



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Laboratoire de Science et Génie Alimentaires**

Thèse
Présentée devant l'institut National Polytechnique de Lorraine
Pour obtenir le grade de
Docteur de l'INPL

Spécialité : **Procédés Biotechnologiques et Alimentaires**

Transfert de matière dans un système solide/liquide « ions/eau/pectine » : Interactions, partage ionique et simulation par dynamique moléculaire
--

Par :

Charbel MOUAWAD

Soutenue publiquement le 23 octobre 2007 devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Mr. Rémi SAUREL Professeur, Université de Bourgogne, ENSBANA, Dijon
Mr. Bernard CUQ Professeur, Montpellier SUPAGRO, Montpellier

Examineurs :

Mr Albert DUQUENOY Professeur, AGROPARITECH, ENSIA, Massy
Mr. Stéphane DESOBRY Professeur, Directeur de thèse, INPL, ENSAIA, Nancy
Mme Muriel JACQUOT Maître de conférences, INPL, ENSAIA, Nancy

Avant Propos

Au tout début, il y eut celui qui possédait la graine d'idée. Ma tête devint son coton humide...

Ensuite il y eut ceux qui offrirent un jardin et celui qui accepta d'arroser jour après jour cette graine devenue plantule.

Comme dans toutes les histoires heureuses de graines, il y eut un soleil, une terre fertile avec des petits vers travailleurs, il y eut même des abeilles pour venir butiner les premières fleurs et féconder les premières idées... Il y eut la pluie et puis le beau temps.

Parfois il y eut du vent, mais jamais vraiment d'orage... plusieurs fois, il y eut des papillons... Décidément, cette graine était bien tombée.

Aujourd'hui je tiens dans mes mains un petit fruit encore vert que je ne finirai peut-être pas de mûrir...

Mais ne me demandez pas comment cela a pu fonctionner, c'est beaucoup trop compliqué !

Je sais qui est la graine, je sais qui est la pluie, je sais qui est l'abeille... leurs noms sont bien rangés dans ma tête... A tous ceux-là je dis merci ! Grâce à eux je sais mieux qui je suis.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie Alimentaires (LSGA) de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA) de Nancy dans le cadre d'une thèse CIFRE sous la direction de Monsieur Stéphane DESOBRY, Professeur et directeur du LSGA.

Je remercie chaleureusement Mr Stéphane DESOBRY de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour sa disponibilité, son encadrement efficace, sa compréhension, sa grande gentillesse et pour la confiance qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude. Malgré ses importantes obligations, il a toujours été présent pour recadrer mes recherches dans la bonne direction et ceci a été fondamental dans la bonne réalisation de cette thèse.

Je remercie également les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail :

Mr Bernard CUQ, Professeur à Montpellier supagro et Mr Rémi SAUREL, Professeur à l'Université de Bourgogne-ENSBANA d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Mr Albert DUQUESNOY, Professeur à l'ENSIA de Massy en tant que président du jury.

Je tiens également à remercier Mme Muriel JACQUOT, Maître de Conférences au LSGA-ENSAIA-INPL, d'avoir accepté de prendre part à ce jury.

Je remercie tous les Professeurs et les Maîtres de Conférences au sein du LSGA pour leur sympathie.

Cette thèse industrielle n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien financier de l'usine « La Grande cuisine du Liban ». Je tiens donc à remercier Mr. Rony ABI AAD pour son soutien, les discussions et les échanges fructueux. Merci de m'avoir permis d'acquérir une expérience solide dans le monde industriel.

Un grand merci à Elmira ARAB TEHRANY, Maître de Conférences au LSGA-ENSAIA-INPL d'avoir été toujours à côté de moi pour me soutenir, m'aider et me supporter.

Merci à Anne et à Mme Colas pour leur disponibilité pendant ces trois ans. Merci à Madame Maucourt et Carole JEANDEL toujours là pour leur patience et leur aide.

Une pensée sympathique à mes collègues thésards passés ou présents. Sans les citer, je pense aux souvenirs et aux moments agréables partagés ensemble.

Je n'oublie pas mes amis Chadi, Walid, Hassan, Ghassan, Mouhannad, Khaled, Rodrigue, pour leurs soirées agréables et amusantes partagées ensemble tout au long de mon séjour.

Je terminerai en exprimant de sincères remerciements à mes parents. Mes parents à qui j'ai une pensée particulière. Merci pour leur amour, leur soutien et leur encouragement tout au long de mes pérégrinations doctorales.

