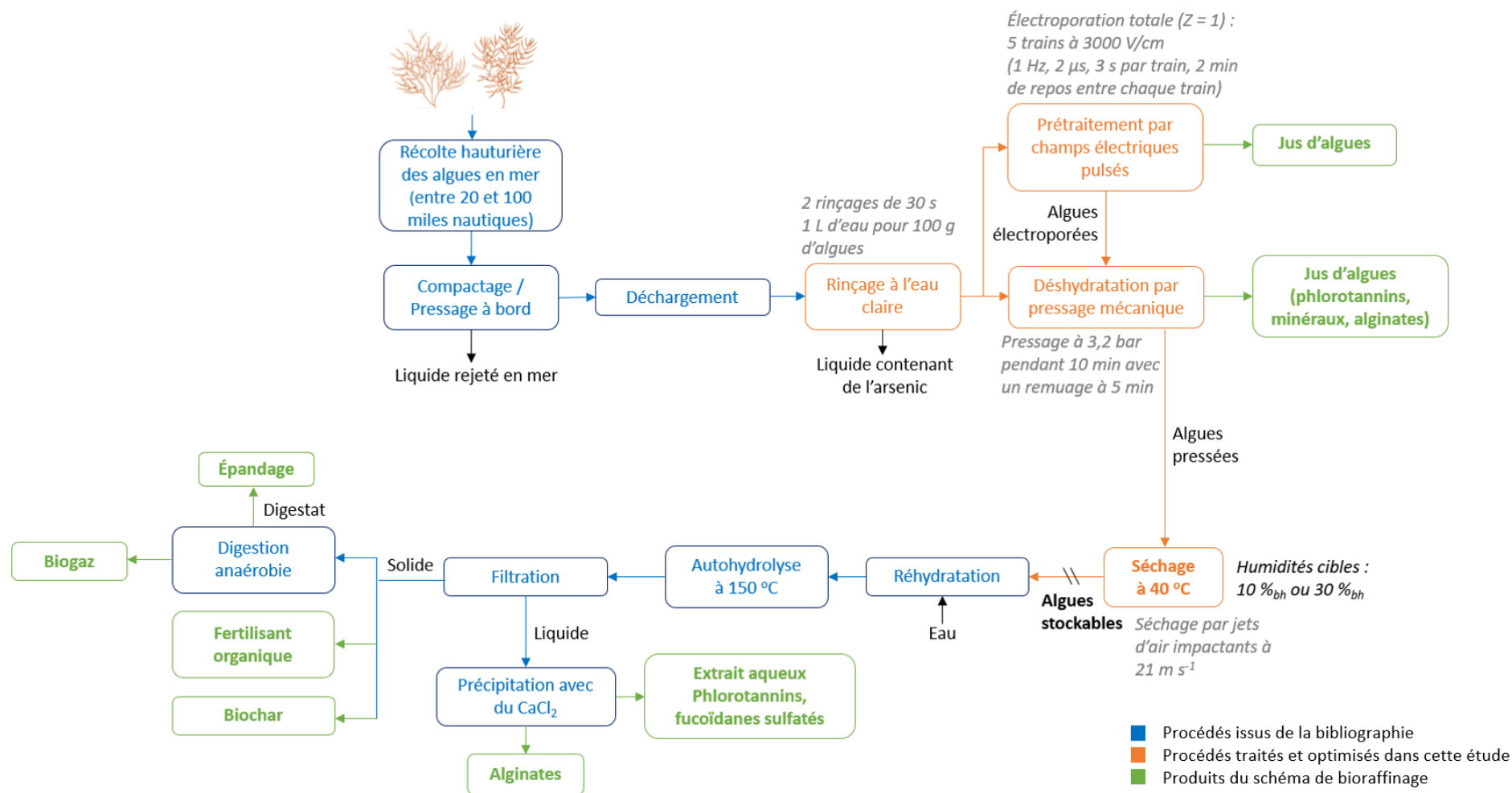


Figure VI : Schéma de bioraffinage des sargasses comprenant les paramètres optimisés à l'échelle laboratoire

Dans ce schéma de bioraffinage, l'extraction des alginates constitue la première voie de valorisation des algues stabilisée par séchage. L'autohydrolyse de ces polysaccharides représente une méthode de dégradation douce suivant le même principe qu'une hydrolyse acide. La fraction d'alginate est récupérée après une filtration et une précipitation par du chlorure de calcium. La phase aqueuse est quant à elle enrichie en phlorotannins et en fucoïdanes sulfatés. Chaque fraction produite peut ainsi être valorisée. Le solide issu de la filtration suivant l'autohydrolyse pourra également être valorisé en méthanisation, en fertilisant ou en adsorbant. Ce schéma de bioraffinage est issu des travaux de Flórez-Fernández *et al.*, 2021. Les premières étapes du schéma de bioraffinage sont en revanche issues du travail réalisé lors de cette thèse. À la suite du rinçage, un prétraitement par pressage est appliqué avant le procédé de séchage afin de diminuer la teneur en eau initiale des algues. Un prétraitement par champs électriques pulsés est également envisageable avant le pressage afin de désintégrer les membranes cellulaires des algues et d'améliorer les extractions de composés d'intérêts dans le jus d'algues. Enfin, le procédé de séchage par jets d'air impactants sera appliqué à 40 °C et 21 m s⁻¹ sur la biomasse. Cette vitesse de l'air a été sélectionnée pour ses faibles temps de séchage et sa bonne préservation de composés d'intérêts. Certains procédés seront cependant à adapter pour une application à l'échelle industrielle. Par exemple, l'eau douce utilisée pour le rinçage ne pourra pas être aussi importante, un laveur à contre-courant fonctionnant en continu pourra être envisagé. De plus, une presse à vis continue pourra être utilisée pour une application avec des tonnages plus importants. Pour finir, il serait intéressant d'appliquer d'autres prétraitements que les CEP et la déshydratation par pressage. De plus, le rétrécissement des algues serait à considérer dans un système de modélisation. Enfin, avec l'ajout de données sur les consommations énergétiques, une analyse techno-économique pourrait être effectuée sur le couplage des procédés, mais également sur l'ensemble du schéma de bioraffinage choisi et au préalable optimisé. Bien entendu, cette analyse technico-économique devra tenir compte des contraintes liées à l'insularité de l'implantation de toute ou partie de la filière de valorisation. Des essais à échelle pré-industrielle pour le couplage des procédés dans un schéma de bioraffinage serait également à envisager à long-terme.

Productions scientifiques

Articles dans des revues internationales ou nationales avec comité de lecture répertoriées dans les bases de données internationales :

J. Le Loeuff, V. Boy, P. Morançais, T. Colinart, N. Bourgougnon, J.-L. Lanoisellé, Mathematical modeling of air impingement drying of brown algae *Sargassum muticum* (Fucales), *Chemical Engineering & Technology* 44 (11), 2073-2081, 2021. (IF : 2.215)

J. Le Loeuff, V. Boy, P. Morançais, K. Hardouin, N. Bourgougnon, J.-L. Lanoisellé, Thermal drying of holopelagic *Sargassum*: modelling and impact on phycochemical components, *Journal of Applied Phycology*, en soumission. (IF : 3.304)

Articles dans des revues avec comité de lecture non répertoriées dans des bases de données internationales :

J. Le Loeuff, V. Boy, P. Morançais, A. Magueresse, N. Bourgougnon, J.-L. Lanoisellé, Brown alga *Sargassum muticum* drying: effect of drying processes on drying kinetics, functional properties and surface color, *International Drying Symposium*, 26-29 juin 2022, Worcester, États-Unis, 8 pages.

Communications avec actes dans un congrès international ou national :

J. Le Loeuff, V. Boy, P. Morançais, N. Bourgougnon, J.-L. Lanoisellé, Air Impingement Drying of Macroalgae *Sargassum muticum*: effects of the Temperature and the Air-Drying Velocity on the Drying Kinetics, CHISA, à distance, 15-18 mars 2021.

J. Le Loeuff, V. Boy, P. Morançais, A. Magueresse, N. Bourgougnon, J.-L. Lanoisellé, Brown alga *Sargassum muticum* drying: effect of drying processes on drying kinetics, functional properties and surface color, *International Drying Symposium*, Worcester, États-Unis, 26-29 juin 2022.

J. Le Loeuff, V. Boy, P. Morançais, N. Bourgougnon, J.-L. Lanoisellé, Séchage en couches épaisses de *Sargassum muticum* par jets d'air impactants : cinétiques de séchage et suivi de la température, Congrès de la SFGP, Toulouse, 7-10 novembre 2022.

Communications orales sans actes dans un congrès national :

J. Le Loeuff, V. Boy, J.-L. Lanoisellé, P. Morançais, N. Bourgougnon, Stabilisation de la matière algale *Sargassum* par séchage aux jets d'air impactants, Société Phycologique de France, 15 décembre 2020.

J. Le Loeuff, V. Boy, J.-L. Lanoisellé, P. Morançais, N. Bourgougnon, *Sargassum* spp : stabilisation par différents procédés de séchage, Société Phycologique de France, 9 décembre 2021.

Communications par affiche dans un congrès national :

J. Le Loeuff, T. Mourda, Z. Hazime, K. Allaf, C. Besombes, N. Bourgougnon, V. Boy, J.-L. Lanoisellé, P. Morançais, Séchage convectif par jets d'air impactants et intermittents. Application aux produits de la mer, CNR'IUT 2021, à distance, 4-5 juin 2021.

Z. Hazime, T. Mourda, J. Le Loeuff, C. Besombes, J.-L. Lanoisellé, V. Boy, Romain Chevrot, K. Allaf, La Détente Instantanée Contrôlée (DIC) : Technologie d'intensification d'opérations unitaires, CNR'IUT 2021, à distance, 4-5 juin 2021.

J. Le Loeuff, V. Boy, P. Morançais, N. Bourgougnon, J.-L. Lanoisellé, Désintégration par champs électriques pulsés de la matière algale *Sargassum muticum*, Congrès de la SFGP, Toulouse, 7-10 novembre 2022.

