



Etude cinétique et optimisation multicritères du couplage déshydratation imprégnation par immersion : séchage convectif de la poire, la pomme et l'abricot

Nadia Djendoubi Mrad

► To cite this version:

Nadia Djendoubi Mrad. Etude cinétique et optimisation multicritères du couplage déshydratation imprégnation par immersion : séchage convectif de la poire, la pomme et l'abricot. Ingénierie des aliments. AgroParisTech; Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 2012. Français. NNT : 2012AGPT0097 . pastel-01058900

HAL Id: pastel-01058900

<https://pastel.hal.science/pastel-01058900>

Submitted on 28 Aug 2014

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

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



Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'Institut des Sciences et Industries
du Vivant et de l'Environnement**

(AgroParisTech)

Spécialité : Génie des Procédés Alimentaires

présentée et soutenue publiquement par

Nadia DJENDOUBI

Le 20 Décembre 2012

**Etude cinétique et optimisation multicritères du couplage Déshydratation
Imprégnation par Immersion – séchage convectif de la poire, la pomme
et l'abricot**

Directeurs de thèse : **Francis COURTOIS & Nourhène BOUDHRIOUA MIHOUBI**

Co-encadrement de la thèse : **Catherine BONAZZI**

Jury

M. Ahmed REBAI, Professeur, Centre de Biotechnologie de Sfax

Mme. Sihem BELLAGHA, Maître de Conférences, Institut National Agronomique de Tunisie

M. Philippe BOHUON, Maître de Conférences, SupAgro, Montpellier

M. Radhouen KAMMOUN, Maître de Conférences, Institut Supérieur de Biotechnologie de Sfax

M. Jean Dominique DAUDIN, Directeur de recherche, INRA Clermont-Ferrand-Theix

Mme Nourhène BOUDHRIOUA MIHOUBI, Maître de Conférences, Institut Supérieur de Biotechnologie de Sidi Thabet

M. Francis COURTOIS, Professeur AgroParisTech Massy

Mme. Catherine BONAZZI, Chargée de recherche, INRA à Massy

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invitée

A mes parents

A mon mari

A ma sœur

A mes deux frères

A ma petite Nour El'Imène

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Laboratoire de mécanique des fluides appliqués, Génie des Procédés et Environnement, Groupe de Recherche en Génie des Procédés Agroalimentaires (Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, ENIS, Tunisie) et AgroParisTech (UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments –GENIAL-, AgroParisTech-INRA-Cnam, Massy, France).

J'adresse mes meilleurs remerciements à Mr. Nabil KECHAOU (Professeur et Directeur du département de Génie Biologique, ENIS et responsable de l'équipe de recherche en Génie des Procédés Agroalimentaires) et Mr. Gilles TRYSTRAM (à l'époque Directeur de l'UMR GENIAL) pour m'avoir accueillie dans leurs équipes de recherche respectives.

Mes chaleureux remerciements vont à Mme Nourhène BOUDRIOUA MIHOUBI (Maître de Conférences, HDR, Institut Supérieur de Biotechnologie de Sidi Thabet) et Mr Francis COURTOIS (Professeur, AgroParisTech), directeurs de ma thèse. Je suis profondément reconnaissante pour leurs confiances, leurs patiences, leurs dynamismes, leurs sympathies et leurs dévouements. J'exprime également mes vifs remerciements à Mme Catherine BONAZZI (Chargée de recherche INRA à l'UMR GENIAL, Massy, et responsable de l'équipe de recherche CALIPRO), co-directrice de ma thèse, qui m'a suivie de près lors de mes séjours à AgroParisTech et grâce à qui j'ai pu notamment acquérir des compétences expérimentales dans le procédé de la Déshydratation Imprégnation par Immersion. Je la remercie profondément pour son dévouement, ses conseils, son enthousiasme et son soutien permanent tout au long de ma thèse.

Mes chaleureux remerciements vont aussi à Mme Sihem BELLAGHA (MC, INAT), Mr Philippe BOHUON (MC, SupAgro, Montpellier), Mr Jean Dauminique DAUDIN (DR, INRA Clermont-Ferrand-Theix), Mr Radhouen KAMMOUN (MC, ISBS) et Mr Ahmed REBAI (Pr, CBS) pour avoir accepté de juger ce travail.

Merci à l'Institut Français de Coopération pour avoir financé ce travail, et plus particulièrement à Mme. Imen ANNABI (Assistante de coopération et responsable des bourses à l'Institut Français de Coopération, Ambassade de France à Tunis) pour son soutien permanent et ses conseils.

Merci au Ministère d'Enseignement Supérieur de la TUNISIE pour avoir accepté de cofinancer cette thèse.

Merci à Mr. Ahmed REBAÏ (Professeur, Directeur de l'unité de recherche de Bioinformatique, Biostatistique et Signalisation du Centre de Biotechnologie de Sfax, Tunisie) pour ses qualités humaines exceptionnelles et pour son aide lors de l'optimisation multicritère.

Par ailleurs, je tiens également à adresser mes remerciements à mes collègues du laboratoire : Bilel, Neila, Howaida et Asma, pour leur soutien, leurs encouragements et leurs échanges amicaux pendant ces années.

Sans oublier, le personnel et les techniciens de l'UMR GENIAL à AgroParisTech (France) et du département de Génie Biologique à l'ENIS (Tunisie), les secrétaires de l'ENIS et d'AgroParisTech et les secrétaires des écoles doctorales de Sfax et d'AgroParisTech et tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

Enfin, tout ceci n'aurait pas été possible sans le soutien de ma famille, bien qu'ils l'ignorent sûrement. Merci pour votre aide. Je vous aime.

A mes parents : « merci, cette thèse est la vôtre ».

Résumé

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'impact des deux procédés : la déshydratation imprégnation par immersion (DII) et le séchage convectif menés séparément ou combinés sur les transferts couplés d'eau et de saccharose et les principaux critères de qualité de fruit (écart de couleur, teneur en phénols totaux (PT), teneur en acide ascorbique (AA), retrait volumique, activité de l'eau) en prenant la poire *Conférences* comme modèle. L'effet des procédés sur les morceaux de poire a été appréhendé selon deux approches : (i) une étude globale de l'impact des variables de commandes sur la qualité du produit fini et (ii) une étude cinétique des composés d'intérêt nutritionnel et de la qualité (couleur, retrait, activité de l'eau).

Un plan d'expériences composite centré à quatre facteurs et cinq niveaux a été établi (concentration en saccharose de la solution osmotique : 25-65%, température de DII : 20-60 °C, durée de la DII : 0,5-6,5 h, température du séchage convectif : 30-70 °C) pour étudier l'effet global des procédés sur le produit fini.

En DII, les paramètres « °Brix, « durée » et « la température de la solution » ont un effet significatif ($p < 0,01$) sur les pertes en eau, le gain en soluté et les attributs de qualité de morceaux de poire. Les pertes en AA sont plus élevées que les pertes en PT et sont essentiellement dues à l'oxydation et à l'entraînement par l'eau.

Durant le séchage convectif, les pertes en PT et en AA dépendent plus de la durée du procédé que de la température d'exposition. Elles atteignent respectivement 80% et 34% après 10 h de séchage à 30 °C. Le changement de couleur de morceaux de poire dépend de la durée et de la température de traitement et est plus prononcé en fin de séchage.

Des modèles quadratiques prédictifs ont été proposés pour relier les variables de réponse (a_w , différence de couleur, perte en PT et durée totale de traitement) aux paramètres opératoires des deux procédés étudiés. Cependant, la perte en AA décroît linéairement avec la durée de DII. Une optimisation multicritères en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été proposée (pertes minimales en PT et en AA, durée totale du traitement et différence de couleur réduites et une a_w inférieure à 0,6) pour la combinaison DII/séchage. Les conditions optimales sont : solution osmotique à 28°C et 25°Brix, une durée de DII de 30 min et un séchage convectif à 60 °C.

Par ailleurs, les effets de la température (30, 45 et 60 °C) et de l'imprégnation en saccharose par DII (10 et 65 min, 70°Brix, 30 °C) sur les isothermes de désorption et sur la température de transition vitreuse (T_g) de morceaux de poires, de pommes et d'abricots ont été déterminés. L'imprégnation en saccharose du tissu végétal atténue l'influence de la température sur sa capacité de sorption. Elle engendre un effet dépresseur de l'activité de l'eau et une augmentation de l'hygroscopicité de la poire, la pomme et l'abricot à température élevée. Les isothermes de désorption des abricots frais et enrichis en saccharose présentent un croisement des courbes marquant l'inversement de l'effet de la température sur les isothermes. La T_g dépend de la température, de la teneur en saccharose et de la teneur en eau des fruits. Pour une teneur en eau constante, l'augmentation de la température et la durée de DII se traduisent par l'augmentation de la T_g . Les digrammes de phase ($T_g=f(X)$ et $T_g=f(a_w)$) des fruits ont été établis à 30, 45 et 60°C et les teneurs en eau critiques ainsi que les activités d'eau critiques ont été déterminées. Une teneur en eau en fin de séchage inférieure ou égale à 0,02 g/g M.S. est recommandée pour l'obtention de morceaux de fruit stables aux niveaux microbiologique, physicochimique et rhéologique.

Mots clés : Poires, DII, séchage, Plan d'expériences, Optimisation, Phénols totaux, Acide ascorbique

Abstract

The aim of this work was the study of the impact of both drying processes: dehydration-impregnation by soaking (DIS) and convective drying performed separately or in combination on mass transfers of water and sucrose and on the main quality characteristics of the fruit (total difference of colour, total phenols (TP) and ascorbic acid (AA) contents, shrinking, water activity) by taking the pear *Conference* as a model. The processes effect on the pieces of pear was apprehended according two approaches: (i) a global study of the impact of the variables of commands on the quality of finished product and (ii) a kinetic study of nutritional compounds and the quality (colour, shrinkage, and water activity).

Central Composite Design with four factors (sucrose concentration: 25-65 %, temperature: 20-60 °C, immersion time: 0.5-6.5 hr and drying temperature: 30-70 °C) at five levels each was used for pears processing.

During DIS, the variables: immersion time, temperature and concentration of sucrose solution had a significant effect ($p < 0.01$) in the loss of water, the solid gain and the quality attributes of pears. The losses in AA are higher than those in TP and are essentially due to the oxidation and the leaching with water.

During the convective drying, the losses in TP and in AA depend more on the time of the process rather than the temperature of exposition. They reach respectively 80% and 34% after 10 h of drying at 30 °C. The color change of pear depends on the time and temperature of treatment and is more pronounced at the end of drying.

Predictive and quadratic models were suggested to link the responses variables (a_w , total colour difference, TP loss and total time treatment) to operational parameters of both studied processes. The losses in AA decrease linearly with the duration of DIS. A multicriteria optimization using response surface methodology (RSM) was proposed (minimal losses in TP and in AA, reduced total processing time and total difference in colour and an a_w inferior to 0.6) for the combination DIS/convective drying. The optimal conditions are: osmotic solution at 28°C and 25°Brix, a DIS lasting 30 min and a convective drying at 60 °C.

Otherwise, the temperature effects (30, 45 and 60 °C) and the sucrose impregnation by DIS (10 and 65 min, 70°Brix, 30 °C) upon the desorption isotherms and the transition temperature (T_g) of pears, apples and apricots were determined. The sucrose impregnation diminishes the influence of temperature on its sorption ability. It generates a depressing effect on water activity and a rise of pear hygroscopicity, apple and apricot at a high temperature. The desorption isotherms of fresh and sucrose impregnated apricot present a crossing of curves which mark the inverse of the effect of temperature on isotherms. The T_g depends on the temperature, the sucrose content and the fruit water content (X). For constant water content, the rise of temperature and of the duration de DIS result in the increase of T_g . The phase diagrams ($T_g = f(X)$ et $T_g = f(a_w)$) of fruits were established at 30, 45 and 60°C and the critical water content as well as the critical water activities were determined. Water content at the end of drying inferior or equal to 0.02 g/g d.b. is recommended to obtain stable fruit pieces at microbiological, physiochemical and rheological levels.

Key-words: Pears, DIS, Convective drying, Experimental design, Optimization, Total phenols, Ascorbic acid.

LISTE DES PUBLICATIONS

Ce travail a par ailleurs donné lieu aux publications et communications suivantes :

Publications parues dans des revues internationales à comité de lecture

Article 1: DJENDOUBI MRAD N., BONAZZI C., BOUDHRIOUA N., KECHAOU N., COURTOIS F. (2012). Moisture sorption isotherms, thermodynamic properties, and glass transition of pears and apples. *Drying Technology*, 30 (13), 1397-1406.

Article 2: DJENDOUBI MRAD N., BONAZZI C., COURTOIS F., KECHAOU N., BOUDHRIOUA MIHOUBI N. (2012). Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear. *Food and Bioproduct Processing*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2012.09.006>.

Article 3: DJENDOUBI MRAD N., BOUDHRIOUA MIHOUBI N., KECHAOU N., COURTOIS F., BONAZZI C. (2012). Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. *Food and Bioproduct Processing*, 90, 433-441.

Article (en Annexe 1 du manuscrit): DJENDOUBI MRAD N., BONAZZI C., BOUDHRIOUA N., KECHAOU N., COURTOIS F. (2012). Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 111, 403-411.

Publications soumises dans des revues internationales à comité de lecture

Article 4: DJENDOUBI MRAD N., BOUDHRIOUA MIHOUBI N., KECHAOU N., COURTOIS F., BONAZZI C. Effect of osmo-dehydration conditions on the quality attributes of pears. À soumettre au *International Journal of Food Engineering*.

Article 5: DJENDOUBI MRAD N., REBAI A., BONAZZI C., KECHAOU N., COURTOIS F., BOUDHRIOUA MIHOUBI N. Multi-criteria optimization of osmo-convective drying of pears slices. À soumettre au *Journal Food and Bioproduct Processing*.

Communications orales dans des congrès internationaux à comité de lecture

DJENDOUBI MRAD N., BONAZZI C., COURTOIS F., BOUDHRIOUA N., KECHAOU N. Water desorption of osmotic dehydrated apple and pear at Different Water Activities: Desorption Isotherm and Glass transition temperature. *AFSIA*, Mai 2011, Paris, France.

DJENDOUBI MRAD N., BOUDHRIOUA MIHOUBI N., KECHAOU N., COURTOIS F., BONAZZI C. Influence of temperature on drying kinetics, physico-chemical properties, total phenolic content and ascorbic acid. First *Symposium for fruit & Vegetable Processing*, 18-20, Avril 2011, Avignon, France.

DJENDOUBI MRAD N., BOUDHRIOUA MIHOUBI N., KECHAOU N., COURTOIS F., BONAZZI C. Influence of process variables on colour, porosity, shrinkage, total phenols and vitamin C of pear during osmo-convective drying. 3^{ème} *Séminaire Maghrébin sur les Sciences et les Technologies de Séchage*, 3-5 Novembre 2010, Marrakech, Maroc.

Poster dans un congrès international à comité de lecture

DJENDOUBI MRAD N., BONAZZI C., BOUDHRIOUA MIHOUBI N., KECHAOU N., COURTOIS F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *First Symposium for fruit & Vegetable Processing*, 18-20, Avril 2011, Avignon, France.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Conditions optimales de Déshydratation Imprégnation par Immersion de fruits.....	10
Tableau I-2. Travaux publiés sur les cinétiques de dégradation de certains nutriments.....	19
Tableau I-3. Conditions opératoires du séchage des fruits par DII combinée au séchage convectif.....	24
Tableau II-1. Solutions salines sursaturées et les aw correspondantes utilisées pour l'obtention des isothermes de désorption (Multon et al., 1991 ; Spiess et Wolf, 1987).....	38
Tableau II-2. Equations mathématiques utilisées pour décrire les isothermes de désorption des fruits frais et imprégnés en saccharose.	39
Tableau II-2. Variation du degré Brix de la solution osmotique.....	44
Tableau II-3. Plan d'expériences composite centré (PECC) proposé pour le couplage Déshydratation imprégnation par immersion (DII)/ Séchage convectif de morceaux de poires	56
Tableau II-4. Définition des réponses et des objectifs visés pour chacune.	57
Tableau IV-1. Paramètres de l'équation de premier ordre de dégradation des phénols totaux de morceaux de poire durant le séchage convectif (HR ambiante et vitesse d'air = 1,5 m/s).....	164
Tableau IV-2. Paramètres de l'équation de premier ordre de dégradation : l'AA des morceaux de poire durant le séchage convectif (HR ambiante et V = 1,5 m/s).	165
Tableau IV-3. Pertes en AA et en PT des morceaux de poires en fin de séchage convectif (HR ambiante et V = 1,5 m/s)	166
Tableau IV-4. Conditions expérimentales de DII/séchage convectif des morceaux de poires.....	173
Tableau IV-5. Niveaux codés et valeurs réelles des variables opératoires de DII / séchage convectif des morceaux de poire.....	177
Tableau IV-6. Quantification de la qualité descriptive du modèle pour chacune des réponses.....	178
Tableau IV-7. Optimisation des pertes en PT et en AA, de la durée totale de traitement (DTT), de la différence du couleur (ΔE) et de l'aw.	181

Tableau IV-9. Réponses mesurées de l'essai de validation réalisé pour la solution de compromis des conditions expérimentales optimales fournies par le modèle ($x_1 = 25^\circ\text{Brix}$, $x_2 = 28^\circ\text{C}$, $x_3 = 30\text{ min}$ et $x_4 = 60^\circ\text{C}$).	183
---	-----

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1. Variation du coefficient du transfert en fonction de la concentration et de la température de la solution osmotique (Sereno et al., 2001).....	9
Figure I-2. Transferts convectifs couplés de chaleur et de matière entre l'air et le produit, à l'interface air/produit, à travers une couche limite laminaire équivalente dans l'air (Vasseur, 2012).	15
Figure I-3. Cinétique de séchage d'un milieu poreux hygroscopique exprimée en : (a) Evolution de la teneur en eau en fonction du temps ; (b) Evolution de la vitesse de déshydratation en fonction de la teneur en eau (Vasseur, 2012).	17
Figure I-4. Schéma général des réactions impliquées dans le brunissement enzymatique (Cheftel et Cheftel, 1976).	21
Figure I-6. Etapes de la méthodologie des surfaces de réponses.....	31
Figure I-7. Algorithme d'optimisation employant la fonction de désirabilité (Harrington, 1965)	34
Figure II-1. Photographie de l'appareil d'aide culinaire.....	37
Figure II-1. Schéma du dispositif expérimental de Déshydratation-Imprégnation par Immersion (Devic, 2010).	43
Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental de séchage par entraînement à l'air chaud (Courtois et al., 2001).	46
Figure II-4. Procédure de dosage des phénols totaux (PT) et de l'acide ascorbique (AA) (A : courbes d'étalonnage ; B : méthode d'obtention des différents extraits ; C : réaction du Folin-Ciocalteu) D'après Georgé et al. (2005).	52
Figure IV-1. Variations de l'écart des paramètres de couleur (Δa^* et Δb^*) des morceaux de poire au cours du séchage convectif (HR ambiante et vitesse d'air = 1,5m/s).	168
Figure IV-2. Effet de la concentration (a) et de la température de la solution osmotique (b), et de la température du séchage convectif (c) sur les pertes en PT (PPT) des morceaux de poire.....	173

Figure IV-3. Effet de la variation de la concentration (a) et de la température de la solution osmotique (b) et de la température du séchage convectif sur les pertes en AA (PAA) des morceaux de poire.....	175
Figure IV-4. Coefficient de rétrécissement volumique des morceaux de poire séchés par DII combinée au séchage convectif en fonction de la teneur en eau réduite moyenne (X/X_0).....	176
Figure IV-5. Variation de la teneur en eau réduite (X/X_0) des morceaux de poire en fonction du temps du séchage convectif.	177
Figure IV-6. Adéquation entre les valeurs calculées par l'équation IV-4 et expérimentales de la durée totale du traitement, Y_4	179

SOMMAIRE

Remerciements	iii
Liste des publications	vi
Liste des tableaux	viii
Liste des figures	x
Sommaire	xii
Notations	xvi
Abréviations	xvii
Nomenclature	xvii
Introduction générale.....	1
I. Synthèse bibliographique	6
I.1. La déshydratation imprégnation par immersion (DII)	7
I.1.1. Cinétiques de la DII.....	8
I.1.2. Facteurs influençant la DII.....	9
I.1.3. Qualité des produits végétaux traités par DII.....	13
I.2. Le séchage convectif	15
I.2.1. Facteurs agissant sur le séchage convectif	15
I.2.2. Transferts de matière et de chaleur	16
I.2.3. Qualité des fruits séchés par voie convective.....	17
I.3. Stabilisation des fruits et des légumes par DII combinée au séchage convectif	23
I.4. Stabilité des produits alimentaires.....	24
I.5. Optimisation	26
I.5.1. Optimisation des procédés	26
I.5.2. Approches d'optimisation	28
I.5.3. Méthodes d'approximation par Surfaces de Réponse	29
II. Matériels et méthodes.....	36
II.1. Réalisation des expériences.....	37
II.1.1. Produits chimiques et standards	37
II.1.2. Préparation des échantillons.....	37
II.1.3. Isothermes de désorption.....	38
II.1.4. Température de transition vitreuse	41
II.1.5. Traitement mathématique.....	42
II.1.6. Déshydratation-Imprégnation par Immersion	42
II.1.7. Dispositif expérimental de mise en contact des phases.....	43
II.1.8. Séchage.....	45

II.2.	Méthodes d'analyses	47
II.2.1.	Mesure de la teneur en eau	47
II.2.1.	pH	47
II.2.1.	Couleur	47
II.2.2.	Dosage des sucres par réfractométrie	48
II.2.3.	Dosage des sucres par CLHP	48
II.2.4.	Mesures du volume spécifique, du rétrécissement et de la porosité	49
II.2.5.	Dosage des phénols totaux et de l'acide ascorbique	50
II.3.	Optimisation multicritères	54
II.3.1.	Méthodologie des surfaces de réponse	54
II.3.2.	Optimisation en multicritères	57
III.	Résultats	59
III.1.	Article 1	60
III.2.	Article 2	83
III.3.	Article 3	102
III.4.	Article 4	125
III.5.	Article 5	140
IV.	Synthèse et discussion	158
IV.1.	Objectifs	159
IV.2.	Isothermes de désorption, T_g , diagrammes de phases des pommes, des poires et des abricots frais	160
IV.3.	Effet de l'imprégnation en saccharose sur les isothermes de désorption et sur la température de transition vitreuse des pommes, des poires et des abricots	163
IV.4.	Effet de la température de séchage convectif sur les cinétiques des attributs de qualité des morceaux de poires	164
IV.5.	Effet de la DII sur les cinétiques des attributs de qualité des morceaux de poires	169
IV.6.	Effet de la DII combinée au séchage convectif sur les cinétiques des attributs de qualité des morceaux de poires	172
IV.7.	Optimisation en multicritères de la DII et du séchage convectif des poires	177
V.	Conclusion et perspectives	184
	Références bibliographiques	190
	ANNEXES	204
	Annexe 1. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition temperature in apricots.	205

Annexe 2. Comparaison statistique entre les isothermes de désorption des morceaux d'abricots soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Peleg.	214
Annexe 3. Comparaison statistique entre les isothermes de désorption des morceaux de pommes soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Peleg.	215
Annexe 4. Comparaison statistique entre les isothermes de désorption des morceaux de poires soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Peleg.	216
Annexe 5. Comparaison statistique entre les températures de transition vitreuse des morceaux d'abricots soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Gordon et Taylor.	217
Annexe 6. Comparaison statistique les températures de transition vitreuse des morceaux de pomme soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Gordon et Taylor.	218
Annexe 7. Comparaison statistique entre les températures de transition vitreuse des morceaux de poire soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Gordon et Taylor.	219

NOTATIONS

ABREVIATIONS

AA : acide ascorbique
BET : Brunauer, Emmet et Teller
cal : calculé
CP : composé phénolique
DII : déshydratation imprégnation par immersion
DSC: differential scanning calorimetry
Ini : initial
m: monocouche,
MF : matière fraîche
MS : matière sèche
PPO : polyphenol oxidase;
PT : phénols totaux,

NOMENCLATURE

°Brix : degré brix (%)
 a^* et b^* : coordonnées du plan chromatique (a^* vert / rouge, b^* bleu / jaune)
 A, B, C, D : paramètres des modèles du lissage des isothermes de désorption
ANOVA : analyse de la variance
 a_w : activité de l'eau (-)
 C^* : indice de saturation ($C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$)
GS : en DII, gain en soluté (g.g^{-1} MS ini)
HR : humidité relative ou degré hygrométrique (%)
 K : constante
 k : *paramètre* du modèle Gordon–Taylor
 L^* : luminosité
 L_v : chaleur latente de vaporisation (kJ/g mol)
m: masse (g)
min: minute; HR : humidité relative de l'air (%)
MS: masse de matière sèche (g MS)
 N : nombre des points expérimentaux
 n : nombre de pots par prélèvement

P : Erreur relative moyenne (%)

PE : en DII, perte en eau (g.g^{-1} MS ini)

Q_{st} : chaleur isostérique (kJ/g mol)

q_{st} : chaleur nette de désorption (kJ/g mol)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mole. K}$)

R^2 : coefficient de corrélation

SE : erreur standard

T : température ($^{\circ}\text{C}$)

t : temps (s)

T_g : température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)

V : vitesse de l'air de séchage (m.s^{-1})

v : volume (L)

X : teneur en eau en base sèche (g.g^{-1} MS)

X' : teneur en eau en base humide (g.100 g^{-1} de matière humide)

Exposants

0 : au temps $t = 0$

t : au temps t

Remarque : Les teneurs en acide ascorbique et en phénols totaux sont ramenées à la matière sèche initiale (mg.g^{-1} MSini) pendant la DII et à la matière sèche pendant le séchage convectif (mg.g^{-1} MS).

Indice

exp :experimental

j :samples number

s :solids

w : water

INTRODUCTION GENERALE

La consommation en quantités suffisantes des fruits et légumes influence positivement la santé. Ces produits végétaux participent à la prévention des principales pathologies qui affectent nos sociétés: cancers, maladies cardio-vasculaires et obésité (Nicoli *et al.*, 1999).

Les fruits et les légumes fournissent à l'organisme de l'énergie, des substances nutritives et des substances bioactives (vitamines, minéraux, phénols). Les composés phénoliques apportés par l'alimentation suscitent de plus en plus l'intérêt de la communauté scientifiques et des industriels des secteurs alimentaires et cosmétiques. Ces composés sont des antioxydants naturels qui interviennent dans plusieurs fonctions physiologiques de l'organismes et induisent la baisse du taux sanguin de LDL (low density lipoproteins) (Mayer *et al.*, 1997) et la réduction de certains cancers et de certaines maladies cardiovasculaires. La prise de conscience de l'intérêt de la présence des produits végétaux et en particulier les fruits dans une ration alimentaire équilibrée encourage les consommateurs à se tourner vers les fruits frais et les produits transformés à base de fruits.

La production de fruits revêt un caractère saisonnier et demeure très dépendante des facteurs climatiques. Pour assurer la disponibilité de ces produits, la maîtrise des moyens de conservation est une nécessité incontournable. L'entreposage en atmosphères contrôlées ou modifiées et la congélation comptent parmi les méthodes de conservation des fruits les plus employées. Ces méthodes ont permis d'obtenir des résultats intéressants. Ainsi, la poire peut se conserver 13 à 16 semaines lorsqu'elle est pré-refroidie et entreposée à une basse température (0-4°C). La congélation à (-18°C) permet une conservation plus longue mais elle provoque souvent des dégradations sensorielles irréversibles tel que l'effondrement de la structure.

Les pertes en fruits sont accentuées par leur teneur en eau très élevée (environ 90%) qui favorise leurs détériorations physico-chimique et microbiologique. La stabilisation des fruits en vue de la réduction des pertes post-récoltes et de prolonger leur disponibilité durant toute l'année devient un enjeu important pour le développement de la filière. Le séchage solaire artisanal est couramment utiliser pour la conservation des fruits. Cependant, la grande variabilité de la composition chimique, le fort taux d'impuretés et la non maîtrise des conditions de séchage et des conditions d'utilisation des fruits séchés sont des entraves à une large valorisation de ces produits.

Afin d'échelonner la période de consommation des fruits, de mieux exploiter leurs excellentes propriétés biologiques et de développer de nouvelles formes de produit, la Déshydratation Imprégnation par Immersion (DII) est une technique qui permet de répondre à ces attentes, selon diverses études menées sur plusieurs fruits (abricot, ananas, banane, figue,

etc.) (Uddin et *al.*, 2004; Jena et Das, 2004; Rastogi et Raghavarao, 2004; Dermesonlouoglou et *al.*, 2008 ; Garcia-Segovia et *al.*, 2010). En effet, cette technique de conservation, économe en énergie, est susceptible de prolonger la période de disponibilité des produits alimentaires, et leur confère des propriétés sensorielles nouvelles et appréciées. Elle constitue un outil facile à mettre en place en raison de son faible coût.

Garcia-Martinez et *al.* (2002) notent que les produits issus du procédé de DII sont classés parmi les produits à taux d'humidité élevé. En effet, l'activité de l'eau (a_w) peut atteindre une valeur égale à 0,9 et le produit n'est pas microbiologiquement stabilisé. Pour éviter l'altération du produit au cours de l'entreposage, plusieurs post-traitements ont été proposés tels que le séchage convectif, la lyophilisation, le séchage par micro-ondes, etc. (Fernandes et *al.*, 2006a, 2006b).

Le séchage convectif des produits agro-alimentaires constitue aussi un moyen approprié pour freiner les pertes des fruits frais et étendre la consommation aux périodes de non-production. Le séchage convectif est une opération largement utilisée dans l'industrie agro-alimentaire (Ade-Omowaye et *al.*, 2003). Il a de multiples objectifs : accroître la durée de conservation des produits en les stabilisant par abaissement de l'activité de l'eau tout en respectant un certain nombre de critères de qualité du produit. La prévision de la cinétique de séchage des fruits est alors indispensable pour concevoir une installation de séchage ou pour déterminer les conditions optimales de son fonctionnement. Au cours du procédé de séchage convectif, les transferts couplés de chaleur et de masse qui s'effectuent au sein du produit, provoquent des changements physiques, chimiques et biologiques. Ces changements sont fortement influencés par la teneur en eau et par l'élévation de la température du produit. Pour cette raison, la connaissance de l'évolution de ces paramètres est nécessaire afin de contrôler la qualité du produit fini et de faciliter sa conservation. Cependant, cette technique est coûteuse en énergie. En effet, le séchage des produits végétaux nécessite environ 5000 kJ/kg d'eau évaporée (Mujumdar, 2006). Afin de réduire le coût énergétique global de l'élimination de l'eau, plusieurs auteurs proposent l'enchaînement DII et séchage convectif (Wang et Sastry, 2000; Ade-Omowaye et *al.*, 2003 ; Fernandes et *al.*, 2006a). En effet, la pré-déshydratation diminue la teneur en eau initiale dans le produit induisant une réduction du temps de séchage et du besoin énergétique pour le séchage complémentaire (Fernandes et *al.*, 2006a).

Les produits issus de la DII et / ou du séchage convectif doivent être pratiques, posséder des atouts nutritionnels mais également présenter une qualité organoleptique satisfaisante.

Cependant, si l'intérêt nutritionnel des fruits frais est aujourd'hui largement reconnu, peu de données sont encore rassemblées sur celui des produits transformés à base de fruits. Le maintien des bienfaits des fruits frais dans ces produits n'est pas ou peu connu.

Dans ce contexte, il est donc essentiel de connaître l'impact des procédés de transformation sur les composés d'intérêt nutritionnel des fruits. Une connaissance approfondie de cet impact pourrait permettre à terme une meilleure maîtrise des procédés alimentaires pour préserver les qualités nutritionnelles des produits, tout en maintenant les qualités sanitaires et organoleptiques.

Dans le cadre de cette thèse, la problématique évoquée ci-dessus a été soulevée en prenant un modèle de fruit « santé » : la poire. La poire est l'un des fruits les plus produits dans le monde, avec plus de 21 millions de tonnes produites en 2008 (FAOSTAT, 2010). Fruit parmi les plus consommés, la poire est également un des fruits les plus plébiscités pour son bénéfice santé. La consommation régulière de poires pourrait en effet régulariser le transit intestinal et prévenir les maladies cardiovasculaires (Leontowicz et *al.*, 2003). Ce bénéfice est accordé à sa richesse en fibres, 3 % en moyenne, mais aussi à ses micronutriments (cuivre, vitamines C et K). Les polyphénols de ce fruit lui assurent par ailleurs un fort potentiel antioxydant (Gorinstein et *al.*, 2002).

Fibres et phénols totaux (flavonoïdes, tanins et acides phénoliques), associés à divers micronutriments et une teneur calorique faible, font ainsi de la poire un des fruits santé accessible de première importance. Son intérêt en tant que modèle d'étude est également renforcé par son importance économique régionale. En effet, la filière des poires a connu un essor remarquable en Tunisie. La production annuelle moyenne des poires, qui n'était que de 41 000 tonnes au cours de la période 1990-1997 est passée à 68 000 et 75 000 tonnes respectivement entre 1997-2001 et 2001-2008, soit une augmentation de 65% et 82%, respectivement. En 2010, la production a atteint 80 000 tonnes (Ministère de l'Agriculture, des Ressources Hydrauliques et de la Pêche, 2011). Par ailleurs, les écarts de triage de poires représentent en Tunisie 30 à 35 % du tonnage de fruits reçus dans les stations de conditionnement et constituent des manques à gagner. Ces pertes ont été estimées à 375 000 dinars Tunisiens en 2009. Pour les pommes les pertes sont estimées à 291 000 dinars Tunisiens en 2009 (Ministère de l'Agriculture, des Ressources Hydrauliques et de la Pêche, 2010).

L'objectif principal de ce travail est donc de suivre le devenir de deux indicateurs à intérêt nutritionnel de la poire (les phénols totaux, PT et l'acide ascorbique, AA) pendant sa transformation (DII et/ou séchage convectif), tout en analysant la qualité organoleptique du

produit par des mesures physiques (rétrécissement, porosité) et sensorielle (couleur). Ce suivi va permettre de déterminer l'impact global des procédés de transformation appliqué sur la poire mais aussi d'optimiser sa valeur nutritionnelle et organoleptique.

La première originalité de cette approche repose sur un suivi cinétique des composés d'intérêt nutritionnel et de la qualité sensorielle et physique lors de la DII et / ou de séchage convectif.

Une autre originalité de ce travail est son approche pluridisciplinaire, basée sur la mesure de multiples paramètres physiques, sensoriels et biochimiques. Cette approche permet de faire un bilan approfondi sur le produit transformé étudié.

Enfin ce travail propose une optimisation multicritères de la combinaison de la DII et de séchage convectif des poires.

En première section de ce manuscrit, une étude bibliographique dresse un bilan des connaissances sur la déshydratation imprégnation par immersion et le séchage convectif des fruits et leurs impacts sur les caractéristiques physiques, sensorielles et nutritionnelles des fruits transformés. Cette étude décrit également les méthodes d'optimisation multicritères des procédés de transformation alimentaire. La deuxième section du manuscrit présente les démarches expérimentales adoptées pour répondre aux objectifs et questions posés. La troisième section de ce manuscrit, présentée au travers de 5 publications dans des revues internationales à comité de lecture, présente les méthodes de caractérisation mises en œuvre et les principaux résultats obtenus. La première a pour titre: «*Moisture sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition of pears and apples*». Elle présente les résultats des isothermes de désorption des pommes et des poires ainsi que leur températures de transition vitreuse en vue de déterminer la teneur en eau critique à laquelle les fruits étudiés sont microbiologiquement et physico-chimiquement stables. La seconde publication a pour titre: «*Water desorption of osmotic dehydrated apple and pear at different water activities: desorption isotherm and glass transition temperature*». Elle présente les isothermes de désorption des pommes et des poires imprégnés en saccharose par DII et leurs températures de transition vitreuse en vue de déterminer les teneurs en eau critiques déterminant la limite de stabilité microbiologique et physico-chimique des fruits après imprégnation en sucre. La troisième publication a pour titre «*Effect of osmo-dehydration conditions on the quality attributes of pears* ». Elle rapporte l'effet des facteurs de la DII sur le gain en soluté et la perte en eau et sur certains indicateurs de qualité des morceaux de poires déshydratés (teneurs en phénols totaux et en acide ascorbique, couleur et retrait). La quatrième publication intitulée «*Influence of air drying temperature on kinetics,*

physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears » rapporte l'effet de la variation de la température lors du séchage convectif à vitesse constante et humidité relative ambiante sur les teneurs en phénols totaux et en acide ascorbique, la couleur, la masse volumique apparente, la porosité et le retrait des morceaux des poires. La dernière partie, « *Optimisation of osmo-convective drying of pears* », rapporte les résultats obtenus sur l'optimisation multicritères du procédé de DII combiné au séchage convectif.

La quatrième section du manuscrit présente un bilan sur l'effet de l'imprégnation en saccharose sur les isothermes de désorption et sur la température de transition vitreuse (T_g) du fruit. Elle présente également l'effet de la DII du séchage convectif (menés séparément ou combinés) sur les évolutions des pertes en phénols totaux et en acide ascorbique, du retrait et de l' a_w de la poire. Les résultats de l'optimisation des procédés de DII/séchage convectif sont également présentés.

Enfin, une conclusion générale dresse un bilan de l'importance de la T_g dans la détermination de la teneur en eau critique et de l'impact des procédés de séchage sur la qualité nutritionnelle, physique et organoleptique. Elle propose également quelques préconisations aux industriels ainsi que des pistes de réflexions sur la poursuite de ce travail.

I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LA DESHYDRATATION IMPREGNATION PAR IMMERSION (DII)

La déshydratation osmotique, ou déshydratation-imprégnation par immersion (DII), peut être classée parmi les méthodes nouvelles ou améliorées de traitement des produits alimentaires ou biologiques. Cette technique a été largement utilisée pour le traitement des fruits et légumes (Jiokap Non et *al.*, 2002 ; Kaminska et *al.*, 2008).

La DII est un procédé de prétraitement des aliments (fruits et légumes) qui est basée sur la mise en contact de produits entiers ou découpés en morceaux avec des solutions fortement concentrées en sel ou sucre (Jiokap Non et *al.*, 2001). Les gradients de concentration générés lors de la DII entraînent un double transfert de matière croisé : sortie de l'eau du produit vers la solution (déshydratation) et entrée de soluté de la solution vers l'aliment (imprégnation). Certaines substances solubles (acides, minéraux) sont entraînées avec l'eau vers la solution.

Ces opérations d'élimination d'eau et d'imprégnation en soluté, opérant par effet de différence de concentration, ont été regroupés depuis les années soixante sous l'appellation générique de déshydratation osmotique (Ponting et *al.*, 1966) et sont essentiellement appliquées à des tissus végétaux. La déshydratation est généralement attribuée aux phénomènes d'osmose qui se manifesteraient à travers les membranes cellulaires « semi-perméables des tissus. La nature purement osmotique des phénomènes a cependant été remise en cause par différents travaux menés sur des gels (Raoult-Walk et *al.*, 1991), ou sur des tissus végétaux. Ces travaux ont montré que les transports de matière sont en réalité globalement contrôlés par des mécanismes diffusionnels croisés et interactifs accompagnés localement de phénomènes osmotiques.

Cette description des mécanismes de transport a permis de regrouper les procédés basés sur une mise en contact de l'aliment avec des solutions concentrées sous le terme générique de « Déshydratation- Imprégnation par Immersion (DII) » proposé par Raoult – Walk et *al.* (1991a).

L'intérêt de la DII dans la conservation des aliments est essentiellement liée aux caractéristiques nutritionnelles et organoleptiques satisfaisantes des produits obtenus (Ponting et *al.*, 1966). Ces propriétés sont attribuées aux températures de traitement modérées, à un moindre entraînement des composés volatils, ainsi qu'à un effet souvent favorable du soluté

introduit (Vial et *al.*, 1990). La DII est maintenant considérée comme un outil valable dans le traitement minimal des aliments. Elle peut être appliquée comme procédé autonome ou comme un prétraitement au séchage afin de réduire la consommation d'énergie et améliorer la qualité des aliments (Serenio et *al.*, 2001).

Toutefois les produits traités par DII uniquement ne sont pas stables ($a_w > 0,8$). Un traitement complémentaire est nécessaire pour assurer leur bonne conservation. On a alors le plus souvent recours à d'autres opérations complémentaires telles que le séchage, la congélation, la pasteurisation ou l'addition d'agent conservateur (Jiokap Non et *al.*, 2001).

I.1.1. Cinétiques de la DII

Les cinétiques de transfert de matière dans les produits végétaux et plus précisément dans les fruits peuvent se décomposer en deux phases :

- une première phase, responsable de l'essentiel des transferts d'eau et de solutés. La durée de la première phase est très variable suivant le produit traité, d'une demi-heure à deux heures dans les conditions les plus courantes (morceaux de petites tailles, de l'ordre du cm^3).
- une deuxième phase, pendant laquelle la perte en eau est fortement ralentit tandis que les débits d'entrée en solutés continuent d'augmenter régulièrement (Kowalsk et *al.*, 2008). Il semble probable que les membranes cellulaires perdent alors leur caractère semi-perméables, permettant progressivement aux solutés de pénétrer dans les cellules (Raoult-Wack, 1994 ; Riva et *al.*, 2005; Garcia-Segovia et *al.*, 2010).

Les deux paramètres qui peuvent quantitativement représenter le processus de déshydratation osmotique sont : la perte d'eau (PE), quantifiant l'eau qui sort du produit vers la solution, et le gain en solides (GS) de la solution vers le produit.

Dans les travaux de modélisation des transferts de matière, on a également recours à la détermination du coefficient de diffusion (D_{eff}) issu de l'équation de Fick (Eq. I-1) (Crank, 1975):

$$\varphi_m = -D_{eff} S \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq.I-1}$$

Où φ_m est le flux de matière traversant la surface du produit S pendant l'unité de temps t (kg/s) ; S est la section normale à la direction du flux (m^2); C est la concentration (Kg/m^3); D_{eff} est le coefficient de diffusion (m^2/s) ; x est la distance sur un axe parallèle à la direction du flux (m). Cette équation montre que le flux de transfert est proportionnel au

coefficient de diffusion qui dépend des conditions opératoires de DII (température et concentration en sucre).

Une augmentation de la température ou de la concentration de la solution osmotique se traduit par une augmentation de la valeur du coefficient de transfert d'eau et de soluté (Fig. I-1). Ce qui induit une perte en eau et un gain en soluté du produit plus élevé (Sereno et *al.*, 2001).

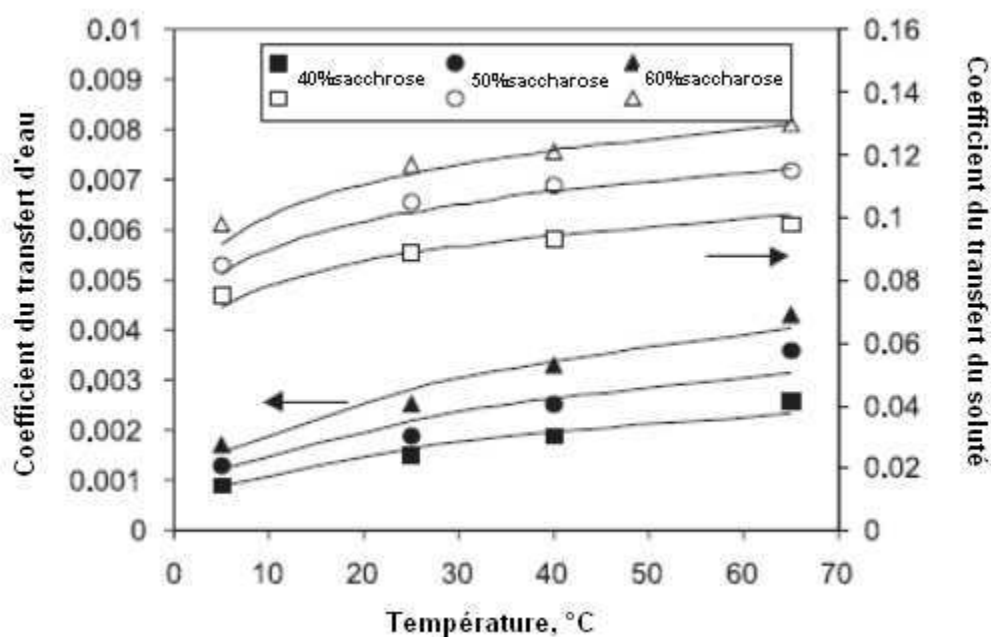


Figure I- 1. Variation du coefficient du transfert en fonction de la concentration et de la température de la solution osmotique (Sereno et *al.*, 2001).

I.1.2. Facteurs influençant la DII

Les transferts d'eau et de solutés dépendent d'une part des propriétés intrinsèques des tissus traités, et d'autre part des conditions opératoires de traitement : température, composition de la solution, température de traitement et mode de mise en contact des phases entre l'aliment solide et la solution liquide (Garcia-Segovia et *al.*, 2010). L'importance de chacun de ces paramètres sera brièvement discutée dans ce qui suit. Toutefois, à l'échelle industrielle, il est nécessaire d'optimiser les conditions de traitement pour chaque produit. Le tableau II-1 fournit à ce sujet quelques exemples représentatifs.

Tableau I-1 : Conditions optimales de Déshydratation Imprégnation par Immersion de fruits.

Conditions					
Fruits	Concentration en soluté (°Brix)	Température (°C)	Durée de DII (min)	Rapport (produit/solution)	Références
Yam bean	60	60	120	1/8	Abud-Archila et al., 2008
Kiwi	60	40	150	-	Cao et al., 2006
Ananas	62	30	360	1/6	Singh et al., 2008
Châtaigne	60	25	480	-	Chenlo et al., 2007
Grenade	50	50	20	1/4	Bchir et al., 2009
Mangue	65	35	360	-	Madamba et al., 2002
Melon cantaloup	38	41	132	1/20	Corzo et al., 2003

1.1.2.1. Propriétés des tissus biologiques

La variabilité dans le comportement des produits traités par DII est due aux différentes propriétés tissulaires (Bohuon et Raoult-Walk, 2002) à savoir la capacité des tissus (Giangiacomo et al., 1987), à l'importance relative des espaces intra et extracellulaires (Hawkes et Flink, 1978), à la présence de gaz occlus (del Valle et al., 1998), à la porosité (Lazarides et al., 1996) et aux teneurs initiales en eau et en matière sèche des produits (Lenart, 1996).

Nieto et al. (2004) ont montré que la porosité de l'aliment affecte sa texture et influence sa fermeté. En effet, les changements de porosité causés par le processus osmotique favorisent l'action des forces d'entraînement non-diffusionelles, tels que les gradients de pression. De plus, la plupart des produits traités par DII sont découpés en cubes ou en sphères, ce qui facilite largement le transfert de matière grâce à un contact direct entre les cellules et la solution (Kowalska et al., 2008).

1.1.2.2. Concentration et composition de la solution

La différence de concentration en soluté entre le produit à traiter et la solution est le moteur des transferts de matière en DII. Une augmentation de la différence initiale de concentration entre le produit et la solution augmente la perte en eau du produit au cours du traitement (Hawkes et Flink, 1978 ; Islam et Flink, 1982 ; Lenart et Flink, 1984). Néanmoins, il existe une concentration seuil (entre 50 et 70%), au-delà de laquelle une élévation de la

concentration n'augmente que les pertes en eau et diminue les gains en solutés (Contreras et Smyrl, 1981 ; Raoult-Walk et *al.*, 1991a, b).

La composition des solutions mises en œuvre en DII est un facteur clé du procédé. Un compromis entre la composition et la viscosité de la solution doit être envisagé. Par ailleurs, ces solutions doivent être compatibles avec les caractéristiques physicochimiques (pH, structure, ...), nutritionnelles et organoleptiques (texture, couleur, ...) de l'aliment (Bohuon et Raoul-Walk, 2002).

Dans le cas des fruits, les solutions aqueuses binaires de saccharose (variant de 38 à 65°Brix) sont largement employées. L'usage des différents solutés en mélange permet de jouer sur la masse molaire des solutés, de tirer parti de l'effet respectif de chaque soluté, mais aussi de développer des interactions spécifiques susceptibles de procurer un degré de liberté supplémentaire pour la conduite du procédé, et permet aussi de combiner différentes propriétés spécifiques (nutritionnelles, organoleptiques, physico-chimiques) de ces solutés. Par exemple l'utilisation des sucres invertis permet de limiter les phénomènes de cristallisation en surface et de conférer au produit final un meilleur aspect.

1.1.2.3. Durée du traitement

La durée du traitement est aussi un facteur clé dans la DII. Généralement, la perte en eau, la réduction de masse et le gain en solides augmentent avec le temps de traitement (Rastogi et Raghavarao, 2004 ; Kowalska et *al.*, 2008).

Marchal et *al.* (2005) ont rapporté que le rapport de la perte en eau (PE) sur le gain en solide (GS) (PE/GS) décroît au cours du temps de traitement. Mavroudis et *al.* (2004) ont attribué ce phénomène à la dégradation des cellules qui est corrélée positivement avec l'augmentation de la concentration en sucre dans le tissu et qui conduit à la perte de fonctionnalité de la membrane cellulaire et nuit par conséquent à la qualité du produit. La durée de l'opération de DII est très variable selon la nature du produit traité (végétal, animal), ses dimensions et les caractéristiques du produit fini. La durée de la première phase durant laquelle l'essentiel des transferts s'opèrent peut varier de 0,5h à 2h pour les produits végétaux et de 3h à 48h pour les produits carnés.

1.1.2.4. Température

L'effet de la température en DII a été largement étudié pour une large gamme de températures variant de 5 à 85°C. Lerica et *al.* (1985) rapportent que le domaine de travail doit être adapté pour chaque famille de produit. Une température comprise entre 20 et 40°C

est souvent considérée comme optimale sur le plan qualitatif (Lerici et *al.*, 1977). Une augmentation de la température de traitement favorise plus le transfert d'eau que les transferts de solutés (Lazarides et Mavroudis, 1996).

Pour chaque produit une température seuil existe au-delà de laquelle la qualité du produit est affectée. En effet, l'augmentation de la température peut provoquer une modification de la structure et de la texture du matériau, mais aussi le développement des réactions telles que le brunissement enzymatique et la dégradation de la couleur.

1.1.2.5. Pression

Pour les produits végétaux, la mise en œuvre du procédé de DII est généralement réalisée à pression atmosphérique. Toutefois l'utilisation d'un vide partiel favorise l'infiltration des solutés de la solution dans le produit. Les hautes pressions (300-700 MPa) permettent d'accélérer les transferts de matière en augmentant la perméabilité des membranes cellulaires (Bohuon et Raoult-Wack, 2002).

1.1.2.6. Mode de mise en contact des phases, agitation et ratio volumique solide/solution

Vial et *al.* (1990) montrent que les coefficients de transfert d'eau et de saccharose, au cours de la DII, augmentent aussi bien en concentrant la solution de saccharose qu'avec l'accroissement de l'agitation. Aussi Marouzé et *al.* (2001) ont montré que le transfert de matière nécessite une agitation entre la solution et le produit, qui peut être discontinue et permet un gain d'énergie. Mavroudis et *al.* (2004) ont mesuré les effets de l'agitation sur le transfert de masse en terme de nombre de Reynolds, et ont montré qu'une forte agitation augmente la perte en eau.

Giroux et Marouzé (1994) ont prouvé qu'au cours du temps, la perte en eau s'avère moindre lorsque la DII est réalisée en écoulement laminaire plutôt que turbulent alors que le gain en soluté n'est que peu affecté par le niveau d'agitation, ce qui s'explique par l'existence d'une couche limite diluée autour de l'aliment.

Les transferts de matière dépendent fortement de la manière dont sont mises en contact les phases solides. Pour une meilleure efficacité de la DII, les systèmes de mise en contact des phases doivent permettre de réduire la dispersion des temps de séjour, forcer l'immersion des produits, réduire les effets de couche limite (agitation) et préserver la forme et la fragilité des produits.

Adamrounou et *al.* (1994) ont montré que le rapport entre le volume de solution de déshydratation et la surface des tranches de fruit influe le transfert de matière lors de la DII. Un rapport petit ralentit le taux de diffusion. Il est difficile de mettre en avant une méthodologie universelle de DII vue que tout produit végétal présente ses propres conditions optimales de déshydratation osmotique. Le rapport produit/solution évolue généralement entre 1/2 et 1/20.

I.1.3. Qualité des produits végétaux traités par DII

La DII permet le maintien voire l'amélioration des qualités nutritionnelles et organoleptiques de produits souvent fragiles, ainsi qu'une meilleure résistance à des traitements ultérieurs (séchage, stockage, ...). La DII augmente également le rapport sucre/acide, améliore la texture et préserve la couleur pendant la déshydratation et le stockage (Raoult-Wack, 1994). En évitant le contact avec l'oxygène de l'air, la DII limite les réactions d'oxydation, mais aussi les pertes de composés volatils par entraînement (Ponting, 1973 ; Jezek et Smyrl, 1980). Elle est efficace même à température modérée (souvent inférieure à 50°C), l'eau du produit est éliminée en phase liquide, c'est-à-dire sans changement de phase, ménageant ainsi les composés thermosensibles tels que les arômes, pigments et vitamines (Ponting, 1973 ; Heng et *al.*, 1990 ; Ade-Omowaye et *al.*, 2002). L'effet bénéfique et protecteur du soluté renforce également la qualité d'un produit obtenu par rapport au séchage seul. L'effet de la DII sur les principaux attributs de la qualité des produits végétaux est détaillé ci-après.

I.1.3.1. Couleur

La couleur de l'aliment est un paramètre important pour son acceptabilité. La couleur des fruits frais est due aux pigments localisés dans les plasmides, les vacuoles, ou le liquide cytoplasmique des cellules, parfois uniquement des cellules épidermiques. Les principaux pigments appartiennent à quatre classes : chlorophylles, caroténoïdes et anthocyanes.

Au cours de la DII, les solutés introduits réduisent les modifications de la couleur du produit, notamment en limitant la dégradation des pigments chlorophylliens et caroténoïdes (Flink, 1980 ; Forni et *al.*, 1997). L'activité enzymatique des phénoloxydases responsables du brunissement enzymatique peut être inhibée en opérant à des températures supérieures à 40°C et à l'abri de l'oxygène (Ponting, 1973 ; Dixon et *al.*, 1976 ; Torreggiani et *al.*, 1987 ; Erba et *al.*, 1994). La sensibilité des produits au brunissement non enzymatique peut également être

limitée en travaillant à des températures inférieures à 60°C (Bolin et Huxsoll, 1993 ; Mandala et *al.*, 2005).

1.1.3.1. Saveur et composition nutritionnelle

La DII affecte aussi la saveur des aliments. La déshydratation-imprégnation des produits végétaux est généralement conduite par immersion à température modérée, limitant ainsi la dégradation des composés thermosensibles tels que les arômes, les pigments et les vitamines. En évitant le contact avec l'oxygène de l'air, le procédé limite les réactions d'oxydation, mais aussi les pertes de composés volatiles par entraînement. Cet effet favorable lié au caractère doux du traitement est renforcé par l'effet bénéfique et protecteur du soluté introduit sur les différents attributs de qualité, par référence à la qualité d'un produit obtenu par séchage seul (Bohuon et Raoult-Walk, 2002). Pour la saveur, l'introduction de soluté, éventuellement renforcée par la fuite d'acide propre du produit au cours de l'immersion, permet de modifier le rapport acide/sucre (Torreggiani et Bertolo, 2001), et d'adoucir la saveur du produit final. Thijssen (1971) a étudié la diffusivité relative des arômes par rapport à l'eau et il a montré que tout facteur tendant à augmenter la viscosité diminue la diffusivité relative des arômes. Il est alors préférable de diminuer la température et d'augmenter la concentration du produit en matière sèche lors de la DII pour conserver les arômes.

1.1.3.2. Paramètres texturaux

Au cours de la DII, le transfert d'eau vers l'extérieur et son remplacement par d'autres solutés ou molécules génère des contraintes mécaniques modifiant l'aspect du matériau. Le plus souvent le produit se rétracte sous l'effet des fortes densités du flux (Castello et *al.*, 2009; Garcia-Segovia et *al.*, 2010), ce qui provoque des modifications des propriétés macroscopiques du produit qui sont souvent quantifiables par l'évaluation de la texture, du retrait volumique ou de la porosité (Torreggiani et *al.*, 1987 ; Torregiani, 1995).

1.1.3.3. Réhydratation

L'aptitude à se réhydrater est l'un des principaux caractères de qualité des produits alimentaires déshydratés. La réhydratation des fruits et légumes a été largement étudiée par de nombreux chercheurs (Le Loch-Bonazzi et *al.*, 1992 ; Oliveira et Ilincanu, 1999 ; Rastogi et *al.*, 2000 ; Taiwo et *al.*, 2002).

Oliveira et Ilincanu (1999) et Taiwo et *al.* (2002) ont identifié plusieurs facteurs qui affectent le processus de réhydratation d'un produit traité par DII. Ces facteurs sont classés en

deux groupes. Le premier est celui des facteurs intrinsèques, à savoir la composition chimique du produit et l'autre est celui des facteurs extrinsèques tels que la composition du milieu d'immersion, la température et les conditions hydrodynamiques.

I.2. LE SECHAGE CONVECTIF

Le séchage consiste à éliminer une partie de l'eau d'un produit humide par évaporation. Généralement l'objectif de séchage est d'abaisser la teneur en eau de telle sorte que son activité de l'eau soit portée à une valeur permettant sa conservation à température ordinaire pour des longues durées.

I.2.1. Facteurs agissant sur le séchage convectif

L'opération de séchage convectif peut être considérée comme un ensemble d'échanges couplés de chaleur (enthalpie) et de matière (eau) entre l'air et le produit, qui se poursuivent tant que l'évaporation de l'eau maintient le produit (un peu) plus froid que l'air environnant, c'est-à-dire hors d'équilibre, selon la Figure I-2.

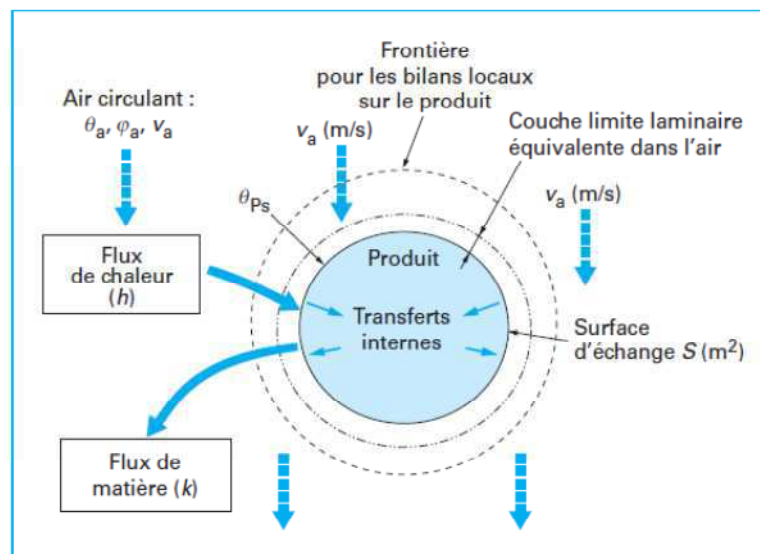


Figure I-2. Transferts convectifs couplés de chaleur et de matière entre l'air et le produit, à l'interface air/produit, à travers une couche limite laminaire équivalente dans l'air (Vasseur, 2012).

L'évaporation de l'eau à la surface du produit vers l'environnement dépend des caractéristiques de l'air (vitesse, température et humidité). Kashani et Tabil (2009) indiquent qu'au cours de la période I de séchage à vitesse constante le taux du séchage augmente avec

l'augmentation de la vitesse de l'air. De nombreux auteurs (Belghit et *al.*, 2000 ; Togrul et Pehlivan, 2003 ; Johnson et *al.*, 1998) ont étudié de nombreux facteurs influençant la cinétique de séchage en particulier la nature du produit (sensibilité à la chaleur, sa composition, sa teneur initiale en humidité et sa forme, etc.), les caractéristiques de l'air (température, vitesse, humidité) et la différence entre la pression partielle de vapeur entre la surface du produit et l'air environnant.

I.2.2. Transferts de matière et de chaleur

Au cours du séchage, la vapeur d'eau est générée dans le produit ou à la surface du produit puis transférée vers l'atmosphère loin de la surface d'échange. Le transfert de matière vers la surface a lieu en phase liquide ou/et en phase vapeur. Le changement de l'état (liquide – vapeur) nécessite un apport d'énergie.

Quatre étapes ont ainsi lieu :

- ✓ Tout d'abord, un transfert de chaleur du milieu extérieur vers la surface du produit,
- ✓ Ensuite, un transfert de chaleur au sein du produit,
- ✓ Puis, un transfert de la matière (eau liquide et/ou vapeur) interne vers la surface d'échange,
- ✓ Et enfin, le transport de l'eau sous forme vapeur vers le milieu extérieur.

Malgré la simultanéité temporelle de ces quatre processus de transfert de matière et de chaleur, leur action couplée sur l'ensemble de l'opération est de type de causalité en série ; l'opération a donc la vitesse du processus le plus lent.

Les transferts externes de matière étant de type convectif, le maintien d'un gradient de pression partielle de vapeur d'eau entre la surface d'échange et le milieu extérieur est l'élément essentiel. Le milieu extérieur doit également assurer un débit de chaleur permettant de maintenir la surface du matériau à une température permettant de fournir la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau.

La méthode expérimentale la plus simple et la plus courante qui permet d'étudier le séchage par entraînement, consiste à placer le produit dans un courant d'air dont les caractéristiques (température, vitesse, humidité relative) sont maintenues constantes et d'enregistrer les variations de la masse du produit au cours du temps.

La cinétique de séchage est généralement exprimée via :

- ✓ la teneur en eau en fonction du temps,
- ✓ la vitesse de séchage en fonction du temps,

✓ et la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau : parfois appelée courbe de Krisher (Bonazzi et Bimbenet, 2003).

Les courbes obtenues pour le séchage de produits biologiques sont généralement différentes de celles des matériaux inertes tels que le bois pour lesquels nous retrouverons les trois périodes de séchage décrites classiquement (Krisher et Kroll, 1963 ; Bimbenet, 1984) (Figure I-3).

Pendant la première phase de séchage, l'eau libre à la surface du produit maintient une valeur d' a_w égale à 1 par l'arrivée d'eau liquide de l'intérieur. Pendant les seconde et troisième phases de séchage, il n'y a plus d'eau libre et l'eau se déplace vers la surface sous forme de vapeur (Bimbenet, 1984).

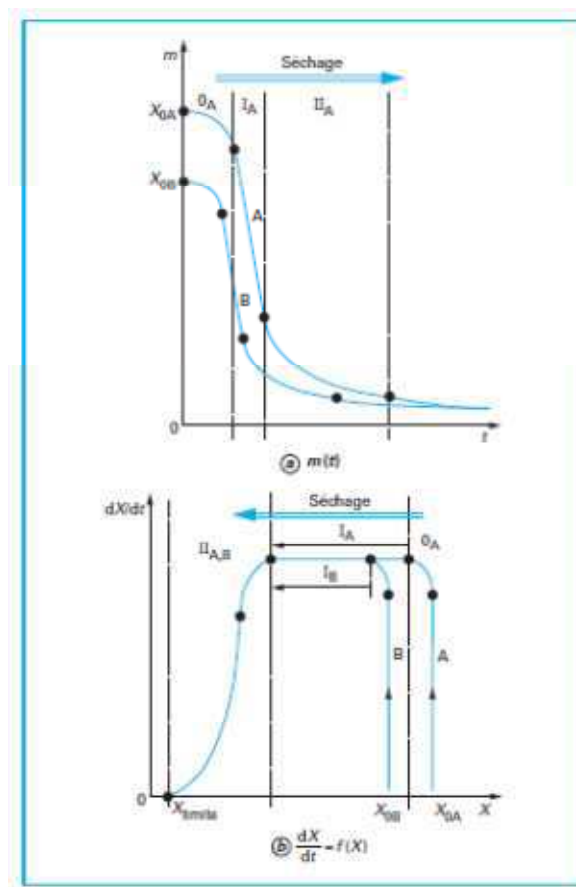


Figure I-3. Cinétique de séchage d'un milieu poreux hygroscopique exprimée en : (a) Evolution de la teneur en eau en fonction du temps ; (b) Evolution de la vitesse de déshydratation en fonction de la teneur en eau (Vasseur, 2012).

I.2.3. Qualité des fruits séchés par voie convective

La qualité des fruits séchés par voie convective dépend de la nature et de la qualité de la matière première et des conditions opératoires de séchage. La qualité des fruits séchés est souvent estimée comme pour les produits traités par DII à travers leur texture, leur capacité de

réhydratation et la perte de leur couleur, saveur et arôme. Cependant, le contenu nutritionnel, les propriétés chimiques, physiques et sensorielles sont souvent altérés suite à l'exposition du produit à des températures plus élevées et pour des périodes plus longues qu'en DII.

1.2.3.1. Qualité nutritionnelle des fruits séchés

L'effet du séchage convectif sur la valeur nutritionnelle des fruits est tout naturellement dû au couple température - durée du traitement. Au début de séchage, le niveau de température du produit est nettement inférieur à celui de l'air du fait de la grande évaporation. Ce n'est qu'au cours de l'étape finale de séchage que les principales dégradations d'origine thermique interviennent.

La compréhension et la modélisation des différents mécanismes impliqués dans la dégradation des différents constituants du produit alimentaire permettent de fournir un moyen d'optimisation du procédé de déshydratation et par conséquent réduire les pertes en termes de qualité nutritionnelle. Différents modèles ont été proposés et testés pour prédire les pertes de différents constituants nutritifs. Les modèles empiriques ont été largement utilisés pour prédire les variations des teneurs en acide ascorbique et en d'autres composés bioactifs des fruits et des légumes pendant le séchage. Ces modèles ne font qu'exprimer la relation entre les teneurs en un nutriment particulier et les variables ou paramètres impliqués dans le séchage. Par exemple, une corrélation typique peut prendre la forme suivante: $C = f(T, X)$ où C est la teneur d'une substance nutritive, T est la température de séchage et X est la teneur en eau. Suvarnakuta et *al.* (2005) ont utilisé un modèle empirique pour prédire les pertes en β -carotène lors du séchage convectif des carottes. Khazaei et *al.* (2008) ont également utilisé cette approche pour la prédiction des pertes en acide ascorbique durant le séchage convectif des morceaux de tomate.

Une approche de modélisation plus fondamentale, qui implique l'utilisation de diverse cinétique d'ordre zéro, de premier ordre ou d'ordre deux (Villota et Hawkes, 2007), est également largement utilisée pour prédire la dégradation de différents nutriments des fruits et des légumes pendant le séchage.

La dégradation de l'acide ascorbique au cours de séchage est largement étudiée vue qu'il constitue l'élément nutritif le plus répandu dans les fruits et les légumes en plus de l'impact positif de sa consommation sur la santé. L'étude des cinétiques et la modélisation des pertes en acide ascorbique au cours de séchage ont été bien développées par Santos et Silva (2008). D'autres travaux portant sur la modélisation des pertes en acide ascorbique et en d'autres nutriments dans les fruits et les légumes sont résumés dans le Tableau I-2.

De nombreux auteurs (Abushira et *al.*, 2000; Mayer-Miebach et *al.*, 2005 ; Dewanto et *al.*, 2002) ont étudié l'impact de traitements thermiques sur les caroténoïdes avec des résultats contradictoires. Deux points d'impact ont été considérés : l'oxydation et la formation d'isomères cis. Le chauffage prolongé semble favoriser l'isomérisation. Quand à l'oxydation, elle est favorisée par le contact avec l'air et est sensible à l'activité de l'eau. Elle conduit à une rupture des chaînes hydrocarbonées et à des pertes des qualités organoleptiques (couleur notamment).

Tableau I-2. Travaux publiés sur les cinétiques de dégradation de certains nutriments

Nutriments	Fruits / légumes	Conditions opératoire	Cinétique de dégradation	Références
Acide ascorbique	Pomme de terre douce	T : 30–60°C	1 ^{er} ordre	Orikasa et <i>al.</i> (2010)
	Morceaux d'ananas	T : 50–70°C V: 0,2–1,2 m s ⁻¹	1 ^{er} ordre	DiScala et Crapiste (2008)
	Pomme de terre	T.: 30–60°C	1 ^{er} ordre	McMinn et Magee (1997a)
Caroténoïdes	Poivron rouge	T.: 50–70°C V: 0,2–1,2 m s ⁻¹	1 ^{er} ordre	Di Scala et Crapiste (2008)
Polyphénols	Fèves de cacao	T.: 40–60°C HR: 50–80%	Pseudo 1 ^{er} ordre	Kyi et <i>al.</i> (2005)
Sélénium	Chou	T : 60–100°C	1 ^{er} ordre	Mo et al. (2006)
Thiosulfate	Oignon	T : 50–75°C V: 1,0–1,5 m s ⁻¹	2 ^{ème} ordre	Kaymak-Ertekin et Gedik (2005)
Composés volatils	Pomme	T : 30–70°C	1 ^{er} ordre	Krokida et Philippopoulos (2006)

T : température du séchage convectif ; V : vitesse de l'air ; HR : humidité de l'air.