A mes parents, mon frère et mes soeurs

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
1^{ère} partie : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1. Aubergine (Solanum Melongena L)	6
1.1. Les pectines	7
1.1.1. Origine.....	7
1.1.2. Structure	8
1.1.3. Solubilité des pectines	8
1.1.4. Influence du milieu sur la structure.....	9
1.2. Cuisson de l'aubergine (Solanum Melongena L).....	9
1.2.1. Variable du procédé et modifications Physico-chimiques	10
2. Les solutions électrolytiques.....	12
2.1. Activité.....	12
2.1. Phénomène d'hydratation.....	13
2.1.1. Interaction ion-solvant (eau)	14
2.1.2. Interaction polymère-eau-ion	16
2.1.3. Effet de salting-in et salting-out	17
2.2. Propriétés physicochimiques	18
2.2.1. Pression osmotique.....	18
2.2.2. Potentiel électrique ou chimique	19
2.3. Forces d'interactions dans les solutions électrolytes.....	20
2.3.1. Forces de Van der Waals.....	20
2.3.2. Liaisons hydrogène	20
2.3.3. Interactions électrostatiques	20
2.3.4. Interactions non-DLVO.....	21
2.3.5. Interactions DLVO.....	21
2.3.6. Interactions hydrophobes	21
3. Mécanismes de transfert dans un système alimentaire solide/liquide	22
3.1. Forces en présence dans le processus de transfert.....	23
3.2. Variables du procédé	24
3.2.1. Propriétés des tissus	24
3.2.2. Température et durée du traitement	25
3.2.3. Choix du soluté et de la composition de la solution.....	27
3.2.4. Autres paramètres de commande des transferts	30
4. Identification des modèles régissant les transferts dans un système solide/liquide	31
4.1. Diffusion.....	31
4.2. Equilibre thermodynamique	32
4.3. Coefficient de partage	33
4.3.1. Coefficient de partage dans le système liquide/liquide.....	33
4.3.2. Coefficient de partage dans le système solide/liquide	34
4.4. Estimation du coefficient de partage	35

4.4.1. Solubilité	35
4.4.2. Polarité	36
4.5. Coefficient de partage : Etude des cas.....	37
4.6. Influence des principaux paramètres sur le coefficient de partage	38
4.6.1. pH.....	38
4.6.2. Force ionique.....	40
5. Dynamique moléculaire	41
5.1. Minimisation	41
5.2. Simulation de dynamique moléculaire	41
5.3. Champ de force	43
5.4. Application de la modélisation moléculaire.....	43
6. Synthèse et positionnement de l'étude.....	46
2^{ème} partie : MATERIELS ET METHODES	48
1. Mise au point du système d'étude : Effet de la cuisson sur les paramètres physico-chimiques de l'aubergine.....	49
1.1. Préparation des échantillons.....	49
1.2. Appareillage de cuisson	49
1.3. Conditions et paramètres de cuisson	50
1.4. Etude de l'homogénéité de la cuisson dans le four	51
2. Etude du transfert de matières par immersion dans des solutions salines	52
2.1. Préparation des échantillons.....	52
2.2. Préparations des solutions salines	52
2.2.1. Cas des solutions salines saturées	52
2.2.2. Cas des solutions salines concentrées à 200g/L solution	52
2.2.3. Cas de solutions mixtes concentrées	53
2.3. Dispositifs expérimentaux et conduite des traitements	56
3. Méthodes d'analyses expérimentales et de calcul	57
3.1. Détermination de la teneur en eau initiale, Perte en Eau PE (%), Gain en Soluté (%) et Réduction de Poids (%).....	57
3.2. Détermination de la teneur en minéraux : Na, K, Ca, Mg : spectroscopie atomique par ionisation de flamme	58
3.3. Mesure du profil textural.....	58
3.4. Détermination de la teneur en chlorure	59
4. Détermination du coefficient de partage (K_p) des ions (Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Cl^-).....	60
5. Modélisation mathématique et étude théorique.....	61
5.1. Choix du système	61
5.2. Choix du modèle	62
5.3. Compilation des données moléculaires	63

