

**INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE – ALGER**

These en vue de l'obtention du diplôme de magister en sciences agronomiques

Spécialité : Sciences alimentaires

## *Séchage solaire du raisin, variété Sultanine*

Présenté par :

**M. GOUDJAL Yacine**

- Directeur de thèse : **M. FERRADJI A.**(Chargé de cours)

Année universitaire : 2004 / 2005

Jury : - Président : M. BELLAL M.M. (Professeur) - Examineurs : M. BOUDJENIBA M.(Maître de conférences) M. TRIKI S. (Maître de conférences) M. MALEK A. (Maître de recherches)



# Table des matières

Remerciements . .	5
Abréviations et souscriptions . .	6
Résumé . .	7
Abstract . .	8
- Introduction . .	9
<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE . .</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre I – Généralités sur le raisin sec – Considérations économiques . .</b>	<b>10</b>
A – Généralités sur le raisin sec . .	10
B- Considérations économiques . .	11
<b>Chapitre. II – Le séchage . .</b>	<b>14</b>
II.1 – But du séchage . .	14
II.2 – Principe . .	15
II.3 – Les phases du séchage . .	15
II.4 – Mécanisme du séchage : la diffusion . .	16
II.5 – Paramètres du séchage . .	16
II.6 - Le séchage solaire . .	17
II.7 – Aptitudes climatiques de l’Algérie au séchage solaire . .	18
<b>Chapitre. III – Les pré-traitements du séchage . .</b>	<b>19</b>
III.1 – Opérations préliminaires . .	19
III.2 – Blanchiment . .	19
III.3 – Le sulfitage . .	20
<b>Chapitre . IV – Isothermes de sorption . .</b>	<b>21</b>
IV.1 – Définition . .	22
IV.2 – Courbes des isothermes de sorption . .	22
IV.3 – Zones des isothermes de sorption . .	22
IV.4 – Effet de la température sur les isothermes de sorption . .	23
IV.5 – Intérêts pratiques des isothermes de sorption . .	25
IV.6 – Modèles mathématiques de détermination . .	25
IV.7 – Chaleur de sorption . .	26
<b>MATERIEL ET METHODE . .</b>	<b>28</b>
<b>1 - Matériel biologique : le raisin . .</b>	<b>28</b>
1.1.- Identification . .	28
1.2 - Récolte . .	28
1.3 - Conditionnement . .	28
1.4 - Stockage . .	28
<b>- 2 - Matériel technique . .</b>	<b>28</b>
2.1 - Séchoir de laboratoire (soufflerie) . .	28
2.2 - Séchoir solaire à convection forcée . .	29
2.3 - Séchoir solaire de type coquillage . .	30
2.4 – Performances des séchoirs solaires . .	31

<b>3 - Méthodes de séchage . .</b>	<b>32</b>
3.1 - Séchage au laboratoire . .	32
3.2 - Séchage solaire . .	34
<b>4 - Détermination expérimentale des isothermes de sorption . .</b>	<b>35</b>
4.1 - Principe . .	35
4.2 - Mode opératoire . .	35
4.3 - Calcul des chaleurs de désorption . .	36
4.4 – Chaleur de sorption en fonction de la teneur en eau selon CLAUSIUS- CLAPEYRON . .	37
<b>5 - Estimation du coefficient de diffusion de l'eau . .</b>	<b>37</b>
<b>6 - Méthodes d'analyses biochimiques . .</b>	<b>38</b>
6.1 - Détermination de l'humidité . .	38
6.2 - Détermination de l'activité de l'eau . .	38
6.3 - Détermination de l'acidité totale . .	38
6.4 - Dosage du SO <sub>2</sub> . .	39
6.5 - Dosage des sucres . .	39
6.6 - Détermination du degré de brunissement . .	40
<b>7 – Méthodes d'analyses statistiques . .</b>	<b>40</b>
7.1 – Analyse de la variance . .	40
7.2 – Analyse par le modèle de Page . .	41
<b>RESULTATS ET INTERPRETATIONS . .</b>	<b>43</b>
<b>Partie I – Le séchage . .</b>	<b>43</b>
I.1 – Le séchage solaire – performances des séchoirs . .	43
I.2 – Séchage au laboratoire . .	45
<b>Partie II – Conservation . .</b>	<b>58</b>
II.1 – Stabilité du raisin sec durant le stockage . .	58
II.2 – Isothermes de sorption . .	63
<b>Conclusion . .</b>	<b>71</b>
<b>Références bibliographiques. . .</b>	<b>73</b>
<b>Annexes . .</b>	<b>77</b>
I - Diagramme enthalpique de l'air humide (Diagramme de MOLLIER) . .	77
II - Valeurs de l'humidité relative à l'équilibre de la solution d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en fonction de la concentration . .	77

## Remerciements

Je remercie Dieu qui m'a donné la santé, la patience et les moyens afin que je puisse réaliser ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement mon promoteur D<sup>r</sup> FERRADJI A., chargé de cours à l'Institut National Agronomique, pour ses conseils, son aide et la confiance qui m'a prodigué tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent au Professeur BELLAL M.M., directeur de l'Institut National Agronomique, qui nous a fait l'honneur de présider le jury.

Mes sincères remerciements au D<sup>r</sup> BOUDJENIBA M., maître de conférences à l'E.N.S Kouba, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

J'adresse mes remerciements au D<sup>r</sup> TRIKI S., maître de conférences à l'Institut National Agronomique, qui a accepté de juger ce travail.

Je tien a remercier également D<sup>r</sup> MALEK A., maître de recherches au centre national de développement des énergies renouvelables de Bouzerrea, d' être examinateur de notre travail.

En fin, j'exprime ma reconnaissance et mes remerciements à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

## Abréviations et souscriptions

- Aw : activité de l'eau
- X : Teneur en eau
- Xeq : Teneur en eau à l'équilibre
- dés : désorption
- ads : adsorption
- D.eff : coefficient de diffusion effective
- Ta : température de l'air
- HRa : humidité relative de l'air
- MS : matière sèche
- $R^2$  : coefficient de détermination
- SCEt : variation totale
- SCEr : variation résiduelle
- SCEI : variation factorielle
- SCEb : différence entre les variations factorielles
- CM : carré moyen
- R : reproductibilité des cinétiques de séchage
- C : effet du calibre des baies
- Bl : effet de la durée du blanchiment
- Cb : effet de la concentration de la solution de blanchiment en NaOH
- E : effet de l'émulsion huile d'olive/ $K_2CO_3$
- S : effet du sulfitage
- T : effet de la température de l'air
- V : effet de la vitesse de l'air

---

## Résumé

L'objectif du travail porte sur l'étude du séchage solaire du raisin de la variété *Sultanine* en utilisant deux séchoirs solaires (séchoir à convection forcée et séchoir de type coquillage) et sur l'étude de la conservation du raisin sec.

Cette étude a montré que le rendement du capteur solaire de type coquillage et celui du séchoir à convection forcée sont de 52.67% et 49.23% respectivement. Les deux séchoirs ont été couplés d'une source d'énergie d'appoint pour permettre l'opération du séchage.

Le sulfitage et le trempage du raisin dans une émulsion d'huile d'olive/ $K_2CO_3$  n'ont pas d'influence sur la cinétique de séchage. Le blanchiment, la température et la vitesse de l'air du séchage diminuent significativement la durée de séchage. Le sulfitage du raisin est favorisé à un pH=3, une concentration en  $Na_2S_2O_5$  de 6% et un temps de trempage de 15mn. Ce traitement a permis de conserver la couleur du raisin sec et d'assurer sa stabilité pour six mois de stockage.

L'utilisation du modèle de GAB a permis de décrire les isothermes de sorption effectuées à 25°C et 40°C. La teneur en eau de la couche mono moléculaire est de 9.66% à 25°C et de 6.99% à 40°C. La chaleur de désorption évaluée pour 40°C est de  $2.58.10^3$  KJ/Kg d'eau pour la couche mono moléculaire et de  $2.6.10^3$  KJ/Kg d'eau pour la multicouche. La chaleur de sorption déterminée par l'équation de CLAPEYRON-CLAUSIUS ( $2.52.10^3$  KJ/Kg eau) est proche de la chaleur d'adsorption calculée par l'équation de GAB ( $2.6.10^3$  KJ/Kg eau).

**Mots clés :** Raisin sec, *Sultanine*, Séchage, Séchage solaire, Blanchiment, Sulfitage, Conservation, Isotherme.

## Abstract

The objective of work is the study of solar drying of *Sultana* grapes by using two solo driers (solo drier by forced convection and shellfish solo drier) and on the study of raisins conservation.

This survey showed that the output of the solar sensor of shellfish drier and the one of the drier by forced convection is respectively 52.67% and 49.23%. The driers have been coupled by a second source of energy to permit the drying processus.

Sulfuring and soaking of grapes in an emulsion of olive oil /K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> don't have an influence on the drying kinetics. The scalding, temperature and speed of drying air decrease meaningfully the time of drying. Sulfuring of grapes is encreased at pH=3, 6% of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 15mn of soaking. This treatment permitted to preserve the color of raisins and to assure its stability for six months of storage.

The use of GAB model permitted to describe sorption isotherms at 25°C and 40°C. Water content of mono molecular layer is 9.66% at 25°C and 6.99% at 40°C. The heat of désorption valuated at 40°C is 2.58.10<sup>3</sup>Kj/Kg for the mono molecular layer and 2.6.10<sup>3</sup>Kj/Kg for the multilayer of water. The heat of sorption determined by CLAPEYRON-CLAUSIUS equation (2.52.10<sup>3</sup> Kj/Kgs water) is near to the heat of adsorption calculated by GAB equation (2.6.10<sup>3</sup> Kj/Kgs water).

**Key words :** Raisins, Sultana, Draying, Solar draying, scalding, Sulfuring, Conservation, isotherm.



## - Introduction

La vigne (*Vitis vinifera*) est un arbuste fruitier très répandu dans le monde. Il est cultivé pour la production du raisin qui peut être consommé à l'état frais, orienté vers la vinification ou vers le séchage.

A l'échelle mondiale, l'Algérie est considérée parmi les premiers pays viticoles. Par contre, sa production ne couvre que 0.5% des besoins nationaux en raisin sec ; ce dernier est le fruit sec le plus consommé par la société Algérienne (Ministère de l'agriculture, 2001; Office National des Statistiques, 2003). Ce déficit est enregistré malgré les vocations culturelles pour la vigne à raisin de séchage ainsi que les conditions climatiques favorisant ce mode de conservation (REBOUR et HAUVILLE, 1954).

Le séchage solaire comme moyen de conservation du raisin est une technique très ancienne. Il permet de réduire l'activité de l'eau jusqu'à une valeur permettant la stabilité des qualités nutritionnelles et organoleptiques du raisin sec durant le stockage (GRNCAREVIC, 1963). Cette transformation, généralement peu coûteuse, est estimée très rentable pour les pays viticoles (PANGAVHANE et al, 1999).

Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont porté sur l'étude du séchage solaire du raisin (EISSEN et al, 1985 ; NAGWA et al, 1990 ; TSAMPARLIS, 1990), sur l'effet des conditions de séchage et des prétraitements sur la cinétique de séchage (GRNCAREVIC, 1963 ; GRNCAREVIC, RADLER, 1968 ; RIVA et al, 1985 ; PANGAVHANE et al, 1999), et sur la stabilité du raisin sec durant le stockage (AGUTERA et al, 1987 ; CANELLAS et al, 1993) afin de donner une meilleure maîtrise des procédés de séchage et leur répercussions sur la qualité et la stabilité du raisin sec.

Plusieurs travaux ont fait également l'objet de la détermination et l'étude des isothermes de sorption du raisin sec (SARAVACOS, 1986 ; TSAMI et al, 1990), et la détermination des chaleurs de sorption de l'eau (TSAMI et al, 1990) dans le but de mieux illustrer les procédés de séchage et de conservation. Ceci est effectué principalement par l'étude de la répartition et la disponibilité fonctionnelle de l'eau vis à vis des molécules polaires de l'aliment ; la quantification de l'eau de la couche mono moléculaire et de la multicouche ; l'évaluation des chaleurs de sorption des différentes fractions d'eau selon des modèles mathématiques appropriés ; et de la prévision des conditions optimales et du comportement des fruits secs durant le stockage.

L'objectif de notre travail est d'étudier le séchage solaire du raisin de la variété *Sultanine* en utilisant un séchoir solaire à convection forcée et un séchoir solaire de type coquillage. L'étude de la conservation du raisin sec par le suivi de l'évolution de quelques paramètres biochimiques et physico-chimiques au cours du stockage, la détermination et l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption sont également incluses parmi nos objectifs.

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## Chapitre I – Généralités sur le raisin sec – Considérations économiques

### A – Généralités sur le raisin sec

---

#### 1 – Définition du raisin sec

Le raisin sec est le produit préparé à partir de raisin séché sain appartenant à des variétés conformes aux caractéristiques de *Vitis vinifera*, et transformés de façon appropriée en un type de raisin sec au moyen d'ingrédients facultatifs convenables (FAO, 1985 ; Office International du Vin, 1995).

#### 2 – Classification du raisin sec

- **Raisin sec sans pépins** : raisin sec obtenu à partir des raisins qui sont naturellement exempts de pépins ou qui n'en contiennent presque pas.
- **Raisin sec avec pépins** : obtenu à partir des raisins contenant des pépins qui pourront être éliminés ou non aux stades du traitement.
- **Raisin sec de Corinthe** : obtenu à partir des raisins de petits grains (raisin de Corinthe) principalement sans pépins et de couleur bleu-noire.
- **Raisin sec blanchi** : raisin sec blanchi à l'anhydride sulfureux pendant le séchage ou après.
- **Raisin sec non traité** : raisins qui ont été séchés de manière appropriée mais qui n'ont pas subi de traitements requis pour présentation à la consommation (VILAUD et al, 1993 ; Normes CEE pour le raisin sec, 2001).

#### 3 – Taxonomie

La vigne est une plante ligneuse pérenne appartenant à la famille des *Vitacées*, autrefois appelée *Ampélidées* ou *Ampélidacées*. Cette famille, constituée de 12 genres, contient environ 700 espèces. Les vignes cultivées sont toutes du genre *Vitis*, lui même divisé en deux sous-genres : *Muscadinia* et *Euvitis*.

Dans son ensemble, la vigne peut se développer dans toutes les régions du monde grâce aux grandes capacités d'adaptation de ses nombreuses espèces. *Vitis vinifera* L. est la seule espèce présente en Europe, et c'est à l'échelle mondiale l'espèce viticole la plus commune et la plus importante au niveau économique (GALET, 1993 cité par HILBERT, 2002).

Les principales variétés à raisin de séchage sont : *Muscata* ; *Golden* ; *Corinthe noir* et *Sultanine*. La variété *Sultanine* reste la plus utilisée pour la production du raisin sec (VILAUD. et al, 1993).

#### 4 – Intérêt nutritionnel

Ayant été déshydratées, les raisins secs ont bien évidemment une teneur en eau abaissée par rapport à celle des raisins frais : elle varie entre 20% et 30% (au lieu de 80 à 90%). De ce fait, ils sont très énergétiques (280 K cal/100g raisin sec) : Soit un total calorique de 3 à 5 fois plus élevé que celui du raisin frais.

Les raisins secs sont donc très riches en glucides aisément utilisables par l'organisme. Leur richesse en substances minérales et en oligo-éléments (K, Ca, Na, P, Mg, Fe) est remarquable, elle est de 2 à 3 g/100g de raisin sec.

Les vitamines s'y retrouvent également à des taux très intéressants (Vit : A, C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) par contre, certaines d'entre elles peuvent être largement influencées par les conditions de séchage (REGAL, 1995).

La composition moyenne du raisin sec est donnée par le tableau 1.

Tableau 1 : Composition moyenne pour 100g de raisin sec

Composants :	Teneur :
Eau	27 g
Protides.	2 g.
Glucides.	64 g.
Lipides.	0.1 g.
Vit. C.	1 mg.
Vit. A.	27 mg.
Vit. B1.	0.08 mg.
Vit. B2.	0.05 mg.
K.	800 mg.
Ca.	200 mg.
Na.	150 mg.
P.	100 mg.
Mg.	32 mg.
Fe.	4 mg.

(Source : guide des aliments : fruits confits et séchés, 2000).

## B- Considérations économiques

### 1 – Le raisin dans le monde

Au niveau mondial, on recense environ 10 millions d'hectares de vigne dont les trois quarts sont situés en Europe. Les principaux pays viticoles sont l'Espagne (1,7 million d'ha), l'Italie (1.37 million d'ha), l'U.R.S.S (1.28 million d'ha), la France (1.17 million d'ha) et la Turquie (780 000 ha). L'Algérie occupait, en 1980, la onzième position parmi les pays viticoles avec une superficie de 230 000 ha (Office International du Vin, 1980 ; LAURENT, 2000).

Le raisin de cuve représente la majeure partie des vendanges mondiales (83% en 1980 et 84.36% en 1995), il est pressuré pour produire du jus de raisins, du vin, l'eau de vie de vin, et divers mélanges de ces produits (Office International du Vin, 1980 ; Office International du Vin 1995).

Le raisin de table consommé à l'état frais représente 12% (en 1980) et 14% (en 1995) des vendanges mondiales, ces raisins sont orientés vers la consommation à l'état frais.

Le raisin de séchage : représente 5% (en 1980) et 1.63% (en 1995) des vendanges mondiales, il est destiné au séchage pour produire du raisin sec.

Notant que la production mondiale de raisin s'oriente vers la production de raisin de cuve et le raisin de table au dépend du raisin sec, ceci est la conséquence de plusieurs facteurs économiques et techniques(LAURENT, 2000).

## 2– Le raisin en Algérie

### 2.1 – Répartition des vignobles

Les vignobles en Algérie occupent actuellement une superficie totale de 140 580 ha (Office National des Cultures Viticoles, 2001). La régression des vignobles est la conséquence de plusieurs facteurs dont les plus importants sont le déficit pluviométrique, l'insuffisance de la production de bois et plants de vigne, l'âge des vignobles, les arrachages anarchiques et massifs, et l'augmentation des coûts de plantation de la vigne (Office National des Cultures Viticoles, 2001; Institut Technique d'Arboricultures Fruitière, 2002).

La répartition des vignobles Algériens selon la destination du raisin produit est représentée par la figure 1.

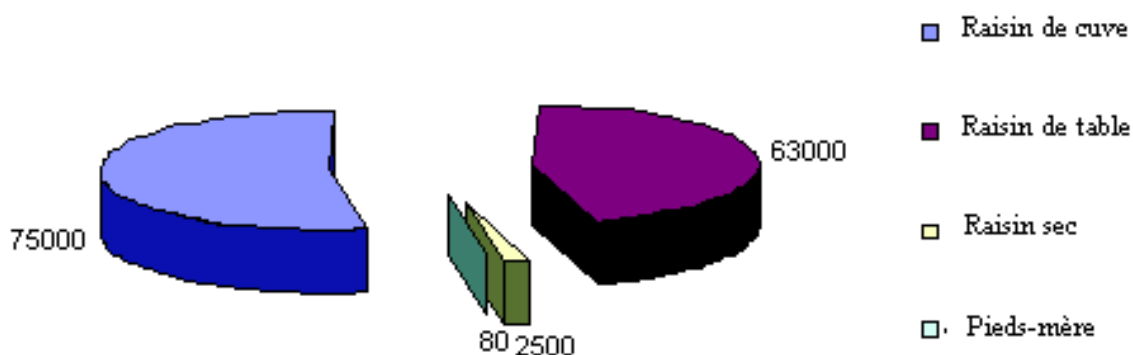


Fig. 1 – Répartition des vignobles Algériens (en ha) selon le type de raisin produit (Selon l'I.T.A.F, 2002).

### 2.2 – Production

La production nationale de raisin a connu ces dernières années des fluctuations en raison des crises que connaît la viticulture algérienne. La quantité de raisin produite durant la décennie 1990-1999 est en moyenne 1459.3 tonnes par an.

<b>Fruit :</b>	<b>Raisin (tonnes)</b>
<b>Année:</b> 1990	1 237
1995	1 964
1999	1 177

Tableau 2 – Production annuelle moyenne du raisin en Algérie

(Source : Office National des Statistiques, 2000)

La production nationale de raisin sec durant la période 1990 - 2001 a variée entre 1500 à 9000 quintaux par an (fig. 2).

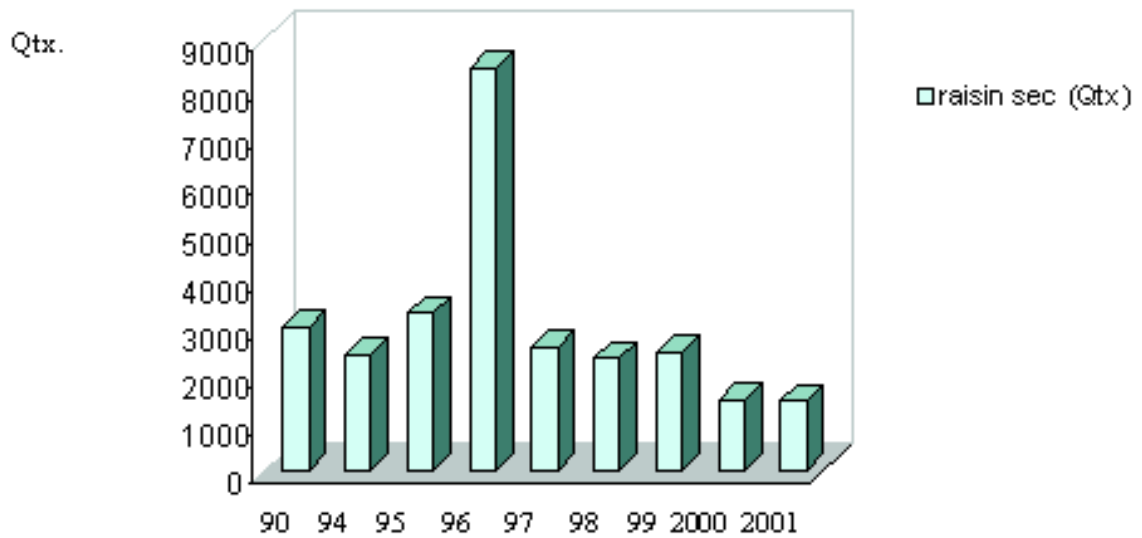


Fig. 2 – Répartition de la production nationale de raisin sec entre 1990 et 2001 (Ministère de l’agriculture, 2002).

La production de raisin sec par les principales Wilayas est représentée par la figure 3.

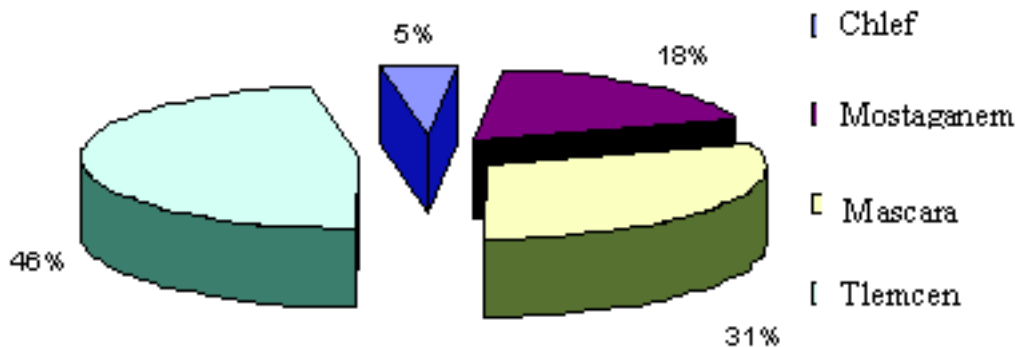


Fig. 3 – Principales Wilayas productrices de raisin sec (I.T.A.F, 2002).

### 2.3 – Consommation

Les fruits secs trouvent une large consommation dans la société algérienne. Les principaux fruits secs consommés sont les raisins, les pruneaux, les figues et l’abricot. Parmi ces fruits, le raisin sec est le plus consommé ; il est intégré avec les céréales pour préparer du couscous au raisin sec, dans certains gâteaux, ainsi que son large utilisation pour la préparation d’un plat très énergétique consommé principalement durant le mois du Ramadan (AOUES, 2002).

Pour l’année 2002, la consommation totale de raisin sec était de l’ordre de 687,048 tonnes dont 0.34% uniquement était de production locale, et 99.66% était assurée par l’importation (Office National des Statistiques, 2003).

### 2.4 – Importations

La demande en fruits secs est importante principalement durant le mois du carême. L'Iran et la Turquie, considérés parmi les principaux exportateurs de fruits secs à l'échelle mondiale, ont fourni pour l'Algérie durant l'année 1997 une quantité de 1 014,562 tonnes de fruits secs répartis selon le tableau 3.

Tableau 3 – Quantités de fruits secs importés pour l'année 1997

Fruits secs :	Quantité (Tonnes) :
Raisin sec.	584,778
Pruneaux séchés.	346,130
Figues séchées.	74,629
Abricot sec.	9,025

(Source : Direction générale des douanes, 1999)

### 2.5 – Perspectives de la viticulture

Il est indéniable que les superficies actuelles des vignobles restent très en deçà des potentialités réelles de l'Algérie ; un pays où les conditions climatiques et culturelles sont favorables pour la croissance et la fructification de la vigne (LAURENT, 2000 ; Institut Technique d'Arboriculture Fruitière, 2002 ; Office Nationale des Cultures Viticoles, 2003).

Un programme ministériel (Plan National pour le Développement Agricole) s'est lancé ces dernières années en vue de développer l'arboriculture fruitière et la viticulture particulièrement. Un subventionnement étatique en matière de pépinières, de distribution de plants, et un subventionnement direct aux viticulteurs a eu lieu en vue d'accroître la superficie des vignobles et améliorer leur rendement. Cela était effectué dans différentes régions du territoire national (Ministère de l'agriculture, 2002 ; Office Nationale des Cultures Viticoles, 2003).

## Chapitre. II – Le séchage

Le séchage est l'un des procédés de préservation des aliments les plus anciens. Le séchage solaire est considéré comme une technique traditionnelle pour les fruits et légumes dans les pays à climat sec et à longue durée d'ensoleillement (ROSSELO et al, 1990).

Toute élimination d'eau se heurte de deux problèmes majeurs :

Risques d'altération de la qualité nutritionnelle, et surtout organoleptique du produit séché,

Consommation considérable d'énergie (MAFART, 1995).

### II.1 – But du séchage

---

Le séchage des aliments a pour objectifs principaux :

- Préservation des aliments contre les différentes réactions de détérioration par abaissement de l'activité de l'eau.

- Faciliter le transport et l'entreposage des aliments par diminution du poids et du volume des aliments.
- Avoir les commodités d'emploi les plus recherchées (NADEAU et al, 1995).