Devic (2010) a étudié l'impact du séchage convectif et de l'enchaînement de la DII par le séchage convectif sur les différents composants phénoliques de la pomme. Elle a montré que la DII, même si elle ne représente que 10% (30 min) du temps de traitement, est responsable d'environ la moitié des pertes finales en polyphénols et que le séchage convectif préserve mieux les composés phénoliques.

1.2.3.2. Propriétés physiques des fruits séchés

Le « retrait » lié au départ d'eau est un phénomène physique important. Au cours de séchage, une des conséquences importante du retrait est la diminution de la capacité de réhydratation des produits séchés (Wang et Brennan, 1995). Une bonne capacité de réhydratation est recherchée. Le retrait au cours de séchage engendre aussi la variation de

plusieurs paramètres physiques (densité, porosité...). Ce mécanisme de rétrécissement, sa modélisation et son impact ont fait l'objet de nombreuses études. Les modèles ont été classés en deux groupes :

- Les modèles empiriques (issus des données expérimentales) : une approximation empirique permet généralement de lier directement le volume « perdu » par la matière au cours du séchage à celui de l'eau éliminée (Ratti, 1994 ; Mayor et Sereno, 2004 ; Zogzas et *al.*, 1994 ; Azzouz et *al.*, 1998 ; Talla et *al.*, 2004).
- Les modèles fondamentaux basés sur l'interprétation physique de la structure de la matière. Les modèles théoriques dépendent de différents paramètres (teneur en eau au cours du temps, teneur en eau initiale, densité liquide, densité solide, densité apparente, densité particulaire, porosité initiale, fraction de glucose, ...) et représentent le retrait du produit au cours du séchage tenant compte de plusieurs paramètres (les variations de la longueur, du volume spécifique, du volume, du volume normé à son volume initiale, de la masse, de la teneur en eau, de la teneur en eau normé à la teneur en eau initiale, ...) (Lozano et *al.*, 1983 ; Kilpatrick et *al.*, 1955 ; Suzuki et *al.*, 1976 ; Rahman et *al.*, 1996).

1.2.3.3. Propriétés chimiques des fruits séchés par voie convective

Le brunissement enzymatique

Le brunissement enzymatique consiste en la transformation des composés phénoliques en polymères colorés bruns ou noirs. Il s'observe chez les végétaux riches en composés phénoliques. Les enzymes impliquées dans cette réaction chez les végétaux sont les polyphénoloxydases (PPO). Elles sont capables de catalyser l'oxydation des composés phénoliques par l'oxygène moléculaire pour former des quinones. Par la suite, ces dernières subissent des polymérisations oxydatives conduisant à la formation de pigments colorés. Les étapes de la réaction sont rapportées dans la Figure I-4.

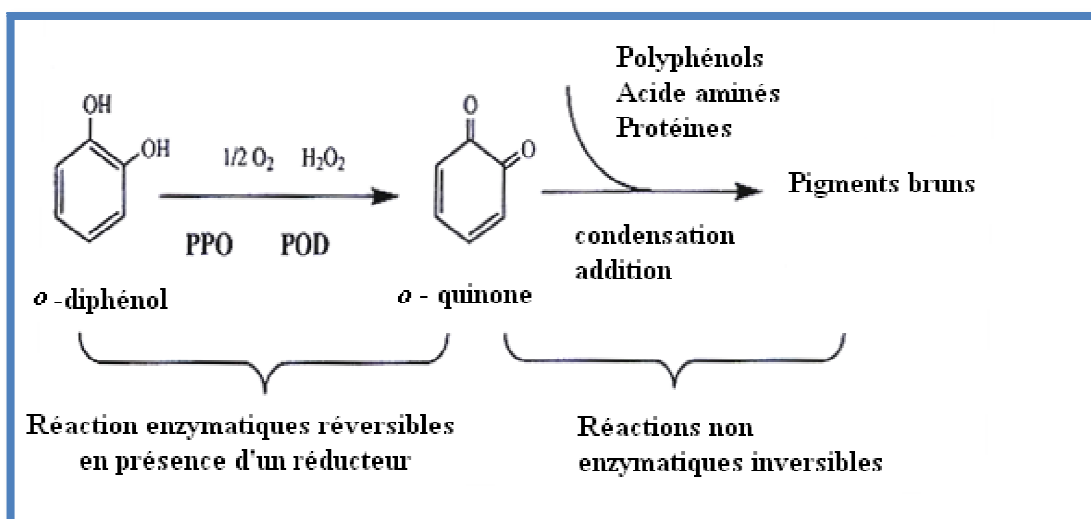


Figure I-4. Schéma général des réactions impliquées dans le brunissement enzymatique (Cheftel et Cheftel, 1976).

Les PPO sont principalement localisés au niveau intracellulaire, dans le cytosol, liées aux membranes cellulaires, dans les chloroplastes et les mitochondries. L'activité de l'enzyme et la force de liaison avec les membranes cellulaires varient au cours du développement de la plante (Mayer et Harl, 1979).

Il existe de nombreux moyens pour empêcher le brunissement enzymatique et plusieurs techniques essayant d'éliminer les composés responsables de ce brunissement (oxygène, enzyme, cuivre, substrat), ont été développées, mais pour des raisons de coût, de réglementation ou d'effets secondaires défavorables à la qualité, seuls certains d'entre eux sont utilisés en pratique. En effet, depuis 1996 les traitements aux sulfites sont interdits sur les fruits et légumes vendus frais aux consommateurs. Prenner et Stevens (1976), Maria et al. (1989) et Papazian (1996) rapportent que la consommation de produits traités avec des sulfites produisent des réactions allergiques chez des personnes asthmatiques. L'inactivation des enzymes par la chaleur lors d'un blanchiment permet de prévenir le brunissement enzymatique. L'addition de composés réducteurs permet de retarder ou d'empêcher la réaction. L'acide ascorbique est le composé le plus utilisé (Rocha, 1993). Aussi, L'élimination de l'oxygène à la surface des fruits et légumes permet de retarder le brunissement enzymatique. Cependant, le brunissement reprend rapidement au moment de l'exposition à l'oxygène. L'exclusion de l'oxygène est possible par immersion dans l'eau, du sirop, ou par traitement sous -vide.

La réaction de Maillard

La réaction de Maillard est un ensemble très complexe de réactions. Elle engendre dans les produits agroalimentaires la formation de pigments bruns ou noirs, les mélanoidines et d'autres composants odorants. Les substrats de ces réactions sont des composés carbonylés tels que les sucres réducteurs, les acides aminés et les protéines qui participent à ces réactions par l'intermédiaire des groupements aminés libres (Cheftel et Cheftel, 1976).

Les paramètres influençant la réaction de Maillard sont principalement la température et la durée du traitement thermique. Les réactions de Maillard se déroulent presque à toutes les températures ; mais elles sont très ralenties quand la température s'abaisse. Généralement plus la température augmente plus la vitesse de la réaction est importante. La teneur en eau du produit ainsi que le pH sont des paramètres également importants. Le pH optimal se situe entre 6 et 10. La vitesse de brunissement non enzymatique passe par un maximum lorsque l'activité de l'eau du produit est comprise entre 0,55 et 0,75 (Cheftel et Cheftel 1976).

1.2.3.4. Propriétés sensorielles des fruits séchés par voie convective

Les propriétés sensorielles des fruits frais et séchés sont évaluées à travers des mesures de propriétés texturale, du contenu aromatique ou de la couleur. La couleur est le paramètre le plus utilisé pour l'évaluation de la qualité sensorielle des fruits séchés.

Durant le séchage convectif, beaucoup de réactions peuvent affecter la couleur des fruits. Les réactions les plus communes sont la dégradation des pigments surtout les caroténoïdes et la chlorophylle, les réactions de brunissement (réaction de Maillard) et l'oxydation de l'acide ascorbique (Lozano et Ibarz, 1997).

Le pH et l'acidité des fruits, la température et la durée de séchage, la variété des fruits et leurs contaminations par les métaux lourds sont aussi des facteurs affectant la couleur finale des fruits séchés (Abers et Wrolstad, 1979 ; Garcia-Viguera et *al.*, 1999).

La couleur des végétaux frais et transformés est le plus souvent mesurée suivant la méthode colorimétrique par l'évaluation de la luminance (L^*), l'intensité de la couleur rouge ou verte (a^*) et jaune ou bleue (b^*), et des paramètres qui en découlent tels que la chromacité (C^*) et l' différence totale du couleur (ΔE) (Arslan et Ozcan, 2007).

I.3. Stabilisation des fruits et des légumes par DII combinée au séchage convectif

Mujumdar et Beke (2003) rapportent que les séchoirs convectifs représentent environ 85% de l'ensemble des séchoirs industriels. La mise en phase stationnaire des séchoirs consomme beaucoup d'énergie.

L'industrie agroalimentaire pourrait économiser beaucoup d'argent en minimisant la consommation et les pertes en énergie. En effet, Beedie (1995) déclare que l'amélioration de l'efficacité énergétique de 1% seulement pourrait se traduire par plus que 10% d'augmentation dans les bénéfices. Différentes solutions ont été proposées pour réduire la consommation d'énergie :

- ✓ La réduction de la durée du séchage convectif,
- ✓ La minimisation des pertes en chaleur,

En réduisant la teneur en eau des produits alimentaires avant de procéder au séchage convectif, la durée peut être significativement réduite. Ainsi, la DII comme prétraitement précédant le séchage convectif permet de minimiser la consommation d'énergie utilisée pour le chauffage du produit alimentaire et l'évaporation de l'eau du produit.

Kudra (2009) a montré que la DII des pommes permet de réduire la consommation de l'énergie totale de 24 à 75%, selon la condition opératoire de la DII appliquée en amont du séchage convectif. La variation de la vitesse de séchage en fonction temps montre l'absence de la phase à vitesse constante contrairement au séchage convectif des pommes. Kudra (2009) a montré aussi que l'évaporation d'eau des morceaux de pomme au cours du séchage nécessite 5000 kJ/kg et que 40% de la totalité des quantités d'eau évaporées sont observés durant la première phase du séchage (phase à vitesse constante). L'efficacité de l'application de la DII combinée au séchage pour réduire la consommation de l'énergie en comparaison au séchage convectif seul a été confirmée par Strumillo et Adamiec (1996).

N'oublions pas que la DII, qui est efficace même à la température ambiante, préserve la couleur et la saveur des aliments, et est aussi employée comme traitement préparatoire pour améliorer les propriétés alimentaires, sensorielles et fonctionnelles de certains produits alimentaires (Karathanos et *al.*, 1995 ; Torreggiani, 1993). Différents fruits ont fait l'objet d'étude de la DII précédant le séchage convectif (Tableau I-3). Lenart et Lewicki (1988), Karathanos et *al.* (1995) et Korkida et *al.*, (2000) ont montré que l'application de la DII

précédant le séchage convectif est avantageuse pour la qualité du produit final. En effet, elle limite les changements de couleur et augmente la conservation de la saveur des fruits.

Tableau I-3. Conditions opératoires du séchage des fruits par DII combinée au séchage convectif

Matière première	Conditions opératoires		Références
	DII	Séchage convectif	
Pomme (Red delicious)	[saccharose] = 30 ; 45°brix T= 40°C Tps = 3, 12 et 18h	T= 50, 70°C V = 2 m/s	Mandala et <i>al</i> , 2005
Pomme (Golden delicious)	[saccharose] = 50°brix T= 22°C Tps = 16 h	T= 50, 60, 70°C V = 2m/s RH=8-10% Tps=5h	Prothon et <i>al.</i> , 2001
Melon	[saccharose] = 45 ; 55 ; 65°brix T= 65°C Tps = 16 h	T= 65°c Va = 0,12m3/s Tps=18h	Teles et <i>al.</i> , 2006
Melon	[saccharose] = 30 ; 50 ; 70°brix T= 30 ; 55 ; 42,5°C Tps =0,5 ; 1 ; 2 et 3h	T=60°C V = 0,12 m3/s RH=18%	Rodrigues et Fernandes, 2007
Poire	[saccharose] = 55°brix T= 40°C Tps = 120 min	T=40, 60, 80°c V = 1 - 2 m/s	Park et <i>al.</i> , 2008
Pumpkins	[saccharose] = 40, 50, 60°brix T= 27°C Tps = 0,5, 1, 2,3, 48h	T= 55°C V = 2m/s	Garcia et <i>al.</i> , 2007

T : température de procédé du séchage ; V : vitesse de l'air ; HR : humidité relative ; Tps : durée du procédé de déshydratation.

I.4. STABILITE DES PRODUITS ALIMENTAIRES

La température et l'activité de l'eau sont les principaux facteurs intervenant dans la stabilité au stockage et la durée de conservation de tout produit biologique ou alimentaire. Le concept de l'activité de l'eau (a_w), rapport de la pression du vapeur de l'eau dans un aliment par la pression du vapeur de l'eau pure à la même température, a été adopté par les agences de normalisation des aliments en définissant les règles de sécurité concernant la croissance des micro-organismes indésirables, les normes pour les divers aliments conservés et les conditions d'emballage. La stabilité microbiologique des produits alimentaires est assurée, en général, pour des activités d'eau inférieures à 0,65. Le domaine de stabilité (température, teneur en eau du produit,...) peut être déterminé en utilisant les isothermes de sorption du produit qui traduit la relation entre la teneur en eau d'équilibre et l'activité de l'eau d'un aliment à une température constante. La température de transition vitreuse (T_g) est un paramètre aussi important dans la prévention de la stabilité des aliments (Roos, 1993, Roos et Karel, 1991 ; Slade et Levine, 1991). Elle est considérée comme un outil puissant pour la

quantification de la mobilité de l'eau dans le produit alimentaire et le contrôle de leur durée de conservation. La notion de T_g , caractéristique des produits amorphes, renvoie sur la plage de température au sein de laquelle un matériau vitreux solide se transforme en un fluide visqueux surfondu. En dessous de cette température, le produit est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au dessus, il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique). La plupart des produits alimentaires à teneurs en eau réduites sont partiellement ou complètement amorphes et peuvent exister sous forme de verre fortement visqueux ou en tant que liquide-comme la structure caoutchoutique. Le stockage des produits alimentaires doit être effectué à des températures inférieures à celles de la transition vitreuse pour pouvoir maintenir une phase amorphe permettant d'obtenir un produit présentant des caractéristiques organoleptiques et structurales optimales. A l'état amorphe, les molécules ne peuvent plus se déplacer : les phénomènes de diffusion sont stoppés, et les réactions chimiques ou biochimiques sont bloquées. En revanche, lors de la transition vitreuse, les phénomènes de diffusion reprennent et il peut se produire une dégradation des qualités organoleptiques du produit.

Ainsi à des températures au-dessous du T_g , n'importe quel produit alimentaire peut être considéré stable, et dans ce domaine il ne se produit aucun changement dans les qualités physico-chimiques ou biologiques du produit.

L'étude du comportement calorimétrique des monomères, des polymères des hydrates de carbone et des produits alimentaires présente ainsi un grand intérêt puisque certains composés tels que le fructose -, le glucose et le saccharose présents dans l'aliment à l'état vitreux peuvent changer d'état pendant le stockage ou la transformation du produit (Blond, 1989; Orford et *al.*, 1990; Roos et Karel, 1991; Arvanitoyannis et Blanshard, 1993).

Cependant, le concept de la transition vitreuse n'est pas suffisant pour prévoir la stabilité microbienne des aliments et la détermination de sa variation avec l'activité de l'eau du produit s'avère nécessaire. L' a_w est considérée comme une propriété de l'eau dans un aliment alors que la T_g est considérée comme un changement de phase dépendant de la teneur en eau et de la présence des solutés qu'ils soient hydrophiles ou hydrophobes. Ces derniers constituent des agents perturbant l'organisation tridimensionnelle de l'eau. Les données bibliographiques disponibles dans la littérature pour les monomères ou les polymères alimentaires sont parfois variables. Bonelli et *al.* (1997) indiquent que les valeurs de T_g du saccharose fondu varient de 52 à 70 °C. Cependant Saleki - Gerhardt et Zografi (1994) rapportent une valeur de T_g égale à 74 °C pour le saccharose lyophilisé.

La variabilité entre les valeurs de T_g publiées par différents auteurs pour un même produit peut être attribuée à la cinétique du processus de la transition vitreuse et aux conditions expérimentales de la mesure (vitesse de chauffage ou de refroidissement, ...). En effet, la valeur de T_g dépend du temps de la mesure et de l'histoire thermique du produit (Roos, 1993). Elle dépend aussi de critère de fixation de la T_g sur la courbe DSC. Simatos et al. (1996) ont montré que la T_g de sorbitol pourrait varier dans un intervalle de 6 °C quand la vitesse de refroidissement et de chauffage varient de 1,25 à 20 °C / min.

Roos (1993) a reporté que les différences entre les valeurs de T_g rapportées pour les sucres anhydres étaient probablement dues à la présence d'eau résiduelle dans le produit. Bonelli et al. (1997) ont aussi étudié l'impact des teneurs en eau résiduelles de la matrice du sucre lyophilisé sur la T_g . Les auteurs ont conclu que la T_g est de plus en plus sensible à l'eau contenue dans les sucres lorsqu'il est à faible teneur et ils ont réclamé que cette sensibilité excessive pourrait expliquer la variabilité dans les valeurs de T_g publiées.

Les produits riches ou enrichis en sucre sont souvent hygroscopiques et sensibles à l'eau. La T_g étant fortement dépendante de la teneur en eau, les propriétés physico-chimiques sont également dépendantes de la teneur en eau et de l'activité de l'eau. La température et la composition du produit, en particulier la teneur en eau et en sucre influencent l'isotherme de sorption du produit et par conséquent ses propriétés hydro-thermomécaniques.

La construction d'une base de données sur les diagrammes de phases ($T_g = f(X_{eq})$ et $a_w = f(X_{eq})$) des produits alimentaires est nécessaire pour comprendre et prédire la manifestation des réactions d'altération des aliments. Ces données sont peu disponibles pour les produits alimentaires et l'explication des phénomènes mis en jeu lors du changement de phases demeure hypothétique vue la complexité des aliments et l'interférence des paramètres impliqués.

I.5. OPTIMISATION

I.5.1. Optimisation des procédés

Optimiser, au sens large, consiste à trouver les valeurs que doivent prendre les variables pour minimiser/maximiser une fonction, nommée critère d'optimisation, tout en satisfaisant les contraintes du système. Les contraintes sont les conditions ou les restrictions qui délimitent les valeurs acceptables que les variables peuvent prendre.

L'optimisation d'un procédé concerne toute amélioration économique, technologique et/ou de la qualité du produit traité. Elle vise l'obtention, de manière systématique et efficiente, de la solution (ensemble des conditions de fonctionnement pour les variables du procédé) donnant le meilleur compromis entre divers critères, parmi un ensemble de solutions candidates. Elle est utilisée lors de l'automatisation et de la commande des procédés, de la conception (du procédé, de produits, d'équipement, de méthodes d'analyse ou même de l'usine) et de la modélisation des systèmes.

Dans le cas de l'optimisation des conditions opératoires des procédés alimentaires, les variables, dépendent du temps (ou de la position), et appartiennent à deux types: les variables de commande (liés au procédé) et les variables d'état (liées au produit). Selon les caractéristiques du critère d'optimisation (objectif de l'optimisation), des contraintes (ou restrictions imposées par les connaissances théoriques ou technologiques du procédé/produit) sont fixées (Olmos, 2003).

La majorité des travaux traitant l'optimisation des procédés alimentaires se limite à une optimisation monocritère (minimisation du temps du procédé ou de l'énergie ou maximisation d'un critère de qualité). Cependant les processus procédés/aliments présentent plusieurs critères (la plupart du temps antagonistes) à optimiser simultanément (minimiser le temps ou l'énergie, maximiser la production, un ou plusieurs critères de qualité). On parle alors d'une optimisation multicritères ou multi objectifs. Lorsque les objectifs sont antagonistes, alors on n'a pas une seule solution optimale mais un ensemble de solutions de compromis (Ejday, 2011).

En résumé, l'optimisation des conditions opératoires des procédés alimentaires est complexe : elle est du type non linéaire sous contraintes et elle est souvent multicritères. Le modèle utilisé pour représenter et / ou optimiser le procédé peut être vu comme une contrainte additionnelle. D'autres variables perturbatrices (variabilité de la matière première, des conditions environnementales au moment de la transformation) agissent sur le système procédé/produit. Ces variables peuvent être mesurables ou non, aléatoires ou systématiques et elles ne sont toujours pas considérées dans les modèles utilisés. Néanmoins, les effets de ces variables peuvent être regroupés sous le terme d'incertitude. Ces variables peuvent être prises en compte dans l'optimisation afin d'obtenir des points de fonctionnements permettant de rejeter ces perturbations (Olmos, 2003).

I.5.2. Approches d'optimisation

I.5.2.1. Approche d'optimisation sans modèle mathématique

Elle est basée sur la connaissance experte des procédés :

- Un système peut être amélioré/optimisé grâce à l'action d'experts qui sélectionnent l'optimum sur la base de l'information théorique et expérimentale du procédé (AlSofi *et al.*, 2000), ou bien par essai-erreur.
- Utilisation de conditions optimales proposées par un expert qui sélectionne par la méthode essai-erreur ou à travers un plan d'expériences les points de fonctionnement candidats qui sont testés expérimentalement. Un système expérimental de référence (plus simple) est utilisé pour simuler le système réel.

Cette approche simple à réaliser est cependant lente et coûteuse (améliorations modestes comparées aux expérimentations réalisées). Elle est peu robuste puisqu'elle dépend de l'erreur de mesure des variables. Elle n'est pas applicable aux systèmes multi-variables puisqu'il est impossible d'atteindre l'optimum par un nombre fini d'expérience. Toutefois cette approche est adoptée dans 32% des travaux publiés entre 1998 et 2002 pour la résolution des problèmes d'optimisation des industries alimentaires (Olmos, 2003).

I.5.2.2. Approche d'optimisation avec un modèle

Un modèle mathématique formel concerne toute représentation d'un système exprimée soit sous forme de relations logiques (linguistiques) quantifiables, soit sur la base d'équations mathématiques. Les modèles utilisés pour la résolution des problèmes d'optimisations peuvent être classés en trois catégories selon les connaissances des mécanismes du procédé :

-a) *Modèles de connaissance (ou modèle du type boîte blanche ou encore mécanistiques)* qui requièrent une bonne connaissance des mécanismes et des principes qui gouvernent le comportement du procédé. Ces modèles sont composés par des bilans d'énergie, de masse et de quantité de mouvement, etc. Les modèles basés uniquement sur le premier principe sont très rares car il existe toujours une partie empirique. Ces modèles sont très appréciés grâce à leurs propriétés d'extrapolation. Néanmoins, la complexité de la plupart des procédés alimentaires rend leur modélisation difficile et leur simulation requiert un grand effort mathématique (Georgakis, 1995).

-b) *Modèles de représentation (ou du type boîte-noire ou encore empiriques)*, établis par des corrélations empiriques qui relient les variables d'entrée et de sortie du procédé. Les corrélations polynomiales en faisant appel à méthodologie des surfaces de réponses sont les plus utilisées pour l'optimisation des variables opératoires des procédés alimentaires (Box *et*

al., 1978 ; Raymond *et al.* 1995 ; Banga *et al.*, 2003 ; Singh *et al.*, 2010 ; Pua *et al.*, 2010). Les modèles de réseaux de neurones (RN) sont également de plus en plus utilisés (Makhlouf, 2006 ; Ammar, 2007). Un réseau de neurones peut être considéré comme un modèle mathématique de traitement réparti, composé de plusieurs éléments de calcul non linéaire (neurones), opérant en parallèle et connectés entre eux par des poids. Les modèles de RN sont classés dans cette catégorie lorsqu'ils sont utilisés pour représenter le processus entier et lorsqu'aucune connaissance mathématique concernant le processus à modéliser ou à commander n'est introduite dans ces modèles (Ammar, 2007).

-c) *Modèles hybrides (ou du type boîte grise ou encore phénoménologique)*, qui sont un type intermédiaire entre les deux précédents. Ils comprennent une description mécanistique des phénomènes, des hypothèses simplificatrices et des représentations empiriques. Ces types de modèles sont capables de reproduire la dynamique du système avec un temps de calcul assez court. Dans cette approche, on peut citer la logique floue (Perrot *et al.*, 1998) et les réseaux de neurones. Dans cette approche hybride, les réseaux de neurones sont utilisés pour représenter les phénomènes les moins connus du processus en combinaison avec une modélisation de connaissance traditionnelle (Ammar, 2007).

I.5.3. Méthodes d'approximation par Surfaces de Réponse

I.5.3.1. Définition

La Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR), sigle d'origine anglo-saxonne : RSM, mis pour *Response Surface Methodology (RSM)*, est issue des techniques de plans d'expériences. C'est une collection de stratégies expérimentales, de méthodes mathématiques et statistiques permettant de choisir la meilleure des combinaisons des niveaux des paramètres qui optimise un processus. La MSR peut être utilisée pour modéliser des réponses expérimentales (cas le plus courant) ou pour modéliser des réponses numériques.

Elle est basée sur une relation d'approximation entre la réponse mesurée y et n variables aléatoires (les facteurs étudiés) en utilisant les données observées d'un processus ou d'un système. Dans la plupart des cas, la fonction Y qui est une approximation de la réponse mesurée y , est un modèle polynomial du premier ou deuxième degré (Lepadatu, 2006). Les réponses mesurées sont obtenues en élaborant un plan d'expériences. Les plans composites sont parmi les plans les plus utilisés pour les surfaces de réponse. L'évolution de la réponse est représentée par une surface ou par une hypersurface (si le nombre de paramètres est supérieur à deux). Les plans composites sont utilisés pour étudier des phénomènes complexes souvent non linéaires, afin de comprendre leur fonctionnement et d'optimiser leurs

performances. La méthodologie des *surfaces de réponse* peut être ainsi définie comme étant une parmi les principales utilisations des plans d'expériences permettant de calculer les variations de la réponse en fonction des facteurs jugés influents. Le calcul d'une surface de réponse peut servir à la détermination des conditions optimales (directement par approximations successives, p.e. la méthode de SIMPLEX ou indirectement par ajustement d'une équation, souvent un polynôme de second ordre, sur la surface), ou bien initier un processus plus complexe d'optimisation (Vivier, 2003).

1.5.3.2. Objectifs et caractéristiques

La MSR vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative d'un certain processus ou système. Les principaux objectifs de la MSR sont (Lepadatu, 2006) :

- la détermination des conditions de fonctionnement optimales pour un système ou un processus,
- la détermination d'une région de l'espace des facteurs dans laquelle des caractéristiques de fonctionnement (les réponses) sont satisfaites,
- la modélisation et l'analyse un processus pour lequel la réponse est influencée par plusieurs variables,
- établissement d'un/des rapport(s) (équation de la surface de réponse) entre la/les réponse(s) et les variables indépendantes qui est dans la plupart des cas inconnu.

Le succès de la MSR est attribué à la rapidité de processus d'optimisation (méthodologie simple et disponible), sa facilité de mise en œuvre (disponibilité de logiciels mathématiques et des outils de calcul statistiques) et son efficacité. Olmos (2003) souligne deux limites de cette méthodologie :

- d'une part l'incertitude des solutions optimales qui dépend de la précision et de la structure du modèle utilisé.
- d'autre part la performance des résultats obtenus doit être jugée en fonction du nombre et la lourdeur des expériences réalisées.

1.5.3.3. Méthodologie

La figure I-5 schématise l'enchaînement des étapes de la méthodologie des surfaces de réponses.

Les deux premières phases, la construction du plan et la modélisation, sont étroitement liées et peuvent être menées de manière itérative. Dans un premier temps, on construit un plan d'expériences optimal pour le modèle le plus simple possible. Ensuite, au cas où les phases de

modélisation et de validation montrent que le modèle présupposé s'avère inadéquat, ce plan pourrait, éventuellement, être complété.

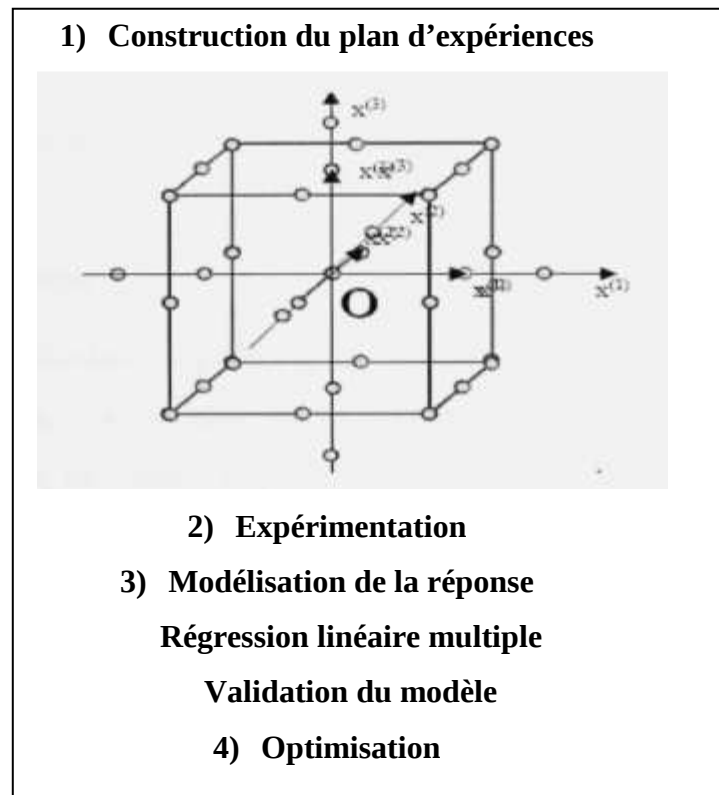


Figure I-5. Etapes de la méthodologie des surfaces de réponses

- **Planification expérimentale**

Pour une bonne planification expérimentale et afin de réduire les besoins informatiques, le délai et les coûts d'expérimentation, on a intérêt à ce que le nombre d'expériences effectuées soit le plus bas possible. Une bonne sélection des points pour l'expérimentation permettra de réduire la variance des coefficients de modèle mathématique obtenus, et par conséquent améliorer la fiabilité des surfaces de réponses obtenues. Pour ce faire, il faut déterminer le plan d'expériences le plus approprié afin d'obtenir les expériences les plus intéressantes pour le type de problème proposé. Les plans utilisés dans le cadre d'une MSR sont les plans quadratiques tels que les plans centraux composites (Box-Wilson) ou les plans de Box-Behnken. Le plan central composite (CCD) est le plus employé.

- **Modélisation**

Lorsqu'on utilise la MSR, on cherche à relier une réponse continue y à k facteurs continus et contrôlés $x_1, x_2, \dots, x_k$ à l'aide d'un modèle de régression linéaire qui peut s'écrire :

$$y = f_{\beta}(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad \text{Eq.I-2}$$

Bien que la forme précise de la fonction de réponse f soit inconnue, l'expérience montre que l'on peut en avoir une bonne approximation par un polynôme. Un modèle de surfaces de réponses du second degré avec d variables peut s'écrire de la manière suivante :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^d \beta_i x_i + \sum_{i=1}^d \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=2}^d \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Eq.I-3}$$

où, x_i : variables de prédiction codées appelées facteurs

β : Coefficient de régression,

ε : Erreur totale qui est la différence entre les valeurs observées et les valeurs estimées de la réponse.

Les coefficients de régression, paramètres inconnus du modèle, sont estimés par la méthode des moindres carrés. La qualité d'ajustement du modèle est évaluée à l'aide d'outils classiques de régression nonlinéaire multiple.

Une fois le modèle mathématique obtenu, il est nécessaire de vérifier que ce modèle donne une approximation adéquate du système étudiée.

- **Validation des modèles**

Une fois la modélisation effectuée, les modèles obtenus doivent être validés. Pour cela, des mesures statistiques importantes sont à considérer, à savoir le coefficient de détermination statistique (R^2), le coefficient de détermination ajusté : R^2_{adj} et l'estimation de la déviation standard de l'erreur aléatoire (DSEA).

Le coefficient de détermination R^2 permet d'estimer la variation de la réponse autour de la moyenne qui peut être représentée par le modèle. R^2 est compris entre 0 et 1. Un R^2 proche de 1 exprime une correspondance parfaite entre l'évaluation et la valeur réelle. Par contre, un R^2 proche de 0 signifie que l'évaluation est incapable de prédire la valeur réelle.

Le coefficient de détermination ajusté, R^2_{adj} , est une mesure améliorée de R^2 .

- **Représentation graphique**

Une fois le modèle est ajusté, on passe à la présentation graphique de ce dernier l'aide de graphique de type « surfaces de réponse ». Ceci permet de visualiser le comportement de la réponse en fonction des facteurs. L'utilisation des surfaces de réponse et de courbes d'isoreponses procure une aide appréciable dans l'exploitation du modèle en vue d'une optimisation du système expérimental.

- **Approches d'optimisation**

Plusieurs méthodes d'optimisation permettent d'optimiser les différentes réponses découlant de l'emploi de la méthode des surfaces de réponses. Ce sont des approches d'optimisation monocritères :

- **Méthode graphique**

La première méthode de résolution est l'approche graphique. Il s'agit de superposer les courbes d'isorréponses pour chaque critère en fonction des variables pour faire apparaître les zones de compromis. Beaucoup de chercheurs ont utilisé la méthode graphique pour déterminer le ou les condition(s) optimales permettant l'optimisation des paramètres du procédé (Ozdemir et *al.*, 2008 ; Abud-Archila et *al.*, 2008 ; Pua et *al.*, 2010 ; Singh et *al.* 2010).

Cette méthode est très attractive pour des cas d'optimisation simples à 1 ou 2 ou 3 variables, elle devient très lourde pour des problèmes plus complexes à plus de 3 variables.

- Méthodes mathématiques**

Les méthodes mathématiques se basent sur la connaissance d'une direction de recherche donnée souvent par le gradient de la fonction objectif par rapport aux paramètres. Les exemples les plus significatifs des méthodes mathématiques sont la méthode de Cauchy ou méthode de la plus grande pente et la méthode du gradient conjugué qui sont d'ordre un. D'autres techniques de gradient construisent une estimation du Hessien c'est-à-dire des dérivées secondes comme la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) et la méthode de quasi-Newton. Les méthodes quasi-Newton consistent à imiter la méthode de Newton où l'optimisation est obtenue à partir de minimisations successives de son approximation au second ordre. Une description détaillée de ces méthodes est disponible dans la littérature (Minoux, 1983 ; Hajji, 2003).

Il s'agit de rechercher les extrema du modèle en cherchant les valeurs des facteurs (x_i) qui annulent les dérivées partielles. On obtient ainsi un système d'équations linéaires à résoudre.

- **Méthodes numériques**

Le quadrillage : Cette méthode numérique présente le double avantage d'une conception simple et d'une recherche systématique. Elle se base sur le quadrillage de la zone expérimentale, et le calcul en chacun des nœuds les valeurs obtenues pour les différentes réponses. Les différents points présentant des valeurs obtenues pour tous les critères sont ainsi obtenus. L'inconvénient majeur vient essentiellement de la difficulté d'obtenir à la fois une grande précision et un temps de calcul raisonnable. En effet, un maillage trop fin augmente le

temps calcul. Alors qu'un maillage trop large risque de ne pas signaler des zones solutions qui seraient intéressantes.

Fonction de désirabilité : L'approche de la fonction de désirabilité est très répandue dans l'industrie pour traiter l'optimisation des problèmes multi-réponses. C'est une méthode permettant de combiner les valeurs de plusieurs réponses en une mesure quantitative, représentative de la qualité globale recherchée. Harrington (1965) a été le premier à présenter un schéma d'optimisation en termes de fonction de désirabilité (Figure I-6).

Algorithme d'optimisation employant la fonction de désirabilité

1. Stratégie expérimentale

2. Modélisation mathématique de chaque réponse

$$Y_j = f_j(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$$

3. Transformation de chaque modèle en fonction des objectifs de désirabilité

Pour N réponses Y_j à optimiser :

- ✓ Définir à chaque point du plan d'expérimentation pour chaque réponse
- ✓ Les fonctions élémentaires de désirabilité (d_i), $d_i \in [0,1]$

$$d_i = \frac{Y_i - Y_{\text{intolérable}}}{Y_{\text{idéale}} - Y_{\text{intolérables}}}$$

- ✓ La fonction de désirabilité finale D fonction

$$D = \left\{ \prod_{i=1}^m d_i \right\}^{\sigma_t}$$

4. Définition d'une fonction de désirabilité caractérisant le compromis global :

$$D = g(d_1, d_2, \dots, d_m)$$

Figure I-6. Algorithme d'optimisation employant la fonction de désirabilité (Harrington, 1965)

Dans cet algorithme, chaque transformation d_i donne l'équivalent d'un pourcentage de satisfaction en fonction de la réponse calculée par le modèle, par rapport aux objectifs fixés sur cette réponse. Sur le même principe, la fonction de désirabilité évalue un pourcentage de satisfaction du compromis. Si une valeur pour un critère n'est pas acceptable, la fonction de désirabilité globale est nulle, le compromis est rejeté. Grâce à ces transformations, on peut calculer en tout point du domaine la fonction de désirabilité globale. Il s'agit d'une méthode de recherche performante sur des fonctions quelconques pour déterminer la solution optimale.

La principale méthode présente dans la littérature pour l'optimisation des procédés de déshydratation avec la MSR est l'optimisation par la fonction de désirabilité. Cette méthode est choisie par de nombreux auteurs, car elle est simple, rapide et surtout elle est intégrée aux logiciels de plans d'expériences (JMP ou Statgraphics) pour servir à la phase d'optimisation. Parmi les travaux utilisant cette méthode, on peut citer Irbay et Icier (2009) qui ont défini une fonction de désirabilité pour transformer plusieurs variables de réponse en une réponse simple permettant ainsi de transformer un problème multiréponses en un problème à réponse unique qui peut être aisément optimisé. Cette méthode de résolution se retrouve également dans d'autres études telles que celle de Kargozari et *al.* (2009) qui ont effectué l'optimisation multicritères d'un procédé de DII. Dans le même ordre d'idée, Eren et Kaymak-Ertekin (2007) ont simultanément optimisé plusieurs réponses en utilisant des modèles de régression.

Cependant cette méthode est souvent utilisée pour optimiser les conditions opératoires d'un procédé unique. Elle nécessite la fixation des bornes pour chaque critère/objectif. Ces choix sont souvent difficiles à déterminer. Pour les cas des procédés alimentaires, ce choix est souvent arbitraire et non objectif et on est ramené à le fixer à partir du domaine expérimental.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1. REALISATION DES EXPERIENCES

II.1.1. Produits chimiques et standards

L'éthanol, le méthanol, l'acétonitrile, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique utilisés dans cette étude sont de qualité HPLC (Merck®). Tous les standards commerciaux sont de qualité analytique. Le glucose, le fructose et le saccharose (99% de pureté) proviennent de Panreac (Barcelone, Espagne). L'eau ultra-pure est obtenue avec le système de purification Milli-Q Elix 3 (Millipore® Corporation, Bedford, MA).

II.1.2. Préparation des échantillons

L'approvisionnement des fruits (pommes, poires et abricots) s'est effectué du marché locale Cora (Massy, France) durant le mois de mars (2008, 2009, 2010 & 2011). Les fruits ont été conservés jusqu'à 3 mois en chambre froide à 4 °C avant les expériences.

Avant toute expérience, les pommes (Golden Delicious) et les poires (*Pyrus communis* cv. Conference) sont découpées en parallélépipèdes ($1 \times 0,8 \times 0,8 \text{ cm}^3$) en utilisant un appareil d'aide culinaire (Figure II-1). Les abricots (Royal flam) sont découpés en lamelles de 2 mm d'épaisseur.



Figure II-1. Photographie de l'appareil d'aide culinaire

Seuls les morceaux entiers dépourvus d'épiderme et d'endocarpe et sains (élimination des blessures) sont utilisés. La durée de préparation des échantillons ne dépasse pas 15 min.

II.1.3. Isothermes de désorption

II.1.3.1. Protocole expérimental

Les isothermes de désorption sont mesurées pour déterminer l'effet de la teneur en sucre et de la température sur le comportement hygroscopique des fruits et leurs températures de transition vitreuse (T_g). Les diagrammes représentant les variations de la T_g en fonction de l'activité de l'eau et de la teneur eau à l'équilibre sont établis afin de déterminer les domaines de teneur en eau favorables à la stabilité microbiologique et thermomécanique des fruits.

La méthode gravimétrique statique a été utilisée pour la détermination des courbes expérimentales d'isotherme de désorption ($X = f(a_w)$) à 30, 45 et 60°C. Il s'agit de mettre le produit en contact d'atmosphères ayant des humidités relatives fixées en utilisant des solutions de sels sursaturées (Spiess et Wolf, 1987 ; Multon et al., 1991). Le tableau II-1 présente les valeurs des a_w correspondantes aux degrés hygrométriques des atmosphères en équilibre avec les solutions salines sursaturées utilisées.

Dans chaque bocal hermétique contenant une solution saline sursaturée sont placées sur un tri-pied quatre capsules contenant chacune 1g d'échantillon pesé avec précision ($\pm 0,0001$). L'ensemble est mis dans une étuve à température constante jusqu'à atteindre l'équilibre. L'équilibre d'échange de vapeur d'eau (produit / ambiance du bocal) est atteint lorsque la différence entre deux pesées consécutives de la capsule est inférieure à 1 mg.

Tableau II-1. Solutions salines sursaturées et les a_w correspondantes utilisées pour l'obtention des isothermes de désorption (Multon et al., 1991 ; Spiess et Wolf, 1987).

	a_w			
Sel	25°C	30°C	45°C	60°C
NaOH	0,0703	0,0687	0,0622	0,0456
LiCl	0,1105	0,1116	0,1112	0,1085
MgCl ₂	0,3300	0,3238	0,3112	0,2926
NaBr	0,5770	0,5603	0,5195	0,4966
KI	0,6876	0,6785	0,6526	0,6311
NaCl	0,7528	0,7520	0,7493	0,7469
KCl	0,8426	0,8362	0,8174	0,8025
K ₂ SO ₄	0,9730	0,9700	0,9612	0,9661

Une isotherme de référence a été réalisée sur la cellule microcristalline (CMC) à une température égale à 25°C selon les préconisations du COST – 90 (Simatos et Multon, 1985).

II.1.3.2. *Traitement mathématique des données*

Les modèles rencontrés dans la littérature pour décrire les isothermes de désorption sont empiriques ou théoriques. Ces modèles permettent de représenter les courbes de variation de l'activité de l'eau en fonction de la teneur en eau. Ils permettent de décrire les courbes expérimentales par des courbes théoriques permettent de prédire les isothermes pour une température dans la plage de températures examinée et d'identifier certains paramètres thermodynamiques utiles tels que l'entropie et la chaleur isostérique (Dumoulin et *al.*, 2004 ; Goula et *al.*, 2008).

Les données expérimentales (isothermes à 30, 45 et 60°C) ont été analysées en utilisant six équations choisies parmi les plus utilisées dans la littérature pour décrire les isothermes de produits agroalimentaires (Tableau II-2).

Tableau II-2. *Equations mathématiques utilisées pour décrire les isothermes de désorption des fruits frais et imprégnés en saccharose.*

Noms des équations	Expressions des équations	N°	Références
GAB	$X = \frac{CABaw}{(1-Baw)(1-Baw+ABaw)}$	II-1	(Vender Berg, 1985)
BET	$X = \frac{X_m caw}{(1-aw)(1+(c-1)aw)}$	II-2	(Brunauer et <i>al.</i> , 1940)
Halsey	$X = \left(-\frac{A}{\ln(aw)} \right)^{1/B}$	II-3	(Halsey, 1948)
Ferro Fertan	$\ln\left(\frac{E}{aw}\right) = FX_{eq}^{-G}$	II-4	(Ferro Fortan et <i>al.</i> , 1982)
Modified Halsey	$X = A \left(-\frac{B}{\ln(aw)} \right)^{1/C}$	II-5	(Iglesias and Cherif, 1976)
Oswin	$X = A \left(\frac{aw}{1-aw} \right)^B$	II-6	(Oswin, 1946)
Peleg	$X = Aaw^B + Caw^D$	II-7	(Peleg, 1993)

Où A , B , C et D : paramètres de l'équation, T : température (°C), X : teneur en eau obtenue à l'équilibre (kg d'eau/ kg de MS) et aw : activité de l'eau (-).

Les paramètres de ces modèles sont déterminés en minimisant la somme des carrées des écarts entre les données expérimentales et calculées. Le traitement mathématique se résume à l'application d'une régression non linéaire en utilisant le logiciel Curve Expert® 1.37. La capacité de ces équations à analyser les données expérimentales est vérifiée par trois termes statistiques : l'erreur standard (SE), le coefficient de corrélation (r) et l'erreur relative moyenne (P). Ces paramètres sont définis comme suit (Tolaba et *al.*, 2004; Iguaz et Virseda, 2007) :

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{exp}} (X_i - X_{cali})^2}{n_{exp} - n}} \quad \text{Eq. II-8}$$

$$P = \frac{100}{n_{exp}} \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left| \frac{X_{cali} - X_i}{X_i} \right| \quad \text{Eq. II-9}$$

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{exp}} (X_i - X_{cali})^2}{\sum_{i=1}^{n_{exp}} (\bar{X} - X_i)^2}} \quad \text{Eq. II-10}$$

Où X_{cali} est la valeur de la teneur en eau à l'équilibre calculée par le modèle de régression, X_i est la teneur en eau à l'équilibre expérimentale, n est le nombre des paramètres du modèle, n_{exp} est le nombre des points expérimentaux. La moyenne arithmétique de la teneur en eau à l'équilibre ($\bar{X}$) expérimentale est donnée par l'équation suivante :

$$\bar{X} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{i=1}^{n_{exp}} X_i \quad \text{Eq. II-11}$$

Les courbes de sorption peuvent aussi être représentées sous formes d'isostères, courbes montrant la relation entre l'activité de l'eau du produit et la température à teneur en eau constante. Ces courbes servent aussi à déterminer la chaleur isostérique de sorption en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron appliquée aux courbes de sorption déterminées au moins à deux températures (Sablani et *al.*, 2001 ; Al-Muhtaseb et *al.*, 2004) :

$$\ln(aw) = -\frac{q_{st}}{R} \times \frac{1}{T} + Cste \quad \text{Eq. II-12}$$

avec R constante des gaz parfaits (J/mole. K), a_w activité de l'eau (-) et T température absolue (K).

Ainsi en portant $\ln(a_w)$ en ordonnée et $(1/T)$ en abscisse, les isostères se présentent sous forme des droites affines dont la pente est égale à $-q_{st}/R$. Les valeurs de la chaleur isostérique nette de désorption (q_{st}) sont déterminées à partir des pentes des isostères. Les chaleurs isostériques (Q_{st}) sont ensuite déterminées en additionnant, pour chaque valeur de X , la valeur de q_{st} à la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure (L_v). Les chaleurs isostériques obtenues (Q_{st}) sont ensuite corrélées aux teneurs en eau obtenues à l'équilibre. La détermination des valeurs de Q_{st} permet de déterminer l'énergie nécessaire à l'élimination de l'eau du produit lors de la désorption. Elle peut être aussi utilisée pour évaluer la force de liaison de l'eau au produit (Tsami, 1991).

II.1.4. Température de transition vitreuse

II.1.4.1. Protocole expérimental

Afin de déterminer l'influence de la composition en sucres des fruits et connaissant l'extrême sensibilité de T_g à la teneur en eau, surtout lorsque celle-ci est faible, toutes les mesures de T_g ont été réalisées sur des échantillons ayant différentes teneurs eau et teneurs en saccharose.

Il existe différents moyens de caractériser la T_g (Simatos, 1991 ; Genin et Rene, 1995). La technique que nous avons retenue est l'analyse calorimétrique différentielle (technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon en fonction de la température), avec le système d'évaluation thermo-analytique TA Instruments. Des creusets hermétiques Mettler de 40 μ L en aluminium contenant 12 à 18 mg d'échantillon pesés avec précision ($\pm 0,0001$) sont utilisés pour toutes les mesures, avec un creuset vide servant de référence. L'appareil est calibrée pour les mesures de température et de flux de chaleur avec de l'indium (point de fusion 156,4 °C, chaleur de fusion : 333 J.g⁻¹) selon les recommandations du constructeur de l'appareil. Après stabilisation à -80 °C, les échantillons ont été chauffés jusqu'à une température de 100°C à une vitesse de 10 °C/min (Goula et *al.*, 2008).

Les thermogrammes obtenus sont traités avec le logiciel Universal Analysis®, qui détermine plusieurs points de T_g : début, milieu et fin du point d'inflexion de la courbe. Dans cette étude, la valeur de T_g est prise comme étant celle du point du milieu de la première

inflexion. Les résultats sont les moyennes de 3 mesures, données avec l'écart type.

II.1.5. **Traitement mathématique**

Comportement de plasticité de l'eau

Pour prévoir l'effet plastifiant de l'eau sur l'isotherme de désorption des fruits étudiés, les températures de transition vitreuse et les teneurs en eau obtenues à l'équilibre issu des isothermes de désorption ont été corrélées aux valeurs de T_g selon le modèle proposé par Gordon et Taylor (1952) :

$$T_g = \frac{(1-X_w)T_{gs} + kX_wT_{gw}}{(1-X_w) + kX_w} \quad \text{Eq.II-13}$$

Où T_g , T_{gs} , T_{gw} sont les températures de transition vitreuse du mélange, des solides et de l'eau, respectivement, X_w est la fraction massique de l'eau et k est le paramètre du modèle de Gordon-Taylor.

Les modèles empiriques développés par Khalloufi et *al.* (2000) et Roos (1987) ont été utilisé pour corréler la température de transition vitreuse (T_g) et l'activité de l'eau des fruits (aw).

Le modèle de Khalloufi et *al.* (2000) :

$$T_g = \frac{Caw^2 + Daw + E}{caw^2 + daw + 1} \quad \text{Eq.II-14}$$

Où T_g est la température de transition vitreuse exprimée en K et C , D , E , c et d sont les paramètres du modèle.

Le modèle de Roos (1987) :

$$T_g = Aaw + B \quad \text{Eq.II-15}$$

Où A et B sont les paramètres du modèle.

II.1.6. **Déshydratation-Imprégnation par Immersion**

II.1.6.1. Préparation de la solution concentrée

Le soluté utilisé dans les essais de DII est le saccharose (cristallisé blanc, CEEW02 Saint Louis). Différentes concentrations de la solution de DII ont été utilisées : 25, 35, 45, 55, 65 et 70°B. La solution de saccharose est préparée en mélangeant à chaud et sous agitation, masse pour masse, le saccharose avec de l'eau déminéralisée, préalablement portée à ébullition, jusqu'à dissolution complète.

Après obtention d'un mélange homogène, la solution est passée aux ultrasons (sonicateur 5200 Branson, Rungis, France) pendant 15 min pour en éliminer l'air.

La concentration de la solution est mesurée, pour vérification, après refroidissement, à l'aide d'un réfractomètre (3T, ATAGO, Bellevue, WA).

II.1.7. Dispositif expérimental de mise en contact des phases

Le dispositif expérimental utilisé pour la mise en contact des phases liquide et solide (solution concentrée en saccharose / morceaux de poires) est le même dispositif utilisé et décrit par Devic (2010) (Figure II-2).

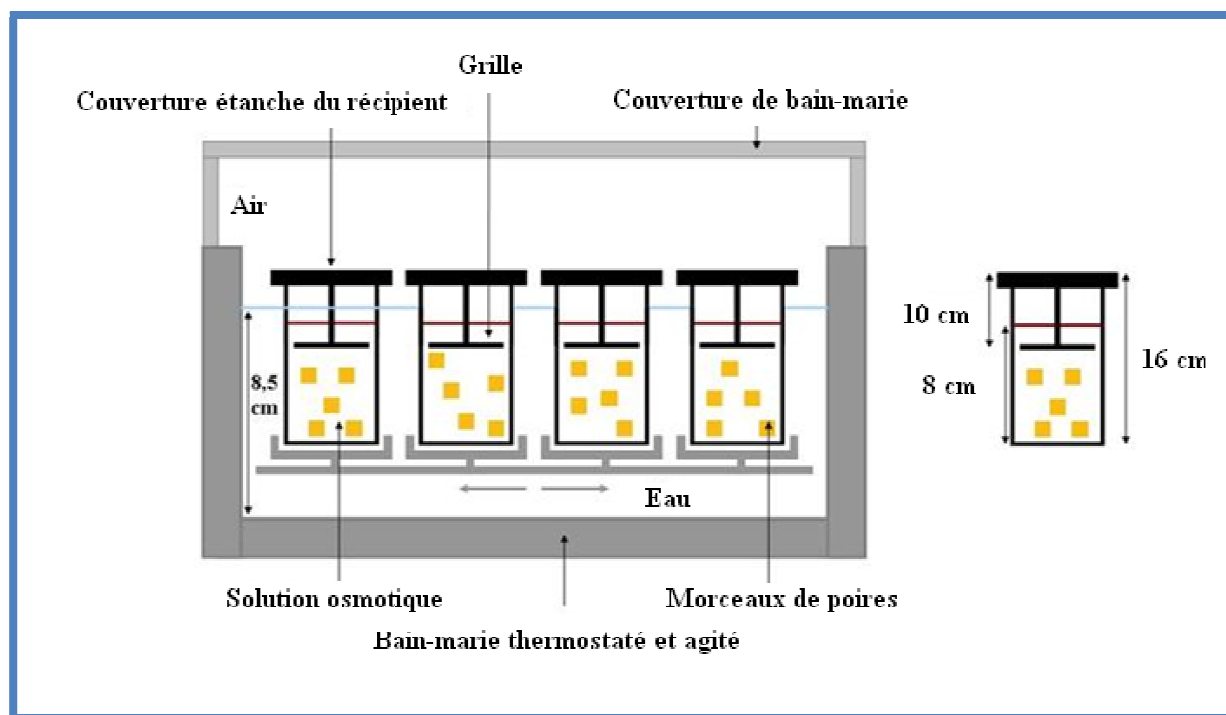


Figure II-2. Schéma du dispositif expérimental de Déshydratation-Imprégnation par Immersion (Devic, 2010).

La solution osmotique est utilisée en excès, avec un rapport massique de solution par rapport aux échantillons de 20, afin de pouvoir négliger les variations de la concentration de la solution (Saurel et al., 2004). Ce rapport permet d'obtenir une variation du degré Brix de la solution inférieure à 1%, entre le début et la fin de l'expérimentation (Tableau II-3). Le degré Brix des solutions a été vérifié à partir des solutions des bocaux, à la fin de leurs temps de séjour respectifs par simple lecture directe au réfractomètre à 20°C.

Tableau II-3. Variation du degré Brix de la solution osmotique

Temps de la DII (min)	°Brix de la solution
0	70,1 ± 0,10
10	69,69 ± 0,05
20	69,9 ± 0,10
35	69,8 ± 0,03
65	68,76 ± 0,20

°Brix: masse en g de la matière sèche soluble /100 g de la solution.

II.1.7.1. Conduite des essais de DII

Dans un premier temps, des essais de DII ont été conduits pour enrichir les morceaux de fruits (poire, pomme et abricot) en saccharose et étudier par la suite l'effet de cet enrichissement sur les isothermes de désorption et la T_g des fruits. Pour cela, 12 pots plastiques (pots de 650 mL chacun) contenant une solution de saccharose à 70°Brix et les morceaux de fruit sont portés à une température de 30°C. 3 pots sont prélevés à différents temps d'immersion (0, 10, 35 et 65 min). Une étude préliminaire a montré que le gain en solutés variait peu après une demi-heure de DII indépendamment de la nature du fruit traité. Les morceaux de fruits frais et enrichis en saccharose ont été utilisés pour établir les isothermes de désorption et mesurer les T_g par la suite.

Ensuite d'autres essais de DII appliqués aux morceaux de poire ont été menés. Pour cela un plan d'expériences composite centré a été élaboré en vue d'étudier l'impact des variables des procédés (DII, DII couplée au séchage convectif) sur les critères de qualité des morceaux de poire.

Un suivi au cours du temps de l'effet des conditions opératoires de la DII (concentration en saccharose, température de la solution) a été effectué. 24 pots en plastique ont été utilisés pour chaque expérience. 2 pots sont retirés du bain marie toutes les 5 min durant la première heure et après toutes les heures du traitement en vue d'étudier l'impact de transferts de matière et les critères de qualité des morceaux de poire.

A chaque temps de prélèvement, les fruits sont séparés de la solution à l'aide d'une passoire, rapidement rincés sous un jet d'eau ayant un débit de 2 L / min durant 10 secondes et égouttés sur papier absorbant (10 s). Le rapport massique Masse des fruits/Masse de la solution utilisé est fixé pour toutes les expériences de déshydratation osmotique à 1/20.

Chaque prélèvement, 10 g d'échantillon sont réservés au dosage des phénols totaux et de l'acide ascorbique, 10 g à la mesure du degré Brix, 9 g à la mesure de la teneur en eau (sauf à $t = 0$ où 3 x 10 g sont utilisés) et 10 g à la mesure de la couleur, la masse volumique et la densité des morceaux de poire.

II.1.8. Séchage

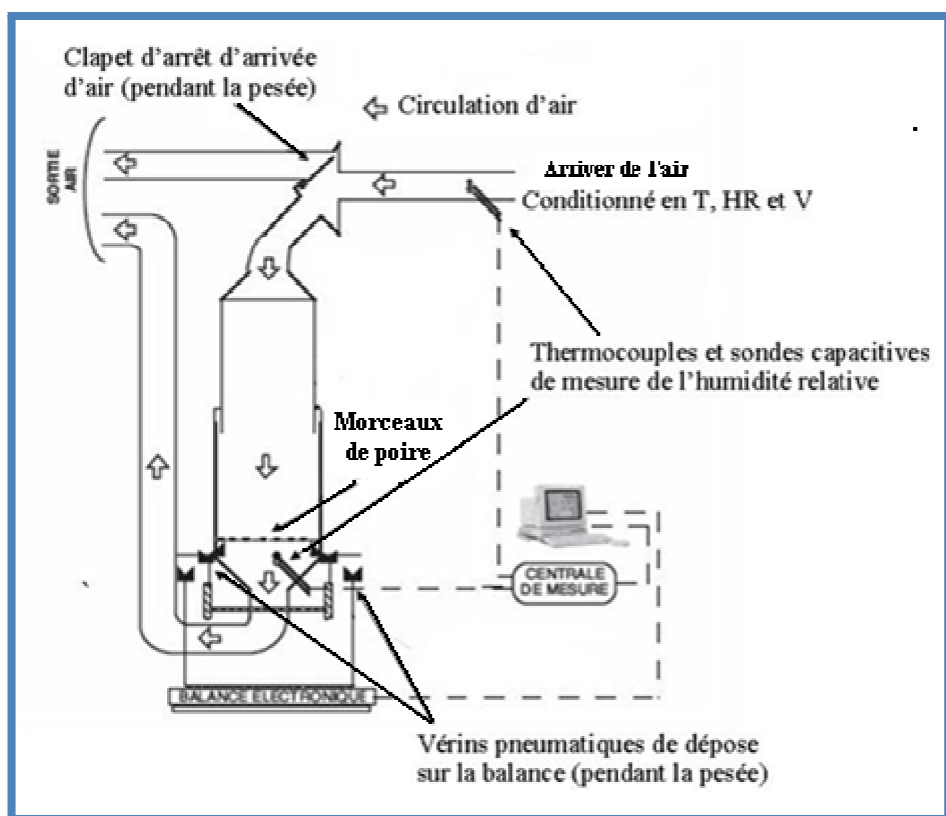
II.1.8.1. Dispositif expérimental de séchage par entraînement à l'air chaud

Les essais de séchage sont réalisés à l'aide d'un séchoir pilote expérimental de séchage par entraînement.

Le séchoir pilote (Figure II-3) permet d'assurer un séchage de longue durée dont les conditions sont bien déterminées et parfaitement maîtrisées en température ($20 < T < 160^{\circ}\text{C}$), vitesse ($0 < V < 3\text{m.s}^{-1}$) et en humidité de l'air (de l'humidité ambiante jusqu'à $0,3 \text{ kg H}_2\text{O}\cdot\text{kg air}\cdot\text{sec}^{-1}$). Le séchoir fonctionne en boucle ouverte et il est commandé par un micro-ordinateur. La température, la vitesse et l'humidité relative de l'air sont des paramètres réglables. Au cours du séchage, la température (T), la vitesse de l'air (V) et l'humidité de l'air (HR) sont enregistrées

L'air aspiré par le ventilateur centrifuge est chauffé par une première batterie de résistances électriques et éventuellement humidifié, si nécessaire, avec de la vapeur légèrement surchauffée envoyée à contre-courant.

L'air (Figure II-3) traverse perpendiculairement, de haut en bas, les morceaux de poire déposés sur une grille (diamètre = 25 cm). Pour maîtriser la variation des propriétés de l'air au contact du produit, toutes les expériences de séchage ont été effectuées sur une monocouche de morceaux de poires.



T : température de l'air ($^{\circ}\text{C}$) ; HR : humidité relative de l'air (%) ; V : vitesse de l'air (m.s^{-1}).

Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental de séchage par entraînement à l'air chaud (Courtois et al., 2001).

II.1.8.2. Conduite des essais de séchage

Tous les essais de séchage ont été menés à l'humidité de l'air ambiant, à une vitesse de l'air de $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ et à différentes températures (30, 40, 50, 60 et 70°C). Avant tout essai de séchage convectif, le séchoir est préchauffé. Une fois le régime stationnaire atteint, le tamis taré et chargé de morceaux de poires est introduit dans le séchoir. La masse de l'échantillon, la vitesse, la température et l'humidité relative de l'air (Figure II-3) sont enregistrées toutes les minutes.

Des prélèvements sont effectués toutes les heures. A chaque prélèvement, environ 5 g de produits sont retirés et utilisés pour évaluer la couleur, la masse volumique apparente et la densité du produit et doser les teneurs en phénols totaux et en acide ascorbique des morceaux de poires.

II.2. METHODES D'ANALYSES

II.2.1. Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau est mesurée par dessiccation dans une étuve ventilée (UFe 500, Memmert GmbH, Schwabach, Allemagne) à 70°C pendant 24 h. La teneur en eau est exprimée en base sèche (X), en g.g⁻¹ MS ;

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{(m_2 - m_0)} \quad \text{Eq.II-16}$$

où m_0 est la masse, en grammes, de la capsule, m_1 est la masse de la même capsule contenant la prise d'essai avant dessiccation, m_2 est la masse de la capsule précédente après dessiccation.

II.2.1. pH

Le pH des fruits frais a été mesuré sur de la purée obtenue après broyage des fruits dans un mortier en porcelaine au moyen d'un pH-mètre (3T, ATAGO, Bellevue, WA) préalablement étalonné. Le pH a été mesuré directement par immersion de l'électrode du pH-mètre dans la solution, selon la norme AFNOR, NF V 05-108 (1970).

II.2.1. Couleur

La quantification des changements de couleur des échantillons de fruit frais et déshydratés a été déterminée en utilisant un colorimètre Minolta CR-200 permettant l'acquisition automatisée des paramètres L^* , a^* , b^* , dans le système Hunter-Lab où L^* représente le paramètre d'échelle noir/blanc, a^* le paramètre d'échelle rouge/vert et b^* le paramètre d'échelle jaune/bleu. Pour chaque prélèvement d'échantillon, les paramètres de couleur de la surface de 10 morceaux de poire juxtaposés l'un près de l'autre ont été mesurés (à raison de trois mesures par fruit) puis ramenés à une moyenne. Le changement de couleur global est alors exprimé par la quantité ΔE , distance de couleur, qui tient compte des différences de L^* , de a^* et de b^* entre un échantillon et un autre échantillon de référence (ici, l'échantillon frais). ΔE^* est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{Eq.II-17}$$

où $\Delta L^* = L^* - L_0^*$, $\Delta a^* = a^* - a_0^*$ et $\Delta b^* = b^* - b_0^*$

Le paramètre de saturation C^* , appelé aussi chromacité a été également déterminé par l'équation suivante :

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{Eq.II-18}$$

Avec L^*_0 , a^*_0 et b^*_0 se rapportent aux valeurs de couleur mesurées pour des poires fraîches juste après découpe. L^* , a^* et b^* sont les valeurs de couleur des poires déshydratées.

II.2.2. Dosage des sucres par réfractométrie

L'indice réfractométrique des poires fraîches et déshydratées osmotiquement est mesuré en utilisant un réfractomètre manuel à température réglable selon la norme française (NF V 05-109, 1970) pour estimer le gain en saccharose (GS) du produit au cours de la DII.

Une prise d'essai (m_E) des échantillons est mise en chauffage modéré avec une quantité d'eau (5 mL) durant 30 minutes avec agitation de temps en temps au moyen d'une baguette en verre. Après refroidissement, 10 fois la masse de la solution obtenue en eau est ajoutée. L'ensemble est pesé (m_1) encore une fois et filtré. Ensuite le Brix du filtrat (B) est lu et les résultats sont exprimés en g / 100 g de matière fraîche selon la formule suivante (NF V 05-109, 1970) :

$$^{\circ}\text{Brix} = \frac{B \cdot m_1}{m_E} \quad \text{Eq.II-19}$$

Avec m_1 est la masse de la solution avant lecture (g), m_E est la masse de l'échantillon (g) et B est le degré Brix de la solution après ajout d'eau.

II.2.3. Dosage des sucres par CLHP

La chromatographie liquide à haute perfection, CLHP, a été utilisée pour quantifier les teneurs en glucose, en fructose et en saccharose des pommes, poires et abricots frais et enrichis en saccharose, avant de procéder à la détermination des isothermes de désorption et de la T_g .

II.2.3.1. Préparation de la gamme d'étalonnage

A partir d'une solution mère aqueuse constituée de saccharose, de glucose et de fructose de concentration massique égale à 3 g/l, des solutions diluées sont ainsi préparées de concentration variant de 0 à 3 g/l.

II.2.3.2. Extraction et filtration

Après broyage des morceaux de fruits en utilisant un mortier en porcelaine, 10 g de fruit sont mis sous reflux avec 100 mL de méthanol à 80 % durant 30 min. Après refroidissement, la solution obtenue est mise dans une cuve à ultrasons (modèle 5200, Branson Ultrasonic Corp., Rungis, France) pour la dé-gazéifier. Elle est ensuite filtrée à 0,45 μm (Mini-UniPrep, Whatman) dans une fiole à jauge de 500 mL. Puis le volume est complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra pure (Chardonnet et *al.*, 2003).

II.2.3.3. Séparation et identification

La chromatographie en phase liquide à haute performance a été employée pour la séparation, l'identification et la quantification du saccharose, du glucose et du fructose. Elle comprend les éléments suivants : un passeur automatique / injecteur CLHP (Autosampler 465, Biotek Kontron Instruments, Colmar, France), une pompe isocratique (Gilson 321, Gilson, Roissy en France, France), couplé à un réfractomètre différentiel (Waters 410, Waters, Guyancourt, France) et à un détecteur ultraviolet à barrette de diodes de balayage de 190 à 290 nm (Waters 996, Waters). Ce système est équipé d'un logiciel Empower 2 (Build 2154) (Waters). L'extrait filtré a été injecté sur une colonne d'hydrate de carbone de type Biorad Aminex HPX 97C (300 millimètres x 7,8 millimètres) thermostatée à 25 °C à l'aide d'un four Igloo-cil (Cluzeau Info Labo, Courbevoie, France). L'eau ultra pure dégazée a été employée comme phase mobile, avec un volume d'injection de 2 μL , et un débit de 0,6 mL/min.

La répétabilité de la séparation chromatographique a été déterminée en faisant deux injections des solutions étalons et des extraits de fruit. Les concentrations en sucres sont exprimées en g/100 g de poids sec.

II.2.4. Mesures du volume spécifique, du rétrécissement et de la porosité

Un pycnomètre liquide vide rempli du n-heptane est pesé avec une balance de précision (balance BP 610, Sartorius).