6. Etude dynamique par simulation moléculaire	63
6.1. Choix du système	63
6.2. Minimisation du système et dynamique	64
3^{ème} partie : RESULTATS ET DISCUSSIONS	65
1. Etude du processus de traitement thermique sur les produits végétaux (aubergine)	66
1.1. Caractérisation de l'aubergine avant le traitement thermique	66
1.2. Etude de l'influence des différents paramètres du processus de traitement thermique sur l'aubergine	67
1.2.1. Influence du couple temps/température sur la perte en eau	67
1.2.2. Cas de cuisson à sec	68
1.2.3. Cas de cuisson à mi-vapeur	68
1.3. Effet de la peau sur les pertes en eau pendant et après le processus thermique	69
1.4. Validation des interprétations des pertes en eau par des mesures de réduction de poids	71
1.5. Influence du traitement thermique sur la teneur en minéraux	73
1.6. Influence du traitement thermique sur les propriétés texturales de l'aubergine	75
1.6.1. Cas de la cuisson à sec (Figure 25)	77
1.6.2. Cas de la cuisson à mi-vapeur (Figure 26)	78
1.6.3. Confirmation de la formation d'une croûte à la surface du produit	78
1.7. Discussion	81
2. Etude des transferts de matières dans un système aubergine/solution saline saturée (PE) et gains en solutés dans le système aubergine/solution. 84	
2.1. Cinétique de pertes en eau (PE) et de gain en soluté (GS) sous l'effet de l'immersion dans des solutions saturées	84
2.2. Facteurs influençant les pertes en eau (PE) et les gains en solutés (GS)	87
2.2.1. Effet de la masse molaire	87
2.2.2. Effet de la concentration molaire	87
2.2.3. Effet de l' a_w de la solution	88
2.2.4. Effet du pH de la solution	89
2.3. Interprétations et analyses des cinétiques de pertes en eau et de gain en soluté	92
2.4. Effet de la nature anionique sur le flux de transfert d'eau et de soluté	96
2.4.1. Effet des nitrates (NO_3^-)	97
2.4.2. Effet des sulfates (SO_4^{2-})	97
2.4.3. Effet des chlorures	98
2.4.4. Effet des cations Na^+ et K^+	99
3. Etude des cinétiques de transfert après immersion sous différentes solutions salines concentrées à 200g/L solution	102
3.1. Profil des pertes en eau obtenu lors du processus d'immersion des aubergines sous 6 types de solutions salines (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2CO_3 et K_2CO_3)	102
3.2. Compréhension du profil des pertes en eau	104
3.3. Profil des gains en soluté obtenus lors du processus d'immersion des aubergines sous 6 types de solutions salines (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2CO_3 et K_2CO_3)	105
3.4. Corrélation entre perte en eau PE et gain en soluté GS	107
3.5. Etude des phénomènes de déshydratation et de diffusion de soluté	109

3.6. Validation des interprétations des profils de perte en eau et de gain en soluté par des mesures de poids	110
3.7. Evaluation des pertes de poids des aubergines en fonction des différents processus de traitement.....	111
3.8. Influence de la masse moléculaire, de la concentration molaire et de la nature des ions sur les processus de transfert	112
3.8.1. Effet de la masse molaire	113
3.8.2. Effet de la concentration molaire en sels	115
3.8.3. Effet de la nature ionique des sels	116
3.9. Discussion	119
4. Etude du coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution	122
4.1. Présence d'un seul cation en solution	122
4.2. Présence de deux cations de même charge.....	123
4.3. Présence de deux cations de charges différentes.....	124
4.3.1. Cas d'absorption d'un cation monovalent.....	124
4.3.2. Cas d'absorption d'un cation divalent.....	125
4.4. Cas d'absorption de l'anion Cl^-	126
5. Modélisation du coefficient de partage des ions dans le système aubergine/solution saline	127
5.1. Sélection des descripteurs moléculaires et codage du système	127
5.2. Exploitation du modèle	128
5.3. Comparaison entre les valeurs du coefficient de partage expérimental et calculé.....	129
5.4. Analyse statistique.....	130
5.5. Discussion	131
6. Simulation du processus chimique des sels en phase liquide par la méthode de dynamique moléculaire	138
6.1. Etude du système simplifié par simulation moléculaire.....	138
6.2. Etude du système pectine-eau-ions	140
6.3. Interprétation des résultats	143
6.3.1. Cas des systèmes avec des cations divalents.....	143
6.3.2. Cas des systèmes avec des cations monovalents.....	144
6.4. Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.....	146
6.5. Discussion	147
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	150
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	156
ANNEXE	168