## II.2 – Principe

Le séchage consiste à éliminer, par vaporisation ou sublimation, la majeure partie de l'eau d'un aliment solide.

L'évaporation est produite, dans des conditions contrôlées, grâce à une source de chaleur artificielle ou naturelle. Ce type d'opérations est essentiellement un transfert de masse nécessitant au préalable une «activation» de l'eau par une certaine quantité d'énergie apportée par un transfert de chaleur. Les deux transferts se doublent en une phase externe et une phase interne :

- Transfert de chaleur externe : de la source de chaleur vers la surface du produit,
- Transfert de chaleur interne : de la surface vers le «cœur» du produit,
- Transfert de masse interne : du «cœur» vers la surface du produit,
- Transfert de masse externe : de la surface du produit vers l'extérieur (MAFART, 1995).

Le transfert de chaleur globale est régi par l'équation :

$$DQ/dt = K_s \cdot A (T_a - T_s)$$

$T_a$  : température de l'air chaud,

$T_s$  : température à la surface du produit,

$K_s$  : coefficient de transfert de chaleur,

$A$  : surface d'échange. (CHEFTEL, 1976 ; MAFART, 1995).

## II.3 – Les phases du séchage

Selon MAFART (1995), l'élimination de l'eau par entraînement passe par les phases suivantes :

**a- Phase de mise en température** : Le produit à sécher étant froid au départ, sa pression de vapeur est également faible d'où un transfert de masse à allure très lente. Par contre, le gradient de température entre l'air chaud et la surface froide du produit est trop élevé, d'où un transfert de chaleur très actif. La quantité de chaleur transférée au niveau de la surface du produit est nettement excédentaire par rapport à la quantité de chaleur entraînée par le peu d'eau évaporée et par conséquent, l'excédent de chaleur ne pourra que chauffer la surface du produit. Ceci abouti à une diminution du gradient de température qui cessera dès que l'on aura atteint l'équilibre stationnaire.

**b- Phase à allure constante** : Le transfert de chaleur et de masse ont donc atteint un équilibre stationnaire, cette phase se caractérise par une capacité évaporatoire constante. Cela signifie que lors de la période de séchage à allure constante, la température en surface du produit ne dépend que des caractéristiques de l'air à s'avoir sa température, sa vitesse et son humidité.

**c- Phase à allure décroissante** : Après élimination de l'eau libre, le gradient de pression de vapeur d'eau diminue, l'allure de transfert de l'eau diminue simultanément. D'autre part, l'eau migre de plus en plus difficilement et c'est le transfert de masse interne qui devient limitant. Durant cette phase, des dépôts de soluté obstruent les pores et des phénomènes de croûtage aient lieu.

### II.4 – Mécanisme du séchage : la diffusion

---

L'élimination des molécules d'eau au cours du séchage se traduit d'après DAGUENET (1985) et MAFART (1995) par les modifications suivantes :

- L'eau s'écoule à l'état liquide vers la surface du produit sous l'action combinée des forces capillaires et l'activation thermique de l'air de séchage. Au cours de cette migration, des poches d'air apparaissent pour remplacer les pertes en eau.
- L'eau se retire à l'état liquide aux périphéries des pores, elle sera évaporée et emportée par le courant d'air chaud. La diffusion est inhibée, dans le cas du raisin, par une fine couche cireuse entourant les baies, ceci représente le problème majeur du séchage de raisin (PANGAVHANE et al, 1999).
- L'eau liquide sera entièrement évaporée à l'exception de l'eau fortement retenue. Le produit rentre en équilibre hygrométrique avec son environnement ; ce qui correspond à la fin du séchage.

### II.5 – Paramètres du séchage

---

#### II.5.1 – Paramètres liés au prétraitement

**a Effet du blanchiment** : L'augmentation de la durée du blanchiment à un effet très significatif sur la durée d'élimination d'eau au cours du séchage (SENHAJI et al, 1991 ; PANGAHVANE et al, 1999).

L'étude des différents paramètres sur la cinétique de séchage, réalisée par ELHALOUAT et LABUZA (1987), et celle réalisée par PANGAHVANE et al (1999) montrent que le blanchiment permet de réduire la durée nécessaire pour le séchage.

**b Effet du sulfitage** : Le sulfitage n'a aucune influence sur la vitesse d'élimination de l'eau. Par contre, il permet de contrôler la qualité du fruit séché (RADLER, 1964 ; ELHALOUAT et LABUZA, 1987).

#### II.5.2 – Paramètres liés au séchage

**a La température de l'air** : Le temps de séchage du raisin est largement réduit par l'élévation de la température de l'air du séchage de 50 à 80°C (SARAVACOS et al, 1986). Mais il existe une température maximale pour chaque produit qui ne peut être dépassée (GUINEBAULT, 1986 ; KECHAOU et al, 1996 ; YVES et al, 2001).

**b L'humidité de l'air** : L'humidité de l'air de séchage a une influence directe sur la cinétique de séchage. Un air très humide limite le séchage et peut même conduire à une réhydratation du produit à sécher ; par contre, une hygrométrie très basse facilite l'élimination de l'eau (GUINEBAULT, 1986).

**c La vitesse de l'air** : La vitesse de l'air doit être suffisante pour assurer un bon séchage (GERES, 1997). Son influence sur la cinétique du séchage est compliquée, elle



dépend de l'état du produit, de sa forme, de la section de brassage entre l'air et le produit, de la disposition du produit par rapport à la direction d'écoulement et de l'épaisseur de la couche du produit à sécher (HAKAM, 1987 ; KECHAOU et al, 1996).

### II.5.3 – Paramètres liés au fruit

**a La variété** : La durée du séchage et la qualité du fruit séché sont influencées par la variété du fruit séché (SABAREZ et al, 1997).

**b Le calibre** : La vitesse de déshydratation des fruits dépend de la vitesse de diffusion intracellulaire de l'eau de dilution du suc cellulaire, qui est fonction de l'épaisseur du fruit (LERAILLER, 1952). En outre, les travaux de BARBANTID (1994) confirment que la durée de séchage est plus courte pour les fruits de petit calibre que ceux de gros calibre. Sur le plan technique, le séchage est plus homogène lorsque le calibre des fruits est identique.

**c L'état de l'eau dans le fruit** : Plus que la quantité de l'eau libre est faible dans le fruit, plus sa chaleur latente de désorption est élevée et par voie de conséquences, la cinétique du séchage sera ralentie (NADEAU et al, 1995).

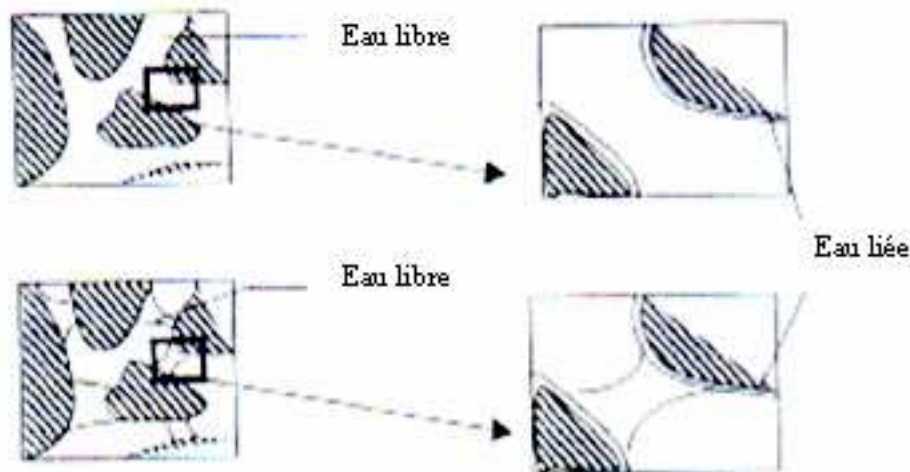


Fig. 4 – Différents états de l'eau dans le fruit.

## II.6 - Le séchage solaire

### II.6.1 – Principe

Le séchage solaire consiste en une déshydratation du produit en utilisant comme principale source de chaleur le rayonnement solaire. Dans certains cas, l'énergie solaire peut être couplée avec une (ou des) source d'énergie d'appoint en vue d'une optimisation du processus (FULLER, CHARBERS, 1992).

### II.6.2 – Modes du séchage solaire

**a Séchage solaire à l'air libre** : Les produits sont séchés par exposition directe au soleil. C'est une méthode très ancienne ayant l'avantage de ne pas être coûteuse, mais elle présente des inconvénients dont les plus importants sont la perte en qualité nutritionnelle et organoleptique du produit et même des pertes quantitatives (GERES, 1997).

**b Séchage solaire direct :** Le rayonnement solaire est amplifié par l'utilisation d'un film plastique qui recouvre les fruits placés dans des claies superposées. Ce type de séchage présente l'avantage de mieux protéger les fruits et de réduire la durée du séchage. Ces séchoirs sont souvent fragiles à cause du film plastique qui se déchire facilement. Dans certains cas, il y aura dégradation des qualités nutritionnelles et organoleptiques du fruit séché à cause de températures élevées (COLANGELO et al, 1994 ; GERES, 1997).

**c Séchage solaire indirect :** Contrairement au séchage solaire direct, le rayonnement solaire indirect n'altère pas les qualités organoleptiques (la couleur) des fruits séchés (COLANGELO et al, 1994 ; GERES, 1997).

### II.6.3 – Types de séchoirs solaires

Les séchoirs solaires se différencient selon le mode d'utilisation du rayonnement solaire. Ils se classent, selon GUINEBAULT (1986) ; COLANGELO et al (1994) et GERES (1997) en :

**a Séchage solaire naturel :** Les fruits étalés sur des claies, et des fois sur le sol, sont directement exposés au rayonnement solaire naturel sans contrôle technique et hygiénique.

**b Séchoirs solaires directs :** Sont des appareils simples et rustiques, constitués d'une chassie vitrée sous laquelle, les produits à sécher sont installés sur des clayettes. Une circulation de l'air se fait par convection naturelle (effet cheminée) ou par action du vent sur les ouvertures du séchoir, mais rarement à l'air d'un ventilateur.

**c Séchoirs solaires indirects :** Pour ce type de séchoirs, les produits sont placés à l'intérieur d'une enceinte de séchage et qui ne sont pas exposés directement au rayonnement solaire. L'air rentre dans l'enceinte après passage dans des capteurs à air qui le réchauffent en fonction du débit nécessaire.

**d Séchoirs solaires mixtes :** La chaleur nécessaire au séchage est fournie par l'action combinée du rayonnement solaire direct, et de l'air préchauffé dans des capteurs solaires.

**e Séchoirs solaires hybrides :** En plus de l'énergie solaire, une source d'énergie d'appoint (fuel, électricité, gaz, bois, .....etc.) est utilisée pour assurer un niveau élevé de chauffage de l'air ou pour assurer la ventilation. Dans ce cas, l'énergie solaire est souvent utilisée pour préchauffer l'air.

## II.7 – Aptitudes climatiques de l'Algérie au séchage solaire

---

Une étude du climat Algérien, effectuée par REBOUR et HAUVILLE (1954), permet de visualiser les vocations climatiques et les zones les plus favorables au séchage solaire des principaux fruits (fig. 5 et fig. 6).

Selon cette étude, la variabilité des conditions climatiques permet de limiter les différentes zones et leurs aptitudes au séchage du raisin :

- Zone du littoral : Cette zone est pratiquement impropre au séchage solaire du raisin en raison des faibles contraintes hydriques.
- Zone du tell : Le séchage solaire du raisin devient possible ; l'humidité nocturne et matinale est très gênante et nécessite des précautions spéciales pour soustraire le fruit à la réhydratation.
- Zone des steppes : Une région très propice au séchage solaire du raisin en raison des contraintes hydriques élevées.

Zone saharienne : Le séchage solaire du raisin peut s'effectuer dans les meilleures conditions en raison des contraintes hydriques élevées. Le séchage se poursuit même la nuit.

REBOUR et HAUVILLE (1954) ont conclu que la région de Laghouat, située entre le Sahara et les steppes, présente les mêmes conditions climatiques que celles de Fresno (en Californie) où se situ le plus gros centre mondial de séchage solaire des fruits.

Fig. 5 – Vocations climatiques des différentes zones de l'Algérie pour le séchage des raisins, figes et pêches durant le mois d'Août.

Fig. 6 – Vocations climatiques des différentes zones de l'Algérie pour le séchage des raisins, figes et pruneaux durant le mois de Septembre.

## Chapitre. III – Les pré-traitements du séchage

En vue de diminuer la durée du séchage, de conserver la couleur du raisin sec et d'assurer sa stabilité au cours du stockage ; un blanchiment et un sulfitage du raisin sont nécessaires avant le séchage (AGUTERA et al, 1987 ; CANELLAS et al, 1993).

### III.1 – Opérations préliminaires

#### III.1.1 – Récolte

Le raisin est un fruit qui ne présente pas de maturation complémentaire après récolte, pour ceci il doit être récolté en pleine maturité. Le degré de maturité est apprécié par sa couleur et son goût (METHIN, 1992).

#### III.1.2 – Stockage.

Le raisin frais peut être conservé jusqu'à deux mois dans des entrepôts réfrigérés à une température de +3 à +5°C (METHIN, 1992).

#### III.1.3 – Lavage

Le lavage des fruits avec de l'eau propre permet d'enlever les souillures, la poussière et une grande partie des microorganismes superficiels (GUINEBAULT, 1986).

### III.2 – Blanchiment

Le blanchiment est un traitement thermique de quelques secondes à 95 – 100°C destiné à détruire les enzymes susceptibles d'altérer les fruits ou les légumes. Les enzymes oxydatives (la peroxydase, la catalase), les enzymes hydrolytiques (amylase) et les enzymes responsables du brunissement enzymatique (phénoloxydases) sont les plus sensibles au blanchiment (RADLER, 1964 ; CHEFTEL, 1976).

Le blanchiment influe également sur la vitesse du séchage, une augmentation du temps de blanchiment diminue significativement la durée du séchage (GRNCAREVIC, 1963).

Il est à noter que le traitement des fruits renfermant des pellicules (raisin et prunes) dans une solution alcaline s'avère plus efficace qu'un blanchiment dans l'eau en terme de qualité du fruit sec, et dans la réduction du temps de séchage. Ceci s'explique par l'élimination de la pruine limitant la diffusion de l'eau (PANGAVHANE et al, 1999).

Le blanchiment, par immersion dans un bain d'eau chaude ou par exposition à une atmosphère de vapeur d'eau, est une opération parmi les plus importantes dans le pré traitement des fruits séchés (ELIOT et al, 1999).

### III.3 – Le sulfitage

---

Le sulfitage est un traitement utilisé en industrie alimentaire pour réduire le taux du brunissement des fruits durant le séchage et le stockage (BOLIN et JACKSON, 1985).

Les fruits destinés à la déshydratation sont souvent sulfités avant le séchage par exposition aux fumées de soufre brûlé ou bien par trempage dans des solutions de sulfite (RADLER, 1964 ; GUINEBEAULT, 1986).

Le sulfitage des fruits est un procédé qui permet de limiter les pertes en vitamine A et vitamine C durant le séchage et le stockage. Son utilisation comme agent préventif contre le brunissement est confirmée par la majorité des chercheurs travaillant sur les fruits séchés (AGUILERA et al, 1987).

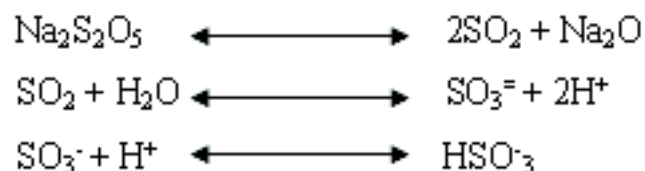
Le rôle préventif du SO<sub>2</sub> contre les réactions de brunissement est enregistré non seulement durant le processus de séchage où la température favorise ces réactions, mais également durant le stockage.

D'après GRNCAREVIC (1963), le sulfitage n'affecte pas la cinétique du séchage. La quantité d'SO<sub>2</sub> nécessaire pour prévenir le brunissement et assurer la stabilité du produit durant le stockage varie selon les fruits (RADLER, 1964 ; ELHALOUAT et LABUZA, 1987).

Les variétés à faible teneur en phénolase peuvent être séchées sans recours au sulfitage. Pour les variétés où la teneur en phénolases est élevée, le sulfitage devient indispensable car le SO<sub>2</sub> est considéré comme un inhibiteur spécifique des phénolases et il assure la stabilité de la couleur. En Australie la législation autorise une teneur maximale en SO<sub>2</sub> de 3000 ppm pour les fruits séchés. Pour la majorité des autres pays, la teneur en SO<sub>2</sub> autorisée est de 2000 ppm (Normes CEE concernant le raisin sec, 2001).

#### III.3.1 – Absorption du SO<sub>2</sub>

En solution aqueuse, le métabisulfite de sodium produit le SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub><sup>=</sup> et HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon les réactions suivantes :



Le soufre est absorbé par le raisin frais sous forme de SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub><sup>=</sup> et HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; le mécanisme d'absorption de ces molécules est la diffusion (DAVIS, 1973)

### III.3.2 – Effet de quelques paramètres sur l'absorption du SO<sub>2</sub>

L'absorption du SO<sub>2</sub> est influencée principalement par le pH, la température et la concentration en soufre (DAVIS, 1973 ; ROSELLO et al, 1990).

**a Effet du pH :** Le pH de la solution de sulfitage est abaissé par l'utilisation du SO<sub>2</sub> seul, ce qui favorise l'absorption du SO<sub>3</sub><sup>=</sup>. Afin d'éviter l'absorption excessive du SO<sub>3</sub><sup>=</sup> au dépend du SO<sub>2</sub>, il est indispensable d'employer en proportions adéquates le SO<sub>2</sub> et le Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour la préparation de la solution de sulfitage.

**b Effet de la concentration en métabissulfite :** Les solutions concentrées en Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permettent d'augmenter la quantité de soufre absorbé par le raisin et de réduire le temps nécessaire pour le sulfitage.

**c Effet de la température :** L'absorption du SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub><sup>=</sup> et HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> par les baies de raisin est généralement accélérée par une élévation de la température de 40°C à 50°C.

### III.3.3 – Vitesse d'absorption du SO<sub>2</sub>

L'absorption du SO<sub>2</sub> s'effectue au niveau de la pellicule. Le mode de transfert proposé au niveau du mésocarpe est la diffusion.

Un modèle mathématique, établi par ROSSELO et al (1990), illustre le temps d'immersion dans une solution de soufre en fonction des concentrations en SO<sub>2</sub> et de la taille du produit.

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \left( \frac{8}{\pi^2} \right) \sum \exp\left(-\frac{\pi^2}{4}\right) \times (2n+1)^2 \times \left(\frac{D}{L^2}\right) \times \frac{t}{(2n+1)^2}$$

C : concentration du SO<sub>2</sub> à t D : diamètre du solide.

Cs: concentration à t° de SO<sub>2</sub>. L : épaisseur du solide.

L'absorption du SO<sub>2</sub> est favorisée par les solutions concentrées en Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Une élévation de la température de 35°C à 50°C permet d'accroître considérablement la quantité de sulfure absorbée (ROSELLO et al, 1990).

En ce qui concerne l'effet du pH sur l'absorption du SO<sub>2</sub>, un abaissement sous l'effet de bisulfite de sodium augmente la teneur en soufre total. Au pH = 2.5, la diffusion du SO<sub>2</sub> est mieux favorisée que celle des ions HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Pour ceci il est préférable d'employer en proportions égales le bisulfite de sodium et le sulfite car ce dernier contribue à l'élévation du pH, et par voie de conséquences une réduction de la diffusion du SO<sub>2</sub> (ROSELLO et al, 1990).

## Chapitre . IV – Isothermes de sorption

L'eau, constituant indispensable des denrées alimentaires, joue un rôle important dans le contrôle de la consistance et de la conservation des denrées alimentaires (LABUZA, 1998 ; YVES, 2003).

Comme tout procédé de séchage, l'étape importante consiste à évaluer le caractère hygroscopique du fruit qui indique l'affinité du produit avec son milieu environnant et par conséquent, à déterminer sa courbe de désorption.

L'hygroscopicité du fruit séché conduit à sa réhydratation durant le stockage. Le comportement du fruit sec vis à vis des conditions de stockage (humidité et température) peut être envisagé par la détermination des isothermes d'adsorption dans les conditions du stockage (KECHAOU et al, 1996).

### IV.1 – Définition

---

L'activité de l'eau ( $A_w$ ) dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau ( $X$ ) et de sa température ( $T$ ). La courbe représentant, à une température donnée ( $T$ ), la teneur en eau d'un produit en fonction de l'activité de l'eau est appelée isotherme d'adsorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec, et isotherme de désorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit saturé en eau (YVES, 2003).

### IV.2 – Courbes des isothermes de sorption

---

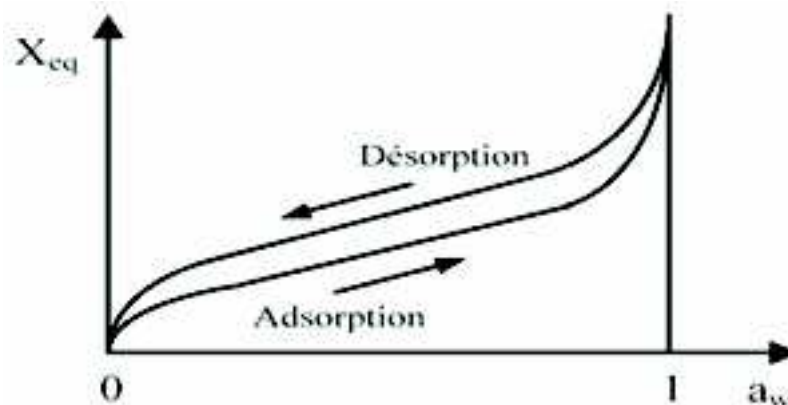


Fig. 7 – Formes générales des isothermes d'adsorption et de désorption.

Les deux courbes prennent en général une forme sigmoïdale qui caractérise les produits riches en sucres. Elles sont différentes car le séchage d'un produit (passage de  $A_w \approx 1$  à  $A_w < 0,6$ ) entraîne des modifications de structure et de porosité irréversibles (LABUZA, 1998 ; YVES, 2003).

### IV.3 – Zones des isothermes de sorption

---

Les isothermes d'adsorption et de désorption présentent en général trois zones. Chaque zone correspond à un mode de fixation particulier de l'eau par les molécules hydrophiles du produit.

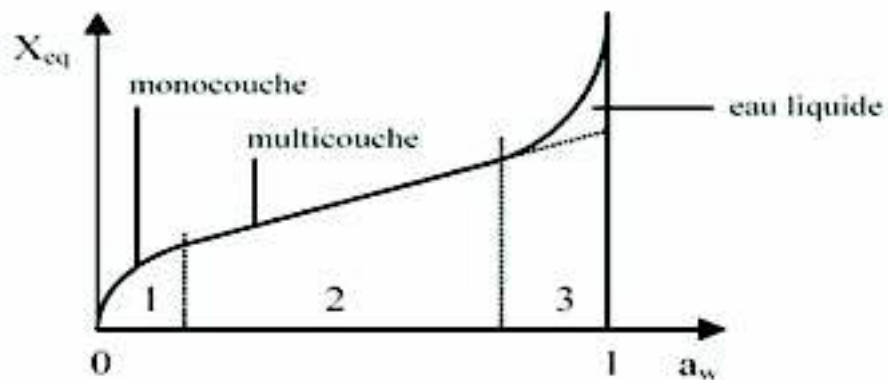


Fig. 8 – Les différentes zones d'une isotherme de sorption.

- **Zone 1 (zone A)** : Elle est représentée par l'eau qui correspond à des activités de l'eau comprises entre 0 et 0.2. Elle est constituée d'une couche moléculaire à la surface du produit et elle est caractérisée par l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des molécules hydrophiles. L'eau est donc dans un état rigide en raison des fortes liaisons assurant sa rétention.

- **Zone 2 (zone B)** : Adsorption des molécules d'eau sur la couche mono moléculaire. L'isotherme est linéaire dans cette zone ; l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

- **Zone 3 (zone C)** : Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. Cette eau micro capillaire constitue une phase continue (MULTON, 1980 ; WEISSER, 1985 ; YVES, 2003).

#### IV.4 – Effet de la température sur les isothermes de sorption

L'équilibre hygroscopique, d'après WEISSER (1985), entre le produit et son environnement est influencé par la variation de la température. L'influence de ce paramètre peut se traduire différemment selon l'activité de l'eau :

Pour des  $A_w < 0.7$  : L'élévation de la température provoque un abaissement de la teneur en eau à l'équilibre. Ce phénomène est observé par SARAVACOS et al (1987), TSAMI et al (1990), et DOAMRAL SOBRAL et al (1999) pour la plupart des fruits riches en sucres solubles (raisin, prunes, figes et abricot).

Pour des  $A_w > 0.7$  : L'effet de la température est inverse, la teneur en eau du produit s'élève pour une même activité de l'eau avec l'augmentation de la température ce qui provoque un croisement des isothermes. Ceci s'explique, selon les mêmes auteurs, par l'augmentation de la solubilité des sucres dans l'eau et leur cristallisation sous l'effet de l'élévation de la température.

Pour certains fruits riches en sucres, le point d'intersection des isothermes se situe à une activité de l'eau égale à : 0.6 pour les figes sèches, 0.7 pour les prunes sèches et 0.75 pour l'abricot sec. L'intersection des isothermes du raisin sec de variété *Sultanine* est à une activité de l'eau égale à 0.75 (fig. 9) ; cette faible valeur se traduit, selon SARAVACOS and al (1987), par sa teneur élevée en sucres solubles.