Les échantillons pesés avec précision sont transférés dans le pycnomètre liquide. Le pycnomètre est alors rempli du n-heptane, le niveau de solvant étant sur le dessus du petit trou du pycnomètre. L'extérieur du pycnomètre est séché et la masse du pycnomètre avec du solvant et l'échantillon est déterminé. Le volume apparent de l'échantillon (cm^3) est calculé comme suit :

$$v = \frac{M + M_{p+s} - M_{t+s}}{\rho_s} \quad \text{Eq.II-20}$$

M : masse de l'échantillon en g

M_{t+s} : masse du pycnomètre, de l'échantillon et du solvant en g

M_{p+s} : masse du pycnomètre et du solvant en g

ρ_s : densité du solvant en g cm^{-3}

Le volume spécifique (VS) est donné par l'équation suivante :

$$VS = \frac{v}{M} \quad \text{Eq.II-21}$$

Le rétrécissement volumique est déterminé comme suit :

$$RV = \frac{v_d}{v_0} \times 100 \quad \text{Eq.II-22}$$

avec v_0 : Volume de l'échantillon frais (cm^3)

v_d : Volume de l'échantillon déshydraté (cm^3)

La vraie densité (ρ_t) des fruits frais et déshydratés est déterminée au moyen d'un pycnomètre à gaz. La porosité (ε) est définie comme étant la fraction de volume d'air dans l'échantillon. Elle est déterminée par la formule suivante:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_t} \quad \text{Eq.II-23}$$

ρ_a : Masse volumique apparente de l'échantillon en g cm^{-3}

ρ_t : La vraie masse volumique de l'échantillon en g cm^{-3}

II.2.5. Dosage des phénols totaux et de l'acide ascorbique

Le dosage des phénols totaux (PT) est effectué selon la méthode de Folin-Ciocalteu modifiée selon Georgé et *al.* (2005). Le principe de la méthode de Folin-Ciocalteu consiste à réduire le réactif de Folin Ciocalteu, acide de couleur jaune constitué par un mélange d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration produite, dont l'absorption maximum est à 760 nm, est proportionnelle à la quantité de phénols présents dans l'extrait végétal (Ghazi et Sahraoui, 2005).

Le dosage de Folin-Ciocalteu est simple à mettre en œuvre et très sensible, il n'est cependant pas spécifique des polyphénols. En effet, il réagit avec les acides aminés (tyrosine et tryptophane) des protéines, les sucres réducteurs comme le glucose et le fructose, l'acide ascorbique, l'acide tartrique et les sulfites. Pour cela, certains auteurs réalisent un dosage différentiel avant et après passage de l'extrait sur une cartouche sur laquelle vont s'adsorber spécifiquement les phénols.

Georgé et *al.* (2005) ont proposé l'ajout d'une étape de séparation des phénols des substances solubles par un lavage à l'eau distillée au moyen d'une cartouche OASIS HLB. La démarche générale de cette méthode est illustrée par la Figure II-4.

II.2.5.1. Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère aqueuse d'acide gallique de concentration massique égale 0,5 g/L, des solutions diluées de concentration allant de 0 à 0,5 g/L sont préparées. Une gamme étalon de l'acide ascorbique est aussi préparée (50 à 1000 mg/L).

Préparation de l'extrait brut

Environ 0,4 g de matière sèche et 10 ml d'une solution acétone/eau (70 :30) sont placés sous agitation pendant 30 min. Le mélange est filtré par des filtres Watman n°2.

II.2.5.1. Séparation des phénols totaux des substances solubles dans l'eau par extraction en phase solide

L'extrait brut (EB) est dilué au 1/7^{ème} avec de l'eau ultrapure. 2 ml de l'extrait brut dilué sont déposés sur une cartouche OASIS préalablement conditionnée avec de l'eau ultrapure.

La cartouche est lavée deux fois avec de l'eau distillée (2 mL × 2 mL) pour séparer les substances solubles dans l'eau des phénols. Le volume récupéré de l'extrait de lavage (ERL) est précisément mesuré. 3 mL de cet EL seront chauffés à 85°C pendant 2 h. 50 µL de l'EB, 500 µL de l'extrait de lavage (ERL) et 500 µL de l'extrait de lavage chauffé sont utilisés pour le dosage des phénols par la méthode Folin-Ciocalteu.

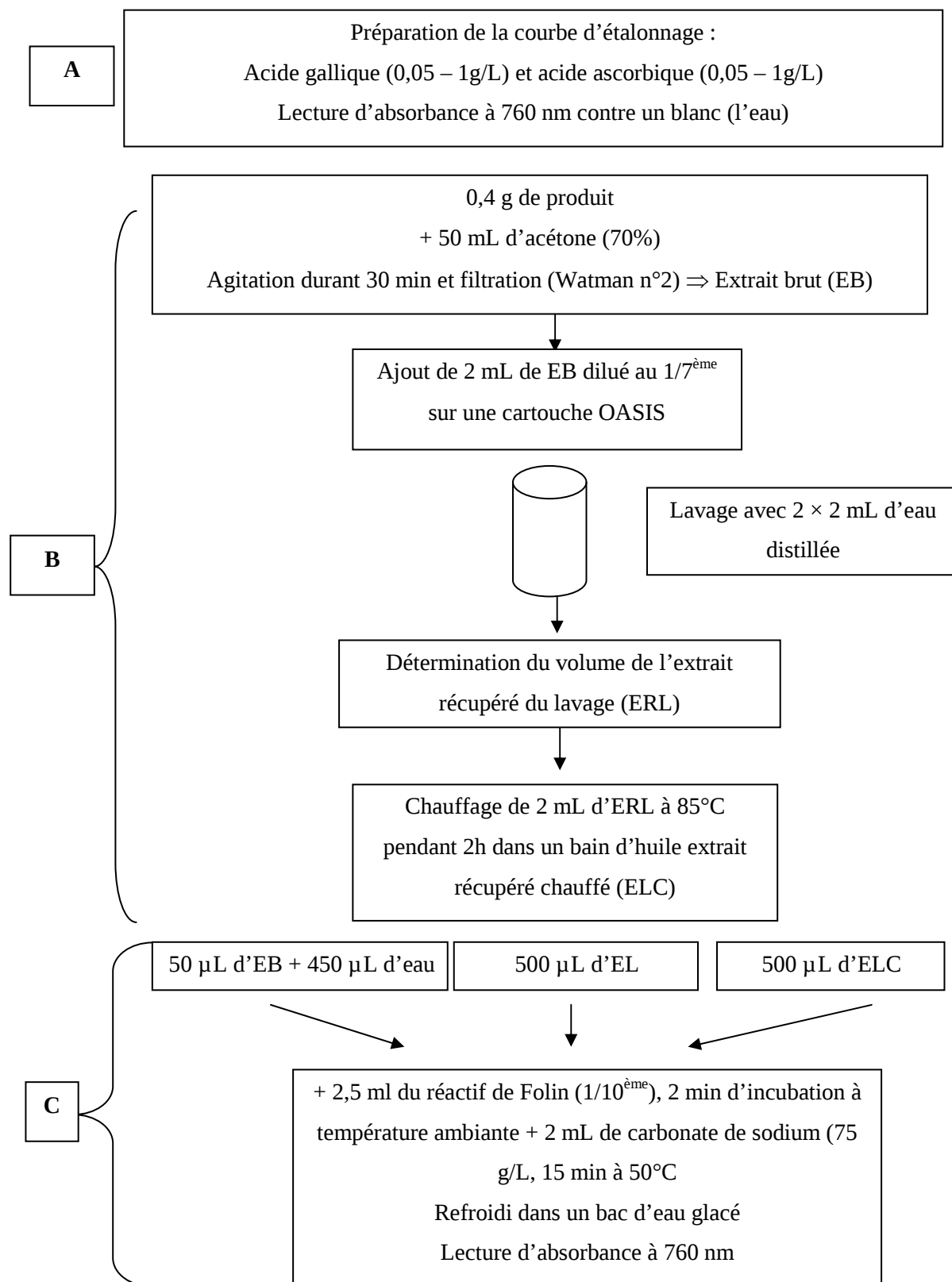


Figure II-4. Procédure de dosage des phénols totaux (PT) et de l'acide ascorbique (AA) (A : courbes d'étalonnage ; B : méthode d'obtention des différents extraits ; C : réaction du Folin-Ciocalteu) D'après Georgé et al. (2005).

II.2.5.2. Analyse par la méthode de Folin-Ciocalteu

2,5 mL de Folin –Ciocalteu (dilué au 1/10^{ème}) sont ajoutés à 500 µL d'extrait et l'ensemble est incubé pendant 2 min à température ambiante, puis 2 ml de carbonate de sodium 75 g/L sont additionnés suivi immédiatement d'une incubation à 50°C pendant 15 min exactement. Les cubes sont rapidement refroidis dans de l'eau glacée avant la lecture de l'absorbance spécifique à 760 nm. Les témoins sont des solutions de l'acétone et d'eau.

II.2.5.3. Détermination des teneurs PT et de l'AA

Les teneurs en phénols totaux (PT) et en acide ascorbique (AA) sont déterminées comme suit :

Phénols totaux (mg d'acide gallique / g du produit) = teneur en phénols (EB) – teneur en phénols (ERL)

La différence entre les teneurs en acide gallique de l'extrait brut (EB) et ceux de l'extrait de lavage (ERL) permet d'avoir les teneurs en phénols exprimés en acide gallique dans l'échantillon analysé.

AA (mg d'acide ascorbique / g du produit) = teneur en AA (ERL) – teneur en AA (ELC)

De même, la différence entre les teneurs en AA de l'extrait de lavage (ERL) et ceux de l'extrait de lavage chauffé (ELC) quantifie les teneurs en AA contenus dans l'échantillon analysé.

II.2.5.4. Perte en eau et gain de soluté des produits

Les principaux descripteurs relatifs aux transferts de matière qui se produisent durant la DII sont la perte en eau (PE) et le gain en soluté (GS) du produit. Ils sont exprimés en gramme par gramme de matière sèche initiale (g.g⁻¹ MS ini).

La perte en eau (PE^t) de l'échantillon est obtenue par l'Equation II-25 :

$$PE^t = X^0 - X^t \cdot \frac{MS^t}{MS^0} \quad \text{Eq.II-25}$$

25

Avec X^t teneur en eau moyenne à l'instant t (g.g⁻¹ MS) X⁰ : teneur en eau moyenne initiale (g.g⁻¹ MS) ; MS^t matière sèche à l'instant t ; MS⁰ matière sèche initiale

Le gain en soluté (GS^t) est calculé par l'Equation II-26 :

$$GS^t = \frac{MS^t - MS^0}{MS^0} \quad \text{Eq.II-26}$$

II.3. OPTIMISATION MULTICRITERES

L'approche consistant à avoir un produit stable et de bonne qualité nutritionnelle et organoleptique à l'issu d'un traitement de DII ou d'un séchage convectif conduit à des résultats non satisfaisants tant au niveau microbiologique ($a_w \approx 0,8$ en fin de DII) que nutritionnel (perte en PT et AA en fin de séchage). Ce constat nous a mené à envisager la combinaison de ces deux procédés de séchage pour avoir un produit final de meilleure qualité.

L'optimisation de ces deux procédés de déshydratation implique la prise en considération d'un nombre considérable de paramètres (concentration et température de la solution osmotique, durée de la DII et température de séchage convectif). La méthodologie MSR appliquée au plan d'expériences a été adoptée afin d'étudier l'impact des différents paramètres des deux procédés sur les principaux descripteurs de qualité des morceaux de poire.

II.3.1. Méthodologie des surfaces de réponse

II.3.1.1. Choix des paramètres physiques

Une étude bibliographique sur les conditions opératoires et les gammes utilisées pour le séchage et la DII des fruits et légumes a été entamée afin de fixer les paramètres opératoires et leurs niveaux à investiguer (minimum, maximum).

Trois paramètres opératoires pour le processus de DII et un seul paramètre pour le séchage convectif ont été retenus :

- Concentration de la solution osmotique : 25-65%.
- Température de DII : 20-60°C
- Durée de la DII : 0,5-6,5h
- Température du séchage convectif : 30-70°C.

Les paramètres concentrations de la solution osmotique, température de la DII, durée de la DII et température du séchage sont les principaux paramètres affectant la durée du procédé et la qualité du produit. Une température maximale de DII a été fixée à 60°C pour éviter la dégradation et la cuisson des fruits. La durée maximale de la DII a été fixée à 6h, puisque au-delà de cette durée les transferts de matières sont ralentis pour la majorité des produits végétaux. En raison d'un grand domaine de variation possible de chaque paramètre, il a été nécessaire de procéder à une méthode statistique capable de cerner, au moindre coût d'expérimentation, le domaine d'exploitation de ces quatre paramètres.

Les réponses (Y_i), descripteurs relatifs à la qualité de poire, retenues pour l'optimisation du procédé DII/ séchage sont : l'écart de couleur (ΔE), l'activité de l'eau (a_w), la durée totale de traitement et les pertes en phénols totaux (PT) et en acide ascorbique (AA).

II.3.1.2. Construction du plan d'expériences composite centré

Les plans d'expériences utilisent des matrices pour fixer les niveaux des différents facteurs au cours des expérimentations. Ces valeurs sont choisies de telle sorte que la variance des résultats obtenus (le calcul des effets), soit minimale. Pour cela, plusieurs facteurs sont changés à chaque expérience en vue de diminuer le nombre d'essais, d'étudier un grand nombre de facteurs, de détecter les interactions entre les facteurs et les zones optimales du domaine d'étude et d'obtenir une meilleure précision et un modèle expérimental du phénomène (vrai uniquement à l'intérieur du domaine étudié).

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

Pour réaliser cette étude, nous avons opté pour l'utilisation d'un plan d'expériences composite centré (PCC). Ces plans sont développés, en particulier, dans la Méthodologie des Surfaces de Réponse, et ils permettent l'emploi d'un modèle quadratique, pour traiter des phénomènes non linéaires. Tous les facteurs pour lesquels on souhaite tester l'influence quadratique ont 5 niveaux. Ce plan est constitué de trois parties, ce qui permet de répartir les essais de la manière suivante (Tableau II-3) :

- le point au centre du domaine expérimental, usuellement noté par 0 répété 4 fois pour estimer la variance de répétabilité. Les points au centre du domaine d'étude sont un outil nécessaire pour obtenir une information sur la présence ou non d'un effet quadratique pour un modèle postulé. Ces points sont utilisés aussi pour estimer l'erreur expérimentale et particulièrement pour chercher si le modèle proposé est adéquat, (les essais 25-28, Tableau II-3) ;
- un plan orthogonal, correspondant à un plan factoriel à 16 ($= 2^4$) expériences, et qui combine des facteurs à 2 niveaux usuellement noté +1 et -1, (les essais 1-16, Tableau II-3) ;
- Les points en étoiles ou la partie axiale. Ces points représentent 2 essais par facteur, notés +2 et -2. Le nombre d'expérience correspondant est 8 ($= 2 \times 4$) (les essais 17-24, Tableau II-4).

Le nombre total des essais à réaliser est donc égal à 28.

Tableau II-4. Plan d'expériences composite centré (PECC) proposé pour le couplage Déshydratation imprégnation par immersion (DII)/ Séchage convectif de morceaux de poires.

n° d'essai	Niveau (Valeur)			
	Concentration en saccharose (° Brix), x_1	T (°C) de DII, x_2	Temps de la DII (h), x_3	T (°C) de séchage, x_4
1	[-1] (35)	[-1] (30)	[-1] (2)	[-1] (40)
2	[-1] (35)	[-1] (30)	[-1] (2)	[+1] (60)
3	[-1] (35)	[-1] (30)	[+1] (5)	[-1] (40)
4	[-1] (35)	[-1] (30)	[+1] (5)	[+1] (60)
5	[-1] (35)	[+1] (50)	[-1] (2)	[-1] (40)
6	[-1] (35)	[+1] (50)	[-1] (2)	[+1] (60)
7	[-1] (35)	[+1] (50)	[+1] (5)	[-1] (40)
8	[-1] (35)	[-1] (30)	[+1] (5)	[+1] (60)
9	[+1] (55)	[-1] (30)	[-1] (2)	[-1] (40)
10	[+1] (55)	[-1] (30)	[-1] (2)	[+1] (60)
11	[+1] (55)	[-1] (30)	[+1] (5)	[-1] (40)
12	[+1] (55)	[-1] (30)	[+1] (5)	[+1] (60)
13	[+1] (55)	[+1] (50)	[-1] (2)	[-1] (40)
14	[+1] (55)	[+1] (50)	[-1] (2)	[+1] (60)
15	[+1] (55)	[+1] (50)	[+1] (5)	[-1] (40)
16	[+1] (55)	[+1] (50)	[+1] (5)	[+1] (60)
17	[-2] (25)	[0] (40)	[0] (3,5)	[0] (50)
18	[+2] (65)	[0] (40)	[0] (3,5)	[0] (50)
19	[0] (45)	[-2] (20)	[0] (3,5)	[0] (50)
20	[0] (45)	[+2] (60)	[0] (3,5)	[0] (50)
21	[0] (45)	[0] (40)	[-2] (0,5)	[0] (50)
22	[0] (45)	[0] (40)	[+2] (6,5)	[0] (50)
23	[0] (45)	[0] (40)	[0] (3,5)	[-2] (30)
24	[0] (45)	[0] (40)	[0] (3,5)	[+2] (70)
25	[0] (45)	[0] (40)	[0] (3,5)	[0] (50)
26	[0] (45)	[0] (40)	[0] (3,5)	[0] (50)
27	[0] (45)	[0] (40)	[0] (3,5)	[0] (50)
28	[0] (45)	[0] (40)	[0] (3,5)	[0] (50)

D'après Dean et *al.* (2000), le plan d'expériences composite centré remplit aussi bien la propriété d'isovariance par rotation qui est une condition nécessaire à l'obtention d'une précision uniforme et la propriété d'orthogonalité. Ainsi on est sûr que la variance des réponses prédites est la même en tout point du domaine d'étude, que les coefficients du modèle associé sont totalement décorrélés entre eux et que les coefficients estimés ont la meilleur précision possible.

Les cinq réponses retenues pour étudier l'impact des conditions opératoires du procédé sur les poires sont récapitulés dans le Tableau II-5. Les pertes en PT et en AA, la durée totale du procédé et la différence du couleur sont à minimiser alors que la valeur d' a_w du produit fini est maintenu inférieure à 0,6.

Tableau II-5. Définition des réponses et des objectifs visés pour chacune.

Réponses	Aw (y ₁)	Perte en PT (y ₂)	Perte en AA (y ₃)	Durée totale de traitement (y ₄)	ΔE (y ₅)
Objectif	< 0.6	Minimiser	Minimiser	Minimiser	Minimiser

II.3.1.3. Modèle

Les résultats des essais réalisés permettent, en utilisant la méthode des moindres carrés ordinaires, d'estimer les coefficients β_{ij} d'un polynôme du second degré, qui permet la modélisation du processus. Grâce au modèle ainsi construit, il est possible d'explorer numériquement l'ensemble du domaine de variation des facteurs (x_1 , x_2 , x_3 et x_4) afin de prévoir les 5 réponses Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 et Y_5 en tous points du domaine. Le modèle global définit pour les quatre facteurs choisis peut être écrit comme :

$$Y_n = \beta_{n0} + \sum_{i=1}^4 \beta_{ni}x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{nii}x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{nij}x_i x_j \quad \text{Eq.II-28}$$

où β_{n0} , β_{ni} , β_{nii} et β_{nij} sont les coefficients and x_i sont les variables indépendantes.

Les termes significatifs pour chaque réponse ont été déterminés après linéarisation de l'équation précédente et par analyse de la variance (ANOVA).

Avant d'utiliser le modèle obtenu pour la recherche d'un optimum de la combinaison de deux procédés de séchage, il est important de vérifier ses qualités descriptives et prédictives. Parmi les outils statistiques disponibles, le coefficient de détermination ajusté : R^2_{aj} a été utilisé. Celui-ci tend vers 100% lorsque le modèle est parfaitement descriptif.

II.3.2. Optimisation en multicritères

L'optimisation du couplage de DII / séchage convectif a été effectuée en monocritère pour chaque réponse séparément en utilisant soit une résolution mathématique ou numérique. La méthode mathématique est utilisée en premier. Il s'agit d'annuler les dérivées partielles du modèle polynomial par rapport aux quatre variables et de résoudre le système d'équations qui en découle.

Dans le cas où, les valeurs optimales de facteurs x_i se trouvent en dehors du domaine expérimental, la méthode numérique de quasi-Newton avec contraintes (option L-BFGS-B) a été utilisée. Cette fonction est basée sur une résolution numérique sous contraintes (imposant que les valeurs des facteurs soient dans le domaine expérimental).

L'optimisation en multicritères consiste à choisir parmi les combinaisons des conditions optimales obtenues pour chaque réponse, une solution de compromis.

L'optimisation multicritères en utilisant la fonction de désirabilité consistant à optimiser une fonction de gain défini en pondérant les réponses n'est pas intéressante dans notre cas. En effet, on ne peut pas définir dans notre cas un intervalle optimal bien défini pour les valeurs cibles étant donné que l'on cherche à minimiser les cinq réponses.

III. RESULTATS

III.1. ARTICLE 1.

DJENDOUBI MRAD N., BONAZZI C., BOUDHRIOUA N., KECHAOU N., COURTOIS F. (2012). Moisture sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition of pears and apples. *Drying Technology*, 30, 1397-1406.

Moisture sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition of pears and apples

Abstract

Moisture sorption isotherms of apples and pears were determined at 30°C, 45°C and 60°C and water activity (a_w) range from 0.04 to 0.83 using the standard, static-gravimetric method. The sorption isotherms of both fruits decreased with increasing temperature, exhibited type III behavior according to BET classification. The moisture desorption data fitted well with Peleg model ($0.997 \leq r \leq 0.999$, $0.009 \leq SE \leq 0.071$ and $4.840 \leq p \leq 13.779$).

Glass transition temperature (T_g) of both fruits decreased linearly with the increase of water activity (a_w). The variation of glass transition temperature versus water activity ($T_g \sim a_w$) and glass transition temperature versus solid fraction of pears and apples ($T_g \sim W_s$) were adequately predicted by Khalloufi et al. model ($0.998 \leq r \leq 0.999$ and $0.007 \leq SE \leq 4.088$) and Gordon and Taylor model ($0.879 \leq r \leq 0.979$ and $9.798 \leq SE \leq 18.507$) respectively. The thermal transition and desorption isotherms data were used to establish the state diagrams of pear and apple and evaluate the suitable fruits storing conditions.

Keywords: desorption, glass transition, apple, pear, water activity, Gordon-Taylor equation.

1. Introduction

The physical, chemical and microbiological stability of food highly depends on the water content and its interaction with food ingredients. The concept of water activity (a_w) has been used as a reliable assessment of the microbial growth. The “water sorption isotherm” shapes the water activity and corresponding water content, at a constant temperature. The data determined from sorption isotherms help to evaluate the storage stability and they are also used in process design and control. The maximum moisture content that fruit can be allowed to gain or lose during storage or drying can easily be predicted. [1].

The gravimetric method is one of several methods that are used in order to determine the moisture sorption isotherms of biological materials. It has been considered preferable to obtain complete sorption isotherms and has been recommended as the standard method [2-4].

Despite the fact that several mathematical equations have been suggested in the literature to correlate the sorption isotherms values of food and agricultural products, no single equation

accurately describes the sorption isotherms of all biological materials over a wide range of relative humidity and temperature. Hence, the need to select the most appropriate moisture sorption isotherm equation for a specific product, and range of relative humidity and temperature is highly recommended.

On the other hand, the isosteric heat of sorption, i.e. the total heat of sorption in the material minus the heat of vaporization of water, is one of the essential parameters that should be known for storage and drying processes. The heat of desorption is defined as the energy requirement to break the intermolecular forces between the molecules of water vapour and the surface of adsorbent [5]. Hence, knowledge of the magnitude of the heat of sorption, at a specific moisture content, provides a measure of the physical, chemical and microbiological stability of food material under given storage conditions and supplies valuable data for energy consumption calculations and subsequent design of drying equipment [6].

To describe the secondary processes of change-in-state in foodstuffs, water activity is supposed to be sufficient, which leads to the concept of glass transition temperature (T_g). Glass transition is a second order time temperature transition, which depends on physical transitional state of a material. During glass transition temperature change, material transforms from a relatively stable glassy state to a metastable rubbery state or vice versa. Researchers continue to discuss the use of glass transition to predict the microbiological, physical and chemical changes that occur during processing and storage [7]. Maximum utility of T_g , made in the state diagram, represents the change pattern in the state of a material which is, in itself, a function of increasing levels of solids [7]. The product may be shelf stable when stored below glass transition temperature because deterioration caused by microbial growth and chemical reaction is greatly reduced.

The aims of the current study were: (1) to determinate experimentally the desorption isotherms of apples and pears at 30°C, 45 and 60°C, (2) to mathematically fit the experimental desorption data, (3) to calculate the net isosteric heats of desorption of the apples and the pears and (4) to establish a state diagram for apple and pear by determining glass line (T_g versus total solids content). In addition, a water desorption isotherm is determined to evaluate and compare a stability criterion with the concept of glass transition.

2. Material and methods

1. 1. Material

Fresh apple (Golden Delicious) and pear (*Pyrus communis* cv. Conference) purchased from a local market (Massy, France) at their commercial maturity. Fruits were cut into parallelipedic pieces ($8 \times 8 \times 10 \text{ mm}^3$).

2. 2. Experimental procedure

The desorption isotherms were determined with the standard static-gravimetric method. Seven saturated salt solutions selected to give different relative humidity in the range from 0.04 to 0.83 were used. A small amount of thymol was also placed in the containers of higher water activities to prevent microbial growth in fruits. The salts used were: NaOH, LiCl, MgCl_2 , NaBr, KI, NaCl and KCl [8].

Three replications of the same experiment were carried out. The glass sorption jars were placed in a temperature controlled cabinet, with an accuracy of $\pm 1^\circ\text{C}$ at the selected temperatures 30°C , 45°C and 60°C . This temperature range was selected because it was often investigated in the storage (30°C) and drying processes ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) of fruits.

Equilibrium was reached when the sample weight difference between two successive measurements was smaller than the balance accuracy 0.001 g. The time required for equilibrium varied from 3 to 8 weeks, depending on relative humidity and temperature of the samples. When equilibrium was reached, the equilibrium moisture contents (X (d.b.)) of samples were determined from values of initial moisture content and from final weights of the samples. The equilibrium moisture content of the samples was determined by oven drying at 70°C for 24 h.

2. 3. Glass transition temperature

Glass transition temperatures (T_g) of samples conditioned at different moisture contents was determined by using the Differential Scanning Calorimetry (DSC) (DSC-Q100, TA, USA). The instrument was calibrated by using indium standard. A 12 - 18 mg sample was placed into a DSC pan, and hermetically sealed. An empty pan was used as reference (air). The sample was scanned from -80 to 100°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to determine its thermal behaviour [9, 10]. T_g was recorded as the middle temperature in curves of the heat flow versus temperature. T_g is obtained from the inflexion of curve part between the first and third tangent.

2. 4. Data analysis and determination of thermodynamic functions

2. 4. 1. Sorption isotherm equations

Seven models were applied to fit the desorption data of fresh apple and pear and are represented in Table 1.

Table 1. Equations for describing the desorption isotherms.

Name of the equation	Equation	N°	References
GAB	$X = \frac{C X_m K a w}{(1 - K a w)(1 - K a w + C K a w)}$	(1)	[11]
BET	$X = \frac{B X_m a w}{(1 - a w)(1 + (B - 1) a w)}$	(2)	[12]
Halsey	$X = \left(-\frac{A}{\ln(a w)} \right)^{1/B}$	(3)	[13]
Ferro Fertan	$\ln\left(\frac{E}{a w}\right) = F X_{eq}^{-G}$	(4)	[14]
Modified Halsey	$X = A \left(-\frac{B}{\ln(a w)} \right)^{1/C}$	(5)	[15]
Oswin	$X = A \left(\frac{a w}{1 - a w} \right)^B$	(6)	[16]
Peleg	$X = A a w^B + C a w^D$	(7)	[17]

X , X_m and $a w$ in Table 1 are equilibrium moisture content, monolayer moisture content and water activity, respectively. The other symbols are the model constants. Eqs. (1) – (7) in Table 1 were chosen because they are most widely used to fit experimental sorption data of various food materials. A nonlinear estimation was used to obtain the constants of the equilibrium moisture models within the range from 0.04 to 0.83 water activity. The goodness-of-fit of different models was evaluated by coefficient of correlation (r), standard error coefficient (SE) and percentage average relative deviation (p). These parameters were calculated as follows:

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{exp.data}} (X_i - X_{cali})^2}{\sum_{i=1}^{n_{exp.data}} (\bar{X} - X_i)^2}} \quad (8)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{exp.data}} (X_i - X_{cali})^2}{n_{exp.data} - n_{param}}} \quad (9)$$

$$p = \frac{100}{n_{expdata}} \sum_{i=1}^{n_{expdata}} \left| \frac{X_{cali} - X_i}{X_i} \right| \quad (10)$$

where X_{cali} is moisture content calculated by the model, X_i is experimental moisture content, n_{param} is number of model's parameters and $n_{exp.data}$ is number of experimental data. $\bar{X}$ was calculated by using this relation [18]:

$$\bar{X} = \frac{1}{n_{exp.data}} \sum_{i=1}^{n_{exp.data}} X_i \quad (11)$$

The fit of a model is good enough for practical purposes when p % is less than 10% [19].

2. 4. 2. Isosteric heat of sorption

Isosteric heat of sorption is the amount of energy required to change unit mass of a product from liquid to vapour at a particular temperature and water activity. The net isosteric heat is the amount of energy by which the isosteric heat of sorption in a product exceeds the latent heat of pure water. Water sorption data from the best-fitting equation for three temperatures were used to calculate the isosteric heat of sorption by the method of linearization of the Clausius–Clapeyron equation [20].

The net isosteric heat of sorption is a measure of the interaction between an absorbate and absorbent for a specific equilibrium moisture content:

$$q_{st,n} = -R \left[\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \right]_x \quad (12)$$

where $q_{st,n}$ is the net isosteric heat of sorption ($J \text{ mol}^{-1}$), a_w the water activity, R the gas constant ($8.314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$) and T the absolute temperature (K).

$q_{st,n}$ was obtained from the plot of the natural logarithms of water activity from the best-fitting equation vs. $1/T$ for a specific moisture content. This procedure was repeated for many equilibrium moisture contents to determine the effect of the level of equilibrium moisture on

the net isosteric heat of sorption. Subsequent computation of a_w values corresponding to a given moisture content was carried out using Curve Expert 3.1® software. Although it is assumed that $q_{st,n}$ is invariant with temperature, the application of this method requires the measurement of sorption isotherms at more than two temperatures. The whole isosteric heat of sorption (Q_{st}) was calculated from the equation:

$$Q_{st} = q_{st,n} + Lv \quad (13)$$

where Lv is the latent heat of vaporization of pure water (43.128 kJ mol⁻¹) at 45°C, the average temperature used in this study.

2. 4. 3. Thermal transitions modelling

The plasticizing effect of water on glass transition was described by the Gordon–Taylor model [21], represented by Eq. (14), where Tg_w was taken as -135 °C.

$$Tg = \frac{W_s Tg_s + kW_w Tg_w}{W_s + kW_w} \quad (14)$$

where Tg_s , Tg_w , T_g are glass transition temperatures of solids, water and their mixture, respectively, W_w : is the mass fraction of water, W_s : is the mass fraction of solid and k is the Gordon–Taylor model parameter.

The equation between glass transition temperature and water activity was described by the two empirical model developed by Roos [22] and Khalloufi et al. [23], respectively.

$$Tg = Aa_w + B \quad (15)$$

where A and B are Roos model parameters.

$$Tg = \frac{Caw^2 + Daw + E}{caw^2 + daw + 1} \quad (16)$$

where Tg is glass transition temperature in K and C , D , E , c , and d are Khalloufi et al. model parameters.

These models were evaluated, by the Marquardt–Levenberg non-linear optimization method using Curve Expert 3.1® software and the goodness of fit was evaluated by the coefficient of correlation (r) and the standard error (SE).

3. Results and discussion

3.1. Desorption isotherms

The equilibrium moisture content of apple and pear reached at different water activities and different temperatures are presented in Fig. 1.

The obtained desorption isotherm exhibits sigmoid shape which is typical for most fruit products and corresponds to type III, according to the classification of Brunauer et al. [12]. The observed behaviour was typical of high-sugar-content products which relatively adsorb small amounts of water at low-water activities but present a sharp increase in the amount of sorbed water at higher water activities because of the effect of solute solvent interactions associated to sugar dissolution [24, 25]. Similar results have been obtained with other fruits such as apple (var. *Granny Smith*) [26], grapefruit [27, 28], banana [29] and strawberry [30].

Fig.1 also shows the effect of temperature on the sorption isotherm of apple and pear. It is widely accepted that an increase in temperature results in a decreased equilibrium moisture content. For pear (Fig.1b), our results were in agreement with the above statement. For apples (Fig.1a), it can be seen that the equilibrium moisture content was generally higher at low temperature for a similar water activity. The value for 30°C was perceptibly higher than those for 45°C and 60°C. The equilibrium moisture content at 45°C was somewhat higher as compared to that at 60°C but the difference gradually declined as water activity decreased. With the result that at a_w of 0.15 and below, there is no differences between desorption isotherm of apples at 45°C and 60°C. Saravacos [31] and Adam et al. [32] reported that sorption isotherms and water activity are affected by the temperature of the system and the composition of the food. Accordingly, the negative effect temperature on the equilibrium moisture content at low activities can be related to the fact that, while polymers sorb more water than sugars and other soluble components at low water activities, the soluble components such as sugars sorb more water at higher water activity. At higher a_w ; the soluble components like sugars sorb more water eliminated there by the negative temperature effect because of the increased dissolving effect of water at higher temperatures.

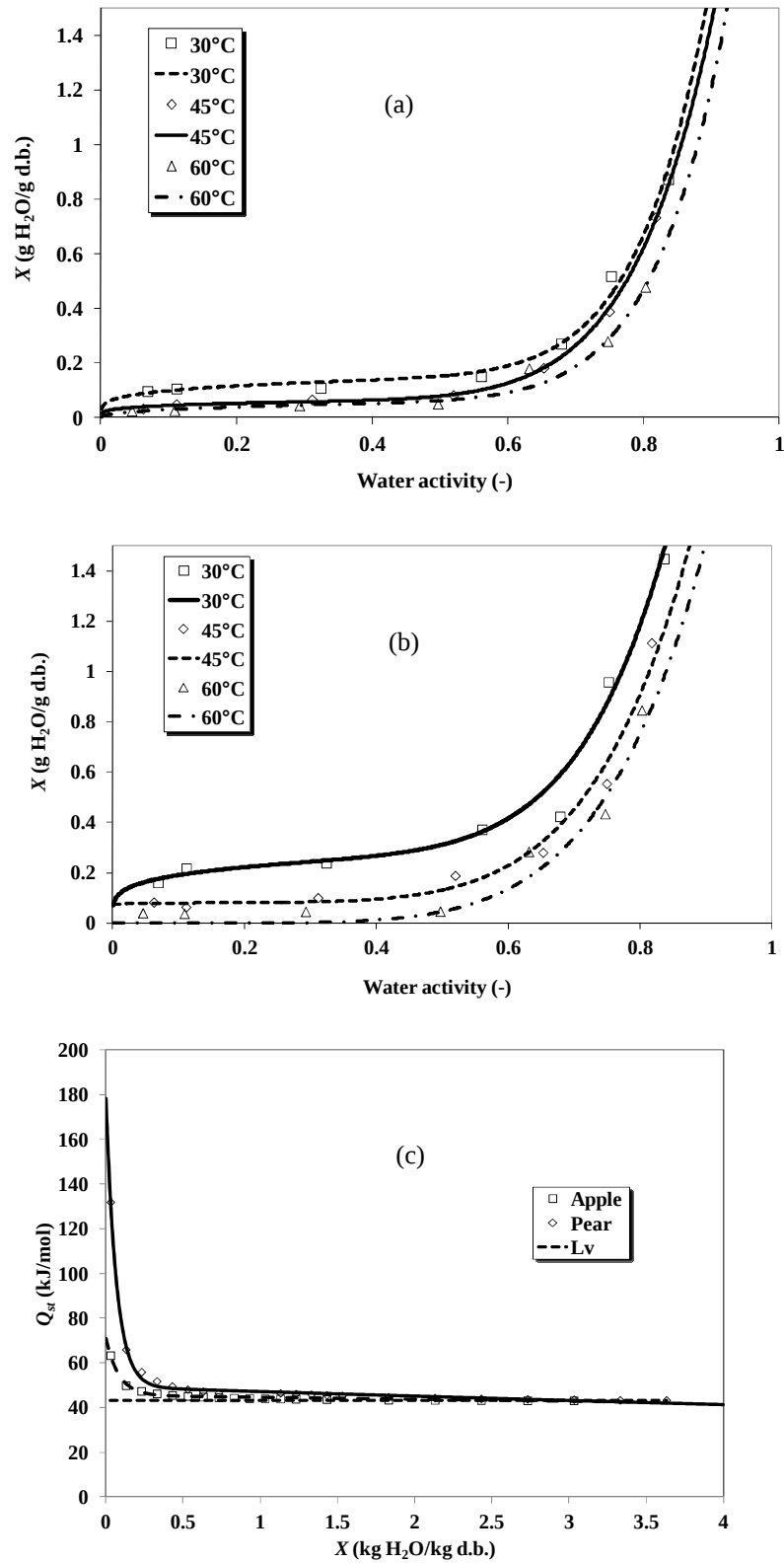


Figure 1. Desorption isotherms obtained at 30, 45 and 60°C for apple (a) and for pear (b) (dots: experimental data, lines: Peleg predicted values) and the variation of the whole isosteric heat of desorption vs. equilibrium moisture content (c).

3.2. Evaluation of fitting ability of sorption models

The best fitted coefficients of the equations and r , p (%) and standard error (SE) are listed in Table 2. The applicability of the BET equation is generally restricted to a_w values below 0.45 because of the assumptions used in the derivation of the equation. The lower is the values of p (%) and standard error (SE), the better will be the goodness of fit. Examination of the results in Table 2 indicated that the Peleg model best describes the experimental desorption data for apple and pear throughout the entire range of water activity. The Peleg model gives p values (%) ranging from 5.79 to 7.84% for apple and from 5.69 to 13.77% for pear. The comparison between the best fit (Peleg model) and the experimental values is shown in Fig. 1.

The Ferro Fertan, Oswin, Halsey, Modified Halsey, BET and GAB models were less appropriate for representing the desorption isotherms of apple and pear (p values higher than 10% (Table 2)).

The monolayer water content, as determined by the BET and GAB models at 30, 45 and 60°C, are also presented in Table 2. Irrespective of the equation used in their calculation, the monolayer water content decreased as the temperature increased, as expected (Table 2). According to Al-Mohtaseb et al. [33], this behavior has been attributed in literature to a reduction of the active sites in the food matrix due to chemical and physical change which takes place as the temperature increases, the extension of which will depend on food nature. The water content associated to the monolayer of fresh apple varied from 0.041 to 0.092 g water/g dry solids when the BET model was considered and from 0.037 to 0.081 g water/g dry solids from the GAB model.

Table 2 shows that moisture contents associated to the monolayer calculated using BET equation were lower than those calculated using GAB equation for the whole temperature range considered, which is in agreement with results observed by several authors [34, 35]. According to Bell & Labuza [36], these differences have been attributed to the fact that the BET model focuses on surface adsorption in the first layer, while the GAB model takes into account sorbed water properties in the multilayer region.

Table 2. Parameters of models fitted to experimental desorption data of apple and pear.

Model	Constants	Apple			Pear		
		30°C	45°C	60°C	30°C	45°C	60°C
GAB	X_m	0.081	0.054	0.037	0.192	0.175	0.078
	K	1.124	10.724	9.111	11.757	4.986	1.092
	C	0.908	1.135	1.150	1.053	1.137	1.085
	r	0.998	0.995	0.996	0.991	0.998	0.996
	SE	0.069	0.029	0.020	0.076	0.021	0.030
	$p(\%)$	26.176	23.290	21.717	38.750	28.275	23.774
BET	X_m	0.092	0.060	0.041	0.170	0.095	0.041
	B	8.320	12.313	13.675	83.035	22.460	74.270
	r	0.999	0.927	0.920	0.990	0.976	0.845
	SE	0.001	0.027	0.020	0.024	0.022	0.027
	$p(\%)$	1.954	27.540	21.995	2.708	16.279	28.823
Halsey	A	0.118	0.099	0.084	0.222	0.136	0.143
	B	1.236	1.165	1.004	1.591	1.392	1.173
	r	0.996	0.993	0.997	0.989	0.982	0.996
	SE	0.097	0.103	0.054	0.173	0.180	0.097
	$p(\%)$	28.136	51.210	37.057	32.232	53.676	108.127
Ferro Fortan	A	1.110	1.627	1.255	1.038	1.266	1.140
	B	0.259	0.637	0.344	0.120	0.355	0.500
	C	0.591	0.223	0.340	1.139	0.448	0.226
	r	0.998	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999
	SE	0.065	0.040	0.023	0.024	0.046	0.020
	$p(\%)$	31.221	38.110	33.950	8.494	26.776	86.363
Modified Halsey	A	0.355	0.309	0.291	0.564	0.439	0.412
	B	0.363	0.328	0.289	0.553	0.426	0.405
	C	0.788	0.504	1.004	1.591	1.392	1.173
	r	0.996	0.997	0.997	0.989	0.982	0.996
	SE	0.091	0.026	0.060	0.189	0.197	0.107
	$p(\%)$	27.093	3.912	37.185	25.191	53.699	108.144
Oswin	A	0.218	0.174	0.110	0.273	0.298	0.241
	B	0.752	0.790	0.921	0.573	0.655	0.784
	r	0.996	0.994	0.998	0.992	0.985	0.996

Table 2. (continued)

Model	Constants	Apple			Pear		
		30°C	45°C	60°C	30°C	45°C	60°C
Peleg	<i>SE</i>	0.091	0.091	0.047	0.153	0.162	0.091
	<i>p</i> (%)	34.100	40.023	37.804	25.320	37.848	83.756
	<i>A</i>	3.680	3.113	2.895	0.315	3.163	1.418
	<i>B</i>	8.878	7.770	8.871	0.218	6.026	5.970
	<i>C</i>	0.170	0.077	0.075	3.818	0.084	1.418
	<i>D</i>	0.235	0.231	0.402	6.561	0.024	5.940
	<i>r</i>	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.997
	<i>SE</i>	0.042	0.011	0.009	0.049	0.071	0.066
	<i>p</i> (%)	7.831	5.797	4.840	5.699	13.779	9.912

3.3. Isosteric heat of sorption

The isosteric heats of desorption determined by applying Eqs. (12) and (13) to sorption equilibrium moisture content data as expressed by the moisture sorption isotherm model that best described the equilibrium moisture content and water activity relationships were represented as a function of moisture in Fig. 1c.

Isosteric heats of desorption presented higher values at lower moisture content and then decreased with the increase in moisture content. The physical explanation for the step increase of Q_{st} at low moisture contents is that, in the initial stages of sorption (low moisture content), there are highly active polar sites on the surface of the food material which are covered with water molecules forming a monomolecular layer. The value of Q_{st} , which is significantly higher than L_v (absolute values), suggests physical sorption of the water on the polar groups of the biopolymer with hydrogen bonds and with Van der Waals' forces [26, 37]. The transition point (monomolecular moisture content) corresponds to a moisture content of 10% dry basis. For a moisture content of less than 10%, there is no dissolution or plasticization of the biopolymer [34].

The whole isosteric heat of moisture desorption of fresh apples and pears was successfully described by the following exponential function, Eqs. 17 and 18, respectively:

$$Q_{st} = 45.319 \exp(-0.020X) + 25.717 \exp(-11.979X), \text{ with } r = 0.996 \text{ and } SE = 0.430. \quad (17)$$

$$Q_{st} = 49.345 \exp(-0.044X) + 128.820 \exp(-14.864X), \text{ with } r = 0.998 \text{ and } SE = 1.260. \quad (18)$$

where X : is the equilibrium moisture content. Fig. 1c shows the adequacy between calculated and experimental values of Q_{st} .

3.4. Glass transition

A typical DSC thermogram obtained for apple at different water activities is shown in Fig. 2.

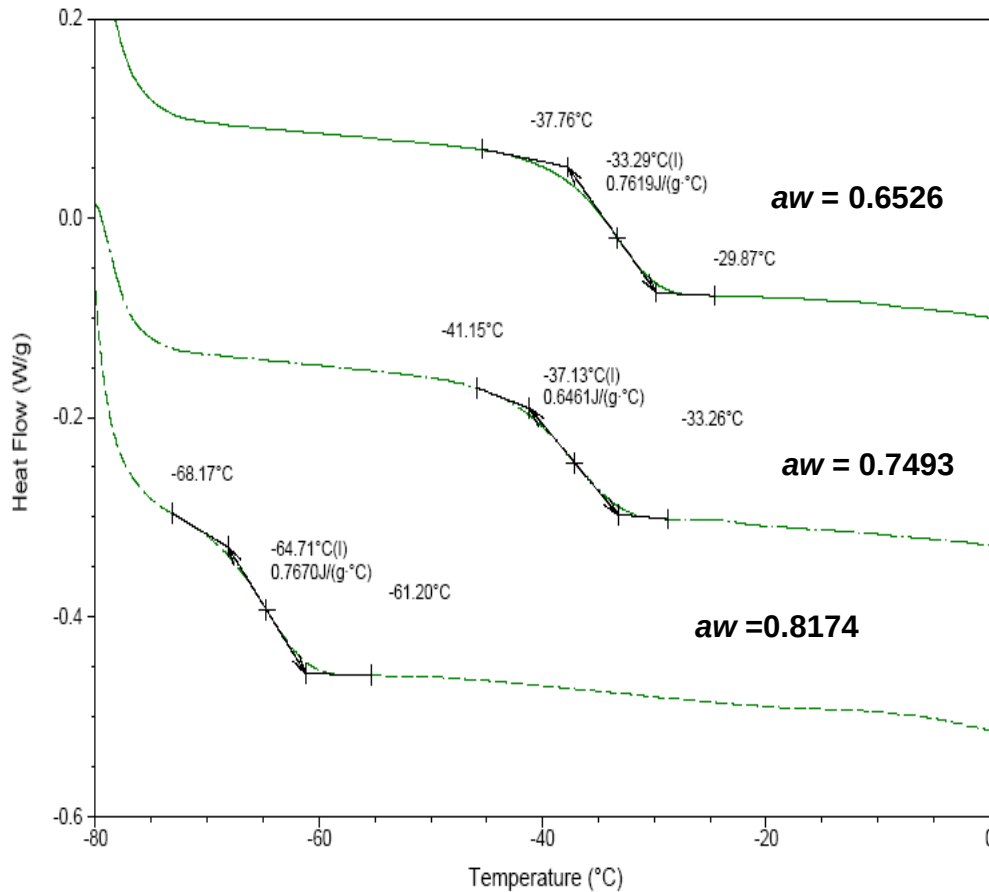


Figure 2. DSC profile for fresh apple and conditioned at different water activities.

Similar curves were obtained for all the other samples conditioned at the various water activity levels. In general, the thermograms showed the typical second-order transition that produces a step change in the heat flow due to changes in heat capacity at the temperature of phase transition. The glass transition temperature was taken as the midpoint of the glass transition.

Variation of T_g of apples and pears as function of aw are shown in Figs. 3a and Fig3b. The magnitude of T_g decreased with an increase in water activity resulting in a maximum glass transition temperature at the lowest water activity due to the plasticizing effect of water. There are no differences in T_g values for apple equilibrated at 60 and 45°C at water activities less than

0.15. This result supports those of desorption isotherm of fresh apple at 45 and 60°C, where no differences for water activities less than 0.15 are noted.

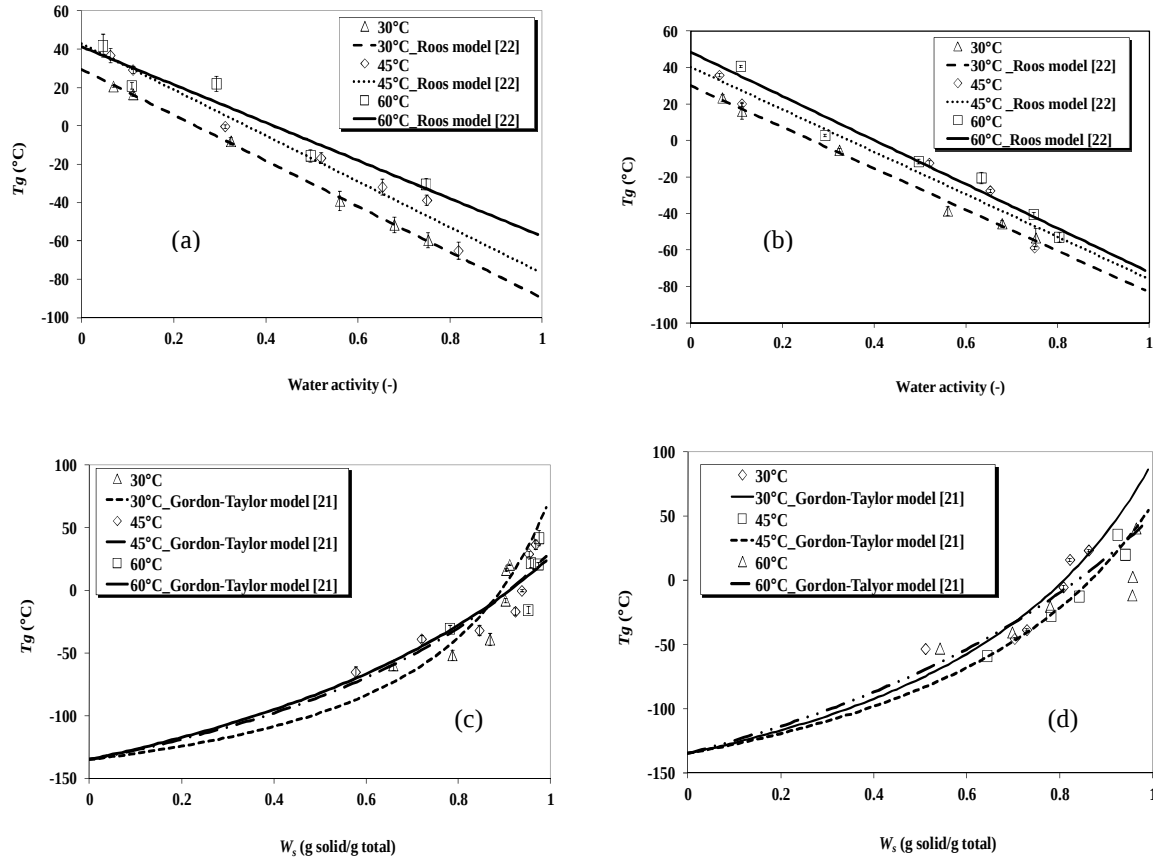


Figure 3. T_g - a_w relationship for apple (a) and pear (b) and glass transition temperature as a function of solids content for apple (c) and pear (d) (dots: experimental data, lines: predicted values).

The effect of water activity on T_g of fresh apple and pear followed a linear relationship. In Table 3, the parameters obtained from the Roos model fitting are shown. All equations were well fitted with coefficient of correlation (r) being greater than 0.960 while the standard errors ranged between 1.126 and 10.475.

The obtained values of T_g for the different fruits as a function of solid fraction in samples are shown in Figs. 3c and Fig.3d. The glass transition temperatures of fresh apple and pears equilibrated at different water activity levels are influenced by water content. The T_g decreased

from 23.5°C to -53.25°C as the solid fraction of the pears decreased from 0.861 to 0.510 g solid/g total pear. The depression in glass transition temperatures with increasing water content or decreasing solid content is due to the plasticization effect of water on the amorphous constituents of the matrix. The same trend was observed by several authors working with many fruits and vegetables such as tomato, gooseberry and kiwi [10, 27, 37, 38].

Experimental data of T_g fitted to the Gordon–Taylor model, showing satisfactory values of r (> 0.879). The estimated parameters are presented in Table 3 and the fitted curves are shown in Fig. 3. According to Table 3, T_{g_s} values varied from 33 to 84°C for apple and from 50 to 92°C for pear. With respect to the parameter k , the values obtained by Gordon–Taylor model were similar to that obtained when working with other fruits such as strawberries ($k = 4.14$, [20]), blueberry and blackberry ($k = 4.02$ and 4.12 , respectively, [23]). This parameter controls the degree of curvature of T_g dependence on water content (in a binary system) and can be related to the strength of the interaction between the system components [21].

The glass transition temperature of anhydrous apple and pear solids (T_{g_s}) is greater than those of glucose (31°C) and fructose (5°C) [39]. It can be attributed to the effect of other amorphous soluble biopolymers with higher T_{g_s} , the interactions among the compounds and the complex structure of apple and pear solids.

Another equation used to fit the relationship between T_g and a_w data has been proposed by Khalloufi et al. [23] (Eq. (16)). The corresponding parameters values obtained for apple and pear samples were shown in Table 3.

Table 3. Estimated parameters and fitting criteria of the models applied to experimental T_g data of apple and pear.

	Temperature (°C)	Roos model parameters				Gordon and Taylor model parameters				Khalloufi et al. model parameters						
		A	B	SE	r	Tg_s	k	SE	r	A	B	C	c	d	SE	r
Pear	30	29.990	-113.194	3.010	0.997	93	2.894	15.478	0.908	8.852	-100.484	27.074	1.449	-1.312	4.088	0.998
	45	40.322	-116.370	10.475	0.971	60	2.869	9.798	0.974	-74.788	-385.252	128.797	-39.986	33.216	0.009	0.999
	60	48.460	-120.730	7.310	0.981	50	1.910	10.235	0.979	41127632	$1.749 \cdot 10^8$	$-661.129 \cdot 10^5$	$118.049 \cdot 10^5$	$-118.268 \cdot 10^5$	0.007	0.999
Apple	30	29.590	-119.403	1.126	0.999	84	5.414	18.507	0.879	-110.708	-69.341	25.682	1.228	-0.255	0.697	0.999
	45	42.873	-119.803	6.665	0.986	33	2.428	16.754	0.910	$2.171 \cdot 10^{10}$	$-6.986 \cdot 10^9$	$-466.982 \cdot 10^5$	$-999.534 \cdot 10^5$	$-1.652 \cdot 10^8$	3.654	0.998
	60	41.335	-99.028	9.616	0.960	43	2.498	14.416	0.962	8485.128	-2310.638	-51.135	53.450	-982.086	0.004	0.999

Tg_s : the glass transition temperatures of solids, k: Gordon-Taylor model parameter;

3.5. Product stability based on water activity and glass transition

Microbial growth, enzymatic, non-enzymatic activities, and other deteriorative reactions in foods are predicted thanks to water activity. According to Rockland & Nishi [40], the best food stability is observed at monolayer moisture content. The glass transition concept suggests that formulations are stable at or below the corresponding glass transition temperature. The equilibrium condition that establishes a thermodynamic limit to a mechanism is related to water activity, whereas glass formation is a kinetic equilibrium process at temperature below T_g . Roos [41] reported that the plasticization of biosolids is a result of combined effects of water and temperature. The prediction of food stability based only on sorption isotherms data is not enough. This is due to certain physicochemical and structural processes such as stickiness, crispness, collapse, amorphous-to-crystalline transformations and the rates of non-enzymatic browning which are not related to a monolayer value. Besides, they are better correlated to the glass transition temperature through plasticization by water or temperature. Thus, the use of state diagrams that indicate the material's physical state, combined with the sorption isotherms, helps the prediction of food stability as far as its physical characteristics are concerned.

Modeling water plasticization and water desorption phenomena together will allow food stability to be predicted in various processing and storage conditions. The Peleg and Khalloufi et al. models may be used to obtain a modified state diagram showing depression of T_g with increasing a_w . From this diagram, the critical water activity (CWA) that depresses the T_g below the storage temperature may be obtained. If the sorption isotherm is also plotted in the diagram, the corresponding critical water content (CWC) of the product will be obtained. Fig 4 presents the combination of the glass transition temperatures and the water desorption isotherm to evaluate conditions of storage stability of apples at 45°C.

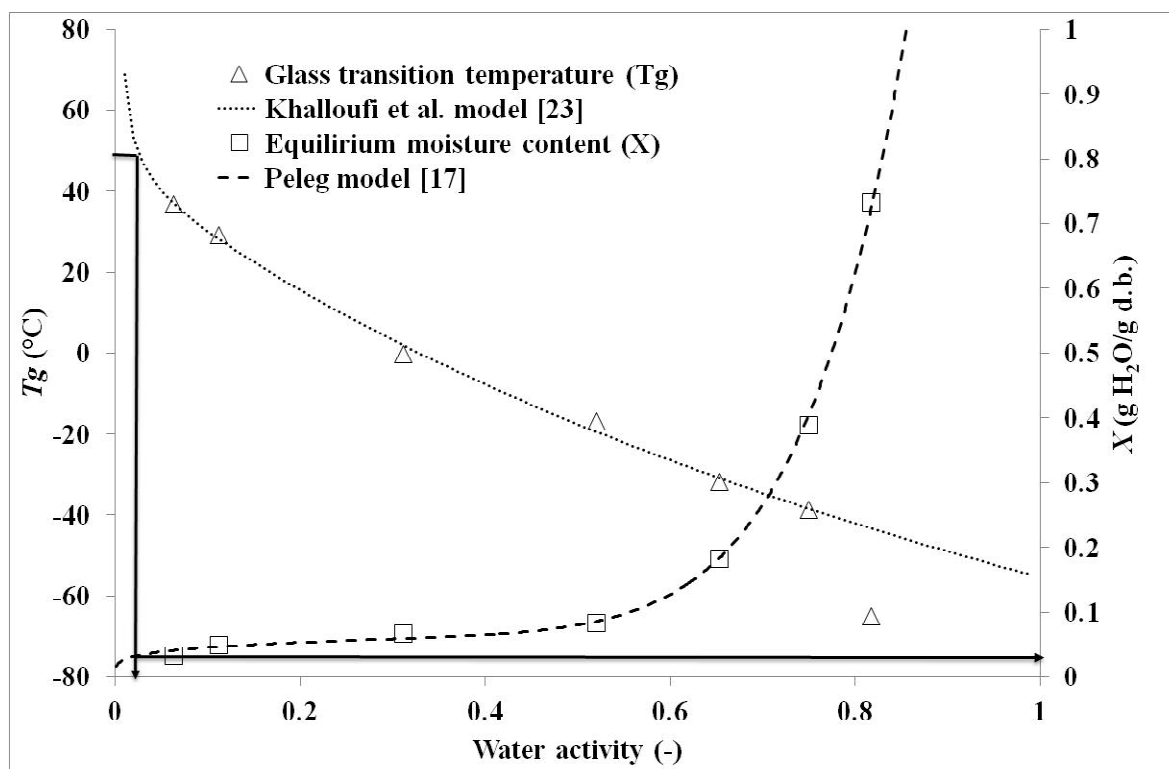


Figure 4. Variation of glass transition temperature (solid line) and equilibrium moisture content (dashed line) with water activity for apple at 45°C.

Table 4 shows the critical aw and water content for the apple and pear at the investigated temperatures (30, 45 and 60°C).

Table 4. Critical values of water activity (aw_c) and moisture content (X_c) of apple and pear.

	Temperature (°C)	aw_c	X_c (g/g dry matter)
Apple	30	0.004	0.034
	45	0.040	0.036
	60	0.045	0.025
Pear	30	0.002	0.087
	45	0.050	0.078
	60	0.080	0.020

Interpretation of the glass transition and water activity data in Table 4 concludes that apple of 0.034, 0.036 and 0.025 g H₂O/g dry matter and pear of 0.087, 0.078 and 0.020 g H₂O/g dry matter are respectively stable at 30, 45 and 60°C or below. The sorption isotherms at 30, 45 and 60°C predict that apple and pear are respectively stable at a BET monolayer water content of

0.092, 0.060 and 0.041 and 0.170, 0.095 and 0.041 g H₂O/g dry matter. Critical water activity and moisture content of apple and pear at the investigated temperatures are lower than monolayer water and monolayer water activity for stable condition of apples and pears. Similar observations were reported by Moraga et al [30, 38] and Syamaladevi et al [42].

4. Conclusion

Moisture desorption isotherms for a temperature range varying from 30 to 60°C were established for apple and pear. The moisture desorption isotherms of these fruits follows a sigmoid isotherm curve typical of the type III according to the BET classification shape. The known temperature effect on the sorption behavior was observed; the equilibrium moisture content decreases with increasing temperature, at a constant water activity.

The Peleg model gave the best fit for fresh apple and pear for the whole water activity and temperature range. Since the Peleg model covers a wide range of water activity and chilled storage temperatures, it is of interest in the area of thermal process and for predicting the shelf-life behavior during storage. Net isosteric heats of sorption were determined using Clausius–Clapeyron equation and their variations versus moisture content were adequately described by exponential functions.

The glass transition temperature of apple and pear stored at different water activities was measured and it decreased with the decrease of solid content, confirming the strong plasticizing effect of water on this property. The state diagrams of pear and apple were established and critical values of moisture content and water activities were determined. Critical water activities corresponding to the investigated temperature range (30–60 °C) varied from 0.004 to 0.045 and from 0.002 to 0.080 for apple and pear, and critical moisture contents respectively varied from 0.025 to 0.036 g/g dry matter and from 0.020 to 0.087 for apple and pear. Therefore moisture levels below 2 % are recommended to ensure physicochemical and microbial stabilities of pear and apple products in the investigated temperature range.

References

1. Kaymak-Ertekin, F.; Sultanoglu, M. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering* 2001, 47, 225–231.

2. Silva, V.M.; Kurozawa, L.E.; Park, K.J.; Hubinger, M.D. Water sorption and glass transition temperature of spray-dried mussel meat protein hydrolysate. *Drying Technology* 2012, 30(2), 175-184.
3. Vázquez, G.; Chenlo, F.; Moreira, R.; Costoyas, A. The dehydration of garlic. 1 Desorption isotherms and modelling of drying kinetic. *Drying Technology* 1999, 17(6), 1095-1108.
4. Vázquez, G.; Chenlo, F.; Moreira, R. Modeling of desorption isotherms of chestnut: influence of temperature and evaluation of isosteric heats. *Drying Technology* 2001, 19(6), 1189-1199.
5. Rizvi, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: *Engineering properties of foods*; Rao, M.A., Rizvi, S.S.H., Eds.; Marcel Dekker, New York, 1995; 223-309.
6. McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering* 2003, 60, 157-165.
7. Roos, Y.H.; Karel, M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technology* 1991, 45(12), 66-71.
8. Kiranoudis, C.T.; Maroulis, Z.B.; Tsami, E.; Marinos-Kouris, D. Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *Journal of Food Engineering* 1993, 20, 55-74.
9. Slade, L.; Levine, H. Beyondwater activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Review Food Science and Nutrition* 1991, 30, 115-360.
10. Goula, A.M.; Karapantsios, T.D.; Achilias, D.S.; Adamopoulos, K.G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering* 2008, 85 (1), 73-83.

11. Van den Berg, C. Development of B.E.T. like models of sorption of water of foods; theory and relevance. In: Properties of Water in Foods; Simatos, D., Multon, J.L., Multon, J.L., Eds.; Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, 1985; 119–135.
12. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemists to Society*, 62, 1723–1732.
13. Halsey, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemical Physics* 1948, 16, 931–937.
14. Ferro Fontan, C.; Chirife, J.; Sancho, E.; Iglesias, H.A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science* 1982, 47, 1590–1594.
15. Iglesias, H.A.; Chirifíe, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *Journal of Food Technology* 1976, 11, 109–116.
16. Oswin, C.R. The kinetics of package life. III. The isotherm. *Journal of Chemical Industry* 1946, 65, 419–423.
17. Peleg, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering* 1993, 16, 21–37.
18. Kammoun Bejar, A.; Boudhrioua Mihoubi, N.; Kechaou N. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry* 2011, 32 (4), 1728-1735.
19. Aguerre, R.J.; Suarez, C.; Viollaz, P.E. New BET type multilayer sorption isotherms: Part II. Modelling water sorption in foods. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie* 1989, 22, 192–195.
20. Tolaba, M.P.; Suárez, C.; Viollaz, P.E. Heats and entropies of sorption of cereal grains: A comparison between integral and differential quantities. *Drying Technology* 1997, 15(1) 137-150.
21. Gordon, M.; Taylor, J.S. Ideal copolymers and the second-order transitions of syntetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry* 1952, 2(9), 493–500.

22. Roos, Y.H. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science* 1987, 52 (1), 146–149
23. Khalloufi, S.; El-Maslouhi, Y.; Ratti, C. Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *Journal of Food Science* 2000, 65 (5), 842–848.
24. Hubinger, M.; Menegalli, F.C.; Aguerre, R.J.; Suarez C. Water vapor adsorption isotherms of guava, mango and pineapple. *Journal of Food Science* 1992, 57, 1405–1407.
25. Vidales, S.L.; Malec, L.F.; Gerschenson, L.N.; Alzamora, S.M. Water sorption characteristics of sugar impregnated strawberries. *Drying Technology* 1995, 13, 1993–2010.
26. Veltchev, Z.N.; Menkov, N.D. Desorption isotherms of apples at several temperatures. *Drying Technology* 2000, 18 (4/5), 1127–1137.
27. Fabra, M.J. ; Talens, P. ; Moraga, G. ; Martínez-Navarrete N. Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering* 2009, 93, 52–58.
28. Gabas, A.L.; Telis-Romero, J.; Menegalli, F.C. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technology* 1999, 17(4/5), 961–974.
29. Kechaou, N.; Maalej, M. Desorption isotherms of imported banana. Application of the GAB theory. *Drying Technology* 1999, 17 (6) 1201–1213.
30. Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering* 2004, 62, 315–321.
31. Saravacos, G.D. Mass transfer properties of foods. In *Engineering properties of foods*; Rao, M.A., Rizvi, S.S.H., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995.
32. Adam, E.; Muehlbauer, W.; Esper, A.; Wolf, W.; Spiess, W. Effect of temperature on water sorption equilibrium of onion (*Allium cepa* L.). *Drying Technology* 2000, 18 (9), 2117–2129.

33. Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.; Magee, T. Water sorption isotherm of starch powders Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 2004, 61(3), 297–307.
34. Rahman, M.S. Water activity and sorption properties of foods. In: *Food properties hand book*, Boca Raton, F.L., Eds.: CRC Press: San Diego, 1995; 1–86.
35. Timmermann, E.O.; Chirife, J.; Iglesias H.A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters?, *Journal of Food Engineering* 2001, 48, 19–31.
36. Bell, L.; Labuza, T. *Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurements and use*; American Association of Cereal Chemists; USA, 2000.
37. Moraga, G.; Martinez-Navarrete, N.; Chiralt, A. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. *Journal of Food Engineering* 2006, 72, 147–15.
38. Wang, H.; Zhang, S.; Chen G. Glass transition and state diagram for fresh and freeze-dried Chinese gooseberry. *Journal of Food Engineering* 2008, 84, 307–312.
39. Roos, Y.; Karel, M.c. Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Biotechnology Progress* 1991, 7, 49-53.
40. Rockland, L B.; Nishi, S.K. Influence of water activity on food product quality and stability. *Food Technology* 1980, 34, 42–51.
41. Ross, Y.H. *Phase Transitions in Foods*; Academic Press; San Diego, 1995.
42. Syamaladevi, R.M.; Sablani, S. S.; Tang, J.; Powers, J.; Swanson, B.G. State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). *Journal of Food Engineering* 2009, 91, 460–467.

III.2. ARTICLE 2.

DJENDOUBI MRAD N., BONAZZI C., COURTOIS F., KECHAOU N., BOUDHRIOUA N. (2012). Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear. Food and Bioproducts Processing, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2012.09.006>.

Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear

Abstract

The aim of this work was to evaluate osmo-dehydrated pear and apple stability on the basis of combined data of moisture desorption isotherms and glass transition temperatures (T_g) investigated in the temperature range of 30-60°C. Parallelipedic pieces of pears and apples were osmo-dehydrated at 30°C in sucrose syrups at 70% during 65 min. To study their hygroscopic properties behavior, the osmo-dehydrated fruits were stored in static desiccators at 30, 45 and 60°C, and relative humidities ranging from 6–80%. The GAB model satisfactory described the relationship between the water activity (a_w) and water content (X) of osmo-dehydrated fruits ($r^2 \geq 0.994$). Differential scanning calorimetry was used to measure T_g of osmo-dehydrated fruits conditioned at various water activities. A strong plasticizing effect of water on T_g was found with a large reduction of T_g when the water content increased. The dependence of T_g on water activity data was satisfactory correlated by the Roos model ($0.993 \leq r^2 \leq 0.999$). Whereas the $T_g \sim X_w$ was adequately described by Gordon and Taylor model ($0.898 \leq r \leq 0.990$). The changes of $T_g \sim a_w$ and $T_g \sim X_w$ were established and the critical values of water contents were determined for the investigated range of temperature.

Key words: desorption isotherm, apple, pear, osmotic dehydration, critical water activity, glass transition temperature.