Listes des Figures

Figure 1. Principaux pays producteurs d'aubergine selon les statistiques de FAO, 2005.....	6
Figure 2. Structure schématique de la pectine d'après Voragen. <i>et al.</i> , 1995	8
Figure 3. Phénomène de solvation d'un soluté par les molécules d'eau dans une solution saline (Wiggins, 2001).	14
Figure 4. Solubilité de la protéine en fonction de la concentration en sel (Grover and Ryall, 2005).....	17
Figure 5. Représentation schématique de flux de transfert de matière dans un système végétal/liquide	22
Figure 6. Diagramme schématique indiquant les forces de transfert de masse dans la déshydratation osmotique des gels. (Misrahi <i>et al.</i> , 2001).....	23
Figure 7. Cinétique de perte en eau en fonction du temps des pommes immergées dans une solution de NaCl à 4,55 mole/kg et conservées dans le réfrigérateur à 2°C ou dans le congélateur à -17,8°C. D'après (Lucas <i>et al.</i> , 1998).	26
Figure 8. Cinétique de gain en soluté pendant le traitement osmotique des cubes de tomates dans différentes concentrations en solutés mixtes NaCl/saccharose. D'après (Telis <i>et al.</i> , 2004).....	30
Figure 9. Influence du pH de la solution sur les interactions du Ca^{++} avec la lignine, cellulose et pectine. Les pourcentages sont exprimés par rapport aux concentrations initiales en Ca dans la solution. D'après (Torre <i>et al.</i> , 1992).....	39
Figure 10 . Potentiel de Donnan ψ en fonction du pH du gel d'agarose. D'après (Fatin-Rouge <i>et al.</i> , 2003).....	39
Figure 11 : Effet de la force ionique (I) de la solution sur le coefficient d'activité des ions (γ).	40
Figure 12. Représentation du minimum global	42
Figure 13. Nombre de coordination de l'interaction d'une paire d'ion $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ (o) et d'hydratation ion-eau (Δ). d'après (Uchida and Matsuoka, 2004).....	44
Figure 14. Coefficient de diffusion des ions Na^+ et Cl^- . D'après (Uchida and Matsuoka, 2004)	45
Figure 15. Aubergine crue épluchée et coupée sous forme d'un cylindre	49
Figure 16. Four industriel combiné air et vapeur	50
Figure 17. Les différents niveaux et paramètres du processus de cuisson	51

Figure 18. Disposition et répartition des aubergines cuites sur les plaques de cuisson	51
Figure 19. Échantillonnage récapitulatif du processus d'immersion	56
Figure 20. (A) : profondeur de la tige ; (B) : Le zones de pénétration de la tige pour réaliser les profils de texture	59
Figure 21. Force de déformation des aubergines après immersion dans des la solution saline en fonction de la profondeur de pénétration. Exemple : cas des aubergines après immersion dans une solution saturée de NaCl.	59
Figure 22. Moyenne de perte en eau de l'aubergine ^(a) en fonction du temps de cuisson (15 ou 20 minutes) sous trois températures (185°C, 200°C et 215°C) selon la cuisson à mi-vapeur et sous 4 températures (185°C, 200°C, 215°C et 250°C selon la cuisson à sec. (^{a)} aubergine de même épaisseur et de diamètre identique.	67
Figure 23. Moyenne des pertes en eau de l'aubergine ^b en fonction du temps d'égouttage ^c pour deux modes de cuisson (à sec et à mi-vapeur) : couple temps/température= 15minutes/185°C. ^b aubergine de même épaisseur et de diamètre identique. ^c à 3°C dans une passoire	70
Figure 24. Moyenne de réduction de poids (RP) des aubergines en fonction de la cuisson sous trois niveaux de température (185°C, 200°C et 215°C) pendant 15 minutes et selon les deux modes de cuisson (cuisson à sec et cuisson à mi-vapeur) ■ RP (mi-vapeur) ■ RP (sec)	72
Figure 25. Perte de fermeté ⁽¹⁾ des aubergines durant la cuisson sous trois températures (185°C, 200°C et 200°C) et selon le mode de cuisson à sec ; ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons ± l'écart type.	76
Figure 26. Perte de fermeté ⁽¹⁾ des aubergines durant la cuisson sous trois températures (185°C, 200°C et 200°C) et selon le mode de cuisson à mi-vapeur ; ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons ± l'écart type.	77
Figure 27. Evolution de la force de nécessaire ⁽¹⁾ pour la déformation de 3 mm des aubergines cuites pendant 15minutes sous trois différentes températures (185°C, 200°C et 215°C) et selon le mode de cuisson à sec. ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons ± l'écart type.	79
Figure 28. Evolution de la force de nécessaire ⁽¹⁾ pour la déformation de 3 mm des aubergines cuites pendant 15minutes sous trois différentes températures (185°C, 200°C et 215°C) et selon le mode de cuisson à mi-vapeur. ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons ± l'écart type.	80
Figure 29. Evolution de la force de nécessaire ⁽¹⁾ pour la déformation jusqu'à 10 mm des aubergines cuites pendant 15minutes sous trois différentes températures (185°C, 200°C et 215°C) et selon les deux modes de cuisson (à sec et à mi-vapeur). ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons ± l'écart type.	80
Figure 30. Evolution des pertes en eau (PE) des aubergines cuites immergées ^a dans 6 types de solutions salines saturées. ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T°: 3°C	85