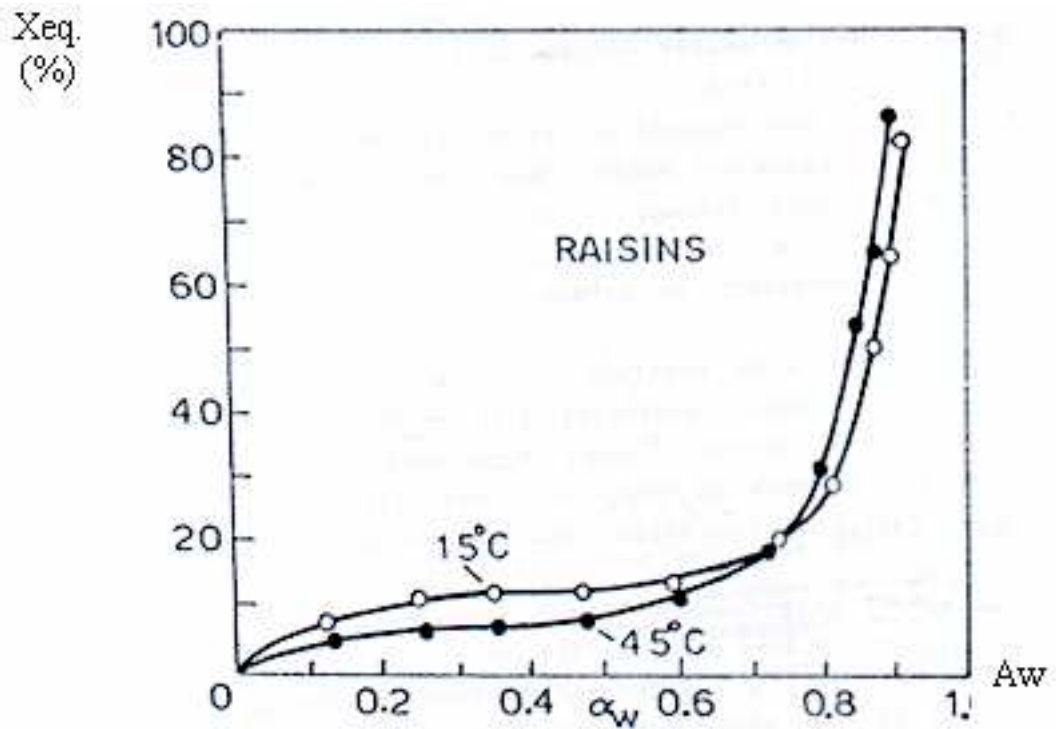


Fig. 9 - Isothermes d'adsorption du raisin de variété Sultanine à 15°C et 45°C (SARAVACOS et al, 1986).

**Cas des denrées riches en sucre:** Le comportement d'un sucre (disaccharide) comme le saccharose, présentant une hystérésis extrême, pourrait représenter le comportement global du fruit riche en sucre vis à vis des variations de la teneur en eau (YVES, 2003).

Pour le saccharose pur:

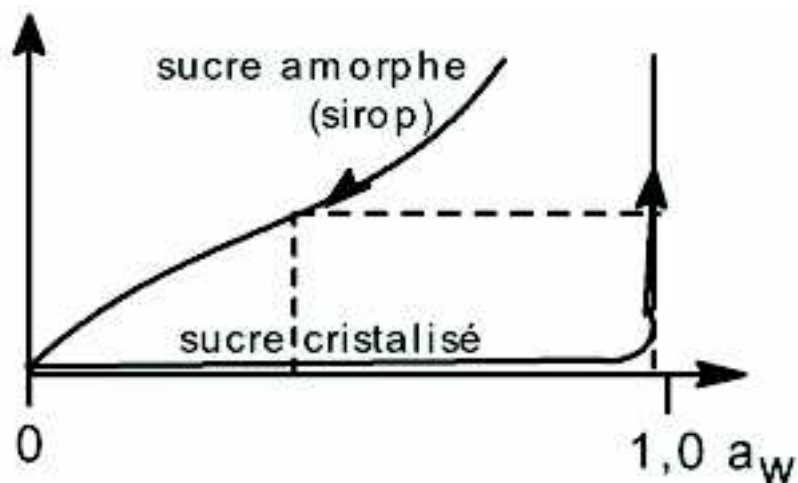


Fig. 10 – Isotherme d'adsorption et de désorption du saccharose cristallisé et amorphe.



## IV.5 – Intérêts pratiques des isothermes de sorption

La connaissance de l'isotherme de désorption est particulièrement importante en vue du séchage d'un produit par entraînement : produit placé dans un courant d'air chaud et sec. La détermination de l'isotherme de désorption permet également d'évaluer la teneur en eau à l'équilibre ( $X_{eq}$ ) du produit avec l'air de séchage. La valeur de ( $X_{eq}$ ) est un paramètre qui apparaît en particulier dans les modèles permettant de prévoir l'évolution de la teneur en eau d'un produit au cours de son séchage.

Les isothermes d'adsorption - désorption permettent également de :

- Prévoir l' $A_w$  (encore difficile à mesurer) en fonction de la teneur en eau,
- Prévoir l'évolution de l' $A_w$  en fonction des variations de la teneur en eau (hydratation, déshydratation) ou du passage du sucre de l'état amorphe à l'état cristallisé,
- Prévoir l' $A_w$  à l'équilibre dans le cas des mélanges de produits déshydratés,
- Décider le mode de conditionnement (étanchéité ou non à la vapeur d'eau) d'une denrée en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère (UNKNOWN, 1999).

## IV.6 – Modèles mathématiques de détermination

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour représenter les isothermes de sorption. Ils sont classés en deux groupes principaux :

- Des modèles mathématiques basés sur des équations théoriques faisant intervenir les caractéristiques de l'adsorption.
- Des modèles mathématiques qui consistent à optimiser des équations empiriques en utilisant des résultats expérimentaux.

Il est à noter que le deuxième type de modèles est très utilisé. Le modèle de BET (Brunauer, Emmet, Teller) et celui de GAB (Guggenheim, Anderson, Boer) restent les plus appliqués pour les produits alimentaires (YVES, 2003).

### IV.6.1 - Modèle de B.E.T : Ce modèle mathématique est représenté par l'équation suivante

$$\frac{A_w}{X \cdot (1 - A_w)} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{A_w(C - 1)}{X_m \cdot C}$$

X : teneur en eau du produit (g/100g de matière sèche),

$X_m$  : teneur en eau correspondant à la couche monomoléculaire (g/100g de matière sèche),

C : constante du modèle.

Le modèle de B.E.T est utilisé pour calculer la teneur en eau de la couche monomoléculaire ( $X_m$ ) et sa chaleur de désorption. Cette équation est utilisée pour des activités de l'eau inférieures ou égales à 0.5. Au de la de cette activité de l'eau, les résultats calculés ne seront pas satisfaisants (LABUZA, 1998 ; DO AMRAL SOBRAL et al, 1999).

### IV.6.2 - Modèle de G.A.B

le modèle de GAB est le meilleur modèle théorique pour les aliments, il est utilisé et accepté en technologie alimentaire par tous les chercheurs en Europe (BIZOT, 1983).

Le modèle de GAB est représenté par l'équation suivante (LABUZA, 1998 ; DO AMRAL SOBRAL et al, 1999) :

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C \cdot K \cdot A_w}{[1 - (K \cdot A_w)] \times [1 - (K \cdot A_w) + (C \cdot K \cdot A_w)]}$$

X : teneur en eau du produit (g/100g de matière sèche),

X<sub>m</sub> : teneur en eau correspondant à la couche monomoléculaire (g/100g de matière sèche),

C, K : constantes de GAB.

Les constantes de GAB (X<sub>m</sub>, C et K) dépendent des caractéristiques du produit et de la température. Ils sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus par le modèle de GAB ne diffèrent pas de ceux obtenus par l'équation de BET (LABUZA, 1998). L'équation de GAB est vérifiée pour les isothermes de sorption jusqu'à une activité de l'eau égale à 0.9.

### IV.7 – Chaleur de sorption

---

Les données des isothermes de sorption sont exploitées pour déterminer la chaleur de sorption de l'eau des fruits séchés en utilisant l'équation de CLAPEYRON-CLAUSIUS. Cette détermination est indispensable pour une meilleure conduite des opérations de séchage et de stockage des fruits. Elle est utilisée pour déterminer l'énergie nécessaire pour la désorption et pour prévoir l'état de l'eau dans le fruit séché (TSAMI et al, 1990).

L'évolution de la chaleur de sorption en fonction de la teneur en eau du raisin de variété *Sultanine*, déterminée par TSAMI et al (1990), est représentée par la fig. 11.

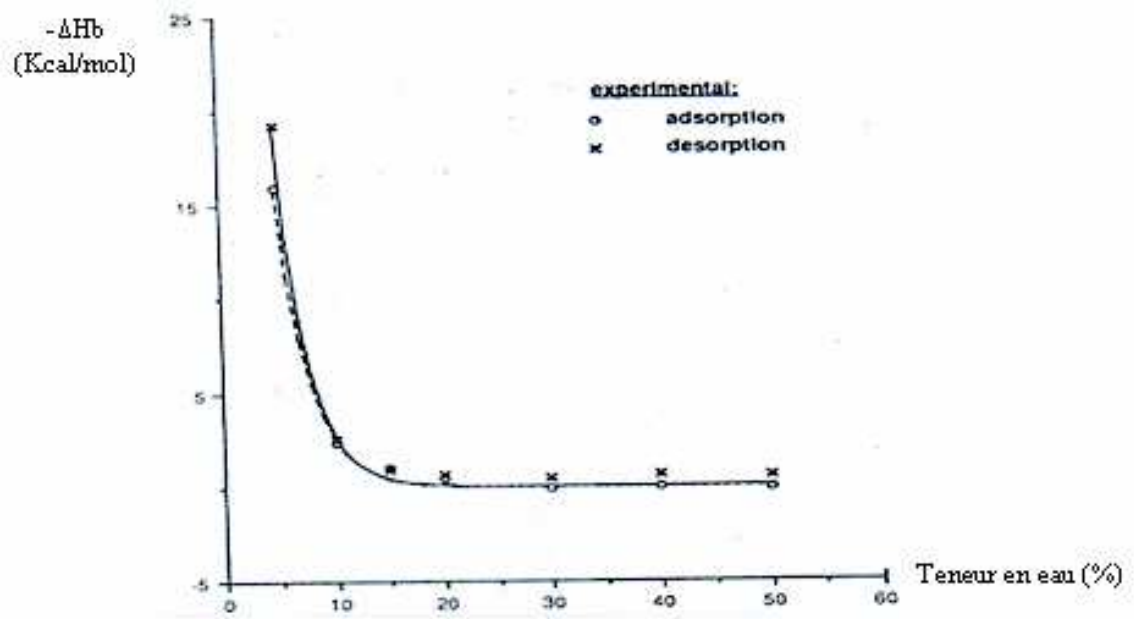


Fig. 11– Chaleur de sorption en fonction de la teneur en eau du raisin sec de la variété *Sultanine* (Selon TSAMI et al.

# MATERIEL ET METHODE

## 1 - Matériel biologique : le raisin

### 1.1.- Identification

---

Le raisin utilisé dans notre travail est un raisin blanc, sans pépin, de variété *Sultanine*. Il est produit dans un vignoble situé dans la région d'Elassafia (un village à 15 Km du Sud-Est de la wilaya de Laghouat).

### 1.2 - Récolte

---

La récolte des grappes de raisin a été effectuée manuellement durant la première semaine du mois de Septembre. Cette période correspondait à une complète maturité du raisin. La maturité est appréciée par le goût sucré et la couleur jaune-claire des baies.

### 1.3 - Conditionnement

---

Les grappes de raisin ont été conditionnées dans des caisses en plastique de 10Kg.

### 1.4 - Stockage

---

Les échantillons de raisin ont été conservés en frigorifique (+4°C ) pendant 24<sup>h</sup> en vue d'assurer leur stabilité avant le transport.

## - 2 - Matériel technique

### 2.1 - Séchoir de laboratoire (soufflerie)

---

Le séchage du raisin au niveau du laboratoire a été effectué par une soufflerie de laboratoire (fig. 12) dont le mode de transfert de chaleur est assuré par convection forcée. La soufflerie est munie d'un ventilateur hélicoïdal à vitesse réglable permettant de réguler la vitesse de l'air du séchage.

La soufflerie est munie également de deux batteries de résistance électriques chauffantes qui permettent de fixer la température de l'air du séchage. Les températures (sèches et humides) de l'écoulement sont mesurées par deux thermomètres placés en amont de l'enceinte de séchage.

L'enceinte de séchage (29 × 29 cm de section et 48 cm de hauteur) est alimentée avec de l'air chaud généré par la soufflerie; ce dernier traverse une claie de séchage portant

l'échantillon de raisin déposé en une seule couche. La claie de séchage est soulevée par un support placé sur une balance de précision (0.01g de précision). Cette balance est reliée à un micro-ordinateur.

La perte en poids est mesurée en continue à l'aide d'un logiciel SARTWEDGE qui permet l'enregistrement du poids chaque 5 secondes.

La disposition de la soufflerie dans le laboratoire permet de réduire l'influence des conditions externes sur les paramètres du séchage.

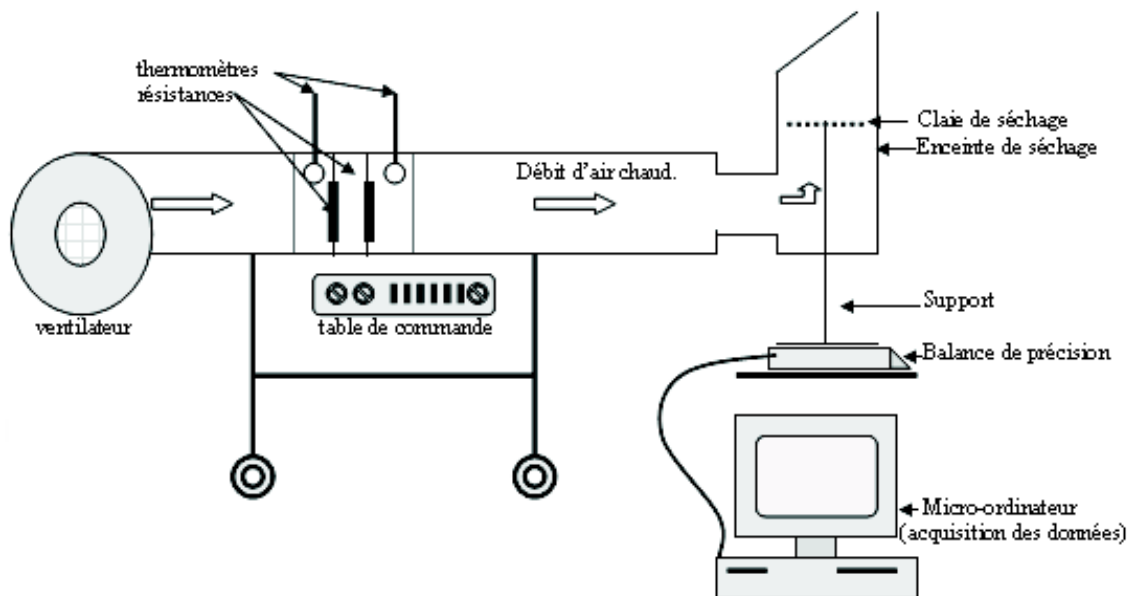


Fig.12 – Représentation schématique du séchoir de laboratoire (soufflerie).

## 2.2 - Séchoir solaire à convection forcée

Le séchoir solaire à convection forcée (fig. 13), utilisé pour le séchage du raisin, a été réalisé selon les descriptions du séchoir solaire réalisé par BOLIN et al (1991). Il est composé de trois parties essentielles :

**a Capteur solaire :** Le capteur d'énergie solaire est composé de deux films plastiques en polyéthylène (l'un noir et l'autre transparent) placés sur une armature métallique ayant la forme d'un tunnel (longueur : 10m ; largeur : 1m ; rayon : 0.5m). La base du tunnel est couverte par le film noir qui joue le rôle d'un absorbeur des rayons solaires. Par contre, la surface demi-cylindrique du tunnel est recouverte par le film blanc. En vue de maximiser l'intensité solaire, le collecteur solaire est orienté dans une direction Nord - Sud.

**b Le ventilateur :** Deux ventilateurs, placés en amont du capteur solaire, alimentés d'un courant électrique généré par des cellules photovoltaïques, permettent de canaliser l'air préchauffé dans le tunnel vers l'enceinte de séchage en passant par la deuxième source de chaleur.

**c- Enceinte de séchage :** Elle est composée d'une armoire parallélépipédique (2m x 1m x 0.75m) pouvant supporter une douzaine de claies (0.9m x 0.7m) de capacité de 8 kg de fruits pour chacune d'elles. L'armoire est déposée sur une enceinte de chauffage comportant dans sa partie inférieure une deuxième source de chaleur assurée par un réchaud à gaz.

Ce dernier est relié par un débitmètre thermostaté permettant de maintenir une température de séchage fixe au niveau de l'enceinte de séchage.

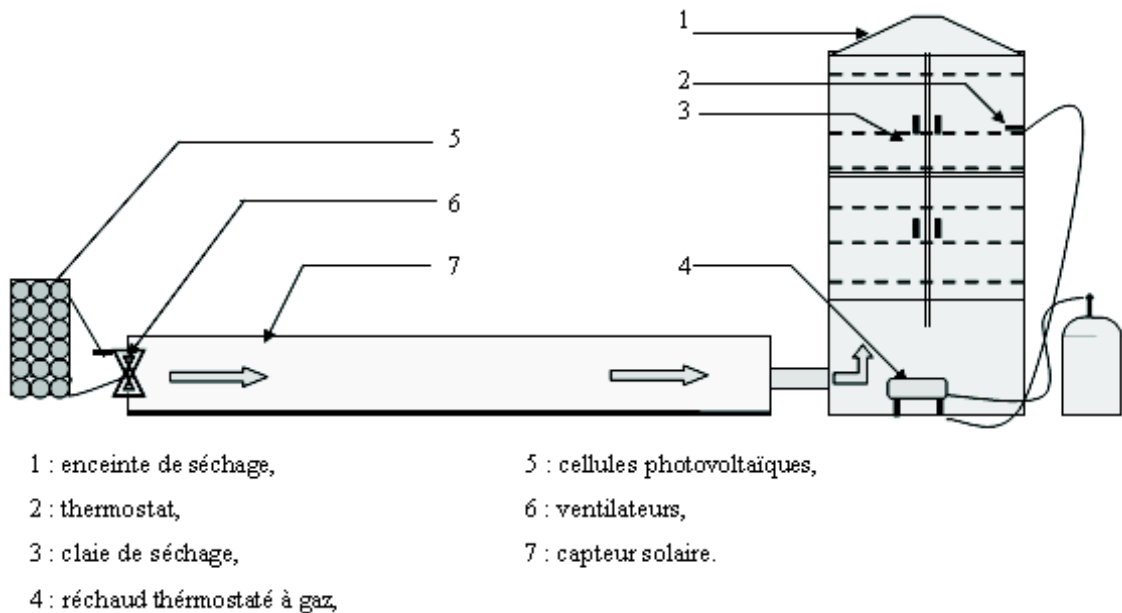


Fig. 13 – Représentation schématique du séchoir solaire à convection forcée.

**d- Fonctionnement** : Grâce aux ventilateurs, le séchage s'effectue par convection forcée de l'air préchauffé au niveau du collecteur solaire. Si la température de l'air est inférieure à la température de séchage, le réchaud à gaz se déclenche automatiquement pour chauffer l'air jusqu'à la température désirée. Il est possible donc de sécher les fruits même en absence du soleil.

### 2.3 - Séchoir solaire de type coquillage

Le séchoir de type coquillage est réalisé à partir de plaques métalliques peintes en noir mat (fig. 14). Il se compose d'un couvercle occupant la partie supérieure, et une partie inférieure de forme conique, d'où son apparence et son nom de «coquillage».

**a Le couvercle** : Il est de 1m de diamètre et de 30 cm de hauteur. Il possède une cheminée supérieure de 15 cm de diamètre assurant la sortie de l'air humide.

**b La virole** : Sous forme d'un cylindre de 1m de diamètre et de 30 cm de hauteur ; elle est perforée de trois ouvertures permettant la rentrée de l'air à l'intérieur du séchoir.

**c La coquille inférieure** : elle présente également le même diamètre et la même hauteur que le couvercle. Elle est munie de trois perforations permettant l'entrée de l'air, et soulevée de trois pieds métalliques de 1 m de longueur.

Le séchoir comporte deux claies de séchage, de formes circulaires (1m de diamètre) et distantes de 23 cm l'une de l'autre. Il est couplé d'une source d'énergie d'appoint, réchaud à gaz butane placé au-dessous de la coquille inférieure, entourée par un cylindre en galvanisé permettant l'acheminement de l'air chaud vers la coquille inférieure.

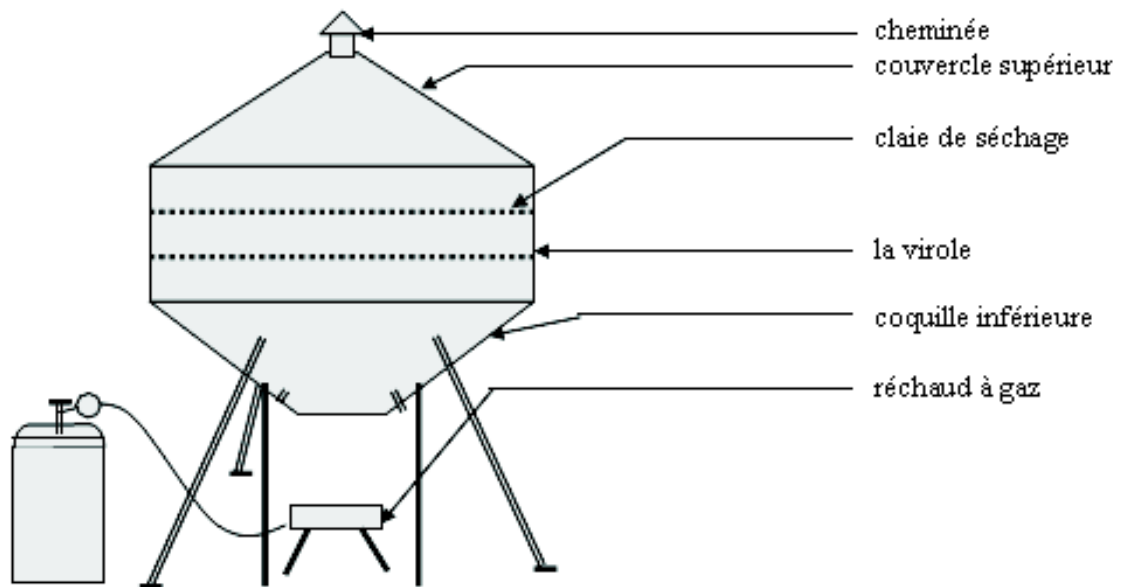


Fig. 14 - Représentation schématique du séchoir solaire de type coquillage.

**d- Fonctionnement :** Le séchage par ce type de séchoir est un séchage indirect. Les rayons solaires réchauffent le couvercle peint en noir qui, à son tour, conduit la chaleur au raisin déposé sur les claies de séchage.

L'air réchauffé par le réchaud à gaz rentre par les perforations de la coquille inférieure. En brassant le raisin déposé sur les claies, il se charge en humidité et s'échappe vers l'extérieur à travers la cheminée.

## 2.4 – Performances des séchoirs solaires

Les performances du séchoir solaire de type coquillage et du séchoir solaire à convection forcée sont calculées selon les formules suivantes :

- La vitesse en masse fraîche ( $T_{sm}$ ) :

$$T_{sm} = \frac{M_i}{T_s} \quad (01)$$

$M_i$  : poids initial du raisin frais (Kg),

$T_s$  : Temps de séchage (heure).

- La vitesse en eau extraite ( $T_{se}$ ):

$$T_{se} = T_{sm} \frac{(m_{ci} - m_{cf})}{(100 - m_{cf})} \quad (02)$$

$m_{ci}$  : humidité initiale du raisin (%),

$m_{cf}$  : humidité finale du raisin (%).

- Le débit d'air chaud nécessaire ( $D_s$ ) :

$$D_s = 1000 \times \frac{T_{se}}{1.2 \times (X_m - X_a)} \quad (03)$$

$X_m$  : humidité absolue de l'air à la sortie du séchoir (Kg eau/Kg d'air sec),

$X_a$  : humidité absolue de l'air ambiant (Kg eau/Kg d'air sec).

- La puissance nécessaire ( $P_n$ ) :

$$P_n = 1.2 (h_s - h_a) \times \frac{D_s}{3600} \quad (04)$$

$h_a$  : enthalpie de l'air ambiant (Kj/Kg),

$h_s$  : enthalpie de l'air sec (Kj/Kg).

- Rendement du capteur solaire ( $R_c$ ) :

$$R_c = \frac{\sum (1.2 D_s (h_s - h_a)) \times Dt}{\sum (E_s \times S \times Dt)} \quad (05)$$

$E_s$ : irradiation solaire absorbée par le capteur,

$S$ : Surface de captation.

- Rapport de séchage ( $R_s$ ) :

$$R_s = \frac{M_i}{M_f} \times 100 \quad (06)$$

$M_f$ : poids du raisin sec (Kg),

$M_i$  : poids du raisin frais (Kg).

## 3 - Méthodes de séchage

### 3.1 - Séchage au laboratoire

---

A fin d'étudier l'effet des différents paramètres (paramètres liés au fruit, aux pré-traitements et aux conditions de séchage) sur la cinétique de séchage du raisin de variété *sultanine* ; des échantillons de raisin, ayant subis différents traitements, ont été séchés par la soufflerie de laboratoire.



Le logiciel SARTWEDGE, permet une acquisition des différences de poids enregistrés par la balance de précision. Il permet en outre de tracer la courbe de la cinétique du séchage représentée par la perte en poids en fonction du temps de séchage.

Les conditions standards de séchage, pour chaque essai, sont les suivantes :

- Poids de la prise d'essai : 10g environ pour chaque courbe de séchage,
- Calibre des baies : moyen,
- Blanchiment : trempage dans une solution d'NaOH à 0.5% ; 98°C pendant 10s,
- Sulfitage : trempage dans une solution d'Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (la concentration, la température de la solution et le temps de trempage sont mentionnés au niveau du protocole expérimental),
- Air de séchage : 60°C ; 0.5m/s.

Le protocole de pré traitements et des paramètres de l'air de séchage est indiqué par la figure 15.