1. Introduction

The understanding of moisture sorption data is essential for many aspects in relation with food technology such as selecting the packaging materials, designing the drying and concentration processes as well as opting for adequate storage conditions. A large part of raw fruits and vegetables were dried before consuming and the moisture desorption isotherm is used more frequently (Lomauro et al., 1985).

The form of sorption isotherms is chiefly shaped by the structure and composition of the food material. In this way, the experimental determination is required because the methods of prediction are not able to simulate complex systems such as foods; temperature and pressure are also important factors.

For these reasons many authors (Prothon and Ahrné, 2004; Djendoubi Mrad et al., 2012; Kammoun Bejar et al., 2012) report data about the sorption isotherms of different products and some compilations can be found in the bibliography (Wolf et al., 1985). A sigmoid shape

is noticed on the sorption isotherms of most food and the isotherm can be classified into three zones. The first is, at low water activities when a physicochemical sorption of moisture is produced, then a multi-layer adsorption predominated by capillary condensation follows at higher water activities, and finally capillary condensation is predominant.

To preserve some of the characteristics of fresh food materials (colour, texture, etc) and to show important advantages from an economic point of view, combined methods involving osmotic dehydration and convective air drying or freeze drying are interesting. However, the composition of the final product is changed and the characteristics of the sorptions isotherms and their dependence on temperature are modified. Several authors have coupled the concepts related to water activity with those of glass transition temperature (T_g) in order to evaluate food stability, thus providing an integrated approach to the role of water in food (Sablan et al., 2004; Shrestha et al., 2007; Symaladevi et al., 2009). The temperature at which an amorphous system changes from the glassy to the rubbery state defines the glass transition temperature (T_g). Theoretically, the occurrence of diffusion-controlled reactions is not allowed by the high viscosity of the matrix, in the glassy state. However, some diffusion-controlled reactions, such as non-enzymatic browning, may occur, even at the glassy state as it was demonstrated by some authors (Schebor et al., 1999; Miao and Roos, 2004). As the temperature increases above T_g , various changes are noticed such as increase of free volume and specific heat, as well as decrease of viscosity. These factors control various time-dependent structural transformations, such as stickiness, collapse and crystallization during food processing and storage. The maximum utility of T_g , established using a state diagram, represents the change pattern in the state of a material, which is in itself a function of increasing solids levels. The product may be shelf stable when stored below the glass transition temperature because deterioration caused by microbial growth and chemical reactions is greatly reduced (Roos and Karel, 1991).

The objective of this work was to provide experimental data of water desorption and glass transition temperatures of osmotic dehydrated apples and pears, in order to obtain useful information about pretreated fruits stability in relation with their water content/ sugar composition and the applied temperature. Desorption isotherms were fitted according to BET and GAB models, while T_g was fitted according to the Gordon–Taylor model (Gordon–Taylor, 1952) and Roos model (Roos, 1987). Critical storage conditions were determined according the water desorption and the glass transition temperatures profiles.

2. Material and methods

2. 1. Sample preparation and osmotic dehydration process

Golden Delicious apples, *Pyrus communis* cv. Conference pears and commercial sucrose were purchased at a local market. Sucrose solutions were prepared by dissolving the amount of necessary sugar in distilled water and stirring until complete dissolution.

The concentration of sugar in the solution is 70 g /100 g solution. The volume ratio between the fruits and the sugar solution was kept at one volume of fruit for 20 volumes of solution so that the concentration of sugar in the solution would not vary significantly during the soaking time. To make sure that it did not change during the course of the experiment, the concentration of sugar in the solution was checked after soaking the fruits using a refractometer (3T, ATAGO, Bellevue, WA).

Apples and pears were peeled and cut into small pieces of 10 mm long, 8 mm wide and 8 mm thick. This geometry was set in order to select only the core flesh of the apple and pear. Then the pieces were soaked at 30°C in the sugar solution for 65 min with agitation (100 rpm). During the osmodehydration time, the fruits were rotated inside the solution so that every area of the fruit came into contact with the liquid. The fruits were washed with distilled water and the excess water was removed with paper tissue.

2. 2. Processing

Equilibrium experiments

Desorption isotherms of osmotic dehydrated parallelipedic pieces of apples and pears for a period of 65 min were carried out by using the static gravimetric method which was validated with MCC (Avicel PH101 50 micron powder) following the recommendations of Spiess and Wolf (1987). All measurements were done in triplicate using a sample of 1g. Various water activities (a_w) ranged between 0.06 and 0.96 were selected using several saturated salt solutions and three temperatures (30, 45 and 60°C). The choice of temperature range takes into account the temperature levels used during storage and fruit processing. The salts selected to obtain a wide and well-covered range of a_w were NaOH, LiCl, MgCl₂, NaBr, KI, NaCl, KCl and K₂SO₄. Values for the water activity of salt solutions at each temperature were obtained from literature (Multon et al., 1991, Bell and Labuza, 2000). When equilibrium was reached (after eight weeks, approximately), the equilibrium water contents (X (d.b.)) of samples were calculated from initial water contents and weight variation of the dried samples.

Analysis

Water content

Water content was determined in accordance with AOAC methods (AOAC, 1984). The water content was measured by using oven drying at 70°C for 24 h. All measurements were repeated three times.

Sugar composition

Fruit samples were analyzed for content of individual sugars (glucose, fructose, and sucrose). The fruits were stoned and homogenized with a manual blender. 10 g of mashed fruit were dissolved with 100 ml of methanol (80 %) for 30 min. The extracted sample was filtered and distilled water was added to make the final volume up to 500 ml. Then, it was again filtered through a 0.45 µm cellulose ester filter and transferred into a vial and eventually used for analyses. Analysis of sugars was performed using a Thermo Separation Products HPLC with refractive index (RI) detector. Separation of sugars was carried out using an Aminex HP 87c carbohydrate column (300 × 7.8 mm) with column temperature maintained at 85°C. Sugars in fruit extracts were identified by their retention time characteristics compared with those of standards (sucrose, glucose and fructose). Sugar contents were expressed as g per g initial dry weight.

Glass transition temperature

Glass transition temperatures (T_g) of samples conditioned at different water contents were determined by using the Differential Scanning Calorimetry (DSC) (DSC-Q100, TA, USA). The instrument was calibrated by using indium standard. A 12 - 18 mg sample was placed into a DSC pan, and hermetically sealed. An empty pan was used as reference. The sample was scanned from -80 to 100°C at a rate of 10 °C/min to determine its thermal behaviour (Slade & Levine, 1995; Goula et al., 2008). T_g , defined as the inflexion of curve part between the first and third tangents, was recorded as the middle temperature in curves of the heat flow versus temperature.

2. 3. Water sorption and thermal transitions fitting equations

Sorption isotherms

Several equations are available in literature to fit moisture sorption isotherm data (Berg and Bruin, 1981). The following two models (BET and GAB) were used:

BET (Brunauer et al., 1938):

$$X = \frac{X_m c a_w}{(1 - a_w)(1 + (c - 1) a_w)} \quad (1)$$

where X_m is the BET monolayer water content (dry basis, g water/g sample), c is a constant related to the net heat of sorption,

The BET-isotherm holds well between water activities of 0.05 and 0.45, an adequate range for the calculation of parameters X_m and c (Labuza, 1968).

GAB (Van der Berg, 1985):

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)} \quad (2)$$

C , K and X_m were GAB model parameters.

The GAB equation is a semi-theoretical multilayer sorption model with physical meaning for each constant (Timmerman et al., 2001). The model is applicable to wide range of aw (0.1–0.9) but it has been reported that error increases sharply as aw increases above 0.9. At higher water activities, the GAB plot presents a downward deviation due to appearance of third sorption stage (Timmerman & Chirife, 1991), an effect that determines the upper limit of application of the GAB equation. The main difficulty in using GAB model for practical purpose is to extend its use up to aw of 1 (Rahman et al., 1998).

GAB model (Eq.(2)), an extension of the BET model (Eq.(1)), takes into account the modified properties of sorbate in multilayer region and bulk liquid water properties through introduction of a third constant K .

The BET and GAB models all provide estimation of the mono-layer water content.

The adequacy of each model was evaluated by correlation coefficient (r), standard error coefficient (SE) and percentage average relative deviation (p).

Water plasticization behavior

Gordon and Taylor (1952) suggested an empirical equation to predict the glass transition temperature (T_g) of mixtures comprising amorphous synthetic polymers. The model is commonly used to predict the glass transition temperature of multi-component mixtures, such as foodstuffs and biological products:

$$T_g = \frac{X_s T_{g_s} + k X_w T_{g_w}}{X_s + k X_w} \quad (3)$$

$$X_s = 1 - X_w \quad (4)$$

where T_{g_s} , T_{g_w} , T_g are glass transition temperatures of solids, water and their mixture, respectively, X_w : is the mass fraction of water, X_s : is the mass fraction of solid and k is the

Gordon–Taylor model parameter, which from the thermodynamic standpoint is equivalent to the ratio of the change of component mixture specific heat at their T_g (Couchman and Karasz, 1978).

The first link between water activity and glass transition temperature was established by Roos (1987) model in relation to the molecular weight of materials of fruits and vegetables:

$$T_g = Aa_w + B \quad (5)$$

where A and B are the model parameters.

3. Results and discussion

3.1. Desorption isotherms

The water content, glucose, fructose and sucrose composition of osmo-dehydrated apple and pear are shown in Table 1.

Table.1. Moisture and sugar composition of osmo-dehydrated pear and apple at 30°C in sucrose syrups at 70% (w/w) with agitation (100 rpm) during 65 min.

	Water (g/g DM)	Glucose (g/g IDM)	Fructose (g/g IDM)	Sucrose (g/g IDM)
Apple	2.40±0.30	0.12±0.06%	0.51±0.10%	0.61±0.09%
Pear	2.70±0.50	0.09±0.05%	0.49±0.08%	0.70±0.20%

DM: Dry matter

IDM: Initial dry matter

It can be noticed that these fruits present similar sugar composition with sucrose being the main sugar followed by fructose and glucose. Both osmo-dehydrated apple and pear are very rich in sucrose i.e. $0.611 \pm 0.08\%$ and $0.695 \pm 0.2\%$ g/g IDM, respectively. Water constitutes the major component in treated fruits. However, for the same osmo-dehydration condition, the final osmo-dehydrated pear is more hygroscopic than osmo-dehydrated apple (2.690 ± 0.050 against 2.397 ± 0.30 kg water/kg DM, respectively).

A sigmoid shapes of the desorption isotherm curves of osmo-dehydrated apples and pears obtained at different temperatures can be observed from Fig. 1. The obtained desorption isotherm exhibits sigmoid shape which is typical for most fruit products and corresponds to type III, according to BET classification (Iglesias and Chirife, 1982).

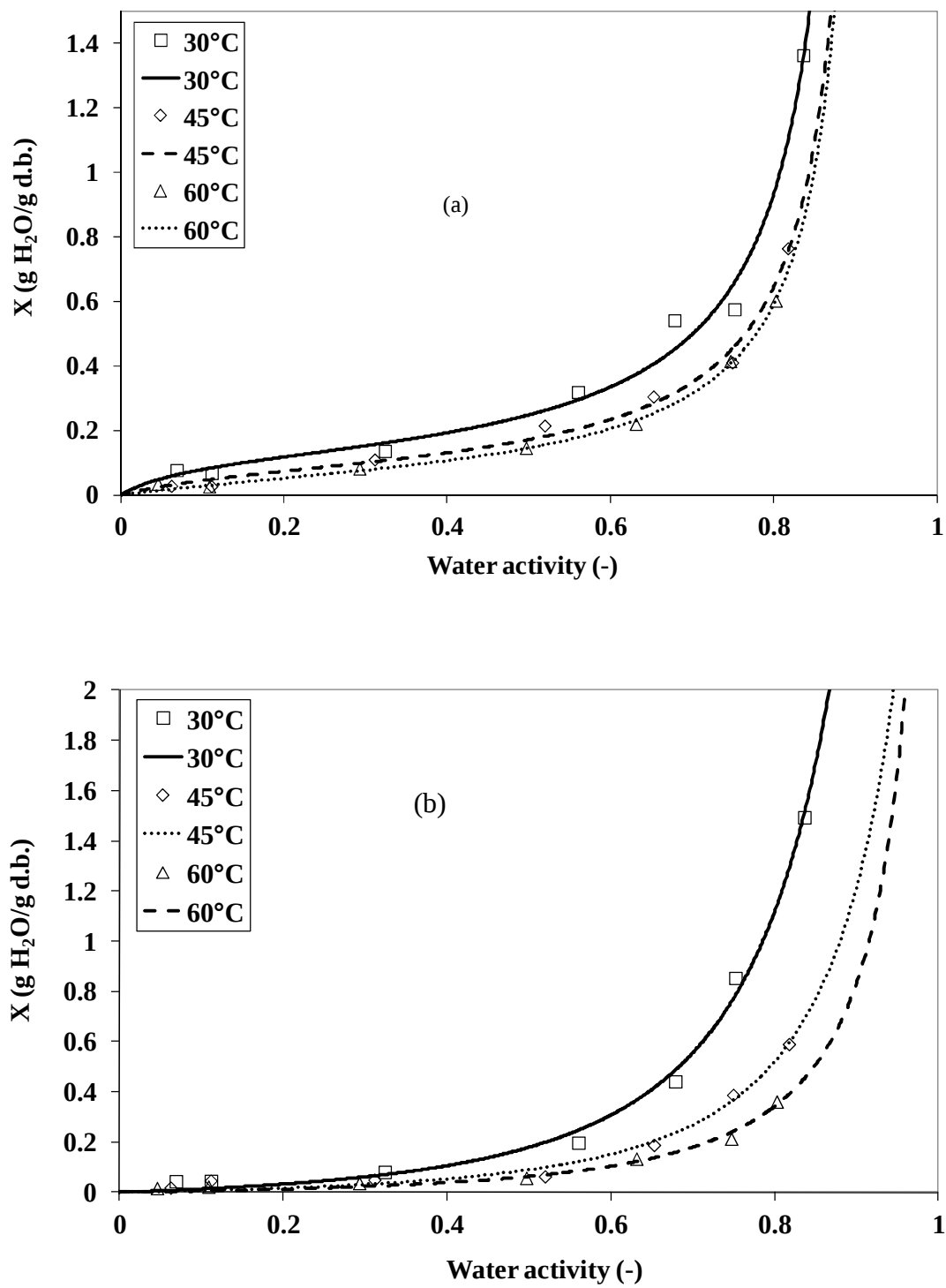


Figure 1. Desorption isotherms of osmotic dehydrated (70 %, 30°C) apples (a) and osmotic dehydrated pears (b) obtained at 30, 45 and 60°C (dots: experimental data, lines: GAB predicted values).

At a constant temperature, the equilibrium water content of osmo-dehydrated apples increases considerably with rising a_w . This can also be noticed with osmo-dehydrated pears.

The shape of apple and pear isotherms is in agreement with the reported shape for high sugar food stuffs, thus showing a gradually increasing sorption pattern at low water activities ($a_w < 0.60$) while it increases considerably at higher water activities ($a_w > 0.60$).

A similar behavior has been reported by other authors for different foods (Sanni et al., 1997; McLaughlin and Magee, 1998). Indeed at low and intermediate water activities, the so-called multilayer sorption region, water content increases linearly with a_w , whereas at high water activity levels, the so-called capillary condensation region, water content rapidly increases with a_w . At low water activities, the explanation of the nature of the isotherms may be the reaction of physical sorption on strongly active sites of biopolymer because water can be sorbed only to surface –OH sites of crystalline sugar. Moreover, at low a_w , a local dissolution of sugar alcohols and the appearance of new active sites are likely to happen (Falade and Aworh, 2004). In the intermediate a_w range, sorption takes place at less active sites, and from this point on, there is gradual dissolution of sugars resulting in a complete exudation of sugars in solution at high water activities (Goula et al., 2008).

Fig.1 clearly shows that the water content of the samples decreased with increasing temperature from 30 °C to 60 °C. This trend may be explained by considering excitation states of molecules according to McLaughlin and Magee (1998). At increased temperatures, the attractive forces between molecules decrease due to an increase in kinetic energy of water molecules. This leads to the increase of their mobility. Therefore, water molecules with slow motion at low temperatures are bound more easily to suitable binding sites on surface.

3. 2. Fitting of sorption models to experimental desorption data

Experimental sorption data were fitted to GAB (Guggenheim-Anderson-216 de Boer) (Van den Berg and Bruin, 1981) and BET (Brunauer, Emmett & Teller) (Brunauer et al., 1938) models. The values of the parameters for the sorption models of osmo-dehydrated apple and pear are shown in Table 2 together with the standard error of estimate (SE), the mean relative percentage deviation modules (p) and the coefficient of determination (r). The goodness of the fit was provided for the higher values of r and the lowest values of SE and p . Table 2 shows that the GAB model is the best fit to the experimental data over almost the whole range of water activity and temperature for both treated apples and pears. Prothon and Ahrné (2004) have also reported that GAB model describes well the relationship between a_w and water

content reduction in the particular case of osmotic dehydration of apple “Mutsu” at temperatures varying from 25 to 65°C.

Table 2. Parameters of models fitted to experimental desorption data of osmo-dehydrated apple and pear.

Model	Constants	Osmo-dehydrated apple			Osmo-dehydrated pear		
		30°C	45°C	60°C	30°C	45°C	60°C
GAB	X_m (g/g d.b)	0.121	0.088	0.083	0.079	0.037	0.035
(Van der Berg, 1985)	K	1.089	1.082	1.081	1.208	1.214	1.123
	C	11.297	6.743	3.489	4.107	23.258	6.470
	r	0.994	0.995	0.999	0.998	0.999	0.999
	SE	0.057	0.028	0.008	0.020	0.020	0.011
	p (%)	25.875	23.290	8.345	16.105	5.310	4.010
BET	X_m (g/g d.b)	0.291	0.153	0.148	0.111	0.090	0.085
(Brunauer et al., 1938)	B	0.547	1.317	0.898	79.002	3.591	0.826
	r	0.985	0.989	0.996	0.957	0.997	0.999
	SE	0.083	0.040	0.020	0.357	0.064	0.018
	p (%)	31.540	28.700	21.995	32.708	15.790	4.235

Nomenclature: X_m : monolayer value (g/g dry basis); C , K , B : constants (–); r : correlation coefficient; SE : standard error coefficient; p : percentage average relative deviation (%).

Fig. 1a and Fig. 1b show the experimental and calculated equilibrium water contents at different temperatures that were predicted by the GAB model. It is obvious from these figures that the predicted data closely band around the straight line, which indicated the sufficiency of the model, proposed in describing the desorption behavior of osmo-dehydrated apples and pears.

3. 3. Determination of monolayer water content

The monolayer water content (X_m) is the minimum water content covering hydrophilic sites on the material surface. X_m is of significant importance to physical and chemical stability of dehydrated products with regard to lipid oxidation, enzyme activity, non-enzymatic browning,

flavor component preservation and structural characteristics. According to Arslan and Torgrul (2005), strong hydrophilic bonds on polar sites in the food hold water on the monolayer regions.

The calculated values of monolayer water content of both fruits by BET and GAB models at 30, 45 and 60°C are presented in Table 2. Timmermann et al. (2001) reported that the GAB monolayer value is always higher than the BET value. In Table 2, the monolayer water content (X_m) of osmo-dehydrated apples and pears determined using GAB and BET models decreased with increasing temperature. The temperature dependence of the monolayer value has been linked (Iglesias et al., 1975) to a reduction in sorption active sites as a result of physico-chemical changes induced by temperature (Iglesias and Chirife, 1976; Sopade et al., 1996). X_m should decrease with increasing temperature as the absorbed molecules gain kinetic energy (Diosady et al., 1996). Iglesias and Chirife (1976) also reported this behavior for almost 100 different foods and food systems.

3.4. Glass transition temperature

The typical thermogram of osmo-dehydrated pear equilibrated at 45°C with equilibrium water content of 0.388 g H₂O/g d.b. is presented in Fig. 2.

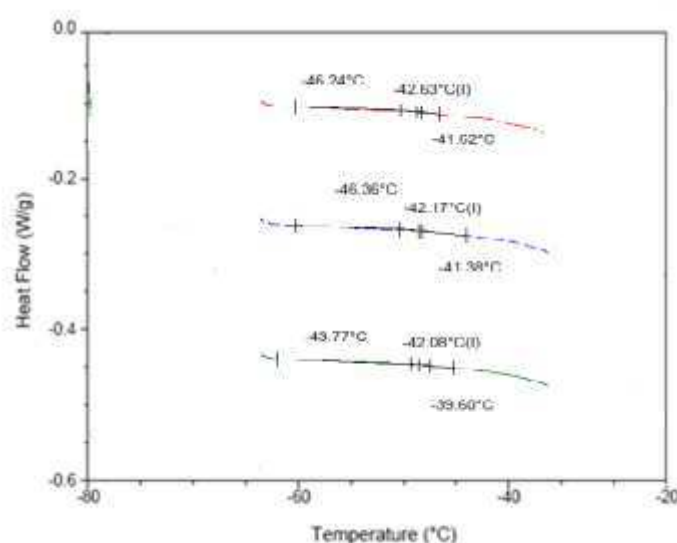


Figure 2. DSC profile for osmo-dehydrated pear equilibrated at 30°C and conditioned at 0.5603 aw.

As seen on Fig. 2, there was only one transition. Within water activities range of 0.0687–0.8025, thermograms exhibited no ice melting endotherm, meaning that only unfreezable water occurred in the samples. Similar results were also found for osmo-dehydrated fruits (Rahman, 2006). As known, the glass transition temperatures of food materials depend mainly on the quantity of water, constituents and molecular weight of solutes present in the food

materials. In addition, the glass transition temperatures are not sharp but occur over a range of temperature (Rahman, 2006).

Fig 3a and Fig 3b show the variation of T_g of osmo-dehydrated apples and pears as function of a_w . The magnitude of T_g decreased with an increase in water activity resulting in a maximum glass transition temperature at the lowest water activity due to the plasticizing effect of water.

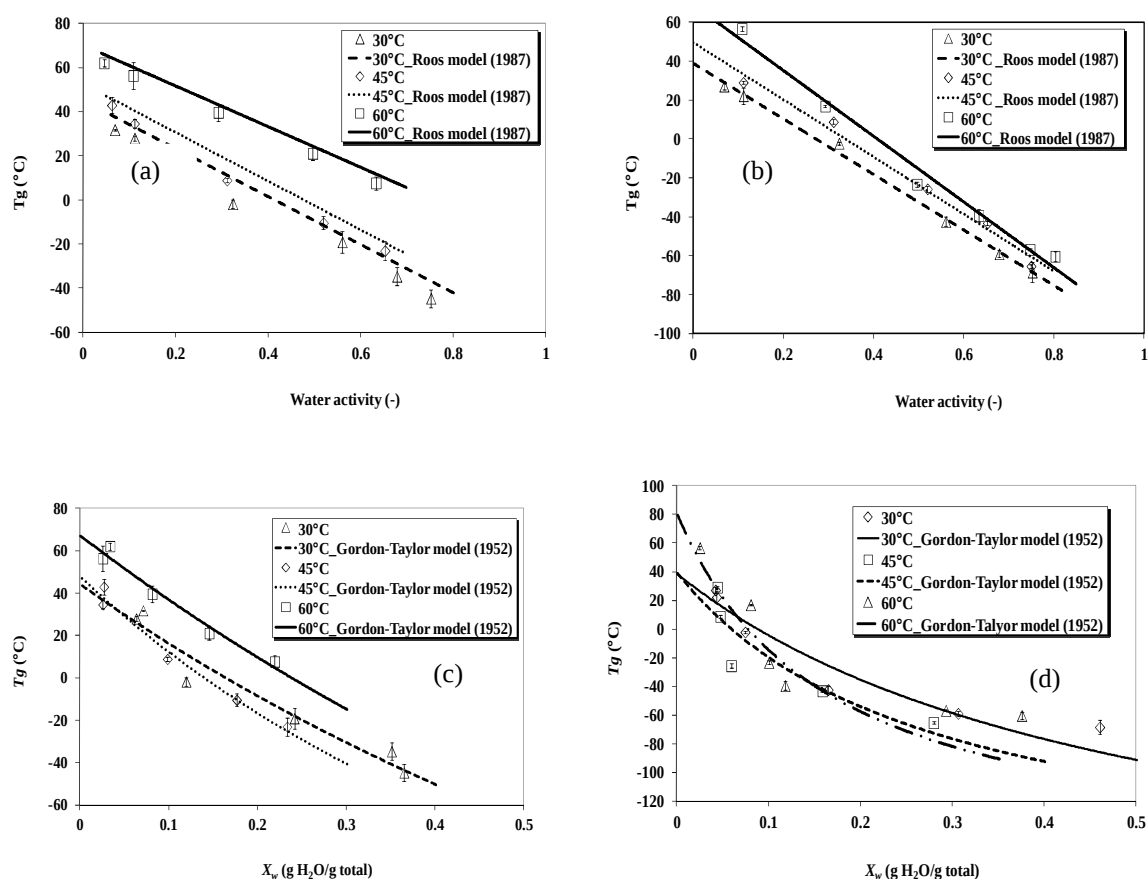


Figure 3. T_g - a_w relationship for osmo-dehydrated apple (a) and osmo-dehydrated pear (b) and glass transition temperature as a function of water content for osmo-dehydrated apple (c) and osmo-dehydrated pear (d) (dots: experimental data and line: predicted data).

Fig 3c and Fig 3d show the T_g for the different fruits as a function of water fraction in samples. The T_g decreased from 31.8°C to -44.7°C as water content of osmo-dehydrated apples equilibrated at 30°C increased from 0.071 to 0.365 g H₂O/g total. Similar behaviors were observed in all samples, due to the plasticization effect of water on the amorphous constituents of matrix. The depression in glass transition temperatures with increasing moisture content is due to the plasticization effect of water on the amorphous constituents of the matrix. The glass transition temperatures of osmo-dehydrated apples and pears equilibrated at different water activity levels are influenced by water content. The change in

glass transition temperature with moisture content was modeled using the Gordon and Taylor equation (Fig. 3c and Fig. 3d). The glass transition of pure water was considered -135°C. The T_{gs} and k values for different food materials were obtained using non-linear regression. The values of T_{gs} and k were used to estimate T_g at given waters content for a comparison purpose. With respect to the parameter k , the values obtained by Gordon–Taylor model were similar to that obtained when working with other fruits such as strawberries ($k = 4.14$, (Tolaba et al., 1992), blueberry and blackberry ($k = 4.02$ and 4.12 , respectively, (Khalloufi et al, 2000)). This parameter controls the degree of curvature of T_g dependence on water content (in a binary system) and can be related to the strength of the interaction between the system components (Gordon and Taylor, 1952).

On the other hand, the decrease in the T_g observed when increasing the water activity of the samples (Fig. 3a and Fig. 3b) was fitted to the Roos model. A good agreement between experimental and predicted data was found and, consequently the model is appropriate for theses food products. Parameters of the model are shown in Table 3; also in Table 3 are the values of correlation coefficient (r) and of standard error coefficient (SE) for each temperature, indicating the goodness of the fit in all cases.

Table 3. Estimated parameters and fitting criteria of the models applied to experimental T_g data of osmo-dehydrated apple and pear.

Temperature (°C)		Roos model (Roos, 1987) parameter				Gordon and Taylor model (Gordon and Taylor, 1952) parameters			
		A	B	SE	r	T_{gs}	k	SE	r
Apple	30	38.600	-109.040	3.245	0.995	44.394	1.670	15.478	0.908
	45	47.180	-110.490	2.950	0.996	48.040	2.185	9.798	0.974
	60	66.450	-92.270	0.360	0.999	67.330	1.590	4.580	0.985
Pear	30	38.890	-142.795	2.890	0.998	38	2.980	13.550	0.960
	45	49.610	-147.060	5.040	0.993	56.340	5.145	10.620	0.980
	60	68.980	-168.950	6.230	0.993	81	7.190	15.670	0.956

T_{gs} : glass transition temperatures of solids (°C),
 k : Gordon–Taylor model parameter,
 A and B : Roos model parameters,
 SE : Standard error coefficient,
 r : Correlation coefficient.

3. 5. Evaluating the stability based on glass transition and water activity concepts

The water activity and glass transition concepts which are complementary have their respective limits: water activity is a thermodynamical property linked to water availability defined at equilibrium. Foods, on the other hand, are mostly heterogeneous in composition and may not be in a state of equilibrium while glass transition temperature relates to the relative molecular mobility of water between glassy and rubbery states. Scientists have therefore related both concepts to establish unified stability criteria for foods (Rahman, 2010; 2012). In this study, the glass transition temperatures as well as the water desorption isotherm were combined to evaluate conditions of storage stability for osmo-dehydrated apples and pears. The state diagram representing variations of T_g and X as a function of a_w is illustrated in Fig 4.

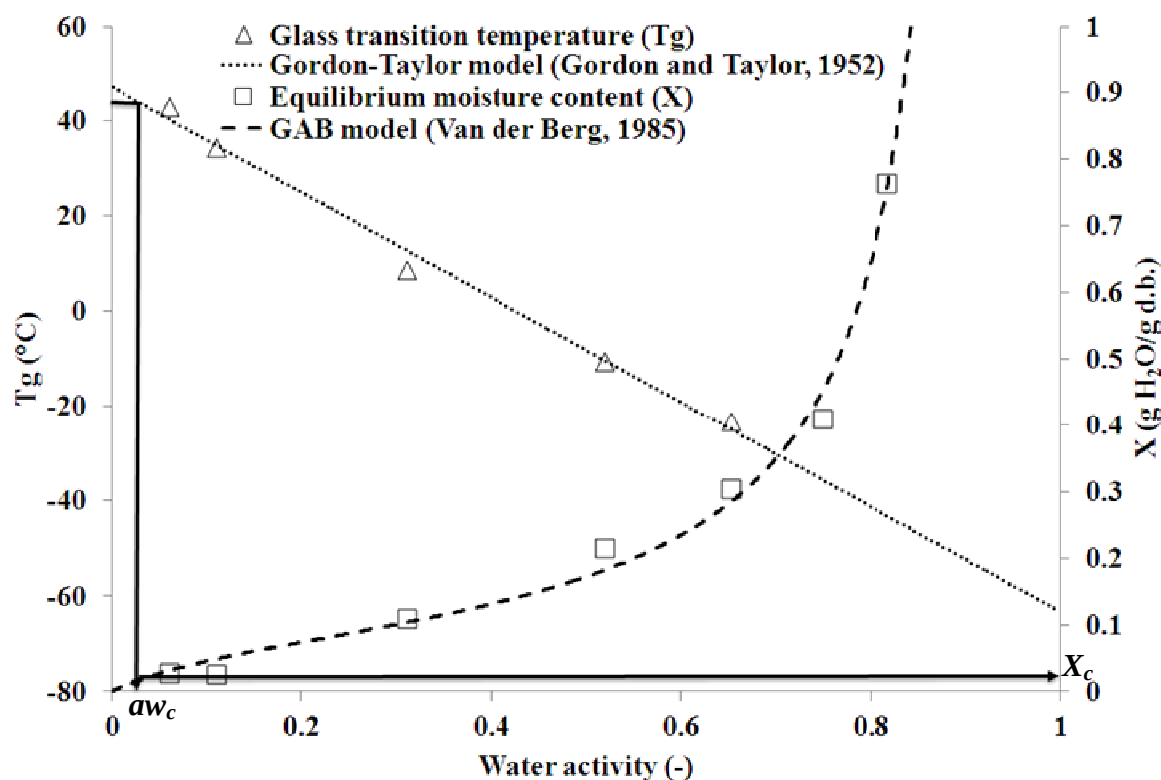


Figure 4. Variation of glass transition temperature and equilibrium water content with water activity for osmo-dehydrated apple at 45°C. *The continuous line and the arrow indicate the equivalent water content and a_w at which an osmo-dehydrated apple would remain stable at 45°C.*

A critical water content, X_c , corresponding to the equilibrium water content at the critical a_w for T_g equal to the temperature of storage air. X_c can be a valuable tool for determining the

stability of dried foods during storage. Fig. 4 illustrates the phase diagram of osmo-dehydrated apples at 45°C.

Table 4 shows the critical water activities and water contents for the treated apples and pears at the investigated temperatures (30, 45 and 60°C).

Table 4. Critical values of water activity (aw_c) and moisture content (X_c) of osmo-dehydrated apple and pear.

	Temperature (°C)	aw_c	X_c (g/g d.b.)
Osmo-dehydrated apple	30	0.004	0.034
	45	0.040	0.036
	60	0.045	0.025
Osmo-dehydrated pear	30	0.002	0.087
	45	0.050	0.078
	60	0.080	0.020

The osmo-dehydrated apple of 0.025, 0.036 and 0.038 g H₂O/g dry matter and the osmo-dehydrated pear of 0.020, 0.078 and 0.087 g H₂O/g dry matter are respectively stable at 60, 45 and 30°C or below. The sorption isotherms at 30, 45 and 60°C predict that apple and pear are respectively stable at a GAB monolayer water content of 0.121, 0.088 and 0.083 and 0.079, 0.037 and 0.035 g H₂O/g dry matter. Critical water activity and water content of apple and pear at the investigated temperatures are lower than monolayer water and monolayer water activity for stable condition of apples and pears. Moraga et al. (2004, 2006) has reported similar observations for kiwifruit and pretreated strawberries.

4. Conclusion

Stability Osmo-dehydrated pear and apple on the basis of combined data of moisture desorption isotherms and glass transition temperatures (T_g) was investigated in the temperature range of 30-60°C.

Desorption isotherms of osmo-dehydrated apple and pears were typical type III sigmoid shape. The common temperature effect on the sorption behavior was observed; the equilibrium water content decreases with increasing temperature, at a constant water activity. The GAB model described experimental desorption isotherms over the range of temperatures (30-60°C) and water activities (0.06 - 0.96) investigated for both treated fruits.

The glass transition temperature of apple and pear stored at different water activities was measured and it decreased with the increase of water content, confirming the strong plasticizing effect of water on this property. Critical water activities of osmo-dehydrated apple

and osmo-dehydrated pear corresponding to the investigated temperature range (30-60 °C) varied from 0.036 to 0.078 and from 0.031 to 0.063 respectively. Corresponding critical water contents of apple and pear respectively varied from 0.020 to 0.068 g/g dry matter and from 0.020 to 0.030 g/g dry matter. Therefore moisture contents below 0.02 g/g dry matter are recommended to obtain stable osmo-dehydrated pears and apples.

References

- Al-Muhtaseb, A.H., McMin, W., Magee, T., 2004. Water sorption isotherm of starch powders Part 1: Mathematical description of experimental data. *J. Food Eng.* 61(3), 297–307.
- AOAC., 1995. Official methods of analysis, 16th ed., Association of Official Analytical Chemists, 37, pp. 1-10.
- Arslan, N., Togrul, H., 2005. Moisture sorption isotherms for crushed chillies. *Biosystems Eng.* 90 (1), 47–61.
- Bell, L.N., Labuza, T.P., 2000. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurements and use. 2nd ed., American Association of cereal Chemists, St. Paul, MN.
- Berg, C., Bruin, S., 1981. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects, in: Rockland, L.B., Steward, G.F., (Eds.). *Water activity: influences on food quality*. New York: Academic Press.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Troller, E., 1940. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American. Chem. Soc.* 60 (2), 309–319.
- Couchman, P.R., Karasz, F.E.A. 1978. Classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures. *Macromol.* 11, 117–119.
- Diosady, L.L., Rizvi, S.S.H., Cai, W., Jagdeo, D.J., 1996. Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packaging. *J. Food Sci.* 61 (1), 204–208.
- Djendoubi Mrad, N., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., Courtois, F., 2012. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *J. Food Eng.* 111, 403-411.

Falade, K.O., Aworh, O.C., 2004. Adsorption isotherms of osmooven dried African star apple (*Chrysophyllum albidum*) and African mango (*Irvingia gabonensis*) slices. *Eur. Food Res. Technol.* 218, 278–283.

Gordon, M., Taylor, J.S., 1952. Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.* 2, 493–500.

Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achilias, D.S., Adamopoulos, K.G., 2008. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *J. Food Eng.* 85, 73–83.

Iglesias, H.A., Chirife, J., Lombardi, J.L., 1975. Water sorption isotherms in sugar beet root. *Int. J. Food Sci Technol.* 10 (3), 299–308.

Iglesias, H.A., Chirifie, J., 1976. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *J. Food Technol.* 11, 109–116.

Kammoun Bejar, A., Boudhrioua Mihoubi, N., Kechaou N., 2012. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chem.* 32 (4), 1728–1735.

Labuza, T.P., 1968. Sorption phenomena in foods. *Food Technol.* 22, 15–24.

Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., Labuza, T.P., 1985. Evaluation of food moisture isotherm equations. 1: fruit, vegetable and meat products. *LWT.* 18 (2), 111–117.

McLaughlin, C.P., Magee, T.R.A., 1998. The determination of sorption isotherms and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J. Food Eng.* 35, 267–80.

Miao, S., Roos, Y.H., 2004. Comparison of nonenzymatic browning kinetics in spraydried and freeze-dried carbohydrate-based food model systems. *J. Food Sci.* 69 (7), E222–E331.

Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., Chiralt, A., 2004. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *J. Food Eng.* 62, 315–321.

Moraga, G., Martinez-Navarrete, N., Chiralt, A., 2006. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. *J. Food Eng.* 72, 147–15.

Multon, J. L., Bizot, H. and Martin, G., 1991, *Mesure de l'eau adsorbée dans les aliments: teneur en eau, activité d'eau, sorption. Techniques d'analyse et contrôle dans les IAA*, vol. 4, 2ème ed. Paris, pp. 41–63.

Rahman, M.S., Perera, C.O., Thebaud, C., 1998. Desorption isotherm and heat pump drying kinetics of peas. *Food Res. Int.* 30, 485–491.

Rahman, M. S., 2009. Food stability beyond water activity glass transition: macro–micro region concept in the state diagram. *Int. J. Food Properties* 12(4), 726–740.

Rahman, M. S., 2010. Food stability determination by macro–micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature. *J. Food Eng.* 99(4), 402–416.

Rahman, M. S., 2012. Applications of macro–micro region concept in the state diagram and critical temperature concepts in determining the food stability. *Food chem.* 132, 1679–1685.

Rahman, M. S., 2006. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Trends Food Sci Technol.* 17, 129–141.

Roos, Y.H., Karel, M., 1991. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technol.* 45(12), 66–71.

Prothon, F., Ahmé, M.L., 2004. Application of the Guggenheim, Anderson and De Boer model to correlate water activity and moisture content during osmotic dehydration of apples. *J. Food Eng.* 61, 467–470.

Roos, Y.H., 1987. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 52 (1), 146–149.

Sablani, S.S., Kasapis, S., Rahman, M.S., Al-Jabri, A., Al-Habsi, N., 2004. Sorption isotherm and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Res. Int.* 37 (10), 915–924.

Schebor, C., Buera, M.P., Karel, M., Chirife, J., 1999. Color formation due to nonenzymatic browning in amorphous, glassy, anhydrous, model systems. *Food Chem.* 65 (4), 427–432.

Shrestha, A.K., Howes, T., Adhikari, B.P., Bhandari, B.R., 2007. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. *LWT – Food Sci. Technol.* 40 (9), 1593–1600.

Slade, L., & Levine, H. (1995). Glass transitions and water-food structure interactions. *Adv. Food Nut. Res.* 38, 103–179.

Sopade, P.A., Ajisegiri, E.S., Abass, A.B., 1996. Moisture sorption isotherms of dawadawa, a fermented African locust bean (*Parkia Biglobosa* Jacq Benth). *Food Control.* 7 (3), 153–156.

Spiess, W.E.L., Wolf, W., 1987. Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms, in: Rockland, L.B., Beuchat, L.R. (Eds.), *Water activity: Theory and applications to foods*; Marcel Dekker: New York, 215–234.

Symaladevi, R.M., Sablani, S.S., Tang, J., Powers, J., Swanson, B.G., 2009. State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). *J. Food Eng.* 91 (3), 460–467.

Timmermann, E.O., Chirife, J., Iglesias, H.A., 2001. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters?. *J. Food Eng.* 48, 19–31.

Tolaba, M.P., Peltzer, M., Enriquez, N., Pollio, M.A., 2004. Grain sorption equilibrium of quinoa grains. *J. Food Eng.* 61, 365–371.

Van den Berg, C., 1985. Development of B.E.T. like models of sorption of water of foods; theory and relevance, in: Simatos, D., Multon, J.L., Multon, J.L. (Eds.), *Properties of Water in Foods* Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, 119–135.

Van den Berg, C., Bruin, S., 1981. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects, in: Rockland, L.B., Stewart, G.F. (Eds.), *Water Activity: Influence on Food Quality*, Academic, New York, pp. 147–177.

III.3. ARTICLE 3.

DJENDOUBI MRAD N., BOUDHRIOUA N., KECHAOU N., COURTOIS F., BONAZZI C. (2012). Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. Journal of Food and Bioproducts Processing, 90, 433-441.

Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears

Abstract.

This study was conducted to evaluate quality and structural changes in parallelepipedic pieces of pears during convective drying at different air temperatures (30 – 70 °C).

Submitted to atmospheric O₂ conditions, ascorbic acid deterioration demonstrated first-order kinetic behaviour and was found to depend on air temperature and pear moisture content. Loss of ascorbic acid content increased with increasing air temperature. Possible explanation could be the irreversible oxidative reaction occurring during drying. Phenol content degradation fitted a pseudo first-order reaction and was significantly influenced by air temperature.

Variations in bulk density, shrinkage and porosity essentially depended on changes in moisture content. Porosity exhibited a nonlinear variation with respect to moisture content. Volume change showed, as expected, a linear variation with moisture content. Drying temperature significantly induced the increase of a* and b* colorimetric parameters due to non-enzymatic browning reaction, which turned the samples more reddish and yellow when the temperature rose.

Key words: Convective drying, porosity, total phenolic content, ascorbic acid content, volume change, pear.

1. Introduction

Fruit and vegetable have protective effects against cancer and cardiovascular diseases. The benefit ascribed to fruit and vegetable based diets is due to the intake of diverse antioxidant compounds such as vitamin C and the main dietary carotenoids and polyphenols.

A great interest has arisen in dehydrated fruit products which are mainly used as ingredients, suitable for dry mixing with other ingredients. Drying allows storage and transport cost to be significantly lowered. Furthermore, drying can be combined with pre-treatments in order to obtain a wide range of water and soluble solids contents in the final product and prepare fruit ingredients with functional properties suitable for specific food systems.

Drying is essential to decrease water content to a level at which microbial spoilage and deterioration reactions are minimised. However, fruit and vegetable undergo physical, structural, chemical and nutritional changes during drying that can affect quality attributes like texture, colour, flavour, and nutritional value (Di Scala & Crapiste, 2008). One of the most important physical changes that happen to food during drying is the reduction of the

external volume, due to shrinkage and microstructural changes (Riva et al., 2005). Fruit and vegetable have high initial moisture contents and suffer extensive transformation in shape during the dehydration process. It is therefore important to measure this phenomenon as a function of drying experimental conditions. The introduction of a parameter that accounts for shrinkage while developing drying models seems also to substantially improve their quality (Khraisheh et al., 1997; Lang et al., 1994; Rahman, 2001).

One of the main purposes in modern food technology is to maximise the retention of nutrients during processing and storage. In many studies, ascorbic acid has been taken as an index of nutrient quality of foods (Gregory, 1996). It is known to be a labile vitamin that loses activity because of pH, moisture content, oxygen, temperature and metal ion catalysis (Uddin et al., 2001). Several works concerning ascorbic acid degradation in foods have suggested that it decreases according to a first order decay kinetic (Uddin et al., 2002; Vieira et al., 2000).

The aim of this work was therefore to study the effect of air drying temperature on physical properties (porosity, shrinkage and colour) and on nutritional properties (phenolic and ascorbic acid contents) during the drying of pear.

2. Material and methods

2. 1. Sample preparation and drying process

Pears (*Pyrus communis* cv. Conference) were picked at the local market (Massy, France) at their commercial maturity (14.4% dry matter; refractive index: 13.2 °Brix). Pears were mechanically cut into $8 \times 8 \times 10 \text{ mm}^3$ parallelepipedic pieces.

Drying experiments were performed by using a convective pilot air dryer. The dryer allows carrying out long drying experiments under well-controlled temperature ($20 < T_a < 160 \text{ }^\circ\text{C}$), air velocity ($0 < V_a < 3 \text{ m/s}$) and air humidity conditions (humidity up to $0.3 \text{ kg water} \cdot \text{kg dry air}^{-1}$). The drier works as an open-loop system and is controlled by a computer, with temperature, relative air velocity and relative air humidity PID controllers and computerized data acquisition (Courtois et al., 1991, Abud Archila et al., 2000).

Drying experiments were carried out at 30, 40, 50, 60 and $70 \text{ }^\circ\text{C}$, with the humidity of ambient air (4-16% RH at $20 \text{ }^\circ\text{C}$) and an air velocity of 1.5 m s^{-1} . Samples were dried to a final moisture content of $0.02 \text{ kg kg}^{-1} \text{ DM}$ for further quality comparison.

Drying experiment at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ was performed in triplicate so that a standard deviation could be calculated for the whole experiment from the mean of the variance at each sampling. The significance of differences at the 95% level ($p < 0.05$) between replicated experiments was

determined with a non-parametric test using the Kruskal-Wallis test. No significant difference was shown.

2. 2. Quality parameters

Parallelepipedic pieces of pears were taken out of the dryer at regular time intervals (each hour) for quality attributes determination. Sampling time did not exceed 40 s.

The quality measurements were carried out in triplicate and results were presented as mean values $\pm$ standard deviations. Mean values of quality parameters were analysed by ANOVA test using SPSS software® version 17.0.

2. 2. 1. Surface colour measurement

The colour of parallelepipedic pieces of pears was determined using a CR-200 Minolta Colorimeter calibrated with a white standard tile. The results were expressed as Hunter colour values of L^* , a^* and b^* , where L^* was used to denote lightness, a^* redness and greenness, and b^* yellowness and blueness. Hunter values of the fresh and dried samples were measured in triplicate.

2. 2. 2. Determination of total phenolic and ascorbic acid contents

A sample (5 g, weighed with precision) was homogenized with 10 mL of acetone (70:30, v/v) for 10 min. The raw extract was obtained after filtration on a filter paper (Whatman n°2). The complete analytical procedure was performed according to Georgé et al. (2005). Polyphenols are commonly determined using Folin-Ciocalteu reagent, which interacts with other different reducing non-phenolic substances and can lead to an overestimation of polyphenol content. A solid phase extraction using a 1 cc-Oasis-HLB™ cartridge (Waters) was carried out on the raw extract of pear to eliminate the water-soluble reducing interferences, including ascorbic acid (AA). Colorimetric correction was performed by subtracting interfering substances contained in the water washing extract to the raw extract.

The water washing extract was then heated (2 h at 85 °C) in order to eliminate AA. AA content was determined by subtracting substances contained in the water washing extract to the heated washing extract.

Total phenolic content (PC) was expressed as equivalent gallic acid (GA) (mg GA /100 g DM) using a standard curve prepared at different concentrations of GA. AA content was expressed in mg/100 g DM of pears.

2. 2. 3. Solid density

The solid density of fresh and dried parallelepipedic pieces of pears, ρ_s (in kg/m³), was measured by using a gas pycnometer 1305 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, USA)

with compressed air (gas pressure adjusted to 137895.20 Pa). It compares the measured change in pressure (P) caused by the sample to the one of a reference material under the same conditions. ΔP represents the volume of the sample as compared to the reference.

2. 2. 4 Bulk density, solid density and porosity

The sample was placed in an empty 25 mL-glass pycnometer, and weighed precisely. The pycnometer was then filled with n-heptane (liquid of known density, supposed not to enter the pores of the sample), and re-weighed. The volume of sample was calculated from the mass of the pycnometer fully filled with n-heptane using the following relation:

$$V = \frac{m + m_{solv} - m_{p+solv}}{\rho_{solv}} \quad (1)$$

where m is the mass of the sample; m_{p+solv} is the mass of the pycnometer filled with the sample and the solvent; m_{solv} is the mass of the pycnometer filled with the solvent only; and ρ_{solv} is the density of n-heptane.

Bulk density, ρ_b (kg/m³), was determined by dividing the mass of the sample by its volume.

Porosity, ϕ , was calculated as following:

$$\phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (2)$$

Where ρ_b and ρ_s were bulk and solid densities, respectively.

2. 2. 5 Volume change

Sample dimensions before, during and after convective drying were measured by using a digital calliper.

2. 3. Mathematical treatment

Total phenolic degradation

In presence of the polyphenoloxidase (PPO) polyphenols can react with atmospheric di-oxygen and form quinones and melanins; this reaction can be represented by the apparent reaction:

Polyphenol + Oxygen $\rightarrow$ brown pigments

The kinetics of polyphenol oxidation can be estimated by

$$\frac{dC_{PP}}{dt} = -kC_{PP}^n \quad (3)$$

where C_{pp} is the concentration of polyphenol (kg/kg DM), k the apparent constant rate with a concentration in dissolved O_2 considered as constant, and n the order of the reaction.

Ascorbic acid degradation

Experimental data of ascorbic acid degradation can be described by using the Weibull model (Cunha et al., 1998), given by Eq. (4).

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (4)$$

In Eq. (4), C_t and C_0 refer to ascorbic acid concentration at a time t and zero of air drying, respectively, while α and β are fitting parameters.

Solid density, bulk density and porosity changes

The experimental data of bulk density were fitted to the equations (Eq. 5-8) proposed in the literature and Eq. (9) proposed by Lozano et al. (1980) was retained for predicting the solid density (Table 1).

Table 1. Empirical equations used to fit the bulk density.

Name of the equation	Equation	Eq. no
Linear equation	Bulk Density = $a + b \times X$	(5)
Adapted Bala and Wood (Yaldiz et al., 2001)	Bulk Density = $1 - a \times (1 - \exp(b \times (X - X_0)))$	(6)
Ratti equation (1994)	Bulk Density = $a + b \times (X/X_0)$	(7)
Koç et al. (2008)	Bulk Density = $a + b \times X + c \times (X^2)$	(8)
Lozano et al. (1983)	Solid Density = $a + b \times (X/X_0) + c \times \exp(d \times (X/X_0))$	(9)

Porosity was fitted to the model proposed by Katekawa and Silva (2004) and modified by Madiouli et al. (2010):

$$\phi = \frac{z - (1 - \phi_0)y}{z} \quad (10)$$

$$z = \frac{V}{V_0} \quad (11)$$

$$y = \frac{X}{X_0} \quad (12)$$

where V_0 , ϕ_0 , X_0 and V are the initial volume, initial porosity, initial moisture content and volume at different drying time which depending on moisture content, respectively.

Model parameters determination

The model parameters were estimated from the experimental data by using the Levenberg – Marquardt non-linear optimization method (Curve Expert 3.1® software) which minimizes the residual sum of squares. Best fitting equations were evaluated with the correlation coefficient (r) and the standard error (SE), which are defined as:

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{exp.data}} (Y_i - Y_{cali})^2}{\sum_{i=1}^{n_{exp.data}} (\bar{Y} - Y_i)^2}} \quad (13)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{exp.data}} (Y_i - Y_{cali})^2}{n_{exp.data} - n_{param}}} \quad (14)$$

Where Y is the quality parameter, Y_{cali} the value calculated by the model, Y_i the experimental value, n_{param} the number of model parameters and $n_{exp.data}$ the number of experimental data. $\bar{Y}$, experimental mean value, was calculated by using Eq. 15:

$$\bar{Y} = \frac{1}{n_{exp.data}} \sum_{i=1}^{n_{exp.data}} Y_i \quad (15)$$

3. Results and discussion

3. 1. Drying curves

Fig.1 shows the drying curves of pear obtained at 30, 40, 50, 60 and 70 °C ($V_a = 1.5 \text{ ms}^{-1}$ and ambient relative humidity).

As expected, a strong effect of temperature on dehydration rate was observed, as reported in the literature (Nieto et al., 1998, 2001; Alvarez et al., 1995; Simal et al., 1998). Drying time sharply decreased with increasing drying temperature. The time needed to reach a final moisture content of 0.02 g/g DM passed from 10 to 2 h, when air temperature was increased from 30 to 70 °C.

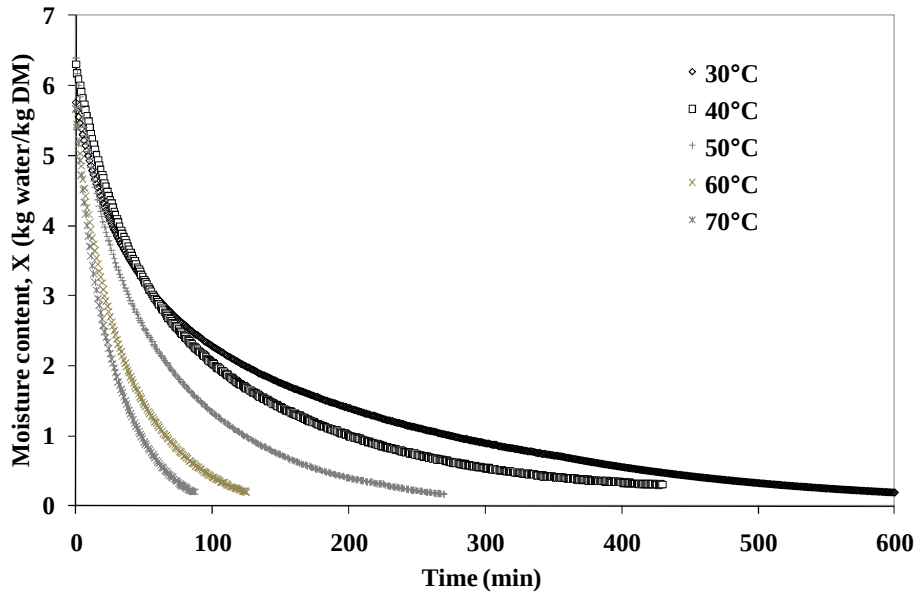


Figure 1. Variation of the moisture content of parallellepipedic pieces of pears versus air drying time obtained at 30, 40, 50, 60 and 70 °C (ambient air humidity, $V_a = 1.5\text{m/s}$). From these data, drying rates were calculated for each set of parameters and plotted against moisture content (Fig. 2).

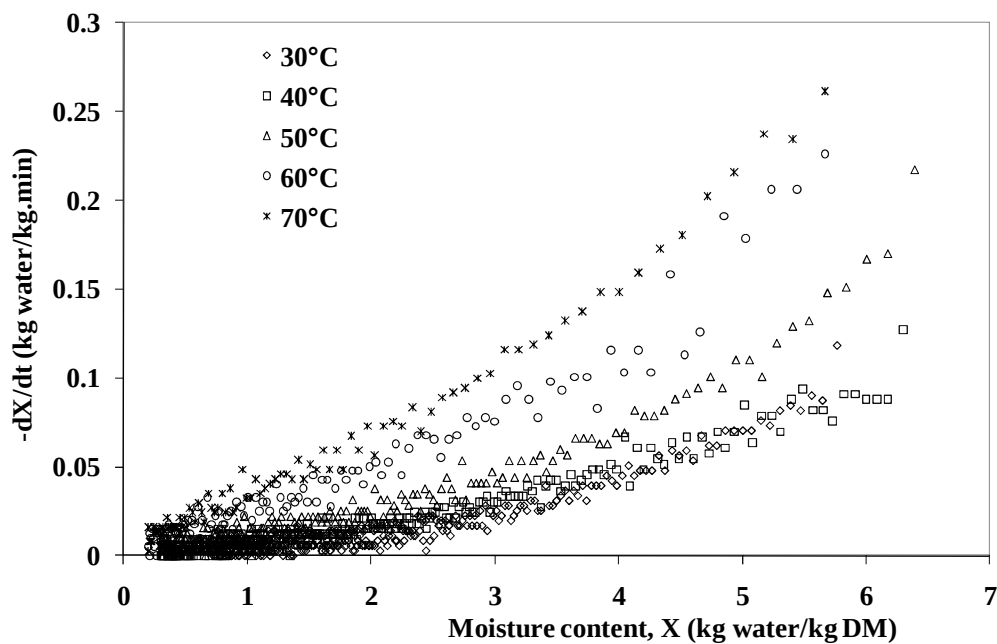


Figure 2. Variation in drying rate vs. moisture content for the different air drying temperatures in the range [30-70 °C].

The entire drying process occurred in the falling rate period. This finding agrees with the observations of several studies on bio-products (Karathanos et al., 1990; Kaymak-Ertekin, 2002; Magee and Wilkinson, 1992; Ade-Omowaye et al., 2003). The falling drying rate

period results from the predominance of internal diffusion mechanism due to bound water at the surface and shrinkage of the product.

3. 2. Kinetics of quality attributes

3. 2. 1. Degradation of ascorbic acid

Nutritional quality deterioration during drying was assessed in terms of AA content, which was selected due to its high temperature and moisture-sensitivity.

A graphical representation of the experimental AA degradation in the pear samples during convective drying at 30, 40, 50, 60 and 70 °C is shown on fig. 3a and fig. 3b. The initial content in AA in parallelepipedic pieces of pears was 30.60 ± 1.90 mg /100 g DM.

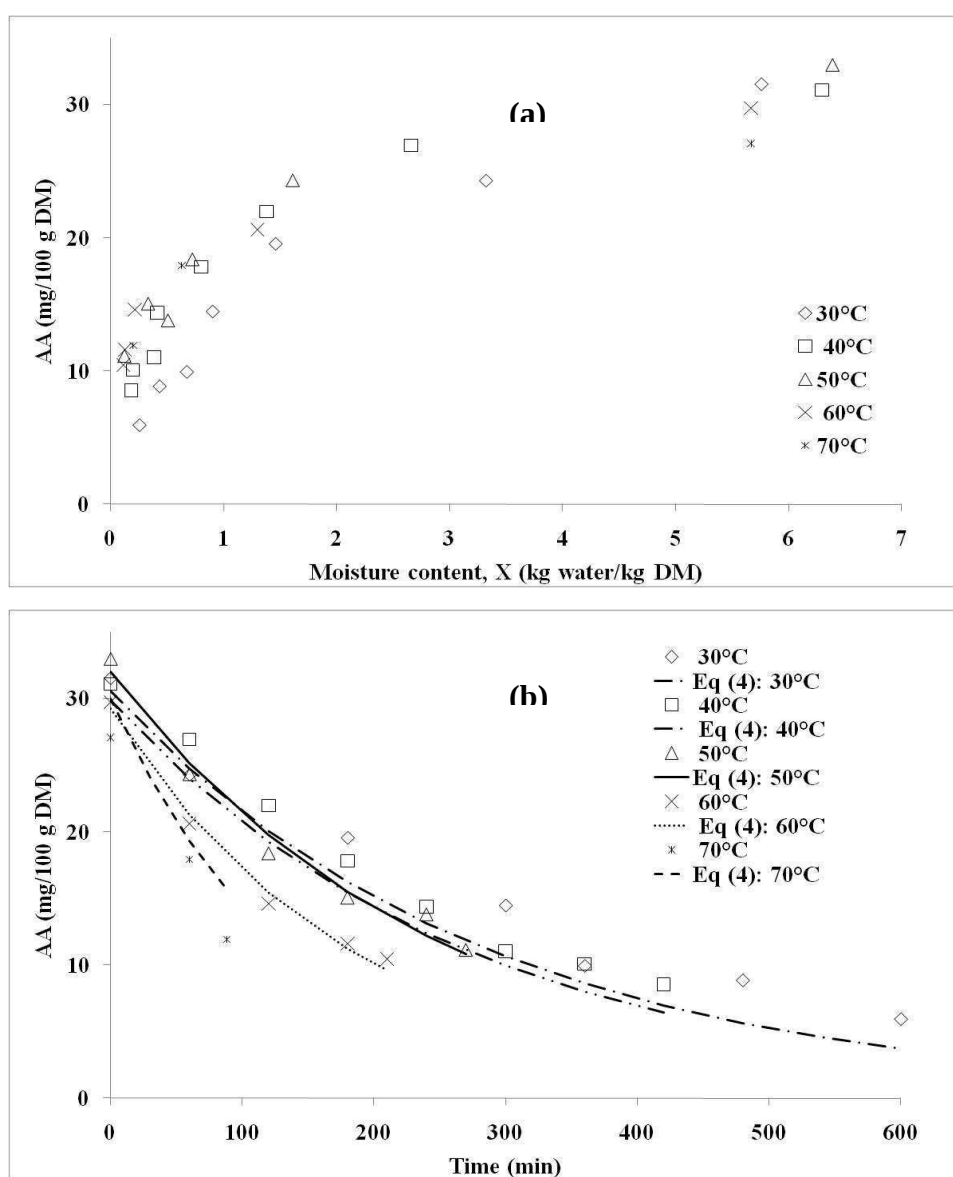


Figure 3. Variation of ascorbic acid content during convective drying at 30, 40, 50, 60 and 70 °C (ambient air humidity, $V_a = 1.5$ m/s): (a) versus mean moisture content, (b) versus drying time, (dots: experimental values, lines: calculated values). Standard deviation = 13.3%.

Fig.3a shows that whatever the air drying temperature, degradation of AA during drying strongly depends on moisture content. AA slowly decreased at higher moisture contents (to ≈ 2 kg/kg DM), followed by a much sharper decrease at lower moisture contents.

As shown in fig. 3b, AA content decreased progressively with increasing processing time at a given air temperature. It is possible to observe a clear trend of faster degradation of AA with increasing air drying temperature due to faster reduction in moisture content. At a specific drying time, the loss of AA increased with increasing air temperature ($p < 0.05$), as expected, due to the heat liable nature of ascorbic acid, and a maximum loss of 70% AA in pears dried at 70 °C was observed. Similar results were obtained on pepper (Di Scala & Crapiste, 2008) or potato (McLaughlin and Magee, 1998; Wang et al., 1992). Retention of AA and its stability is not only dependent on drying conditions but also on sample moisture content. Fig.3b indicated that very low drying air temperatures were not favourable for the drying of parallelepipedic pieces of pears. Drying at a temperature of 60 °C can be considered as an optimum for pear in order to achieve acceptable ascorbic acid content and short drying time.

The solid lines included in Fig. 3b show the fitting of the Weibull model, given by Eq. (4), to experimental data. Modelling gave better results for $\beta = 1$, i.e. assuming a first order decay kinetics, without any satisfactory fitting (Table 2). This can be explained by the fact that other parameters (O_2 , light, etc.) must be taken into account for describing kinetics of deterioration of ascorbic acid; AA also acts as an oxidant for the reduction of o-quinones limiting the enzymatic browning in fruit.

The temperature dependence of α parameter could be described by an Arrhenius type equation (Eq. (16)), with a linear dependence of $\ln(\alpha)$ with the reciprocal of the drying temperature (in absolute degrees).

$$\ln \alpha = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

In Eq. (16), the parameter E_a is the activation energy, R is the universal gas constant (8.326 kJ/mol.K), and A is the linear plot interception with vertical axis.

The activation energy was found to be 15.7 kJ/mol. It is consistent with values reported in the literature, even if wide variations in the activation energy for AA degradation have been obtained for different food systems and processes. The activation energy for the AA in apple during cooking, in a temperature range of 50–120 °C, or during infra-red drying (40-70 °C) was reported to be equal to 17.1 kJ/mol (Nisha et al., 2004) and 14.8 kJ/ mol, respectively. The activation energy was evaluated to 76.6 kJ/mole for AA degradation in a model system dehydrated at a water activity of 0.65 (Dennison & Kirk, 1978). The E_a in orange juice and

orange serum for temperature in the range of 70–98 °C and °Brix in the range of 12.6 to 80.6 was found between 115.1 and 125.5 kJ/mol (Nisha et al., 2004).

Table 2. Ascorbic acid degradation characteristics.

Drying air temperature (°C)	C ₀ (mg/100 g DM)	1/α (h ⁻¹)	r	SE
30	30.6	0.211	0.960	0.09
40	29.9	0.220	0.950	0.180
50	32.0	0.241	0.990	1.265
60	29.2	0.318	0.993	0.880
70	30.0	0.441	0.987	1.715

3. 2. 2. Total phenolic content degradation

The initial phenolic content of fresh pear was 254.90±9.10 mg GA/100 g DM. Fig. 4 a and Fig 4b show the variation of the total phenolic content during drying experiments at 30, 40, 50, 60 and 70 °C ($V_a = 1.5 \text{ m.s}^{-1}$ and ambient air humidity) versus drying time and moisture content, respectively.

A maximum reduction of 30% in comparison with fresh pear in the total phenolic content (PC) was observed in pear dried during 10 hours at 30 °C whereas a reduction of only 3% was measured at the end of drying at 70 °C (2 hours of drying). A probable reason for this could be the long drying time required at 30 °C to achieve the final moisture content of 0.02 kg/kg DM. Garau et al. (2007) reported that longer drying times resulted in a reduction in PC for orange by-products. Devic et al. (2010) also reported that continuing drying at low moisture contents resulted in higher degradation of phenolics at 45 °C in apple tissues.

It can be observed on Fig.4a that the total phenolic content decreased linearly over drying time and that an increase in the temperature resulted in a more rapid decrease in the PC. The kinetics could then be represented by a zero-order reaction ($n=0$ in Eq.3). Quite no degradation of the PC was noticed as long as the moisture content remained higher than 2 kg/kg DM (Fig.4b). At lower moisture content, the degradation was then more important for low temperatures (due to the lengthening of the drying time). The lowest drying temperatures used in the present study probably did not inactivate the oxidative enzymes completely, resulting in oxidation of the phenolic substances and relatively lower PC. But the decrease in PC was much less important than the one in AA.

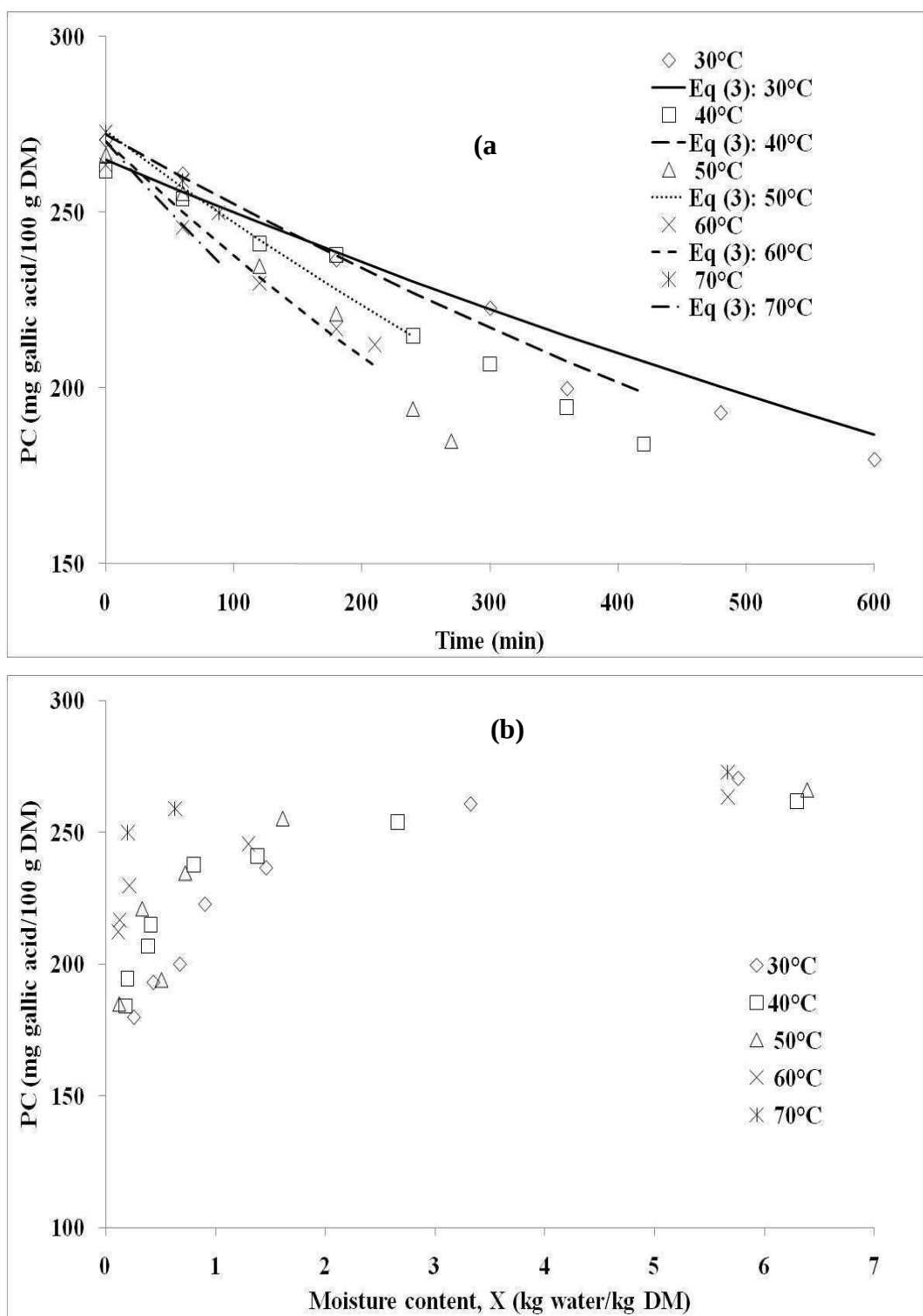


Figure 4. Variation of total phenolic content during convective drying at 30, 40, 50, 60 and 70 °C (ambient air humidity, $V_a = 1.5\text{m/s}$): (a) versus drying time, (b) versus mean moisture content (dots: experimental values, lines: calculated values). Standard deviation = 10%.