Figure 31. Evolution des pertes en eau des aubergines cuites immergées ^a sous 6 types de solutions salines saturées ; ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T° : 3°C	85
Figure 32. Evolution de gain en soluté (GS) en fonction des jours d'immersion ^a sous différents types de solutions salines saturées. ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T° : 3°C	86
Figure 33. Evolution de gain en soluté (GS) en fonction des jours d'immersion ^a sous différents types de solutions salines saturées. ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T° : 3°C	86
Figure 34. Influence de la Concentration molaire de la solution saline sur les pertes en eau (PE) et les gains en solutés (GS) des aubergines ^a après 15 jours d'immersion à 3°C. ^a ratio aubergine : solution (1 :2)	88
Figure 35. Influence de l'a _w de la solution saline sur les pertes en eau (PE) et les gains en soluté (GS) des aubergines ^a après 15 jours d'immersion à 3°C. ^a ratio aubergine : solution (1 :2)	89
Figure 36. Influence du pH de la solution saline sur les pertes en eau (PE) et les gains en solutés (GS) des aubergines ^a après 15 jours d'immersion à 3°C. ^a ratio aubergine : solution (1 :2).	90
Figure 37. Force nécessaire de déformation de 10mm des aubergines en fonction des pertes en eau après 15 jours d'immersion suivant les différents types de sels : K ₂ CO ₃ (pH=12,2) ; Na ₂ CO ₃ (pH=10,9) ; CaCl ₂ (pH=4,28) ; MgCl ₂ (pH=4,33) ; NaCl (pH=5,13) ; KCl (pH=5,22) ; NH ₄ Cl (pH=5,65) ; NaBr (pH=5,68) ; KNO ₃ (pH=6,46) ; K ₂ SO ₄ (pH=6,87). L'écart type est la moyenne de 4 répétitions.....	91
Figure 38. Différence du flux de perte en eau des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un ion Cl ⁻ commun à 3°C (intervalle limite de confiance = 95%)	93
Figure 39. Evolution du flux de perte en eau en fonction du temps des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un cation commun K ⁺ à 3°C. (Intervalle limite de confiance = 95%).....	94
Figure 40. Comparaison entre les flux de perte en eau dans le cas des carbonates (Na ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃) et des chlorures (NaCl et KCl).	94
Figure 41. Evolution du flux de gain en soluté en fonction du temps des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un cation commun K ⁺ à 3°C (intervalle limite de confiance = 95%)	95
Figure 42. Evolution du flux de gain en soluté en fonction du temps des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un cation commun Cl ⁻ à 3°C (intervalle limite de confiance = 95%)	96
Figure 43. Perte en eau des aubergines mesurées après 15 jours de traitement sous différents types de solutions salines à saturation avec un anion Cl ⁻ commun.	99