Chapitres d'ouvrage scientifique :

V. Boy, J. Le Loeuff, J.-L. Lanoisellé, T. Lendormi, P. Morançais, N. Bourgougnon, La Méthanisation et les Océans dans « Mer et Littoral : un bien commun ? », Éditions Archipel – Université Bretagne Sud, Lorient, 2021, p.109-119.

Autres publications :

Communication pour Pontivy Communauté en 2020 : Vidéo de 3 minutes sur mon travail en tant que doctorante au sein de l'IUT de Lorient-Pontivy afin de promouvoir le territoire.

Poster et communication orale : J. Le Loeuff, M. Spahic, Autonomous solution for the collection of drifting wastes, Programme européen EMPORI4KT, à distance, 25 janvier 2021.

Jean-Louis Lanoisellé, Jeanne Le Loeuff, Nathalie Bourgougnon, Virginie Boy, Le séchage appliqué aux macroalgues : cas des algues brunes « Sargasses », atelier de formation universitaire, École Nationale des Sciences Appliquées & Laboratoire de Génie des Systèmes, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal, Maroc, 11 octobre 2022.

Références

Abdulmumeen, H., Risikat, A., Sururah, A., 2012, Food : Its preservatives, additives and applications, *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 1, 36-47, <https://doi.org/10.13140/2.1.1623.5208>

Adedeji, A. A., Gachovska, T. K., Ngadi, M. O., Raghavan, G. S. V., 2008, Effect of Pretreatments on Drying Characteristics of Okra, *Drying Technology*, 26 (10), 1251-1256, <https://doi.org/10.1080/07373930802307209>

Adekunte, A. O., Tiwari, B. K., Cullen, P. J., Scannell, A. G. M., O'Donnell, C. P., 2010, Effect of sonication on colour, ascorbic acid and yeast inactivation in tomato juice, *Food Chemistry*, 122 (3), 500-507, DOI:10.1016/j.foodchem.2010.01.026

ADEME, 2018, *Sargasses et Agriculture. Utilisation déconseillée en épandage direct*

ADEME, DABEE, Département Industrie et Agriculture, 2006, *Le séchage thermique*

Ade-Omowaye, B. I. O., Rastogi, N., Angersbach, A., Knorr, D., 2002, Osmotic dehydration of bell peppers : Influence of high intensity electric field pulses and elevated temperature treatment, *Journal of Food Engineering*, 54, 35-43, [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00183-2)

Aghbashlo, M., Kianmehr, M. H., Samimi-Akhijahani, H., 2008, Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity, energy of activation and energy consumption during the thin-layer drying of berberis fruit (*Berberidaceae*), *Energy Conversion and Management*, 49 (10), 2865-2871, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.009>

Agnihotri, V., Jantwal, A., Joshi, R., 2017, Determination of effective moisture diffusivity, energy consumption and active ingredient concentration variation in *Inula racemosa* rhizomes during drying, *Industrial Crops and Products*, 106, 40-47, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.068>

Ah-Hen, K., Zambra, C. E., Aguëro, J. E., Vega-Gálvez, A., Lemus-Mondaca, R., 2013, Moisture diffusivity coefficient and convective drying modelling of murta (*Ugni molinae* Turcz) : influence of temperature and vacuum on drying kinetics, *Food and Bioprocess Technology*, 6 (4), 919-930, <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0758-5>

Ahmad, A., Ali, M., Barat, G., Hadi, K. M., Saeid, M., 2012, Effect of Air Velocity and Temperature on Energy and Effective Moisture Diffusivity for Russian Olive (*Elaeagnus gastifolia* L.) in Thin-Layer Drying, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 31 (161), 75-79

Akoy, E.-A. O. M., 2014, Experimental characterization and modeling of thin-layer drying of mango slices, *International Food Research Journal*, 21, 1911-1917

Akpınar, E. K., 2006, Determination of suitable thin layer drying curve model for some vegetables and fruits, *Journal of Food Engineering*, 73 (1), 75-84, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.01.007>

- Alamilla-Beltrán, L., Welti-Chanes, J., Chanona-Pérez, J. J., Perea-flores, M. de J., Gutierrez-López, G. F., 2011, Emerging Technologies for Food Processing, In *Food Processing Handbook* (Vol. 2, p. 205-224), John Wiley & Sons, Ltd, <https://doi.org/10.1002/9783527634361.ch7>
- Allaf, K., Mounir, S., Allaf, T., 2012, Swell-drying : Séchage et texturation par DIC des végétaux, *Techniques de l'Ingénieur, F3005 V1*, 20
- Álvarez-Viñas, Flórez Fernández, N., Torres, M. D., Domínguez, 2019, Successful approaches for a red seaweed biorefinery, *Marine Drugs*, 17, 620, <https://doi.org/10.3390/md17110620>
- Amador-Castro, F., García-Cayuela, T., Alper, H. S., Rodriguez-Martinez, V., Carrillo-Nieves, D., 2021, Valorization of pelagic sargassum biomass into sustainable applications : Current trends and challenges, *Journal of Environmental Management*, 283, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112013>
- Amami, E., Khezami, L., Vorobiev, E., Kechaou, N., 2008, Effect of pulsed electric field and osmotic dehydration pretreatment on the convective drying of carrot tissue, *Drying Technology*, 26 (2), 231-238, <https://doi.org/10.1080/07373930701537294>
- ANSES, 2017, *Expositions aux émanations d'algues sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane*
- Aparicio, E., Rodríguez-Jasso, R. M., Pinales-Márquez, C. D., Loredó-Treviño, A., Robledo-Olivo, A., Aguilar, C. N., Kostas, E. T., Ruiz, H. A., 2021, High-pressure technology for *Sargassum* spp biomass pretreatment and fractionation in the third generation of bioethanol production, *Bioresource Technology*, 329, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124935>
- Arevalo, P., Ngadi, M. O., Bazhal, M. I., Raghavan, G. S. V., 2004, Impact of Pulsed Electric Fields on the Dehydration and Physical Properties of Apple and Potato Slices, *Drying Technology*, 22 (5), 1233-1246, <https://doi.org/10.1081/DRT-120038589>
- Arlabosse, P., 2008, Séchage industriel—Aspects pratiques, *Techniques de l'Ingénieur, J 2 455*, 1-24.
- Arshad, R. N., Abdul-Malek, Z., Roobab, U., Munir, M. A., Naderipour, A., Qureshi, M. I., El-Din Bekhit, A., Liu, Z.-W., Aadil, R. M., 2021, Pulsed electric field : A potential alternative towards a sustainable food processing, *Trends in Food Science & Technology*, 111, 43-54, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.041>
- Arufe, S., Moreira, R., 2020, Drying of edible seaweeds, In *Sustainable Seaweeds Technologies*, Elsevier, p. 131-155, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817943-7.00004-4>
- Arufe, S., Torres, M. D., Chenlo, F., Moreira, R., 2017, Air drying modelling of *Mastocarpus stellatus* seaweed a source of hybrid carrageenan, *Heat and Mass Transfer*, 54 (1), 177-184, <https://doi.org/10.1007/s00231-017-2117-1>
- Assis, F. R., Morais, R. M. S. C., Morais, A. M., 2016, Mass Transfer in Osmotic Dehydration of Food Products : Comparison Between Mathematical Models, *Food Engineering Reviews*, 8 (2), 116-133, <https://doi.org/10.1007/s12393-015-9123-1>

- Aware, R., Bala, B. K., Fadhel, M. L., Hii, C. L., Hossain, M. A., Law, C. L., Ong, S. P., Thorat, B. N., Visavale, G. L., 2012, *Solar drying fundamentals applications and innovations*
- Badmus, U. O., Taggart, M. A., Boyd, K. G., 2019, The effect of different drying methods on certain nutritionally important chemical constituents in edible brown seaweeds, *Journal of Applied Phycology*, 31 (6), 3883-3897, <https://doi.org/10.1007/s10811-019-01846-1>
- Balboa, E. M., Moure, A., Domínguez, H., 2015, Valorization of *Sargassum muticum* Biomass According to the Biorefinery Concept, *Marine Drugs*, 13 (6), 3745-3760, <https://doi.org/10.3390/md13063745>
- Baldauf, S., 2008, An overview of the phylogeny and diversity of eucaryotes, *Journal of Systematics and Evolution* 46 (3), 263-273, <https://doi.org/10.3724/SP.J.1002.2008.08060>
- Balina, K., Romagnoli, F., Blumberga, D., 2017, Seaweed biorefinery concept for sustainable use of marine resources, *Energy Procedia*, 128, 504-511, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.067>
- Barbosa-Cánovas, G. V., Góngora-Nieto, M. M., Pothakamury, U. R., Swanson, B. G., 1999, *Preservation of Foods with Pulsed Electric Fields*, Elsevier
- Barbosa-Cánovas, G. V., Sepulveda, D. R., 2004, Present Status and the Future of PEF Technology, In *Novel Food Processing Technologies*
- Barsotti, L., Cheftel, J. C., 1999, Food processing by pulsed electric fields, *Food Reviews International*, 15 (2), 181-213, <https://doi.org/10.1080/87559129909541186>
- Bazinet, L., Castaigne, F., 2011, *Concepts de génie alimentaire—Procédés associés et applications à la conservation des aliments*, Université de Laval
- Belsher, T., 1984, *Sargassum muticum (Yendo) Fensholt sur le littoral français* (Ifremer, p. 106) [Synthèse des études de 1983 - 1989], Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral
- Bimbenet, J.-J., Duquenoy, A., Trystram, G., 2007, *Génie des procédés alimentaires* (Dunod)
- Bonazzi, C., Bimbenet, J.-J., 2003, Séchage des produits alimentaires—Principes, *Techniques de l'Ingénieur, F3000*
- Bonazzi, C., Bimbenet, J.-J., 2008, Séchage des produits alimentaires—Appareils et applications, *Techniques de l'Ingénieur, F3002*
- Bouguerra, N., 2009, *Intensification des échanges thermiques convectifs par micro-structuration de l'interface*, <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.1.4703.4964>
- Boy, V., Liu, X., Chamaa, M.-A., Lemée, Y., Sabourin, C., Lendormi, T., Lanoisellé, J.-L., 2019, Air impingement drying of digestate : Experimental and modelling study, *Chemical Engineering Research and Design*, 146, 436-448, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.03.033>