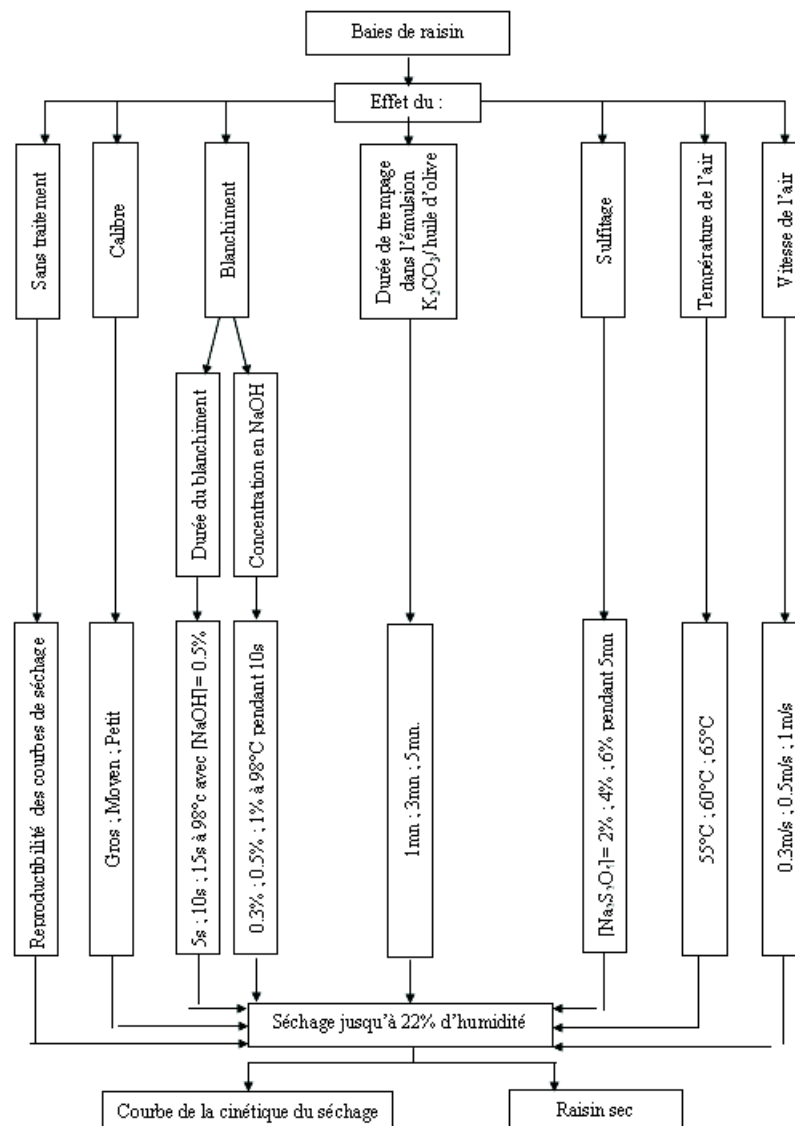


Fig. 15 – Protocole expérimental pour l'étude de l'effet des différents paramètres sur la cinétique de séchage du raisin.

### 3.2 - Séchage solaire

Le séchage a été effectué, à une échelle semi-pilote, durant la deuxième semaine du mois de septembre 2003 au niveau de la station expérimentale de l'institut national agronomique (Alger). Les deux séchoirs utilisés sont : le séchoir solaire à convection forcée et le séchoir solaire de type coquillage.

Les différentes conditions de séchage solaire sont indiquées par la figure 16.

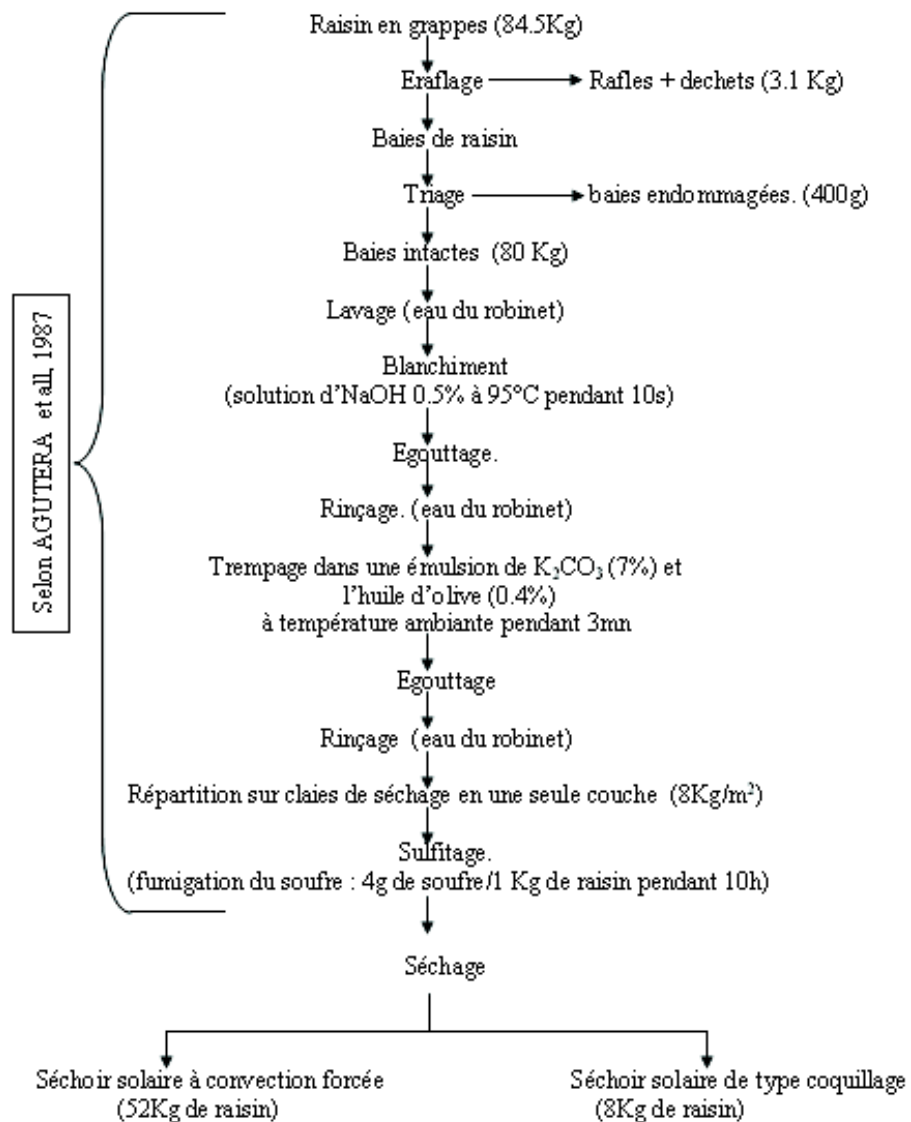


Fig.16 – Opérations de pré traitements et de séchage du raisin de la variété Sultanine.

#### 3.2.1 - Séchoir solaire à convection forcée : 52Kg de baies de raisin prétraité ont été séchées dans les conditions suivantes

a Température de séchage : 65°C,

b Température ambiante : 32.33°C (températures mesurées par un thermomètre IRTEC P800 à rayons infrarouges),

c Vitesse de l'air : 0.52 m/s (mesurée par un thermo-anémomètre TESTO435 à affichage digital),

d Humidité de l'air de séchage : 64 % (valeur calculée à partir de la température humide et la température sèche),

e Humidité du raisin après séchage : 22.6%.

### **3.2.2 - Séchoir solaire type coquillage : 8kg de baies de raisin ont été séchées dans ce séchoir et cela dans les conditions suivantes**

a Température de séchage : 65°C,

b Température ambiante : 32.33°C,

c Humidité de l'air de séchage : 64% (valeur calculée à partir de la température sèche et la température humide),

d Humidité du raisin après séchage : 22.6%.

## **4 - Détermination expérimentale des isothermes de sorption**

Deux types de méthodes de détermination des isothermes de sorption sont les plus utilisés pour les produits alimentaires. Le premier groupe, concernant les méthodes gravimétriques, est très utilisé par rapport aux méthodes du deuxième groupe qui concerne les méthodes dynamiques nécessitant un matériel spécifique (YVES, 2003).

Dans notre étude, une méthode gravimétrique de détermination des points expérimentaux des isothermes, citée par SARAACOS et al (1986) et par YVES (2003), a été utilisée.

### **4.1 - Principe**

Le principe d'obtention d'un point expérimental de l'isotherme est le suivant : une prise d'essai du produit est placée dans une enceinte maintenue à température (T) et à humidité relative de l'air (HR) constantes. L'échantillon est pesé à intervalle régulier jusqu'à ce que sa masse ne varie plus, il est alors en équilibre avec son atmosphère. Connaissant sa masse humide, il suffit donc de déterminer sa masse sèche pour en déduire sa teneur en eau à l'équilibre ( $X_{eq}$ ). Le couple (HR,  $X_{eq}$ ) fournit un point de l'isotherme de sorption.

### **4.2 - Mode opératoire**

Le produit est suspendu dans un hygromètre étanche à l'intérieur duquel, une solution d'acide sulfurique (de concentration déterminée) assure une humidité relative constante (annexe). La température est maintenue constante en plaçant les hygromètres dans une étuve

thermostatée. Dix hygromètres, à différentes humidités relatives, sont utilisés pour déterminer chaque courbe de sorption (fig.17)

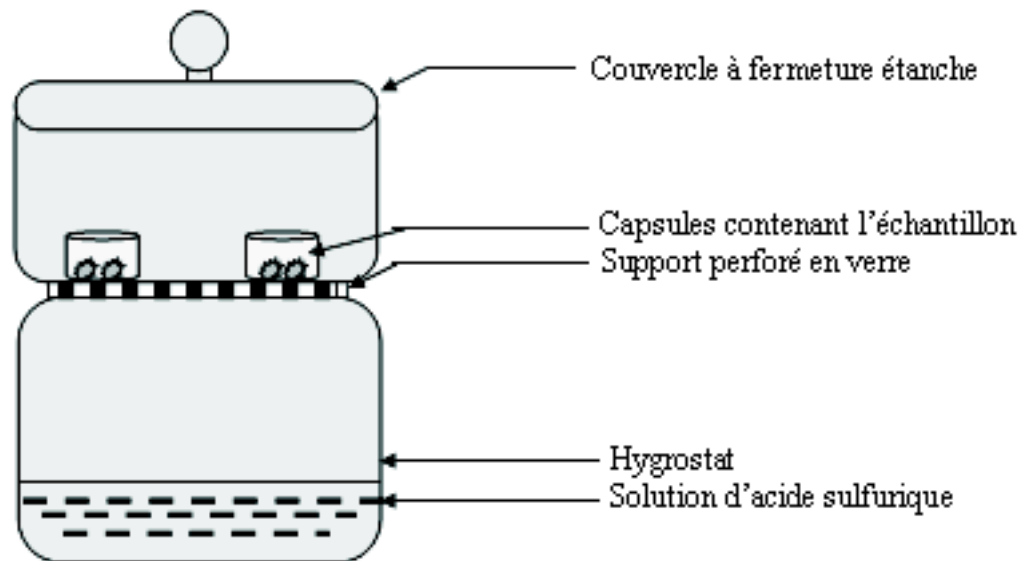


Fig.17 - Schéma d'un hygromètre utilisé pour la détermination des isothermes de sorption.

Les hygromètres, contenant les solutions d'acide sulfurique à différentes concentrations et les échantillons de raisin (préalablement pesés), sont placés dans une étuve réglée à 25°C et une autre à 40°C. Chaque hygromètre contient quatre prises d'essai mises séparément dans des capsules.

L'équilibre est considéré atteint lorsque la différence de masse (masse de l'échantillon de raisin) entre trois pesées consécutives est inférieure à 3%.

Afin d'éviter le développement de moisissures, des cristaux de thymol sont placés dans les hygromètres à humidité relative élevée.

### 4.3 - Calcul des chaleurs de désorption

Le modèle de GAB est utilisé pour le calcul de la chaleur de désorption de la monocouche et celle des multicouches. Il est représenté par l'équation (07)

$$\frac{X}{X_m} = \frac{(C \cdot K \cdot A_w)}{(1 - K \cdot A_w)(1 - K \cdot A_w + C \cdot K \cdot A_w)} \quad (07)$$

X : teneur en eau du produit (g/100g de MS).

X<sub>m</sub> : teneur en eau correspondant à la couche mono moléculaire.

C et K : les constantes du modèle de GAB.

Le principe considéré par ce modèle est que les molécules d'eau se lient sur la couche mono moléculaire avec un niveau énergétique différent de celui de l'eau pure ; c'est à dire : K = K<sub>GAB</sub> ≠ 1.

L'équation (07) peut être réarrangée sous forme d'un polynôme de second ordre

[  $A_w / X = f (A_w) ]$  :

$$\frac{A_w}{X} = \frac{(K - C.K).A_w^2}{X_m.C} + \frac{(C - 2).A_w}{1 + X_m.C} + \frac{1}{X_m.C.K} \quad (08)$$

En traçant la courbe  $A_w/X = f(X)$ , une courbe donnant l'équation de la forme suivante (après lissage polynomial du 2<sup>ème</sup> ordre) :  $y = a x^2 + b x + c$ .

Par interpolation quadratique de l'équation obtenue avec l'équation (08), les constantes de GAB ( $C_{GAB}$  et  $K_{GAB}$ ) peuvent être déterminées.

La présentation logarithmique des valeurs des constantes  $C_{GAB}$  et  $K_{GAB}$  en fonction de  $1/T$  (équations 9 et 10) permet de calculer les chaleurs de désorption de la couche mono moléculaire ( $q_{GAB}$ ) et celle de la multicouche ( $Q_{GAB}$ ).

$$C_{GAB} = C'_{GAB} \exp(q_{GAB} - H_{GAB}) / R.T \quad (9)$$

$$K_{GAB} = K'_{GAB} \exp(H_v - H_{GAB}) / R.T \quad (10)$$

(DOMARAL SOBRAL et al, 1999).

#### 4.4 – Chaleur de sorption en fonction de la teneur en eau selon CLAUSIUS-CLAPEYRON

L'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON (équation 11) est utilisée pour évaluer les chaleurs isostériques de sorption pour différentes teneurs en eau du raisin sec.

$$\ln(A_{w2} / A_{w1}) = (H_b / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \quad (11)$$

Avec :

$$H_b = Q_{st} - H_0 \quad (12)$$

$Q_{st}$  : chaleur isostérique de sorption,

$H_0$  : chaleur de condensation de la vapeur d'eau à une température donnée,

$H_b$  : énergie des liaisons d'adsorption donnée en Kcal/mole.

## 5 - Estimation du coefficient de diffusion de l'eau

Un modèle mathématique simplifié par AZZOUZ et al. (1998), basé sur la considération que tous les transferts de matière internes seront confondus, et en faisant l'hypothèse que le gradient de potentiel le plus important est le gradient de la teneur en eau.

L'équation de la diffusion massique de l'eau à travers le raisin est la suivante :

$$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = (6/\pi^2) \cdot \exp(-\pi^2 / R^2 \cdot D_{eff} \cdot t) \quad (13)$$

$D_{eff}$  : coefficient de diffusion effectif ( $m^2/s$ ),

$X(t)$  : teneur en eau moyenne (g d'eau/kg MS),

$X_{eq}$  : teneur en eau à l'équilibre (g d'eau/KG MS),

$X_0$  : teneur en eau initiale (g d'eau/kg MS),

$R$  : rayon externe du produit (m),

$t$  : temps de séchage (s).

## 6 - Méthodes d'analyses biochimiques

### 6.1 - Détermination de l'humidité

---

L'humidité des échantillons de raisin a été mesurée par un humidimètre à rayons infrarouges (Sartorius MA). L'eau contenue dans l'échantillon est évaporée par des rayons infrarouges à une température de 130°C, ce qui permet de réduire le temps de la détermination comparativement aux méthodes d'analyse classiques.

Le résultat, exprimé en % du poids frais, est affiché sur un écran à affichage digital après 10 à 20 mn.

### 6.2 - Détermination de l'activité de l'eau

---

L'activité de l'eau des échantillons de raisin a été mesurée par un activimètre de pailleuse (Rotronic A2). Cet appareil comporte une cuvette hygrométrique où l'échantillon de raisin découpé en petits morceaux sera déposé. L'équilibre hygrométrique entre le produit et l'atmosphère de la cuvette est accéléré par un ventilateur intégré dans l'appareil.

La valeur de l'humidité relative à l'équilibre, exprimée en %, est affichée sur l'écran d'affichage de l'appareil après 10 à 15mn.

### 6.3 - Détermination de l'acidité totale

---

L'acidité totale du raisin sec a été déterminée en utilisant la méthode décrite par AFNOR (1986) concernant les dérivés des fruits et légumes. Cette méthode de détermination est

basée sur un titrage acido-basique, en présence d'un indicateur coloré, entre une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue et une solution mère de l'échantillon.

Le résultat de cette détermination est exprimé en grammes d'acide (l'acide le plus abondant dans l'échantillon) par 100 grammes de produit. Dans le cas du raisin, l'acidité totale est exprimée en pourcentage d'acide tartrique.

## 6.4 - Dosage du SO<sub>2</sub>

La méthode de dosage du dioxyde de soufre total est celle décrite par AFNOR (1986). Le principe de cette méthode consiste en un entraînement du soufre, sous ses différentes formes (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>3</sub><sup>=</sup>), contenu dans l'échantillon par la vapeur d'eau. Cette dernière barbotte dans une solution d'iode où le soufre sera fixé par les molécules d'iode suite à une réaction d'oxydation. L'excès d'iode contenu dans la solution obtenue sera titré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon qui joue le rôle d'un indicateur coloré. Le résultat est exprimé en ppm.

## 6.5 - Dosage des sucres

Une méthode réfractométrique est utilisée pour la détermination du résidu sec soluble des produits liquides, épais, congelés ainsi qu'aux produits secs. En entend par résidu sec soluble, la concentration en saccharose d'une solution aqueuse ayant le même indice de réfraction que la solution analysée.

Un réfractomètre de type «erma» est utilisé pour déterminer, à 20°C, l'indice réfractométrique d'une suspension mère préparée à partir du raisin. L'utilisation des tables de conversion permet de calculer la quantité de sucres totaux contenus dans 100g de matière sèche de l'échantillon (AFNOR, 1986).

Le dosage des sucres réducteurs est effectué par la méthode de FEHLING. Il s'agit d'utiliser la réaction des sucres réducteurs avec la liqueur de Fehling pour évaluer leur concentration dans une solution. Les ions Cu<sup>2+</sup> contenus dans la liqueur de Fehling, responsables de la couleur bleue, sont réduits en ions Cu<sup>+</sup> par les sucres réducteurs. Ces ions s'associent avec l'oxygène pour former l'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O) qui donne un précipité rouge brique.

Une solution de glucose, de concentration connue est utilisée pour réduire les ions Cu<sup>2+</sup> du même volume de liqueur de Fehling utilisé pour la suspension à concentration inconnue. Le principe de calcul est basé sur l'égalité entre la quantité de glucose et celle de sucres réducteurs nécessaires pour la neutralisation des ions Cu<sup>2+</sup> contenus dans le même volume de liqueur de Fehling.

En ce qui concerne le dosage des sucres non réducteurs, une hydrolyse acide à 70°C de la totalité des sucres non réducteurs en sucres réducteurs sera effectuée.

Les sucres réducteurs totaux seront dosés par la même méthode utilisée pour les sucres réducteurs. Le taux des sucres non réducteurs sera égal à :

$$\% \text{Sucres non réducteurs} = (\% \text{sucres réducteurs totaux} \times 0.9) - (\% \text{sucres réducteurs})$$

Le taux des sucres réducteurs totaux est multiplié par un coefficient 0.9 pour prendre en considération les composés réducteurs de nature non glucidiques, produits lors de l'hydrolyse acide.

### 6.6 - Détermination du degré de brunissement

---

Les composés du brunissement (enzymatique ou non enzymatique) du raisin sec sont évalués par la méthode décrite par BALOCH et al (1973) cité par CANELLA et al (1993).

Cette méthode consiste en une extraction des composés responsables du brunissement par une solution d'extraction composée de formaldéhyde (1%) et d'acide acétique (2%) dans un rapport 1V/1V.

Une détermination photométrique de l'absorbance à 500nm et à 600nm, permet d'obtenir une première détermination du degré de brunissement qui est exprimé par la différence :  $(\theta_{500} - \theta_{600})$ .

Dans le cas où le produit est naturellement brun, les pigments peuvent être précipités en utilisant une solution d'acétate de plomb à 10%. La détermination du degré de brunissement du filtrat sera ensuite effectuée dans les mêmes longueurs d'ondes. Cette détermination sera exprimée par la différence :  $(\theta'_{500} - \theta'_{600})$ .

## 7 – Méthodes d'analyses statistiques

### 7.1 – Analyse de la variance

---

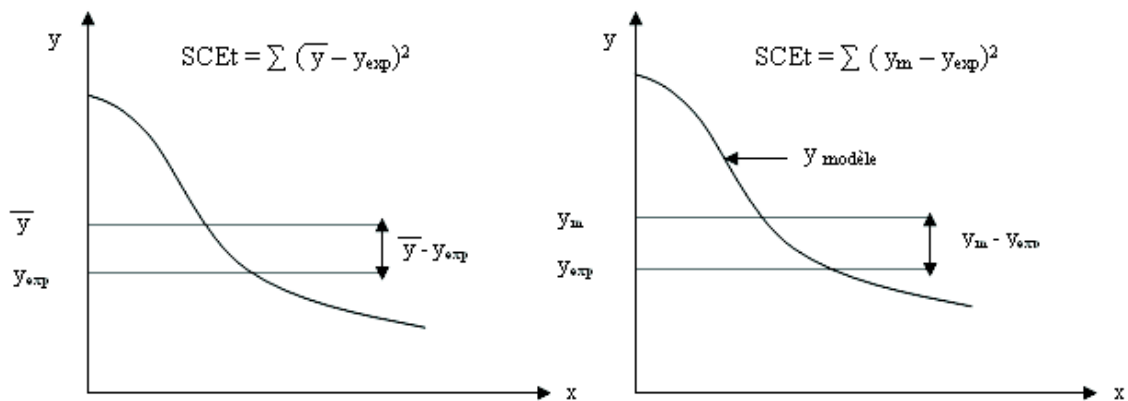
Les courbes de cinétique du séchage sont souvent représentées par l'évolution de la masse du produit séché en fonction du temps. Il se peut que les cinétiques ne prennent pas la même origine, ce qui se traduit par un décalage entre les courbes. Il se peut également que deux courbes décalées (origines différentes) soient parallèles, ceci se traduit par une vitesse de séchage identique.

Pour étudier l'effet de chaque paramètre sur la cinétique de séchage, la détermination de la variance selon la méthode proposée par DAGNELLI (1975) et par VILAIN (1999) peut être utilisée.

Le principe de la méthode est basé sur la comparaison des écarts factoriels représentant les différences entre les courbes de cinétiques avec les écarts résiduels qui représentent la différence entre les courbes réalisées dans les mêmes conditions.

Cette méthode consiste, en première étape, à un ajustement des courbes de la cinétique du séchage par un modèle adéquat ( $y = a \cdot \exp^{b-x} + c$ ) afin de pouvoir comparer les différentes courbes de tendance (courbes tracées par Excel 2000). Du même programme, une variation totale (SCET) et une variation résiduelle (CSEr) seront déterminées (fig. 18).





$y_{exp}$  : y expérimental correspondant à la valeur x,  
 $y_m$  : y correspondant à la courbe de tendance,  
 $\bar{y}$  : moyenne de  $y_{exp}$ .

Fig. 18 – Variations totales pour les courbes de cinétique de séchage.

La variation totale est représentée par la somme de la variation résiduelle (due à la régression) et une variation factorielle (SCEI) due au facteur étudié.

$$SCEt = SCEr + SCEI \quad (14)$$

D'après cette égalité, la variation factorielle pourra être déterminée. Un carré moyen (CM) est ensuite calculé en fonction de la variation factorielle et le nombre de degrés de liberté (n.d.l) selon l'équation :

$$CM = SCEI / n.d.l \quad (15)$$

La variation factorielle sera ensuite comparée à une valeur théorique de «F» pour un intervalle de confiance donné. Si la valeur obtenue est supérieure à la valeur critique, ceci se traduit par un effet significatif du facteur étudié sur la cinétique du séchage. Dans le cas contraire, le facteur étudié ne présente pas un effet significatif sur la cinétique du séchage.

## 7.2 – Analyse par le modèle de Page

La description de l'effet de chaque paramètre sur la cinétique de séchage des produits agricoles peut être effectuée par différents modèles mathématiques. Le modèle de Page, donné par l'équation (16), reste le plus utilisé. (DIAMANT et al, 1991 et RAGHAVM et al, 1993 cités par PANAGVAHNE et al, 1999)

L'intérêt principal de ce modèle est de classer les paramètres étudiés selon leur effet sur la cinétique du séchage.

$$MR = \frac{(M - M_e)}{(M_0 - M_e)} = \exp(-K \cdot t^n) \quad (16)$$

Avec :

$K$  : constante du taux de séchage ( $\text{h}^{-1}$ ),  $MR$  : taux de séchage,  
 $M$  : teneur en eau au temps  $t$  ( $\text{Kg/Kg}$ ),  $N$  : paramètre de l'équation de Page,  
 $M_e$  : teneur en eau à l'équilibre ( $\text{Kg/Kg}$ ),  $t$  : temps ( $\text{h}$ ),  
 $M_0$  : teneur en eau initiale ( $\text{Kg/Kg}$ ).

Plus la constante du taux de séchage est élevée pour un traitement donnée, plus son influence sur la cinétique du séchage est importante.

# RESULTATS ET INTERPRETATIONS

## Partie I – Le séchage

### I.1 – Le séchage solaire – performances des séchoirs

Les paramètres nécessaires pour le calcul des performances des séchoirs solaires sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Différents paramètres liés au séchage solaire du raisin

Paramètres :	Séchoir coquillage	Séchoir à convection forcée
Mi : quantité de raisin frais (Kg)	08	52
Ts : temps de séchage (heure)	11.5	11
mci : humidité initiale du raisin (%)	76.82	76.82
mcf : humidité finale du raisin sec (%)	22.6	22.8
Tm : température de séchage (°C)	65	65
Ta : température sèche (°C)	32	32.42
Th : température humide (°C)	25.4	26.2
Xa : humidité de l'air à l'entrée du séchoir (Kg eau/Kg d'air sec)	0.0171	0.017
Xm : humidité de l'air à la sortie du séchoir (Kg eau/Kg d'air humide)	0.025	0.035
Hra : humidité relative de l'air ambiant (%)	70	68
ha : enthalpie de l'air ambiant (Kj/Kg)	75	58
hs : enthalpie de l'air chaud (Kj/Kg)	110	110

L'humidité absolue de l'air à l'entrée du séchoir (Xa) et son enthalpie (ha) ; l'humidité absolue de l'air à la sortie du séchoir (Xm) et l'enthalpie de l'air chaud (hs) sont déduites du diagramme de MOLLIER (Annexe).

#### I.1.1 – Performances des séchoirs solaires

- La vitesse en masse fraîche

Et en moyenne, elle est de 0.69Kg de raisin frais par heure pour le séchoir type coquillage, et de 4.72 kg de raisin frais par heure pour le séchoir solaire à convection forcée. Les vitesses en masse fraîches sont calculées selon l'équation (01).

- La vitesse en eau extraite

Le séchoir solaire type coquillage permet d'éliminer, à partir des 8Kg de raisin frais, 0.48Kg d'eau par heure. La vitesse en eau extraite par le séchoir à convection forcée, à partir des 52 Kg de raisin, est plus importante comparativement au premier séchoir ; elle est évaluée à 3.25 Kg d'eau par heure. Ces valeurs sont calculées selon l'équation (02).