Figure 44. Valeurs du Ratio PE/GS des aubergines ^a immergées pendant 15 jours dans différents types de solutions salines à saturation avec un cation Na^+ commun à 3°C...	100
Figure 45. Valeurs du Ratio PE/GS des aubergines ^a immergées pendant 15 jours dans différents types de solutions salines à saturation avec un cation K^+ commun à 3°C.....	100
Figure 46. Profil des pertes en eau (PE) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 200g/L de concentration en sel ($NaCl$; KCl ; $MgCl_2$; $CaCl_2$) et à 3°C.....	103
Figure 47. Profil des pertes en eau (PE) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 200g/L de concentration en sel (Na_2CO_3 ; K_2CO_3) et à 3°C.....	103
Figure 48. Profil des gains en soluté (GS) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 20% (M/M) de concentration en sel ($NaCl$; KCl ; $MgCl_2$; $CaCl_2$) et à 3°C.	106
Figure 49. Profil des gains en soluté (GS) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 20% (M/M) de concentration en sel (Na_2CO_3 et K_2CO_3) et à 3°C.....	106
Figure 50. Corrélation entre flux de perte en eau et de gain en soluté. Cas de solution KCl	108
Figure 51. Corrélation entre flux de perte en eau et de gain en soluté. Cas de solution $MgCl_2$	108
Figure 52. Evolution du ratio de perte en eau sur le gain en soluté PE/GS des aubergines ^a traitées en fonction du temps d'immersion sous 6 types de solutions salines à 200g/L à 4°C. ^a ratio aubergine :solution (1 :2).....	109
Figure 53. Evolution du poids des aubergines après immersion dans 6 types de solution saline à 200g/L et à 3°C.....	111
Figure 54. Poids relatif des aubergines en fonction du traitement thermique et osmotique dans des solutions salines ($NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$, K_2CO_3 et Na_2CO_3) à 200g/L après 15 jours (à l'équilibre).	112
Figure 55. Influence de la masse molaire des sels sur les pertes en eau des aubergines obtenus après 15 jours d'immersion (à l'équilibre)	113
Figure 56. Représentation de l'effet de l'encombrement stérique des molécules d'eau autour des sites fonctionnels : Cas des carbonates et des chlorures	115
Figure 57. Corrélation entre les valeurs du coefficient de partage expérimental et calculé à partir de l'équation 4.	130
Figure 58. Comparaison énergétique entre dimère d'eau et complexe pectine-eau.....	139

Figure 59. Fonction de Distribution Radiale noté $G(r)$ pour la paire H-O dans le cas du système pectine-eau- $MgCl_2$	140
Figure 60. Représentation d'une boîte complète de simulation d'un système pectine-eau- $MgCl_2$. Dimension de la boîte : 30cm-30cm-45cm.....	141
Figure 61. Nombre de molécules d'eau et d'ions à 3 Å autour de la pectine pour le système pectine-eau- $MgCl_2$: Nombre H_2O : 32 ; Nombre Cl^- : 13 ; Nombre Mg^{++} : 6	142
Figure 62. Nombre de molécules d'eau et d'ions à 3 Å autour de la pectine pour le système pectine-eau- KCl et Distance d'interactions entre complexe H(pectine)-Cl ; H(eau)-Cl ; O(pectine)-K ; O(eau)-K	142
Figure 63. Nombre de molécules d'eau (N_{eau}) à 3Å autour de la pectine dans les systèmes pectine-eau- $CaCl_2$, pectine-eau- $MgCl_2$, pectine-eau- KCl , pectine-eau- $NaCl$ représentés respectivement par « $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$ et KCl ».	143

Liste des tableaux

Tableau 1. Composition chimique de l'aubergine pour 100g de produit cru	7
Tableau 2. Classification des cations et des anions en fonction de leur caractéristique.....	15
Tableau 3. Dose maximale d'utilisation des sels dans les produits alimentaires selon l'arrêté du 2 octobre 1997 (Journal Officiel de la République Française du 8 novembre 1997)..	28
Tableau 4. Nature, masse molaire et solubilité des sels étudiés, a_w des solutions saturées ⁽¹⁾ .	53
Tableau 5. Types et concentrations massiques des solutions mixtes	53
Tableau 6. Propriétés physico-chimiques des solutions concentrées et mixtes concentrées ...	54
Tableau 7. Propriétés physico-chimiques générales des ions.....	55
Tableau 8. Coefficient d'activité γ des ions dans les solutions simples et mixtes.....	55
Tableau 9. Nombre de résidus dans chaque boîte de simulation.....	64
Tableau 10. Composition en eau et en minéraux de l'aubergine crue (g/100g produit cru) ...	66
Tableau 11. Teneur en minéraux et rétention réelle (%) de <i>Na</i> , <i>K</i> , <i>Mg</i> , <i>Ca</i> des aubergines en fonction de la température et du mode de cuisson.	74
Tableau 12. Force maximale de 50% de déformation de l'aubergine crue ⁽¹⁾ et l'aubergine cuite ⁽²⁾ après 15 minutes de cuisson sous trois températures (185°C-200°C-215°C) et selon deux modes de cuisson (à sec et à mi-vapeur).....	75
Tableau 13. pH des solutions salines saturées avant le processus d'immersion ($pH_{initial}$).....	90
Tableau 14. Valeurs de $PE^{(1)}$ et de $GS^{(1)}$ obtenues pour des aubergines immergées dans 6 types de solutions salines à deux concentrations différentes (20% (M/M) et à saturation. ⁽¹⁾ à l'équilibre (après 15 jours d'immersion) ⁽²⁾ E.T: Ecart Type	116
Tableau 15. Coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution simple	123
Tableau 16. Coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution mixte composée de deux cations de même charge.....	124
Tableau 17. Coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution saline composé de deux cations de charges différentes.....	125
Tableau 18. Coefficient de partage du Cl^- entre l'aubergine et 10 types de solution saline..	126
Tableau 19. Codage des systèmes	128