- Briens, C., Piskorz, J., Berruti, F., 2008, Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production—A Review, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6 (1), <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1674>
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Teller, E., 1940, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (7), 1723-1732, <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Cabioc'h, J., Floc'h, J.-Y., Le Toquin, A., Boudouresque, C.-F., Meinesz, A., Verlaque, M., 2006, *Guide des algues des mers d'Europe* (Delachaux et Niestlé)
- Castejón, N., Thorarinsdottir, K. A., Einarsdóttir, R., Kristbergsson, K., Marteinsdóttir, G., 2021, Exploring the Potential of Icelandic Seaweeds Extracts Produced by Aqueous Pulsed Electric Fields-Assisted Extraction for Cosmetic Applications, *Marine Drugs*, 19 (12), <https://doi.org/10.3390/md19120662>
- Caxiano, I. N., Mello, P. A., Alijó, P. H. R., Teixeira, L. V., Cano, R. F., Maia, J. G. S. S., Bastos, J. B. V., Pavão, M. S. G., 2021, Continuous design and economic analysis of a *Sargassum muticum* biorefinery process, *Bioresource Technology*, 343, 126152. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126152>
- Chan, J. C.-C., Cheung, P. C.-K., Ang, P. O., 1997, Comparative Studies on the Effect of Three Drying Methods on the Nutritional Composition of Seaweed *Sargassum hemiphyllum* (Turn.) C. Ag., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 (8), 3056-3059, <https://doi.org/10.1021/jf9701749>
- Chandra, P. K., Singh, R. P., 1994, *Applied Numerical Methods for Food and Agricultural Engineers*, CRC Press, <https://doi.org/10.1201/9781315137650>
- Charreau, A., Cavaillé, R., 1991, Séchage—Appareillage et choix d'un procédé, *Techniques de l'Ingénieur, Volume 1* (J 2 482), 1-19
- Chen, G., Li, C., Wang, S., Mei, X., Zhang, H., Kan, J., 2019, Characterization of physicochemical properties and antioxidant activity of polysaccharides from shoot residues of bamboo (*Chimonobambusa quadrangularis*): Effect of drying procedures, *Food Chemistry*, 292, 281-293, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.060>
- Chenlo, F., Arufe, S., Díaz, D., Torres, M. D., Sineiro, J., Moreira, R., 2018, Air-drying and rehydration characteristics of the brown seaweeds, *Ascophyllum nodosum* and *Undaria pinnatifida*, *Journal of Applied Phycology*, 30 (2), 1259-1270, <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1300-6>
- Chevallier, F., Le Granché, P., Le Granché, S., Dupré, C., 2010, *Sargassum japonaise, Sargassum muticum*, Données d'Observations pour la Reconnaissance et l'Identification de la faune et la flore Subaquatiques, <https://doris.ffesm.fr/ref/specie/2013>
- Cornaro, C., Fleischer, A. S., Goldstein, R. J., 1999, Flow visualization of a round jet impinging on cylindrical surfaces, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 20 (2), 66-78, [https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(99\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(99)00032-1)

- Cox, S., Gupta, S., Abu-Ghannam, N., 2012, Effect of different rehydration temperatures on the moisture, content of phenolic compounds, antioxidant capacity and textural properties of edible Irish brown seaweed, *LWT*, 47 (2), 300-307, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.01.023>
- Crank, J., 1975, *The mathematics of diffusion* (2. ed., reprint), Clarendon Press.
- Critchley, A., Farnham, W., Morrell, S., 1983, A chronology of new European sites of attachment for the invasive brown alga, *Sargassum muticum*, 1973–1981, *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 63 (4), 799-811, doi:10.1017/S0025315400071228
- Davis, D., Simister, R., Campbell, S., Marston, M., Bose, S., McQueen-Mason, S. J., Gomez, L. D., Gallimore, W. A., Tonon, T., 2021, Biomass composition of the golden tide pelagic seaweeds *Sargassum fluitans* and *S. natans* (morphotypes I and VIII) to inform valorisation pathways, *Science of The Total Environment*, 762, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143134>
- Davison, D. M., 2009, *Sargassum muticum in Scotland 2008 : A review of information, issues and implications*, Scottish Government
- Defeo, O., McLachlan, A., Schoeman, D. S., Schlacher, T. A., Dugan, J., Jones, A., Lastra, M., Scapini, F., 2009, Threats to sandy beach ecosystems : A review, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81 (1), 1-12, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.09.022>
- del Río, P. G., Domínguez, E., Domínguez, V. D., Romani, A., Domingues, L., Garrote, G., 2019, Third generation bioethanol from invasive macroalgae *Sargassum muticum* using autohydrolysis pretreatment as first step of a biorefinery, *Renewable Energy*, 141, 728-735.
- Demirbas, A., 2010, Biorefinery Technologies for Biomass Upgrading, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32 (16), 1547-1558, <https://doi.org/10.1080/15567030902780394>
- Deniel, M., Puspita, M., Douzenel, P., Stiger-Pouvreau, V., Bedoux, G., Bourgoignon, N., Vandanjon, L., 2017, Seasonal Variation of *Sargassum muticum* Biochemical Composition Determined by Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy, *Journal of Analytical, Bioanalytical and Separation Techniques*, 2 (1), 75-84
- Deng, L.-Z., Yang, X.-H., Mujumdar, A. S., Zhao, J.-H., Wang, D., Zhang, Q., Wang, J., Gao, Z.-J., Xiao, H.-W., 2018, Red pepper (*Capsicum annuum* L.) drying : Effects of different drying methods on drying kinetics, physicochemical properties, antioxidant capacity, and microstructure, *Drying Technology*, 36 (8), 893-907, <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1361439>
- Dickson, H. N., 1894, Recent contribution to oceanography, *The Geographical Journal Volume 3, No. 4*, 302-310.
- Dissa, A. O., Desmorieux, H., Savadogo, P. W., Segda, B. G., Koulidiati, J., 2010, Shrinkage, porosity and density behaviour during convective drying of spirulina, *Journal of Food Engineering*, 97 (3), 410-418, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.036>

- Djaeni, M., Agustina Sari, D., 2015, Low Temperature Seaweed Drying Using Dehumidified Air, *Procedia Environmental Sciences*, 23, 2-10, <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.01.002>
- Dudez, P., Thémelin, A., Reynes, M., 1996, *Le séchage solaire à petite échelle des fruits et légumes : Expériences et procédés* (Les Editions du Gret)
- Eshtiaghi, M. N., Stute, R., Knorr, D., 1994, High-pressure and freezing pretreatment effects on drying, rehydration, texture and color of green beans, carrots and potatoes, *Journal of Food Science*, 59 (6), 1168-1170, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb14668.x>
- Filote, C., Santos, S. C. R., Popa, V. I., Botelho, C. M. S., Volf, I., 2021, Biorefinery of marine macroalgae into high-tech bioproducts: A review, *Environmental Chemistry Letters*, 19 (2), 969-1000, <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01124-4>
- Fleurence, J., 1999, Seaweed proteins : Biochemical, nutritional aspects and potential uses, *Trends in Food Science & Technology*, 10 (1), 25-28, [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00015-1)
- Florenne, T., Guerber, F., Colas-Belcour, F., 2016, *Le phénomène d'échouage des sargasses dans les Antilles et en Guyane*, Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer ; Ministère de l'Agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt , Ministère des Outres-mer.
- Flórez Fernández, N., Domínguez, H., Torres, M. D., 2019, Advances in the biorefinery of *Sargassum muticum*: Valorisation of the alginate fractions, *Industrial Crops and Products*, 138, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111483>
- Flórez-Fernández, N., Illera, M., Sánchez, M., Lodeiro, P., Dolores Torres, M., Elvira López-Mosquera, M., Soto, M., Sastre de Vicente, M., Domínguez, H., 2020, Integral valorization of *Sargassum muticum* *Chemical Engineering Journal*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125635>
- Flórez-Fernández, N., Illera, M., Sánchez, M., Lodeiro, P., Torres, M. D., López-Mosquera, M. E., Soto, M., de Vicente, M. S., Domínguez, H., 2021, Integrated valorization of *Sargassum muticum* in biorefineries, *Chemical Engineering Journal*, 404, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125635>
- Franks, J. S., Johnson, D. R., Ko, D. S., 2016, Pelagic *Sargassum* in the Tropical North Atlantic, *Gulf and Caribbean Research*, 27 (1), <https://doi.org/10.18785/gcr.2701.08>
- Freestone, D., Roe, H., Laffoley, D., Morrison, K., Rice, J., Inniss, L., Trott, T. M., 2017, Sargasso Sea, In United Nations (Éd.), *The First Global Integrated Marine Assessment : World Ocean Assessment I* (p. 893-898), Cambridge University Press, <https://doi.org/10.1017/9781108186148.060>
- Fudholi, A., Ruslan, M. H., Haw, L. C., Mat, S., Othman, M., Zaharim, A., Sopian, K., 2012, *Mathematical modeling of brown seaweed drying curves*, 207-211
- Fudholi, A., Ruslan, M. H., Othman, M. Y., Alghoul, M. A., Zaharim, A., Sopian, K., 2012, Mathematical Modeling for the Drying Curves of Seaweed *Gracilaria cangii* using a Hot Air Drying, *Environment and Sustainable Development*, 36-41