- Le débit d'air chaud nécessaire

Le débit d'air chaud nécessaire au séchage est déterminé d'après l'équation (03). Un débit d'air (chauffé à 65°C) égal à 50 m<sup>3</sup>/h est suffisant pour sécher les 8Kg de raisin frais par le séchoir type coquillage. Le séchage des 52kg de raisin par le séchoir à convection forcée nécessite un débit d'air de 150.46 m<sup>3</sup>/h.

- La puissance nécessaire

Le chauffage de la quantité d'air utilisée pour abaisser la teneur en eau des 8Kg de raisin frais à 22.6% par le séchoir type coquillage nécessite une énergie de 6.708 Kwh. Pour sécher les 52 Kg de raisin par le séchoir solaire à convection forcée, l'énergie nécessaire pour chauffer l'air de séchage est évaluée à 28.687 Kwh. Ces résultats sont calculés selon l'équation (04).

- Rendement du capteur solaire

Le rendement du capteur solaire du séchoir type coquillage, calculé par l'équation (05), est égale à 52.67%. Celui du séchoir à convection forcée est égal à 49.23%. Ces valeurs se traduisent par le fait que le séchage du raisin par les deux séchoirs solaires ne peut s'effectuer en utilisant le rayonnement solaire comme unique source de chaleur. Pour cette raison, les deux séchoirs sont couplés d'une seconde source d'énergie d'appoint.

- Surface de captation nécessaire

La nouvelle surface de captation nécessaire pour chaque séchoir est calculée en prenant en compte la surface du capteur utilisé, son rendement et l'énergie totale nécessaire pour le séchage. Une surface de 1.72 m<sup>2</sup> au lieu de 0.91m<sup>2</sup> pour le séchoir type coquillage ; et une surface de 20.31 m<sup>2</sup> au lieu de 10 m<sup>2</sup> pour le séchoir à convection forcée seront suffisantes pour collecter l'énergie solaire assurant le séchage.

- Rapport de séchage

Les rapports de séchage calculés, selon l'équation (06), pour le séchoir type coquillage et le séchoir à convection forcée sont égales à 36.36% et à 37.19% respectivement. Cette différence est expliquée par les teneurs en eaux différentes du raisin sec obtenu par chacun des séchoirs.

Il est à noter que les performances calculées pour le séchoir solaire type coquillage sont comparables avec celles obtenues par HADERBACH et IZZA (1997) dans le cas du séchage de l'abricot de variété «Rosé» et «Luizet». Des différences au niveau de la vitesse en masse fraîche, la vitesse en eau extraite et la puissance nécessaire au séchage sont à signaler.

Les performances calculées pour le séchoir à convection forcée se rapprochent de celles citées par DAHMOUNI et DAHEB (1997), et celles citées par HIMEUR et FADEL (1999) qui ont été déterminées pour le séchage des abricots par le même séchoir solaire. Des différences au niveau de la vitesse en masse fraîche, la vitesse en eau extraite, le débit d'air chaud et la puissance nécessaires au séchage ont été observées. Ces différences peuvent avoir comme principales origines la composition et la structure différentes entre l'abricot et le raisin d'une part, et les variabilités des conditions expérimentales et climatiques d'autre part.

### I.1.2 – Représentation de quelques étapes du séchage solaire du raisin

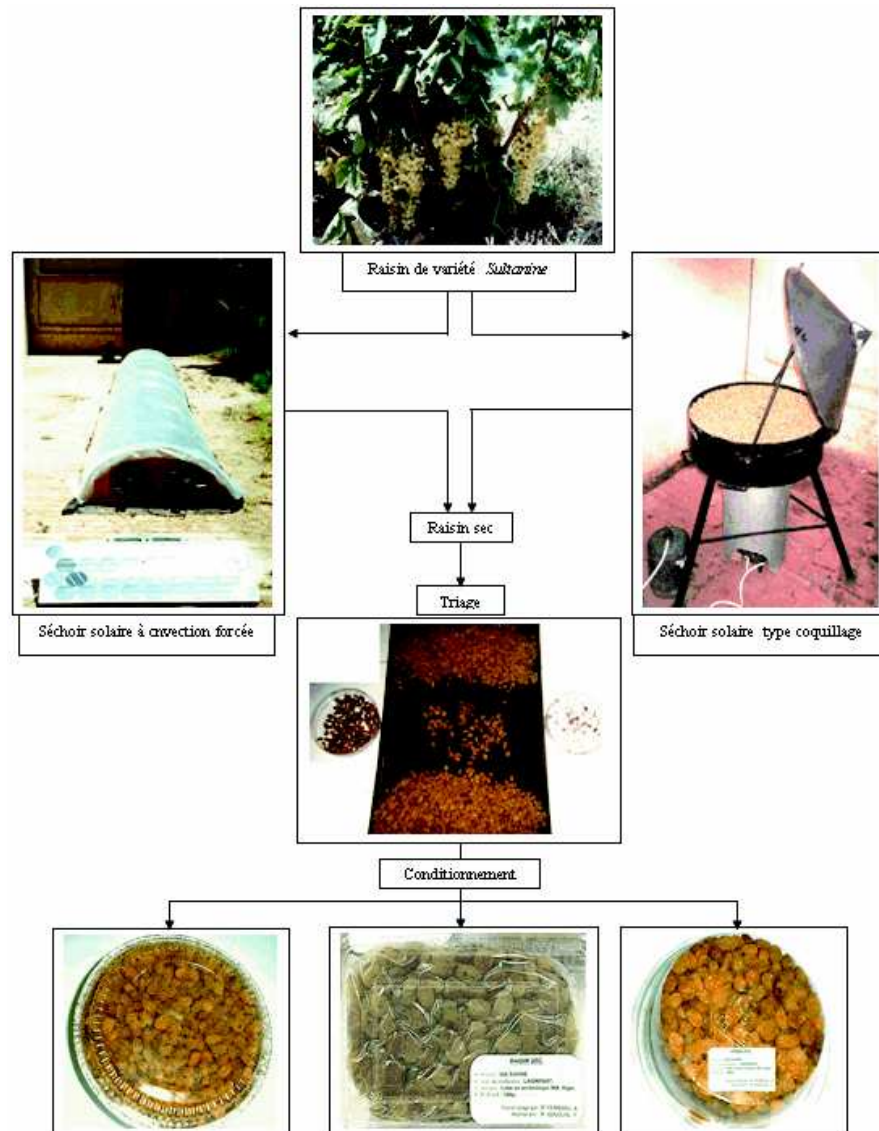


Fig.19 – Représentation de quelques étapes du séchage solaire du raisin de la variété Sultanine.

## I.2 – Séchage au laboratoire

### I.2.1 – Effet des principaux paramètres sur la cinétique du séchage

L'effet des principaux paramètres sur la cinétique de séchage du raisin est représenté par les figures : 20,21, 22, 23, 24, 25, 26 et 27.

Reproductibilité des résultats de la cinétique du séchage

Les trois courbes présentées sur la figure 20 ont été établies dans des conditions de séchage identiques (calibre des baies : moyen ; blanchiment : 10 s dans une solution de NaOH à 0.5% ; température et vitesse de l'air : 60°C, 0.5 m/s) pour tester la reproductibilité de la cinétique de séchage. Ces courbes sont utilisées pour la détermination de la variation résiduelle (SCEr) due à la régression (tableau 05).

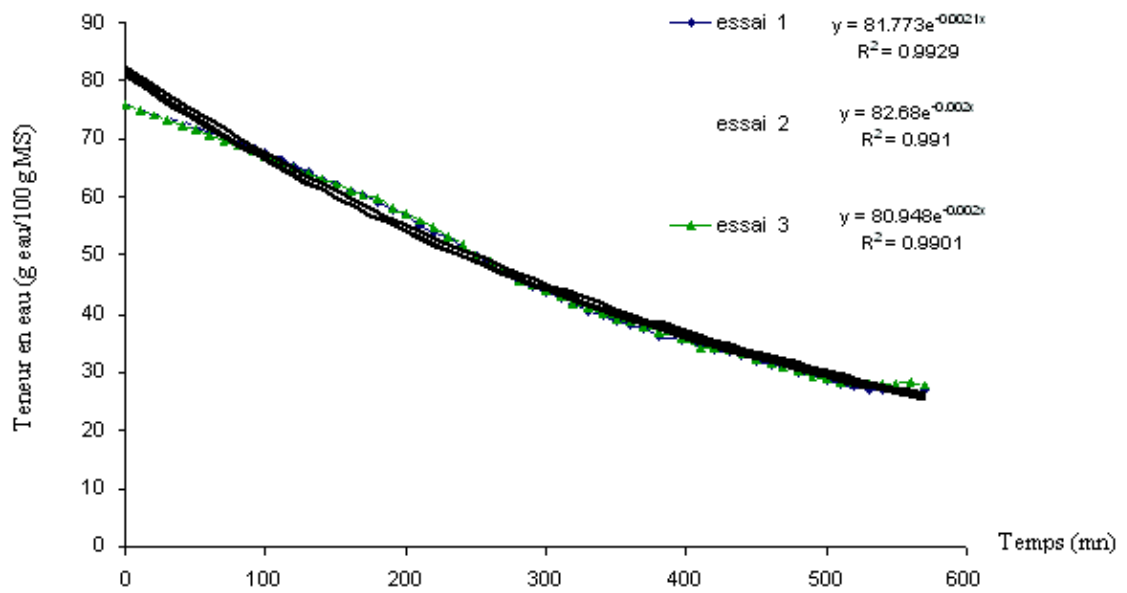


Fig. 20 – Reproductibilité des résultats de la cinétique de séchage du raisin.

### Effet du calibre des baies

Les cinétiques de séchage représentées par la figure 21 présentent une disparité importante entre elles, ceci permet de constater que la vitesse et le temps de séchage sont différents pour chaque échantillon.

Pour sept heures de séchage, dans les mêmes conditions, l'humidité du raisin de petit calibre s'abaisse à 28.6%, alors que celle du gros calibre atteint 54.61% uniquement. Cette différence peut être expliquée selon RIVA et PERI (1986) par la distance parcourue par les molécules d'eau au cours de la diffusion. Cette distance est plus faible dans le cas des baies de petit calibre comparativement à celles de moyen et de gros calibre.

L'analyse de la variance montre que le calibre des baies a un effet significatif sur la cinétique de séchage du raisin (tableau 05).

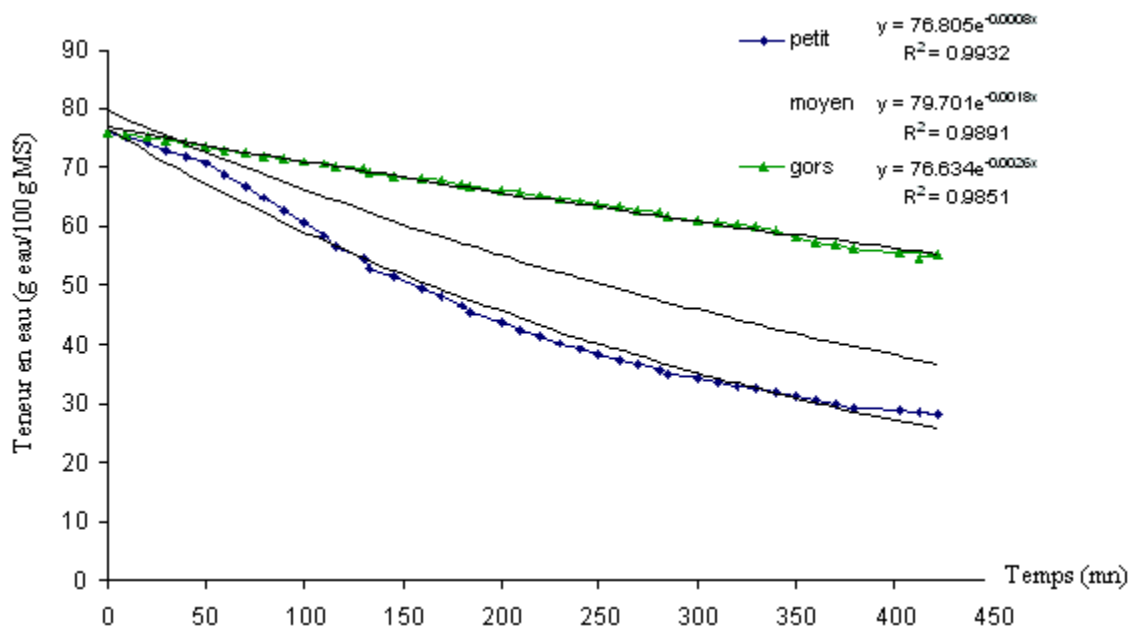


Fig. 21 – Effet du calibre des baies sur la cinétique de séchage du raisin

Effet du blanchiment

L'étude de l'effet du blanchiment sur la cinétique de séchage du raisin a porté sur deux paramètres essentiels : la durée du blanchiment et la concentration en NaOH de la solution de blanchiment.

**a- Effet de la durée du blanchiment**

A partir des courbes de la figure 22, il ressort que la durée de blanchiment du raisin permet d'obtenir des disparités remarquables entre les cinétiques du séchage. Pour 5 heures et 30 minutes de séchage, une durée de blanchiment de 15s permet un séchage atteignant 20.1% d'humidité. En revanche, un blanchiment de 10s et un autre de 5s conduisent à des humidités de 27.1% et 39.17% respectivement.

L'étude de la variance due à la durée de blanchiment confirme que ce pré traitement a un effet significatif sur la diminution du temps de séchage (tableau 05).

La différence entre les vitesses de séchage causée par la durée du blanchiment peut s'expliquer, d'après GRNCAREVIC et al (1968) et PANGAVHANE et al (1999), par l'effet de la solution de blanchiment sur l'élimination de la pruine qui joue le rôle d'un obstacle majeur pour la diffusion des molécules d'eau au cours du séchage. En outre, un blanchiment prolongé provoque le ramollissement des tissus et la dilatation des cellules ; ce qui permet de faciliter l'élimination de l'eau en augmentant la perméabilité des parois cellulaires.

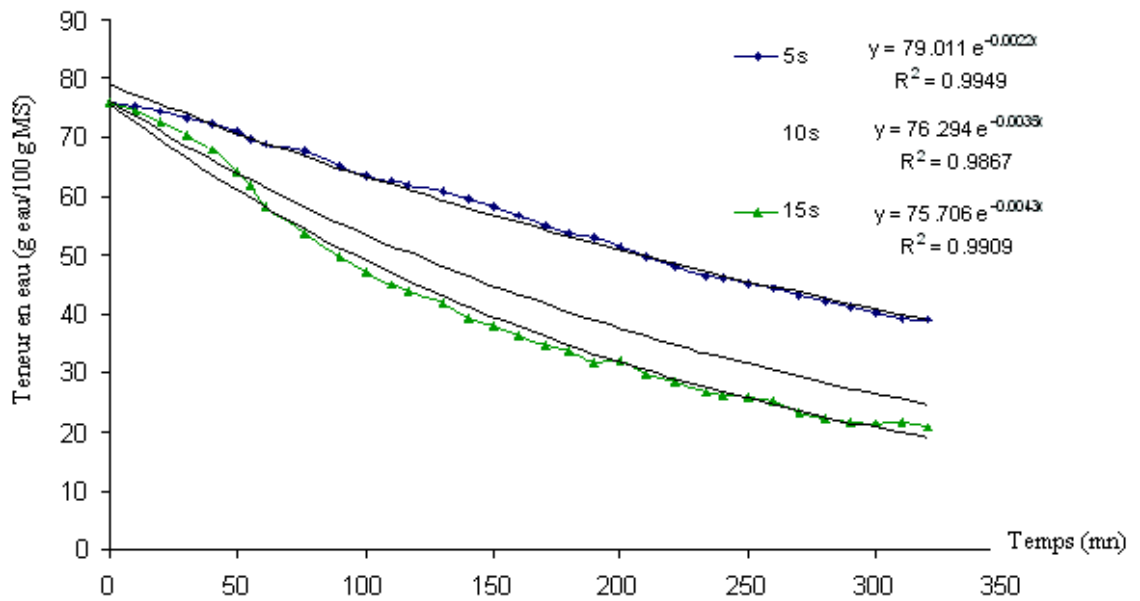


Fig. 22 – Effet de la durée du blanchiment sur la cinétique de séchage du raisin.

**b- Effet de la concentration de la solution du blanchiment en NaOH**

D'après la figure 23, un faible décalage entre les cinétiques de séchage du raisin est observé. Un temps de séchage de 5 heures et 30 minutes conduit à une humidité de 33.34% pour l'échantillon blanchi dans une solution de soude à 1%. Les échantillons blanchis dans des solutions de soude à 0.5% et 0.3% atteignent une humidité de 36.1% et 38.0% respectivement.

Cette différence peut être causée par l'effet d'une concentration élevée en NaOH sur l'élimination du maximum de la pruine entourant les baies de raisin. Par voie de conséquences, la diffusion des molécules d'eau vers l'extérieur sera facilitée comparativement aux solutions à faibles concentrations en NaOH ; cette dernière sera rapidement neutralisée ce qui permet une élimination partielle de la pruine entourant les baies.

Il est à noter que la variation due à la concentration de la solution du blanchiment n'a pas d'influence significative sur la cinétique de séchage du raisin (tableau 05).

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par GRANCAREVIC (1963); et ceux de PANGAVHANE et al (1999).



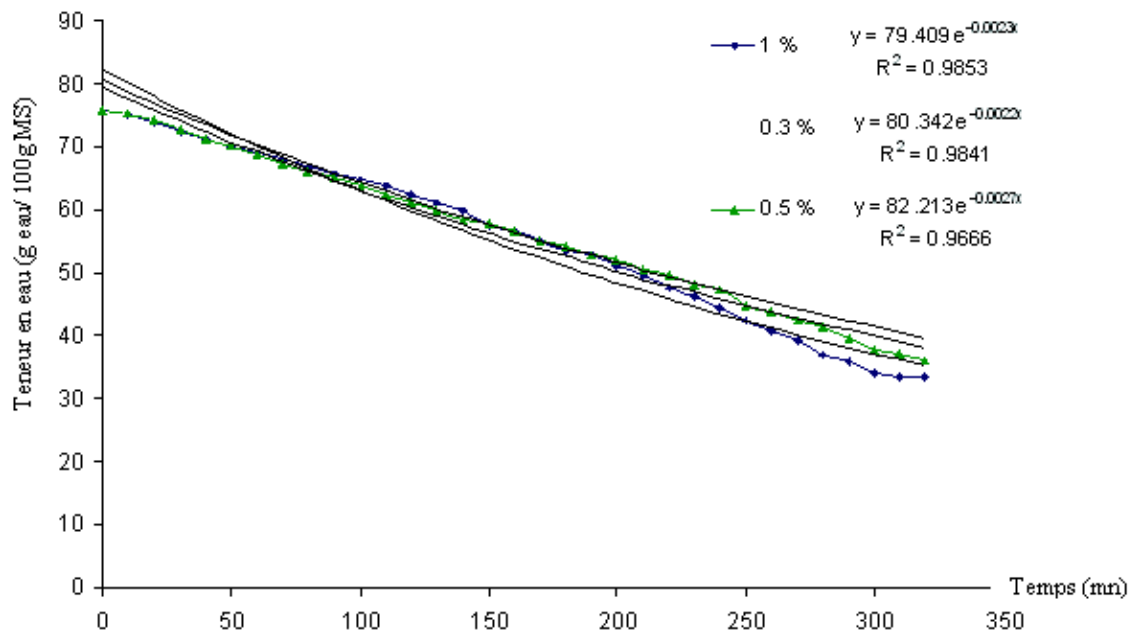


Fig. 23 – Effet de la concentration de la solution de blanchiment en NaOH sur la cinétique de séchage du raisin.

#### Effet de l'émulsion huile d'olive/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

La figure 24 montre qu'il n'existe pas d'écart entre les courbes de la cinétique du séchage. Pour l'échantillon traité pendant 1mn par l'émulsion huile d'olive/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, une durée de séchage de 5 heures et 50 minutes permet d'abaisser l'humidité du raisin jusqu'à 23.1%. L'humidité des échantillons traités pendant 3mn et 5mn est de 22.5% et 23.2% respectivement.

L'analyse de la variance confirme aussi que le traitement par l'émulsion huile d'olive/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>n'a pas une influence sur la diminution du temps de séchage. Ceci est confirmé par la valeur du «F» calculé qui est inférieur à la valeur du «F» théorique (Tableau 05). L'importance de ce traitement réside principalement dans l'amélioration des qualités organoleptiques du raisin sec à s'avoir la couleur brillante et dans son effet contre la prise en masse du raisin sec.

Ces résultats sont en accord avec ceux de AGUTERA and al (1987) ; et ceux de CANELLAS et al (1993).

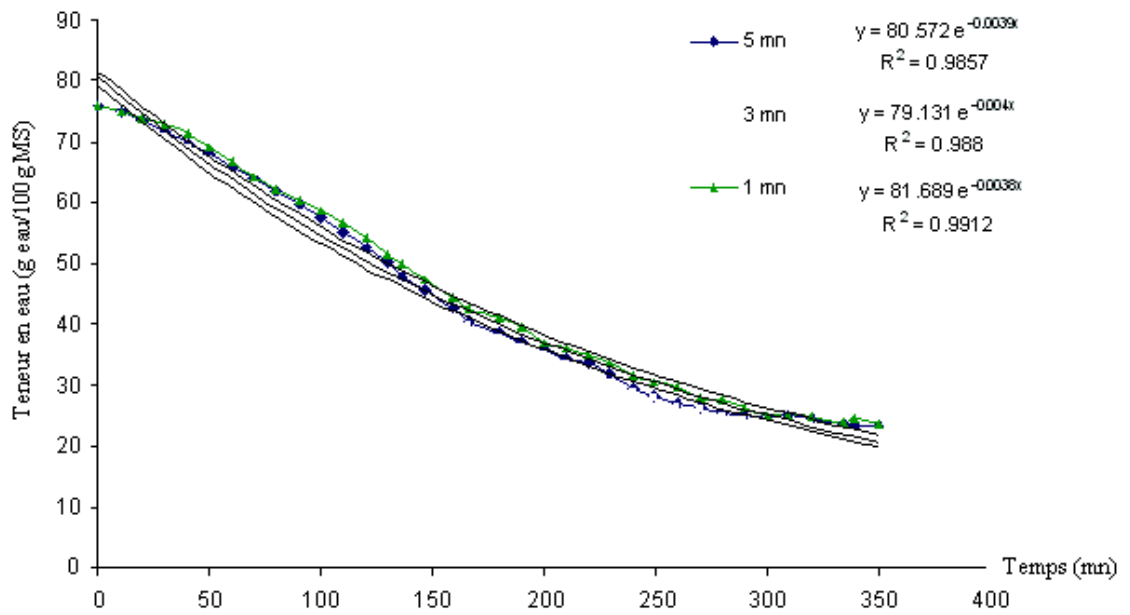


Fig. 24 – Effet de la durée de trempage dans l'émulsion (huile d'olive/  $k_2CO_3$ ) sur la cinétique de séchage du raisin.

Effet du sulfitage

Les cinétiques de séchage du raisin à différentes teneurs en métabissulfite de sodium sont représentées par la figure 25.

Il est observé que l'écart entre ces courbes est pratiquement nul. Ceci s'explique selon ELHALOUAT et LABUZA (1987) ; SENHAJI et al (1991) par le fait que les échantillons de raisin, à teneurs différentes en soufre, présentent des cinétiques de séchage similaires.

Il est possible de conclure donc que le sulfitage, un pré traitement assurant quelques qualités organoleptiques pendant le séchage et au cours du stockage, a un effet non significatif sur la cinétique de séchage du raisin (tableau 5).

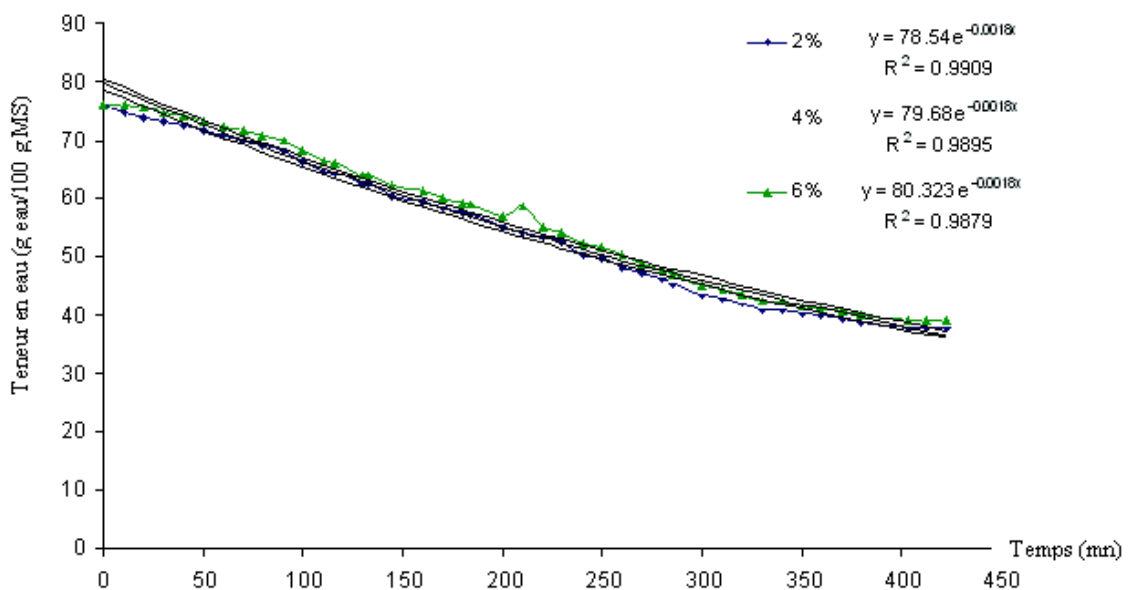


Fig. 25 - Effet de la concentration de la solution de sulfitage sur la cinétique de séchage du raisin.

Effet de la température de l'air

Un écart entre les cinétiques de séchage à températures différentes est observé au niveau de la figure 26. Une élévation de la température du séchage de 55°C à 60°C permet de diminuer le temps de séchage (temps nécessaire pour abaisser l'humidité du raisin frais jusqu'à 21.14%) de 2heures et 40minutes. En revanche, une élévation de la température de 60°C à 65°C permet de réduire le temps de séchage de 1heure et 20minutes uniquement.

L'augmentation de la température diminue la durée du séchage. Cette diminution devient de moins en moins importante car les températures élevées modifient la structure des parois cellulaires et par conséquent, la diffusion de l'eau vers l'extérieur de la cellule est ralentie KECHAOU et al (1996). Selon SABAREZ et al (1997) ; LAHSASNI et al (2002), une température de séchage trop élevée provoque un croûtage et un brunissement accentué à la surface des baies de raisin. Pour cette raison, il est indispensable d'éviter les températures de séchage trop élevées qui risquent d'affecter les qualités du raisin sec.