According to Martín-Cabrejas et al. (2009) and Qu et al. (2010), a decrease in PC during drying can also be attributed to the binding of polyphenols with other compounds (proteins) or to alterations in the chemical structure of polyphenols which cannot be extracted or determined by available methods.

These findings are in agreement with those of other researchers, who suggested that polyphenolics are heat labile and that prolonged heat treatment causes irreversible chemical changes to phenol contents (Lin et al., 1998; Mejia-Meza et al., 2008). Julkunen-Tiitto and Sorsa (2001) reported the destruction of flavanoids and tannins (i.e., polymeric forms of flavanoids) as a result of drying treatments. Michalczyk et al. (2009) found that the polyphenolic and anthocyanin contents in bilberries were significantly reduced as a consequence of long exposure time and high temperatures. De Ancos et al. (2000) suggested that anthocyanin and other polyphenolics compounds may be deteriorated depending upon many factors other than just heat treatment. These included the activity of polyphenol oxidase, organic acid content, sugar concentration, and pH. During long thermal treatments, polyphenol oxidase (PPO) can cause a marked reduction in the phenolic constituents, and hence measured PC values. According to Nicolas et al. (1994), PPO activity is known to be temperature dependent and to decrease at a temperature higher than 40 °C. Degradation of the total phenolic contents increases markedly due to the fact that processing takes place in an open dryer. Yousif et al. (2000) reported that a greater susceptibility of oxidation was observed in hot air dried oregano as compared to the herb processed by freeze drying and vacuum microwave drying. Due to the presence of heat and oxygen, enzymatic activity of polyphenol oxidase is favoured.

In pear and other fruit, phenolics are relatively more concentrated in the skin compared to the flesh. But damage to the membrane ultrastructure caused by cutting pears in parallelepipedic pieces, permits rapid oxidation of phenolics compounds. Browning in pear is understood to occur via either enzymatic or non-enzymatic processes. Enzymatic browning occurs when the PPO comes into contact with endogenous phenolic compounds during drying. This could take place for drying at high temperature which induces the increase of membrane permeability.

Polyphenol degradation was fitted by a pseudo first-order reaction with a coefficient of correlation $r > 0.90$. The solid lines included in Fig. 4a represent the adjustment of Eq. (3) to experimental PC content changes during drying. The rate constants and activation energies are presented in Table 3.

Table 3. Total phenolic content degradation characteristics.

Drying conditions	C _{PP0} (mg GA /100 g DM)	K ₁ (h ⁻¹)	r	SE
30°C	272	0.035	0.975	1.156
40°C	265	0.045	0.940	1.075
50°C	273	0.060	0.990	0.220
60°C	270	0.077	0.995	0.160
70°C	270	0.092	0.997	0.015

The results in Table 3 show that the polyphenol degradation rate increases with increasing temperature. This is consistent with previous studies on browning in fruit. The temperature dependence of pear browning was described by an Arrhenius law. The activation energy was found to be 24.6 kJ/mol.

3. 2. 5. Shrinkage

Fig. 5 shows the volume change as a function of moisture content for pear dried at different air drying temperatures in the range of 30 – 70 °C.

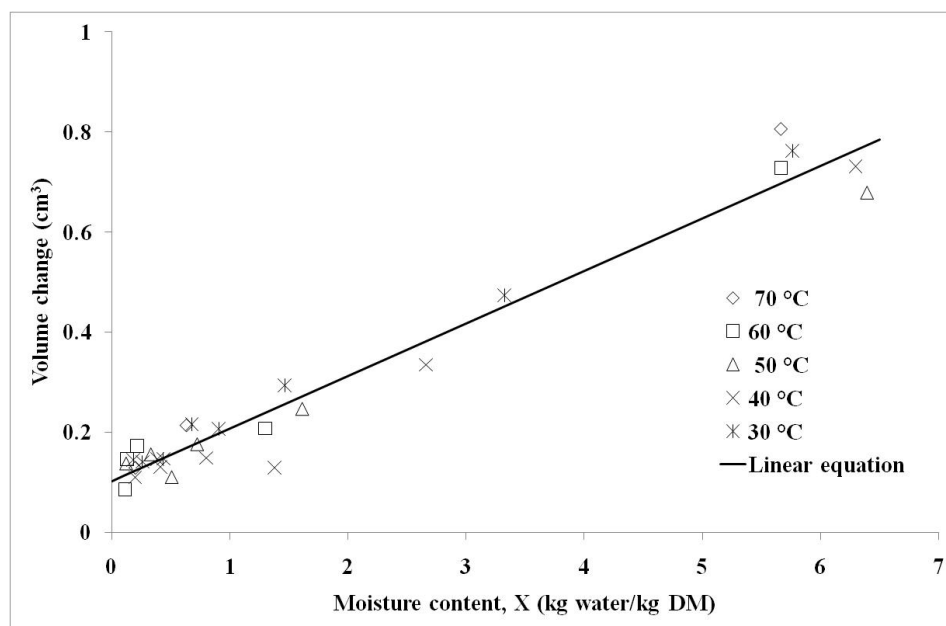


Figure 5. Predicted and experiment values of pear volume change during drying, as a function the change in moisture content. Standard deviation = 12%.

The experimental data show a linear behaviour between volume change (in cm³) and moisture content (dry basis):

$$V = 0.102 + 0.105 X, r = 0.980, SE = 0.047. \quad (17)$$

The last observation suggested that the volume change is predominantly due to the volume of water removed. This trend is well documented in literature for other products (Mayor and Sereno, 2004; Schulz et al., 2007). It can be presumed that the observed changes in the volume in the early stages of convective drying are due to the elasticity of the cellular pear tissue. Under these conditions they are sufficiently elastic to shrink into the space left by the evaporated moisture.

3. 2. 3. Solid and bulk densities

Experimental data of the apparent bulk density of pears as a function of moisture content obtained at 30, 40, 50, 60 and 70 °C are shown in Fig.6.

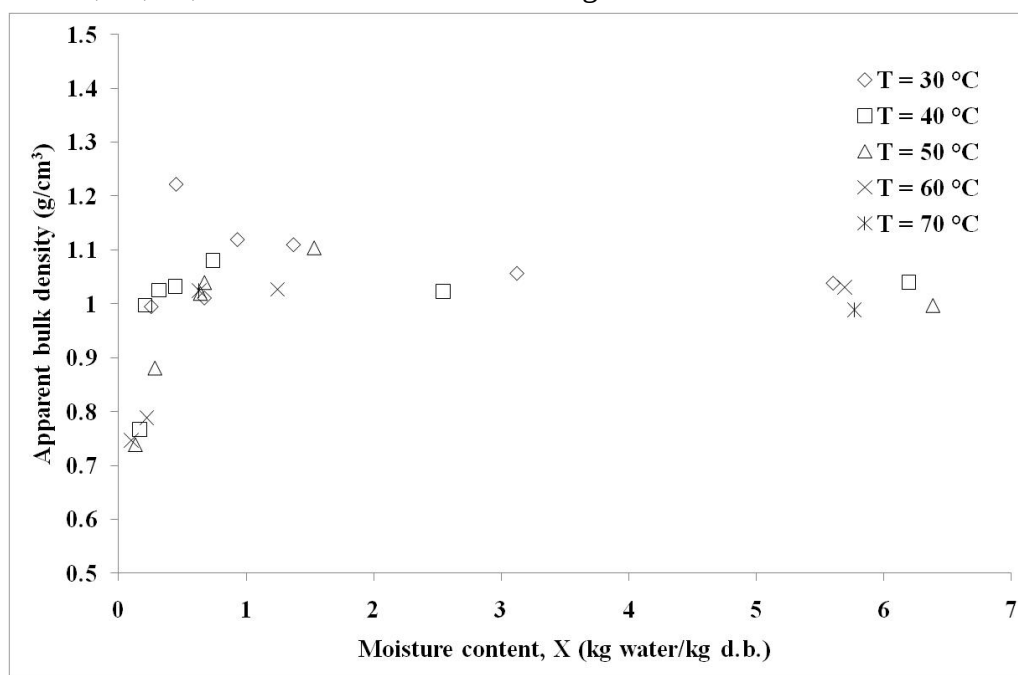


Figure 6. Variation of experimental data of bulk density of parallelepipedic pieces of pears as a function of moisture content. Standard deviation = 5%.

The bulk density of thermally dried samples did not vary significantly as drying proceed, remaining at a value a bit higher than that of water, except for very low moisture contents < 0.5 kg/kg DM.

The results of non-linear regression fitting of the bulk density equations to the experimental data are shown in Table 4. The model proposed by Lozano et al. (1983) gave the best fit for all drying temperatures ($r = 0.920$, $S = 0.055$). Conversely, Eq. (5), Eq (6), Eq. (7) and Eq. (8) gave poor predictions of bulk density for most drying temperatures.

Table 4. Estimated parameters of the bulk density equations.

Equations	Parameters				SE	r
	a	b	c	d		
Linear equation	1.20	-0.03			0.060	0.790
Adapted Bala and Wood (Yaldiz et al., 2001)	-2.60	0.01			0.060	0.783
Ratti equation (1994)	1.20	-0.30			0.060	0.790
Lozano et al. (1983)	0.88	60.38	2.30	0.40	0.055	0.920
Koç et al. (2008)	1.238	-0.108	0.012		0.050	0.870

Fig. 7 shows the change in solid density of parallelepipedic pieces of pears as a function of moisture content and the fitting by using Eq. (9).

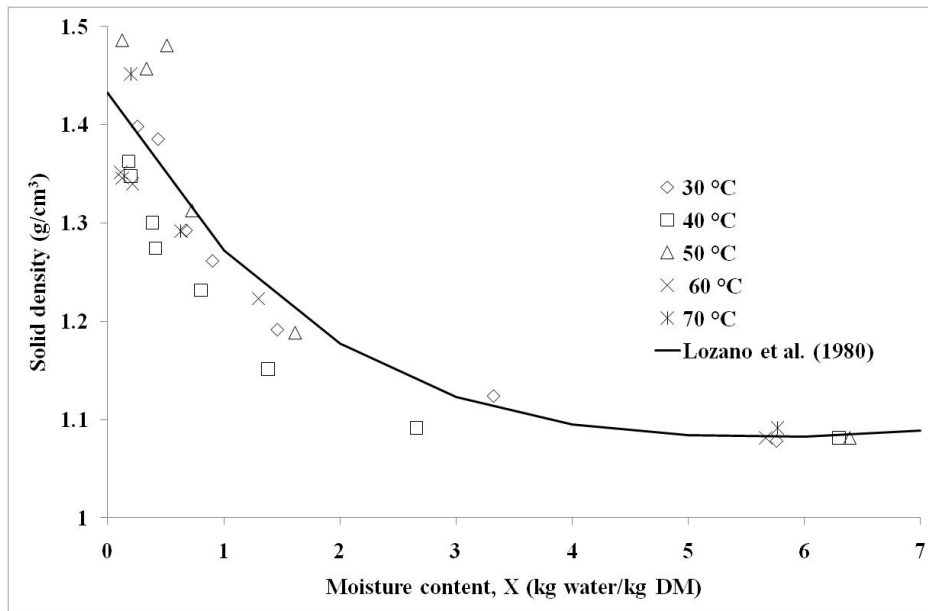


Figure 7. Experimental and predicted solid density of parallelepipedic pieces of pears as a function of moisture content obtained at 30, 40, 50, 60 and 70 °C (ambient air humidity, $V_a = 1.5\text{m/s}$). Standard deviation = 9%.

Solid density regularly increased as the water was removed, and data were gathered on a single curve whatever the drying air temperature. Several models were tested (results are not shown) but the model proposed by Lozano et al. (1980) gave the best fit (Eq. (18), $r = 0.907$; $SE = 0.060$) for all drying temperatures on the entire moisture content range. The fitted equation was:

$$\rho_s = 0.958 \cdot \exp(0.015 \cdot X) + 0.474 \cdot \exp(-0.463 \cdot X) \quad (18)$$

3. 2. 4. Porosity

Fruit are constituted of cellular tissues, and therefore, may be regarded as peculiar porous systems. Fig. 8 presents the experimental and predicted (Eq. 10) changes in porosity of parallelepipedic pieces of pears during air drying at different air temperature as a function of moisture content.

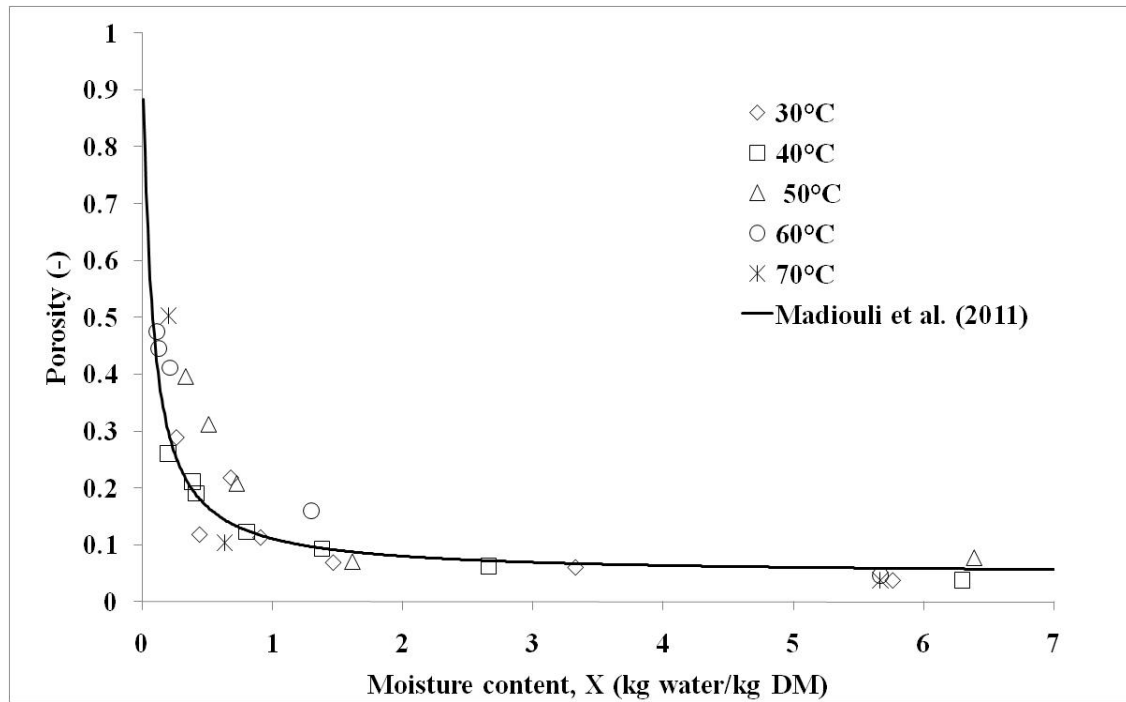


Figure 8. Effect of drying temperature (30-70 °C, ambient air humidity, $V_a = 1.5\text{m/s}$) on mean porosity value of convective dried pieces of pears. Standard deviation = 7%.

At the onset of processing the raw samples exhibit a porosity of approximately $5 \pm 0.2\%$. Guiné (2006) reported a lower value (2%) for pear porosity (*D. Joaquina* cv.). Fig.7. shows that the moisture removal is accompanied by the development of a porous structure. The final porosity reached approximately 50% and 29% at the end of drying at 70 and 30 °C, respectively, for a final moisture content of 0.02 kg water/kg DM.

The pears dried under these conditions developed low porosity levels despite the high degree of water removal, due to the intensity of shrinkage (about 60%). Similar result are reported by Guiné (2006) and McMinn and Magee (1997). Figure 8 also displays the temperature independence of the porosity characteristics ($p > 0.05$).

Substituting the values of initial moisture content, porosity and volume and equation (17) into equation (10), the function which correlate porosity, ϕ , with the moisture content is:

$$\text{Porosity} = \frac{0.605 - 0.40X}{0.605 + 0.843X}; \text{SE} = 0.036; r = 0.900 \quad (19)$$

3. 2. 6. Colour changes

Fig. 9 shows the effects of drying temperatures (30 – 70 °C) on the colour of convectively dried pears.

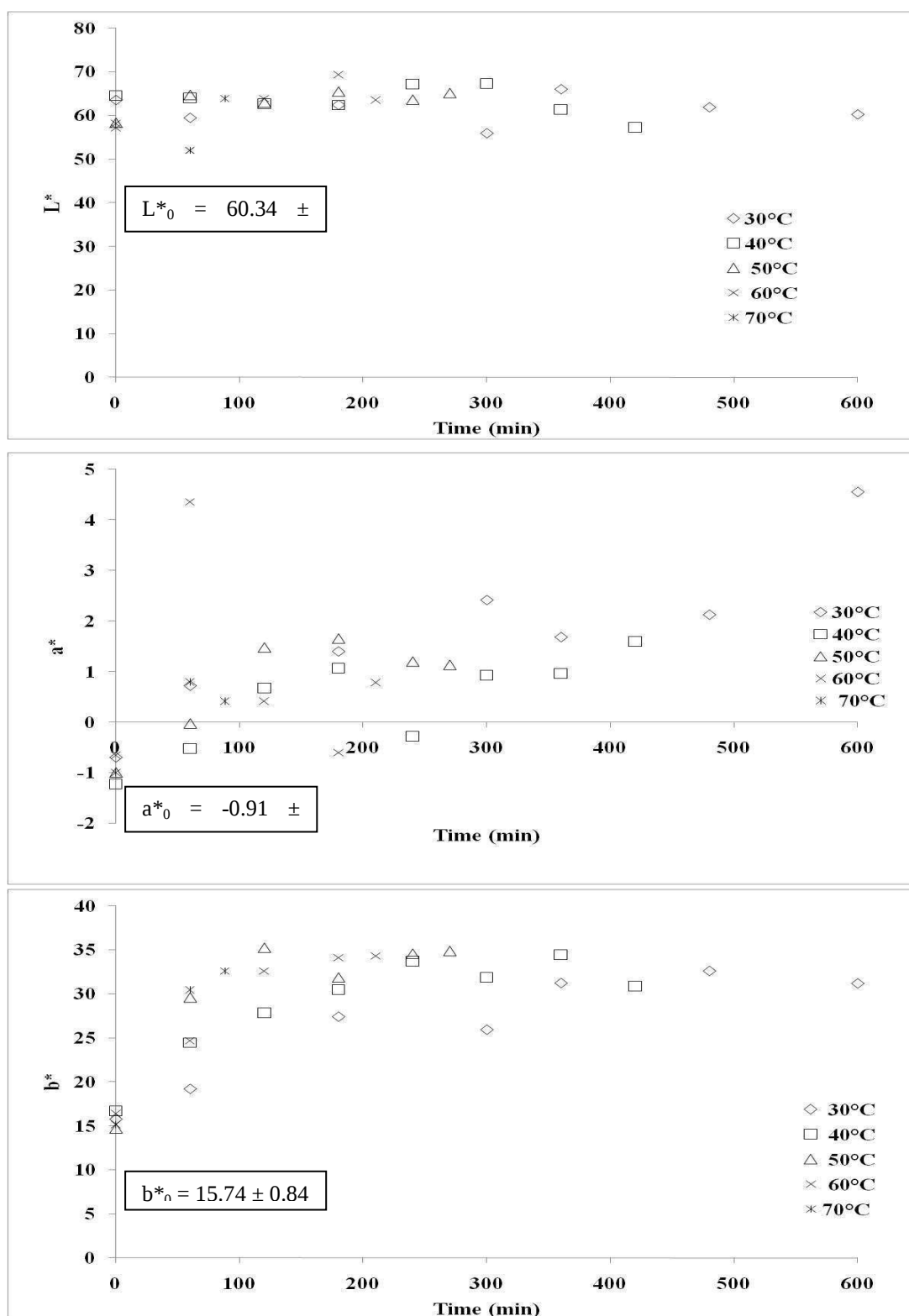


Figure 9. Variation in colour parameters of parallelepipedic pieces of pears at 30, 40, 50, 60 and 70 °C (ambient air humidity, $V_a = 1.5\text{m/s}$) during air drying time.

The measured initial values of the lightness (L_0), redness (a_0), and yellowness (b_0) of fresh pears were in the ranges of 67.12–73.06, (-3.75)–4.49, and 18.42–22.20, respectively.

Drying temperature and drying time significantly affect the colour characteristics of pieces of pears, namely a^* and b^* values ($p < 0.05$), but not lightness (L^*). The a^* values of dried pears (2.55– 6.30 at 30 °C and (-0.20)–1.05 at 70 °C) increased significantly ($p < 0.05$) if compared with those of fresh pears ((-0.90)–(-0.55) at 30 °C and (-0.40)–(-1.65) at 70 °C). It was observed that all dried pieces of pears were redder than the fresh ones. Also, drying at higher (70 °C) temperatures yielded redder dried pear than drying at lower temperatures (30- 40 °C). The increase in a^* value denotes a redder chroma which is indicative of the enzymatic or/and non-enzymatic reactions.

In the case of yellowness (b^*) it was found that parallelepipedic pieces of pears dried at higher temperatures (60-70 °C) tended to have higher values of yellowness than those dried at lower temperatures. Air dried samples had significantly high b^* values, showing that samples became more yellow after air drying.

The browning reactions occurring during drying can have a significant impact on the final colour of the product. The enzymatic reaction due to PPO and Maillard reaction are the contributing factors to this change in colour. The former can be correlated to PC degradation illustrated in Fig. 4.

4. Conclusion

In this study, the effect of air drying temperature in the range of 30-70 °C on the physicochemical properties of parallelepipedic pieces of pears was investigated. The experimental data showed a linear reduction in volume of parallelepipedic pieces of pears with moisture content, and the density versus moisture content was rather well predicted by the model proposed Lozano et al. (1983). These results may be useful for improving the modelling of heat and mass transfer phenomena during dryings. Furthermore, it was shown that the pears developed relatively intermediate porosity levels during drying, higher at highest temperatures (> 50 °C), as a consequence of more rapid drying rates.

Air drying temperature, drying time and moisture removal also had significant effects on colour and nutrients contents (total phenolic and ascorbic acid contents). The highest drying temperatures resulted in greater change in colour. AA degradation with time was accelerated at higher temperatures, but was also strongly dependent on moisture content: it slowly decreased at higher moisture contents and much faster when $X < 2 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ DM}$. Its degradation followed an exponential decay curve according to drying time with the rate of AA decay increasing with air temperature. The decrease in PC was much less important than

the one in AA. Besides total phenol degradation follows a zero order kinetics with an increase of the rate constant with air drying temperature.

References

- Abud Archila, M., Courtois, F., Bonazzi, C., Bimbenet, J. J., 2000. Compartmental model of thin-layer drying kinetics of rough rice. *Drying Technol.* 18(7), 1389–1414.
- Ade-Omowaye, B.I.O., Rastogi, N.K., Angersbach, A., Knorr, D., 2003. Combined effects of pulsed electric field pre-treatment and partial osmotic dehydration on air drying behaviour of red bell pepper. *J. Food Eng.* 60, 89–98.
- Alvarez, C.A., Aguerre, R., Gomez, R., Vidales, S., Alzamora, S.M., Gerschenson, L.N., 1995. Air dehydration of strawberries: effects of blanching and osmotic pretreatments on the kinetics of moisture transport. *J. Food Eng.* 25, 167–178.
- Courtois, F., Lebert, A., Duquenoy, A., Lasseran, J. C., Bimbenet, J. J., 1991. Modelling of drying in order to improve processing quality of maize, *Drying Technol.* 9, 927-945.
- Cunha, L. M., Oliveira, F. A. R., Oliveira, J. C., 1998. Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the Weibull probability distribution function. *J. Food Eng.* 37, 175-191.
- de Ancos, B., Ibañez, E., Reglero, G., Cano, M.P., 2000. Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruit. *J. Agric. Food. Chem.* 48, 873-879.
- Dennison, D. B., Kirk, J. R., 1978. Oxygen effect on the degradation of ascorbic acid in a dehydrated food system. *J. Food Sci.* 43(618), 609–612.
- Devic, E., Guyot, S., Daudin, J.D, Bonazzi, C., 2010. Kinetics of polyphenol losses during soaking and drying of cider apples. *Food Bioprocess Technol.* 3, 867-877
- Di Scala, K., Crapiste, G., 2008. Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT – Food Sci. Technol.* 41 (5), 789–795.
- Garau, M. C., Simal, S., Roselló, C., Femenia, A., 2007. Effect of air drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. Canoneta) by-products. *Food Chem.* 104, 1014–1024.
- Georgé, S., Brat, P., Alter, P., Amiot, M-J., 2005. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant derived products. *J. Agric. Food. Chem.* 53(5), 1370–1373.

- Guiné, R. P.E., 2006. Influence of drying method on density and porosity of pears. *Food Bioprod. Process.* 84 (3), 179-185.
- Gregory, J. F., 1996. Vitamins. In O. R. Fennema (Ed.), *Food chemistry* (3rd ed.) (pp. 531-616). New York: Marcel Dekker.
- Julkunen-Tiitto, R., Sorsa, S., 2001. Testing the effects of drying methods on willow flavonoids, tannins, and salicylates. *J. Chem. Ecol.* 27, 779-789.
- Karathanos, V.T., Villalobos, G., Saravacos, G.D., 1990. Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. *J. Food Sci.* 55 (1), 218–223.
- Katekawa, M.E., Silva, M.A., 2004. Study of porosity behaviour in convective drying of bananas. In *Proceeding of the 14th. International Drying Symposium (IDS 2004)*, Sao-Paulo, Brazil, August 22-25, B:1427-1434.
- Kaymak-Ertekin, F., 2002. Drying and rehydrating kinetics of green and red peppers. *J. Food Sci.* 67, 168–175.
- Khraisheh, M.A.M., Cooper, T.J.R., Magee, T.R.A., 1997. Shrinkage characteristics of potatoes dehydrated under combined microwave and convective air conditions. *Drying Technol.* 15(3&4), 1003–1022.
- Koç B., Eren I., Ertekin F.K., 2008. Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method. *J. Food Eng.* 85, 340–349.
- Lang, W., Sokhansanj, S., Rohani, S., 1994. Dynamic shrinkage and variable parameters in Bakker-Arkema's mathematical simulation of wheat and canola drying. *Drying Technol.* 12(7), 1687–1708.
- Lin, T.M., Durance, T.D., Scaman, C.H., 1998. Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices. *Food Res. Int.* 31(2), 111–117.
- Lozano, J. E., Rotstein, E., Urbicain, M. J., 1983. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. *J. Food Sci.* 48, 1497-1502.
- Lozano, J. E., Urbicain, M. J., Rotstein, E., 1980. Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits. *J. Food Sci.* 45, 1403-1407.
- Madiouli, J., Sghaier, J., Lecomte, D., Sammouda, H., 2010. Determination of porosity change from shrinkage curves during of food material. *Food Bioprod. Process.* doi:10.1016/j.fbp.2010.12.002.

- Magee, T.R.A., Wilkinson, C.P.D., 1992. Influence of process variables on drying of potato slices. *Food Sci. Technol. Int.* 27, 541–549.
- Martín-Cabrejas, M. A., Aguilera, Y., Pedrosa, M., Cuadrado, C., Hernández, T., Díaz, S., et al., 2009. The impact of dehydration process on antinutrients and protein digestibility of some legume flours. *Food Chem.* 114, 1063-1068.
- Mayor, L., Sereno, A.M., 2004. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *J. Food Eng.* 61, 373–386.
- McLaughlin, C.P., Magee, T.R.A., 1998. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J. Food Eng.* 35, 267–280.
- McMinn W. A.M., Magee T.R.A., 1997. Physical characteristics of dehydrated potatoes – Part I. *J. Food Eng.* 33, 37-48.
- Mejia-Meza, E.I., Yanez, J.A., Davies, N.M., Rasco, B., Younce, F., Remsberg, C. M., et al., 2008. Improving nutritional value of dried blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) combining microwave-vacuum, hot-air drying and freeze drying technologies. *Int. J. Food Eng.* 4(5). Article 5.
- Michalczyk, M., Macura, R., Matuszak, I., 2009. The effect of air-drying, freeze-drying and storage on the quality and antioxidant activity of some selected berries. *J. Food Process. Preserv.*, 33, 11–21.
- Nicolas, J. J., Richard-Forget, F. C., Goupy, P. M., Amiot, M. J., Aubert, S. Y., 1994. Enzymatic browning reactions in apple and apple products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 34, 109–157.
- Nieto, A., Castro, M., Alzamora, S.M., 2001. Kinetics of moisture transfer during air drying of blanched and/or osmotically dehydrated mango. *J. Food Eng.* 50, 175–185.
- Nieto, A.B., Salvatori, D.M., Castro, M.A., Alzamora, S.M., 1998. Air drying behavior of apples as affected by blanching and glucose impregnation. *J. Food Eng.* 36, 63–79.
- Nisha, P., Rekha, S.S., Aniruddha, B.P., 2004. A study on degradation kinetics of ascorbic acid in amla (*Phyllanthus emblica* L.) during cooking. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 55(5), 415–422.
- Qu, W., Pan, Z., Ma, H., 2010. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. *J. Food Eng.* 99, 16e23.

- Rahman, M.S., 2001. Toward prediction of porosity in foods during drying: A brief review., *Drying Technol.* 19(1), 1–13.
- Ratti, C., 1994. Shrinkage during drying of foodstuffs. *J. Food Eng.* 23, 91–105.
- Riva, M., Campolongo, S., Leva, A.A., Maestrelli, A., Torreggiani, D., 2005. Structure–property relationships in osmo-air-dehydrated apricot cubes. *Food Res. Int.*, 38(5), 533–42.
- Schultz, E.L., Mazzuco, M.M., Machado R.A.F., Bolzan, A., Quadri, M.B., Quadri M.G.N., 2007. Effect of pretreatments on drying, density and shrinkage of apple slices. *J. Food Eng.* 78, 1103–1110.
- Simal, S., Rossello', C., Berna, A., Mulet, A., 1998. Drying of shrinking cylinder-shaped bodies. *J. Food Eng.* 37, 423–435.
- Uddin, M.S., Hawlader, M.N.A., Zhou, L., 2001. Kinetics of ascorbic acid degradation in dried kiwifruits during storage. *Drying Technol.* 19, 437–446.
- Uddin, M.S., Hawlader, M.N.A., Ding, L., Mujumdar, A.S., 2002. Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage. *J. Food Eng.* 51(1), 21–26.
- Vieira, M.C., Teixeira, A.A., Silva, C.L.M., 2000. Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuacu (*Theobroma grandiflorum*) nectar. *J. Food Eng.* 43, 1–7.
- Wang, X.Y., Kozempel, M.G., Hicks, K.B., Sieb, P.A., 1992. Vitamin C stability during preparation and storage of potato flakes and reconstituted mashed potatoes. *J. Food Sci.* 57(5), 1136–1139.
- Yaldiz, O., Ertekin, C., Uzun, H., 2001. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. *Energy.* 26(5), 457–65.
- Yousif, A.N., Durance, T.D., Scaman, C.H., Girard, B., 2000. Headspace volatiles and physical characteristics of vacuum-microwave, air, and freeze-dried oregano (*Lippia berlandieri* Schauer). *J. Food Sci.* 65, 926–930.

III.4.ARTICLE 4

DJENDOUBI MRAD N., BOUDHRIOUA N., KECHAOU N., COURTOIS F., BONAZZI C. (2012). Effect of osmo-dehydration conditions on the quality attributes of pears. À soumettre à International of Food Engineering

Effect of osmo-dehydration conditions on the quality attributes of pears

ABSTRACT:

The aim of this work is to study the effect of osmotic dehydration on: (1) mass transfer (solid gain (SG) and water loss (WL)) and (2) on some quality attributes kinetics degradation of pears (ascorbic acid degradation and total phenolic contents, color). Pears (*Pyrus communis* cv. Conference) samples ($1 \times 0.8 \times 0.8 \text{ cm}^3$) were osmotically dehydrated for different time, following a 5^3 central composite experimental design (osmosis time: 30, 120, 210, 300, and 390 min, sucrose concentration: 25, 35, 45, 55 and 65 °Brix and temperature 20, 30, 40, 50, and 60 °C). The interactive term of osmosis time, sucrose concentration and temperature have a significant effect on WL and SG. As expected, water loss and solids' gain increased with the increase of temperature and solution concentration. Sucrose concentration, osmosis time and temperature induce significant increase of a^* and b^* colorimetric parameters but did not affect the lightness (L^*) of pear slices. This seems to be a result of matrix concentration and solids uptake. Regarding total phenols and ascorbic acid contents, the osmotic treated samples showed the highest ascorbic acid and total phenols losses. Osmosis time is the most important factor affecting total phenolic content. Volume change of samples is linearly correlated with temperature and osmosis time. These results suggest that shrinkage is essentially due to water loss and solid gain.

Keywords: osmotic dehydration, quality, antioxidants, *Pyrus communis* Conference

1. Introduction

There's a constant increasing demand for healthy, natural and delicious fruits. Studies on fruits and vegetables, especially, have shown how these products lower the risk of several chronic diseases such as a heart disease, cancer, and diabetes. These effects are mostly associated with biologically active components that naturally exist in the product. The most important are the phenolic compounds, the carotenoids, vitamins C and E, and fibers. Composite foods such as ice creams, cereals, dairy and bakery products highly require finished processed fruits.

Osmotic treatment is a procedure that involves immersing a solid food in a hypertonic aqueous solution. It leads to the loss of water and a solute shift from the solution into the food. Osmotic solute transfer from the solution into the product goes hand in hand with water

change from the product into the osmotic solution (Kowalska and Lenart 2001; Ponting and others 1966). The factors affecting the rates of water removal and solute impregnation are the composition and the concentration of the osmotic solutes, the temperature of the osmotic solution, immersion time, the level of agitation, the specific characteristics of the food and the solution-to-food ratio. The osmotic dehydration of common fruits and vegetables, such as apples, bananas, carrots, potatoes, tomatoes etc. has been described by several authors (Bolin and others 1983; Lerici and others 1985; Rastogi and others 1997).

Osmotic dehydration system has drawn increased attention thanks to the following advantages: (1) mild process temperatures do not affect the semi-permeable characteristics of cell membranes, (2) moderate temperatures can enhance the retention of color and flavor, (3) osmotic dehydration can reduce the overall energy requirement for further drying processes of the product such as hot-air drying and freeze drying (Lazarides and Mavroudis 1995; Lenart and Lewicki 1988; Ponting 1973). In spite of those advantages, its commercial applications are still quite limited. Problems associated with difficulties to control large solute uptake by the food material, recycling and microbial stability of osmotic solutions are the main reasons for the limited industrial development (Lazarides and others 1995). Large solute uptake tends to cause a decreasing of the dehydration rate during the osmotic dehydration and further drying processes due to the reduced osmotic pressure gradient across the product-medium interface. In addition, large solute uptake gives negative impact on the nutritional profile of the product (Lazarides and Mavroudis 1996).

Most of the papers dealing with osmotic treatment of foodstuffs have been mainly focused on the modeling of the dehydration step in order to optimize the process conditions and ultimately expedite dehydration, but fewer studies have quantified the impact of process conditions on the quality attributes of the final product. The authors examined the effect of variables process on the final product quality attributes, whereas the investigation of the kinetic degradation of these quality attributes during processing is essential for the choice of the optimal processing condition.

The aim of the present work is to evaluate the influence of osmotic dehydration parameters on the kinetic degradation of some quality attributes of pear slices (total phenol content, ascorbic acid content, color, volume change) and on mass transfers (water loss and solid gain).

2. Material and Methods

2. 1. Raw material

Fresh pears (*Pyrus communis* vc. Conference) were purchased from a local market in Massy (France) and stored at (4 °C) until use. Individual weight of pear was 300 ± 25 g. Pears were equilibrated to room temperature before being cut into parallelepipedic pieces ($1 \times 0.8 \times 0.8$ cm³, initial dimensions) with a cutter and a knife.

Osmotic dehydration procedure

Osmotic dehydration of the pears was conducted at a central composite design of five levels of temperatures (20, 30, 40, 50 and 60 °C) and five levels of osmotic sucrose solution concentrations (25, 35, 45, 55 and 65 w/w). Sampling period was fixed at 30, 120, 210, 300 and 390 min (Table 1).

Table 1. Operating conditions used for osmotic dehydrated pear pieces.

Variables	Coded levels				
	-2	-1	0	1	2
Sucrose concentration (C) (°brix)	25	35	45	55	65
Temperature of sucrose solution (T) (°C)	20	30	40	50	60
Osmosis time (t) (min)	30	120	210	300	390

Samples were removed for solid gain, water loss, color parameters (L*, a* and b*), volume change, total phenolic and ascorbic acid contents measurements.

Osmotic solutions were prepared with commercial sucrose and distilled water. The slices were placed in 650 ml beakers containing the osmotic solution and maintained in a temperature-controlled bath for different drying times (according to the conditions presented in Table 1). Homogenization of the osmotic solution was obtained by mild and constant mechanical agitation at 100 rpm. The mass ratio of the osmotic medium to the sample was 20:1 in order to avoid significant dilution of the medium and subsequent decrease in driving force during the process. Mild temperatures (20-60 °C) were used to avoid fruit degradation and cooking. The oxidation associated with long exposure to light was also prevented by keeping the samples in darkness during the processing. The samples were removed from the solution, drained, and the excess solution on the surface was removed using absorbent paper.

3. 2. Determination of solid gain and moisture loss

Weight and moisture content of pear slices were measured individually. For each set of experiments, before and after the process, samples of the fruits were weighed and then oven dried and weighed to determine their solid content.

The initial mass differences between samples were accounted for by expressing the water loss and solid gain in gram per gram initial dry matter (g g IDM⁻¹) (Shi and others 1995; Azuara and others 1998; Sereno and others 2001). Calculations of the amount of water loss and solid gain and their rates using the gravimetric method were based on the following relations:

$$\text{Water loss in relation to initial fresh mass of sample (g/g)} = \frac{[(m_0 - m) + (S - S_0)]}{m_0} \quad (1)$$

$$\text{Solid gain in relation to initial fresh mass of sample (g/g)} = \frac{(S - S_0)}{S_0} \quad (2)$$

where m_0 , m are the initial mass and mass after sample period, S_0 , S the initial mass of solids and mass of solids after sampling period, respectively.

2. 3. Analysis

2. 3. 1. Moisture content

Moisture content was determined using the gravimetric method. The sample was dried in a ventilated oven at 70 °C for 24 h. Moisture content was calculated from the weight difference between the fresh and the dried sample and expressed as g per g of the dry mater (DM).

2. 3. 2. Surface colour measurement

The colour of pear slices was determined using a Minolta Chroma Meter (HunterLab, CR-200, France) calibrated with a white standard tile. The results were expressed as Hunter colour values of L^* , a^* , and b^* , where L^* was used to denote lightness, a^* redness and greenness, and b^* yellowness and blueness. Hunter values of the fresh and osmotic dehydrated samples were measured in triplicate.

The chroma value is calculated by the following equation:

$$\text{Chroma} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}, \quad (3)$$

2. 3. 3. Determination of total phenolic and ascorbic acid contents

A sample (5 g, weighed with precision) was homogenized with 10 mL of acetone (70:30, v/v) for 10 min. The raw extract was obtained after filtration on a filter paper (Whatman n°2). The complete analytical procedure was performed according to Georgé and others (2005). Polyphenols are commonly determined using Folin-Ciocalteu reagent, which interacts with other different reducing non-phenolic substances and can lead to an overestimation of polyphenol content. A solid phase extraction using a 1 cc-Oasis-HLB™ cartridge (Waters) was carried out on the raw extract of pear to eliminate the water-soluble reducing interferences, including ascorbic acid (AA). Colorimetric correction was performed by subtracting interfering substances contained in the water washing extract to the raw extract.

The water washing extract was then heated (2 h at 85 °C) in order to eliminate AA. AA content was determined by subtracting substances contained in the water washing extract to the heated washing extract.

Total phenolic content (PC) was expressed as equivalent gallic acid (GA) (mg GA /100 g IDM) using a standard curve prepared at different concentrations of GA. AA content was expressed in mg/100 g IDM of pears.

2. 3. 4. Volume change

Sample dimensions before and after osmotic dehydration process were measured by using a numeric calliper.

2. 4. Statistical analysis

The STATGRAPHICS plus 5.1 was used for the statistical analysis of results. Data obtained were subjected to a multiple analysis of variance (ANOVA) and the average values were compared using the Duncan multiple range test, at the 95% confidence level. Additionally, contour plots were performed.

3. Results and Discussion

3. 1. Effect of osmotic dehydration conditions on mass transfers

The contour plots of water loss and solid gain of pear pieces osmotically dehydrated are shown in Figs. 1 and 2.

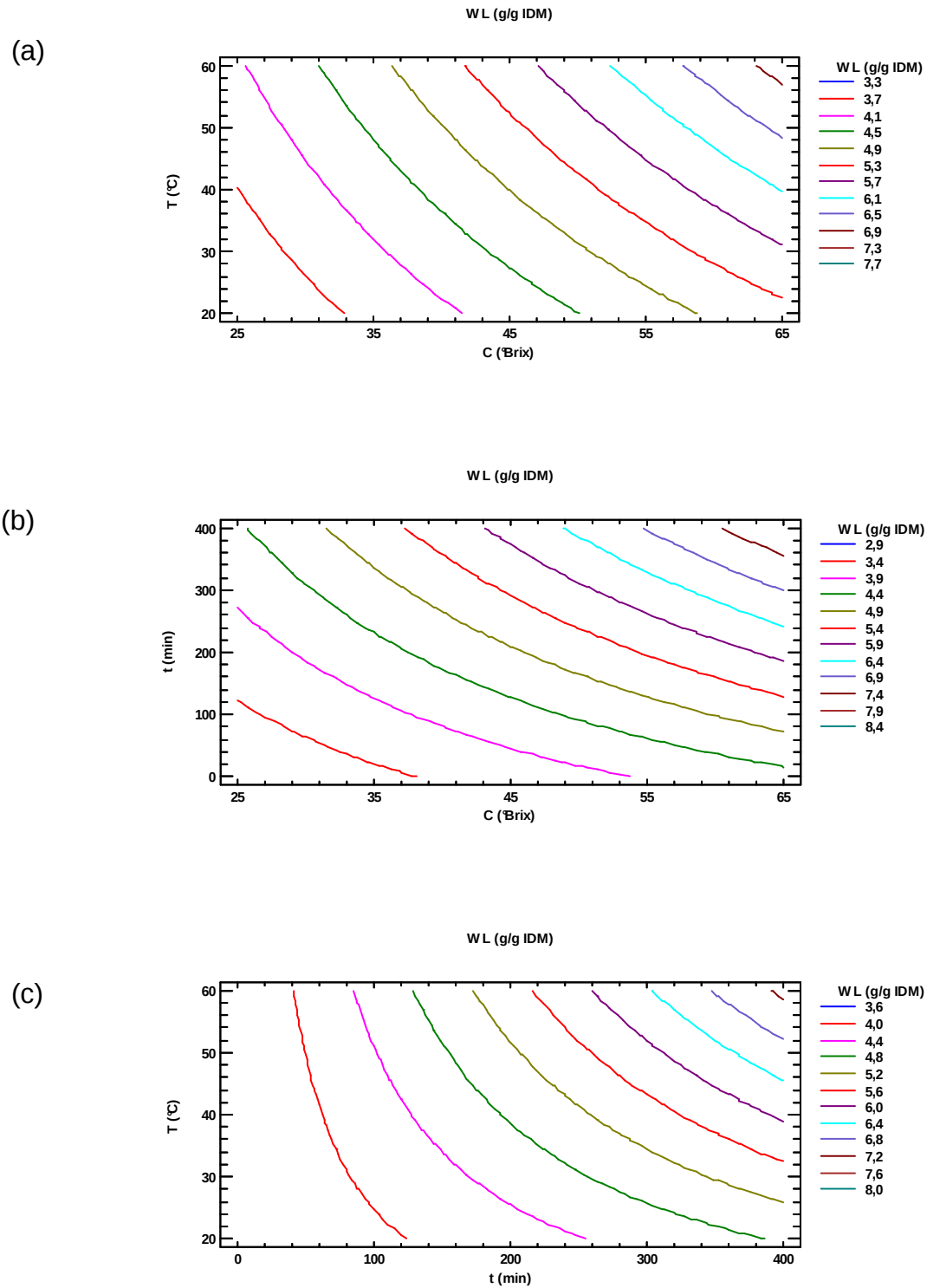


Figure 1. Contour plots for water loss (WL) of pear pieces. Constant osmo-dehydration conditions: (a) osmosis time = 210 min, (b) temperature = 40°C, (c) sucrose concentration = 45° brix.

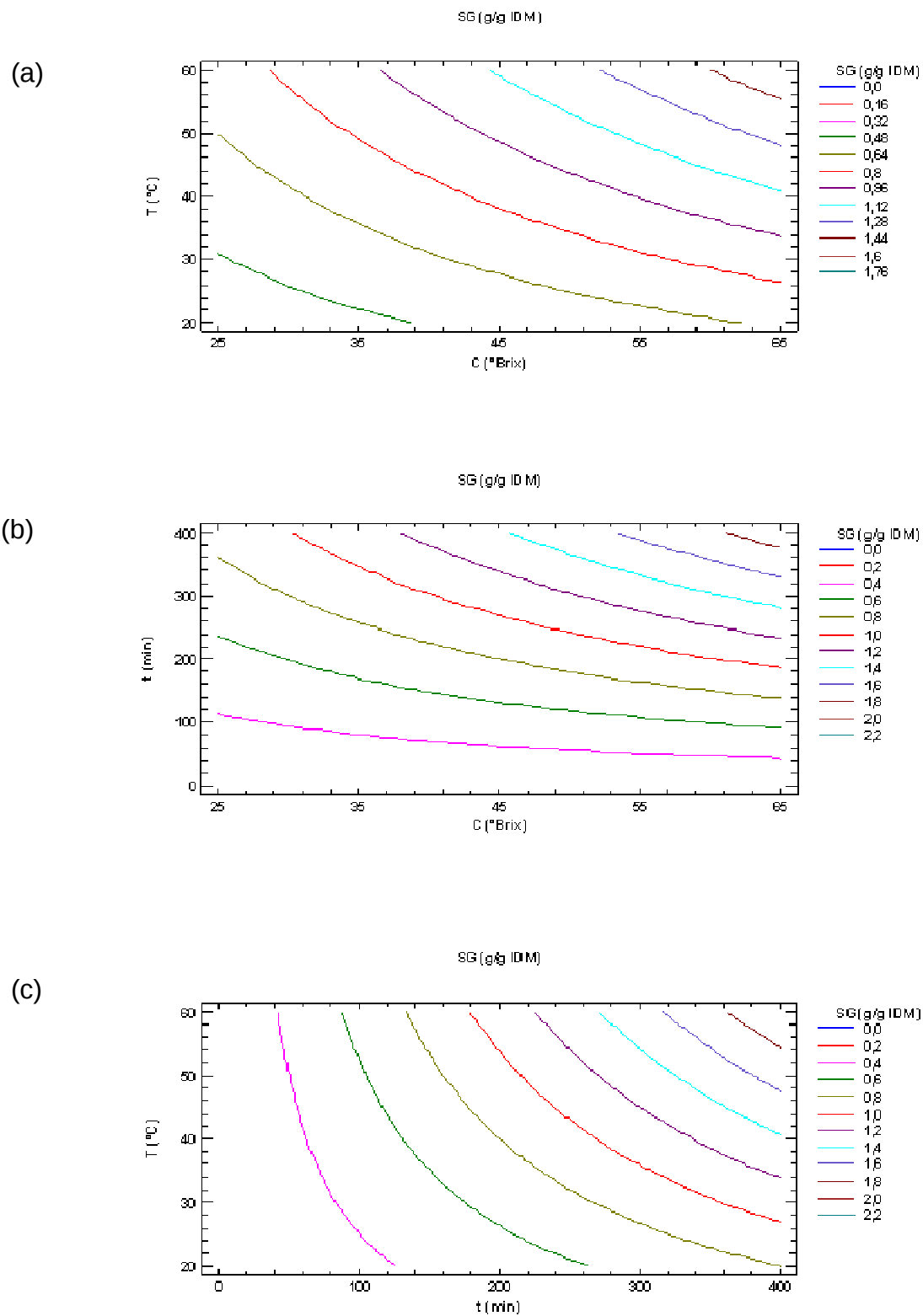


Figure 2. Contour plots for solid gain (SG) of pear pieces. Constant osmo-dehydration conditions: (a) osmosis time = 210 min, (b) temperature = 40°C, (c) sucrose concentration = 45° brix.

The magnitude of *p-value* and coefficient (*Coef*) value in Table 2 indicates the positive contribution of sucrose concentration on water loss. It implies increased water loss with increase of solution concentration. Further, the interaction term of immersion time, sucrose concentration and temperature have positive and significant effect on water loss. The main factor affecting solid gain was the interaction between immersion time, sucrose concentration and temperature of pears. The increase in solution concentration resulted in an increase in the osmotic pressure gradients and, hence, higher water loss (fig. 1a and fig.1b) and solid uptake (fig. 2a and fig. 2b) values throughout the osmosis period were obtained. Similar results were reported by Azoubel and Murr 2004. These results indicate that by choosing a higher concentration medium (60%), some benefits in terms of faster water loss could be achieved. However, a much greater gain of solid is observed. The increasing on solids gain and water loss with the solution concentration is due the high concentration difference between the pear samples and osmotic solution which increased the rate of diffusion of solute and water exchange with osmotic solution. Earlier report of Lerici and others (1985) stated that water loss and solids gain by fruit pieces increased with increase in osmotic solution concentration. Lazarides and others (1997) attributed the increased mass transfer of sugar molecules with increasing concentration to possible membrane swelling effect, which might increase the cell membrane permeability.

Typical temperature effect on osmotic dehydration of pears is presented in Fig. 1c and Fig. 2c for the 45% (w/w) solutions. It was observed that temperature has increasing effect on the osmotic dehydration of pears. The increasing of osmotic medium temperature caused increased water loss and solid gain. Higher water loss and solids gain were observed at 40°C compared to those at 30°C and 20°C. Increase in solids gain and water loss when samples were immersed into a high temperature solution is due to increase in rate of diffusion in this condition. Higher temperatures seem to promote faster water loss through swelling and plasticizing of cell membranes as well as the better water transfer characteristics on the product surface due to lower viscosity of the osmotic medium (Contreras and Smyral 1981). This increasing of temperature influence has been clearly shown in previous works dealing with osmotic dehydration (Atares and others 2011; Lazarides and others 1995).

3. 2. Effect of osmotic dehydration variables on the quality attributes of pears

3. 2. 1. Ascorbic acid

Fig. 3 represents the contour plots of ascorbic acid content versus solution temperature and sucrose concentration (Fig. 2a), versus immersion time and sucrose concentration (Fig. 3b) and versus osmosis time and solution temperature (Fig. 3c).

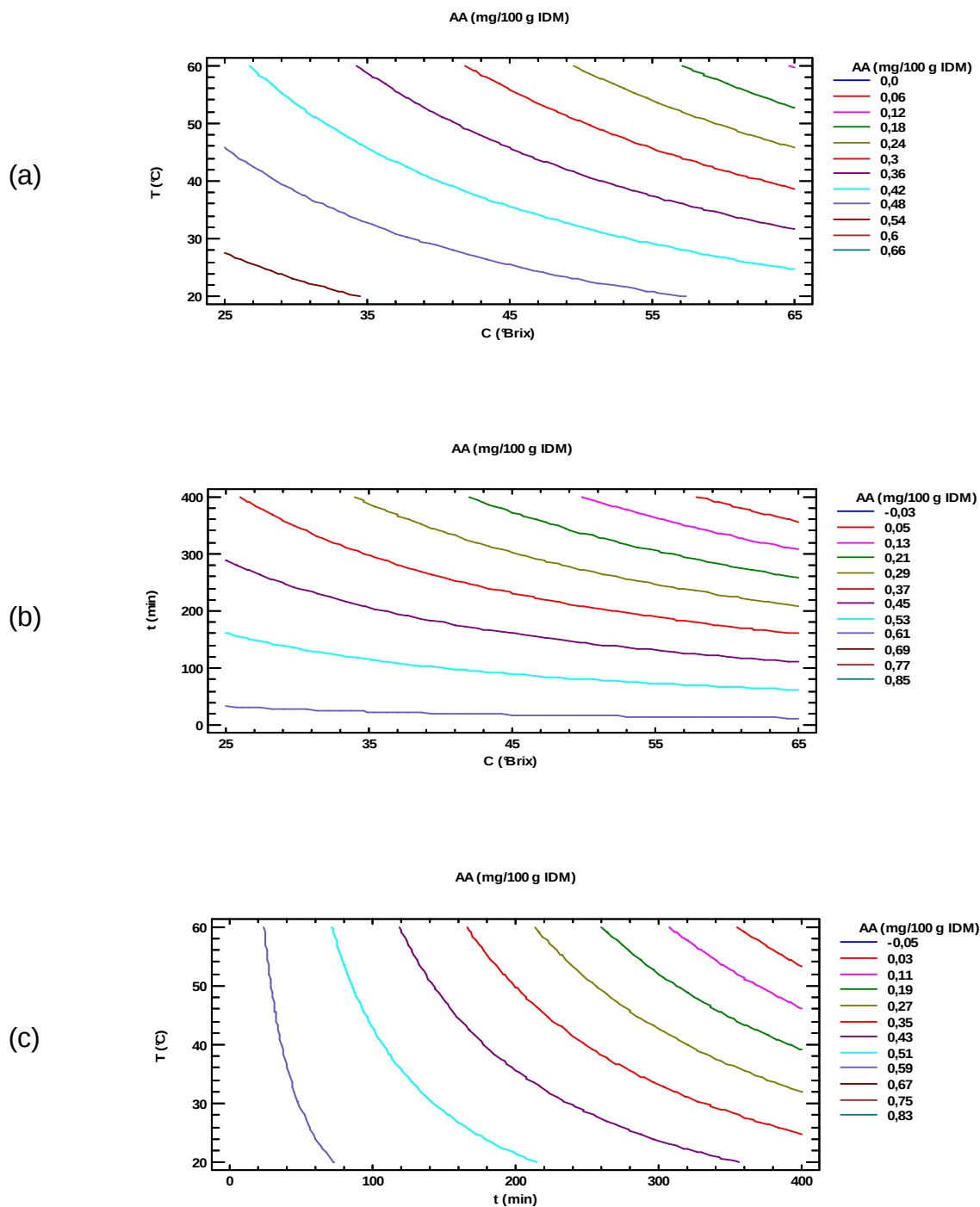


Figure 3. Contour plots for ascorbic acid content (AA) of pear pieces. Conditions: (a) osmosis time = 210 min, (b) temperature = 40°C, (c) sucrose concentration = 45° brix.

The ascorbic acid content decreases with increasing processing time, osmotic concentration and temperature. Similar results were observed by Devic (2010) for osmodehydrated apples. The author reported that two independent mechanisms could be considered to explain the AA losses during osmo-dehydration of fruit: losses by diffusion from the fruit tissue into the osmotic solution during dehydration and losses due to chemical degradation during processing.

During osmotic dehydration, sucrose concentration in the soaking solution had a noticeable impact on ascorbic acid loss. Renzo and others (2007) have shown that increasing the concentration of the soaking solution accelerates the outgoing moisture flux. This could explain the loss of ascorbic acid, which is highly soluble in water, by leaching with water. A change of temperature of the sucrose solution from 20 to 60 °C appears to have also an important impact on ascorbic acid content (Figs 3a and 3c). Ascorbic acid was mainly lost due to heat-sensitive reactions, mainly oxidation.

3. 2. 2. Total phenolic content

The highest significant decrease in the total phenolic was observed in the sample that was osmotically treated for 390 min. The osmosis time is the most significant factor ($p < 10^{-3}$ (Table 2)) affecting the total phenolic content. More than one half of the total phenolics present in samples was lost (68.8%). Decreasing osmotic concentration time to 1 h decreased the loss of total phenolics to only 20%.

Total phenolic content of osmo-convective dried pears was significantly affected by the temperature of the sucrose solution and also by the sucrose concentration ($p < 0.05$), Table 2).

The loss of phenolic compounds during osmo-dehydration of fruit may be explained by both phenomena:

- The diffusion of the pear's hydrophilic smallest phenolic compounds with water into the osmotic solution during osmotic drying (Devic and others 2010; Renard, 2005). But this explanation is not sufficient because the essential phenolic compounds of pear are procyanidins, which are polymerized compounds and they cannot leach easily with water.
- The oxidation; increasing temperature resulted in an enhanced thermal degradation of cell membranes integrity, putting into contact phenolics and enzyme responsible of the oxidation reactions.

3. 2. 3. Volume change

In the conditions tested, final volume of pear slices, on average, ranged between 0.71 and 0.12 cm³. The extent to which the pear pieces volume was significantly affected by the interaction between temperature and osmosis time (Table 2). For both variables (temperature and osmosis time), the harsher the conditions used, the greater the volume loss and the lower the final volume. These results suggest a better preservation of the cellular structure in pear pieces dehydrated under the mildest conditions of temperature and osmosis time (40°C and 210 min). High temperature promotes mobility in the system and favors the mass transfers, resulting in more extensive shrinkage when high temperature was applied as shown in Fig. 4.

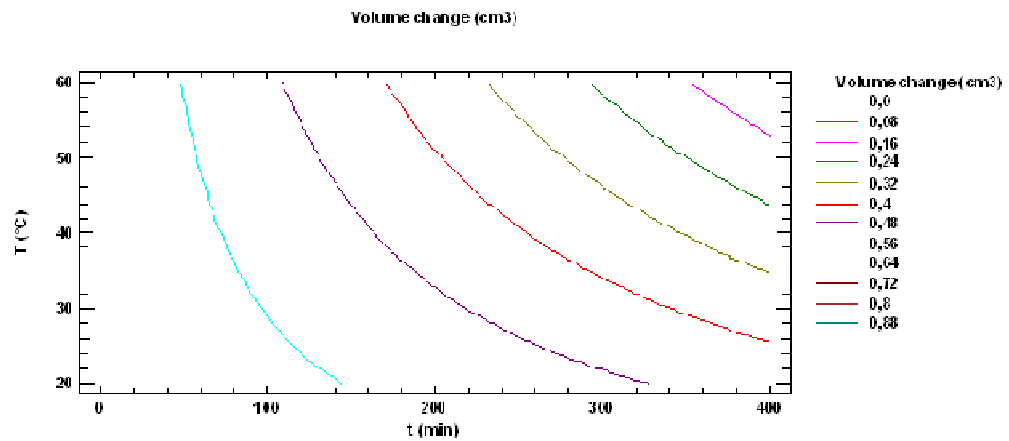


Figure 4. Contour plot for volume change of pear pieces.

3. 2. 4. Color

During the osmotic dehydration of fruits and vegetables, the loss of color is one of the most significant changes. An increase was found in the a*, and b* values of osmotic dehydrated parallelepipedic pieces of pears, whereas L* still invariant. Thus, for fresh fruit the values were L*=65.82±1.67, a*=-0.42±0.41, b*=16.77±0.01, and for osmotic dehydrated fruits these values ranged as follows: L* from 56.47 to 71.21, a* from -1.93 to 3.75, and b* from 10.95 to 25.95.

Changes in redness and yellowness of pear can be evaluated by chroma colorimetric parameter, calculated according to Eq. (5) previously shown. Only the interaction term between osmosis time and sucrose concentration has a significant effect ($p < 0.05$) on the chroma variable (Table 2).

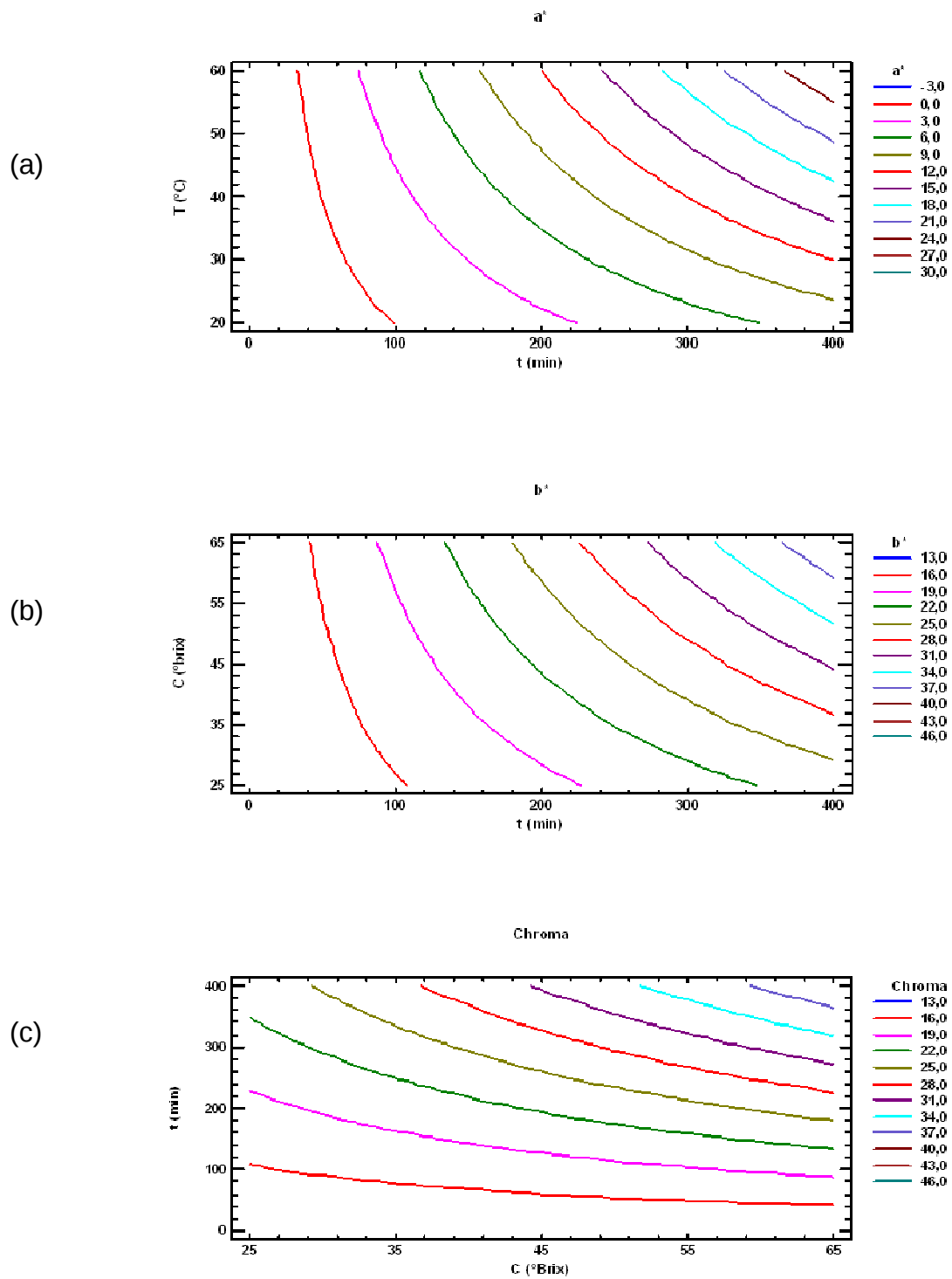


Figure 5. Contour plots for color parameters (a^* , b^* and chroma) of pear pieces. Conditions: (a) sucrose concentration = 45° brix, (b) temperature = 40°C.

Redness (a^*), yellowness (b^*) and chroma parameters for pear samples increased when they were treated in sucrose solutions. It could be observed that redness (a^*) and yellowness (b^*) parameters increased with the osmotic solution concentration Fig. 5.

This indicated lightening in colour, and concentration of red pigment due the removal of water from pear samples. The increase in redness and yellowness is clear and seems to be a result of matrix concentration and solids uptake. Moreover, chroma increased with increase the osmotic solution concentration. Chroma values (Fig. 5) increase during the osmotic dehydration. It was the only colour parameter that had a significant increase along the process, denoting colour intensification.

4. Conclusion

The stability of various nutritional and functional quality parameters of parallelepipedic pieces of pears during osmotic dehydration depended mostly on the applied operating conditions.

The sucrose concentration in the osmotic solution (25–65% w/ w), osmosis time (30–390 min) and temperature (20–60 °C) had a linear significant impact on water loss and solid gain. The water loss and solid gain were increased with increasing concentration and temperature. Chroma revealed colour intensification along osmotic dehydration. Sugar impregnation seemed to maintain luminosity, resulting in a final product very close to the fresh fruit. Longer osmotic concentration time resulted in higher loss of phytonutrients, mainly due to the leaching into sucrose solution and negative influence of oxygen.

References

- Atares L, Sousa Gallagher MJ, Oliveira FAR. 2011. Process conditions effect on the quality of banana osmotically dehydrated. *J Food Eng* 103: 401–408.
- Azoubel PM, Murr FEX. 2004. Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *J Food Eng* 61: 291–295.
- Azuara E, Beristain CI, Gutierrez GF. 1998. A method for continuous kinetic evaluation of osmotic dehydration. *LWT* 31:317–321.
- Bolin HR, Huxsoll CC, Jackson R, Ng KC. 1983. Effect of osmotic agents and concentration on fruit quality. *J Food Sci* 48:202–205.
- Contreras JE, Smyral TG. 1981. An evaluation of osmotic concentration of apple rings using corn syrup solids solutions. *Canadian Instit Food Sci Technol J* 14: 310–314.

- Devic E, Guyot S, Daudin JD, Bonazzi C. 2010. Effect of Temperature and Cultivar on Polyphenol Retention and Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Apples. *J Agri Food Chem* 58: 606–614.
- Georgé S, Brat P, Alterand P, Amiot MJ. 2005. Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived Products. *J Agri Food Chem* 53:1370-1373.
- Kowalska H, Lenart A. 2001. Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables. *J Food Eng* 49:137–140.
- Lazarides HN, Gekas V, Mavroudis N. 1997. Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing. *J Food Eng* 31(3): 315–324.
- Lazarides HN, Katsanidis E, Nickolaidis A. 1995. Mass transfer kinetics during osmotic preconcentration aiming at minimal solid uptake. *J Food Eng* 25(2): 151–166.
- Lenart A, Lewicki. 1980. Energy consumption during osmoconvection drying of fruits and vegetables. In A. S. Mujumdar (Ed.), *Drying of solids* (pp. 354–366). New York: International Science Publisher.
- Lerici CR, Pinnavaia G, Dalla Rosa M, Bartolucci L. 1985. Osmotic dehydration of fruits: influence of osmotic agents on drying behavior and product quality. *J Food Sci* 50:1217–1220.
- Ponting JD, Walters, GG, Forrey RR, Jackson R, Stanley WL. 1966. Osmotic dehydration of fruits. *J Food Technol* 20:125–128.
- PONTING JD. 1973. Osmotic dehydration of fruits: Recent modifications and applications. *Process Biochem* 8: 18–22.
- Rastogi NK, Raghavarao KSMS, Nirarjan K. 1997. Mass transfer during osmotic dehydration of banana, Fickian diffusion in cylindrical configuration. *J Food Eng* 31: 423–432.
- Renard CMGC. 2005. Effects of conventional boiling on the polyphenols and cell walls of pears. *J Sci Food Agri* 85 (2): 310–318.
- Renzo M, Fernandez RM, Norena CPZ, Brandelli A. 2007. Osmotic dehydration of Muskmelon (*CUCUMIS MELO*): Influence of blanching and syrup concentration. *J Food Process and Preserv* 31 (4):392-405.
- Sereno AM, Moreira R, Martinez E. 2001. Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. *J Food Eng* 47: 43–49.
- Shi J, Le Maguer M. 2002. Osmotic dehydration of foods: Mass transfer and modeling aspects. *Food Rev. Int.* 18: 305–335.