- Gachovska, T. K., Adedeji, A. A., Ngadi, M., Raghavan, G. V., 2008, Drying Characteristics of Pulsed Electric Field-Treated Carrot, *Drying Technology*, 26 (10), 1244-1250, <https://doi.org/10.1080/07373930802307175>
- Gajaria, T., Suthar, P., Baghel, R. S., Balar, N. B., Sharnagat, P., Mantri, V. A., Reddy, C. R., 2017, Integration of protein extraction with a stream of byproducts from marine macroalgae : A model forms the basis for marine bioeconomy, *Bioresource Technology*, 243, 867-873, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.149>
- Gallagher, J. A., Turner, L. B., Adams, J. M. M., Barrento, S., Dyer, P. W., Theodorou, M. K., 2018, Species variation in the effects of dewatering treatment on macroalgae, *Journal of Applied Phycology*, 30 (4), 2305-2316, <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1420-7>
- Gardon, R., Akfirat, J. C., 1965, The role of turbulence in determining the heat-transfer characteristics of impinging jets, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 8 (10), 1261-1272, [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(65\)90054-2](https://doi.org/10.1016/0017-9310(65)90054-2)
- Garon-Lardiere, S., 2004, *Etude structurale des polysaccharides parietaux de l'algue rouge Asparagopsis armata (Bonnemaisoniales)*, Université de Bretagne Occidentale, thèse
- Golberg, A., Sack, M., Teissie, J., Pataro, G., Pliquett, U., Saulis, G., Stefan, T., Miklavcic, D., Vorobiev, E., Frey, W., 2016, Energy-efficient biomass processing with pulsed electric fields for bioeconomy and sustainable development, *Biotechnology for Biofuels*, 9 (1), <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0508-z>
- Goñi, S. M., Salvadori, V. O., 2017, Color measurement : Comparison of colorimeter vs. computer vision system, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11 (2), 538-547, <https://doi.org/10.1007/s11694-016-9421-1>
- González-López, N., Moure, A., Domínguez, H., 2012, Hydrothermal fractionation of *Sargassum muticum* biomass, *Journal of Applied Phycology*, 24 (6), 1569-1578, <https://doi.org/10.1007/s10811-012-9817-1>
- Gorham, J., Lewey, S. A., 1984, Seasonal changes in the chemical composition of *Sargassum muticum*, *Marine Biology*, 80 (1), 103-107, <https://doi.org/10.1007/BF00393133>
- Gower, J., Young, E., King, S., 2013, Satellite images suggest a new *Sargassum* source region in 2011, *Remote Sensing Letters*, 4 (8), 764-773, doi.org/10.1080/2150704X.2013.796433
- Grenson, P., 2016, *Caractérisation expérimentale et simulations numériques d'un jet chaud impactant* Université de Toulouse, Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace
- Guiry, M. D., Guiry, G. M., 2022, *Sargassum muticum (Yendo) Fensholt 1955, World-wide electronic publication*, National University of Ireland, Algaebase
- Gulati, T., Datta, A., 2015, Mechanistic understanding of case-hardening and texture development during drying of food materials, *Journal of Food Engineering*, 166, 119-138, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.05.031>

- Gupta, P. M., Das, A. S., Barai, R. C., Pusadkar, S. C., Pawar, V. G., 2017, Design and construction of solar dryer for drying agricultural products, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 04 (3)
- Gupta, S., Cox, S., Abu-Ghannam, N., 2011, Effect of different drying temperatures on the moisture and phytochemical constituents of edible Irish brown seaweed, *LWT - Food Science and Technology*, 44 (5), 1266-1272, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.12.022>
- Hammond, L., Bai, L., Sheehan, M., Walker, C., 2018, Experimental analysis and diffusion modelling of solar drying of macroalgae—*Oedogonium* sp. *Chemical Engineering Transactions*, 65
- Hanisak, M. D., Samuel, M. A., 1987, Growth rates in culture of several species of *Sargassum* from Florida, USA, *Twelfth International Seaweed Symposium*, 399-404, https://doi.org/10.1007/978-94-009-4057-4_59
- Hardisty, H., Can, M., 1983, An Experimental Investigation into the Effect of Changes in the Geometry of a Slot Nozzle on the Heat Transfer Characteristics of an Impinging Air Jet, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 197 (1), 7-15, https://doi.org/10.1243/PIME_PROC_1983_197_071_02
- Hardouin, K., Burlot, A.-S., Umami, A., Tanniou, A., Stiger-Pouvreau, V., Widowati, I., Bedoux, G., Bourgougnon, N., 2013, Biochemical and antiviral activities of enzymatic hydrolysates from different invasive French seaweeds, *Journal of Applied Phycology*, 26 (2), 1029-1042, <https://doi.org/10.1007/s10811-013-0201-6>
- Hedoux, A., 2013, Lyophilisation de produits pharmaceutiques et biopharmaceutiques, *Techniques de l'Ingénieur, PHA2026 V1*
- Henderson, S. M., 1974, Progress in developing the thin layer drying equation, *Trans. ASAE*, 17 (6), 1167-1172, <https://doi.org/doi:10.13031/2013.37052>
- Henderson, S. M., Pabis, S., 1962, Grain drying theory : IV. The effect of air flow rate on the drying index, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 7 (2), 85-89
- Holman, J. P., 1994, *Experimental Methods for Engineers* (6^e éd.), McGraw-Hill
- Hu, C., Murch, B., Barnes, B. B., Wang, M., Maréchal, J.-P., Franks, J., Johnson, D., Lapointe, B., Goodwin, D. S., Schell, J. M., Siuda, A. N. S., 2016, *Sargassum* watch warns of incoming seaweed, *Eos*, 97.
- Jambunathan, K., Lai, E., Moss, M. A., Button, B. L., 1992, A review of heat transfer data for single circular jet impingement, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 13 (2), 106-115, [https://doi.org/10.1016/0142-727X\(92\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0142-727X(92)90017-4)
- Jayaraman, K. S., Das Gupta, D. K., 2014, Drying of fruits and vegetables, In A. S. Mujumdar (Éd.), *Handbook of industrial drying* (CRC Press, Vol. 4, p. 606-634)

- Jiménez-Escrig, A., Jiménez-Jiménez, I., Pulido, R., Saura-Calixto, F., 2001, Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81 (5), 530-534, <https://doi.org/10.1002/jsfa.842>
- Jupin, A., 1989, *Sargassum muticum (Yendo) Fensholt*, *Propositions de solutions de lutte mécanique*
- Kadam, P., Jadhav, B., Salve, R., Machewad, G., 2012, Review on the high-pressure technology (HPT) for food preservation, *Journal of Food Processing & Technology*, 3 (1), 1-5, <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000135>
- Kadam, S. U., Tiwari, B. K., O'Donnell, C. P., 2013, Application of novel extraction technologies for bioactives from marine algae, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (20), 4667-4675, <https://doi.org/10.1021/jf400819p>
- Kadam, S. U., Tiwari, B. K., O'Donnell, C. P., 2015, Effect of ultrasound pre-treatment on the drying kinetics of brown seaweed *Ascophyllum nodosum*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 302-307, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.10.001>
- Kamm, B., Kamm, M., 2007, International biorefinery systems, *Pure and Applied Chemistry*, 79 (11), 1983-1997, <https://doi.org/10.1351/pac200779111983>
- Kamm, B., Kamm, M., Gruber, P., Kromus, S., 2006, Biorefinery Systems – An Overview, In *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (Vol. 1, p. 3-40), <https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch1>
- Karathanos, V. T., 1999, Determination of water content of dried fruits by drying kinetics, *Journal of Food Engineering*, 39 (4), 337-344, [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00132-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00132-0)
- Kassem, A. S., 1998, Comparative studies on thin layer drying models for wheat, *13th International Congress on Agricultural Engineering*, 6
- Keey, R. B., 1972, *Drying principles and practice*, Pergamon Press
- Koyuncu, T., Pinar, Y., Lule, F., 2007, Convective drying characteristics of azarole red (*Crataegus monogyna* Jacq.) and yellow (*Crataegus aronia* Bosc.) fruits, *Journal of Food Engineering*, 78 (4), 1471-1475, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.036>
- Kurnia, J. C., Sasmito, A. P., Wei, T., Mujumdar, A. S., 2011, Conjugate Model for Drying of Thin Slabs Using Impinging Jets, In *Drying of Foods, Vegetables and Fruits*, Vol. 3, 127-146
- Laffoley, D., Roe, H., Angel, M. V., Ardron, J., Bates, N., Boyd, L. L., Brooke, S., Buck, K., Carlson, C., Causey, B., Conte, M. H., Christiansen, S., Cleary, J., Donnelly, J., Earle, S. A., Edwards, R., Gjerde, K., Giovannoni, S. J., Gulick, S., Vats, V., 2011, *The protection and management of the Sargasso Sea : The golden floating rainforest of the Atlantic Ocean: Summary Science and Supporting Evidence Case*, ISBN : 978-0-9847520-0-3
- Lange, L., Bak, U. G., Hansen, S. C. B., Gregersen, O., Harmsen, P., Karlsson, E. N., Meyer, A., Mikkelsen, M. D., Van Den Broek, L., Hreggviðsson, G. Ó., 2020, Chapter 1—Opportunities for seaweed biorefinery,