L'effet significatif de la température sur la cinétique de séchage est confirmé par l'analyse de la variance (tableau 05).

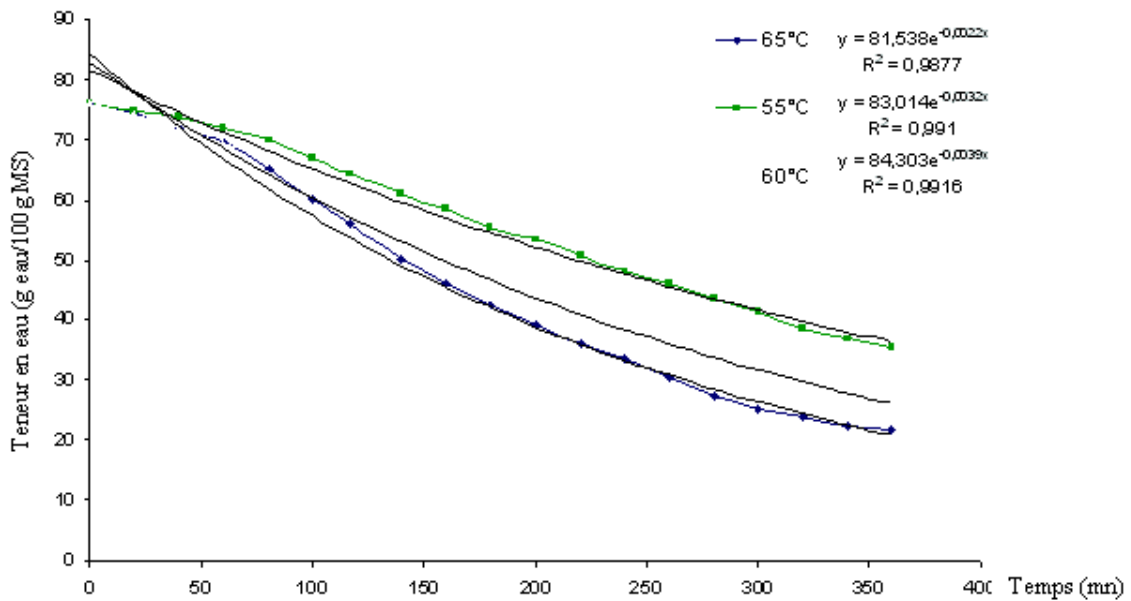


Fig. 26 – Effet de la température de l'air sur la cinétique de séchage du raisin.

Effet de la vitesse de l'air

Les courbes de la figure 27 représentent les cinétiques de séchage du raisin à différentes vitesses de l'air.

L'écart observé entre les courbes de séchage montre que la vitesse de l'air a une influence sur la durée de séchage. Cette observation est confirmée par l'analyse de la variance où la valeur calculée du «F» est supérieure à la valeur théorique du test (tableau 5).

Une vitesse de 1m/s permet de diminuer le temps nécessaire au séchage de 4heures et 20mintes comparativement au temps de séchage obtenu par une vitesse de 0.3m/s. Une

vitesse de l'air de 0.5m/s permet de réduire ce temps de séchage de 1heure et 20 minutes uniquement.

L'influence de la vitesse de l'air sur la cinétique serait due principalement au renouvellement de l'atmosphère humide entourant les baies de raisin par une autre plus sèche, ce qui permet de favoriser l'évaporation de l'eau vers l'extérieur. Le taux de brassage du raisin par un débit d'air important permet également d'accélérer l'équilibre hydrique entre l'intérieur et l'extérieur du produit et par conséquent, le temps de séchage sera réduit. (KECHAOU et al, 1996).

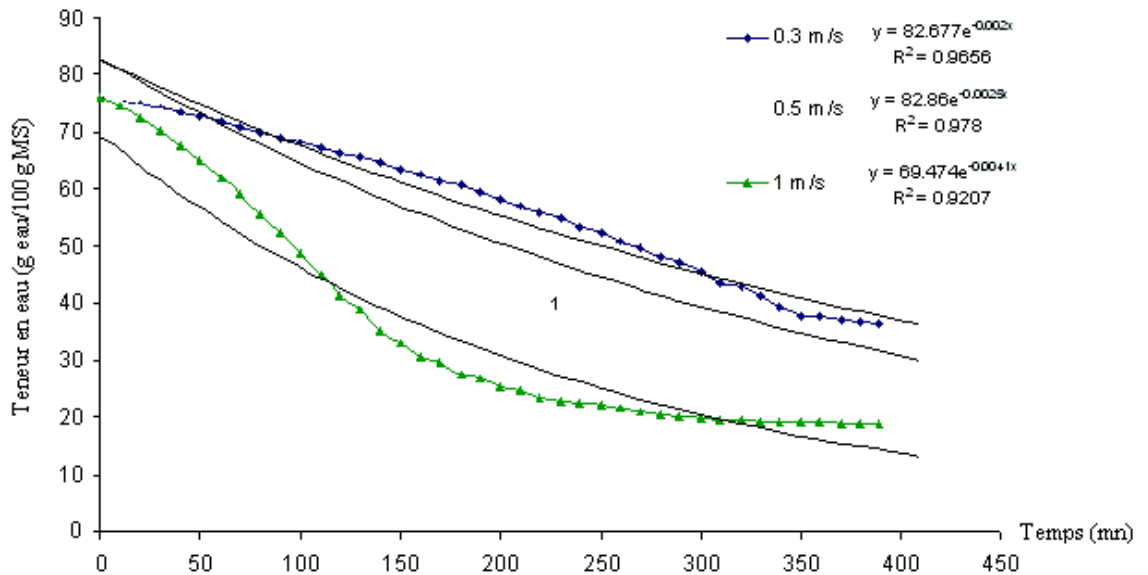


Fig. 27 – Effet de la vitesse de l'air sur la cinétique de séchage du raisin.

· Résultats de l'analyse de la variance pour les cinétiques de séchage

	SCEt	SCEr	SEcf	SECb	CM (SECb/n-1)	Rapport (F)
$\Sigma$ SCE: R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	6064.506	3439.369	2625.137	1316.796	658.398	
R <sub>1</sub> U R <sub>2</sub> U R <sub>3</sub>	6944.518	5636.169	1308.341			
$\Sigma$ SCE : C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	29225.183	4381.673	24843.507	11505.832	5754.416	8.74
C <sub>1</sub> U C <sub>2</sub> U C <sub>3</sub>	31393.026	18055.345	13337.675			<b>Significatif (à 99%)</b>
$\Sigma$ SCE : B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , B <sub>3</sub>	48374.045	13119.017	35255.023	16222.927	8111.463	12.32
B <sub>1</sub> U B <sub>2</sub> U B <sub>3</sub>	57359.124	38327.027	19032.096			<b>Significatif (à 99%)</b>
$\Sigma$ SCE : Cb <sub>1</sub> , Cb <sub>2</sub> , Cb <sub>3</sub>	13858.057	8385.946	5472.111	3831.888	1915.944	2.91
Cb <sub>1</sub> U Cb <sub>2</sub> U Cb <sub>3</sub>	13928.209	12287.978	1640.231			<b>Non significatif (à 99%)</b>
$\Sigma$ SCE : E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> , E <sub>3</sub>	33907.458	28447.571	5459.887	3476.341	1738.170	2.64
E <sub>1</sub> U E <sub>2</sub> U E <sub>3</sub>	34008.208	32024.662	1983.546			<b>Non significatif (à 99%)</b>
$\Sigma$ SCE : S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub>	19426.755	14040.059	5386.696	3252.48	1626.243	2.47
S <sub>1</sub> U S <sub>2</sub> U S <sub>3</sub>	19480.274	17346.054	2134.216			<b>Non significatif (à 99%)</b>
$\Sigma$ SCE : T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> , T <sub>3</sub>	39398.372	19058.969	20339.403	8993.716	4496.858	6.83
T <sub>1</sub> U T <sub>2</sub> U T <sub>3</sub>	42999.551	31653.823	11345.687			<b>Significatif (à 99%)</b>
$\Sigma$ SCE : V <sub>1</sub> , V <sub>2</sub> , V <sub>3</sub>	37398.372	70105.818	109484.19	96916.618	4845.809	7.36
V <sub>1</sub> U V <sub>2</sub> U V <sub>3</sub>	39999.551	27431.973	12567.578			<b>Significatif (à 99%)</b>

Tableau 05 – Résultats de l'analyse de la variance

La valeur théorique du «F», pour un nombre de degrés de liberté égale à 2 (n.d.l = 3 – 1 = 2), et un intervalle de confiance de 99%, est égale à 3.76.

Analyse des cinétiques de séchage par le modèle de PAGE

Le sulfitage et le traitement du raisin par l'émulsion (huile d'olive/ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) présentent une influence négligeable sur la cinétique du séchage. Ceci est confirmé par les valeurs des constantes du taux de séchage (K) proches de celle calculée pour la cinétique du séchage du raisin non traité (tableau 06).

Les variations dues à la température, à la vitesse de l'air, et au blanchiment permettent, respectivement, une accélération de plus en plus importante de la cinétique du séchage. Ceci se confirme par les constantes du taux de séchage (K) qui prennent des valeurs de plus en plus élevées (tableau 06).

Notant que les valeurs obtenues pour le coefficient de détermination (R<sup>2</sup>) se rapprochent de l'unité, ceci confirme l'aptitude du modèle de Page pour la simulation des résultats de la cinétique de séchage du raisin.

Ces résultats confirment ceux qui ont été trouvés par l'analyse de la variance (Tableau 05) concernant l'effet des différents paramètres sur la cinétique du séchage. En outre, ces résultats sont conformes avec ceux trouvés par RIVA et PERI (1986) ; PANGAVAHNE et al (1999).

Tableau 06 : Paramètres du modèle de PAGE pour les différentes cinétiques de séchage

Paramètres :	t (h)	K (h <sup>-1</sup> )	N	R <sup>2</sup>
Sans traitement	6.17	0.2041	1.733	0.985
Effet du sulfitage	6.163	0.2061	1.749	0.994
Effet de l'émulsion	6.16	0.2068	1.667	0.998
Effet de la température	5.51	0.5889	1.678	0.999
Effet de la vitesse de l'air	5.33	0.6780	1.837	0.996
Effet du blanchiment	4.63	0.7014	1.388	0.998

### I.2.2 – Estimation du coefficient de diffusion effective de l'eau

Les résultats des cinétiques de séchage du raisin et les caractéristiques géométriques des baies sont utilisés pour estimer la diffusion effective de l'eau durant le séchage. Le modèle de détermination est celui proposé par AZZOUZ et al (1998) basé sur l'hypothèse considérant que tous les transferts de matière sont confondus, et le gradient de potentiel le plus important est celui de la teneur en eau. (équation 13)

L'influence des principaux paramètres de séchage sur la diffusion de l'eau à travers les baies de raisin est représentée par le tableau 07. L'analyse de ces résultats permet de constater que le calibre des baies, la durée du blanchiment, la température et la vitesse de l'air de séchage permettent d'accélérer la diffusion de l'eau durant le séchage.

Les baies de petit calibre présentent une diffusivité effective d'eau plus importante comparativement avec celle des baies de gros calibre. Cette différence s'explique par la distance parcourue par les molécules d'eau, du «cœur» du produit à sa surface, qui est plus faible dans le cas des baies petit calibre.

La durée du blanchiment du raisin permet également un changement important au niveau de la diffusivité effective de l'eau. Cela peut s'expliquer par l'effet de la solution de soude, chauffée à 95°C, sur la dilatation des cellules et le ramollissement de la texture du raisin, facilitant ainsi la diffusion massique des molécules d'eau des parties les plus profondes vers la surface de la baie (GRNCAREVIC et al, 1968).

La température et la vitesse de l'air du séchage permettent, à leur tour, d'accélérer la diffusion de l'eau. Ceci se traduit par un apport énergétique et un taux de brassage du raisin par l'air chaud devenant plus importants permettant ainsi d'accélérer l'évaporation de l'eau et par conséquent, le temps de séchage sera réduit. Le sulfitage ne provoque qu'une variation négligeable de la diffusion de l'eau ; ceci permet de constater pour une seconde fois que ce traitement n'influe pas sur la diffusion de l'eau.

Il est à noter que ces résultats confirment ceux qui ont été trouvés pour les cinétiques du séchage. En outre, ils sont en accord avec ceux trouvés par AZZOUZ et al (1998).

Paramètres :		D. eff (m <sup>2</sup> /s)
Sans traitement		3.440 . 10 <sup>-11</sup>
Calibre :	Gros	3.179 . 10 <sup>-11</sup>
	Moyen	3.223 . 10 <sup>-11</sup>
	Petit	3.507 . 10 <sup>-11</sup>
Durée du blanchiment :	05s	5.109 . 10 <sup>-11</sup>
	10s	5.804 . 10 <sup>-11</sup>
	15s	6.228 . 10 <sup>-11</sup>
Sulfitage:	2%	2.749 . 10 <sup>-11</sup>
	4%	2.738 . 10 <sup>-11</sup>
	6%	2.757 . 10 <sup>-11</sup>
Température de l'air :	55°C	8.166 . 10 <sup>-12</sup>
	60°C	1.936 . 10 <sup>-11</sup>
	65°C	2.580 . 10 <sup>-11</sup>
Vitesse de l'air :	1.0 m/s	1.947 . 10 <sup>-11</sup>
	1.5 m/s	7.805 . 10 <sup>-11</sup>

Tableau 07 - Effet de quelques paramètres sur la diffusion effective de l'eau

### I.2.3 – Effet de quelques paramètres sur l'absorption du SO<sub>2</sub>

L'effet de la concentration de la solution de sulfitage en Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, du pH et du temps de trempage sur l'absorption du SO<sub>2</sub> par le raisin est représenté par les courbes des figures 28 et 29.

Les courbes de la figure 28 montrent que l'absorption du SO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la concentration en Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'absorption du SO<sub>2</sub> atteint 2530 ppm pour un trempage de 15mn ; par contre, elle n'atteint que 1890 ppm lorsque cette durée est de 5mn. Il est possible donc de constater que la durée du trempage favorise l'absorption du SO<sub>2</sub>.

D'après les courbes de la figure 29, il ressort que le temps de trempage et le pH de la solution de sulfitage influent l'absorption du SO<sub>2</sub> par le raisin. Un sulfitage, dans une solution à 4% de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et à pH = 3, permet une absorption maximale de 1410 ppm, 1850 ppm et 2070 ppm pour 5mn, 10mn et 15mn de trempage respectivement. Ceci confirme que le temps de trempage augmente la quantité de SO<sub>2</sub> absorbée par le raisin.

Des solutions de trempage à pH 3, 5 et 7 (à 4% de métabissulfite de sodium, et pour 15mn de trempage) permettent une absorption de 2070 ppm, 1810 ppm et 1620 ppm respectivement. La diminution du taux d'SO<sub>2</sub> absorbé avec l'augmentation du pH peut s'expliquer, selon STAFFORD et al, (1972), par la forte solubilisation du métabissulfite de sodium aux milieux acides comparativement à la solubilisation dans des milieux neutres ou basiques.

Les résultats de l'effet de la concentration en métabissulfite de sodium, du pH et du temps de trempage sur l'absorption du SO<sub>2</sub> par le raisin sont similaires avec ceux trouvés par STAFFORD et al (1972) dans le cas de l'absorption du SO<sub>2</sub> par l'abricot.

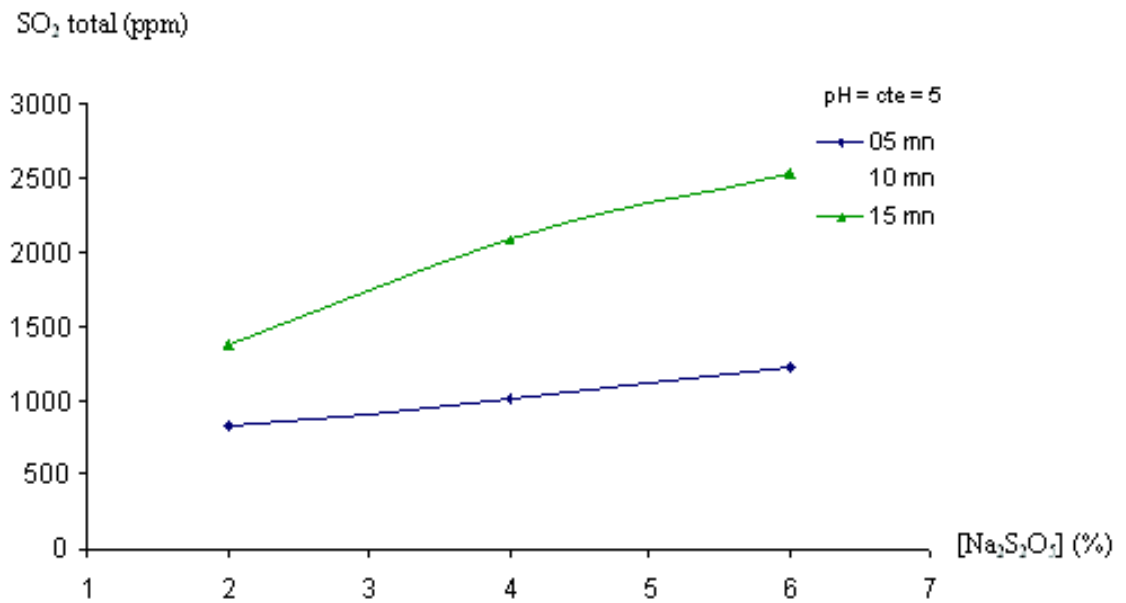


Fig. 28 – Effet de la concentration en Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et du temps de trempage sur l'absorption du SO<sub>2</sub> total.

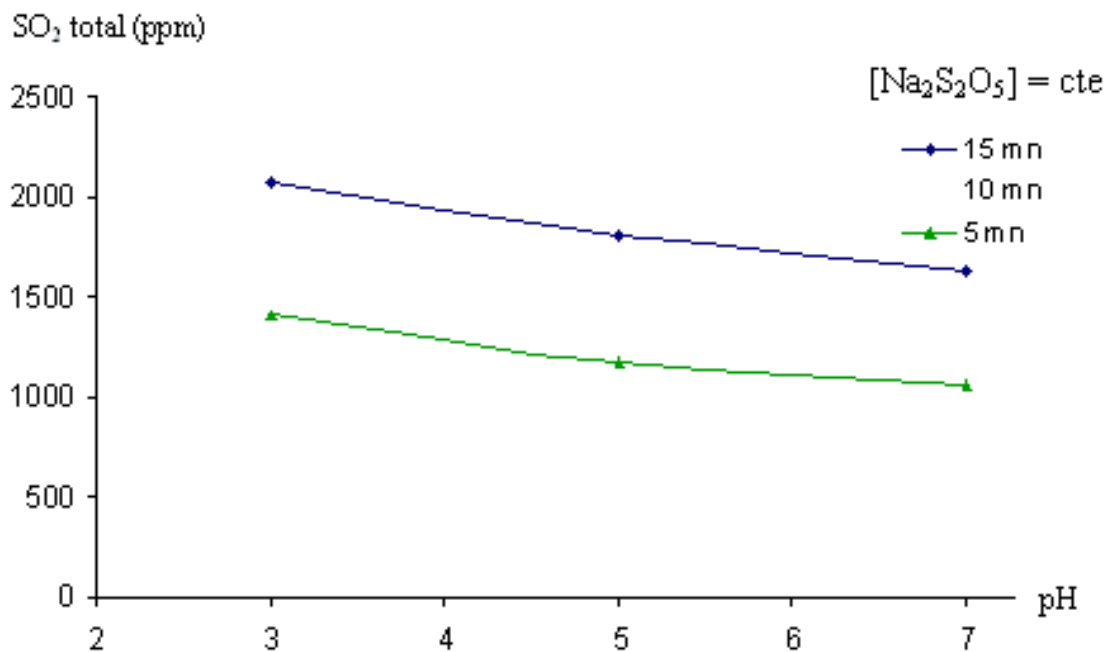


Fig. 29 – Effet du pH et du temps de trempage sur l'absorption du SO<sub>2</sub> total.

#### I.2.4 – Effet du sulfitage sur la couleur du raisin sec

Différentes durées de sulfitage du raisin (trempage dans une solution à 4% d'Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et à pH = 5) permettent de démontrer l'effet du sulfitage sur la couleur du raisin sec.





Fig. 30 – Effet du sulfitage sur la couleur du raisin sec.

D'après la figure 30, il ressort que la couleur du raisin sec est fortement influencée par la durée du sulfitage et par conséquent, la couleur dépend de la quantité de soufre absorbée par le raisin frais avant séchage.

Un gradient de couleur allant du brun noirâtre au jaune doré a été obtenu en modifiant la quantité de  $SO_2$  absorbé. Le rôle du  $SO_2$  réside au niveau de l'inhibition des réactions de brunissement non enzymatique favorisées par les températures de séchage. En outre, le  $SO_2$  est considéré comme inhibiteur spécifique des phénolases responsables du brunissement enzymatique ; Ainsi que son action inhibitrice vis à vis des réactions d'oxydation ayant lieu durant le séchage et au cours du stockage du raisin sec.

Les résultats de l'effet du  $SO_2$  sur la prévention du brunissement des fruits séchés sont confirmés par GUINEBAULT (1986) ; CANELLAS et al (1993).

### I.2.5 – Aptitude du raisin sec à la réhydratation

L'aptitude à la réhydratation est considérée parmi les qualités organoleptiques de certains fruits secs. (KOMPANY et al, 1990)

La cinétique de réhydratation du raisin sec dans l'eau distillée, effectuée à un rapport de 1/10 et à température ambiante, est représentée par la figure 31.

La vitesse de réhydratation du raisin sec est élevée durant les premières 100mn où le taux de réhydratation atteint 19%. Cette phase peut s'expliquer par la différence entre le gradient de potentiel hydrique entre l'intérieur et l'extérieur du produit.

La stabilisation du taux de réhydratation observée au-delà des 100mn de trempage peut se traduire par un équilibre du potentiel hydrique entre le milieu intérieur et extérieur. Ces résultats sont comparables avec ceux trouvés par KOMPANY et al (1990) qui ont porté sur l'étude de la cinétique de réhydratation de quelques fruits et légumes séchés.

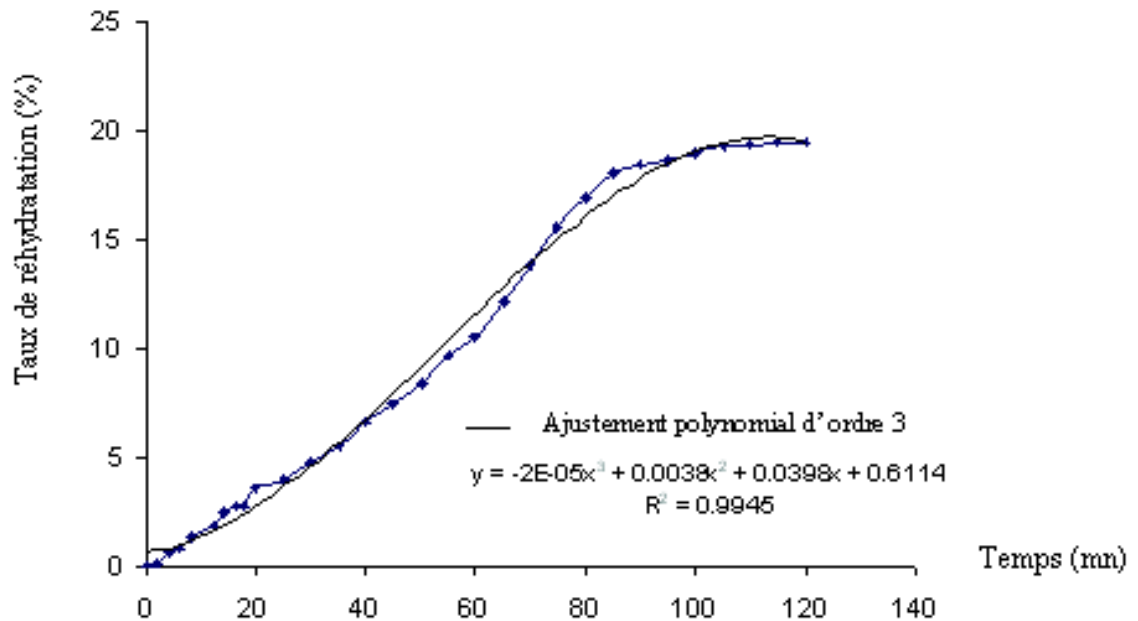


Fig. 31 – Cinétique de réhydratation du raisin sec.

## Partie II – Conservation

Cette partie portera sur l'étude de la stabilité du raisin sec durant six mois de stockage à la température ambiante ; ainsi que la détermination des isothermes de sorption, leur modélisation et leur exploitation.

### II.1 – Stabilité du raisin sec durant le stockage

La teneur en eau, l'activité de l'eau, l'acidité totale, la teneur en sucres (totaux, réducteurs et non réducteurs), le taux du SO<sub>2</sub> (total, libre et lié) et le degré de brunissement du raisin sec sont les paramètres mesurés périodiquement durant le stockage.

#### II.1.1 – Evolution de la teneur en eau

D'après la courbe représentée par la figure 32, il est observé qu'une augmentation progressive de la teneur en eau s'est produite au cours du stockage ; et cela malgré le conditionnement du raisin sec dans un emballage double : sachet en polyéthylène contenant le produit et une barquette parallépipédique en polyvinyle chlorhydrique comme emballage secondaire assurant la forme et la résistance mécanique pour le produit fini (fig. 19).

L'augmentation de la teneur en eau du raisin sec, passant de 22.6% à 23.4% après six mois de stockage, peut s'expliquer par la forte hygroscopicité du raisin sec, très riche en sucres, ayant été stocké dans un milieu où l'humidité habituelle est relativement élevée.

Notant que la teneur en eau atteinte après le stockage est conforme à la norme fixée par la CEE (2001) tolérant une teneur en eau maximale de 30%, et à celle du codex alimentarius (1996) fixant cette valeur à 31%. Un stockage dans une atmosphère moins humide ou bien l'utilisation de matériaux moins perméables à la vapeur d'eau devient indispensable pour maximiser la durée de vie du raisin sec.