III.5. ARTICLE 5

**DJENDOUBI MRAD N., REBAI A., BONAZZI C., KECHAOU N.,
COURTOIS F., BOUDHRIOUA MIHOUBI N. (2012). Multi-criteria
optimization of osmo-convective drying of pears slices. À soumettre au
Journal Food and Bioproduct Processing.**

Multi-criteria optimization of osmo-convective drying of pears slices

Abstract

Response surface methodology was applied to determine the optimum processing conditions that lead to minimum water activity, minimum ascorbic acid loss, minimum total phenol loss as well as total processing time and water activity lower than 0.6. Temperature of sucrose solution (25-65°C), osmosis time (30-390 min), sucrose concentration (25-65% w/w) and drying temperature (30-70°C) were the factors investigated with respect to ascorbic acid and total phenol losses, total processing time, total difference of colour and water activity (a_w). Experiments were arranged according to Central Composite Design with these four factors each at five different levels. Experiments were conducted with constant agitation rate of 100 rpm and solution to sample ratio of 20:1 (w/w). With respect to ascorbic acid and total phenol losses, total processing time, total difference of colour and water activity, both linear and quadratic effects of variables were found to be significant ($p < 0.05$). For each response, second order polynomial models were developed using Multiple Linear Regression Analysis. Analysis of Variance (ANOVA) was performed to check the adequacy and accuracy of the fitted models. The optimal conditions for minimum water activity, minimum ascorbic acid loss, minimum total phenol loss as well as minimum total processing time and water activity lower than 0.6 correspond to temperature of sucrose solution of 28°C, sucrose syrup concentration of 25%, osmosis time of 30 min, drying temperature of 60°C to obtain water activity of 0.54, total phenol loss of 60%, ascorbic acid loss of 71%, total processing time of 140 min and total difference of color of 290.

1. Introduction

Fresh pears have a short post-harvesting life, however they have a high commercial price and are appreciated because of their sensitive characteristics to save part of the production that would not be already consumed, and pears can be dried.

A vegetables drying induces a poor products quality at excessive air temperatures because of exposure to high temperatures for longer periods. The continuous removal of moisture from initial high level to a lower level affects the texture and the colour of the products (Djendoubi et al., 2012; Devic et al., 2010). Undesirable changes caused by some reactions such as enzymatic browning may result in quality changes, despite of the reduction of reaction rates by dehydration (Kouassi and Roos, 2001).

To remove a part of the water content of fresh vegetables and fruits osmotic dehydration is widely used. The osmo-dehydrated products are characterized by a high moisture activity ($a_w \sim 0.9$) and an intermediate humidity. This process is always used as a pre-treatment before further processing. It improves sensory, functional and even nutritional properties. The increase in sugar/acid ratio along with the improvement of the rehydration characteristics in texture and the stability of the colour pigment during storage improved the shelf life quality of the final product (Lenart, 1996; Torreggiani & Bertolo, 2004).

Osmotic dehydration combined with other drying processes provides the opportunity to produce novel shelf stable types of high quality products for both local and foreign markets (Rastogiet al., 2002).

The process of an initial osmotic treatment before convection drying is particularly beneficial as far as the quality of the given food product is concerned. Studies have shown that osmotic dehydration improves the product quality in terms of colour, flavour and texture (Ponting et al., 1966). Torreggiani (1993) and Raoult-Wack (1994) reviewed the merits of osmotic dehydration for product quality improvement and process efficiency. Heat damage to colour and flavour are minimized, as products are no longer subject to a high temperature over an extended period of time. Loss of fresh fruit flavour commonly occurring during usual air or vacuum drying methods is prevented by the use of sugar or syrup as the osmotic drying agent. Discoloration of the fruit by enzymatic oxidative browning is prevented by the high concentration of sugar surrounding the fruit pieces. The process achieves sweeter products compared to conventionally dried products. Osmotically dehydrated fruits and vegetables become very attractive for direct use because of their chemical composition and physico-chemical properties. Lenart and Lewicki (1988) reported much higher retention of taste and flavour substances in osmo-convection drying as compared to those dried by convection. Ponting et al. (1966) observed that osmotic-vacuum-dried product has more fruit flavour than the same freeze-dried fruit.

The principal criterion used for optimization of the combined DII/drying processes is the reduction of the total drying time (time spent in osmotic dehydration and air-drying) as to reduce operational costs (Fernandes et al., 2006). Some authors used the final value of the water activity of the product as a quality attribute for DII/air drying optimization. During optimization of industrial processes, several response variables usually describe the quality characteristics and perform measures of the systems. Some of the process variables are to be maximized and some are to be minimized. In many cases, these responses are competing, i.e.,

improving one response may have an opposite effect on another one, which further complicates the situation. Several approaches have been used to tackle this problem. One approach uses a constrained optimization procedure; the second is to superimpose the contour diagrams of the different response variables whereas the third approach is to solve the problem of multiple responses.

The general objective of this work is to investigate DII/air drying of pear slices by using Response Surface Methodology applied to Central Composite Experimental Design. The specific objectives are to: (1) model the influence of different operating factors (concentration and temperature of the osmotic solution, dehydration time and air drying temperature) on changes in colour (total difference of colour), total processing time, water activity, total phenolic loss and ascorbic acid loss of the pears, and (2) search an experiment region for the optimization in which the osmotic dehydration of the pears combined to the convective drying process acceptably achieved a multiple quality characteristics defined by a higher colour index, lower loss of total phenolic and ascorbic acid, minimal total processing time and a water activity value lower or equal to 0.6.

2. Material and methods

2. 1. Preparation of pear samples

Pears (*Pyrus communis* vc. Conference) were purchased from a local market in Massy (France) and stored at 4°C until use. Pears were equilibrated to room temperature before being cut into slices (10 × 8 × 8 mm, initial dimensions).

2. 2. Physical, chemical and instrumental analyses

2. 2. 1. Moisture content

Moisture content of the osmo-convective dried pears was determined using the gravimetric method. The sample was dried in the oven at 70°C for 24 h. Moisture content was calculated from the weight difference between the fresh and the dried samples and expressed as g per g of the dry mater (DM).

2. 2. 2. Water activity

Values of water activity (a_w) were measured at 25°C using an electronic hygrometer (FA-st lab). The equipment was calibrated with different solutions of standard saturated salts in the water activity range of interest. The water activity meter used had a sensitivity of 0.001.

2. 2. 3. Total phenol and ascorbic acid determinations

Total phenol (PC) and ascorbic acid (AA) contents were analyzed according to Georgé et al (2005). It's a rapid colorimetric method using Folin-Ciocalteu reagent to quantify the total phenol content in various fruits, vegetables, and derived products (juices) and to estimate AA content after removal of interfering nonphenolic reductants. In addition to the polyphenol quantification, Georgé et al. (2005) proposed a heating step in the colorimetric procedure to quantify ascorbic acid.

The total phenolic content loss (PCL) and AA content loss (AAL) according to raw pear were expressed in g/ g DMi (initial dry matter) and calculated as following:

$$PCL(t) = \frac{PC(0) - PC(t)}{PC(0)} \quad (1)$$

$$AAL(t) = \frac{AA(0) - AA(t)}{AA(0)}. \quad (2)$$

2. 2. 4. Colour measurement

For the representation of colour in the three-dimension space, the CIE 1976 L* a* b* system was adopted. L*, a* and b* parameter were determined with a Minolta CR200 analyser. L* represents lightness with 0 for black and 100 for white, a* as redness with positive values for red and negative values for green, and b* as yellowness with positive values for yellow and negative values for blue. Colour difference values ΔL^* , Δa^* , Δb^* were calculated according to following relations:

$$\Delta L^* = L^* - L_0^* \quad (3)$$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^* \quad (4)$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0^* \quad (5)$$

where L_0^* , a_0^* and b_0^* represent the colour taken as reference, the colour of fresh pear cubes. The colour intensity is expressed by the total difference of colour (ΔE^*). This value was calculated according to the following expressions (Nsonzi and Ramaswamy, 1998; Hernández et al., 2008):

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (6)$$

2. 3. Experimental methodology

2. 3. 1. Osmotic treatment

Sucrose solutions of different concentrations were prepared with commercial sucrose and distilled water (Table 1). The slices were placed in 250 ml beakers containing the osmotic solution and maintained in a temperature-controlled bath (Julabo SW 22) (Table 1).

Homogenization of the osmotic solution was obtained by mild and constant mechanical agitation at 100 rpm. The mass ratio of the osmotic medium to the sample was 20:1 to avoid significant dilution of the medium and subsequent decrease in driving force during the process. Mild temperatures (30-55°C) were used to avoid fruit degradation and cooking. The oxidation associated with long exposure to light was also prevented by keeping the samples in darkness during their processing. The samples were removed from the solution, drained, and the excess solution on the surface was removed using adsorbent paper. Weight and moisture content of the samples were measured individually.

2. 3. 2. Air drying

After removal from the osmotic solution, the dehydrated samples were drained, blotted with absorbent paper to remove the solution in excess, kept at 4°C for 24h to equilibrate the sugars' distribution within the product and then transferred to a convective pilot air dryer. The drier works as an open-loop system and is controlled by a computer, with temperature, relative air velocity and relative air humidity as adjustable parameters (Djendoubi et al., 2009). All experiments were conducted for an air velocity of 1.5 m/s and for an ambient relative humidity. Every 60 seconds the samples were weighed automatically.

2. 4. The experimental design

Response Surface Methodology (RSM) was used to estimate the main operating factors effects of DII/ air drying on the water activity (a_w), losses of total phenolic and ascorbic acid contents, colour, porosity, shrinkage and total processing time of pear cubes.

A Central Composite Design with four factors (sucrose concentration (x_1), temperature (x_2), immersion time (x_3) and drying temperature (x_4)) at five levels each was used for pears processing. The actual factor values and corresponding coded values of used operating conditions are given in Table 1.

Table 1. *Coded levels for independent DII/ air drying factors used on the experimental design of pear slices*

		Coded levels				
	Symbol	-2	-1	0	+1	+2
Sucrose concentration (°brix)	x ₁	25	35	45	55	65
Temperature of sucrose solution (°C)	x ₂	20	30	40	50	60
Osmosis time (min)	x ₃	30	120	210	300	390
Air drying temperature (°C)	x ₄	30	40	50	60	70

2. 5. Statistical analysis and model development

All chemical and physical analyses were performed in triplicate. Results are presented as mean value $\pm$ SE. The SPSS for Windows statistical package as well as the Minitab software was used for the statistical analysis of results. Data obtained were examined statistically for variation among treatment conditions (ANOVA). Pearson correlation analysis was also carried out to determine the relationship between the various responses and experimental factors. Multiple regression analysis was used to approximate the various responses of the experimental data to a linear model.

The experimental used design was based on the assumption that the osmotic dehydration combined to the convective drying process is one system affected by four independent variables namely, sucrose concentration, osmotic solution's, osmosis time and air drying temperature. For each response factors Y_i , a mathematical function, f , relating the response factors to the independent variables (x_i) was assumed to be given by the following relationship:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, x_4) \quad (7)$$

Due to the unknown and complex form of the function, f , a second degree polynomial equation was assumed to approximate the true function. Thus,

$$y_n = \beta_{n0} + \sum_{i=1}^4 \beta_{ni}x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{nii}x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{nij}x_ix_j \quad (8)$$

where β_{n0} , β_{ni} , β_{nii} and β_{nij} are constant coefficients and x_i are the independent variables.

The model adequacies were checked by R^2 , adjusted- R^2 and prediction error sum of squares (PRESS) (Myers & Montgomery, 1995). A good model will have a large adjusted R^2 , and a low PRESS. Significant terms in the model for each response were found by analysis of variance (ANOVA) and significance was judged by the F-statistic calculated from the data (Eren and Kaymak-Ertekin, 2007).

1. Results and discussion

3. 1. Influence of the processing variables on the quality parameters

Model coefficients and p values were used to evaluate the adequacy of suggested quadratic models. The results of second-order response surface model in the form of analysis of variance (ANOVA) are given in Tables 2 and 3. The results indicated that the fitted quadratic models for water activity, total processing time, total difference colour, and total phenols content and ascorbic acid content losses accounted for more than 90% of the variation in the experimental data, which were significant ($R^2 \geq 0.90$).

Table 2. Analysis of variance (ANOVA) for quadratic models.

Source	Sum of squares					
	Total (min)	processing time	Total phenolic content loss	Ascorbic acid loss	Water activity	Total colour
Model	757534**		0.215**	0.056*	0.136**	102544*
Residual	96299		0.183	0.0145	0.106	175161
Lack of fit	60240		0.080	0.009	0.087	44195
Pure error	36060		0.103	0.135	0.019	130967
Total	850833		0.398	0.201	0.242	277706

* Significant at p -value < 0.01.

** Significant at p -value < 0.001.

Table 3. Analysis of variance and coefficients for the prediction models using coded variables

Effect	Water activity, a_w (-)		Total phenol contents		Vitamin C content loss		ΔE^*		Total processing time (min)	
	Coefficient	<i>p</i> -value	Coefficient	<i>p</i> -value	Coefficient	<i>p</i> -value	Coefficient	<i>p</i> -value	Coefficient	<i>p</i> -value
Constant	0.732	$<10^{-3}$	0.503	$<10^{-3}$	0.799	$<10^{-3}$	221.539	$<10^{-3}$	417.000	$<10^{-3}$
x_1	0.026	0.092	-0.004	0.770	0.004	0.785	6.271	0.709	-9.917	0.510
x_2	0.011	0.436	0.016	0.236	0.003	0.848	-60.500	0.003	-43.250	0.011
x_3	-0.042	0.010	0.082	$<10^{-3}$	0.048	0.007	0.328	0.984	92.667	$<10^{-3}$
x_4	0.005	0.731	-0.038	0.010	-0.029	0.080	13.503	0.426	-125.833	$<10^{-3}$
x_1^2	-0.014	0.329	0.041	0.006	-0.015	0.340	-12.149	0.473	-11.917	0.430
x_2^2	-0.008	0.594	0.041	0.006	0.010	0.514	-36.376	0.045	-8.292	0.581
x_3^2	-0.059	0.001	0.050	0.002	0.006	0.685	30.842	0.083	2.083	0.889
x_4^2	-0.022	0.040	0.043	0.005	0.025	0.131	-8.180	0.627	56.458	0.002
$x_1 \times x_2$	0.033	0.078	-0.006	0.713	-0.020	0.310	8.588	0.677	1.375	0.940
$x_1 \times x_3$	-0.010	0.585	-0.007	0.672	-0.023	0.240	27.525	0.195	-20.375	0.276
$x_1 \times x_4$	0.004	0.818	$-5.705 \cdot 10^{-5}$	0.997	-0.005	0.798	7.611	0.711	-12.500	0.498
$x_2 \times x_3$	0.024	0.186	-0.049	0.007	0.016	0.407	-17.970	0.388	-13.500	0.465
$x_2 \times x_4$	-0.008	0.669	0.009	0.548	0.013	0.490	-16.367	0.431	43.375	0.031
$x_3 \times x_4$	-0.007	0.675	0.001	0.962	0.008	0.658	0.002	1.000	19.875	0.287
Fitted R^2	0.904		0.983		0.923		0.899		0.997	
Adjusted R^2	0.742		0.877		0.638		0.697		0.991	
Adequacy precision	0.069		0.061		0.074		8.051		71.680	

p-value < 0.05 is significant at $\alpha = 0.05$.

x_1 -sucrose concentration; x_2 -temperature of sucrose solution; x_3 -osmosis time; x_4 -drying temperature.

1.1.1. water activity (a_w)

The water activity model as fitted using response surface methodology in terms of the experimental factors corresponded to:

$$a_w = 0.732 + 0.026x_1 + 0.011x_2 - 0.042x_3 + 0.005x_4 - 0.014x_1^2 - 0.008x_2^2 - 0.059x_3^2 - 0.022x_4^2 + 0.033x_1x_2 - 0.010x_1x_3 + 0.004x_2x_3 + 0.024x_2x_4 - 0.008x_3x_4 - 0.007x_3x_4 \quad (11)$$

where x_i is the coded value of each factor.

x_1 : sucrose concentration, x_2 : temperature of sucrose solution, x_3 : osmosis time and x_4 : drying temperature.

Several conclusions could be obtained from Table 3, namely: (i) a quadratic term of osmosis time (x_3^2) is the most significant factor affecting the water activity; (ii) the water activity is also influenced by the independent variable osmosis time (x_3). Likewise, significant quadratic term of drying temperature (x_4^2) is found. Whereas, independent variables: sucrose concentration (x_1), temperature of sucrose solution (x_2), drying temperature (x_4), their quadratic terms, x_1^2 , x_2^2 , x_4^2 , , and interactive terms, x_1x_2 , x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_3 , x_2x_4 , x_3x_4 ; do not produce a significant effect on the water activity within the designed intervals.

As it is well known, the stability and safety of foods does improve if water activity (a_w) of the product decreases. The a_w of foods influences the multiplication, metabolic activity, resistance and survival of the organisms present (Leistner et al., 1981).

The reduction of a_w to about 0.93 would be enough to suppress the growth of most pathogenic bacteria (Chirife & Favetto, 1992) with the exception of *Staphylococcus aureus*, which may grow aerobically at a_w values down to 0.86. Most mould and yeast strains are inhibited between 0.88 and 0.80, although some osmophilic yeast strains can still grow down to 0.60 (Iglesias & Chirife, 1982). Osmo-convective dried pears can be considered to be quite microbiologically stable if their a_w is lower or equal to 0.6.

A positive sign of the coefficient means a synergistic effect, while a negative sign represents an antagonistic effect. In the present work, all significant variables had a negative relationship with the a_w . So with the increasing these factors there will be a decreasing in the a_w of pears.

A decrease in the water activity of pear was observed when immersion time increased, for all process conditions. The high level of osmosis time in osmotically treated products decreases water activity and preserves them, thus energy intensive drying process is avoided. A reduction of a_w from 0.550 to 0.490 was observed for an extension of osmosis time from

30 to 390 min. There was also a decrease in water activity when the drying temperature was increased. As indicated, the drying temperature performed a significant influence on the water activity. All the effects were negative on water activity for drying temperature. The lowest values of a_w can be obtained using the independent variables in their highest levels. For example after 210 min of dewatering in 45% solution at 40°C, water activity was decreased from an initial 0.990 to 0.706 at 30°C and to 0.630 at 70°C.

1.1.2. Total processing time

Quadratic response surface model for the total processing time (TPT) found from multi-regression analysis for energy efficiency is in following equation:

$$\begin{aligned} \text{TPT} = & 417 - 9.917x_1 - 43.25x_2 + 92.667x_3 - 125.833x_4 - 11.917x_1^2 - 8.292x_2^2 + 2.083x_3^2 + 56.458 \\ & x_4^2 + 1.375x_1x_2 - 20.375x_1x_3 - 12.5x_1x_4 - 13.5x_2x_3 + 43.375x_2x_4 + 19.875x_3x_4 \end{aligned}$$

where x_i is the coded value of each factor.

x_1 : sucrose concentration, x_2 : temperature of sucrose solution, x_3 : osmosis time and x_4 : drying temperature.

The independent (x_4) and the quadratic term of drying temperature (x_4^2) are the most significant factor affecting the total processing time of pear slices. The total processing time is also affected by the independent terms of temperature of sucrose solution (x_2) and osmosis time (x_3). Meanwhile, a significant interaction is found between temperature of sucrose solution and drying temperature (x_2x_4). Independent variable sucrose concentration (x_1), quadratic terms, x_1^2 , x_2^2 , x_3^2 , and interactive terms, x_1x_2 , x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_3 , do not produce a significant effect on the total processing time within the designed experimented intervals.

1.1.3. Total phenol contents loss

The effects of the four synthesis variables as well as their interaction on total phenol content loss (TPL) of pear slices were presented in Table 3. The effect of the linear factors the osmosis time (x_3) and drying temperature (x_4), all the square terms the sucrose concentration (x_1^2), temperature of sucrose solution (x_2^2), osmosis time (x_3^2) and drying temperature (x_4^2) and also the interaction term the temperature of sucrose solution*the osmosis time (x_2x_3) were found to be significant on the TPL of pears in the osmo-convective drying. Independent variable sucrose concentration (x_1) and temperature of sucrose solution (x_2), and interactive terms, x_1x_2 , x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_4 , x_3x_4 , do not produce a significant effect on the TPL within the designed intervals. According to the statistical method, the data were fitted to the response

surface model to effectively evaluate the true relationship between TPL and these factors. A quadratic regression model was obtained by using coded values from the estimated data:

$$\text{TPL} = 0.503 - 0.004x_1 + 0.016x_2 + 0.082x_3 - 0.038x_4 - 0.041x_1^2 + 0.041x_2^2 + 0.050x_3^2 + 0.043x_4^2 - 0.006x_1x_2 - 0.007x_1x_3 - 5.705 \times 10^{-5}x_1x_4 - 0.049x_2x_3 + 0.009x_2x_4 + 0.001x_3x_4 \quad (13)$$

where x_i is the coded value of each factor.

x_1 : sucrose concentration, x_2 : temperature of sucrose solution, x_3 : osmosis time and x_4 : drying temperature.

The linear variable the drying temperature and the interaction term the sucrose solution*the osmosis time also had a negative relationship with the TPL. Whereas the linear term the air temperature osmosis time and the square terms the sucrose concentration, temperature of sucrose solution, the osmosis time and air temperature had a positive effect on the TPL which indicates that with an increase of these factors there will be an increase in the drying rate.

This is consistent with previous studies on browning in fruits, potatoes and cabbage (Mizrahi et al., 1970; Kyi et al., 2005). Further, the osmosis time also affected total phenolic content; significant TPL in samples was observed as osmosis time increased from 30 to 390 min ($p < 0.05$).

1.1.4. AA content loss

Based on the interpretation of Table 2, it can be concluded that the independent osmosis time (x_3) is the most and only significant factor affecting the AA content loss (AAL) of pear slices ($p < 0.05$).

The following regression model was obtained by using the coded values from the estimated data:

$$\text{AA content loss} = 0.799 + 0.004x_1 + 0.003x_2 + 0.048x_3 - 0.029x_4 - 0.015x_1^2 + 0.010x_2^2 + 0.006x_3^2 + 0.025x_4^2 - 0.020x_1x_2 - 0.023x_1x_3 - 0.005x_1x_4 + 0.016x_2x_3 + 0.013x_2x_4 + 0.008x_3x_4 \quad (14)$$

where x_i is the coded value of each factor.

x_1 : sucrose concentration, x_2 : temperature of sucrose solution, x_3 : osmosis time and x_4 : drying temperature.

Increasing drying temperature and osmosis time raise the losses of AA. Osmosis time has a pronounced effect on ascorbic acid degradation. Ascorbic acid is hydrosoluble compound; thus, it may have been solubilized during osmotic dehydration. This behaviour may be

attributed to the leaching of ascorbic acid from the product to the osmotic solution and the chemical degradation during subsequent drying. A similar result was found by Islam & Flink (1982), Jayaraman et al. (1990) and Azoubel & Murr (1999), for the drying of potato, cauliflower and cherry tomato, respectively, with and without osmotic dehydration. Fruit composition is modified during osmotic dehydration, as water and some natural soluble substances (acids, minerals, polysaccharides) flow out of the fruit and in the opposite direction, soluble solids may be transferred from the solution to the fruit (Peiró-Mena et al., 2007). Okuse et al. (1981) observed that boiled samples of kiwifruit had low loss of total AA content for the first 20 min, although there was significant oxidation of AA to dehydroascorbic acid.

1.1.5. Total difference colour

Only the quadratic term of temperature of sucrose solution has a significant effect on the total difference colour ($p < 0.05$) of pear slices. The fitting of the experimental data to the response surface model allows the evaluation of the true relationship between total processing time and these factors. The following linear regression model was obtained by using real values from the estimated data:

$$\Delta E^* = 221.539 + 6.271x_1 - 60.5x_2 + 0.328x_3 + 13.503x_4 - 12.149x_1^2 - 36.376x_2^2 + 30.842x_3^2 - 8.18x_4^2 + 8.588x_1x_2 + 27.525x_1x_3 + 7.611x_1x_4 - 17.97x_2x_3 - 16.367x_2x_4 + 0.002x_3x_4 \quad (15)$$

where x_i is the coded value of each factor.

x_1 : sucrose concentration, x_2 : temperature of sucrose solution, x_3 : osmosis time and x_4 : drying temperature.

The total colour difference (ΔE) of osmo-convective dried pears was not affected by, sucrose concentration, osmosis time and drying temperature ($p > 0.05$). However, a significant effect of temperature of sucrose solution on ΔE was statistically observed ($p < 0.05$). Increasing temperature of sucrose solution significantly resulted in a decrease in ΔE . Osmotic treatment improves the colour during air-drying of pear slices, the higher the temperature of osmotic solution, the higher the effect on colour (low L^* , high a^* and b^*). Similar observations were reported by Prothon et al. (2001) in apple, Vega-Galvez et al. (2008) in red pepper, Jamradloedluk et al. (2007) in durian chip, and Femenia et al. (2003) in *Aloe Vera* (*Aloe Barbadensis* Miller).

1.2. Optimum drying conditions

The research of the optimum of the operating conditions of osmo-convective drying process of pear slices is done in order to yield an acceptably high colour index (such as lower (ΔE^*)), low total phenolic and ascorbic acid content losses, minimal total processing time and a water activity lower or equal to 0.6. The quadratic models were used to estimate optimum drying conditions. Several optimum conditions could be proposed (Table 4), which at best depended on business objectives and strategies. The models actually showed that it was possible, in one and only optimum drying conditions corresponding on the target of minimum AAL, to obtain both a low TPL and a low AAL with a water activity lower than 0.6 and low TPT, within the range of process variables tested.

Table 4. *Optimum operating conditions for various optimization objectives*

	Coded process variables				Responses				
Target	x_1	x_2	x_3	x_4	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
Minimum aw	-0.458	-1.42	-0.63	0.43	0.73	69	77.60	476	230
Minimum TPL	0.43	-1.08	-1.36	0.57	0.70	70	80	475	259
Minimum AAL	-2	-1.21	-2	1.01	0.54	80	70	140	288
Minimum TPT	-0.13	-2	-2	2	0.67	100	84	609	399
Minimum ΔE^*	0.05	-1.19	-0.37	2	0.60	100	75.5	484	420

x_1 : sucrose concentration, x_2 : temperature of sucrose solution, x_3 : osmosis time and x_4 : drying temperature.

Y_1 : aw (-), Y_2 : TPL (%), Y_3 : AAL (%), Y_4 : TPT (min) and Y_5 : ΔE^* (-).

The optimum values operating conditions obtained by substituting the respective coded values of variables for concentration, temperature, osmotic dehydration duration and convective drying temperature were 25°Brix, 28°C, 30 min and 60°C, respectively.

2. Conclusion

The surface response methodology applied to a central composite experimental design was established to show the effect of operating conditions of osmotic dehydration combined to air drying process of pears slices on some quality parameters. Four operating factors (temperature of osmotic solution, processing time, sucrose concentration and air drying temperature) were examined at five levels. RSM was used to optimize a multiple quality attributes of pears (a water activity level inferior to 0.6, minimal losses of total phenolic content and ascorbic contents, and minimal colour degradation and reduced total processing time).

Analysis of variance has shown that the effects of all the process variables including temperature of osmotic solution, osmosis time, sucrose concentration and drying temperature on water activity, total phenolic content and ascorbic acid content losses and the colour were statistically significant. Second order polynomial models were used to fit the quality characteristics of pear slices to different operating conditions of DII/air drying.

The optimized parameters were determined as follows: sucrose concentration: 25°Brix, temperature of sucrose solution, 28°C; osmosis time, 30 min; and drying temperature, 60°C. These values were further validated by three confirmation experiments to see the efficacy of the model predictability and found to be good with optimized data.

References

- Azoubel, P.M. & Murr, F.E.X. 1999. Effect of osmotic dehydration on the drying kinetics of cherry tomato. In: Proceedings of the Sixth Conference on Food Engineering. Pp. 471–476. Dallas, USA.
- Chirife J., Favetto G. J. 1992. Some physico-chemical basis of food preservation by combined methods. *Food Research International*, 25(5), 389-396
- Devic E., Guyot S., Daudin J.D., Bonazzi C. 2010. Kinetics of polyphenol losses during soaking and drying of cider apples. *Food Bioprocess Technology*, 3, 867–877.
- Djendoubi Mrad N., Boudhrioua Mihoubi N., Kechaou N., Cortois F., Bonazzi C. 2012. Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. *Food and Bioprocess Technology*, 90, 433-441.
- Djendoubi N, Boudhrioua N, Bonazzi C, Kechaou N. 2009. Drying of Sardine Muscles: Experimental and mathematical investigations. *Food and Bioprocess Technology* 87: 115–123.
- Eren, I., Kaymak-Ertekin, F., 2007. Optimization of osmotic dehydration of potato using response surface methodology. *Journal of Food Engineering* 79, 344–352.
- Fernandes F.A.N., Rodrigues S., Gaspareto O.C.P., Oliveira E.L. 2006. Optimization of osmotic dehydration of papaya followed by air-drying. *Food Research International*, 39, 492–498.
- Georgé, S., Brat, P., Alterand, P., Amio, M.J. 2005. Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1370-1373.

Hernández M.D., López M.B. , Álvarez A., Ferrandini E., García García B., Garrido M.D. 2008. Sensory, physical, chemical and microbiological changes in aquacultured meagre (*Argyrosomus regius*) fillets during ice storage. *Food chemistry*, 78, 198–205.

Iglesias, H. A., & Chirife, J. 1982). *Handbook of food isotherms*. New York: Academic Press (pp. 170–175).

Islam M.N., Flink J.M. 1982. Dehydration of potato. II Osmotic concentration and its effects on air drying behaviour. *Journal of Food technology*, 17, 387-403.

Jamradloedluk, J., Nathakaranakule, A., Soponronnarit, S. & Prachyawarakorn, S. 2007. Influences of drying medium and temperature on drying kinetics and quality attributes of durian chips. *Journal of Food Engineering*, 78, 198–205.

Jayaraman K.S., Das Gupta D.K., Babu Rao N. 1990. Effect of pre-treatment with salt and sucrose on the quality and stability of dehydrated cauliflower. *International Journal of Food Science and Technology*, 25,47–60.

Kyi, T.M., Daud, W.R.W., Mohamad, A.B., Samsudin, M.W., Kadhum, A.A.H. & Talib, M.Z.M. (2005). The kinetics of polyphenol degradation during the drying of Malaysian cocoa beans. *International Journal of Food Science & Technology*, 40, 323– 331.

Leistner L, Rodel W, Krispien K (1981). Microbiology of meat and meat products in high and intermediate moisture ranges. In: Rockland LB, Stewart GF, editors. *Water Activity: Influences on food quality*. New York: Academic Press. pp. 855-916.

Lenart A. 1996. Osmo-convective drying of fruits and vegetables: Technology and

Lenart and P.P. Lewicki, 1988. ‘Osmotic Preconcentration of Carrot Tissue Followed by Convection Drying’, In *reconcentration and Drying of Food Materials* (S. Bruin, Ed.), pp. 307 – 308,

Nsonzi, F., Ramaswamy, H.S., 1998. Quality evaluation of osmo-convective dried blueberries. *Drying Technology* 16, 705–723.

Peiró-Mena R., Camacho M.M., Martínez-Navarrete N. 2007. Compositional and physicochemical changes associated to successive osmodehydration cycles of pineapple (*Ananas comosus*). *Journal of Food Engineering*, 79(3), 842-849

Ponting J.D., Watters G.G., Forrey R.R., Jackson R., Stanley W.L. Osmotic dehydration of fruits. *Food Technology*, 20, 1966, p. 125-128.

Prothon F., Ahrne L.M., Funebo T. 2001. Effects of combined osmotic and microwave dehydration of apple on texture, microstructure and rehydration characteristics. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*, 34(2), 95-101.

Raoult-Wack A.L. Recent advances in the osmotic dehydration of foods. *Food Science and Technology*, 5, 1994, p. 255-260.

Rastogi, N. K.; Raghavarao, K. S. M. S., Niranjana, K., Knorr, D., 2002, Recent developments in osmotic dehydration: Methods to enhance mass transfer. *Trends in Food Science and Technology*, 13, 48-59.

Silveira, E. T. F., Rahman, M. S., & Buckle, K. A. 1996. Osmotic dehydration of pineapple: kinetics and product quality. *Food Research International*, 29(3-4), 227-233.

Torreggiani D, Bertolo G., 2004, Present and Future in Process Control and Optimization of Osmotic Dehydration: From Unit Operation to Innovative Combined Process. *Advances in Food and Nutrition Research*, 48, 173-238.

Torreggiani D. 1993. Osmotic dehydration in fruit and vegetables.. *Proc. Food Int.* 26, 59-68.

Vega-Gálvez A. , Lemus-Mondaca R., Bilbao-Sáinz C., Fito P., Andrés A. 2008, Effect of air drying temperature on the quality of rehydrated dried red bell pepper (var. Lamuyo). *Journal of Food Engineering*, 85(1), 173-238

Ylimaki, G., Hawrysh, R.T. and Thomson, A.B.R. 1988. Application of response surface methodology to the development of rice flour yeast breads: Objective measurements. *Journal of Food Science*, 53(4), 1800-1805.

IV. SYNTHESE ET DISCUSSION

IV.1. OBJECTIFS

L'objectif général des travaux de cette thèse consiste à étudier l'impact de deux procédés combinés (DII et séchage convectif) appliqués sur les principaux critères de qualité d'un fruit pris comme modèle : la poire (conférences).

Le choix de la poire tient au fait que c'est un produit saisonnier qui connaît un développement important en Tunisie. En effet, la production annuelle nationale moyenne de poires, qui n'était que de 41 000 tonnes au cours de la période 1990-1997 a augmenté jusqu'à 68 000 et 75 000 tonnes respectivement entre 1997-2001 et 2001-2008, soit une augmentation de 65% et 82%, respectivement (Ministère de l'Agriculture, des Ressources Hydrauliques et de la Pêche, 2010). Les écarts de triage des poires représentent en Tunisie 30 à 35 % du tonnage de poires reçus dans les stations de conditionnement. Ces pertes ont été estimées à 375 000 dinars Tunisiens en 2009. Le développement d'une production de poires séchées peut donc constituer à la fois un moyen de lutte contre les pertes post-récolte et une possibilité d'intégration des poires dans le circuit d'alimentation moderne.

Un plan d'expériences composite centré (PECC) à cinq niveaux et quatre facteurs a été établi en vue d'étudier l'effet de quatre paramètres de procédés (concentration de la solution osmotique : 25-65%, température de DII : 20-60 °C, durée de la DII : 0,5-6,5 h, température du séchage convectif : 30-70 °C) sur cinq descripteurs de qualité (teneur en acide ascorbique, teneur en phénols totaux, couleur, activité de l'eau, rétrécissement volumique). La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été appliquée au PECC en vue de déterminer les conditions optimales de DII combinée au séchage convectif permettant une dégradation minimale de la qualité et une durée réduite du procédé en vue de minimiser la consommation d'énergie lors du séchage convectif.

Les objectifs spécifiques de la thèse consistent à :

- (i) Étudier des propriétés hygroscopiques (isothermes de désorption) et hydromécaniques dynamiques (température de transition vitreuse) de morceaux de différents fruits (poire, abricot et pomme) en relation avec la température appliquée et leur composition en sucres (teneurs propres ou teneur en saccharose ajoutée par imprégnation),
- (ii) Etablir les diagrammes de phases afin de déterminer les teneurs en eau critiques permettant d'avoir des fruits stables microbiologiquement, physico-chimiquement et rhéologiquement,

- (iii) Etablir une étude cinétique de l'impact des conditions de déshydratation sur les teneurs en composés d'intérêt nutritionnel et sur la qualité sensorielle et physique lors de la DII et / ou du séchage convectif,
- (vi) Proposer une méthodologie expérimentale et de traitement de données (MSR) permettant d'établir un bilan approfondi du produit en relation avec les procédés de transformation et qui puisse être transposable à d'autres produits végétaux.

Dans cette partie sont synthétisés et discutés les principaux résultats présentés sous forme d'articles (résultats, section précédente). Ils portent sur :

- Les isothermes de désorption, les températures de transition vitreuse, les diagrammes de phases des pommes, des poires et des abricots frais (article 1 et article en annexe1),
- L'effet de l'imprégnation en saccharose sur les isothermes de désorption et sur la température de transition vitreuse de la poire, la pomme et l'abricot (article 2 et article en annexe 1),
- Les effets du séchage convectif (article 3), de la DII (article 4) et des deux procédés combinés (article 5) sur les cinétiques de dégradation des composés d'intérêt nutritionnel et de la qualité sensorielle et physique de la poire et l'optimisation multicritères des deux procédés.

IV.2. ISOTHERMES DE DESORPTION, T_g , DIAGRAMMES DE PHASES DES POMMES, DES POIRES ET DES ABRICOTS FRAIS

Les données relatives aux diagrammes de phases et aux isothermes de désorption constituent des informations précieuses sur l'équilibre hygroscopique du produit à sécher et à conserver. La détermination expérimentale des isothermes de désorption des fruits frais a été réalisée par la méthode gravimétrique statique. La T_g des fruits a été mesurée après équilibrage à différentes activités d'eau et les résultats ont été présentés sous forme de diagrammes $T_g f(X)$ et $X f(a_w)$.

La forme sigmoïdale des isothermes de désorption de trois fruits étudiés est typique des produits riches en sucres : type III selon la classification BET (Brunauer et *al.*, 1940).

Pour les activités de l'eau inférieures à 0,6, la teneur en eau des abricots à l'équilibre diminue lorsque la température augmente entre 30 °C à 60 °C. Aux activités de l'eau élevées (> 0,6), le changement de propriétés de sorption des abricots, fruits naturellement riches en sucres, se traduit par le croisement des trois isothermes de désorption mesurées à 30, 45 et

60 °C (annexe 1), comme déjà constaté par Saravacos et *al.* (1986). L'effet observé pourrait être expliqué par le fait que les glucides des abricots, à l'état cristallin pour les faibles a_w , absorbent de faibles quantités d'eau. Aux a_w élevées, les sucres à l'état amorphe absorbent plus d'eau et d'autant plus que les températures sont élevées du fait de l'augmentation de la chaleur de sorption de l'eau avec la température.

A l'inverse, les isothermes de sorption des pommes et des poires montrent que l'augmentation de la température conduit à une diminution de la teneur en eau dans toute la gamme d' a_w , sans croisement des courbes. Ce résultat est identique à celui de Roman et *al.* (1982), qui ont signalé que l'absence de croisement des isothermes de sorption des pommes séchées est spécifique aux fruits secs pauvres en glucose (article 1 et article 2).

Dans le cadre de cette étude, plusieurs modèles ont été testés pour reproduire les isothermes de désorption des fruits examinés. Le modèle de Peleg (1993) représente le mieux les données expérimentales obtenues pour les abricots, tandis que celui de GAB (Vender Berg, 1985) permet une meilleure description de celles des pommes et des poires.

La teneur en eau de la monocouche, qui représente la teneur pour la couche d'eau la plus liée au produit, diminue quand la température augmente. Pour la pomme, la teneur en eau moyenne de la monocouche est de l'ordre de 0,051 g/g M.S. entre 30 et 60 °C.

La chaleur de désorption quantifie l'énergie de liaison de l'eau dans un produit. Cette grandeur a été déterminée en calculant les pentes des droites obtenues à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron (Tsami, 1991). Comme l'ont remarqué d'autres auteurs, la chaleur de désorption augmente quand la teneur en eau diminue. En effet, aux basses teneurs en eau correspondent de plus fortes interactions de l'eau avec le produit.

La stabilité microbienne a été souvent liée à l'activité de l'eau du produit. Or, l'état physique de l'aliment, en particulier autour de sa température de transition vitreuse (T_g), est aussi un facteur à prendre en compte. Par ailleurs, les hétérogénéités macroscopiques observées dans un aliment complexe peuvent induire des zones où la mobilité moléculaire est plus élevée.

Vuataz (1999) a proposé d'introduire les notions d'hygrocapacité ($a_w=f(X)$), d'hygrosensibilité ($T_g = f(X)$) et d'hygrostabilité ($T_g= f(a_w)$) ; la combinaison des différentes relations permet d'évaluer la stabilité des produits déshydratés. En effet, en connaissant la température maximale à laquelle un produit risque d'être exposé, on peut alors établir des

diagrammes de phases qui permettent de fixer la teneur en eau maximale et une activité d'eau critique tolérable assurant la stabilité de ce produit.

La température de transition vitreuse (T_g) des pommes, des abricots et des poires diminue linéairement avec l'augmentation de l'activité de l'eau. Les variations de T_g en fonction de a_w et de T_g en fonction de la teneur en eau ont été adéquatement décrites par les modèles de Khalloufi et *al.* (2000) et de Gordon et Taylor (1952), respectivement.

La T_g diminue drastiquement avec l'augmentation de la teneur en eau. Ce phénomène, typique de plusieurs produits biologiques (Slade et Levine, 1991 ; Fernandez et *al.*, 2003 ; Roos, 1993 ; Zimeri et Kokini, 2002) s'explique par l'effet plastifiant de l'eau.

Plusieurs auteurs ont proposé la T_g comme un paramètre permettant de décrire la stabilité physique et chimique des aliments (Slade and Levine, 1991 ; Bell et Hageman, 1994; Terebiznik et *al.*, 1997) et de contrôler le comportement du produit pendant les procédés de transformation (Roos 1993, Roos et Himberg, 1994). Cependant ce concept a été principalement appliqué à l'étude de l'effet de la température d'entreposage sur la qualité des aliments. L'importance de la transition vitreuse dans le séchage a été peu étudiée, bien que les changements des produits séchés liés à la transition vitreuse aient été reconnus (Roos, 1993).

Les valeurs de T_g mesurées pour une teneur en eau fixe augmentent avec la température de désorption : ces résultats sont en accord avec ceux de Liu et *al.* (2006) qui ont trouvé qu'un traitement thermique sévère appliqué au produit entraîne l'augmentation de la T_g .

Le modèle de Gordon-Taylor (Gordon et Taylor, 1952) a été utilisé pour ajuster les données de $T_g = f(X)$ des poires et des pommes. Des valeurs de paramètre k variant de 1,9 à 2,9 et de 2,4 à 5,4 ont été estimées respectivement pour les poires et les pommes. Ces valeurs de k se situent dans l'ordre de grandeur mesuré sur d'autres fruits et légumes tels que la fraise (4,67) (Roos, 1993).

Les phénomènes de transition de phases apparaissent dans le diagramme d'état qui décrit la relation entre la température de transition vitreuse (T_g) et la teneur en eau. Les valeurs d'activité d'eau critiques correspondant à la gamme de température (30-60°C) varient de 0,004 à 0,045 et de 0,002 à 0,080 respectivement pour la pomme et la poire. Par ailleurs, la teneur en eau critique varie respectivement de 0,025 à 0,036 g/g de matière sèche et de 0,020 à 0,087 g/g de matière sèche. Par conséquent, une teneur en eau inférieure ou égale à 0,02 g/g

de matière sèche est recommandée pour obtenir des poires et des pommes stables aux niveaux rhéologique, physicochimique et microbiologique.

IV.3. EFFET DE L'IMPREGNATION EN SACCHAROSE SUR LES ISOTHERMES DE DESORPTION ET SUR LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DES POMMES, DES POIRES ET DES ABRICOTS

L'effet de l'enrichissement en saccharose par DII des pommes, des poires et des abricots sur les isothermes de désorption et la température de la transition vitreuse (T_g) des fruits examinés à différentes températures a été étudié. Les isothermes de désorption des fruits traités sont de type III selon la classification de BET. Les modèles de Peleg (Peleg, 1993), Ferro Fontan (Ferro Fontan et *al.*, 1982), GAB (Vender Berg, 1985) et BET (Brunauer et *al.*, 1940) ont été utilisés pour décrire ces courbes. L'effet plastifiant de l'eau a été décrit par les modèles de Gordon -Taylor (Gordon et Taylor, 1952), de Khalloufi et *al.* (2000) et de Roos (1987).

L'effet de l'enrichissement en saccharose sur aussi bien les courbes des isothermes de désorption que sur la variation de la température de transition vitreuse en fonction des teneurs en eau a été mis en évidence (annexes 2-7) en comparant statistiquement les modèles de lissage pour chaque traitement individuellement aux modèles de lissage englobant tout les traitements (avec et sans enrichissement en saccharose).

Le modèle de Peleg ajuste le mieux les isothermes expérimentales des abricots déshydratés par DII alors que celui de GAB ajuste mieux les isothermes expérimentales des pommes et des poires enrichies en saccharose. Le modèle de Gordon et Taylor (Gordon et Taylor, 1952) ajuste adéquatement les variations expérimentales de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau.

Les résultats ont montré que l'enrichissement en saccharose des fruits à différents temps de prétraitements par DII a un effet significatif aussi bien sur le phénomène de désorption (annexes 2-4) que sur la T_g (annexes 5-7).

L'imprégnation en saccharose des abricots atténue l'influence de la température sur la capacité de sorption des abricots. En effet, à 45 °C les isothermes de désorption des abricots prétraités sont toutes confondues, quel que soit la teneur en saccharose. A 60 °C, le saccharose apporté augmente l'hygroscopicité de l'abricot, alors qu'à 30 °C ce soluté induit

un effet contraire. L'évolution de la teneur en eau à l'équilibre de la monocouche traduit ces deux effets opposés, dus à la présence du saccharose et à l'effet de la température. L'interprétation proposée se base sur les formes prédominantes sous lesquelles les sucres se présentent à l'équilibre ou au pseudo-équilibre hydrique.

IV.4. EFFET DE LA TEMPERATURE DE SECHAGE CONVECTIF SUR LES CINETIQUES DES ATTRIBUTS DE QUALITE DES MORCEAUX DE POIRES

Dans la suite des travaux présentés, la poire a été choisie comme fruit modèle, les pommes et les abricots ayant fait l'objet de plusieurs publications antérieures (Devic, 2010).

Les caractéristiques du séchage (DII et/ou séchage convectif) des morceaux de poires ont été mise en évidence: cinétiques de séchage et leurs impacts sur les cinétiques des attributs de qualité des fruits séchés (couleur, rétrécissement, teneurs en phénols totaux et en acide ascorbique). La connaissance de modèles cinétiques de dégradation ou d'évolution de certains composés organoleptiques et nutritionnels au cours des procédés de transformation est indispensable afin d'être capable d'optimiser de nouveaux procédés tout en optimisant la qualité organoleptique du produit fini. L'objectif principal de cette partie de l'étude (article 3) est la détermination des cinétiques de dégradation de certains critères de qualité (le volume, la porosité, la teneur en acide ascorbique et en phénols totaux) durant le séchage convectif des poires.

Un modèle cinétique de premier ordre a été utilisé pour la représentation de la dégradation des phénols totaux ($\frac{dC_{PT}}{dt} = -kC_{PT}$) et en acide ascorbique ($\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(-\frac{t}{\alpha}\right)$) des morceaux de poires (Tableaux IV-1 et IV-2).

Tableau IV-1. Paramètres de l'équation de premier ordre de dégradation des phénols totaux de morceaux de poire durant le séchage convectif (HR ambiante et vitesse d'air = 1,5 m/s).

Température - Durée de séchage	C _{PT0} (mg GA /100 g MS)	K ₁ (h ⁻¹)	r ²	SE
30°C-690 min	272	0,035	0,975	1,156
40°C-430 min	265	0,045	0,940	1,075
50°C-318 min	273	0,060	0,990	0,220
60°C-193 min	270	0,077	0,995	0,160
70°C-130 min	270	0,092	0,997	0,015

Tableau IV-2. Paramètres de l'équation de premier ordre de dégradation : l'AA des morceaux de poire durant le séchage convectif (HR ambiante et $V = 1,5 \text{ m/s}$).

Température - Durée de séchage	C_0 (mg/100 g MS)	$1/\alpha$ (h ⁻¹)	r^2	SE
30°C-690 min	30,6	0,211	0,960	0,09
40°C-430 min	29,9	0,220	0,950	0,180
50°C-318 min	32,0	0,241	0,990	1,265
60°C-193 min	29,2	0,318	0,993	0,880
70°C-130 min	30,0	0,441	0,987	1,715

La comparaison entre les valeurs de rétentions expérimentales et prédites des PT et de l'AA sont concordantes (r^2 variant de 0,975 à 0,997). Ceci prouve que malgré la complexité de la composition du fruit traité, et tenant compte uniquement du paramètre température de séchage, il est possible de décrire avec une bonne fiabilité l'effet de certains traitements thermiques sur la variation des teneurs en acide ascorbique et en phénols totaux du fruit.

Tout procédé de séchage doit tenir compte de la nature et des caractéristiques spécifiques des produits à sécher et obéir à certaines contraintes, tels que la qualité du produit fini et le coût énergétique du procédé. Les cinétiques expérimentales de séchage constituent un support de validation des modèles de séchage et les propriétés de transport et d'équilibre (coefficient de retrait, isothermes de désorption) mesurées sont utiles dans l'alimentation des modèles de simulation des procédés de séchage.

Les poires ont été séchées à des températures variant de 30 à 70 °C dans un séchoir pilote expérimental de type convectif. La teneur en eau finale des morceaux des poires a été fixée à ~0,02 g/g MS. L'analyse des courbes de la variation de la teneur en eau au cours de séchage convectif des poires (article 3) montre que la température est un des principaux facteurs influençant le processus de séchage. La variation de la durée de séchage en fonction de la température s'explique par le fait que l'élévation de température entraîne une augmentation de l'intensité du transfert de chaleur. Le séchage des morceaux de poire présente directement une période de séchage à vitesse décroissante. Durant cette période, l'activité de l'eau en surface est inférieure à 1 et les transferts internes de matière deviennent limitant. La teneur en eau du produit diminue jusqu'à atteindre une teneur en eau d'équilibre pour laquelle l'activité de l'eau est égale à l'humidité relative de l'air.

Le tableau IV-3 résume les pertes en acide ascorbique et en phénols totaux des morceaux de poires en fin de séchage. Dans tous les cas les pertes en acide ascorbique sont plus importantes que les pertes en phénols totaux.

Le séchage entraîne des pertes significatives ($p < 0,05$) en AA. Ces pertes sont évaluées respectivement pour les poires à 80% à 30°C, 68% à 40 °C, 66% à 50°C, 63% à 60°C et 55% à 70°C. Elles seraient dues aux phénomènes d'oxydation de l'AA lors du séchage, oxydation favorisée par la chaleur et la circulation de l'air d'entraînement. Le séchage à 70 °C altère moins l'acide ascorbique que le séchage à des températures variant de 30 à 60 °C. Ceci serait lié à la durée de séchage moins longue à cette température (130 min à 70°C contre 690 min à 30°C).

Tableau IV-3. Pertes en AA et en PT des morceaux de poires en fin de séchage convectif (HR ambiante et $V = 1,5$ m/s).

Température - Durée de séchage	Perte en AA (%)	Perte en PT (%)
30°C-690 min	80 ±3	34±4
40°C-430 min	68±2	31±2
50°C-318 min	66±1	26±2
60°C-193 min	63±2	19±3
70°C-130 min	55±4	8±5

La dégradation de l'AA observée au cours du séchage convectif est due à la nature très instable de ce composé et aux conditions de déshydratation des produits. La structure de l'AA comporte une fonction énediol très oxydable; sa dégradation résulterait donc, entre autre, d'une oxydation favorisée d'une part, par la présence d'oxygène renouvelé en permanence autour du produit et transporté sous forme dissoute dans l'eau libre de la poire, et d'autre part, par le taux d'humidité résiduelle des morceaux séchés de poire.

La vitesse de dégradation de l'acide ascorbique dépend de la quantité d'oxygène dissous qui dépend de la température de séchage : plus la température est élevée plus la concentration en oxygène à l'équilibre est faible (Santos et Silvas, 2008).

Par ailleurs, l'AA participe aux réactions de brunissement non enzymatique. La forme des courbes de dégradation de l'acide ascorbique durant le séchage convectif traduirait une cinétique de dégradation complexe impliquant plusieurs types de réactions.

Selon les conditions employées, les pertes sont plus ou moins importantes. Au cours du séchage convectif, la température et la durée du traitement sont les principaux paramètres influençant la dégradation de ce composé.

Les études concernant l'évolution des phénols totaux au cours de la transformation des poires sont rares. Les pertes des phénols totaux de poire au cours du séchage peuvent s'expliquer principalement par le phénomène d'oxydation. Il est bien connu que dès qu'il y a une perte de l'intégrité cellulaire, l'oxydation enzymatique des polyphénols par la polyphénoloxydase (PPO) se déclenche (Chetel et cheftel, 1967).

L'oxygène étant disponible et renouvelé tout au long du séchage convectif, l'oxydation peut avoir lieu tant que la PPO est active. Madrau et *al.* (2009) ont montré que lors d'un séchage d'abricots à 55 °C, la PPO restait active pour une durée de 30 à 40 h. Ainsi on peut considérer que la PPO, dans les conditions examinées dans cette étude, demeure active durant toute la durée du séchage et que toutes les conditions sont réunies pour que les composés phénoliques de la poire puissent être oxydés. Trois principales catégories de composés phénoliques sont contenues dans la poire : les acides phénoliques, les tanins et les flavonoïdes. La proportion de chaque composé phénolique et l'activité de la PPO sont les facteurs déterminants du brunissement et de la réaction d'oxydation. La quantification des différents composés phénoliques de la poire frais et séchés permettrait une meilleure compréhension des phénomènes impliqués. Ferreira et *al.* (2002) ont montré que le séchage solaire des poires entraîne une diminution de 64 % du contenu phénolique.

La couleur des morceaux de poire est affectée par la température et par le temps d'exposition au séchage. La dégradation de la couleur augmente en fonction du temps et elle est dépendante de la température de séchage. Le produit est plus foncé, plus rouge et plus jaune quand le temps de traitement augmente. La formation des couleurs (rouge, jaune) est provoquée par les réactions de brunissement non enzymatiques favorisées par la température de séchage.

La Figure IV-1 présente la cinétique de la différence de couleur (Δ = couleur au temps t - couleur à $t=0$) en fonction du temps de séchage pour les paramètres « a^* » et « b^* ». Le paramètre « L^* » ne présente pas de variation significative au cours de temps de séchage pour les différentes températures étudiées ($p < 0,05$).

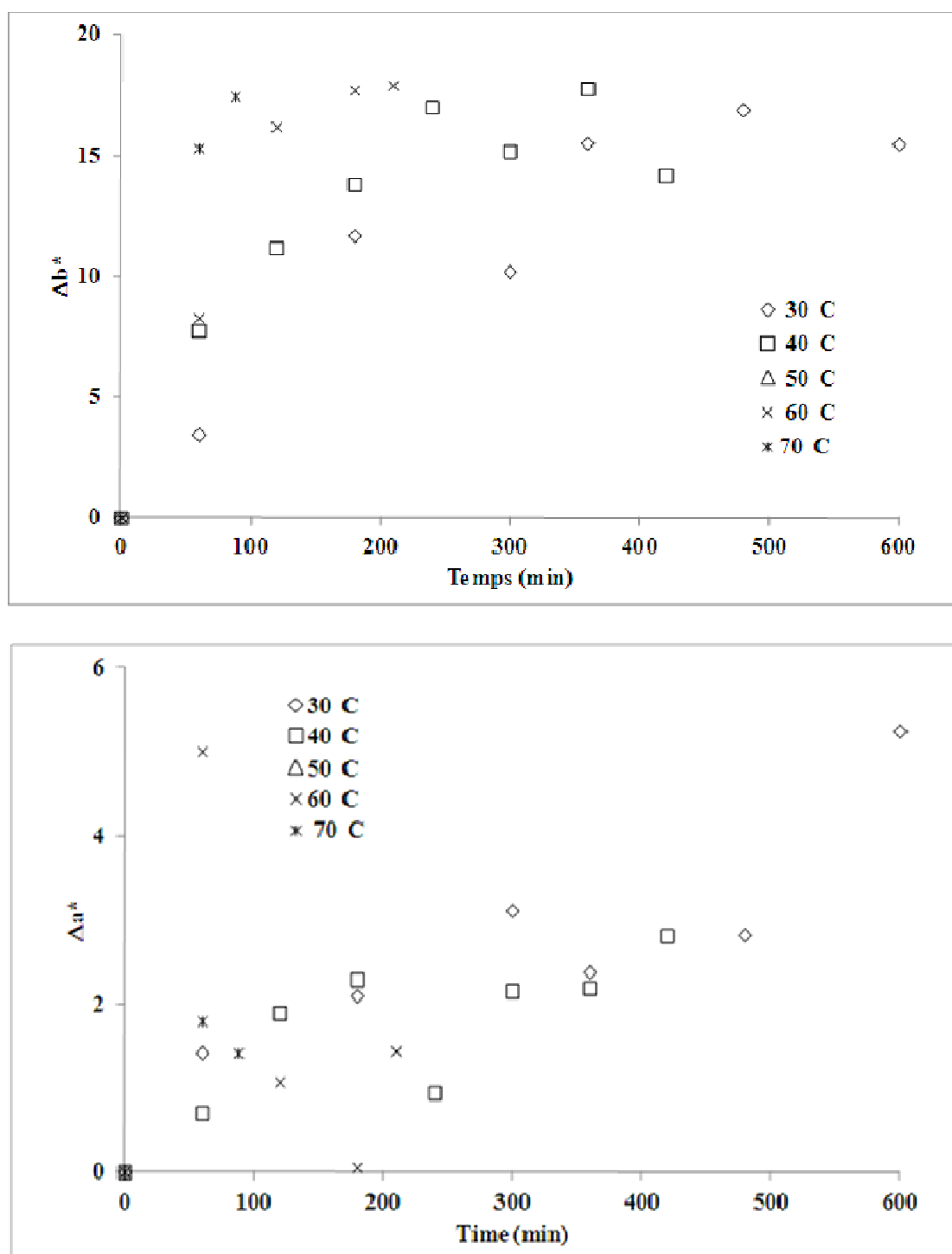


Figure IV-1. Variations de l'écart des paramètres de couleur (Δa^* et Δb^*) des morceaux de poire au cours du séchage convectif (HR ambiante et vitesse d'air = 1,5m/s)

Les changements de la couleur liés à la température s'expliquent par la présence dans la poire de composants qui participent à la réaction de Maillard en formant des composés précurseurs des composants colorés, tels que les protéines, et les sucres réducteurs, mais également l'AA et les ortho-phénols naturels. Ces réactions sont favorisées par l'exposition prolongée du produit à des températures élevées.

Les modifications des paramètres responsables de la couleur de la poire se produisent pour des *aw* comprises entre 0,3 et 0,7, ce qui a été reporté comme étant l'intervalle d'activité de l'eau favorable au brunissement de nombreux produits (Maltini et *al.*, 2003 ; Labuza, 1973).

Pour toutes les températures de séchage étudiées (30-70 °C) et au-delà d'une durée de séchage de 200 min, on a observé une interruption de la dégradation pour la couleur jaune et de la couleur rouge. Ce résultat suggère un arrêt de la réaction brunissement non enzymatique.

IV.5. EFFET DE LA DII SUR LES CINETIQUES DES ATTRIBUTS DE QUALITE DES MORCEAUX DE POIRES

La plupart des travaux de recherche portant sur la DII des denrées alimentaires a été principalement axée sur la modélisation du procédé afin d'optimiser les conditions opératoires de la DII. Cependant, les études portant sur l'impact des différents facteurs de la DII sur les cinétiques des attributs de qualité des produits traités sont rares.

Cette section dresse les principaux résultats concernant l'influence de facteurs opératoires de la DII (température, concentration de la solution et durée du traitement) sur les cinétiques des teneurs en phénols totaux et en acide ascorbique et sur le rétrécissement des morceaux de poires. Les transferts d'eau et de saccharose ont été quantifiés en mesurant la perte en eau (PE) et le gain en soluté (GS) respectivement.

La DII des poires a été menée au moyen d'un plan d'expériences factoriel composite centré à 3 facteurs (température : 20, 30, 40, 50 et 60 °C, concentration de la solution osmotique : 25, 35, 45, 55 et 65°Brix et durée de la DII : 30, 120, 210, 300 et 390 min) et 5 niveaux.

L'analyse de variance de l'effet des différents facteurs sur les réponses étudiées a été faite. Un effet positif de la concentration en saccharose sur la PE a été mis en évidence. Ceci implique qu'une augmentation de la concentration de la solution osmotique induit

l'augmentation de la PE. En outre, le terme d'interaction entre la durée de la DII, la concentration en saccharose et la température a aussi un effet positif et significatif sur la PE. Le principal facteur influant le gain en soluté est l'interaction entre la durée de la DII, la concentration en saccharose et la température. L'augmentation de la concentration de la solution osmotique entraîne une augmentation des gradients de pression osmotique et, par conséquent, les PE et les GS plus élevés tout au long de la DII. Des résultats similaires ont été rapportés par Azoubel et Murr (2004).

Indépendamment de la concentration ou de la température de la solution osmotique, la cinétique de transfert de matière se décompose en deux phases. Une première phase rapide d'une durée systématiquement variant de 30 à 60 min, durant laquelle l'essentiel des transferts de solutés s'opèrent. Elle dépend de la concentration et de la température de la solution osmotique appliquées. Elle est suivie d'une seconde phase marquée par la forte diminution de l'intensité des échanges. La présence de ces deux phases a été largement rapportée pour les cinétiques de transferts de matière des produits alimentaires traités par DII (Guenneugues, 1986 ; Singh *et al.*, 2007).

En début de DII se crée un gradient élevé de teneur en eau entre la surface du produit et la solution hypertonique ce qui entraîne la diffusion rapide de l'eau du cœur du produit vers le milieu extérieur. Par la suite, le gradient de concentration se réduit et il freine la diffusion de l'eau. La PE et le GS diminuent tout au long du procédé, et leurs amplitudes, passées les 30 premières minutes de la phase initiale de transfert, sont suffisamment faibles pour préconiser l'arrêt du procédé.

La concentration de la solution hypertonique influence également les transferts de matière. La PE est d'autant plus importante que la concentration en saccharose est élevée. La PE est de l'ordre de 1,7 g/g MSI pour une concentration de 35°Brix contre 1,43 g/g MSI pour une concentration de 45°Brix. Quant au GS, on n'observe pas une variation notable suite à l'augmentation de la concentration de 45 à 65°Brix ; ceci peut être dû à l'augmentation de la viscosité de la solution qui augmente la résistance externe des tissus aux transferts de matière.

Les pertes en acide ascorbique (AA) dépendent des trois variables de la DII. Une augmentation de la température, de la concentration et de la durée de la DII se traduit par une diminution des teneurs en AA. Renzo *et al.* (2007) ont montré que l'augmentation de la concentration accélère le flux de la PE. Cela pourrait expliquer la perte de l'AA, qui est très soluble dans l'eau, par entraînement.

Au cours de la DII, la dégradation de l'AA est plus prononcée qu'au cours du séchage convectif. La présence des sucres semble accélérer la dégradation de l'AA. Par ailleurs, un brunissement non enzymatique, impliquant les sucres réducteurs se développe lorsque les températures sont supérieures ou égales à 45 °C. L'AA peut intervenir en tant que substrat de ces réactions.

Une variation de la température de la solution de saccharose de 20 à 60 °C semble avoir également un impact important sur la teneur en acide ascorbique. On peut dire que la diminution des teneurs en AA est due aux réactions sensibles à la chaleur, principalement d'oxydation. La dégradation de l'acide ascorbique en milieu aqueux est fonction de la teneur en oxygène dans le milieu. La réduction de la teneur en oxygène au sein des produits permettrait de limiter l'oxydation. Il est possible de concevoir de nouvelles installations et de mettre en place des pratiques limitant la présence de cet oxydant tel que l'application du vide.

La durée du traitement osmotique est le facteur le plus influençant ($p < 10^{-3}$, Tableau IV-11) la perte en PT. Plus de la moitié des teneurs en PT est perdue (68,8%) après 390 min de DII.

La température ainsi que la concentration de la solution osmotique ont un effet significatif sur la diminution des teneurs en PT ($p < 10^{-3}$, Tableau IV-4). La teneur en composés phénoliques totaux des poires est significativement affectée par la température de la solution et aussi par la concentration de saccharose ($p < 0,05$, Tableau IV-4). La perte des composés phénoliques peut être expliquée par deux phénomènes :

- L'oxydation : la perte de l'intégrité cellulaire facilite la mise en contact des PPO avec les phénols totaux, et en présence d'oxygène les phénols se dégradent à haute température et pour des durées de DII prolongées. Ce premier phénomène a été également reporté lors du séchage convectif.
- L'entraînement des composés phénoliques solubles et de faibles poids moléculaires avec le flux d'eau sortant des morceaux du fruit. Ce second phénomène est spécifique à l'opération de DII.

Dans les conditions de DII examinées, le volume final des morceaux de poires varie entre 0,71 et 0,12 cm³ (initialement 0,65±0,05 cm³). Le volume des morceaux de poire est significativement affecté par l'interaction entre la température et la durée de DII (tableau IV-11). Plus la température et la durée de DII sont élevées, plus le rétrécissement est prononcé. Ces résultats suggèrent une meilleure préservation de la structure cellulaire de poires

déshydratées aux basses températures et aux durées de traitement réduites. Les températures élevées favorisent le transfert d'eau des cellules de poires vers l'extérieur. Cette diffusion de l'eau implique une désintégration partielle au niveau cellulaire ce qui est à l'origine de la perte de gaz inclus dans les espaces intercellulaires. Ainsi la perte de phases gazeuse et liquide implique l'augmentation du volume des pores dans les cellules ce qui conduit au rétrécissement de morceau de poires et par conséquent la diminution du volume total.

IV.6. EFFET DE LA DII COMBINEE AU SECHAGE CONVECTIF SUR LES CINETIQUES DES ATTRIBUTS DE QUALITE DES MORCEAUX DE POIRES

Les morceaux de poire issus du procédé de DII ont un taux d'humidité et une activité de l'eau élevées ($0,8 < a_w < 0,9$). Pour améliorer la stabilité des poires, la DII a été suivie par un séchage complémentaire, un séchage convectif à des températures variant de 30 à 70 °C, à vitesse constante ($V = 1,5$ m/s) et une humidité relative ambiante.

L'objectif de cette combinaison DII/séchage convectif est de déterminer la ou les condition(s) optimale(s) permettant d'avoir des morceaux de poires stables microbiologiquement ($a_w < 0,6$), de bonne qualité nutritionnelle (minimum de pertes en PT et en AA) et organoleptique (faible dégradation de la couleur) avec une durée totale de traitement réduite. Aussi l'effet des conditions opératoires de déshydratation sur les cinétiques de paramètres de qualité étudiés a été examiné.

Le tableau IV-4 récapitule les conditions opératoires de DII/ séchage convectif du traitement de morceaux de poire. La durée de la DII a été fixée à 2 h. En effet d'après Guenneugues (1986), dans les conditions opératoires de DII les plus courantes, l'essentiel des transferts a lieu pendant les deux premières heures de traitement pour l'eau, et pendant les 30 minutes pour le soluté.

Tableau IV-4. Conditions expérimentales de DII/séchage convectif des morceaux de poires.

Concentration en saccharose (°Brix)	Température de la solution osmotique (°C)	Température de l'air du séchage (°C)
Exp.1 (35)	(30)	(40)
Exp.2 (35)	(30)	(60)
Exp.3 (35)	(50)	(40)
Exp.4 (35)	(50)	(60)
Exp.5 (55)	(30)	(40)
Exp.6 (55)	(30)	(60)
Exp.7 (55)	(50)	(40)
Exp.8 (55)	(50)	(60)

La Figure IV-2 présente les pertes en PT des poires séchées par DII couplée au séchage convectif. Une diminution significative ($p < 0,05$) de la teneur des PT est observée tout au long des deux procédés de séchage combinés, en particulier lors de la DII (Fig. IV-2).