- In *Sustainable Seaweed Technologies* (p. 3-31), Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817943-7.00001-9>
- Lapointe, B. E., 1986, Phosphorus-limited photosynthesis and growth of *Sargassum natans* and *Sargassum fluitans* (Phaeophyceae) in the western North Atlantic, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 33 (3), 391-399, [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(86\)90099-3](https://doi.org/10.1016/0198-0149(86)90099-3)
- Laurent, P., Roiz, J., Wertz, J.-L., Richel, A., Paquot, M., 2011, Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 15 (4), 597-610
- Le Lann, K., 2009, *Etude de la biodiversité des Sargassaceae (Fucales, Phaeophyceae) en milieu tempéré et tropical : Écologie, chimiotaxonomie et source de composés bioactifs*, Université de Bretagne Occidentale
- Le Lann, K., Jégou, C., Stiger-Pouvreau, V., 2008, Effect of different conditioning treatments on total phenolic content and antioxidant activities in two Sargassacean species : Comparison of the frondose *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt and the cylindrical *Bifurcaria bifurcata* R. Ross, *Phycological Research*, 56 (4), 238-245, <https://doi.org/10.1111/j.1440-1835.2008.00505.x>
- Le Lann, K., Ferret, C., VanMee, E., Spagnol, C., Lhuillery, M., Payri, C., Stiger-Pouvreau, V., 2012, Total phenolic, size-fractionated phenolics and fucoxanthin content of tropical *Sargassaceae* (Fucales, Phaeophyceae) from the South Pacific Ocean: Spatial and specific variability, *Phycological Research*, 60 (1), 37-50, <https://doi.org/10.1111/j.1440-1835.2011.00634.x>
- Le Loeuff, J., Boy, V., Morançais, P., Colinart, T., Bourgougnon, N., Lanoisellé, J.-L., 2021, Mathematical Modeling of Air Impingement Drying of the Brown Algae *Sargassum muticum* (Fucales), *Chemical Engineering & Technology*, 44 (11), 2073-2081, <https://doi.org/10.1002/ceat.202100244>
- Leandro, A., Pereira, L., Gonçalves, A. M., 2019, Diverse Applications of Marine Macroalgae, *Marine Drugs*, 18 (1), 1-15, <https://doi.org/10.3390/md18010017>
- Lebovka, N. I., Shynkaryk, N. V., Vorobiev, E., 2005, Pulsed electric field enhanced drying of potato tissue, *Journal of Food Engineering*, 78 (2), 606-613, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.10.032>
- Lee, D.-J., Jangam, S., Mujumdar, A. S., 2013, Some Recent Advances in Drying Technologies to Produce Particulate Solids, *KONA Powder and Particle Journal*, 30, 69-83, <https://doi.org/10.14356/kona.2013010>
- Lee, J.-S., Tham, H. J., Wong, C. S., 2014, Osmotic dehydration of *Kappaphycus alvarezii*, *Journal of Applied Phycology*, 26 (2), 1063-1070, <https://doi.org/10.1007/s10811-013-0182-5>
- Lemus, R. A., Pérez, M., Andrés, A., Roco, T., Tello, C. M., Vega, A., 2008, Kinetic study of dehydration and desorption isotherms of red alga *Gracilaria*, *LWT - Food Science and Technology*, 41 (9), 1592-1599, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.011>
- Lemus-Mondaca, R., Zura-Bravo, L., Ah-Hen, K., Di Scala, K., 2021, Effect of drying methods on drying kinetics, energy features, thermophysical and microstructural properties of *Stevia rebaudiana* leaves,

Journal of the Science of Food and Agriculture, 101 (15), 6484-6495, <https://doi.org/10.1002/jsfa.11320>

Levkov, K., Linzon, Y., Mercadal, B., Ivorra, A., González, C. A., Golberg, A., 2020, High-voltage pulsed electric field laboratory device with asymmetric voltage multiplier for marine macroalgae electroporation, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 60, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102288>

Ling, A. L. M., Yasir, S., Matanjun, P., Abu Bakar, M. F., 2015, Effect of different drying techniques on the phytochemical content and antioxidant activity of *Kappaphycus alvarezii*, *Journal of Applied Phycology*, 27 (4), 1717-1723, <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0467-3>

Liu, F., Liu, X., Wang, Y., Jin, Z., Moejes, F. W., Sun, S., 2018, Insights on the *Sargassum horneri* golden tides in the Yellow Sea inferred from morphological and molecular data, *Limnology and Oceanography*, 63 (4), 1762-1773, <https://doi.org/10.1002/lno.10806>

Liu, X., 2019, *Hygiénisation par technologie électrique des déchets alimentaires en vue de leur méthanisation*, Université Bretagne Sud

Loeffler, M. J., 2006, Generation and Application of High Intensity Pulsed Electric Fields, In *Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry* (Raso J., Heinz V., p. 27-72), Springer

Louis, J.-P., 2016, Sous les algues, la plage, *Journal Les Echos*, article

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*, Université de Compiègne

Lujan-Acosta, J., G. Moreira, R., Seyed-Yagoobi, J., 1997, Air-Impingement Drying of Tortilla Chips, *Drying Technology*, 15:3-4, 881-897

Machado, C. B., Maddix, G.-M., Francis, P., Thomas, S.-L., Burton, J.-A., Langer, S., Larson, T. R., Marsh, R., Webber, M., Tonon, T., 2022, Pelagic *Sargassum* events in Jamaica : Provenance, morphotype abundance, and influence of sample processing on biochemical composition of the biomass, *The Science of the Total Environment*, 817, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152761>

Maltese, L., Henchoz, G., Bugeon, A., Guinand, A., 2016, La conquête des sargasses, *Ocean 71*

Mandl, M. G., 2010, Status of green biorefining in Europe, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4 (3), 268-274, <https://doi.org/10.1002/bbb.219>

Maneein, S., Milledge, J. J., Harvey, P. J., Nielsen, B. V., 2021, Methane production from *Sargassum muticum* : Effects of seasonality and of freshwater washes, *Energy and Built Environment*, 2 (3), 235-242, <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2020.06.011>

Manzoor, M. F., Zeng, X.-A., Rahaman, A., Siddeeg, A., Aadil, R. M., Ahmed, Z., Li, J., Niu, D., 2019, Combined impact of pulsed electric field and ultrasound on bioactive compounds and FT-IR analysis of

almond extract, *Journal of Food Science and Technology*, 56 (5), 2355-2364, <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03627-7>

Marinho-Soriano, E., Fonseca, P. C., Carneiro, M. A., Moreira, W. S., 2006, Seasonal variation in the chemical composition of two tropical seaweeds, *Bioresource Technology*, 97 (18), 2402-2406, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.014>

Martin, H., 1977, Heat and Mass Transfer between Impinging Gas Jets and Solid Surfaces, *Advances in Heat Transfer*, 13, 1-60, [https://doi.org/10.1016/S0065-2717\(08\)70221-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2717(08)70221-1)

Marx, U. C., Roles, J., Hankamer, B., 2021, *Sargassum* blooms in the Atlantic Ocean – From a burden to an asset, *Algal Research*, 54, <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102188>

Mattio, L., 2008, *Taxonomie du genre Sargassum (Fucales, Phaeophyceae) en Nouvelle-Calédonie et dans le Pacifique Sud, Approches morphologique et moléculaire*, Université de la Méditerranée, Aix-Marseille II, thèse

Mattio, L., Payri, C. E., Stiger-Pouvreau, V., 2008, Taxonomic Revision of *Sargassum* (fucales, Phaeophyceae) from French Polynesia Based on Morphological and Molecular Analyses, *Journal of Phycology*, 44 (6), 1541-1555, <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2008.00597.x>

Mattio, L., Payri, E., 2011, 190 Years of *Sargassum* Taxonomy, Facing the Advent of DNA Phylogenies, *The Botanical Review*, 77, 31-70, DOI 10.1007/s12229-010-9060-x

Maurer, A. S., De Neef, E., Stapleton, S., 2015, *Sargassum* accumulation may spell trouble for nesting sea turtles, *Frontiers in Ecology and the Environment*, 13 (7), 394-395, <https://doi.org/10.1890/1540-9295-13.7.394>

Mayor, L., Pacios, B., Moreira, R., Chenlo, F., Vázquez, M. J., 2014, Water desorption isotherms of raw and osmotically dehydrated garlic, *Journal of Agriculture, Science and Technology*, 16, 1097-1107

Mazéas, L., Yonamine, R., Barbeyron, T., Henrissat, B., Drula, E., Terrapon, N., Nagasato, C., Hervé, C., 2022, Assembly and synthesis of the extracellular matrix in brown algae, *Seminars in Cell & Developmental Biology*, 134, 112-124, <https://doi.org/10.1016/j.semcd.2022.03.005>

Midilli, A., Kucuk, H., Yapar, Z., 2002, A New Model for Single-Layer Drying, *Drying Technology*, 20 (7), 1503-1513, <https://doi.org/10.1081/DRT-120005864>

Miklavcic, D., 2017, *Handbook of electroporation*, Springer International Publishing

Milledge, J. J., Heaven, S., 2014, Methods of energy extraction from microalgal biomass : A review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 13 (3), 301-320, <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9339-1>

Milledge, J. J., Maneein, S., Arribas López, E., Bartlett, D., 2020, *Sargassum* Inundations in Turks and Caicos : Methane Potential and Proximate, Ultimate, Lipid, Amino Acid, Metal and Metalloid Analyses, *Energies*, 13 (6), <https://doi.org/10.3390/en13061523>