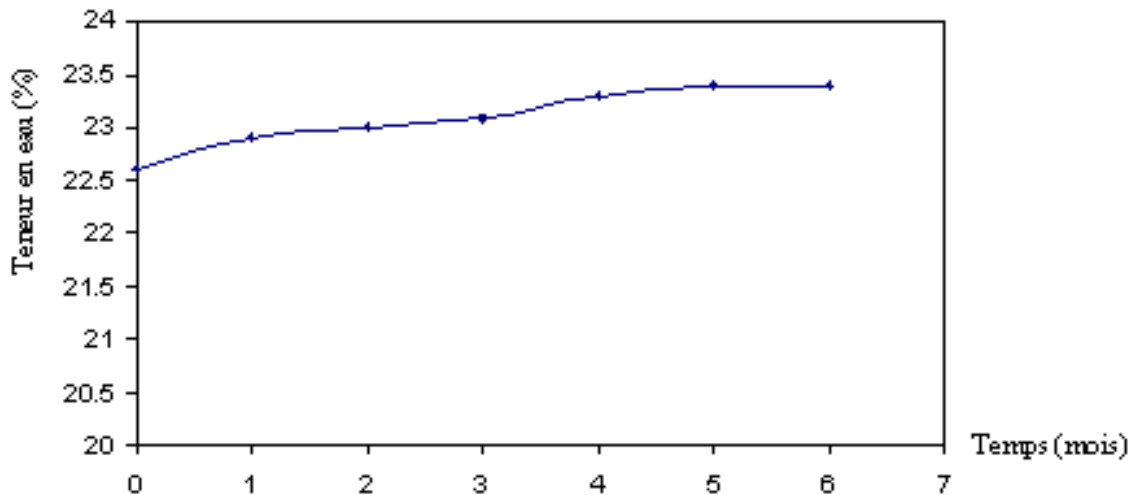


Fig. 32 – Evolution de la teneur en eau du raisin sec durant le stockage.

### II.1.2 – Evolution de l'activité de l'eau

L'évolution de l'activité de l'eau du raisin sec est représentée par la figure 33. Une augmentation allant de 0.617 jusqu'à 0.639 après six mois de stockage est enregistrée.

Cette évolution peut s'interpréter par une augmentation de la proportion d'eau libre du raisin sec sous l'effet de l'absorption de vapeur d'eau (fig. 32). En outre, elle peut être traduite d'après CHEFTEL et al (1989) ; CANELLAS et al (1993), par le passage des sucres de la forme amorphe à la forme cristalline avec production de molécules d'eau ; comme elle peut s'expliquer, selon NURSTEN (1986) ; CANELLAS et al (1993), par les réactions du brunissement non enzymatique ayant pour conséquences la production de molécules d'eau.

Notant que l'activité de l'eau obtenue après stockage est conforme aux normes requises pour le raisin sec (DIMITRIS, 2001). En vue de prolonger cette conservation, il sera intéressant de limiter les réactions de cristallisation des sucres et du brunissement non enzymatique par abaissement des températures de stockage.

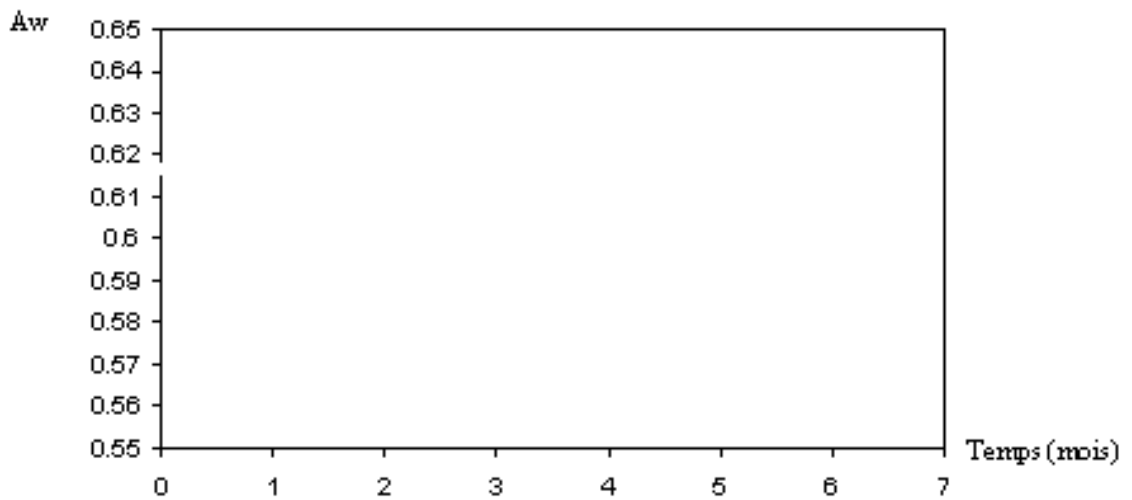


Fig. 33 – Evolution de l'activité de l'eau du raisin sec durant le stockage.

### II.1.3 – Evolution de l'acidité totale

La stabilité de l'acidité totale observée pour les six mois de stockage (fig. 34) peut être expliquée par l'inhibition des réactions responsables à la production de nouveaux composés acides (réactions biochimiques, enzymatiques et microbiologiques) sous l'effet de la faible activité de l'eau du raisin sec (activité de l'eau maximale : 0.64) (CANELLAS and al 1993).

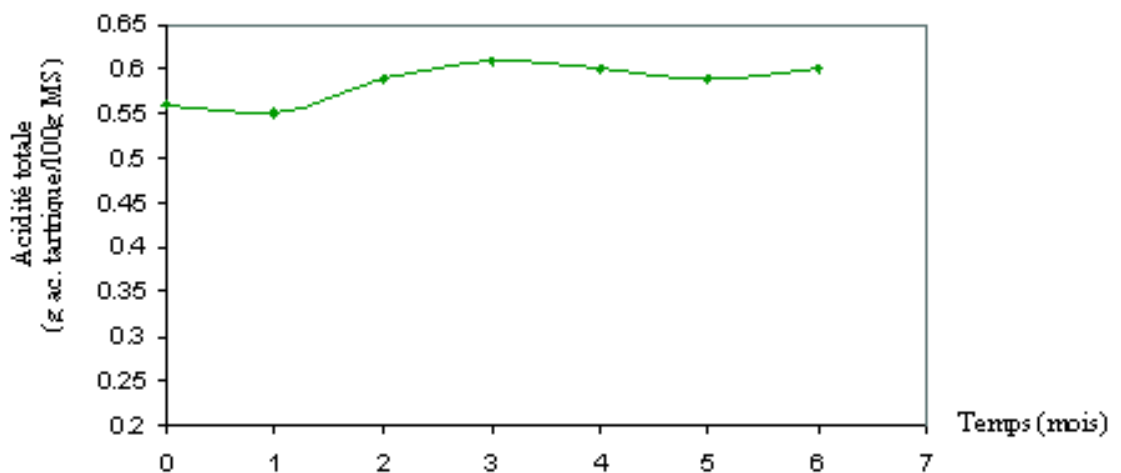


Fig. 34 – Evolution de l'acidité totale du raisin sec durant le stockage.

### II.1.4 – Evolution des sucres

Une stabilité de la teneur en sucres totaux et en sucres non réducteurs est observée durant le stockage (fig. 35). Cette stabilité est due à la faible activité de l'eau du raisin sec permettant l'inhibition des réactions (biochimiques ou enzymatiques) conduisant à l'inversion des sucres (CHINACHOTI and al, 1986).

Une légère régression de la teneur en sucres réducteurs, allant de 48.51g à 48.06g par 100g de MS, est observée (fig. 35). Cette diminution peut être due aux réactions du

brunissement non enzymatique qui conduit à la transformation des sucres réducteurs en composés carbonyles instables (NUSRTEN, 1986).

Le taux des sucres réducteur d'un raisin sec bruni (raisin sec non traité) est de 41.36 g par 100g MS ; celui du raisin sec de couleur jaune doré (raisin sec traité) est de 48.51%. Cette différence confirme que le brunissement du raisin sec conduit à une diminution de la teneur en sucres réducteurs.

Ces résultats sont similaires avec ceux trouvés par CANELLAS et al (1993) concernant l'évolution des qualités du raisin sec dans différentes conditions de stockage.

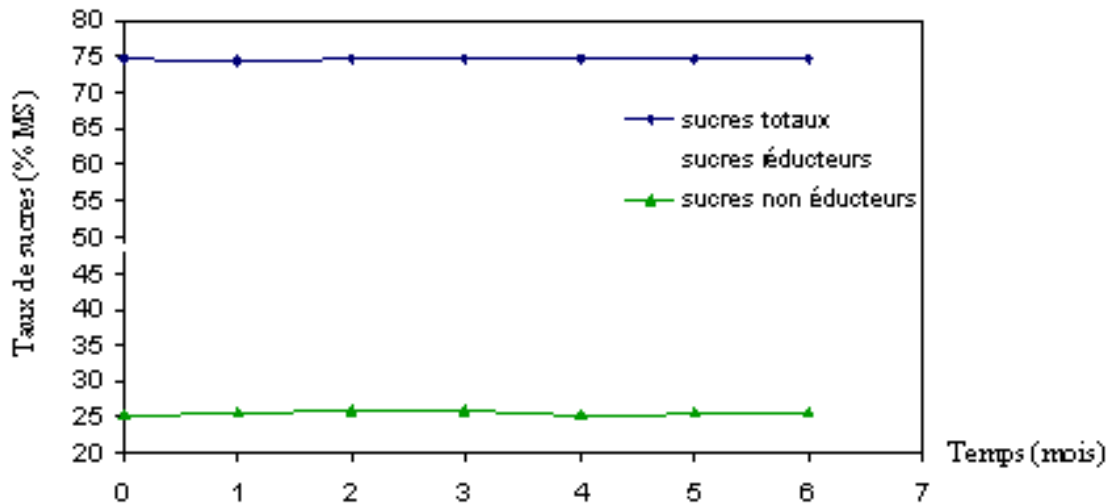


Fig. 35 – Evolution des sucres (totaux, réducteurs, non réducteurs) du raisin sec durant le stockage.

### II.1.5 – Evolution du SO<sub>2</sub>

D'après les courbes de la figure 36, il ressort que les quantités d'SO<sub>2</sub> total et du SO<sub>2</sub> libre diminuent en fonction de la durée du stockage. Elles passent de 1930 ppm à 1520 ppm pour le SO<sub>2</sub> total, et de 1087 ppm à 720 ppm pour le SO<sub>2</sub> libre. Le taux du SO<sub>2</sub> lié reste stable.

L'abaissement du taux de soufre libre, estimé à 21.4% de la quantité initiale, peut être engendré par la conversion des sulfures en sulfate conduisant ainsi à la formation de composés organiques (composés carbonylés et base de Schiff) au cours des premières réactions de Maillard (NUSTREN, 1986). Comme elle peut être provoquée par la réaction du soufre avec l'oxygène conduisant à la formation de composés inorganiques (BOLIN et BOYLE, 1991 ; AGUTERA et al, 1987).

La diminution de la teneur en soufre total (représenté par le soufre libre et le soufre lié) s'explique par l'abaissement du taux de soufre libre.

La stabilité du taux du soufre lié est assurée par sa réaction avec d'autres molécules en donnant des composés stables vis à vis de l'oxygène et des réactions de Maillard. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par BOLIN et BOYLE (1991) et par CANELLAS et al (1993).

Il est à noter que le taux de soufre du raisin est conforme aux normes fixées par la CEE (2001) et celles fixées par le Codex Alimentarius (1996) concernant le raisin sec.

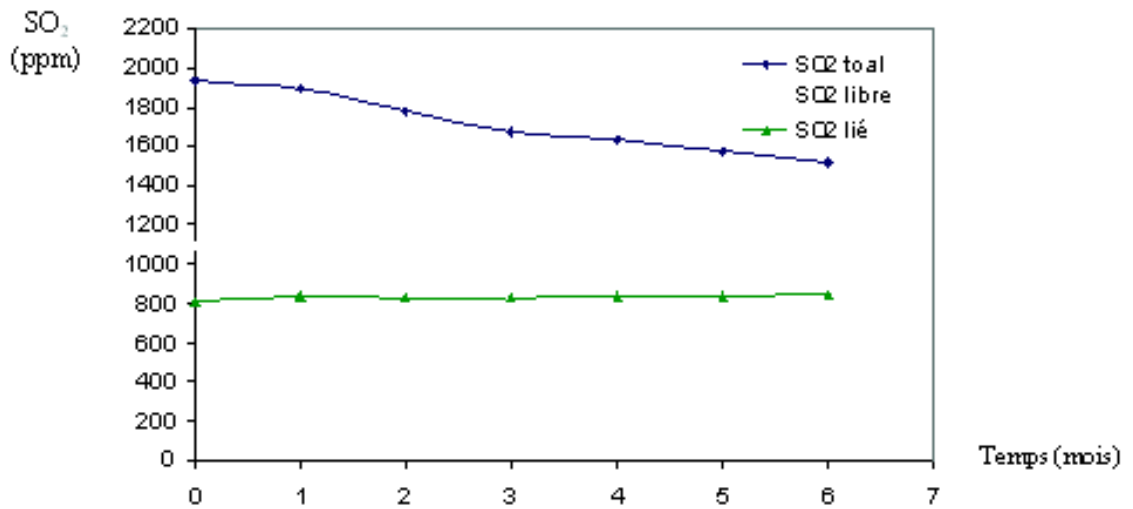


Fig. 36 – Evolution du SO<sub>2</sub> (total, libre et lié) du raisin sec durant le stockage.

### II.1.6 – Evolution du degré de brunissement

L'évolution des composés de brunissement du raisin sec est représentée par une différence d'absorbance à 500nm et à 600nm.

Une évolution de 12.56% des composés bruns du raisin sec à été enregistrée pour la première détermination. Celle de la deuxième détermination, nécessitant un traitement avec l'acétate de plomb, est égale à 10.56% uniquement (fig. 37).

Notant que les deux courbes présentent les mêmes allures, mais les valeurs obtenues avec un traitement par l'acétate de plomb sont nettement plus faibles. Ceci s'explique par la précipitation des pigments caroténoïdes du raisin par l'acétate de plomb et par conséquent, ce sont que les composés bruns formés au cours du stockage qui sont mesurés.

La faible augmentation de la teneur en composés bruns au cours du stockage, accompagnée par un abaissement de la teneur en SO<sub>2</sub> libre (fig. 36) et une légère diminution des sucres réducteurs (fig. 35), s'explique principalement par l'effet du brunissement non enzymatique sur l'apparition de nouveaux composés bruns. Notant que l'effet du brunissement enzymatique devient négligeable sous l'effet du blanchiment (inactivation des polyphénol- oxydases), par la faible activité de l'eau et par l'effet du SO<sub>2</sub> libre jouant le rôle d'un inhibiteur spécifique de ces enzymes (NURSTEN, 1986). Ces résultats sont similaires avec ceux trouvés par CANELLAS et al (1993).

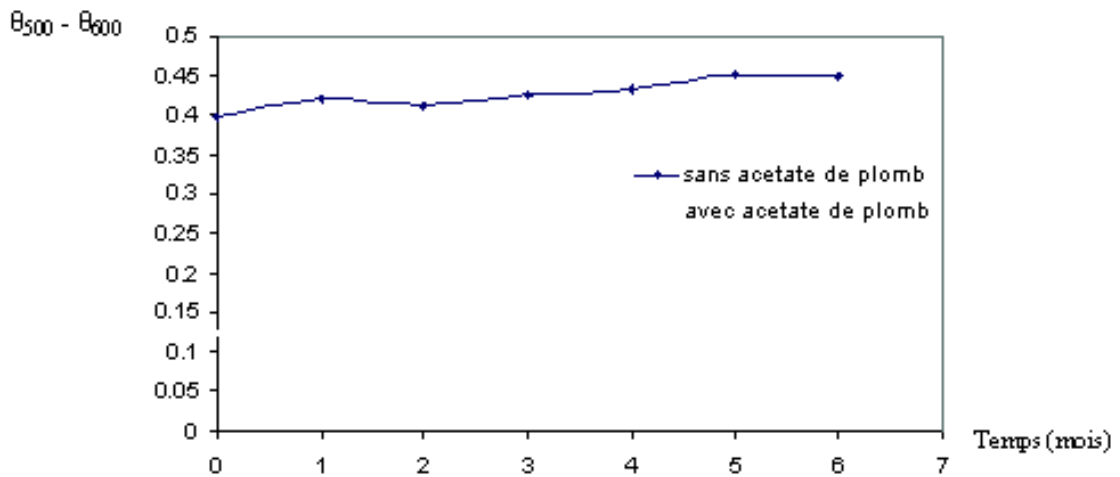


Fig. 37 – Evolution du degré de brunissement du raisin sec durant le stockage.

## II.2 – Isothermes de sorption

### II.2.1 – Courbes des isothermes de sorption

A fin de mieux illustrer le comportement des différentes fractions d'eau du raisin durant le séchage, sa disponibilité vis à vis des réactions de détérioration, l'effet de la température sur l'énergie de sorption, et sur l'aptitude à la conservation du raisin sec. Des isothermes de désorption et d'adsorption, effectués à 25°C et à 40°C, ont été déterminées expérimentalement.

#### II.2.1.1 – Valeurs expérimentales de la teneur en eau à l'équilibre

Les valeurs expérimentales de la teneur en eau qui ont été obtenues après équilibre hygroscopique entre le produit (humide ou sec) et son atmosphère environnante sont regroupées dans le tableau 08.

D'après ces valeurs, il ressort que l'activité de l'eau augmente avec la teneur en eau à l'équilibre. Pour une même activité de l'eau, la teneur en eau à l'équilibre ( $X_{eq}$ ) diminue avec l'augmentation de la température.

Aw	Teneur en à l'équilibre (%MS)		Aw	Teneur en à l'équilibre (%MS)	
	Adsorption (25°C)	Désorption (25°C)		Adsorption (40°C)	Désorption (40°C)
00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
0.093	13.41	12.39	0.102	06.30	04.63
0.167	15.80	13.11	0.178	08.02	05.11
0.258	16.52	14.59	0.267	08.10	05.51
0.355	17.03	15.79	0.366	08.31	06.20
0.458	16.63	16.17	0.470	09.12	07.42
0.568	18.62	17.98	0.574	10.06	08.40
0.665	22.92	19.81	0.674	14.61	10.32
0.749	26.90	27.61	0.753	22.82	16.24
0.816	35.21	36.06	0.824	38.89	27.76
0.943	66.02	75.30	0.956	73.71	64.61

Tableau 08 : Valeurs expérimentales de la teneur en eau à l'équilibre (Xeq)

### II.2.1.2 – Courbes des isothermes de sorption

Les isothermes de désorption et d'adsorption effectuées à 25°C et à 40°C sont représentées par les figures 38 et 39. Chaque point de l'isotherme de sorption est obtenu par la moyenne de quatre valeurs expérimentales.

#### a- Isothermes de désorption

Les courbes de la figure 38 montrent nettement l'influence de la température sur les isothermes de désorption de l'eau. Pour une même activité de l'eau, la teneur en eau diminue lorsque la température s'élève de 25°C à 40°C. Cette observation est en accord avec la plupart des isothermes de désorption des fruits riches en sucre tel que les prunes, les figes, les dattes et l'abricot.

Cette diminution pourrait être provoquée par une augmentation de la chaleur de désorption dans le cas des températures élevées, ce qui permet de réduire la teneur en eau à l'équilibre (SARAVACOS et al, 1986 ; KECHAOU et al, 1996 ; DOAMRAL SOBRAL et al, 1999).



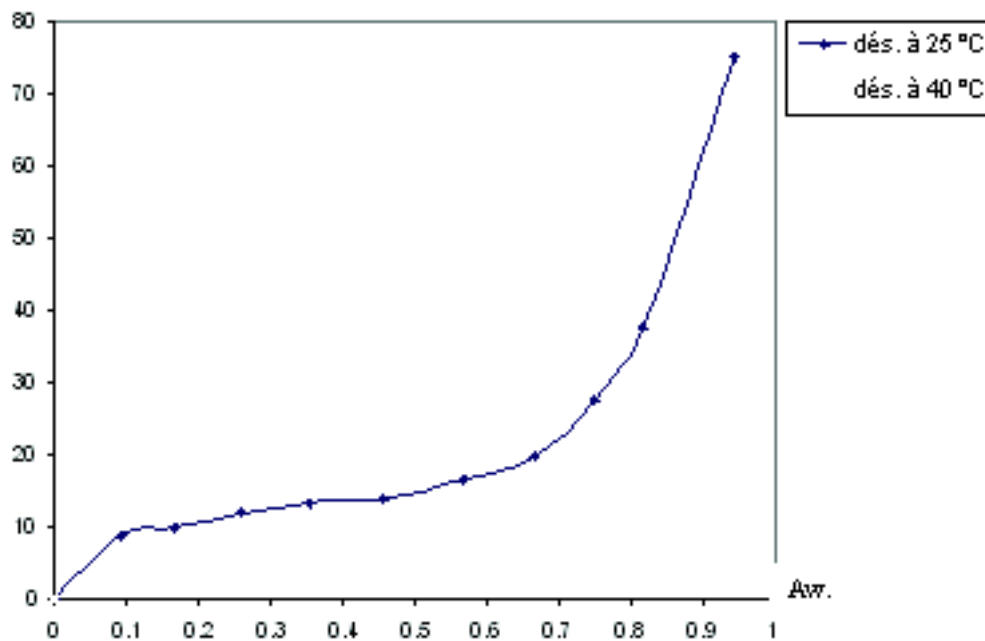


Fig. 38 – Isotherme de désorption à 25°C et 40°C pour le raisin de la variété Sultanine.

#### b- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption prennent une forme sigmoïdale comparable avec celles trouvée par SARAVACOS et al (1986) qui est spécifiques aux aliments à teneur élevée en sucre (fig. 39). Cette forme se traduit par l'adsorption de petites quantités de vapeur d'eau aux faibles humidités relatives, et par l'adsorption de grandes quantités de vapeur d'eau aux humidités relatives élevées.

L'intersection des isothermes d'adsorption à une activité de l'eau égale à 0.74, est due aux comportements de la fraction glucidique qui représente 76% MS du raisin. L'état physique des molécules de sucre influence les propriétés d'adsorption de l'eau. L'énergie d'adsorption de vapeur d'eau par les sucres se trouvant à l'état amorphe est plus importante que celle des sucres à l'état cristallin (CHINACHOTI et al, 1986).

En deçà du point d'intersection des deux isothermes d'adsorption, et pour une même activité de l'eau, la teneur en eau du produit est plus faible lorsque la température passe de 25°C à 40°C. Ceci est provoqué par l'état amorphe des sucres (très hygroscopiques) qui se stabilise aux basses températures. Au-delà du point d'intersection, le phénomène inverse est observé. Ce comportement s'explique par la solubilisation des molécules de sucre et leur passage de l'état amorphe à l'état cristallin. Cette transition est accompagnée par la libération de molécules d'eau et par conséquent, la teneur en eau à l'équilibre devient plus importante (CHINACHOTI et al, 1986 ; SARAVACOS et al, 1986).

Il est à noter que l'état physique des sucres, représentés par 76% MS du raisin, influence considérablement la détérioration des qualités organoleptiques et rhéologiques du raisin sec au cours du stockage. Le problème posé par la transition des sucres de la forme amorphe (instable) à la forme cristalline peut se produire rapidement aux températures ambiantes. Ce problème est plus accentué par une élévation de la température et de l'humidité. L'eau produite par cette transition provoque la cristallisation des molécules de sucres les plus profondes, ce qui conduit au phénomène de prise en masse des produits riches en sucres (CHINACHOTI et al, 1986).

Sur le plan pratique, ces détériorations peuvent être évitées par l'utilisation d'un emballage imperméable à la vapeur d'eau et par l'abaissement de la température de stockage (GRNCAREVIC, 1963).

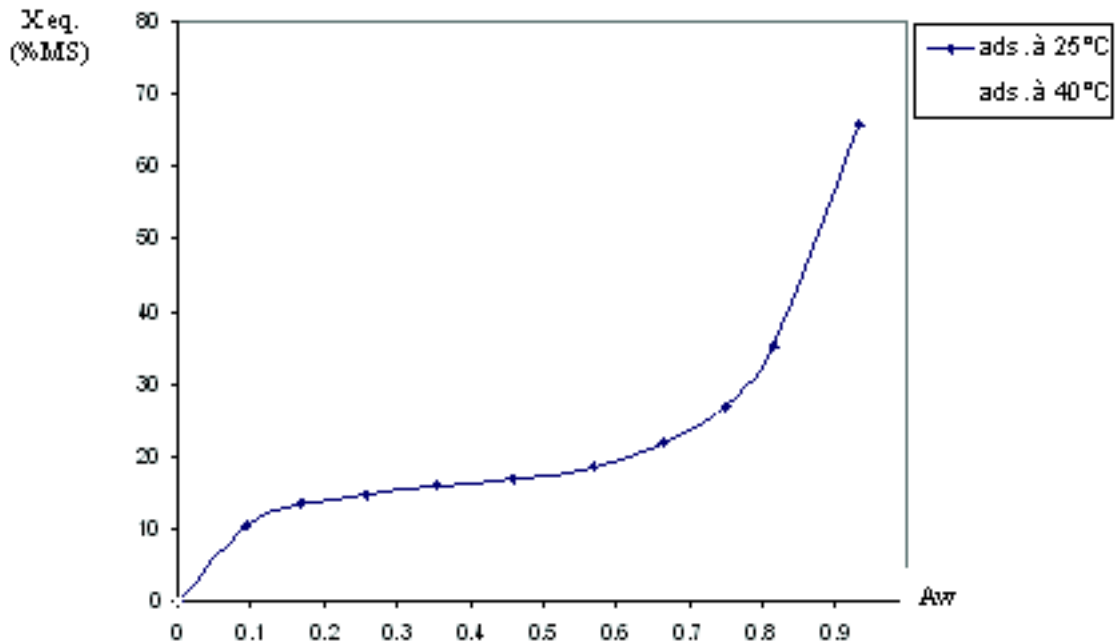


Fig. 39 – Isotherme d'adsorption à 25°C et à 40°C pour le raisin sec de la variété Sultanine.

### II.2.2 – Modélisation mathématique et exploitation des isothermes

Les résultats expérimentaux déterminant les isothermes de sorption ont subi une interpolation polynomiale effectuée selon le modèle mathématique de GAB.

Un programme d'optimisation par régression non linéaire donné par le logiciel Statistica (version 6.0/1998) et une méthode d'estimation proposée par ROSENBORK et QUAZI-NEWTON, ont été utilisés pour le lissage polynomial des courbes des isothermes de sorption et pour évaluer les paramètres du modèle de GAB.

#### II.2.2.1 - Paramètres du modèle de GAB

Les paramètres des équations de GAB (à trois et à cinq paramètres) déterminées pour les isothermes de désorption figurent dans les tableaux 09 et 10.

Les teneurs en eau de la couche mono-moléculaire du raisin sec ( $X_m$ ) calculées par les deux équations de GAB sont similaires (tableau 09).