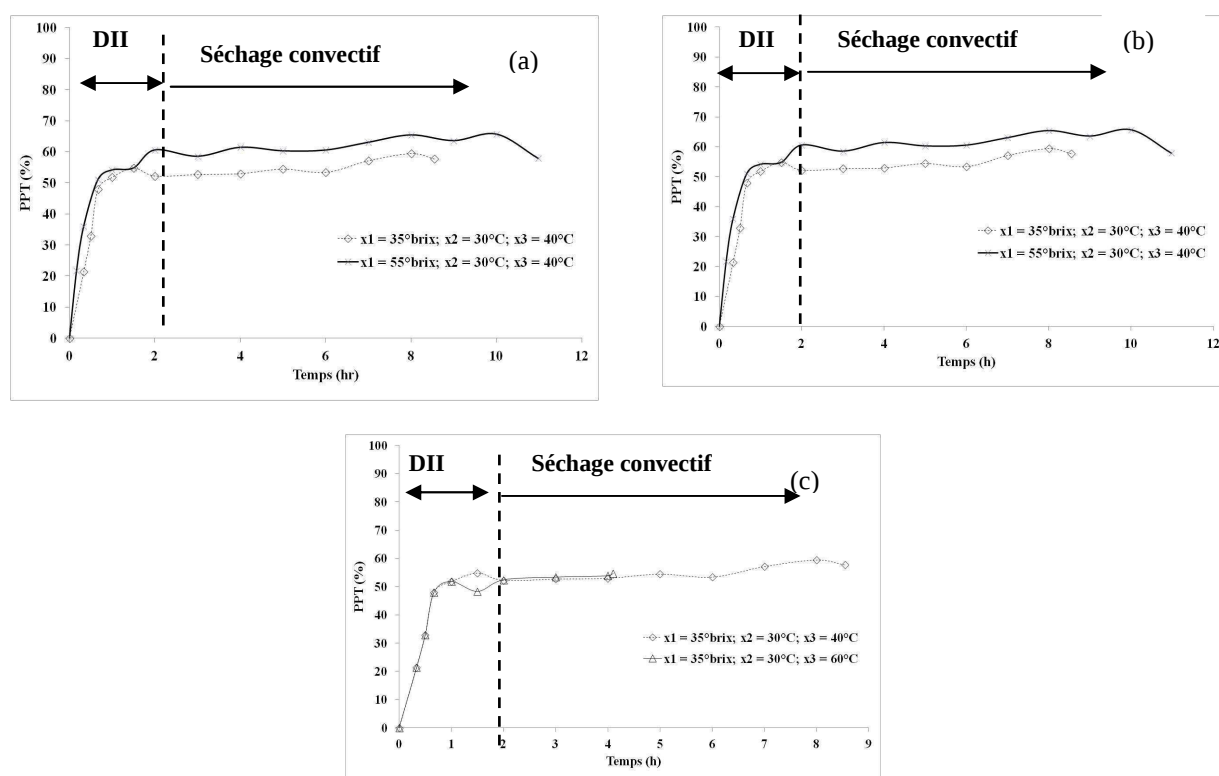


Figure IV-2. Effet de la concentration (a) et de la température de la solution osmotique (b), et de la température du séchage convectif (c) sur les pertes en PT (PPT) des morceaux de poire.

En effet, 50 à 60 % des phénols totaux ont été perdus au cours de la DII. L'augmentation de la température de séchage convectif de 40 à 60 °C, n'a pas d'effet significatif sur les pertes en PT ($p > 0,05$) (Fig. IV-2 (c)) contrairement à la température et la concentration de la solution osmotique (Fig. IV-2 (a) et Fig. IV-2 (b)). Ces observations ont été rapportées par d'autres auteurs (Devic et *al.*, 2010 ; Renard, 2005).

L'effet des conditions opératoires de la DII combinée au séchage convectif sur la dégradation des teneurs en AA des morceaux de poires est présenté dans la Fig. IV-3.

Au fur et à mesure que la déshydratation des morceaux de poire se prolonge, la teneur en acide ascorbique diminue. Quelles que soient les conditions opératoires de séchage, la perte de l'acide ascorbique est d'environ 80% ou plus. Dans tous les cas, les pertes en acide ascorbique ont été extrêmement rapides au cours de la première heure de la déshydratation osmotique.

L'analyse statistique (ANOVA) des résultats a montré que, dans la gamme des conditions opératoires étudiée, les pertes en AA ont été significativement affectées ($p < 0,01$) par la durée de la DII, la concentration en saccharose de la solution, la température de séchage et la température de la solution osmotique.

Après un prétraitement par DII, la teneur en AA continue à diminuer linéairement avec le temps du séchage convectif. Les pertes en acide ascorbique augmentent avec la hausse de la température de séchage (Fig. IV-3 (c)). La perte totale dépend aussi de la teneur en AA en fin de DII (Fig. IV-3 (a) et (b)). Elle dépend également de la teneur en eau des poires déshydratées. Pendant le séchage convectif, l'AA est principalement perdu en raison de réactions sensibles à la chaleur, principalement d'oxydation. La DII n'a pas permis la protection des morceaux de poires vis à vis de l'oxydation pendant le séchage. Un résultat similaire a été rapporté par Islam et *al.* (1982), Jayaraman et *al.* (1990) et Azoubel et Murr (2004), lors de la déshydratation de la pomme de terre, de chou-fleur et de la tomate cerise, respectivement.

La Figure IV-4 représente la variation de rétrécissement volumique des morceaux de poire, ($S_V = \frac{V_f}{V_0}$), en fonction de la teneur en eau réduite. Le coefficient de rétrécissement diminue avec la teneur en eau des morceaux de poire. Son intensité dépend de façon significative du mode de déshydratation appliqué (DII ou séchage convectif), mais pour chaque mode de déshydratation, il varie de manière identique quels que soient les paramètres du procédé appliqué.

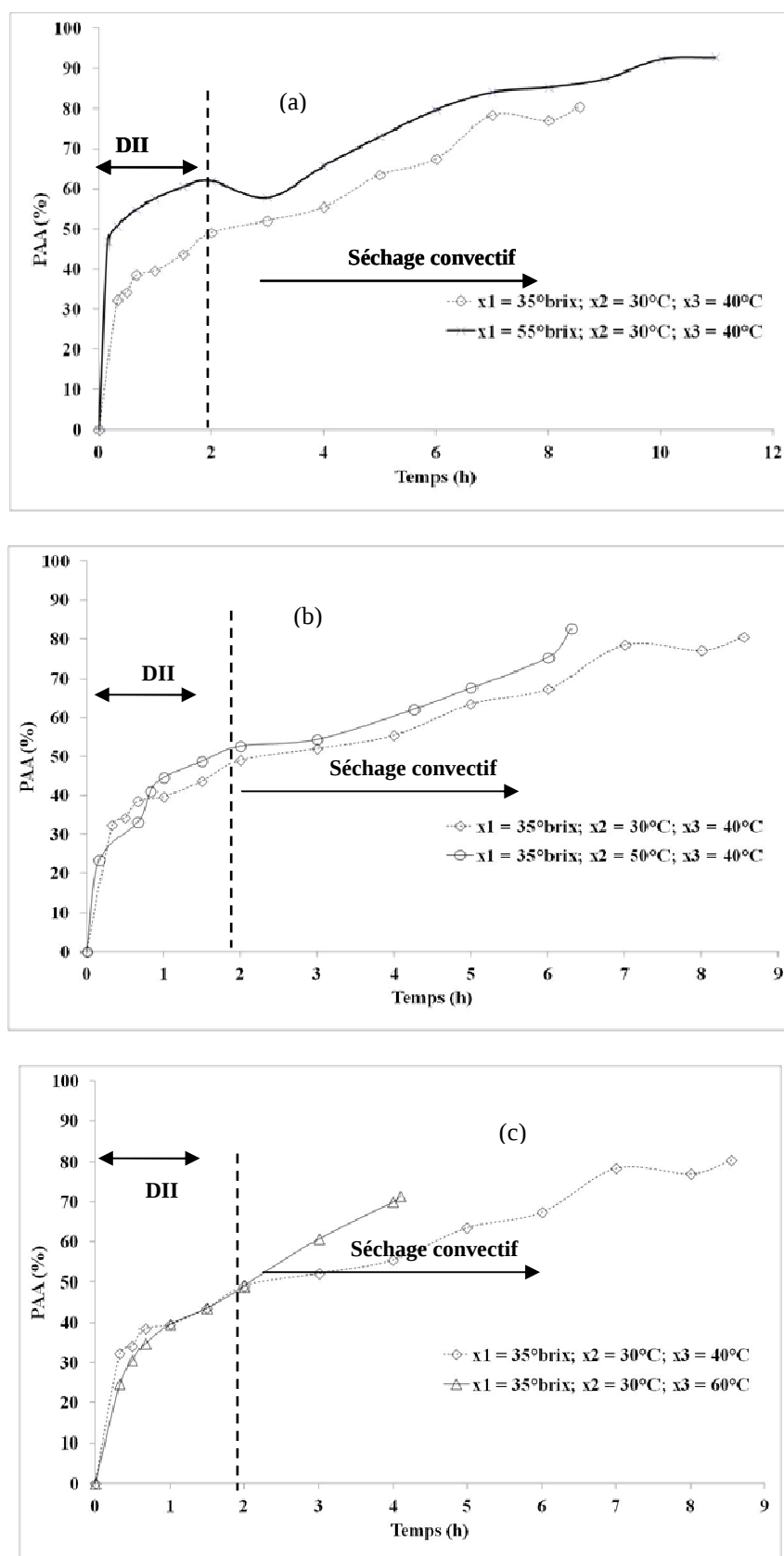


Figure IV-3. Effet de la variation de la concentration (a) et de la température de la solution osmotique (b) et de la température du séchage convectif sur les pertes en AA (PAA) des morceaux de poire.

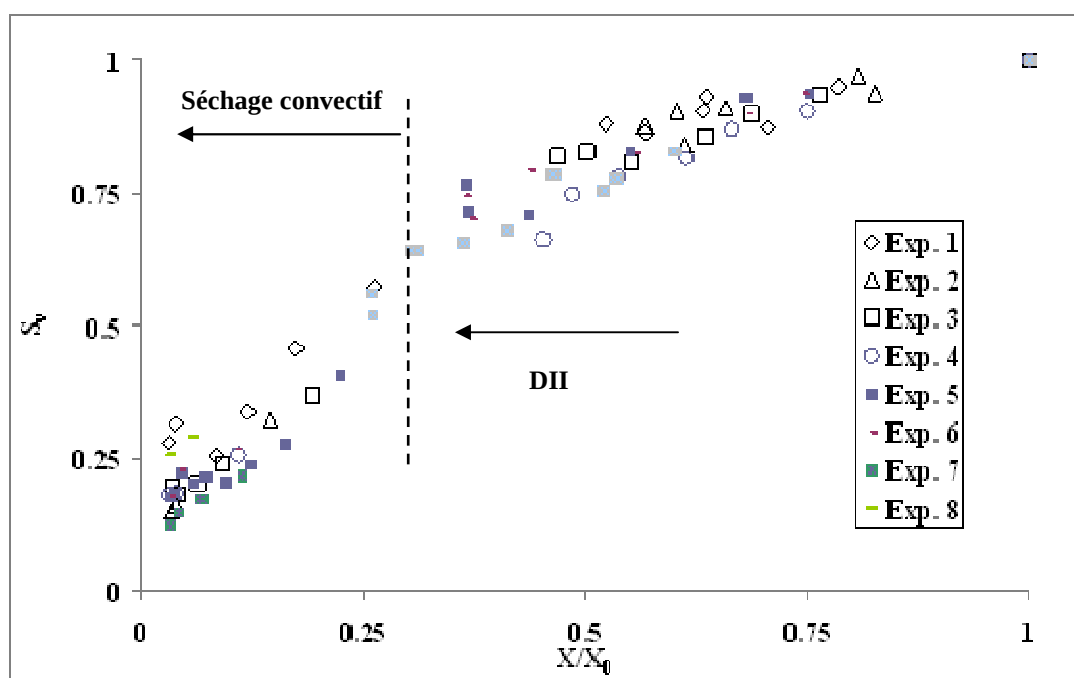


Figure IV-4. Coefficient de rétrécissement volumique des morceaux de poire séchés par DII combinée au séchage convectif en fonction de la teneur en eau réduite moyenne (X/X_0).

Les données expérimentales montrent qu'indépendamment du mode de déshydratation une variation linéaire du coefficient de rétrécissement en fonction de la teneur en eau du fruit est observée. Ceci permet de conclure que le rétrécissement est principalement dû au volume d'eau éliminé ainsi qu'à son mode d'élimination (évaporation ou entraînement). Les variations du volume les plus élevées sont atteintes au cours du séchage convectif.

Le séchage convectif des morceaux des poires imprégnées en saccharose prend beaucoup plus de temps qu'un simple séchage sans imprégnation en saccharose (Figure IV-5).

Le ralentissement de la vitesse de séchage peut être dû à l'imprégnation en sucres. Le sucre accumulé à l'intérieur des poires joue le rôle d'un obstacle à la sortie de l'eau et diminue la vitesse de séchage. Mais pour des morceaux de poire imprégnés dans des solutions à faible concentration en saccharose les cinétiques de variations des teneurs en eaux réduites coïncident avec celles obtenues lors du séchage convectif seul.

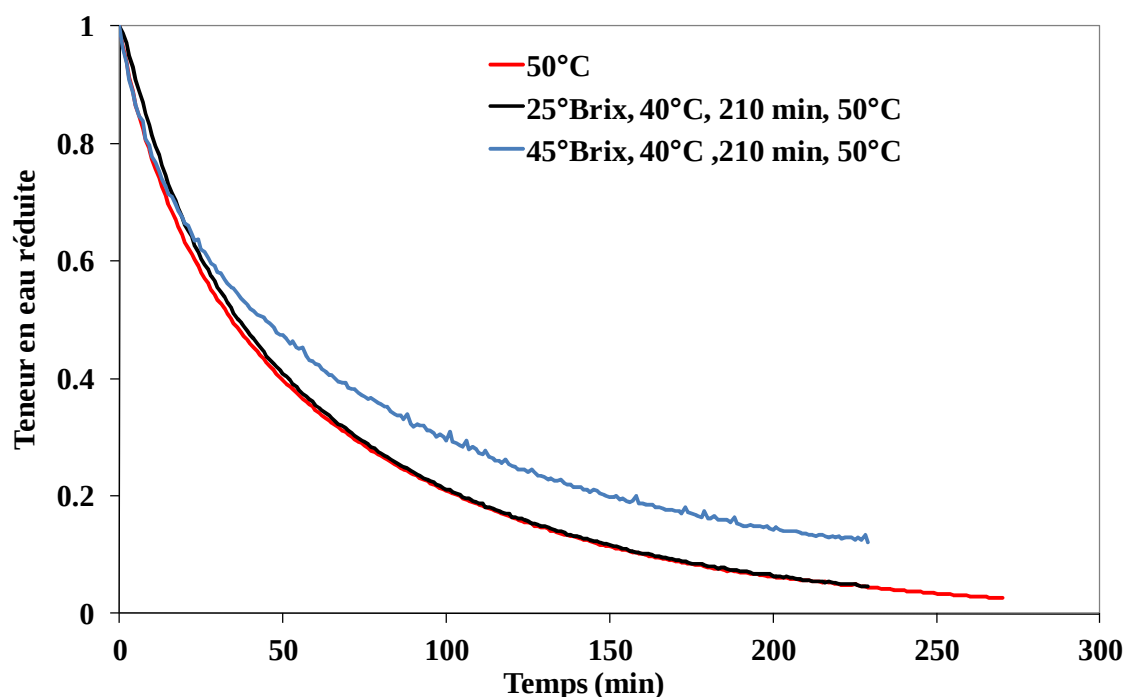


Figure IV-5. Variation de la teneur en eau réduite (X/X_0) des morceaux de poire en fonction du temps du séchage convectif.

IV.7. OPTIMISATION EN MULTICRITERES DE LA DII ET DU SECHAGE CONVECTIF DES POIRES

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été utilisée pour estimer les principaux facteurs opératoires de la DII / séchage convectif influençant l'activité de l'eau (a_w), les pertes en PT et en AA, l'écart global du couleur (ΔE) et la durée totale du traitement (DTT).

Un plan composite central à quatre facteurs (concentration en saccharose (x_1), la température de la solution osmotique (x_2), durée de la DII (x_3) et la température de séchage (x_4)) et à cinq niveaux chacun a été utilisé pour la déshydratation des poires. Les valeurs des facteurs réels et leurs correspondants en valeurs codées sont récapitulés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5. Niveaux codés et valeurs réelles des variables opératoires de DII / séchage convectif des morceaux de poire.

		Niveau codé				
	Symbole	-2	-1	0	+1	+2
Concentration en saccharose (°Brix)	x_1	25	35	45	55	65
Température de la solution osmotique (°C)	x_2	20	30	40	50	60
Durée de la DII (min)	x_3	30	120	210	300	390
Temperature (°C)	x_4	30	40	50	60	70

Les modèles suivants reliant les valeurs réelles des données estimées pour l'activité de l'eau (Y_1), les pertes en PT (Y_2) et en AA (Y_3), la durée totale du traitement (Y_4) et pour l'écart de couleur (ΔE) (Y_5) et les variables codés du procédé ont été obtenus :

$$Y_1 (-) = 0.732 + 0.026x_1 + 0.011 x_2 - 0.042 x_3 + 0.005 x_4 - 0.014 x_1^2 - 0.008 x_2^2 - 0.059 x_3^2 - 0.022 x_4^2 + 0.033 x_1x_2 - 0.010 x_1x_3 + 0.004 x_1x_4 + 0.024 x_2x_3 - 0.008 x_2x_4 - 0.007 x_3x_4 \quad \text{Eq.IV-1}$$

$$Y_2 (\%) = 0.503 - 0.004x_1 + 0.016 x_2 + 0.082 x_3 - 0.038 x_4 - 0.041 x_1^2 + 0.041 x_2^2 + 0.050 x_3^2 + 0.043 x_4^2 - 0.006 x_1x_2 - 0.007 x_1x_3 - 5.705 \times 10^{-5} x_1x_4 - 0.049 x_2x_3 + 0.009 x_2x_4 + 0.001 x_3x_4 \quad \text{Eq.IV-2}$$

$$Y_3 (\%) = 0.799 + 0.004x_1 + 0.003 x_2 + 0.048 x_3 - 0.029 x_4 - 0.015 x_1^2 + 0.010 x_2^2 + 0.006 x_3^2 + 0.025 x_4^2 - 0.020 x_1x_2 - 0.023 x_1x_3 - 0.005 x_1x_4 + 0.016 x_2x_3 + 0.013 x_2x_4 + 0.008 x_3x_4 \quad \text{Eq. IV-3}$$

$$Y_4 (\text{min}) = 417 - 9.917x_1 - 43.25 x_2 + 92.667 x_3 - 125.833 x_4 - 11.917 x_1^2 - 8.292 x_2^2 + 2.083 x_3^2 + 56.458 x_4^2 + 1.375 x_1x_2 - 20.375 x_1x_3 - 12.5 x_1x_4 - 13.5 x_2x_3 + 43.375 x_2x_4 + 19.875 x_3x_4 \quad \text{Eq.IV-4}$$

$$Y_5 (-) = 221.539 + 6.271x_1 - 60.5 x_2 + 0.328 x_3 + 13.503 x_4 - 12.149 x_1^2 - 36.376 x_2^2 + 30.842 x_3^2 - 8.18x_4^2 + 8.588 x_1x_2 + 27.525 x_1x_3 + 7.611x_1x_4 - 17.97 x_2x_3 - 16.367x_2x_4 + 0.002 x_3x_4 \quad \text{Eq.IV-5}$$

Avant d'utiliser les modèles obtenus pour la recherche d'un optimum de la combinaison de la DII et du séchage convectif, il est important de vérifier ses qualités descriptives et prédictives. Parmi les outils statistiques disponibles, le coefficient de détermination ajusté est utilisé.

Tableau IV-6. Quantification de la qualité descriptive du modèle pour chacune des réponses

Qualité	Indicateur	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
Descriptive	R^2_{aj}	0,742	0,877	0,638	0,991	0,697

Y_1 : aw ; Y_2 : Perte en PT; Y_3 : Perte en AA; Y_4 : Duré totale du traitement ; Y_5 : ΔE

Les valeurs des coefficients de détermination ajustés (tableau IV-6) nous conduit à conclure sur une bonne qualité descriptive du modèle global. Une analyse graphique des valeurs des réponses calculées en fonction des valeurs mesurées expérimentalement, est une bonne confirmation du caractère descriptif. La figure IV-6 présente un exemple pour la réponse Y_4 .

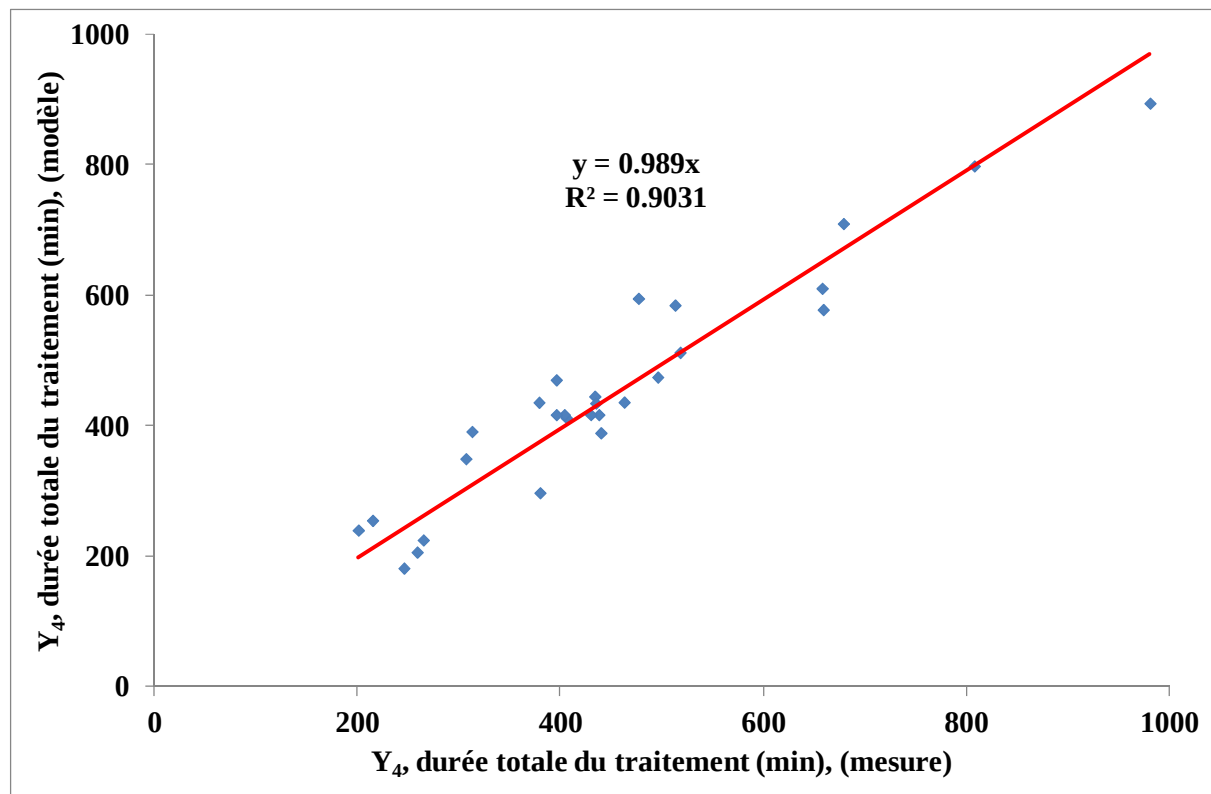


Figure IV-6. Adéquation entre les valeurs calculées par l'équation IV-4 et expérimentales de la durée totale du traitement, Y_4 .

Les résultats expérimentaux et les valeurs calculées par l'équation IV-4 s'alignent sur une droite. Les mêmes observations ont été notées pour les réponses Y_1 , Y_2 , Y_3 et Y_5 . Il est possible ainsi d'utiliser les équations présentées précédemment pour la recherche d'un optimum dans le domaine expérimental investigué.

L'optimisation des conditions opératoires a été réalisée, tout d'abord, dans une approche monocritère. Ensuite l'optimisation multicritères combinatoire a consisté à choisir parmi l'ensemble de cinq combinaisons des conditions optimales obtenues en monocritère, la meilleure combinaison de conditions optimales (une solution de compromis).

La méthodologie d'optimisation adoptée est une approche mathématique/numérique. La première est basée sur l'annulation des dérivées partielles du modèle quadratique globale (Eq. II- 28) déterminé par MSR par rapport aux quatre facteurs (x_1 , x_2 , x_3 et x_4). La seconde est une résolution numérique ; elle est basée sur la méthode de quasi-Newton avec contraintes (fonction Optim. du langage R®). Elle est adoptée lorsque la résolution mathématique donne des valeurs en dehors du domaine expérimental. L'approche numérique est appliquée pour les pertes en AA (Y_3) et la durée totale du traitement (Y_4).

Les valeurs optimales déterminées en monocritère sont représentées dans le Tableau IV-8. Les résultats de ce tableau montrent qu'un indicateur de qualité est optimisé en favorisant parfois l'optimisation d'autres indicateurs. Ainsi si l'on observe les résultats obtenus :

- ✓ **L'optimisation en monocritère par rapport à l' a_w** donne la perte en PT et la différence totale du couleur les plus basses (en comparant avec les optimisations en monocritères de chacune de ces réponses (par rapport à la perte en PT, par rapport à la perte en AA, par rapport à la DTT ou par rapport à la ΔE). Cependant les valeurs optimales obtenues pour la DTT (476 min) et la perte en AA ($\approx 80\%$) ne sont pas les meilleures.

Par ailleurs l'optimisation en monocritère par rapport à l' a_w ne nous a pas permis d'avoir la valeur d' a_w souhaitée ($< 0,6$). La valeur de l' a_w obtenue ($a_w = 0,73$) est la plus haute de toutes les valeurs issues des optimisations en monocritères.

- ✓ **L'optimisation en monocritère de la perte en PT** est assurée en combinant la DII des poires (49 °Brix, 29 °C et durant 98 min) à un séchage convectif à 55,5°C. Ces conditions opératoires engendrent 70% de perte en PT, considéré comme le minimum de perte ($\pm 1\%$) que nous pourrions avoir de toutes les conditions optimales déterminées. La perte en AA et la DTT sont estimées à 80% (3^{ème} meilleure estimation parmi les 5 combinaisons optimales) et à 475 min (2^{ème} meilleure estimation de la DDT parmi les 5 combinaisons optimales obtenues), respectivement.
- ✓ **L'optimisation en monocritère** de la DII combinée au séchage convectif des poires **par rapport à la perte en AA**, permet de minimiser les pertes en AA à 70% (1^{ère} meilleure solution) et ceci pour une DTT de 140 min. La durée de 140 min correspond à la plus faible valeur de toutes les durées issues de l'optimisation monocritère par rapport aux critères de qualité étudiés. Seule l'optimisation de deux procédés par rapport à la perte en AA donne une valeur d' a_w inférieure à 0,6 ($a_w = 0,54$).

Tableau IV-7. Optimisation des pertes en PT et en AA, de la durée totale de traitement (DTT), de la différence du couleur (ΔE) et de l’aw.

Optimisation monocritère	Conditions optimales de x_i								Les réponses y_i				
	<i>DII</i>				<i>Séchage convectif</i>				<i>aw</i> , Y_1	<i>Pertes PT</i> ,	<i>Pertes AA</i> , Y_3	<i>DTT</i> , Y_4	ΔE , Y_5
									(-)	Y_2 (%)	(%)	(min)	(-)
	x_1		x_2		x_3		x_4						
	Codée	Réelle	Codée	Réelle	Codée	Réelle	Codée	Réelle					
<i>aw</i> (-)	-0,458	41,5 ^b	-1,42	25,8 ^b	-0,63	143 ^c	0,43	54,3 ^a	0,73 ^{5ème}	69 ^{1ère}	77,60 ^{3ème}	476 ^{3ème}	230 ^{1ère}
Pertes en PT (%)	0,43	49,3 ^e	-1,08	29,2 ^e	-1,36	98 ^b	0,57	55,7 ^b	0,70 ^{4ème}	70 ^{2ème}	80 ^{4ème}	475 ^{2ème}	259 ^{2ème}
Pertes en AA (%)	-2	25 ^a	-1,21	27,9 ^c	-2	30 ^a	1,01	60,1 ^c	0,54 ^{1ère}	80 ^{3ème}	70 ^{1ère}	140 ^{1ère}	288 ^{3ème}
DTT (min)	-0,13	43,7 ^c	-2	25 ^a	-2	30 ^a	2	70 ^d	0,67 ^{3ème}	100 ^{4ème}	84 ^{5ème}	609 ^{5ème}	399 ^{4ème}
ΔE (-)	0,05	45,5 ^d	-1,19	28,1 ^d	-0,37	177 ^d	2	70 ^d	0,60 ^{2ème}	100 ^{4ème}	75,5 ^{2ème}	484 ^{4ème}	420 ^{5ème}

Avec x_1 : concentration en saccharose (°Brix), x_2 : température de la solution osmotique (°C), x_3 : durée de la solution osmotique (min) et x_4 : température du séchage convectif (°C) ;

a, b, c, d et e : lettres indiquant selon leur ordre chronologique le classement des conditions opératoires x_i de la valeur la plus basse à la valeur la plus élevée ;

1^{ère}, 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 5^{ème} : indiquent le classement préférentiel des valeurs optimales obtenues pour chaque réponse Y_i ;

Les zones encadrées correspondent aux réponses et aux conditions optimales de compromis de la combinaison DII-séchage convectif.

- ✓ **L'optimisation en monocritère** de deux procédés du séchage **par rapport à la durée totale du traitement** ne nous a pas permis d'avoir la meilleure solution. La valeur obtenue correspond à la plus longue durée (609 min, 5^{ème} meilleure solution). Les conditions opératoires optimales correspondantes (43,7°Brix, 25°C température de la DII, 30 min durée de la DII et 70°C température du séchage convectif) provoquent une perte totale en PT (100%) et maximale de l'AA (84%) ainsi qu'une différence de couleur entre les poires fraîches et déshydratées ($\Delta E = 399$) élevée. Si on se limitait à une optimisation en monocritère en vue de réduire la durée totale du traitement, on obtiendrait non seulement une DTT de l'ordre de 609 min qui n'est économiquement pas la meilleure mais aussi une perte maximale des composés à intérêt nutritionnel.
- ✓ **L'optimisation en monocritère** des deux procédés de séchage des poires par rapport à **la couleur** n'a pas aussi donné la meilleure valeur en terme de différence de couleur ($\Delta E = 420$). La perte en PT est totale (100%) et la DTT est assez longue (484 min).

Compte tenu de l'antagonisme apparent entre les cinq combinaisons possibles des conditions opératoires nous avons cherché à choisir la combinaison optimale de compromis qui correspond à la solution de l'optimisation monocritère par rapport à la perte en AA (Tableau IV-7).

Cette solution est d'autant plus intéressante qu'elle correspond à travailler en utilisant moins de saccharose (25°Brix), une température de la solution osmotique basse (28 °C) et une courte durée de la DII (30 min) couplée à un séchage convectif à une température relativement élevée (60 °C). Il est à noter que la durée totale du traitement est dans ce cas assez courte (140 minutes, 1^{ère} solution, Tableau IV-7), le produit final a une activité d'eau (= 0,54, 1^{ère} solution) en dessous du seuil souhaitée (0,6) et la perte en acide ascorbique est la plus basse (70%, 1^{ère} solution). Bien que la solution obtenue soit une solution de compromis, elle permet d'avoir les meilleures réponses pour la majorité des critères examinés. Elle est plus intéressante qu'une optimisation en monocritère puisqu'elle montre que les conditions optimales pour un critère économique ou hygiénique n'est pas forcément obtenu pour une optimisation en monocritère de la réponse en question. Elle montre qu'effectivement les solutions optimales sont des fois pour certaines conditions opératoires antagonistes. L'optimum pour un critère de qualité n'est pas forcément l'optimum pour l'autre. Ceci peut être associé aux mécanismes de dégradation complexes et variés.

Les conditions optimales de la combinaison de deux procédés renforcent des constats bien connus. Une déshydratation à courte durée et à températures élevées permet d'obtenir une meilleure qualité du produit fini.

Les conditions optimales fournies par optimisation en monocritère par rapport à la perte en AA, à la durée totale du traitement et à la différence de couleur ne sont pas satisfaisants. En effet, les niveaux de réglages des quatre facteurs étudiés sont situés dans une zone périphérique du domaine expérimental (-2, +2). L'élargissement du plan d'expériences à des valeurs aux delà des bornes limites pour ces quatre facteurs opératoires pourrait aboutir à une meilleure combinaison des conditions opératoires optimales en particulier pour ces trois réponses (perte en AA, DTT, ΔE).

Le tableau IV-8 présente les résultats de l'essai de validation obtenus pour la combinaison optimale de compromis des conditions opératoires.

Tableau IV-8. Réponses mesurées de l'essai de validation réalisé pour la solution de compromis des conditions expérimentales optimales fournies par le modèle ($x_1 = 25^\circ\text{Brix}$, $x_2 = 28^\circ\text{C}$, $x_3 = 30\text{ min}$ et $x_4 = 60^\circ\text{C}$).

	Y_1 (-)	Y_2 (%)	Y_3 (%)	Y_4 (min)	Y_5 (-)
Optimum	0,51±0,07	72±4	67±7	110±15	184±22

Y_1 : aw ; Y_2 : Perte en PT ; Y_3 : Perte en AA ; Y_4 : ΔE ; Y_5 : Duré totale du traitement

Les conditions optimales ont été vérifiées expérimentalement et se sont avérées suffisamment reproductibles avec un écart de 0,07, 4%, 7 %, 15 min et 22, respectivement pour l'activité de l'eau, les pertes en phénols totaux et en acide ascorbique (%), la durée totale du traitement (min) et la différence de couleur. Si nous considérons individuellement les réponses Y_i , on constate qu'elles sont satisfaisantes et même inférieures aux valeurs prédites par le modèle (Tableau IV-7).

Les interprétations et les hypothèses proposées le long de cette section sont forcément sensibles d'un côté à l'erreur expérimentale qui doit être minimale et d'un autre côté à la pertinence du modèle mathématique utilisé en MSR pour optimiser le couplage DII/séchage (polynôme de second ordre). Il serait intéressant d'examiner l'efficacité d'autres méthodes d'optimisation des procédés alimentaires telles que les modèles de réseaux de neurones.

V. CONCLUSION ET PERSECTIVES

L'objectif général de ces travaux était d'étudier l'effet des deux procédés (DII, séchage convectif) menés séparément ou combinés sur les transferts couplés d'eau et de saccharose et les principaux critères de qualité de fruit (couleur, teneurs en phénols totaux, teneurs en acide ascorbique, retrait volumique, porosité, activité de l'eau (a_w)), en prenant la poire (Conférences) comme modèle.

Un plan d'expériences composite centré à quatre facteurs et cinq niveaux a été établi en vue d'étudier l'effet de quatre facteurs (concentration de la solution osmotique : 25-65%, température de DII : 20-60 °C, durée de la DII : 0,5-6,5 h, température du séchage convectif : 30-70 °C) des deux procédés de déshydratation (appliqués séparément et combinés) sur la qualité des morceaux de poire.

L'approche adoptée consiste à :

- (i) Déterminer l'impact global des procédés de transformation appliqués sur la qualité du produit fini en termes de valeur nutritionnelle (pertes en phénols totaux et en acide ascorbique), de qualité organoleptique (couleur, retrait) et d'activité de l'eau de morceaux de poires,
- (ii) Proposer une optimisation en multicritères de l'impact de la combinaison de la DII et du séchage convectif sur les attributs de qualité du produit.
- (iii) Suivre les cinétiques des composés d'intérêt nutritionnel et de la qualité sensorielle et physique de morceaux de poire lors de la DII et / ou du séchage convectif.

Par ailleurs, une étude « en amont - procédés » de l'effet de la température et de la composition en saccharose sur les propriétés hygroscopiques (isothermes de désorption) et la température de transition vitreuse (T_g) de morceaux de fruits (poire, abricot et pomme) a été abordée. En effet, à basse humidité, une faible variation de la teneur en eau (X) peut être associée à une modification drastique du comportement mécanique du produit, qui peut être appréhendé en mesurant la température de transition vitreuse (T_g). Afin de mieux comprendre l'effet de la température et de l'imprégnation en saccharose sur les relations $T_g \sim X$ et $X \sim a_w$, les isothermes de désorption (30, 45 et 60 °C) et la T_g des morceaux de fruits équilibrés à différentes a_w ont été mesurées. Les propriétés hygroscopiques des fruits (poire, abricot et pomme) sont fortement influencées par la température du traitement et la teneur en sucres propres ou apportés par DII (10 et 65 min 70° Brix, 30 °C). La forme sigmoïdale d'isothermes de désorption des fruits frais et imprégnés en saccharose est typique de la plupart des produits riches en sucre (type III selon la classification BET). Les isothermes de désorption des

pommes et des poires sont convenablement décrites par l'équation de Peleg alors que celles des fruits enrichis en saccharose ont été bien lissées par le modèle de GAB. L'effet de la température sur les isothermes de désorption des fruits étudiés a été mis en évidence. Pour les pommes et les poires fraîches et enrichies en saccharose et pour une teneur en eau constante, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'activité de l'eau. Les isothermes de désorption des morceaux d'abricots frais et enrichis en saccharose présentent un croisement des courbes marquant l'inversement de l'effet de la température sur les isothermes. En effet pour des valeurs d' a_w supérieures à 0,6 et pour une même activité d'eau l'augmentation de la température se traduit par une augmentation de la teneur en eau d'équilibre des abricots.

L'étude des isothermes de sorption établies à 30, 45 et 60 °C par DII révèle que l'imprégnation en saccharose des fruits atténue l'influence de la température sur sa capacité de sorption. Elle engendre une baisse de l'activité de l'eau et une augmentation d'hygroscopicité de la poire, de la pomme et de l'abricot à température élevée. Les valeurs des chaleurs de sorption isostériques estimées pour les morceaux de pomme, de poire et d'abricot par l'équation de Clausius-Clapeyron indiquent que l'interaction entre les molécules d'eau et le solide augmente lorsque la teneur en eau diminue.

La connaissance de la variation expérimentale de la T_g et de l'activité de l'eau (a_w) des fruits en fonction de la teneur en eau d'équilibre (X) a permis la détermination du domaine de stabilité des fruits traités défini en termes de teneur en eau et activité de l'eau critiques. La teneur en eau maximale ainsi que l'activité d'eau critique tolérable assurant la stabilité mécanique, physico-chimique et microbiologique des fruits étudiés ont été fixés à partir des diagrammes de phases combinant les notions d'hygrocapacité ($a_w = f(X)$) et d'hygrosensibilité ($T_g = f(X)$). Les teneurs en eau (X_c) et activités d'eau critiques (a_{wc}) varient respectivement de 0,020 à 0,087 g / g de matière sèche et de 0,004 à 0,045 pour les morceaux de poire, de 0,025 à 0,036 g / g de matière sèche et de 0,002 à 0,080 pour les morceaux de pommes et de 0,028 à 0,045 g / g de matière sèche et de 0,002 à 0,060 pour les morceaux d'abricots. On en déduit, que pour les trois fruits étudiés, une teneur en eau inférieure ou égale à 0,02 g/g M.S. est recommandée pour assurer la stabilité microbiologique, physico-chimique et rhéologique pour la gamme de température variant de 30 à 60 °C.

Des modèles prédictifs ont été proposés pour relier les variables de réponse (gain en soluté, perte en eau, retrait volumique, paramètres de couleur a^* et b^* et les teneurs en phénols totaux et en acide ascorbique) aux paramètres de la DII appliqués (°Brix de la

solution osmotique : 25-65°Brix, température : 20-60 °C, temps d'immersion : 30-390 minutes).

La perte d'eau (PE) et le gain en soluté (GS) des poires augmentent avec la température et la concentration de la solution. Pour une température donnée, une augmentation de concentration de la solution d'immersion favorise la perte en eau et le gain en soluté. La durée de la DII est le facteur le plus influençant ($p < 10^{-3}$) la perte en phénols totaux (PT) et en acide ascorbique (AA). Plus de la moitié des teneurs en PT sont perdues (68,8%) après 390 min de traitement. La réduction de la durée de la DII à 60 min permet de réduire ces pertes à 20%. Le volume final des morceaux de poires varie entre 0,71 et 0,12 cm³ et il correspond à un rétrécissement volumique de 11 à 85%. Ce dernier est significativement affecté par la température et la durée de la DII.

Les pertes en PT sont de plus en plus prononcées pour les températures et le degré Brix élevés. En effet, une augmentation de la concentration de 35 à 55°Brix (120 min, 30 °C) se traduit par une augmentation des pertes en PT de 10%. L'augmentation de la température de la solution osmotique a un effet plus prononcée que l'augmentation du °Brix sur les pertes en AA. Les pertes en AA augmentent de 25% pour une augmentation de la température de la solution osmotique de 30 °C à 50 °C (120 min, 35°Brix). Les pertes en PT et en AA peuvent s'expliquer par l'entraînement avec l'eau éliminée du produit et par l'oxydation. Une analyse complémentaire des profils phénoliques des poires frais et déshydratés permettrait de mieux illustrer les cinétiques et les mécanismes de dégradation des composés individuels. Une analyse du contenu en éléments nutritifs (phénols, AA, minéraux...) de la solution d'immersion pourrait être envisagée et une réflexion sur une installation permettant le recyclage de ces composants, de haute valeur ajoutée peuvent être envisagées. Par ailleurs, la conduite de la DII sous vide réduirait les pertes en ces composés sensibles à l'oxydation. De même une étude de la relation microstructure du tissu végétal-mécanismes de pertes des composés de haute valeur nutritive pourrait aider à mieux contrôler les effets simples et combinés des variables des procédés et des transferts croisés sur les dégradations de ces composés.

L'étude expérimentale des cinétiques de séchage (30-70°C, vitesse d'air = 1,5 m/s, humidité relative ambiante) des morceaux de poire montre que la perte en PT et en AA au cours du séchage dépendent de manière évidente aussi bien de la durée du traitement que de la température appliquée. Les maximums de pertes en AA (80%) et en PT (34%) ont été observés pour les durées de traitement les plus prolongées (10 h, 30°C). Ces pertes sont

associées aux réactions d'oxydation. Aussi l'étude de la variation du volume des morceaux de poire au cours de la déshydratation montre que ce dernier ne dépend que de la quantité d'eau éliminée. Ainsi sa variation a été corrélée linéairement à la teneur en eau du produit. Le suivi des trois paramètres de couleur au cours du séchage montre que la température et la durée du traitement ont un effet significatif ($p < 0,05$) sur ces derniers et sur l'écart global de couleur (ΔE). La dégradation thermique des PT et de l'AA durant le séchage convectif (30 et 70 °C) obéissent à une réaction d'ordre un.

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été utilisée pour étudier les effets des principaux facteurs opératoires de la DII / séchage convectif influençant l'activité de l'eau (a_w), les pertes en PT et en AA, l'écart global de couleur des morceaux de poire et la durée totale du traitement. Des modèles prédictifs de second degré ont été proposés pour relier les attributs de qualité du produit fini aux différentes variables opératoires de la DII combinée au séchage convectif. La durée de la DII était le facteur le plus déterminant pour les pertes en AA et en PT. Presque la totalité de l'AA ($\approx 90\%$) est perdue après 390 min de DII. Une analyse par microscopie électronique à balayage de la microstructure des tissus pourrait apporter des réponses concernant l'effet de l'imprégnation en sucres et du croûtage due à la DII et / ou séchage sur la cinétique de dégradation de ces composés. Le contrôle de paramètres physiques du fruit facilement mesurables au cours des procédés (couleur, porosité, retrait) et éventuellement corrélables à la perte en PT et en AA pourrait aider à contrôler la rétention de ces composés de haute valeur nutritive.

Une optimisation combinatoire de la DII au séchage convectif en vue d'avoir des morceaux de poires stables microbiologiquement ($a_w < 0,6$), de bonne qualité nutritionnelle (minimum de pertes en PT et en AA) et organoleptique (écart de couleur minimum) avec une durée totale de traitement réduite a été proposé. Les conditions optimales des cinq réponses ont été déterminées pour chaque réponse séparément par l'annulation des dérivées partielles du modèle par rapport aux quatre variables opératoires suivies et de la résolution du système d'équations qui en découle. Après la détermination des cinq combinaisons des conditions optimales pour les cinq réponses étudiées, une solution optimale de compromis a été choisie.

La condition optimale de compromis de la combinaison DII / séchage convectif appliquée aux morceaux de poire est : 25°Brix, température de la solution de 28°C, durée de la DII de 30 min et température d'air de séchage de 60°C. Les conditions optimales ont été vérifiées expérimentalement et se sont avérées suffisamment reproductibles.

Une étude technico-économique des procédés combinés permettrait d'évaluer leurs rentabilités industrielles. Les morceaux de poires imprégnés en saccharose et séchés peuvent être proposés comme ingrédients alimentaires. L'analyse sensorielle et l'étude de la stabilité microbiologique du produit fini est toutefois nécessaire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abers J.E., Wrolstad R.E. Causative factors of colour deterioration in strawberry preserves during processing and storage. *Journal of Food Science*, 44, 1979, p. 75-81.
- Abud Archila M., Courtois F., Bonazzi C., Bimbenet J.J. Compartmental model of thin-layer drying kinetics of rough rice. *Drying Technology*, 18 (7), 2000, p. 1389–1414.
- Abud-Archila M., Vazquez-Mandujano D., Ruiz-Cabrera M., Grajales-Lagunes A., Moscota-Santillan M., Ventura-Canseco L., Gutierrez-Miceli F. Dendooven L. Optimization of osmotic dehydration of yam bean (*Pachyrhizus erosus*) using an orthogonal experimental design. *Journal of Food Engineering*, 84, 2008, p.413-419.
- Adamrounou L.T., Conway J., Castaigne F. Influence de la déshydratation partielle par osmose sur la composition de tranches de pomme. *Sciences des Aliments*, 14, 1994, p. 75-85.
- Ade-Omowaye B., Rastogi N., Angersbach A., Knorr D. Combined effects of pulsed electric field pre-treatment and partial osmotic dehydration on air drying behaviour of red bell pepper. *Journal of Food Engineering*, 60, 2003, p. 89-98.
- Ade-Omowaye B.I.O., Rastogi N. K., Angersbach A., Knorr, D. 2002. Osmotic dehydration behaviour of red paprika. *Journal of Food Science*, 67(5), 1790-1796.
- Al-Muhtaseb A.H., McMinn W., Magee T. Water sorption isotherm of starch powders Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 2004, p. 297–307.
- AlSofi M.A., Hassan A.M., Hamed O.Q, Dalvi A.G.I., Kither M.N.M., Mustafa G.M. and Bamardouf, K. Optimization of hybridized seawater desalination process. *Desalination*, 131 (1-3), 2000, p. 147-156.
- Ammar M.Y. Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu. Thèse de doctorat en Génie des procédés et environnement. Institut Nationale Polytechniques de Toulouse, France. 176 p. 2007.
- Arathanos V.T., Kostaropoulos A.E., Saravacos G.D. Air-drying of osmotically dehydrated fruits. *Drying Technology*, 13 (5/7), 1995, p. 1503-1521.
- Arslan D., Ozcan M. M. Effect of some organic acids, yoghurt, starter culture and bud sizes on the chemical properties of pickled caper buds. *Journal of Food Science and Technology*, 44 (1), 2007, p. 66-69
- Arvanitoyannis I., Blanshard J.M.V., Ablett S., Izzard M.J., Lillford P.J. Calorimetric of the glass transition occurring in aqueous glucose: fructose solutions. *Food Agriculture*, 63, 1993, 177–188.
- Azoubel, P.M., Murr F.E.X. Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *Journal of Food Engineering*, 61, 2004, p. 291–295
- Azzouz S., Jomaa W., Belghith A. Drying kinetic equation of single layer of grapes. Proceedings of the 11th. *International Drying Symposium (IDS 1998)*, Halkidiki (Greece), B, 1998, p. 988–997.
- Banga J.R., Balsa-Canto E., Moles C. G., Alonso A.A. Improving food processing using modern optimization methods. *Trends in Food Science and Technology*, 14 (4), 2003, p. 131-144.

- Bchir B., Besbes S., Attia H., Blecker C. Osmotic dehydration of pomegranate seeds: Mass transfer kinetics and DSC characterisation. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 2009, p. 2208-2217.
- Beedie M. Energy saving-a question of quality. *South African Journal of Food Science and Technology*, 48(3), 1995, pp. 14.
- Belghit A., Kouhila M., Boutaleb B.C. Experimental study of drying kinetics by forced convection of aromatic plants. *Energy Conversion and Management*, 44(12), 2000, p. 1303–1321.
- Bell L.N., Hageman M.J. Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state reaction: aspartame degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1994, p. 2398–2401.
- Bimbenet J.J. *Le séchage dans les industries agricoles et alimentaires*. Cahier du Génie Industriel Alimentaire (GIA), SEIPAC, Paris, 1984.
- Blond G., Simatos D. Glass transition of the amorphous phase in frozen aqueous systems. *Thermochimica Acta*, 175 (2), 1991, 239-247
- Bohuon P., Raoult-Wack A.L. *Procédé de déshydratation osmotique*. In *L'eau dans les aliments*, 708 p. Le Meste M., Ed. Paris: Lavoisier. 2002.
- Bolin H.R., Huxsoll C.C. Partial drying of cut pears to improve freeze/thaw texture. *Journal of Food Science*, 58, 1993, p. 357-360.
- Bonazzi C., Bimbenet J.J. *Séchage des produits alimentaires. Principes*. Technique de l'ingénieur F3000, vol agroalimentaire. 2003.
- Bonelli, P.; Schebor, C.; Cukierman, A. L.; Buera, M. P.; Chirife, J. Residual moisture content as related to collapse of freeze-dried sugar matrices. *Journal of Food Science*, 62, 1997, 693-695.
- Box G.E., Hunter W.G., Hunter J.S. *Statistics for experimenters: An introduction to design, data analysis, and model building*. 1978.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Troller E. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1940, p.1723–1732.
- Cao H., Zhang M., Mujumdar A., Wh D., Sun J. Optimization of osmotic dehydration of kiwifruit. *Drying Technology*, 24, 2006, p.89-94.
- Castello M., Igual M., Fito P., Chiralt A. Influence of osmotic dehydration on texture, respiration and microbial stability of apple slices (Var. *Granny Smith*). *Journal of Food Engineering*, 91, 2009, p. 1-9.
- Chardonnet C.O., Charron C.S., Sams C.E., Conway W.S. Chemical changes in the cortical tissue and cell walls of calcium-infiltrated 'Golden Delicious' apples during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 28 (1), 2003, p.97-111.
- Cheftel J., Cheftel H. *Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments*, Technique et documentation, P.I.C.S.A., Genève : 380p. 1976.
- Chenlo F., Moreira R., Fernandez-Herrero C., Vazquez G. Osmotic dehydration of chestnut with sucrose: Mass transfer processes and global kinetics modelling. *Journal of Food Engineering*, 78, 2007, p. 765-774.

- Contreras J.M., Smyrl T.Cl. An evaluation of osmotic concentration of apple rings using corn syrup solids solutions. *Food Sciences and Technology Journal*, 14, 1981, p.310-314.
- Corzo O., Gomez E. Optimization of osmotic dehydration of cantaloupe using desired function methodology. *Journal of Food Engineering*, 64, 2003, p. 213-219.
- Courtois F., Arbud Archila M., Bonazzi C., Meot J.M., Trystram G. Modeling and control of a mixed-flow rice dryer with emphasis on breakage quality. *Journal of Food Engineering*, 49 (4), 2001, p.303-309.
- Crank J. *The mathematics of diffusion (2nd ed)*. Oxford: Clarendon Press. 1975.
- Del Valle J.M., Cuadros, T.R.M., Aguilera, J.M. Glass transitions and shrinkage during drying and storage of osmosed apple pieces. *Food Research International*, 31(3), 1998, p. 191-204.
- Dermesonlouoglou E.K., Pourgouri S., Taoukis P.S. Kinetic study of the effect of the osmotic dehydration pre-treatment to the shelf life of frozen cucumber. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 2008, p. 542-549.
- Devic E. Impact des procédés de transformation sur le contenu en antioxydants des fruits. Thèse de doctorat. AgroParisTech (site de Massy). 2010.
- Devic E., Guyot S., Daudin J.D., Bonazzi C. Kinetics of polyphenol losses during soaking and drying of cider apples. *Food Bioprocess Technology*, 3, 2010, p. 867–877.
- Dewanto V., Xianzhong Wu., Rui Hai Liu. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50 (17), 2002, p. 4959-4964.
- Di Scala K., Crapiste G. Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT – Food Science and Technology*. 41 (5), 2008, p. 789–795.
- Dixon G.M., Jen J.J., Paynter V.A. Tasty apple slices result from combined osmotic-dehydration and vacuum-drying process. *Food Product Development*, 10(7), 60, 1976, p. 62-64.
- Ejday M. Optimisation multi-objectifs à base de métamodèle pour les procédés de mise en forme. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris. 2011.
- Erba M.L., Fomi E., Colonnello A. Giangiacomo R. Influence of sugar composition and air dehydration levels on the chemical-physical characteristics of osmodehydrofrozen fruit. *Food Chemistry*. 50, 1994, p. 69-73.
- Erbay Z., Icier F. Optimization of hot air drying of olive leaves using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 91, 2009, p. 533–541.
- Eren I., Kaymak-Ertekin F. Optimization of osmotic dehydration of potato using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 79, 2007, p. 344-352.
- Fernandes F.A.N., Rodrigues S., Gaspareto O.C.P., Oliveira E.L. Optimization of osmotic dehydration of papaya followed by air-drying. *Food Research International*, 39, 2006a, p. 492–498.
- Fernandes F.A.N., Rodrigues S., Gaspareto O.C.P., Oliveira E.L. Optimization of osmotic dehydration of bananas followed by air-drying. *Journal of Food Engineering*, 77, 2006b, p. 188-193
- Ferreira D., Guyot S., Marnet N. Composition of phenolic compounds in a Portuguese pear (*Pyrus communis* L. var. S. Bartolomeu) and changes after sun-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(16), 2002, p. 4537-4544.

- Ferro Fontan C., Chirife J., Sancho E., Iglesias H.A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, 47, 1982, p. 1590–1594.
- Flink, J.M. *Dehydrated carrot slices: influence of osmotic concentration on drying behavior and product quality*. In *Food Process Engineering*, P. Linko et al., editor, Vol. 1. Academic Press, London, 1980.
- Floury J., Le bail A., Pham, Q.T. A three-dimensional numerical simulation of the osmotic dehydration of mango and effect of freezing on the mass transfer rates. *Journal of Food Engineering*, 85, 2008, p. 1-11.
- Forni E., Sormani A., Scalise S., Torreggiani D. The influence of sugar composition on the colour stability of osmodehydrated frozen intermediate moisture apricots. *Food Research International*, 30, 1997, p. 87–94.
- Garcia-Alamilla P., Salgado-Cervantes M. A., Barel M. Moisture, acidity and temperature evolution during cacao drying. *Journal of Food Engineering*, 79 (4), 2007, p. 1159-1165
- Garcia-Martinez E., Martinezmonzo J., Camacho M., Martineznavarrete N. Characterisation of reused osmotic solution as ingredient in new product formulation. *Food Research International*, 35, 2002, p. 307-313.
- Garcia-Perez J. V., Carcel J. A., Benedito, J. Power ultrasound mass transfer enhancement in food drying. *Food and Bioprocesses Processing*, 85 (C3), 2007, p. 247-254
- Garcia-Segovia P., Moggetti C., André-Bello A., Martinez-Monzo J. Osmotic dehydration of Aloe vera (*Aloea barbadensis* Miller). *Journal of Food Engineering*, 97, 2010, p. 154-160.
- Garcia-Segovia P., Moggetti C., Andres-Bello A, Martínez-Monzó J. Osmotic dehydration of Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller). *Journal of Food Engineering*, 97(2), 2010, p. 154-160.
- Garcia-Viguera C., Zafrilla P., Romero F., Abellan P., Artes F., Tomas-Barberan F.A. Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *Journal of Food Science*, 64, 1999, p. 243-247.
- Genin N., Rene F. Analyse du rôle de la transition vitreuse dans les procédés de conservation agro-alimentaire. *Journal of Food Engineering*, 26, 1995, p. 391–407.
- Georgakis, C. Modern tools of process control: the case of black, gray and white models, *Entropie*, 194, 1995, p. 34-48.
- Georgé S., Brat P., Alterand P., Amio M.J. Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2005, p. 1370-1373.
- Giangiacomo R., Torreggiani D., Abbo E. Osmotic dehydration of fruit. Sugars exchange between fruit and extracting syrups. *Journal of Food Processing and Preservation*, 11, 1987, p. 183–195.
- Giroux F., Marouzé C. *Etude de dispositifs permettant l'agitation des produits dans les procédés de déshydratation imprégnation par immersion*. In : *GFGP. Agitation et mélange en biotechnologies alimentaire et industrielle*. Editions TEC & Doc Lavoisier, Paris, pp. 29-34. 1994.

- Gordon M., Taylor J.S. Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2, 1952, p. 493–500.
- Gorinstein S., Leontowicz H., Lojek A. Olive oils improve lipid metabolism and increase antioxidant potential in rats fed diets containing cholesterol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (21), 2002, p. 6102-6108.
- Goula A.M., Karapantsios T.D., Achilias D.S., Adamopoulos K.G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, 85, 2008, p. 73–83.
- Guenneugues P. Etude thermodynamique des transferts de masse en déshydratation osmotique : DEA. Massy, France, ENSIA. 1986.
- Hajji O.E., Brisset S., Brochet P. Optimisation d'un moteur roue Brushless DC par des méthodes déterministes et stochastiques. *Electrotechnique du Futur*, 2001, p. 355-359.
- Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry Physics*, 16, 1948, p. 931–937.
- Harrington E.C. The desirability function. *Industrial Quality Control*, 21, 1965, p. 494–498.
- Hawkes J., Flink J.M. Osmotic concentration of fruits slices prior to freeze dehydration. *Journal Food Process Preservation*, 2, 1978, p. 265-284.
- Heng K., Guilbert S., Cuq J.L. Osmotic dehydration of papaya: influence of process ariables on the product quality. *Sciences des Aliments*, 10(4), 1990, p. 831-848.
- Iglesias H.A., Chirife J. Isosteric heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part II: hysteresis and heat of sorption comparison with BET theory. 1976.
- Iguaz A., Virseda P. Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 79, 2007, p. 794–802.
- Islam M.N., Flink J.M. Dehydration of potato. II Osmotic concentration and its effects on air drying behaviour. *Journal of Food technology*, 17, 1982, p. 387-403.
- Jayaraman K.S., Das Gupta D.K., Babu Rao N. Effect of pre-treatment with salt and sucrose on the quality and stability of dehydrated cauliflower. *International Journal of Food Science and Technology*, 25, 1990, p. 47–60.
- Jena S., Das H. Modelling for moisture variation during osmo-concentration in apple and pineapple. *Journal of Food Engineering*, 66, 2004, p. 425-432.
- Jezek E., Smyrl T.G. Volatile changes accompanying dehydration of apples by the Osmovac process. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 13, 1980, p. 43-44.
- Jiokap N.Y., Reynes M., Zakhia N., Raoult-Wack A.L., Giroux F. Mise au point d'un procédé combiné de déshydratation imprégnation par immersion et séchage de bananes (*Musa acuminata* groupe Cavendish). *Journal of Food engineering*, 55, 2002, p. 231-236.
- Jiokap Nono Y., Nuadje, G.B., Raoult-Wack A.L., Giroux, F. Comportement de certains fruits tropicaux traités par déshydratation-imprégnation par immersion dans une solution de saccharose. *Fruits*, 56(2), 2001, p. 75–83.
- Johnson P-N.T., Brennan J.G., Addo-Yobo F.Y. Air-drying characteristics of plantain (*Musa AAB*). *Journal of Food Engineering*, 37(2), 1998, p. 233–242.

- Kamińska A., Lewicki P.P., Malczyk P. Mass transfer in osmotically dehydrated apple stored at temperatures above zero. *Journal of Food Engineering*, 86(1), 2008, p. 140-149.
- Karathanos V.T., Kostaropoulos A.E., Saravacos G.D. Air-drying of osmotically dehydrated fruits. *Drying Technology*, 13 (5/7), 1995, p. 1503-1521
- Kashani N.M., Tabil L.A.G. Resistance of bulk pistachio nuts (Ohadi variety) to airflow. *Journal of Food Engineering*, 90(1), 2009, p. 104-109.
- Kaymak-Ertekin F., Gedik A. Kinetic modelling of quality deterioration in onions during drying and storage. *Journal of Food Engineering*, 68, 2005, p. 443–453.
- Khalloufi S., El-Maslouhi Y., Ratti C. Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *Journal of Food Science*, 65, 2000, p. 842–845.
- Khazaei J., Chegini G.R., Bakhshiani M. A novel alternative method for modeling the effects of air temperature and slice thickness on quality and drying kinetics of tomato slices: superposition technique. *Drying Technology*, 26, 2008, p. 759–775.
- Kilpatrick P.W., Lowe E., Van Ardsel W.B. *Tunnel dehydrators for fruit and vegetables*. In E. M. Mrak, & G. F. Stewart (Eds.), *Advances in food research*, 6, 313–372. New York: Academic Press. 1955.
- Kowalska H., Lenart A. Leszczyk D. The effect of blanching and freezing on osmotic dehydration of pumpkin. *Journal of Food Engineering*, 86, 2008, p. 30-38.
- Krisher O., Kroll K. *Technique de séchage*, 2^{ème} édition (Die Xissenschaftlichen Grundlagen der trocknungstechnik, Springer Verlag), traduite par le C.E.T.I.A.T., Orsay, France. 1963.
- Krokida M.K., Kiranoudis C.T., Maroulis Z.B., Marinos-Kouris D. Drying related properties of apple. *Drying Technology*, 18 (6), 2000, p. 1251-1267.
- Krokida M.K., Philippopoulos C. 2006. Volatility of apples during air and freeze drying. *Journal of Food Engineering*, 73, 135–141.
- Kudra T. *Energy Aspects in Food Dehydration*. In: Cristina Ratti Ed. *Advances in Food Dehydration*, CRC Press, NW, U.S.A. pp.423-443. 2009.
- Kyi T.M., Daud W.R.W., Mohamad A.B., Samsudin M.W., Kadhum A.A.H., Talib M.Z.M. 2005. The kinetics of polyphenol degradation during the drying of Malaysian cocoa beans. *International Journal of Food Science & Technology*, 40, 323– 331.
- Lazarides H. N., Mavroudis N.E. Kinetics of osmotic dehydration of a highly shrinking vegetable tissue in a salt-free mediu. *Journal of Food Engineering*, 30, 1996, p. 61–74.
- Le Loch-Bonazzi C., Wolff E., Gilbert H. Quality of dehydrated cultivated mushrooms (*Agaricus bisporus*): a comparison between different drying and freeze-drying processes. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 25 (4), 1992, p. 334-339.
- Lenart A. Osmo-convective drying of fruits and vegetables: Technology and application. *Drying Technology*, 14, 1996, p. 391-413.
- Lenart A., Flink, J.N. Osmotic concentration of potatoes: Criteria for the end point of the osmotic effect. *Journal of Food Technology*, 1984, p. 65–89.
- Lenart and P.P. Lewicki, ‘*Osmotic Preconcentration of Carrot Tissue Followed by Convection Drying*’, In *reconcentration and Drying of Food Materials* (S. Bruin, Ed.), pp. 307 – 308, 1988.

- Leontowicz H., Gorinstein S., Lojek A. Comparative content of some bioactive compounds in apples, peaches and pears and their influence on lipids and antioxidant capacity in rats. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 13(10), 2002, p. 603-610.
- Leontowicz M., Gorinstein S., Leontowicz H., et al. Apple and pear peel and pulp and their influence on plasma lipids and antioxidant potentials in rats fed cholesterol-containing diets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(19), 2003, p. 5780-5785.
- Lepadatu D, « Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d'expériences, éléments finis, surface de réponse », Thèse Université d'Angers, 2006.
- Lerica C.R., Pinnavaia T.G., Dalla Rosa M., Bartolucci L. Osmotic dehydration of fruit: influence of osmotic agents on drying behaviour and product quality. *Journal of Food Engineering*, 50, 1985, p. 1217-1226.
- Lerici C.R., Pepe M., Pinnavaia G. The osmotic dehydration of fruit. I. Results of laboratory experiments. *Industria Conserve*. 52 (2), 1977, p. 125-129.
- Lozano J.E., Ibarz A. Colour changes in concentrated fruit pulp during heating at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 31, 1997, p. 365-373.
- Lozano J.E., Rotstein E., Urbicain M.J. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. *Journal of Food Science*, 48, 1983, p. 1497-1502.
- Madamba P., Lopez R. Optimization of the osmotic dehydration of mango (*Mangifera indica* L.) Slices. *Drying Technology*, 20, 2002, p. 1227- 1242.
- Madrau E., Amalia Piscopo E., Anna M., Sanguinetti E., Alessandra Del Caro E., Marco Poiana E., Flora V., Romeo E., Antonio Piga Effect of drying temperature on polyphenolic content and antioxidant activity of apricots. *European Food Research and Technology*, 228(3), 2009, p.441-448.
- Makhloufi A. Méthodologie pour l'optimisation dynamique multicritère d'un procédé discontinue alimenté : application à la production bactérienne d'arôme de laitiers. Thèse de doctorat en Biotechnologie et Industries Alimentaires, Institut National Polytechnique de Lorraine. 2006.
- Maltini E., Torreggiani D., Venir E. Water activity and the preservation of plant foods. *Food Chemistry*, 82(1), 2003, p. 79-86.
- Mandala I.G., Anagnostaras E.F., Oikonomou C.K. Influence of osmotic dehydration conditions on apple air-drying kinetics and their quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 69(3), 2005, p. 307-316.
- Marchal L., Allali H. Vorobiev E. *Blanchiment de fraise par chauffage ohmique: incidence sur la cinétique de déshydratation imprégnation par immersion*, Récents Progrès en Génies des procédés, Numéro 92- ISBN 2-910239-66-7, Ed. Lavoisier, Paris, France. 2005.
- Maria Y., Vaillant P., Delorme N., Moneret-Vautrin D. A. Les accidents graves liés aux métabisulfites. *La Revue de Medecine Interne* 10, 1989, p. 36-40.
- Marouzé C., Giroux F., Collignan A., Rivier M. Equipment design for osmotic treatments. *Journal of Food Engineering*, 49, 2001, p. 207-221.
- Mavroudis N.E., Dejmek P., Sjöholm I. Osmotic treatment induced cell death and osmotic processing kinetics of apples with characterised raw material properties. *Journal of Food Engineering*, 63, 2004, p. 47-56.

- Mayer A. M., Harel E. Phenoloxidase in plants. *Phytochemistry* 18, 1979, p. 193-215.
- Mayer A.S., Yi O.S., Person D.A., Waterhouse A.L., Frankel E.N.J. Agric. Food Chem. 45, 1997, p. 1638-1643.
- Mayer-Miebach E., Behnlian D., Regier M., et al. Thermal processing of carrots: lycopene stability and isomerisation with regard to antioxidant potential. *Food Research International*. 38 (8-9), 2005, p. 1103-1108
- Mayer-Miebach E., Stahl M. R., Eschrig U., et al. Inactivation of a non-pathogenic strain of *E.coli* by ionising radiation. *Food Control*. 16 (8), 2005, p. 701-705
- Mayor L., Sereno A.M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *Journal of Food Engineering*, 61, 2004, p. 373–386
- McMinn W.A.M., Magee T.R.A. Kinetics of ascorbic acid degradation and non-enzymic browning in potatoes. *Food and Bioproducts Processing*, 75, 1997a, p. 223–231.
- McMinn W.A.M., Magee T.R.A. Physical characteristics of dehydrated potatoes – Part I. *Journal of Food Engineering*, 33, 1997b, p. 37–48.
- Ministère de l'Agriculture, des Ressources Hydrauliques et de la Pêche. Documents techniques sur la production en fruits en Tunisie. 2010.
- Ministère de l'Agriculture, des Ressources Hydrauliques et de la Pêche. Documents techniques sur la production en fruits en Tunisie. 2011.
- Minoux M.. Programmation mathématique, théorie et algorithmes. Dunod, Paris. 1983.
- Mo H., Zhang M., Sun J. Effect of drying process parameters on dehydrated cabbage enriched with selenium. *Drying Technology*, 24, 2006, p. 1657–1663.
- Moraga G., Martínez-Navarrete N., Chiralt A. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering* 62, 2004, p. 315–321.
- Moraga G., Martínez-Navarrete N., Chiralt A. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. *Journal of Food Engineering*, 72 (2), 2006, p. 147–156.
- Mujumdar A.S. *Handbook Of Industrial Drying*, 3rd Edition. Taylor and Francis Group, LLC, p. 688-700. 2006.
- Mujumdar A.S., Beke, J. *Grain drying: basic principles*. pp.119-139. In *Handbook of Postharvest Technology: Cereals, Fruits, Vegetables, Tea, and Spices*; Chakraverty, A., Mujumdar A.S., Raghavan G.S.V., Ramaswamy H.S. (eds), Marcel Dekker, Inc., NY. 2003.
- Multon J.L., Bizot H., Martin G., *Mesure de l'eau adsorbée dans les aliments. Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires*, Deuxième édition. Lavoisier Tec&Doc, Paris, pp. 158–200. 1991.
- NF V 05-105. Produits dérivés des fruits et légumes: détermination du résidu sec total. 1974.
- NF V 05-109. Produits dérivés des fruits et légumes: détermination du conventionnelle du résidu sec soluble. 1970.
- NF-V05-108. Produits dérivés des fruits et légumes: détermination du pH. 1970.
- Nicoli M.C., Anese M. Parpinel M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 1999, p. 94-100.