- Milledge, J. J., Nielsen, B. V., Bailey, D., 2016, High-value products from macroalgae : The potential uses of the invasive brown seaweed, *Sargassum muticum*, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 15 (1), 67-88, <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9381-7>
- Milledge, J. J., Nielsen, B. V., Harvey, P. J., 2019, The inhibition of anaerobic digestion by model phenolic compounds representative of those from *Sargassum muticum*, *Journal of Applied Phycology*, 31 (1), 779-786, <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1512-4>
- Milledge, J. J., Smith, B., Dyer, P. W., Harvey, P., 2014, Macroalgae-Derived Biofuel : A Review of Methods of Energy Extraction from Seaweed Biomass, *Energies*, 7 (11), 7194-7222, <https://doi.org/10.3390/en7117194>
- Milledge, J. J., Staple, A., Harvey, P. J., 2015, Slow pyrolysis as a method for the destruction of Japanese wireweed, *Sargassum muticum*, *Environment and Natural Resources Research*, 5 (1), 28-37, <https://doi.org/10.5539/enrr.v5n1p28>
- Milledge, J. J., Staple, A., Harvey, P., 2015, Slow pyrolysis as a method for the destruction of Japanese wireweed, *Environment and Natural Resources Research*, 5 (1), 28-36
- Moreira, R., Chenlo, F., Sineiro, J., Arufe, S., Sexto, S., 2016, Drying temperature effect on powder physical properties and aqueous extract characteristics of *Fucus vesiculosus*, *Journal of Applied Phycology*, 28 (4), 2485-2494, <https://doi.org/10.1007/s10811-015-0744-9>
- Moreira, R., Chenlo, F., Sineiro, J., Arufe, S., Sexto, S., 2017, Water Sorption Isotherms and Air Drying Kinetics of *Fucus vesiculosus* Brown Seaweed, *Journal of Food Processing & Preservation*, 41 (4), <https://doi.org/10.1111/jfpp.1299>
- Moreira, R., Chenlo, F., Sineiro, J., Sánchez, M., Arufe, S., 2015, Water sorption isotherms and air drying kinetics modelling of the brown seaweed *Bifurcaria bifurcata*, *Journal of Applied Phycology*, 28, 609-618, <https://doi.org/10.1007/s10811-015-0553-1>
- Moreira, R., Sineiro, J., Arufe, S., Díaz-Varela, D., 2017, Aqueous extracts of *Ascophyllum nodosum* obtained by ultrasound assisted extraction : Effect of drying temperature of seaweed on the properties of extracts, *Journal of Applied Phycology*, 29, 3191-3200, <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1159-6>
- Motevali, A., Minaei, S., Khoshtagaza, M. H., 2011, Evaluation of energy consumption in different drying methods, *Energy Conversion and Management*, 52 (2), 1192-1199, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.09.014>
- Mujumdar, A. S., 2014, *Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition*, édition CRC Press
- Mujumdar, A. S., Devahastin, S., 2000, *Fundamental principles of drying*
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout Prasant K., Dalai, A. K., 2010, Production of first and second generation biofuels : A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2), 578-597, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>

- Namkanisorn, A., Murathathunyaluk, S., 2020, Sustainable drying of galangal through combination of low relative humidity, temperature and air velocity, *Energy Reports*, 6, 748-753, <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.11.150>
- Ndisya, J., Mbuge, D., Kulig, B., Gitau, A., Hensel, O., Sturm, B., 2020, Hot air drying of purple-speckled Cocoyam (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) slices : Optimisation of drying conditions for improved product quality and energy savings, *Thermal Science and Engineering Progress*, 18, <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100557>
- Nguyen, T. H., 2015, *Étude expérimentale et modélisation du procédé de séchage des végétaux*, Université Bretagne Sud, thèse
- Nguyen, T. H., Lanoiselle, J.-L., Allaf, T., Allaf, K., 2016, Experimental and fundamental critical analysis of diffusion model of airflow drying. *Drying Technology*, 34(15), 1884-1899. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1155052>
- Nikolaisen, L., Daugbjerg Jensen, P., Svane Bech, K., 2011, *Energy production from marine biomass (Ulva lactuca)*, rapport technique, <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/22006631>
- Ólafsson, E., Ingólfsson, A., Steinarsdóttir, M. B., 2001, Harpacticoid copepod communities of floating seaweed : Controlling factors and implications for dispersal, *Hydrobiologia*, 453 (1), 189-200, <https://doi.org/10.1023/A:1013196724039>
- Osaie, R., Essilfie, G., Alolga, R. N., Akaba, S., Song, X., Owusu-Ansah, P., Zhou, C., 2020, Application of non-thermal pretreatment techniques on agricultural products prior to drying : A review, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100 (6), 2585-2599, <https://doi.org/10.1002/jsfa.10284>
- Ostermeier, R., Giersemehl, P., Siemer, C., Töpfl, S., Jäger, H., 2018, Influence of pulsed electric field (PEF) pre-treatment on the convective drying kinetics of onions, *Journal of Food Engineering*, 237, 110-117, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.05.010>
- Oswin, C. R., 1946, The kinetics of package life, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 65 (12), 419-421, <https://doi.org/10.1002/jctb.5000651216>
- Oyesiku, O. O., Egunyomi, A., 2014, Identification and chemical studies of pelagic masses of *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon and *S. fluitans* (Borgessen) Borgesen (brown algae), found offshore in Ondo State, Nigeria, *African Journal of Biotechnology*, 13 (10), <https://doi.org/10.4314/ajb.v13i10>
- Özçimen, D., İnan, B., Akış, S., Koçer, A. T., 2015, Utilization Alternatives of Algal Wastes for Solid Algal Products, *Algal Biorefineries*, 393-418, https://doi.org/10.1007/978-3-319-20200-6_12
- Özdemir, M., Devres, Y., 1999, Thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting, *Journal of Food Engineering*, 42 (4), 225-233, [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00126-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00126-0)
- Page, G. E., 1949, *Factors Influencing the Maximum Rates of Air Drying Shelled Corn in Thin layers*, Purdue University, Master thesis
- Pagès, R.-K., 2018, Les algues sargasses : Danger toxique, *Journal Le Média*, article

- Park, K. J., 1998, Diffusional Model with and Without Shrinkage During Salted Fish Muscle Drying, *Drying Technology*, 16 (3-5), 889-905, <https://doi.org/10.1080/07373939808917443>
- Parr, A. E., 1939, *Quantitative observations on the pelagic sargassum vegetation of the western north Atlantic*, New Haven edition, Vol. 6
- Parti, M., 1993, Selection of Mathematical Models for Drying Grain in Thin-Layers, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 54 (4), 339-352, <https://doi.org/10.1006/jaer.1993.1026>
- Pataro, G., Donsì, G., Ferrari, G., 2017, Modeling of Electrochemical Reactions During Pulsed Electric Field Treatment, In *Handbook of Electroporation* (p. 1059-1088), Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-32886-7_5
- Peczalski, R., Laurent, M., 2017, Transferts dans les aliments solides—Modèles physiques et mathématiques, *Techniques de l'Ingénieur, F2000*
- Penuela, A., Robledo, D., Bourgougnon, N., Bedoux, G., Hernandez-Nunez, E., Freile-Pelegrin, Y., 2008, Environmentally friendly valorization of *Solieria filiformis* (Gigartinales, Rhodophyta) from IMTA using a biorefinery concept, *Marine Drugs*, 16 (487), <https://doi.org/10.3390/md16120487>
- Pérez-Larrán, P., Balboa, E. M., Torres, M. D., Domínguez, H., 2020, Antioxidant and antitumoral properties of aqueous fractions from frozen *Sargassum muticum*, *waste and biomass valorization*, 11(4), 1261-1269, <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0456-x>
- Pérez-Larrán, P., Torres, M. D., Flórez-Fernández, N., Balboa, E. M., Moure, A., Domínguez, H., 2019, Green technologies for cascade extraction of *Sargassum muticum* bioactives, *Journal of Applied Phycology*, 31 (4), 2481-2495, <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1725-6>
- Perino, S., Chemat, F., 2015, Chauffage micro-ondes comme éco-procédé en industrie agroalimentaire, *Techniques de l'Ingénieur, F3070*
- Person, J., 2010, *Livre Turquoise, Algues, filières du futur*
- Phillips, N., Burrowes, R., Rousseau, F., de Reviere, B., Saunders, G. W., 2008, Resolving evolutionary relationships among the brown algae using chloroplast and nuclear genes, *Journal of Phycology*, 44 (2), 394-405, <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2008.00473.x>
- Phisut, N., 2012, Factors affecting mass transfer during osmotic dehydration of fruits, *International Food Research Journal*, 19, 7-18
- Polat, S., 1993 Heat and mass transfer in impingement drying, *Drying Technology*, 11 (6), 1147-1176, <https://doi.org/10.1080/07373939308916894>
- Polikovskiy, M., Fernand, F., Sack, M., Frey, W., Müller, G., Golberg, A., 2019, In silico food allergenic risk evaluation of proteins extracted from macroalgae *Ulva* sp. With pulsed electric fields, *Food Chemistry*, 276, 735-744, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.134>

- Polikovskiy, M., Fernand, F., Sack, M., Wolfgang, F., Müller, G., Golberg, A., 2016, Towards marine biorefineries : Selective proteins extractions from marine macroalgae *Ulva* with pulsed electric fields, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 37, 194-200, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.03.013>
- Popper, Z. A., Michel, G., Hervé, C., Domozych, D. S., Willats, W. G. T., Tuohy, M. G., Kloareg, B., Stengel, D. B., 2011, Evolution and Diversity of Plant Cell Walls : From Algae to Flowering Plants, *Annual Review of Plant Biology*, 62 (1), 567-590, <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042110-103809>
- Postma, P. R., Cerezo-Chinarro, O., Akkerman, R. J., Olivieri, G., Wijffels, R. H., Brandenburg, W. A., Eppink, M. H., 2018, Biorefinery of the macroalgae *Ulva lactuca* : Extraction of proteins and carbohydrates by mild disintegration, *Journal of Applied Phycology*, 30 (2), 1281-1293, <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1319-8>
- Prabhu, M., Levkov, K., Levin, O., Vitkin, E., Israel, A., Chemodanov, A., Golberg, A., 2020, Energy efficient dewatering of far offshore grown green macroalgae *Ulva* sp. Biomass with pulsed electric fields and mechanical press, *Bioresource Technology*, 295, 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122229>
- Prabhu, M. S., Levkov, K., Livney, Y. D., Israel, A., Golberg, A., 2019, High-voltage pulsed electric field preprocessing enhances extraction of starch, proteins, and ash from marine macroalgae *Ulva ohnoi*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (20), 17453-17463, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04669>
- Pramanick, B., Brahmachari, K., Mahapatra, B. S., Ghosh, A., Ghosh, D., Kar, S., 2017, Growth, yield and quality improvement of potato tubers through the application of seaweed sap derived from the marine alga *Kappaphycus alvarezii*, *Journal of Applied Phycology*, 29 (6), 3253-3260, <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1189-0>
- Putman, N. F., Goni, G. J., Gramer, L. J., Hu, C., Johns, E. M., Trinanés, J., Wang, M., 2018, Simulating transport pathways of pelagic *Sargassum* from the Equatorial Atlantic into the Caribbean Sea, *Progress in Oceanography*, 165, 205-214, <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.06.009>
- Quemmerais-Amice, 2012, *Pressions et Impacts Manche—Mer du Nord Espèces non indigènes*, Ifremer, rapport technique
- Quenette, G., 2015, *Arrivages massifs de sargasses*, Conseil Général de la Martinique
- Quitain, A. T., Kai, T., Sasaki, M., Goto, M., 2013, Microwave–Hydrothermal Extraction and Degradation of Fucoïdan from Supercritical Carbon Dioxide Deoiled *Undaria pinnatifida*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (23), 7940-7946, <https://doi.org/10.1021/ie400527b>
- Ramos, M. V., Monteiro, A. C. O., Moreira, R. A., Carvalho, A. D., 2000, Amino Acid Composition of Some Brazilian Seaweed Species, *Journal of Food Biochemistry*, 24 (1), 33-39, <https://doi.org/10.1111/j.1745-4514.2000.tb00041.x>