Il est à noter que la teneur en eau de la couche mono moléculaire diminue de 9.66%MS à 6.99%MS lorsque la température s'élève de 25°C à 40°C. Cette fraction d'eau, non disponible aux réactions de détérioration, est fortement liée aux groupements hydrophiles des constituants du raisin sec. Ceci nous permet de conclure que la conservation du raisin sec est meilleure à 25°C qu'à 40°C. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par LAZARIDES et al (1995) cité par ACHEHEB (2003).

Les valeurs obtenues pour les constantes C (valeur supérieure à 1) et K (valeur inférieure à 1) confirment la forme sigmoïdale obtenue pour les courbes des isothermes. Ces résultats sont conformes avec ceux de LEWICKI (1997).

L'augmentation des valeurs de la constante K de 0.91 (25°C) à 0.94 (40°C) indique que l'équation de GAB tend vers l'équation de BET (prenant en considération K=1) lorsque la température augmente (DO AMRAL SOBAL et al, 1999).

Du point de vue énergétique, cette augmentation correspond à l'affaiblissement des liaisons entre l'eau et les sites de sorption sous l'effet de l'élévation de la température. On peut considérer également que l'augmentation de la température de 25°C à 40°C accroît la mobilité de l'eau, provoquant ainsi la plastification des tissus (DO AMRAL SOBAL et al, 1999).

Equation :	Température (°C)	Paramètres de l'équation :				
		Aw	Xm (%MS)	C	K	R <sup>2</sup>
GAB (3 paramètres)	25°C	0.093 - 0.943	9.66805	7449236	0.910360	0.983
	40°C	0.102 - 0.956	6.99257	13.85738	0.948532	0.986

Tableau09 – Constantes de l'équation de GAB à trois paramètres pour les isothermes d'adsorptions

Equation :	Température (°C)	Paramètres de l'équation :						
		Aw	Xm (%MS)	C	K	H <sub>1</sub> (Kj/mol)	H <sub>2</sub> (Kj/mol)	R <sup>2</sup>
GAB (5 paramètres)	25°C	0.093-0.943	9.68069	1548.784	0.911788	114.674	-1234.48	0.983
	40°C	0.102-0.956	6.99257	13.85489	0.952140	0.52561	-10.0396	0.986

Tableau 10 – Constantes de l'équation de GAB à cinq paramètres pour les isothermes d'adsorption

### II.2.2.2 - Chaleurs de désorption de l'eau

En utilisant le modèle de GAB, les résultats des isothermes de désorption à 25°C et à 40°C sont utilisés pour évaluer les chaleurs de désorption de l'eau.

Le paramètre (H<sub>2</sub>) du modèle de GAB à cinq paramètres (tableau 11) représente la différence entre la chaleur de vaporisation de l'eau pure (H<sub>v</sub>) et la chaleur de désorption de la multicouche d'eau (H<sub>m</sub>). Le paramètre H<sub>1</sub> (tableau 11) représente la différence entre la chaleur de désorption de la couche mono moléculaire (q) et la chaleur de désorption de la multicouche d'eau (H<sub>m</sub>).

Pour les deux températures, la chaleur de désorption de la couche mono moléculaire d'eau (q) est supérieure à celle nécessaire pour la désorption des multicouches d'eau.

Ceci est confirmé par la valeur positive (7740.02 Kj/Kg eau et 16.55 Kj/Kg eau) de la différence entre ces deux chaleurs de désorption. Cette différence positive se traduit par l'effet des fortes liaisons chimiques assurant la sorption de la couche mono moléculaire comparativement avec celles assurant la sorption des multicouches d'eau qui deviennent de plus en plus faibles (TSAMI et al, 1990 ; DO AMRAL SOBRAL et al, 1999). Par conséquent, la quantité de chaleur nécessaire pour évaporer les molécules d'eau fortement liées est plus importante comparativement avec celle nécessaire pour évaporer les molécules d'eau faiblement liées.

Une élévation de la température de 25°C à 40°C permet de réduire la chaleur de désorption de la multicouche d'eau de  $7,78.10^4$  Kj/Kg d'eau jusqu'à  $2,58.10^3$  Kj/Kg d'eau. Elle permet également la diminution de la chaleur de désorption de la couche mono moléculaire de  $8,55.10^4$  Kj/Kg jusqu'à  $2,6.10^3$  Kj/Kg d'eau (tableau 11). Ces différences sont représentées par la quantité de chaleur supplémentaire absorbée par le produit à 25°C permettant d'atteindre la chaleur latente de vaporisation de l'eau comparativement à la chaleur absorbée par un produit à 40°C.

L'effet de la température élevée sur la diminution de la chaleur de désorption peut s'expliquer également par la mobilisation des molécules d'eau, l'affaiblissement de leurs liaisons avec les sites d'adsorption et la plastification des tissus sous l'effet d'une élévation de température (DO AMRAL SOBRAL et al, 1999). Ceci permet de conclure qu'une augmentation de la température du produit permet de réduire l'énergie nécessaire au séchage.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par TSAMI et al (1990) ; DO AMARAL SOBRAL et al (1999).

<b>Chaleurs :</b>	<b>H<sub>1</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>v</sub></b>	<b>H<sub>m</sub></b>	<b>q</b>
<b>Isotherme :</b>	<b>(Kj/Kg eau)</b>	<b>(Kj/Kg eau)</b>	<b>(Kj/Kg eau)</b>	<b>(Kj/Kg eau)</b>	<b>(Kj/Kg eau)</b>
<b>Désorption à 25°C</b>	7740.02	-75570.54	2257.92	77828.46	85568.49
<b>Désorption à 40°C</b>	16.55	-328.51	2257.92	2586.43	2602.99

Tableau 11- Chaleurs de désorption de la couche mono moléculaire et de la multicouche d'eau

### II.2.2.3 - Fiabilité du modèle de GAB

La fiabilité du lissage polynomial, effectué par le modèle de GAB est exprimée par le taux P(%) et M(%) qui envisagent la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs prévues par le modèle utilisé (LOMORO et al, 1985 cité par ACHEHEB, 2003).

Les faibles valeurs du «P» et du «MSE», indiquées dans le tableau 12, confirment la bonne interpolation polynomiale des résultats expérimentaux des isothermes par le modèle de GAB. Ces résultats sont comparables avec ceux trouvés par ACHEHEB (2003).

<b>Isothermes :</b>		<b>P (%)</b>	<b>MSE (%)</b>
<b>Adsorption</b>	25°C	12.543	2.692
	40°C	19.022	2.790
	25°C	12.642	2.379
	40°C	12.899	1.515

Tableau 12 – Valeurs du «MSE» et du «P» calculées pour le modèle mathématique de GAB

#### II.2.2.4 – Chaleur de sorption de l’eau en fonction de la teneur en eau d’après l’équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON

La chaleur isothermique d’adsorption de l’eau en fonction de la teneur en eau du raisin est représentée par la figure 40.

Pour des teneurs en eau inférieures à 15%, l’énergie de liaisons des molécules d’eau (-ΔH<sub>b</sub>) est de 10.81 Kcal/mol à 25°C et de 10.89 Kcal/mol à 40°C. Ce niveau énergétique élevé s’explique par la forte interaction entre l’eau et les composants biochimiques du raisin sec (TSAMI et al, 1990).

Aux teneurs en eau élevées, la valeur de l’énergie d’adsorption tend vers zéro. Pour une teneur en eau de 66%, l’énergie d’adsorption est de 1.27 Kcal/mol à 25°C, et de 1.07 Kcal/mol à 40°C. La diminution de l’énergie de liaisons d’adsorption avec l’augmentation de la teneur en eau est expliquée par la saturation des sites hydrophiles assurant l’adsorption de l’eau. L’eau devient donc de moins en moins liée et par conséquent, sa chaleur d’adsorption tend vers la chaleur de condensation de la vapeur d’eau (TSAMI et al, 1990 ; DO AMRAL SOBRAL et al, 1999).

La chaleur d’adsorption calculée par l’équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON ( $2.52 \cdot 10^3$  KJ/Kg eau) est proche de la chaleur de désorption calculée par l’équation de GAB ( $2.60 \cdot 10^3$  KJ/Kg eau). Ceci s’explique par le fait que l’énergie fournie au cours du séchage doit être supérieure à celle assurant l’adsorption de l’eau par le produit. Ces résultats sont similaires aux valeurs des chaleurs de sorption de l’eau par le raisin de la variété *Sultanine* rapportées par TSAMI et al (1990).

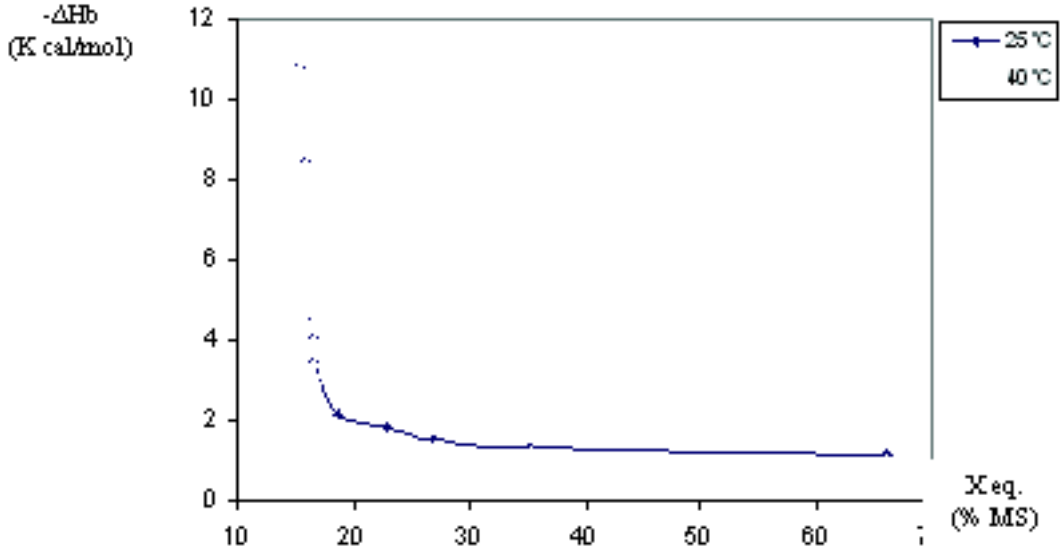


Fig. 40 – Chaleur isostérique d'adsorption à 25°C et 40°C pour le raisin sec.

---

# Conclusion

Notre étude a porté sur le séchage du raisin de la variété *Sultanine* par un séchoir solaire à convection forcée et un autre de type coquillage ; et sur l'étude de la conservation du raisin sec.

- La vitesse en masse fraîche est de 4.72 Kg/h pour le séchoir à convection forcée, et de 0.69 kg/h pour le séchoir de type coquillage,
- La vitesse en eau extraite obtenue par le séchoir à convection forcée est de 3.25 kg eau/h ; celle obtenue par le séchoir de type coquillage est de 0.48 kg d'eau/h,
- Le rendement du capteur solaire du séchoir à convection forcée est de 49.23% ; celui du séchoir de type coquillage est de 52.67%.

Pour les deux opérations de séchage, une source d'énergie d'appoint est couplée aux séchoirs pour apporter le déficit énergétique qui est de 14.56 Kwh pour le séchoir à convection forcée et de 3.17 Kwh pour le séchoir de type coquillage.

L'étude de l'effet des principaux paramètres sur la cinétique du séchage, réalisée par une soufflerie de laboratoire, a permis de constater que la concentration de la solution de blanchiment, le sulfitage, le traitement par l'émulsion huile d'olive/ $K_2CO_3$  n'ont aucune influence sur la cinétique du séchage. Cependant, le calibre des baies, la durée du blanchiment, la température et la vitesse de l'air de séchage ont une influence significative sur la cinétique du séchage.

Le petit calibre des baies de raisin, le blanchiment prolongé, la température et la vitesse de l'air de séchage élevées facilitent la diffusion de l'eau. Par contre un taux de soufre élevé n'a pas d'influence sur la diffusion de l'eau.

L'absorption du  $SO_2$  par le raisin est fortement influencée par le pH, la concentration en  $Na_2S_2O_5$ , et la durée de sulfitage. Cette absorption est favorisée par un pH=3, une concentration élevée en  $Na_2S_2O_5$  (6%) et un temps de sulfitage prolongé (15mn).

La couleur du raisin sec est fortement influencée par le sulfitage : il est brun noirâtre pour un sulfitage de 0 à 2mn, et il est jaune doré pour 10 mn de sulfitage.

Pour les six mois de stockage, la teneur en eau et l'activité de l'eau varient faiblement. Une stabilité de l'acidité totale, du taux des sucres non réducteurs (saccharose), et du taux du  $SO_2$  lié ont été enregistrés. Par contre, la diminution du taux des sucres réducteurs et du  $SO_2$  libre est faible.

La teneur en eau de la couche monomoléculaire est évaluée par l'équation de GAB à 9.66%MS (à 25°C), et à 6.99%MS (à 40°C). La chaleur de désorption de la couche monomoléculaire est égale à  $8,55 \cdot 10^4$  Kj/Kg d'eau (à 25°C) et à  $2,6 \cdot 10^4$  Kj/Kg d'eau (à 40°C). La chaleur de désorption de la multicouche d'eau est égale à  $7,78 \cdot 10^4$  Kj/Kg d'eau (à 25°C), et à  $2,58 \cdot 10^3$  Kj/Kg d'eau (à 40°C).

La chaleur de sorption calculée selon l'équation de CLAPEYRON-CLAUSIUS est de 10.89Kcal/mol ( $2.52 \cdot 10^3$  Kj/Kg d'eau) ; cette valeur légèrement inférieure de la chaleur de désorption calculée selon l'équation GAB ( $2.6 \cdot 10^3$  Kj/Kg d'eau).



# Références bibliographiques.

- ACHEHEB. H, 2003** : Déshydratation partielle par osmose des pommes – modélisation de la cinétique de déshydratation – Isothermes de sorption à deux températures. Thèse de magister, INA, Alger.
- AFNOR, 1986** : Produits dérivés des fruits et légumes. (2<sup>ème</sup> édition), France.
- AGUTERA. J.M, OPPERMAN. K and SAUCHEZ. F, 1987** : Kinetics of browning of Sultana grapes. Journal of food science, Vol 52, pp 990 – 993.
- AOUES. S, 2002** : Les habitudes et les réflexes d'un mois de jeûne.
- AZZOUZ. S, GUIZANI. A et BELGHITH. A, 1998** : Estimation du coefficient de diffusion effectif du raisin par la cinétique du séchage. Dring 98, Vol B, pp 301 – 308.
- BARBANTI. D, 1994** : Air drying of plums. A comparaison a mong twelve cultivars. Science des aliments, Vol 14, pp 61 – 73.
- BIZOT. H, 1983** : Using “GAB” model to construct sorption isotherm in phisical properties of food. Applied science publishers, London.
- BOLIN. H.R and JACKSON. R, 1985** : Factrors affecting sulfur dioxyde binding in dried apples and apricots. Journal of food processing and preservation, pp 25 – 34.
- BOLIN. H.R and BOYLE. R, 1991** : Developpement in technologie and nutritive value of deshydrated fruits, vegetables and their products. Critical reviews in food technologie, Vol 4.
- CANELLAS. J, ROSSELLO. C, SIMAL. S, SOLET. L, and MULET. A, 1993** : Storage conditions affecting quality of raisins. Journal of food science, Vol. 58, N° 4, pp. 805 – 809.
- CHEFTEL. J.C, 1976** : Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Ed. Lavoisier, Vol 1, France.
- CHEFTEL. J.C, CHEFTEL. H, et BESANSO. P, 1989** : Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Ed. Lavoisier, Vol 2, France.
- CHINACHOTI. P and STEINBERG. M.P, 1986** : Moisture hysteresis is due to amorphous sugar. Journal of food science, Vol 51, N° 2, pp 453 – 455.
- COLENGELO. A, VINDO KUMAR. S, and GIUSEPPE. S, 1994** : Exoeimental investigation of different solar drayers suitable for fruits and vegetables drying. ENEA C.R.E Trisaia, departamento energia, divisione ingegneria sperimentale, pp 413 - 424 Italy.
- Codex alimentarius 1996** : Normes CODEX pour les raisins secs – CODEX STAN N °67 – 1981, (2<sup>nd</sup> édition).
- DAGNELIE. P, 1975** : Théorie et méthodes statistiques – Application agronomiques. Tome 2, éd : Gembloux, Belgique.

- DAGUENET. M, 1985** :Séchage solaire – pratique et théories. UNESCO. p 578.
- DAHMOUNI. L et DAHEB. R, 1997** : Mise au point d'un séchoir hybride à convection forcée et essai de séchage de deux variétés d'abricot. Mémoire d'ingénieur, INA, Alger.
- DAVIS. E.G, 1973**: Mechanism of sulphur dioxide loss from dried fruits in flexible films. Journal of food technologie, Vol 8, pp 391 – 405.
- DIMITRIS. P, 2001** : Water activity of raisins. Humidity news, p 11.
- Direction générale des douanes** : Statistiques pour l'année 1999 - communication personnelle.
- DO AMRAL SOBRAL. P.J, LEBERT. A, et BIMBENET. J, 1999** : Isotherme de désorption de la pomme de terre entre 40 et 70°C. Science des aliments, N° 19, pp 711 – 720.
- EISSEN. W, MUHALBOUER. W and KUTZBACH. H.D, 1985**: Solar drying of grapes. Drying technology, Vol 3, N 1, pp 63 – 74.
- ELHALOUAT. A, and LABUZA T.P, 1987** : Air drying characteristics of apricots. Journal of food science, Vol 52, N° 2, pp 342 – 345.
- ELIOT. C, GOULLIEUX. A and PAIN. J, 1999** : Combined effects of blanching pretreatments and ohmic heating on the texture of potato cubes. Science des aliments, N° 19, pp 111 – 117.
- FULLER. R.J, CHARBERS. W.S, 1992**: Performance of a solar tunnel dryer with microcomputer control. Faculty of Engineering, University of Melbourne Victoria 3052, Australia.
- GERES, 1997** : Guide pratique : comment sécher vos produits avec le séchoir coquillage. 2<sup>ème</sup> édition, Burkina Faso.
- GRNCAREVIC. M, 1963** : Effect of various dipping treatments on the drying rate of grapes for raisins. American journal of enology and viticulture, Vol14, N°4, pp 230 – 234.
- GRNCAREVIC. M, RADLER. F, POSSINGHAM. J, 1968**: The dipping effect causing increased drying of grapes demonstrated with an artificial cuticule. American journal of enology and viticulture, Vol 14, N 1, pp 27 – 29.
- Guide des aliments - fruits confits et séchés, 2000** : service vie-inc ; les éditions Québec Amérique inc, 2000.
- GUINEBAULT. A, 1986** : Le point sur le séchage solaire des produits alimentaires. Gres gret, dossier N°8, p 215.
- HADERBACHE. F et IZZA. H, 1997** : Mise au point d'un séchoir solaire type coquillage – essai de séchage de deux variétés d'abricot. Mémoire d'ingénieur, INA, Alger.
- HAKAM. B, 1987** : Etude expérimentale sur le séchage de l'abricot au maroc. Thèse docteur ingénieur. P 87, Maroc.
- HILBERT. G.M.P, 2002** : Effet de la nutrition azotée et du stress hydrique sur la maturation et sur la composition en anthocyanes des baies de *Vitis vinifera L.* vignoble et aux conditions contrôlées. Thèse de Doctorat de l'université de Bordeaux 2.

- HIMEUR. A et FADEL. D, 1999** : Séchage des abricots – cinétique du séchage. Mémoire d'ingénieur, INA, Alger.
- Institut Technique d'Arboriculture Fruitière (ITAF), 2002.
- KECHAOU. N, BAGAN. M, MAALEJ. M et CAPSEU. C, 1996** : Approcha empirique de la cinétique de séchage des dattes. Science des aliments, N° 16, pp 593 – 606.
- KOMPANY. E, ALLAF. K, BOUVIER. J.M, GUIGNON. P et MAUREAUX. A, 1990** : Nouveaux procédés de déshydratation des fruits et légumes à réhydratation rapide. I.A.A, pp 1243 – 1248.
- LABUZA, 1998** : Bismark Aw kinetiks. Department of food technologie and nutritrion, university of minnesota.
- LAHSASNI. S, KOUHILA. M, MAHROUZ. M, 2002** : Etude expérimentale de la cinétique de séchage de la Cladode *D'OPUNIA FICUS INDICA*. Dep. d'Energie Solaire, Ecole Normale Supérieure Marrakech, Maroc.
- LAURENT. P. L, 2000** : La vigne dans le monde – la planète vin.
- LERAILLER, 1952** : La conservation industrielle des fruits. Edition : nouvelle bibliothèque professionnelle, p 343.
- LEWICKI. P.P, 1997** : The application of the GAB model to food water sorption isotherm. International journal of food scence and technology, Vol 32, pp 553 – 557.
- MAFART. P, 1995** : Génie industriel alimentaire – les procédés physiques de conservation, Tome 1, édition N°2, APRIA, France.
- METHIN. T, 1992** : Précis de viticulture. p582, édition N°4, France.
- Ministère de l'agriculture** :service des statistiques – communication personnelle.
- MULTON. J, BIZOT. H, et MARTIN. G, 1980** : détermination expérimentale des courbes isothermes adsorption – désorption. In APRIA, Analyse des constituants alimentaires, Techniques d'analyses et de contrôle dans les industries agroalimentaires, pp 26 – 44.
- NADEAU. J.P et PUIGGALI. J.P, 1995** : Séchage – des processus physiques aux procédés industriels. Technologie et documentation, édition Lavoisier, p 306, France.
- NAGWA. M. R.T, GIBRIEL. A.Y, EL-SAHRIJI. A.F, KHALIL. H.I, 1990** : Comparative study on deshydraatation methodes of apricots and grapes. Annals Agric-Sci, Special issue, pp 185 – 200.
- Normes de la CEE-ONU DF-11, 2001.** [www.unece.org](http://www.unece.org) . pp 1 – 20.
- NURTSSEN. H.E, 1986** : Maillard browning rection in the dried foods. In concentration and draying foods. édition : D.McCarthy, pp 53 – 68. Elseiver App. Sci. Pu. New York.
- Office Nationale des Statistiques (ONS), 2003.** communication personnelle.
- Office National des Cultures Viticoles (ONCV)** statistiques pour l'année 2001 et 2003.
- PANGAVHANE. D.R, SAMHNEY. R.L and SARSAVADIA. P.N, 1999** : Effet of various dipping pretreatment on drng kinetics of thompson seedless grapes. Journal of food engineering, Vol 39, pp 211 – 216.

- RADLER. F, 1964** : The prevention of browning during drying by the cold dipping treatment of sultana grapes. *Journal of science food and agriculture*, Vol 15, pp 864–869.
- REBOUR. H et HAUVILLE. A, 1954** : Etude du climat Algérien en vue de déterminer les zones les plus favorables au séchage des fruits. *Annal de l'institut agricole et des services de recherche et d'expérimentation agricole de l'Algérie*, Tome 6.xwc
- REGAL, 1995** : Les bases de données des fruits et légumes - Répertoire général des aliments.
- ROSSELO.C, BERNA. A. and MULET. A, 1990** : Solar drying of fruits in a mediterranean climate. *Drying technologies*, Vol 8, N°2, pp 305 – 321.
- RIVA. M. et PERI. S, 1986** : Kinetics of sun and air drying of different varietees of seedless grapes. *Journal of food technology*, Vol 21, pp 199 – 208.
- SABAREZ. H, PRICE. W.E, BACK.P.J, WOOLF. L.A, 1997** : Modelling the Kinetics of drying of d'agen plums (*Prunus domestica*). *Food chemistry*, Vol 60, N°3, pp 371 – 38.
- SARAVACOS. G.D, TSIOURVAS. D.A and TSAMI. E, 1986** : Effest of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Journal of food science*, Vol 51, N °2, pp 381 – 387.
- SARAVACOS. G.D, TSAMI. E. and MARINOS-COURIS.D, 1987**: Effect of water activity on the volatilate compenent of dried fruits. *Conferece Proto Karras, Greece*, 1 – 3 July, 1987.
- SENHAJI. R.A, BIMBENET. J et HAKAM. B, 1991** : Quelques données sur le séchage de l'abricot : cinétique du séchage et qualité du produit séché. *Sciences des aliments*, N°2, pp 499 – 512.
- STAFFORD. A, BOLIN. H.R and MAKY. B.E, 1972** : Absorption of aqueous bisulfite by apricots. *Journal of food Science*, Vol 37, pp 941 – 943.
- TSAMI. E, MARINIO-KOURIS. D and MAROULIS. Z.B, 1990** : Heat of sorption of water in dried fruits. *Journal of food science and technologie*, Vol 25, pp 350 – 359.
- TSAMPARLIS. M, 1990** : Solar drying for real applications. *Drying technologie*, Vol 8, N °2, pp 261 - 285.
- UNKNOWN, 1999** : Les composantes des denrées – l'eau. *AE 200 Doc*, pp 1 – 17.
- VILAIN. M. 1999** : Méthodes expérimentales en agronomie – pratique et analyses, édition tec&doc, Paris – France.
- VILAUD. J, CHARMOND. S, WAGNER. R, 1993** : Le raisin de table. Edition : CTIFL, France.
- WEISSER. H, 1985** : Influence of temperture on the sorption equilibria in properties of water in foods. édition : Multon, pp 95 – 118.
- YVES. J, TALLA. A, KAPSEU. C et NGANHOU. J, 2001** : Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de séchage des fruits tropicaux : application à la banane et à la mangue. *Science des aliments*, Vol 1, N° 5, pp 499 – 518.
- YVES. J, 2003** : Isothermes de sorption : modèles de détermination. *Lepet ensam*, pp 1 – 15.

## Annexes

### I - Diagramme enthalpique de l'air humide (Diagramme de MOLLIER)

### II - Valeurs de l'humidité relative à l'équilibre de la solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fonction de la concentration

Concentration (v/v)	Températures (°C)			
	20	25	30	40
10	94.67	94.29	94.27	95.62
20	87.82	87.56	87.36	87.85
25	81.55	81.66	81.70	85.42
30	75.28	74.93	74.79	77.07
35	67.29	66.51	66.62	68.10
40	56.74	56.83	56.56	58.26
45	46.19	45.88	46.19	48.32
50	35.36	35.57	35.51	38.05
55	25.26	25.89	26.05	28.11
60	16.37	16.71	17.00	18.92
65	09.18	09.43	09.71	11.03
70	04.12	04.34	04.52	05.59
75	01.62	01.72	01.82	02.38
80	00.48	00.52	00.58	00.83
85	00.15	00.16	00.18	00.28
90	00.03	00.03	00.04	00.06
95	/	/	/	00.01