- Nieto A.B., Salvatori D.M., Castro M.A. Alzamora S.M. Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose osmotic dehydration: Shrinkage, porosity, density and microscopic features. *Journal of Food Engineering*, 61, 2004, p. 269-278.
- Oliveira, A.R.F., Ilincanu, L. Rehydration of dried plant tissue basic concepts and mathematical modeling. In A.R.F. Oliveira, & J.C. Oliveira (Eds.), *Processing foods, quality, optimization and process assessment* (pp. 201–227). London: CRC Press. 1999.
- Olmos Perez A. Contribution à l'optimisation de la conduite des procédés alimentaires. Thèse de doctorat en Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, Massy, France. 2003.
- Orford P.D., Parker R., Ring S.G. Aspects of the glass transition behavior of mixtures of carbohydrates of low molecular weight. *Carbohydrate Research*, 196, 1990, 11–18.
- Orikasa T., Wu L., Ando Y. et al. Hot air drying characteristics of sweet potato using moisture sorption isotherm analysis and its quality changes during drying. *International Journal of Food Engineering*, 6, 2010. Article 12.
- Oswin, C.R. The kinetics of package life III. The isotherm. *Journal of Chemical Industry*, 65, 1946, p. 419–421.
- Ozdemir M., Ozen B., Dock L. Floros J. Optimization of osmotic dehydration of diced green peppers by response surface methodology. *Food Science and Technology*, 41, 2008, p. 2044-2050.
- Papazian R. Sulfites: safe for most, dangerous for some http://www.fda.gov/fdac/features/096_sulf.html. FDA Consumer magazine, US Food and Drug Administration. 1996.
- Park Y. S., Leontowicz H., Leontowicz M., et al. Nutraceutical value of persimmon (*Diospyros kaki* Thunb.) and its influence on some indices of atherosclerosis in an experiment on rats fed cholesterol-containing diet. *Advances in Horticultural Science*, 22 (4), 2008, p. 250-254.
- Peleg M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal Food Process Engineering*, 16, 1993, p. 21–37.
- Perrot N., Me L., Trystram G., Trichard J.M., Decloux, M. Optimal control of the microfiltration of sugar product using a controller combining fuzzy and genetic approaches, *Fuzzy Sets and Systems*, 94 (3), 1998, p. 309-322.
- Ponting J.D. Osmotic dehydration of fruits. Resents modifications and applications. *Process Biochemistry*, 8, 1973, p. 18-20.
- Ponting J.D., Watters G.G., Forrey R.R., Jackson R., Stanley W.L. Osmotic dehydration of fruits. *Food Technology*, 20, 1966, p. 125-128.
- Prenner B. M., Stevens JJ. Anaphylaxis after ingestion of sodium bisulfite. *Ann. Allergy*, 37, 1976, p. 180-182.
- Prothon F., Ahrne L.M., Funebo T. Effects of combined osmotic and microwave dehydration of apple on texture, microstructure and rehydration characteristics. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*, 34(2), 2001, p. 95-101.
- Pua C.K., Sheikh Abdul Hamid N., Chin Ping Tan b., Hamed Mirhosseini b., Russly Bin Abd. Rahman b., Gulam R. Optimization of drum drying processing parameters for

- production of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) powder using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 2010, p. 343–349
- Rahman M.S., Buckle K.A., Parjoko P., Perera C.O. Osmotic Dehydration Kinetics of Pineapple Wedges using Palm Sugar. *LWT - Food Science and Technology*, 29, 1996, p. 452 – 459.
- Raoult-Wack A.L. Recent advances in the osmotic dehydration of foods. *Food Science and Technology*, 5, 1994, p. 255-260.
- Raoult-Wack A.L., Guilbert S., Le Maguer M., Rios G. Simultaneous water and solute transport in shrinking media. I. Application to dewatering and impregnation soaking process analysis (osmotic dehydration). *Drying Technology*, 9 (3), 1991b, p. 589-612.
- Raoult-Wack, A. L. Les procédés de déshydratation imprégnation par immersion dans les solutions concentrées (DII). Etude expérimentale et modélisation des transferts d'eau et de soluté sur gel modèle. Ph.D. dissertation, Université de Montpellier (France). 1991a.
- Rastogi N.K., Angersbach A., Niranjana K., Knorr D. Rehydration kinetics of high pressure treated and osmotically dehydrated pineapple. *Journal of Food Science*, 65(5), 2000, p. 838–841.
- Rastogi N.K., Raghavarao K.S.M.S. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 37, 2004, p. 43-47.
- Ratti C. Shrinkage during drying of foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, 23 (1), 1994, p. 91-105
- Raymond H. Myers, Douglas C. Montgomery. "Response surface methodology. Process and product optimization using designed experiments". 1995.
- Regier M., Mayer-Miebach E., Behnlian D. Influences of drying and storage of lycopene-rich carrots on the carotenoid content. *Drying Technology*, 23 (4), 2005, p. 989-998.
- Renard C.M.G.C. Effects of conventional boiling on the polyphenols and cell walls of pears. *Journal of Science and Food Agriculture*, 85 (2), 2005, p. 310–318.
- Renzo M., Fernandez R.M, Norena C.P.Z., Brandelli A. Osmotic dehydration of Muskmelon (*CUCUMIS MELO*): Influence of blanching and syrup concentration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 31 (4), 2007, p. 392-405.
- Riva M., Campolongo S., Avitabile Leva A., Maestrelli A., Torreggiani D. Structure-property relationships in osmo-air-dehydrated apricot cubes. *Food Research International*, 38 (5), 2005, p. 533-542.
- Rocha T., Lebert A., Marty-Audouin C. Effect of pretreatments and drying conditions on drying rate and colour retention of basil (*Ocimum basilicum*). *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*. 26 (5), 1993, p. 456-463.
- Rodrigues S., Fernandes F.A.N. 2007. Dehydration of melons in a ternary system followed by air-drying. *Journal of Food Engineering*, 80, 678–687.
- Roman G.N., Urbicain M.J., Rotstein E. Moisture equilibrium in apples at several temperatures: experimental data and theoretical considerations. *Journal of Food Science*, 47(5), 1982, p. 1484-1488.

Roos Y. Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydrate Research*, 238, 1993, 39-48.

Roos Y., Karel M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *Journal of Food Science*, 55, 1991, 1676-1681.

Roos Y.H. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*, 52 (1), 1987, p. 146–149.

Roos Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation* 16, 1993, p. 433–447.

Roos Y.H., Himberg M.J. Nonenzymatic browning behavior, as related to glass transition, of a food model at chilling temperatures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(4), 1994, p. 893-898.

Sablani S.S., Goosena M.F.A., Al-Belushi R., Wilf M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*, 141, 2001, p. 269-289.

Saleki--Gerhardt A., Ahlneck C., Zografi G. Assessment of disorder in crystalline solids. *International Journal of Pharmaceutics*, 101 (3), 1994, 237-247

Santos P.H.S., Silva M.A. Retention of vitamin C in drying processes of fruits and vegetables – a review. *Drying Technology*, 26, 2008, p. 1421–1437.

Saravacos G.D., Tsiourvas D.A., Tsami E. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana Raisins. *Journal of Food Science*, 55, 1986, p. 1594–1597.

Sereno A.M., Moreira D., Martinez E. Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple single and combined aqueous solution of sugar and salts. *Journal of Food Engineering*, 47, 2001, p. 43–49.

Simatos D., Blond G., Roudaut G., Champion D., Perez J., Faivre A. L. Influence of heating and cooling rates on the glass transition temperature and the fragility parameter of sorbitol and fructose as measured by DSC. *Journal of Thermal*, 47, 1996, 1419-1436.

Singh B., Kumar A., Gupta A.K. Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrots cubes. *Journal of Food Engineering*, 79, 2007, p. 471-480.

Singh C., Sharma H., Sarkar B. Optimization of process conditions during dehydration of fresh pineapple. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 45, 2008, p. 312-316.

Singh C., Sharma H.K., Sarkar B.C. Influence of process conditions on the mass transfer during osmotic dehydration of coated pineapple samples. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34(4), 2010, p. 700-714

Slade L., Levine H. The glass state phenomenon in food molecules. In: *The Glassy State in Foods* (edited by J.M.V. Blanshard & P.J. Lillford). pp. 35–101. Loughborough: Nottingham University Press. 1991.

Slade L., Levine H. The glassy state phenomenon in food molecules. In *The Glassy State in Foods*; Blanshard J.M.V., Lillford P.J., Eds.; Nottingham University Press: Nottingham, U.K., 1993; pp 35-102.

- Spiess W.E.L., Wolf W. Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. In: Rockland, L.B., Beuchat, L.R. (Eds.), *Water activity: Theory and Applications to Food*. IFT Basic Symposium Series. New York, pp. 215–233. 1987.
- Strumillo C., Adamiec J. Energy and Quality Aspects of Food Drying. *Drying Technology*, 14, 1996, p. 423-448.
- Suvarnakuta P., Devahastin S. Mujumdar A.S. Drying kinetics and b-carotene degradation in carrot undergoing different drying processes. *Journal of Food Science*, 70, 2005, p. S520–S526.
- Suzuki K., Kubota K., Hazegawa T., Hosaka H. Shrinkage in dehydration of root vegetables. *Journal of Food Science*, 41, 1976, p. 1189-1193.
- Taiwo K.A., Angersbach A., Knorr D. Influence of high intensity electric field pulses and osmotic dehydration on the rehydration characteristics of apple slices at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 52, 2002, p. 185-192.
- Talla A., Puiggali J.R., Jomaa W., Jannot Y. Shrinkage and density evolution during drying of tropical fruits: application to banana. *Journal of Food Engineering*, 64, 2004, p. 103-109.
- Teles U.M., Fernandes F.A.N., Rodrigues S., Lima A.S., Maia G.A., Figueiredo, R.W. Optimization of osmotic dehydration of melons followed by air-drying. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 2006, p. 674–680.
- Terebiznik M.R., Buera M.P., Pilosof A.M.R. Thermal stability of dehydrated alpha-amylase in trehalose matrices in relation to its phase transitions. Source: *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*, 30(5), 1997, p. 513-518.
- Thijssen H.A.C., Romijn J.G. Freeze concentration of food liquids. *Proceedings of the International Congress of Refrigeration (13th Washington)*. 1, 1973, p. 719-724.
- Togrul I.T., Pehlivan D. Modeling of drying kinetics of single apricot. *Journal of Food Engineering*, 58, 2003, p. 23–32.
- Tolaba M.P., Peltzer M., Enriquez N., Pollio M.A. Grain sorption equilibrium of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*, 61, 2004, p. 365–371.
- Torreggiani D. Osmotic dehydration in fruit and vegetables. *Proc. Food Int.* 26, 1993, p. 59–68.
- Torreggiani D. *Technological aspects of osmotic dehydration in foods*. In G.V. Barbosa-Cànovas, & J. Welte-Chanes (Eds.), *Food preservation by moisture control: fundamentals and applications*, ISOPOW PRACTICUM II (pp. 281–304). Lancaster, PA, USA: Technomic Publishing. 1995.
- Torreggiani D., Bertolo G. Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. *Journal of Food Engineering*, 49, 2001, p. 247–253.
- Torreggiani D., Forni E., Crivelli G., Bertolo G., Maestrelli A. Researches on dehydrofreezing of fruit. Part I – Influence of dehydration levels on the products quality. In: *Proceedings of XVII International Congress of Refrigeration*, Vienna, pp. 461–467. 1987.
- Tsami E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 14, 1991, p. 327–335.

- Uddin M., Ainsworth P., Ibanoglu S. Evaluation of mass exchange during osmotic dehydration of carrots using response surface methodology, *Journal of Food Engineering*, 65, 2004, p. 473-477.
- Van den Berg C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of G.A.B model of sorption. In B.M. McKenna, *Engineering and food*, vol. 1, *Engineering science in the food industry*. New York: Elsevier. 1984.
- Van den Berg C. Water activity. In *Concentration and drying of foods*, 303 p. MacCarthy D., Ed. New-York: Elsevier Applied Science, 11-51. 1986.
- Van den Berg, C. Development of B.E.T. like models of sorption of water of foods; theory and relevance, in: Simatos, D., Multon, J.L., Multon, J.L. (Eds.), *Properties of Water in Foods* Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, 119–135. 1985.
- Vasseur J. *Séchage : principes et calcul d'appareils - Séchage convectif par air chaud (partie 1)*. Techniques de l'Ingénieur, p.1-19. 2012.
- Vial C., Guilbert S., Cuq J. Osmotic dehydration of kiwi-fruits: influence of process variables on the colour and ascorbic acid content. *Science des Aliments*, 11, 1990, p. 63-84.
- Villota R., Hawkes, J.G. Reaction kinetics in food systems. In: *Handbook of Food Engineering* (edited by D.R. Heldman & D.B. Lund), 2nd edn. Pp. 125–286. Boca Raton: CRC Press. 2007.
- Vivier S. Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis. Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Lille et Université des Sciences et Technologies de Lille. 2003.
- Vuataz G. Les produits alimentaires et l'eau: l'eau dans les aliments, l'eau matière première. Editions Tec & Doc Lavoisier, Paris. Pp. 75-86. 1999.
- Wang N., Brennan J. G. A mathematical model of simultaneous heat and moisture transfer during drying of potato. *Journal of Food Engineering*, 24 (1), 1995, p. 47-60
- Wang N., Brennan J. G. Changes in structure, density and porosity of potato during dehydration. *Journal of Food Engineering*, 24 (1), 1995, p. 61-76
- Wang W.C., Sastry S.K. Effects of thermal and electrothermal pre-treatment on hot air drying rate of vegetable tissue. *Journal of Food Process Engineering*, 23, 2000, p. 299-319.
- Waterhouse A.L. Wine antioxidants may reduce heart disease. American Chemical Society. Washington DC. 1994.
- Zimeri J.E, Kokini J.L. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. *Carbohydrate Polymers*, 48(3), 2002, p. 299-304.
- Zogzas N.P., Maroulis Z.B., Marinos-Kouris D. Moisture diffusivity methods of experimental determination A review. *Drying technology*, 12(3), 1994, p. 483- 516.

ANNEXES

Annexe 1. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition temperature in apricots.

Journal of Food Engineering 111 (2012) 403–411



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Food Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jfoodeng



Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots

Nadia Djendoubi Mrad^{a,b,c}, Catherine Bonazzi^{a,c}, Nourhène Boudhrioua^{d,*}, Nabil Kechaou^b, Francis Courtois^a

^a AgroParisTech, UMR 1145 Génie Industriel Alimentaire, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy, France

^b Groupe de Recherche en Génie des Procédés Agroalimentaires, Unité de Recherche: Mécanique des Fluides Appliquée et Modélisation Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Université de Sfax, BP 1173, 3038, Sfax, Tunisia

^c INRA, UMR 1145 Génie Industriel Alimentaire, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy, France

^d UR09/01, Ecophysiologie et Procédés Agroalimentaires, Institut Supérieur de Biotechnologie de Sidi Thabet, Université de la Manouba, BP 66, 2020 Ariana-Tunis, Tunisia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 November 2011

Received in revised form 30 January 2012

Accepted 2 February 2012

Available online 11 February 2012

Keywords:

Sugar composition

Glass transition

Sorption isotherms

Apricots

ABSTRACT

Desorption isotherms of fresh and osmotically treated (70%, 30 °C) apricots have been measured at 30, 45 and 60 °C by the static gravimetric method. A differential scanning calorimeter was used to determine the T_g of samples equilibrated with several water activities. The osmotic pretreatment affected the shape of the desorption isotherms because of biopolymer binding at low activities values and dissolution of sucrose at high activities values. At 45 °C, isotherms of fresh and sucrose impregnated apricots are identical. At 60 °C, sucrose impregnation depressed water activity, while at 30 °C the opposite effect is observed. Evolution of moisture content at the first saturation layer expresses these effects of sucrose impregnation and temperature. Peleg model fitted the best experimental desorption isotherms of the fresh and osmotically treated apricots ($0.990 \leq r^2 \leq 0.999$, $0.005 \leq S \leq 0.045$). A strong plasticizing effect of water on the T_g was found, with a great reduction in this value with increase in water activity.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The knowledge of sorption data is important for many aspects related to food technology like prediction of microbiological, enzymatic and chemical stability, selection of packaging materials, designing of drying and concentration processes as well as the choice of adequate storage conditions. Water activity (a_w) of food products should not exceed 0.6 to extend product shelf life. Therefore, it is essential to study sorption characteristics of dried or semi-dried products in the range of water activity varying from 0 to 0.6. Sorption isotherms can then be used to predict the shelf life of packed moisture-sensitive products.

Structure and composition of the food material play basic role on the shape of sorption isotherms whose experimental determination is necessary to simulate complex systems such as food. Other factors such as temperature are also important to influence its shape. Temperature affects mobility of water molecules and corresponding dynamic equilibrium (Al-Muhtaseb et al., 2004a,b). For these reasons many reported work data about the sorption isotherms of different products and some recomputations can be found in literature (Ahmed et al., 2005; Goula et al., 2008; Syamaladevi et al., 2009).

The analysis of sorption isotherms coupled to glass transition temperature, T_g , should provide an approach to the role of water in food. The glass transition of a polymer is described as a transition from a flexible rubber to a hard brittle solid. T_g is a terminology to characterize the transition from a liquid to a glassy state (or inversely) of a substance. Below T_g , molecular mobility is extremely slow because of high viscosity of food matrix (Slade and Levine, 1991). At temperatures above T_g , a drastic decrease of viscosity (about 10^2 Pa s per 10 °C) causes an extensive increase of molecular mobility. Such changes in viscosity may have dramatic effects on physical state of low-moisture foods. Foodstuffs with low-moisture contents and T_g value above the storage temperature can be considered stable. However, a slight increase in moisture content significantly reduces T_g . Therefore, moisture sorption isotherms and T_g data provide critical values for the water activity and moisture content at room temperature (Khalloufi et al., 2000; Roos, 1995).

Water and soluble solids (sugars) are the main fruit components. In drying processes such as air-drying, an amorphous state, which is a non-equilibrium state, usually occurs (Roos, 1995). Amorphous materials may change from solid glassy state to liquid-like rubbery state by increasing molecular mobility while T_g is reached by increasing temperature. The importance of T_g of amorphous food materials for processing and storage stability has been recognized and emphasized by Slade and Levine (1991). As T_g is dependent on water content, a change from rubbery to

* Corresponding author. Fax: +33 21674 275595.

E-mail addresses: nourhene.boudhrioua@yahoo.fr, nourhene.boudhrioua@ss.rnu.tn (N. Boudhrioua Mihoubi).

Notation

a_w	water activity	m	monolayer
$n_{\text{exp.data}}$	number of experimental data	o	initial
N	number of values	w	water
X	equilibrium moisture content (kg water kg ⁻¹ dry mater)	s	sugar
$q_{\text{st},n}$	net isosteric heat of desorption (J mol ⁻¹)		
n_{param}	number of models parameters		
T_g	glass transition temperature (°C)		
Superscripts			
		cal	calculated
		exp	experimental
Subscripts			
A	apricot		
e	equilibrium		

glassy state can also occur as a consequence of decrease in product water contents during its processing or storage.

The aim of the present work was to evaluate the influence of sucrose impregnation of apricot on its desorption isotherm and on glass transition temperature of apricots slices. The effect of temperature on desorption isotherm of apricots was also examined. Modeling of sorption isotherms using models selected from literature was studied (GAB and Peleg models). The Gordon-Taylor (1952) and Roos (1987) models were used to describe the glass transition temperature variation versus equilibrium moisture content and water activity.

2. Material and methods

2.1. Raw material

Fresh apricots (Royal flam) purchased from a local market (Massy, France) at their commercial maturity, were cut to thin slices of approximately 2 mm.

2.2. Processing

2.2.1. Osmotic dehydration

Apricots were osmo-dehydrated at 30 °C in sucrose syrups at 70% (w/w) with agitation (125 rpm) during 10 and 65 min. The fruit/syrup ratio was fixed at 1/20. After osmotic treatment, samples were carefully rinsed to remove adhering sucrose solution and quickly blotted with tissue paper. Each osmotic dehydration experience was repeated three times.

2.2.2. Equilibrium experiments

Desorption isotherms of fresh and osmotic dehydrated apricot slices were carried out by using the static gravimetric method. All measurements were done in triplicate using a sample of 1 g. Various water activities (a_w), ranged between 0.06 and 0.96, were selected using several saturated salt solutions and three temperatures (30, 45 and 60 °C). A small amount of thymol was placed in the containers of higher water activities to prevent microbial growth in fruits. The selected salts to obtain a wide and well-covered range of a_w were: NaOH, LiCl, MgCl₂, NaBr, KI, NaCl, KCl and K₂SO₄. Values for the water activity of salt solutions at each temperature were obtained from literature (Bell and Labuza, 2000). When equilibrium was reached (after eight weeks, approximately), the equilibrium moisture contents (X (db)) of samples were determined from values of initial moisture content and from final weights of the samples.

2.3. Analysis

Sugar (sucrose, glucose and fructose) composition and glass transition temperature (T_g) were determined on fresh and

osmo-dehydrated apricots slices. Moisture content was determined in accordance with AOAC methods (AOAC, 1995). The moisture content was measured by using oven drying at 70 °C for 48 h. All measurements were repeated three times.

2.3.1. Sugar composition

Fruit samples were analyzed for content of individual sugars (glucose, fructose, and sucrose). The fruits were stoned and homogenized with a manual blender. Ten grams of mashed fruit were dissolved with 100 ml of methanol (80%) for 30 min. The extracted sample was filtered and distilled water was added to make the final volume up to 500 ml. Then, it was again filtered through a 0.45 µm cellulose ester filter and transferred into a vial and eventually used for analyses. Analysis of sugars was performed using a Thermo Separation Products HPLC with refractive index (RI) detector. Separation of sugars was carried out using an Aminex HP 87c carbohydrate column (300 × 7.8 mm) with column temperature maintained at 85 °C. Sugars in fruit extracts were identified by their retention time characteristics compared with those of standards (sucrose, glucose and fructose). Sugar contents were expressed as g per g initial dry weight.

2.3.2. Glass transition temperature

Glass transition temperatures (T_g) of samples conditioned at different moisture contents were determined by using the Differential Scanning Calorimetry (DSC) (DSC-Q100, TA, USA). The instrument was calibrated by using indium standard. A 12–18 mg sample was placed into a DSC pan, and hermetically sealed. An empty pan was used as reference (air). The sample was scanned from –80 to 100 °C at a rate of 10 °C/min to determine its thermal behaviour (Goula et al., 2008). The analysis is performed in an inert gas atmosphere, nitrogen. T_g was recorded as the middle temperature in curves of the heat flow versus temperature. T_g is defined as the inflexion of curve part between the first and third tangent.

2.4. Water sorption and thermal transitions modeling

2.4.1. Sorption isotherms

Several equations are available in literature to fit moisture sorption isotherm data (Berg and Bruin, 1981). The Peleg and GAB models were used (Table 1).

The adequacy of each model was evaluated by correlation coefficient (r^2), standard error coefficient (S) and percentage average relative deviation (p) (Tolaba et al., 2004).

2.4.2. Net isosteric heat

The net isosteric heat of desorption (q_{st}) (J/mol) was calculated from experimental desorption isotherms by using Clausius–Clapeyron equation (Tsami, 1991). It was applied to system and pure water with the following assumptions: (a) moisture content of system remains constant and (b) heat of vaporisation of pure water

Table 1
Equations for describing the desorption isotherms and the glass transition temperatures.

Name of the equation	Equation	No
Peleg (Peleg, 1993)	$X = A a_w^B + C a_w^D$	(1)
GAB (Guggenheim, Anderson & De Boer) (Van der Berg, 1985)	$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$	(2)
Gordon and Taylor model (1952)	$T_g = \frac{(1 - X_w)T_{g2} + kX_w T_{g1}}{(1 - X_w) + kX_w}$	(3)
Roos (1987)	$T_g = A a_w + B$	(4)

A, B, C and D: parameters of Peleg model.

X_m , C and K: parameters of GAB model.

T_{g1} , T_{g2} , T_g : glass transition temperatures of solids, water and their mixture, respectively.

X_w : mass fraction of water.

k: Gordon–Taylor model parameter.

A and B: Roos model parameters.

and excess heat of sorption do not change with temperature (Al-Muhtaseb et al., 2004b);

$$\ln(a_w) = -\frac{q_{st}}{R} \times \frac{1}{T} + Cst \quad (5)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J/mol K) and T the desorption isotherm temperature (K).

The net isosteric heat of desorption was calculated from Eq. (5) by plotting the desorption isotherms as $\ln(a_w)$ versus $(\frac{1}{T})$ for different moisture contents and calculating the slopes which are equal to $-\frac{q_{st}}{R}$ (Kiranoudis et al., 1993). This procedure was repeated with different moisture contents in order to determine dependence of q_{st} on moisture content.

An empirical exponential relationship between the net isosteric heat of sorption and moisture content has been suggested:

$$q_a = q_0 \exp\left(-\frac{X}{X_0}\right) \quad (6)$$

where q_0 is the net isosteric heat of sorption of first molecule of water in food in J/mol, and X_0 is a characteristic moisture content of food material in kg/kg dry basis. The constants q_0 and X_0 were estimated by fitting Eq. (6) to the values of q_{st} .

2.4.3. Water plasticization behavior

To predict plasticization effect of water, glass transition temperature and moisture content data were fitted to Gordon and Taylor model (1952) (Table 1). The relationship between glass transition temperature and water activity was fitted by an empirical model developed by Roos (1987) (Table 1).

The fit of the equations to water vapour desorption and T_g data of fresh and osmo-dehydrated apricots slices was examined using the Marquardt–Levenberg non linear optimization method using Curve Expert 3.1® software.

2.5. Statistical comparison among the different experimental series in terms of the fitted models

In order to evaluate the differences in sample behaviour (sorption or plasticization) as a function of the pre-treatment, the equations fitted to each individual series and those fitted to different groups of series were statistically compared through the values of statistics E (Eq. (7)) which was compared with tabulated F –Snedecor as a function of the values of DFDR and SFDR_i (Eq. (8)), at 95% significance level (Moraga et al., 2004, 2006).

$$E = \frac{RSS_g - \sum_{i=1}^{n_{exp}-data} RSS_i}{DFDR} \quad (7)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{n_{exp}-data} RSS_i}{\sum_{i=1}^{n_{exp}-data} FDR_i}$$

$$RSS = \sum_{i=1}^{n_{exp}-data} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (8)$$

$$RDF = n - m \quad (9)$$

where RSS is discrepancy between the data and the estimation model; RDF , residual degrees of freedom, is number of response values n minus the number of fitted coefficients m estimated from the response values; RSS_g is residual square sum (or standard error) of the function fitted to a group of series; RSS_i is residual square sum of the function fitted to an individual series; FDR_g is freedom degrees of the residuals of the function fitted to a group of series; FDR_i , freedom degrees of the residuals of the function fitted to an individual series; $DFDR$ is difference between freedom degrees of the residuals of the function fitted to a group of series (FDR_g) and the sum of freedom degrees of the residuals of the individual fittings of the series involved in the group ($SFDR_i$) (Moraga et al., 2006, 2004).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the water loss (WL) and the solid gain (SG) of apricots slices after osmo-dehydration in sucrose (30 °C, 70%) during 10 and 65 min. Sugar exchanges, during osmo-dehydration, modified sugar composition of apricot (Table 2). Comparing the variation of the principal chemical constituents of osmo-dehydrated apricots with respect to the initial dry fruit weight, at atmospheric pressure, total sugar intake increased with the osmosis time. The increases of total sugars reflected the trend observed for the solid gains.

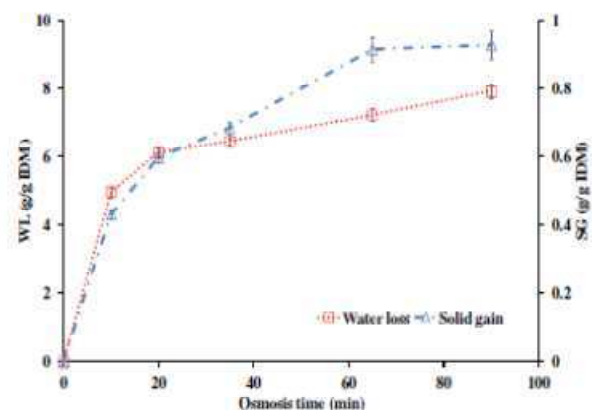


Fig. 1. Water loss and solid gain kinetics for the simultaneous dehydration/sucrose impregnation of apricot with 70° Brix sucrose solution at 30 °C.

Table 2

Variation of the sugar composition of osmo-dehydrated apricots.

Samples	Time of osmosis	Sugars (g/g IDM)		
		Sucrose	Glucose	Fructose
A_0	0	0.331 ± 0.001	0.111 ± 0.001	0.078 ± 0.0007
A_10	10	0.733 ± 0.002	0.098 ± 0.0003	0.061 ± 0.0009
A_20	20	1.046 ± 0.012	0.132 ± 0.002	0.084 ± 0.001
A_35	35	1.171 ± 0.008	0.118 ± 0.001	0.144 ± 0.002
A_65	65	1.312 ± 0.004	0.131 ± 0.002	0.073 ± 0.0006

3.1. Sorption isotherm

The desorption isotherms for fresh and osmotic apricot slices (treated at 70° Brix sucrose at 10 and 65 min) at 30, 45 and 60 °C are shown in the Fig. 2. The equilibrium moisture content at each water activity is the mean value of three replications. In a_w investigated range, apricot isotherms were of the typical sigmoidal shape curves of type III following the Brunauer's classification (Brunauer et al., 1940).

The curves show an increase in equilibrium moisture content with increasing water activity, at a constant temperature. These behaviours are due to the tendency of the food material to lower vapour pressure when decreasing the relative humidity of air (Al-Muhtaseb et al., 2004a). At low and intermediate water activities, the so-called multilayer sorption region, moisture content increases linearly with a_w , whereas at high water activity levels, the so-called capillary condensation region, moisture content rapidly increases with a_w . According to Falade and Aworh (2004), at low a_w it is possible to have a local dissolution of sugar alcohols, a swelling of proteins and appearance of new active sites. In the intermediate a_w range, sorption takes place at less active site and, from this point of view, there is gradual dissolution of sugars resulting in a complete exudation of sugars in solution at high water activities.

3.1.1. Temperature dependence of isotherms

Fig 2(a)–(c) show the typical behaviour of high-sugar foods. For fresh and osmo-dehydrated apricots during 10 and 65 min at 30 °C in sucrose solution (70° Brix) the temperature influence, at low and intermediate water activity ($a_w \leq 0.77$, 0.74 and 0.65 for fresh and osmo-dehydrated apricots during 10 and 65 min, respectively), has the normal tendency predicted by theory of physical adsorption, the equilibrium moisture content of the fresh and osmodehydrated apricots' decreased with increasing temperature from 30 to 45 and to 60 °C. This is in agreement with the observed general tendency of food isotherms, and it can be explained by the increased heat of sorption (stronger binding of water) at low water contents. However, at high water activities the effect of temperature appears to be opposite. As shown, the obtained desorption isotherms crossed over at water activity above 0.78 for fresh apricots (≈ 0.520 g surges/g IDM), 0.74 for osmo-dehydrated apricots during 10 min (≈ 0.892 g surges/g IDM) and 0.65 for osmo-dehydrated apricots during 65 min (≈ 1.516 g surges/g IDM). The 'unusual' temperature effect on isotherms above 0.6 was a result of dissolution or increasing solubility of sugars in the high a_w region. Similar results were reported by other authors for fruits and products characterized by a high sugar content as Ayrancy et al. (1990) for apricot, fig and raising at 40 and 60 °C and Kaymak-Ertekin and Gedik (2004) for grapes, apricots, apples and potatoes at 30, 45 and 60 °C. The intersection (or inversion) point depends on the composition of the food and the solubility of sugars (Weisser et al., 1982). For sultana raisin and currant, the inversion point was about 0.55, likewise, 0.65 for fig, 0.70 for prune, 0.75 for apricot (possessing the lowest sugar content of fruit) (Tsami et al., 1990), 0.65 for quince jam (tap-

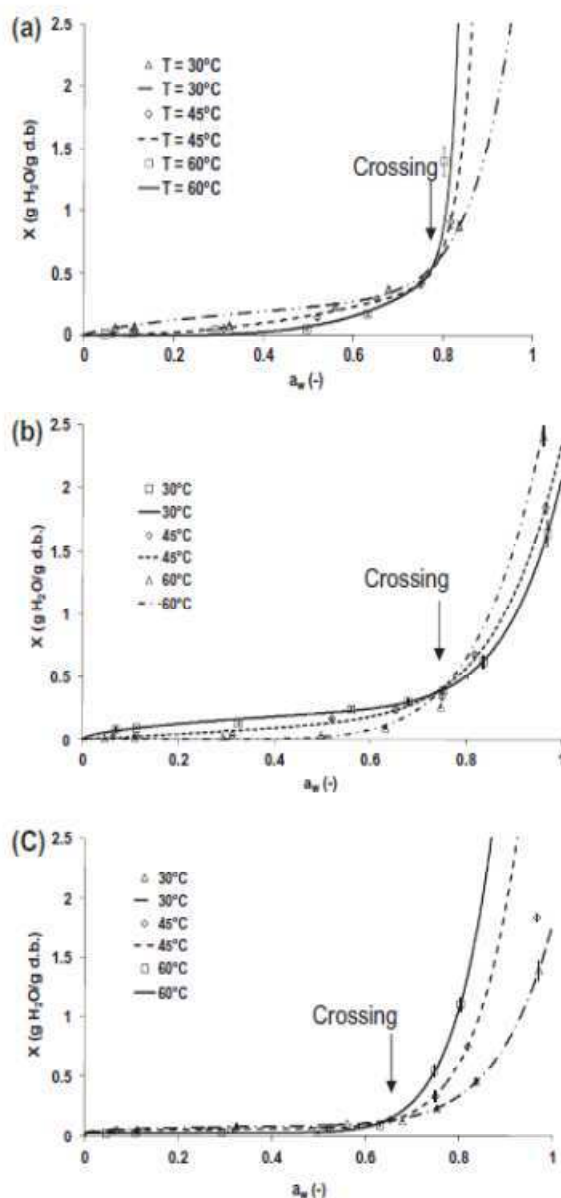


Fig. 2. Desorption isotherms of fresh (a) and osmotic dehydrated apricots (70% sucrose) during 10 min (b) and during 65 min (c) obtained at 30, 45 and 60 °C (dots: experimental values, lines: calculated values using Peleg model).

ada nova) (Sa and Sereno, 1993) and 0.75 for osmo-dehydrated quince (Noshad et al., 2011).

In the high humidity region, the a_w , at constant moisture content, decreased as the temperature was raised. This change in the positive direction for apricots is evidently a result of their high sugar content. The sharp increase in moisture content at high water activities is due to the sorption by the sugars as reported by Saravacos et al. (1986). The dissolution or leaching of the sugars in water (endothermic process) increased significantly as the temperature increased, off-setting the opposite effect of temperature on the sorption of nonosugar solids. Saltamarch and Labuza (1980) reported that for sugar food products at high water activities, dissolution of sugar occurs and crystalline sugar is converted into amorphous sugar. The amount of water to absorbed increases greatly after this transition because of the increase in the number of adsorption sites upon breakage of the crystalline structure of sugar. Since his processes know to be endothermic, more sugar was being dissolved and thus more water was being held by food prod-

ucts at higher temperatures (Ayrancı et al., 1990). Many researchers reported that the presence of great quantities of crystalline sugar, such as glucose, in dry foods can cause a different effect of temperature at high a_w levels. Myhara and Sablani (2001) reported that the equilibrium moisture content of high glucose raisin or date at a_w up to 0.55 decreases as the temperature increases, whereas at higher water activity levels increases sharply as the temperature increases. This change is noted in saturated salt solutions where an increase in temperature results in a higher water activity. A similar tendency has been observed in model systems of starch-glucose. (Saravacos and Stinchfield, 1965). Similar effects of temperature have been observed by Audu et al. (1978) on sugars. Chinachoti and Steinberg (1986) found that sucrose added to starch gels increased sharply the sorption isotherm of water at water activities higher than 0.85. A strong interaction of amorphous sucrose with gelatinized starch was detected by measuring the sorption isotherms of freeze-dried gels. Sugar-biopolymer interactions may have some effects on the observed desorption isotherms of fresh and treated apricots.

3.1.2. Sugar composition dependence of isotherms

The desorption isotherms of fresh and osmo-dehydrated apricots at 30, 45 and 60 °C during 10 and 65 min are illustrated in the Fig 3(a)–(c), respectively.

During sucrose impregnation the composition of apricot is changed not only by water loss but also by acquisition of solutes from the osmotic solution. In this way, analyzing the solids gain after 10 and 65 min by apricot, the values 0.43 ± 0.01 and 0.92 ± 0.01 (g sucrose/g initial dry mass) were obtained. The quantity of solids gain is important during the first hour, and then is practically constant, but the water removal increases considerably from 4.97 ± 0.14 at 10 min to 7.92 ± 0.19 (kg water/kg dry basis) after 90 min of impregnation. The sorption isotherms are similar between them.

At 60 °C (Fig. 3c), a depressor effect of the water activity by sucrose is clearly identified and then followed by an increase in the apricot's hygroscopic character with enrichment of sucrose. This effect disappears at 45 °C: the three desorption isotherms are confused (Table 4). At 30 °C (Fig. 3a), an opposite effect is observed: at constant water content, the apricot's a_w increases with enrichment of sucrose; or for a final a_w , the equilibrium moisture content is higher as the product is less rich in sucrose.

This behavioural change reveals the importance of organization of form towards which sugars present in osmo-dehydrated apricot tend according to the conditions of desorption. When the temperature is high, hydric equilibrium is quickly reached. Which results in formation of more important sugars in amorphous forms than during desorption more slowly (at the low temperatures) which authorizes a molecular rearrangement in crystal lattice. At 60 °C for example, when equilibrium is quickly reached by desorption, the water loss and thus the increase in the viscosity of the medium already accentuated by the presence of sucrose reported during the osmotic dehydration, are sufficient to obstruct the mobility of the sugar molecules and to support the amorphous sugar formation (Chinachoti and Steinberg, 1986). Enrichment out of sucrose during the osmotic dehydration accentuates these differences between equilibrium state crystalline amorphous states of sugars. Conversely, when hydric balance is slowly reached, by desorption at 30 °C for example, the mobility of sugar molecules can be sufficient to support their installation in their crystalline forms not very hygroscopic.

3.2. Evaluation of fitting ability of sorption models

The sorption curves for fresh and osmo-dehydrated apricots are drawn as equilibrium moisture contents (X) against the water

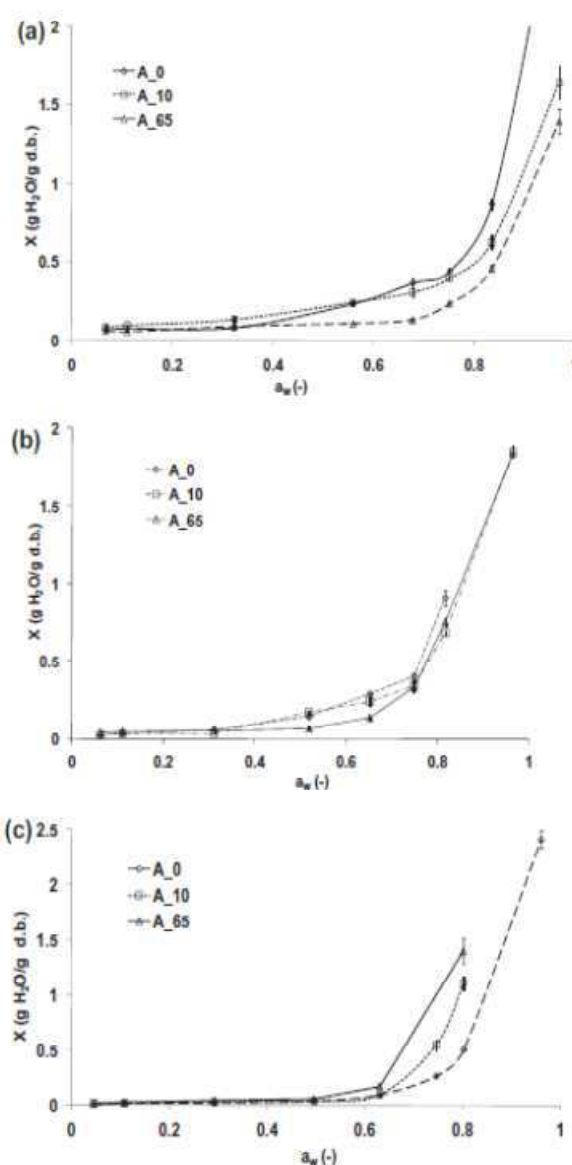


Fig. 3. Water sorption isotherms of apricots at 30 (a), 45 (b) and 60 °C (c) for different treatments.

activity (a_w). These curves are used to estimate the coefficients of the different sorption models. The Peleg model best describes the experimental desorption data for fresh and osmo-dehydrated apricots throughout the entire range of water activity (Table 3, Fig. 2). The Peleg model gives p (%) values ranging from 9.11–14.020% with average values of 11.25% for fresh apricot's desorption, from 4.76% to 10.80% with average values of 7.43% for desorption of osmo-dehydrated apricots during 10 min and from 6.86% to 17.33% with average values of 12.95% for desorption of osmo-dehydrated apricots during 65 min. Al-Muhtaseb et al. (2004a) also reported that the Peleg model provides a good description of the isotherms of potato starch, peas and cured beef and Lewicki (1998) determined the sorption isotherms of 31 food materials and found the Peleg model to show the best fit.

The GAB model gave also closest fit to the experimental data. Over-all, any of Peleg or GAB models were good predictors of the sorption isotherms of fresh and osmo-dehydrated apricots.

Weisser (1985) proposed using the exponential relationships between GAB parameters (X_m , C and K) and temperature to extend the GAB model to incorporate the temperature effect. The K values

Table 3

Parameters of GAB and Peleg models fitted to experimental data for fresh and osmo-dehydrated apricots.

Model	Constants	A_0			A_10			A_65		
		30 °C	45 °C	60 °C	30 °C	45 °C	60 °C	30 °C	45 °C	60 °C
GAB	X_m (g/g db)	0.224	0.110	0.094	0.118	0.108	0.081	0.098	0.096	0.074
	C	0.665	1.214	4.399	19.371	4.275	0.226	0.084	0.287	0.128
	K	0.961	1.088	1.207	0.957	0.980	1.118	0.883	1.108	1.230
	r^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.994	0.996	0.996	0.996
	S	0.047	0.015	0.004	0.022	0.004	0.013	0.044	0.037	0.027
Peleg	p	24.400	7.125	1.750	6.780	2.310	49.567	47.810	42.120	38.100
	A	3.598	0.0645	20.856	1.769	0.239	3.487	1.693	0.239	-1.312
	B	10.490	2.056	11.354	8.965	1.048	9.244	8.696	1.048	9.900
	C	0.371	73.866	0.075	0.300	2.107	0.045	0.097	2.107	11.096
	D	0.891	24.973	0.518	0.539	7.683	0.451	0.199	7.683	9.897
	r^2	0.999	0.998	0.999	0.999	0.998	0.999	0.990	0.998	0.998
	S	0.042	0.027	0.005	0.018	0.045	0.007	0.012	0.045	0.033
	p	10.630	14.020	9.110	6.730	10.800	4.760	6.860	17.330	14.650

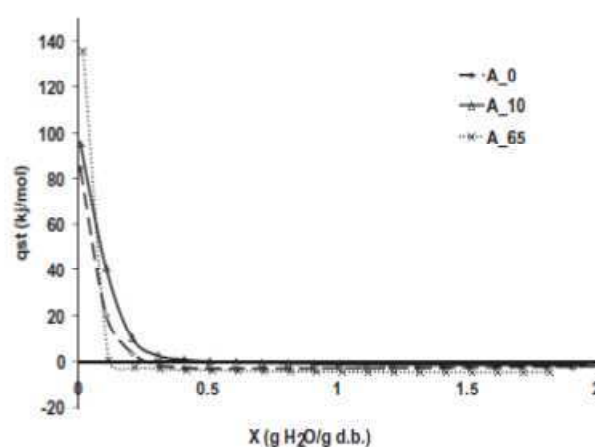
vary from 0.7 to 1 for many food materials (Rahman, 1995). However in some instances the K values are reported greater than one, such as for freeze dried raspberries ($K = 1.02$) (Khalloufi et al., 2000) and for fresh grapes and apricots ($K = 2.243$ and 1.049 , respectively) (Kaymak-Ertekin and Gedik, 2004). K values superior to one are mainly due to the non-linear GAB model using only water content and water activity as inputs (Syamaladevi et al., 2009).

The value of the monolayer (X_m) is of particular importance as it indicates the amount of water that is strongly adsorbed to specific sites and is considered as the value at which a food is the most stable. The estimated monolayer moisture content values (X_m) of sorption are shown in Table 3.

3.3. Net isosteric heat of sorption

The isosteric heats of desorption determined by applying Eq. (6) to sorption equilibrium moisture contents data as expressed by the moisture sorption isotherm model that best described X and water activity relationships were represented as a function of equilibrium moisture content in Fig. 4.

Calculated net isosteric heat of sorption increased with decreasing moisture content. Fig. 4 shows the variation of the net isosteric heat of sorption with equilibrium moisture content of fresh apricots slices and osmo-dehydrated apricots slices during 10 and 65 min. Net isosteric heat of sorption was high at low moisture contents, but decreased to zero or negative values as moisture content increased. The observed positive values of net isosteric heat of sorption at low moisture contents is supposedly due to an easy physical sorption of water molecules forming a mono-molecular layer (Falade and Aworh, 2004). The negative values of heat of sorption at high moisture content are a direct contribution of the

**Fig. 4.** Effect of osmotic pretreatment on isosteric heat of sorption of apricot slices.

endothermic dissolution of sugar in the sorbed water. This agreed with the conclusions of Saravacos et al. (1986); Lim et al. (1995) and Falade and Aworh (2004) on sultana raisins, freeze-dried blueberries and osmotically pretreated and air-dried pineapple slices.

Table 5

Parameters describing the relationship between moisture content and the heat of sorption isotherm.

	q_0	X_0	r^2	S
A_0	98.400	0.068	0.989	2.427
A_10	106.232	0.103	0.996	1.812
A_65	436.258	0.017	0.992	4.241

Table 4

Statistical comparison between samples submitted to different treatments in terms of the fitted Peleg model.

Samples	Peleg compared samples											
	30 °C				45 °C				60 °C			
A_0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_10	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A_65	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SCRG	1.602	1.154	0.588	1.462	0.086	0.064	0.039	0.069	0.603	0.527	0.309	0.603
Σ SCRG	0.010	0.009	0.002	0.009	0.030	0.010	0.027	0.020	0.103	0.100	0.040	0.103
DGLR	8	4	4	4	8	4	4	4	8	4	4	4
Σ DGLR	12	8	8	8	11	7	8	7	9	6	7	5
F	237.950	243.160	8.980	337.280	2.061	8.880	0.859	3.900	5.60	6.424	149.900	6.844
F (95%)	2.85*	3.84*	3.84*	3.84*	2.95 ^{N.S.}	4.12*	3.84 ^{N.S.}	4.12 ^{N.S.}	3.23*	4.53*	4.12*	5.19*

* Significant differences ($\alpha < 0.05$).^{N.S.} Non significant differences ($\alpha > 0.05$).

Generally, isosteric heat of sorption increased with increased sucrose solution concentration during the osmotic dehydration prior to oven drying (Fig. 4). High isosteric heat of sorption indicates the presence of water strongly bound to the food by the existence of polar groups on the surface of the product (Falade and Aworh, 2004).

The effect of moisture content on heat of sorption was fitted by an exponential equation (Table 5). Similar effects of moisture content on the heat of sorption were reported by Tsami (1991) for dried currants, figs, prunes, and apricots and Al-Muhtaseb et al. (2004) for starch powders.

3.4. Water plasticization behaviour

Values of T_g obtained for the different samples as a function of equilibrium moisture content are shown in Fig. 5a, where the effect of water as a plasticizing can be seen, in which the increase in moisture content caused a significant decrease in T_g . In each case, the plasticizing effect of water can be observed, which is especially intense at the lower water content range (Roos, 1995) where differences among the three studied samples are more evident (Table 6). For example, the T_g decreased from 34.02 to -49.60 °C as water content of the apricots increased from 0.022 to 1.39 kg

water/kg (db). Similar behaviours were observed for several products such as osmotically dehydrated tomato, fish muscle and its protein fractions, abalone, hydrolysed lactose milk and freeze-dried pineapple (Sablan et al., 2004; Telis and Sobral, 2001). However, the effects of water on molecular mobility including plasticization are poorly understood mainly because molecular and structural analyses are scarce. Kilbrun et al. (2004) concluded that the plasticization effect of water in carbohydrates occurs via a complex mechanism involving both hydrogen bond formation and disruption and changes in the matrix free volume. In the dry state, the hydrogen bonding between carbohydrate molecules leads to the formation of large molecular entities. When water is absorbed, it disrupts the hydrogen bonds between the carbohydrate chains. Two effects of absorbed water on a glass were proposed. First, water tends to fill the smallest voids in the glassy matrix. Second, the absorbed water, due to its interference with the intermolecular hydrogen bonding of the carbohydrates, increases the degree of freedom of the carbohydrate chains, leading to a "cold" relaxation of the chains and coalescence of the smallest voids under the driving force associated with the reduction of free surface area (i.e., the surface tension). Besides water, small molecules such as sugars have also been found to act as plasticizers in biopolymer systems, increasing the free volume (or the defect concentration) between the molecules, provided that there is no phase separation (Champion et al., 2000). Branching in polysaccharides may work as an internal plasticizer, inducing a small decrease in T_g when compared to linear chains.

In Table 7, the parameters obtained from the Gordon and Taylor model fitting are shown. A statistical comparison show differences in the plasticization behaviour as a function of the sample pre-treatment; the value of statistic E (Eq. (7)) being higher than the tabulated F-Snedecor ($\alpha > 0.05$). This behaviour seems to indicate that significant differences in composition (mean molecular weight of the solutes) of the fruit liquid phase occur due to time pre-treatment since these would affect the studied T_g relationship (Roos, 1995).

Fig. 5a shows experimental data and the predicted curves, where the close fitting of the model can be seen in all cases.

Another relationship of interest in the prediction of the physical state in food materials is given in Fig. 5b. It shows a plot of T_g data

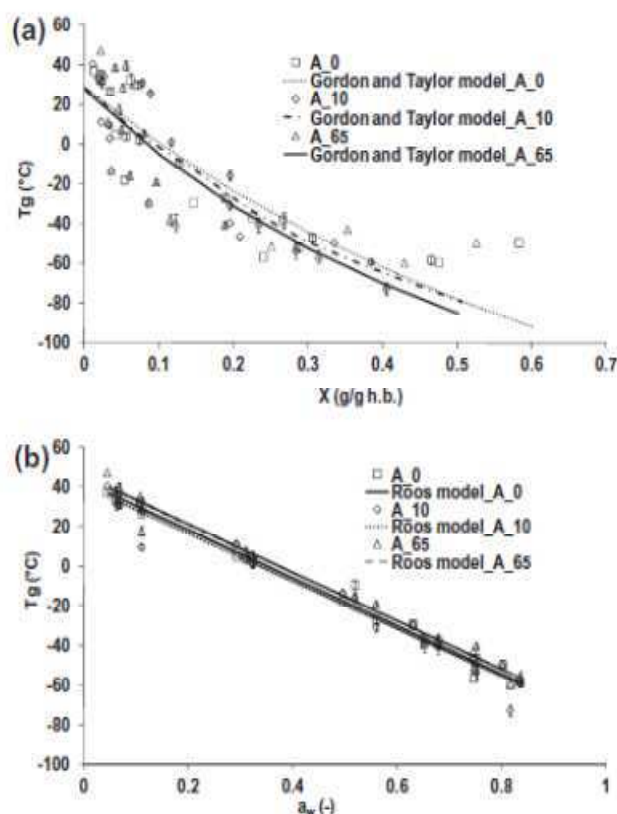


Fig. 5. T_g - X_{eq} and T_g - a_w relationship of apricots submitted to different treatments. Experimental (dots) and fitted (lines) data.

Table 6

Parameters of Gordon and Taylor (1952) and Roos (1987) models fitted to experimental data for samples submitted to different time of sucrose impregnation.

Treatment's duration	Roos (1987)					Gordon and Taylor (1952)				
	A	B	P	r^2	S	T_g	K	P	r^2	S
A_0	-124.811	43.221	44.955	0.990	4.902	6.137	3.116	67.975	0.937	12.712
A_10	-123.485	41.224	68.960	0.970	9.930	29.015	2.480	66.620	0.918	16.189
A_65	-117.300	44.525	15.230	0.980	6.255	27.277	1.676	82.925	0.728	21.507

Table 7

Statistical comparison between samples submitted to different treatments in terms of the fitted Gordon and Taylor model (1952).

Samples	Gordon and Taylor compared samples			
A_0	x	x		x
A_10	x	x	x	
A_65	x		x	x
SCRG	1492.830	926.965	977.260	977.262
Σ SCRI	1164.973	899.945	864.536	575.465
DGLR	4	2	2	2
Σ GLRI	55	37	36	37
E	3.870	1.335	12.570	12.917
F (95%)	2.54*	3.25 ^{NS}	3.26*	3.25*

* Significant differences ($\alpha < 0.05$).

^{NS} Non significant differences ($\alpha > 0.05$).

against a_w that gave a linear relationship applied to different apricots samples with $a_w > 0$, such as has been described in other products having an a_w of 0.1–0.8 (Martínez-Navarrete et al., 2004; Moraga et al., 2004). This linear equation is useful because it allows for a rapid and fairly reliable method for locating the T_g of apricots stored under determined relative humidity conditions. Differences between the intercept in this equation and the experimental T_g of the anhydrous solids agree with the actual sigmoid relationship between T_g and a_w in the complete a_w range described for other products (Martínez-Navarrete et al., 2004; Roos, 1995) and that must also be assumed for apricot.

This behaviour of T_g – a_w relationship (Fig. 5b) seems to indicate that no significant differences in composition of the fruit liquid phase occur due to pre-treatments. So, the differences shown in Fig. 5a among samples submitted to the different pre-treatments will be related with the structural effects and the amount of water retained in solid phases other than the soluble solids one. This amount of water contributes to the mean moisture content but does not contribute to plasticize the amorphous soluble solids since it is retained in other product phases. From this point of view, the product liquid phase will contain similar equilibrium water contents for the different experimental series, but the insoluble solids will retain a different amount of water, depending on the sample pre-treatment. According to this hypothesis, samples submitted to desorption process retain a greater amount of water in the insoluble structural polymers. In this sense, osmotic dehydration seems to reduce the water binding capacity of the structural polymers as well as the tissue homogenization, but in this case to a lesser extent.

4. Conclusion

The moisture desorption isotherms of fresh and osmo-dehydrated apricots follow a sigmoid isotherm curve typical of the type III, according to BET classification. The desorption isotherm curves were significantly affected by the pre-treatment sucrose solution time and equilibrium temperature. In the sorption isotherms of fresh and osmo-dehydrated apricots, the temperatures effects are dependent on a_w level. For a_w lower than 0.65–0.77, the equilibrium moisture content decreases with increasing temperature, at constant water activity but equilibrium moisture content increased with temperature up to $a_w \sim 0.65$ –0.77. Within the temperature range investigated, the empirical four-parameter Peleg equation was found to best represent the experimental data throughout the entire range of water activity. Water acts as a plasticizer in fresh and osmo-dehydrated apricots decreasing its glass transition temperature and the Gordon and Taylor model represented adequately represent the sugar matrix glass transition curve. At the temperature range used in this study (30, 45 and 60 °C), the phenomenon of “crossing” occurred, within the water activity range of 0.65–0.77. The net isosteric heat of sorption was calculated using the Clausius–Clapeyron equation. It increased with decreasing moisture content.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge ‘the Tunisian Ministry of Higher Education, of Scientific Research and Technologies and by the French Institute of cooperation (IFC)’ for providing financial support and Pr MRAD Abdelkarim for his proof reading of the paper in English.

References

Ahmed, J., Ramaswamy, H.S., Khan, A.R., 2005. Effect of water activity on glass transitions of date pastes. *Journal of Food Engineering* 66, 253–258.

- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A., 2004a. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61, 297–307.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A., 2004b. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering* 62, 135–142.
- AOAC, (1995). Official methods of analysis, 16th ed., Association of Official Analytical Chemists, 37, pp. 1–10.
- Audu, T.O.K., Loncin, M., Weisser, H., 1978. Sorption isotherms of sugars. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 11, 31.
- Ayranci, E., Ayranci, G., Dogantan, Z., 1990. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20 and 36 °C. *Journal of Food Science* 55 (6), 1591–1594.
- Bell, L.N., & Labuza, T.P. (2000). Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurements and use. 2nd ed., American Association of cereal Chemists, St. Paul, MN.
- Berg, C., Bruin, S., 1981. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: Rockland, L.B., Steward, G.F. (Eds.), *Water Activity: Influences on Food Quality*. Academic Press, New York.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Troller, E., 1940. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723–1732.
- Champion, D., Le Meste, M., Simatos, D., 2000. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range. *Trends in Food Science & Technology* 11, 41–55.
- Chinachoti, P., Steinberg, M.P., 1986. Moisture hysteresis is due to amorphous sugar. *Journal of Food Science* 51, 453–455.
- Falade, K.O., Aworh, O.C., 2004. Adsorption isotherms of osmooven dried African star apple (*Chrysophyllum albidum*) and African mango (*Irvingia gabonensis*) slices. *European Food Research and Technology* 218, 278–283.
- Gordon, M., Taylor, J.S., 1952. Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry* 2, 493–500.
- Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achillas, D.S., Adamopoulos, K.G., 2008. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering* 85, 73–83.
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A., 2004. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 37, 429–438.
- Khaliloufi, S., El-Maslouhi, Y., Ratti, C., 2000. Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *Journal of Food Science* 65, 842–845.
- Kilburn, D., Claude, J., Mezzenga, R., Dlubek, G., Alam, A., Ubbink, J., 2004. Water in glassy carbohydrates: opening it up at the nanolevel. *Journal of Physical Chemistry* 108, 12436–12441.
- Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B., Tsami, E., Marinou-Kouris, D., 1993. Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *Journal of Food Engineering* 20, 55–74.
- Lewicki, P.P., 1998. A 3 parameter equation for food moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering* 21, 127–144.
- Lim, L.T., Tang, J.M., He, J.S., 1995. Moisture sorption characteristics of freeze dried blueberries. *Journal of Food Science* 60, 810–814.
- Martínez-Navarrete, N., Moraga, G., Talens, P., Chiralt, A., 2004. Water sorption and the plasticization effect in wafers. *International Journal of Food Science and Technology* 39, 555–562.
- Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., Chiralt, A., 2004. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering* 62, 315–321.
- Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., Chiralt, A., 2006. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. *Journal of Food Engineering* 72 (2), 147–156.
- Myhara, R.M., Sablani, S., 2001. Unification of fruit water sorption isotherms using artificial neural networks. *Drying Technology* 19 (8), 1543–1554.
- Noshad, M., Mohebbi, M., Shahidi, F., Mortazavi, S.A., 2011. Effect of osmosis and ultrasound pretreatment on the moisture adsorption isotherms of quince. *Food and Bioprocess Processing*. doi:10.1016/j.fbp.2011.06.002.
- Peleg, M., 1993. Assessment of a semi-empirical 4 parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering* 16, 21–37.
- Rahman, M.S., 1995. Water activity and sorption properties of foods. In: Boca Raton, F.L. (Ed.), *Food Properties Hand Book*. CRC Press, San Diego.
- Roos, Y.H., 1987. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science* 52 (1), 146–149.
- Roos, Y.H., 1995. Phase Transitions in Food. Academic Press, San Diego, CA.
- Sa, M.M., Sereno, A.M., 1993. Effect of temperature on sorption isotherms and heats of sorption of quince jam. *International Journal of Food Science & Technology* 28 (3), 241–248.
- Sablani, S.S., Kasapis, S., Rahman, M.S., Al-Jabri, A., Al-Habsi, N., 2004. Sorption isotherms and state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Research International* 37, 915–924.
- Saltmarsh, M., Labuza, T.M., 1980. Influence of relative humidity on the physicochemical state of lactose in spray-dried sweet whey powder. *Journal of Food Science* 45, 113–115.
- Saravacos, G.D., Stinchfield, R.M., 1965. Effect of temperature and pressure on sorption and water vapour by freeze dried food materials. *Journal of Food Science* 30, 779–786.
- Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A., Tsami, E., 1986. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana Raisins. *Journal of Food Science* 55, 1594–1597.

- Slade, L., & Levine, H., (1991). The glass state phenomenon in food molecules. In: *The Glassy State in Foods* (edited by J.M.V. Blanshard and P.J. Lillford). Loughborough: Nottingham University Press Pp. 35–101.
- Syamaladevi, R.M., Sablani, S.S., Tang, J., Powers, J., Swanson, B.G., 2009. State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). *Journal of Food Engineering* 99, 460–467.
- Telis, V.R.N., Sobral, P.J.A., 2001. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 34, 199–205.
- Tolaba, M.P., Peltzer, M., Enriquez, N., Pollio, M.A., 2004. Grain sorption equilibrium of quinoa grains. *Journal of Food Engineering* 61, 365–371.
- Tsami, E., 1991. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering* 14, 327–335.
- Tsami, E., Kouris Marinos, D., Maroulis, Z.B., 1990. Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. *Journal of Food Science* 55 (6), 1594–1597.
- Weisser, H., 1985. Influence of temperature on sorption equilibria. In: Simatos, D., Milton, J.L. (Eds.), *Properties of Water in Foods*. Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- Weisser, H., Weber, J., Loncin, M., 1982. Water vapor sorption isotherms of sugar substitutes in the temperature range 25 to 80 °C. *Internationale Zeitschrift für Lebensmittel-Technologie und Verfahrenstechnik* 33, 89–97.

Annexe 2. COMPARAISON STATISTIQUE ENTRE LES ISOTHERMES DE DESORPTION DES MORCEAUX D’ABRICOTS SOUMIS AUX DIFFERENTS TRAITEMENTS DE DESHYDRATATION OSMOTIQUE EN TERMES DU MODELE DE PELEG.

	Peleg											
	30°C				45°C				60°C			
Abricot_0	×	×		×	×	×		×	×	×		×
Abricot_10	×	×	×		×	×	×		×	×	×	
Abricot_65	×		×	×	×		×	×	×		×	×
SCRG	1,602	1,154	0,588	1,462	0,086	0,064	0,039	0,069	0,603	0,527	0,309	0,603
Σ SCRi	0,010	0,009	0,002	0,009	0,030	0,010	0,027	0,020	0,103	0,100	0,040	0,103
DGLR	8	4	4	4	8	4	4	4	8	4	4	4
Σ GLRi	12	8	8	8	11	7	8	7	9	6	7	5
E	237,950	243,160	8,980	337,280	2,061	8,880	0,859	3,900	5,60	6,424	149,900	6,844
F (95%)	2,85 *	3,84 *	3,84 *	3,84 *	2,95 ^{N,S,}	4,12 *	3,84 ^{N,S,}	4,12 ^{N,S,}	3,23 *	4,53 *	4,12 *	5,19 *

* Differences significatives ($\alpha < 0.05$).
^{N.S.} Pas de différences significatives ($\alpha > 0.05$).
Abricot_0 : abricot frais ;
Abricot_10 : abricot imprégné dans une solution sucrée (70%) durant 10 min ;
Abricot_65 : abricot imprégné dans une solution sucrée (70%) durant 65 min ;

Annexe 3. COMPARAISON STATISTIQUE ENTRE LES ISOTHERMES DE DESORPTION DES MORCEAUX DE POMMES SOUMIS AUX DIFFERENTS TRAITEMENTS DE DESHYDRATATION OSMOTIQUE EN TERMES DU MODELE DE PELEG.

	Peleg											
	30°C				45°C				60°C			
Pomme_0	×	×		×	×	×		×	×	×		×
Pomme _10	×	×	×		×	×	×		×	×	×	
Pomme _65	×		×	×	×		×	×	×		×	×
SCRG	0,165	0,133	0,058	0,140	0,130	0,068	0,118	0,069	0,282	0,155	0,160	0,093
Σ SCRi	0,008	0,014	0,020	0,020	0,013	0,003	0,013	0,010	0,040	0,039	0,036	0,004
DGLR	8	4	4	4	8	4	4	4	8	4	4	4
Σ GLRi	12	8	8	8	11	7	8	7	11	7	8	7
E	6,844	4,893	3,910	11,609	12,112	41,555	15,830	17,440	5,563	5,055	16,610	40,930
F (95%)	2,85 *	3,84 *	3,84 *	3,84 *	2,85*	4,12 *	3,84 *	4,12 *	2,85 *	3,84 *	3,84 *	3,84 *

* Differences significatives ($\alpha < 0.05$).
N.S. Pas de différences significatives ($\alpha > 0.05$).
Pomme_0 : pomme fraîche ;
Pomme _10 : pomme imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 10 min ;
Pomme _65 : pomme imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 65 min ;

Annexe 4. Comparaison statistique entre les isothermes de désorption des morceaux de poires soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Peleg.

	Peleg											
	30°C				45°C				60°C			
Poire_0	×	×		×	×	×		×	×	×		×
Poire_10	×	×	×		×	×	×		×	×	×	
Poire_65	×		×	×	×		×	×	×		×	×
SCRG	0,103	0,068	0,052	0,086	0,260	0,064	0,150	0,188	0,295	0,147	0,160	0,202
Σ SCRi	0,044	0,042	0,013	0,033	0,064	0,060	0,043	0,025	0,580	0,580	0,008	0,570
DGLR	8	4	4	4	8	4	4	4	8	4	4	4
Σ GLRi	12	8	8	8	12	8	8	8	12	8	8	58
E	237,950	4,210	6,250	3,9233	4,615	3,900	6,560	5,110	35,170	35,170	5,405	6,844
F (95%)	2,85 *	3,84 *	3,84 *	3,84 *	2,85 *	3,84 *	3,84 *	3,84*	2,85 *	3,84 *	3,84 *	3,84 *

* Differences significatives ($\alpha < 0.05$).
N.S. Pas de différences significatives ($\alpha > 0.05$).
Poire_0 : poire fraîche ;
Poire_10 : poire imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 10 min ;
Poire_65 : poire imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 65 min

Annexe 5. Comparaison statistique entre les températures de transition vitreuse des morceaux d'abricots soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Gordon et Taylor.

Gordon et Taylor				
Abricot_0	×	×		×
Abricot_10	×	×	×	
Abricot_65	×		×	×
SCRG	1492,830	926,965	977,260	977,262
Σ SCRi	1164,973	899,945	864,536	575,465
DGLR	4	2	2	2
Σ GLRi	55	37	36	37
<i>E</i>	3,870	1,335	12,570	12,917
<i>F</i> (95%)	2,54 *	3,25 ^{N,S}	3,26 *	3,25*

* Differences significatives ($\alpha < 0.05$).

^{N.S.} Pas de différences significatives ($\alpha > 0.05$).

Abricot_0 : abricot frais ;

Abricot_10 : abricot imprégné dans une solution sucrée (70%) durant 10 min ;

Abricot_65 : abricot imprégné dans une solution sucrée (70%) durant 65 min ;

Annexe 6. Comparaison statistique les températures de transition vitreuse des morceaux de pomme soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Gordon et Taylor.

Modèle Gordon et Taylor				
Pomme_0	×	×		×
Pomme_10	×	×	×	
Pomme_65	×		×	×
SCRG	1330,890	1036,905	977,260	870,290
$\sum$ SCRi	1060,870	700,945	864,536	435,460
DGLR	4	2	2	2
$\sum$ GLRi	55	37	36	37
<i>E</i>	2,890	4,235	15,660	8,470
<i>F</i> (95%)	2,54 *	3,25 *	3,26 *	3,25*

* Differences significatives ($\alpha < 0.05$).

N.S. Pas de différences significatives ($\alpha > 0.05$).

Pomme_0 : pomme fraîche ;

Pomme_10 : pomme imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 10 min ;

Pomme _65 : pomme imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 65 min ;

Annexe 7. Comparaison statistique entre les températures de transition vitreuse des morceaux de poire soumis aux différents traitements de déshydratation osmotique en termes du modèle de Gordon et Taylor.

Modèle Gordon and Taylor				
Poire_0	×	×		×
Poire_10	×	×	×	
Poire_65	×		×	×
SCRG	1332,350	1260,540	1065,470	980,360
$\sum$ SCRi	1005,980	900,945	864,536	505,405
DGLR	4	2	2	2
$\sum$ GLRi	55	37	36	37
<i>E</i>	3,270	5,335	16,350	8,900
<i>F</i> (95%)	2,54 *	3,25 *	3,26 *	3,25*

* Differences significatives ($\alpha < 0.05$).

N.S. Pas de différences significatives ($\alpha > 0.05$).

Poire_0 : poire fraîche ;

Poire_10 : poire imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 10 min ;

Poire_65 : poire imprégnée dans une solution sucrée (70%) durant 65 min