Rastogi, N. K., 2012, Recent Trends and Developments in Infrared Heating in Food Processing, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52 (9), 737-760, <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.508138>

Raven, P. H., Evert, Eichhorn, 2014, *Biologie végétale*, Collection LMD Sciences, édition de Boeck

Ree, R. van, Zeeland, A. N., 2014, Sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food & feed ingredients, chemicals, materials and energy, *IEA Bioenergy Task 42 Biorefining*, 1-66

Resiere, D., Valentino, R., Nevière, R., Banydeen, R., Gueye, P., Florentin, J., Cabié, A., Lebrun, T., Mégarbane, B., Guerrier, G., Mehdaoui, H., 2018, *Sargassum* seaweed on Caribbean islands : An international public health concern, *The Lancet Journal*, 392, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(18\)32777-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(18)32777-6)

Rindi, F., Soler-Vila, A., Guiry, M. D., 2012, Taxonomy of Marine Macroalgae Used as Sources of Bioactive Compounds, *Marine Bioactive Compounds*, 1-53, https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1247-2_1

Río, P. G. del, gullon, B., Pérez-Pérez, A., Romaní, A., Garrote, G., 2021, Microwave hydrothermal processing of the invasive macroalgae *Sargassum muticum* within a green biorefinery scheme, *Bioresource Technology*, 340, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125733>

Robin, A., Kazir, M., Sack, M., Israel, A., Frey, W., Mueller, G., Livney, Y. D., Golberg, A., 2018, Functional Protein Concentrates Extracted from the Green Marine Macroalga *Ulva* sp., by High Voltage Pulsed Electric Fields and Mechanical Press, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (11), 13696-13705, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01089>

Robin, A., Sack, M., Israel, A., Frey, W., Müller, G., Golberg, A., 2018, Deashing macroalgae biomass by pulsed electric field treatment, *Bioresource Technology*, 255, 131-139, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.089>

Rode, S., 2021, *Séparations thermiques en génie des procédés : distillation, air humide, séchage*, Ellipses, Formations & Techniques

Rodrigues, D., Freitas, A. C., Pereira, L., Rocha-Santos, T. A. P., Vasconcelos, M. W., Roriz, M., Rodríguez-Alcalá, L. M., Gomes, A. M. P., Duarte, A. C., 2015, Chemical composition of red, brown and green macroalgae from Buarcos bay in Central West Coast of Portugal, *Food Chemistry*, 183, 197-207, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.057>

Rodriguez, T. V., Rojas, A. M., Campos, C. A., Gerschenson, L. N., 2003, Effect of osmotic dehydration on the quality of air-dried Porphyra, *LWT - Food Science and Technology*, 36 (4), 415-422, [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(03\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(03)00039-2)

Roesijadi, G., Jones, S. B., Snowden-Swan, L. J., Zhu, Y., 2010, *Macroalgae as a Biomass Feedstock : A Preliminary Analysis* (PNNL-19944), Pacific Northwest National Lab, Richland, United States, <https://doi.org/10.2172/1006310>

- Rogov, I. A., Gorbatov, A. V., 1974, *Physical methods of processing food products*, édition Pishchevā́ promyshlennost'
- Rosado-Espinosa, L., Freile-Pelegrin, Y., Hernandez Nuñez, E., Robledo, D., 2020, A comparative study of Sargassum species from the Yucatan Peninsula coast : Morphological and chemical characterisation, *Phycologia*, 59, 1-11, <https://doi.org/10.1080/00318884.2020.1738194>
- Rousseau, F., Burrowes, R., Peter, A. F., Kuhlenkamp, R., De Reviere, B., 2001, A comprehensive phylogeny of the Phaeophyceae based on nrDNA sequences resolves the earliest divergences, *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences*, 324 (4), 305-319, [https://doi.org/10.1016/S0764-4469\(01\)01306-3](https://doi.org/10.1016/S0764-4469(01)01306-3)
- Rupérez, P., Saura-Calixto, F., 2001, Dietary fibre and physicochemical properties of edible Spanish seaweeds, *European Food Research and Technology*, 212 (3), 349-354, <https://doi.org/10.1007/s002170000264>
- Sakai, N., Hanzawa, T., 1994, Applications and advances in far-infrared heating in Japan, *Trends in Food Science & Technology*, 5 (11), 357-362, [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(94\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0924-2244(94)90213-5)
- Sappati, P. K., Nayak, B., VanWalsum, G. P., Mulrey, O. T., 2019, Combined effects of seasonal variation and drying methods on the physicochemical properties and antioxidant activity of sugar kelp (*Saccharina latissima*), *Journal of Applied Phycology*, 31 (2), 1311-1332, <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1596-x>
- Sappati, P., Nayak, B., VanWalsum, P., 2017, Effect of glass transition on the shrinkage of sugar kelp (*Saccharina latissima*) during hot air convective drying, *Journal of Food Engineering*, 210, 50-61, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.018>
- Sarkar, A., Nitin, N., Karwe, M. V., Singh, R. P., 2004, *Fluid Flow and Heat Transfer in Air Jet Impingement in Food Processing*, 69 (4), 113-122, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb06315.x>
- Schell, J., Goodwin, D., Siuda, A., 2015, Recent *Sargassum* Inundation Events in the Caribbean : Shipboard Observations Reveal Dominance of a Previously Rare Form, *Oceanography*, 28 (3), 8-10, <https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.70>
- Shaheer, C. A., Hafeeda, P., Kumar, R., Kathiravan, T., Kumar, D., 2014, Effect of thermal and thermosonication on anthocyanin stability in jamun (*Eugenia jambolana*) fruit juice, *International Food Research Journal*, 21 (6), 2189-2194
- Sharma, A., Chen, C. R., Vu Lan, N., 2009, Solar-energy drying systems : A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1185-1210, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.015>
- Shi, Q., Zheng, Y., Zhao, Y., 2013, Mathematical modeling on thin-layer heat pump drying of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) slices, *Energy Conversion and Management*, 71, 208-216, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.03.032>
- Shuiming Cheng and Shengdong Zhu, 2009, Lignocellulosic Feedstock Biorefinery-the Future of the Chemical and Energy Industry, *BioResources*, 4 (2), 456-457

- Shynkaryk, M. V., Lebovka, N. I., Vorobiev, E., 2008, Pulsed Electric Fields and Temperature Effects on Drying and Rehydration of Red Beetroots, *Drying Technology*, 26 (6), 695-704, <https://doi.org/10.1080/07373930802046260>
- Sissini, M., Barros-Barreto, M. B., Széchy, M. T., Lucena, M., Oliveira, M., Gower, J., Liu, G., De Oliveira Bastos, E., Milstein, D., Gusmão, F., Martinelli-Filho, J., Alves-Lima, C., Colepicolo, P., Ameka, G., Johnson, K., Gouvea, L., Silva, B., Nauer, F., Nunes, J. M., Horta, P., 2017, The floating *Sargassum* (*Phaeophyceae*) of the South Atlantic Ocean—Likely scenarios, *Phycologia*, 56, 321-328, <https://doi.org/10.2216/16-92.1>
- Skjoldebrand, C., 2001, Infrared heating, In *Thermal Technologies in Food Processing*, in Food Science, p. 208-228
- Soto, M., Vázquez, M. A., de Vega, A., Vilariño, J. M., Fernández, G., de Vicente, M. E., 2015, Methane potential and anaerobic treatment feasibility of *Sargassum muticum*, *Bioresource Technology*, 189, 53-61, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.074>
- Stévant, P., Indergård, E., Olafsdottir, A., Marfaing, H., Emble Larssen, W., Fleurence, J., Roleda, M. Y., Rustad, T., Slizyte, R., Stale Nordtvedt, T., 2018, Effects of drying on the nutrient content, physico-chemical and sensory characteristics of the edible kelp *Saccharina latissima*, *Journal of Applied Phycology*, 30, 20587-22599, <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1451-0>
- Stiger, V., Payri, C., 1999a, Spatial and Seasonal Variations in the Biological Characteristics of Two Invasive Brown Algae, *Turbinaria ornata* (Turner) J. Agardh and *Sargassum mangarevense* (Grunow) Setchell (Sargassaceae, Fucales) Spreading on the Reefs of Tahiti (French Polynesia), *Botanica Marina*, 42, 295-306, <https://doi.org/10.1515/BOT.1999.033>
- Stiger, V., Payri, C., 1999b, Spatial and temporal patterns of settlement of the brown macroalgae *Turbinaria ornata* and *Sargassum mangarevense* in a coral reef on Tahiti, *Marine Ecology Progress Series*, 191, 91-100, <https://doi.org/10.3354/meps191091>
- Stiger-Pouvreau, V., Thouzeau, G., 2015, Marine species introduced on the french channel-atlantic coasts : A review of main biological invasions and impacts, *Open Journal of Ecology*, 5, 227-257, <https://doi.org/10.4236/oje.2015.55019>
- Tanniou, A., 2014, Étude de la production de biomolécules d'intérêt (phlorotannins, pigments, lipides) d'algues brunes modèles par des approches combinées de profilage métabolique et d'écophysiologie, Université Bretagne Occidentale (thèse)
- Tello-Ireland, C., Lemus-Mondaca, R., Vega, A., Lopez, J., Di Scala, K., 2011, Influence of hot-air temperature on drying kinetics, functional properties, colour, phycobiliproteins, antioxidant capacity, texture and agar yield of alga *Gracilaria chilensis*, *LWT - Food Science and Technology*, 44, 2112-2118
- Thompson, T. M., Ramin, P., Udugama, I., Young, B. R., Gernaey, K. V., Baroutian, S., 2021, Techno-economic and environmental impact assessment of biogas production and fertiliser recovery from pelagic *Sargassum* : A biorefinery concept for Barbados, *Energy Conversion and Management*, 245, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114605>

- Thompson, T., Young, B., Baroutian, S., 2021, Enhancing biogas production from Caribbean pelagic *Sargassum* utilising hydrothermal pretreatment and anaerobic co-digestion with food waste, *Chemosphere*, 275, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130035>
- Thompson, T., Young, B. R., Baroutian, S., 2020, Pelagic *Sargassum* for energy and fertiliser production in the Caribbean : A case study on Barbados, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 118, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109564>
- Tirolien, J., 2015, *Valorisation agronomique des algues sargasses*, ADEME
- Tiwari, B. K., Patras, A., Brunton, N., Cullen, P. J., O'Donnell, C. P., 2010, Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (3), 598-604, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.009>
- Torres, M. D., Kraan, S., Domínguez, H., 2019, Seaweed biorefinery, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18, 1-54, <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09496-y>
- Uribe, E., Pardo-Orellana, C. M., Vega-Gálvez, A., Ah-Hen, K. S., Pastén, A., García, V., Aubourg, S. P., 2019, Effect of drying methods on bioactive compounds, nutritional, antioxidant, and antidiabetic potential of brown alga *Durvillaea antarctica*, *Drying Technology*, 1-14, <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1679830>
- Uribe, E., Vega-Galvez, A., García, V., Pasten, A., López, J., Goñi, G., 2019, Effect of different drying methods on phytochemical content and amino acid and fatty acid profiles of the green seaweed, *Ulva* spp., *Journal of Applied Phycology*, 31, 1967-1979, <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1686-9>
- Uribe, E., Vega-Gálvez, A., García, V., Pastén, A., Rodríguez, K., López, J., Scala, K. D., 2019, Evaluation of physicochemical composition and bioactivity of a red seaweed (*Pyropia orbicularis*) as affected by different drying technologies, *Drying Technology*, 1-13, <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1628771>
- Uribe, E., Vega-Galvez, A., Heredia, V., Pasten, A., Di Scala, K., 2018, An edible red seaweed (*Pyropia orbicularis*) : Influence of vacuum drying on physicochemical composition, bioactive compounds, antioxidant capacity, and pigments, *Journal of Applied Phycology*, 30, 1-11, <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1240-1>
- Uribe, E., Vega-Gálvez, A., Vasquez, V., Lemus-Mondaca, R., Calleja, L., Pastén, A., 2017, Hot-air drying characteristics and energetic requirement of the edible brown seaweed *Durvillaea antarctica*, *Food Processing and Preservation*, 41, 1-10, <https://doi.org/10.1111/jfpp.13313>
- Van Hal, J. W., Huijgen, W. J. J., Lopez-Contreras, A. M., 2014, Opportunities and challenges for seaweed in the biobased economy, *Trends in Biotechnology*, 32 (5), 231-233, <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.02.007>
- Vasseur, J., 2009, Séchage : Principes et calcul d'appareils - Séchage convectif par air chaud (partie 1), *Techniques de l'Ingénieur*, J2451 V1

- Vasseur, J., 2010, Séchage industriel : Principes et calcul d'appareils - Séchage convectif par air chaud (partie 2), *TIP452WEB*
- Vazquez, G., Chenlo, F., Moreira, R., Carballo, L., 1999, Desorption isotherms of muscatel and aledo grapes, and the influence of pretreatments on muscatel isotherms, *Journal of Food Engineering*, 39 (4), 409-414, [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00030-8)
- Vega-Gálvez, A., Ayala-Aponte, A., Notte, E., Fuente, L. de la, Lemus-Mondaca, R., 2008, Mathematical modeling of mass transfer during convective dehydration of brown algae *Macrocystis Pyrifera*, *Drying Technology*, 26 (12), 1610-1616, <https://doi.org/10.1080/07373930802467532>
- Verlhac, P., 2019, *Etude et optimisation des cycles de lyophilisation d'une souche probiotique modèle*, Université Claude Bernard Lyon 1, thèse
- Verma, L. R., Bucklin, R. A., Endan, J. B., Wratten, F. T., 1985, Effects of Drying Air Parameters on Rice Drying Models, *Trans. ASAE*, 85, 296-301, <https://doi.org/doi:10.13031/2013.32245>
- Vorobiev, E., Lebovka, N., 2008, *Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials*, Springer
- Vorobiev, E., Lebovka, N., 2019, Pulsed electric field in green processing and preservation of food products, In *Green Food Processing Techniques*, Academic Press, p. 403-430
- Wang, Y., Zhang, M., Mujumdar, A. S., 2011, Trends in Processing Technologies for Dried Aquatic Products, *Drying Technology*, 29 (4), 382-394, <https://doi.org/10.1080/07373937.2011.551624>
- Waterhouse, A., 2003, Determination of Total Phenolics, *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, 6, <https://doi.org/10.1002/0471142913.FAA0101S06>
- Weaver, J. C., Chizmadzhev, Yu. A., 1996, Theory of electroporation : A review, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 41 (2), 135-160, [https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(96\)05062-3](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(96)05062-3)
- Webster, R. K., Linton, T., 2013, *Development and implementation of Sargassum Early Advisory System (SEAS)*, 81 (3)
- White, G. M., Ross, I. J., Ponekert, R., 1981, Fully-exposed drying of popcorn, *Trans. ASAE*, 24, 466-468
- Wiktor, A., Iwaniuk, M., Śledź, M., Nowacka, M., Chudoba, T., Witrowa-Rajchert, D., 2013, Drying kinetics of apple tissue treated by pulsed electric field, *Drying Technology*, 31 (1), 112-119, <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.724128>
- Wiktor, A., Nowacka, M., Dadan, M., Rybak, K., Lojkowski, W., Chudoba, T., Witrowa-Rajchert, D., 2016, The effect of pulsed electric field on drying kinetics, color, and microstructure of carrot, *Drying Technology*, 34 (11), 1286-1296, <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1105813>
- Witrowa-Rajchert, D., Rząca, M., 2009, Effect of Drying Method on the Microstructure and Physical Properties of Dried Apples, *Drying Technology*, 27, 903-909, <https://doi.org/10.1080/07373930903017376>

- Won, Y.-C., Min, S. C., Lee, D.-U., 2015, Accelerated Drying and Improved Color Properties of Red Pepper by Pretreatment of Pulsed Electric Fields, *Drying Technology*, 33 (8), 926-932, <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.999371>
- Wong, K., Cheung, P. C., 2000, Influence of drying treatment on three *Sargassum* species, *Journal of Applied Phycology* (13), 43-50
- Wu, Y., Zhang, D., 2014, Effect of Pulsed Electric Field on Freeze-Drying of Potato Tissue, *International Journal of Food Engineering*, 10 (4), 857-862, <https://doi.org/10.1515/ijfe-2014-0149>
- Wu, Y., Zhang, D., 2019, Pulsed electric field enhanced freeze-drying of apple tissue, *Czech Journal of Food Sciences*, 37 (6), 432-438, <https://doi.org/10.17221/230/2018-CJFS>
- Xiao, H.-W., Mujumdar, A., 2014, Impingement Drying : Application and Future Trends, In *Drying Technologies for Foods : Fundamentals & Applications*, 279-299
- Yamada, T., Yamakage, K., Takahashi, K., Takaki, K., Orikasa, T., Kamagata, J., Aoki, H., 2020, Influence of drying rate on hot air drying processing of fresh foods using pulsed electric field, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 15 (7), 1123-1125, <https://doi.org/10.1002/tee.23158>
- Yip, Z. T., Quek, R. Z. B., Huang, D., 2020, Historical biogeography of the widespread macroalga *Sargassum* (Fucales, Phaeophyceae), *Journal of Phycology*, 56 (2), 300-309, <https://doi.org/10.1111/jpy.12945>
- Yoshida, 1983, Japanese species of *Sargassum* subgenus *Bactrophycus* (Phaeophyta, Fucales), *Journal of the Faculty of Science*, 99-246
- Zhang, Q., Barbosa-Canovas, G. V., Swanson, B. G., 1995, Engineering aspects of pulsed electric field pasteurization, *Journal of Food Engineering*, 25 (2), 261-281, [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00030-D](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)00030-D)
- Zhu, X., Zhang, Z., Hinds, L. M., Sun, D.-W., Tiwari, B. K., 2021, Applications of ultrasound to enhance fluidized bed drying of *Ascophyllum Nodosum* : Drying kinetics and product quality assessment, *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105298>
- Zimmermann, U., Pilwat, G., Riemann, F., 1974, Dielectric Breakdown of Cell Membranes, *Biophysical Journal*, 14 (11), 881-899, [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(74\)85956-4](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(74)85956-4)
- Zollmann, M., Robin, A., Prabhu, M., Polikovskiy, M., Gillis, A., Greiserman, S., Golberg, A., 2019, Green technology in green macroalgal biorefineries, *Phycologia*, 58 (5), 516-534, <https://doi.org/10.1080/00318884.2019.1640516>