Tableau 20. Coefficient de l'équation	129
Tableau 21. Analyse statistique	131
Tableau 22. Energies d'interactions (E_{int}) et distance r (Å) entre le complexe cation-eau (Periole <i>et al.</i> , 1997)	139
Tableau 23. Comparaison entre deux systèmes pectine- CaCl_2 et pectine- MgCl_2 à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre moyen d'interaction pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).	144
Tableau 24. Comparaison entre deux systèmes eau- CaCl_2 et eau- MgCl_2 à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre moyen d'interaction pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).	144
Tableau 25. Comparaison entre deux systèmes eau- NaCl et eau- KCl à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre moyen d'interaction pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).	145
Tableau 26. Comparaison entre deux systèmes eau- NaCl et eau- KCl à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre d'interaction moyen pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).	145
Tableau 27. Comparaison entre résultat expérimental et résultat théorique pour 4 systèmes étudiés : NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 . m_1 est la masse expérimentale du cation ou de l'anion absorbée par 1g galactose ; m_2 est la masse théorique du cation ou de l'anion fixée sur 1g galactose ; f est le rapport entre la valeur expérimentale et la valeur théorique.....	147

INTRODUCTION GENERALE

On se souvient de l'expression « manger cinq fruits et légumes par jour est essentiel pour la santé ». Les produits végétaux (fruits et légumes) sont de plus en plus recommandés par les nutritionnistes en raison de leur intérêt bénéfique pour la santé et pour la lutte contre les maladies. Ils sont également appréciés par le consommateur pour leur goût frais, authentique et léger. La raison est tout simplement parce qu'ils sont riches en vitamines, fibres, minéraux et eau. Les minéraux présents dans les fruits et les légumes (sodium, calcium, potassium) sont tout aussi importants s'ils sont apportés régulièrement chaque jour. Pour ceux qui ne boivent pas assez, la teneur en eau des fruits et légumes permet une meilleure hydratation.

Il existe une grande variété de légumes qui ne peuvent pas être consommés à l'état frais. Cependant, l'industrie agro-alimentaire propose des aliments à base de légumes de plus en plus élaborés et de plus en plus complexes, susceptibles de séduire le consommateur par l'adjonction des additifs, exhausteurs de goût ou des textures toujours plus innovantes et agréables. D'autres propositions parviennent à conserver les légumes dans des saumures (sel+eau) dans le but de les stabiliser, de protéger leurs propriétés gustatives, nutritives et bien sûr pour leur comestibilité.

L'aubergine est parmi les produits végétaux concernés. Fortement appréciée par le consommateur, elle entre dans la préparation de nombreux plats cuisinés, salades, soupes et sous différentes formes.

Ces dernières années, un intérêt accru s'est manifesté pour l'utilisation des traitements d'immersion dans le but d'enlever l'eau des produits végétaux et d'incorporer simultanément des quantités contrôlées de solutés à finalité nutritionnelle ou fonctionnelle. Il est ainsi possible de formuler dans une certaine mesure le produit, sans affecter son intégrité. Ces traitements par immersion ont fait l'objet de plusieurs recherches (Le Maguer, 1989; Raoult-Wack *et al.*, 1991; Lenart, 1992; Lucas *et al.*, 1998; Mayor and Sereno 2004).

D'autres procédés traditionnels de stabilisation des aliments font appel à un traitement par diffusion. Ces procédés consistent de façon générale à favoriser la pénétration de solutés dans le produit et à limiter les pertes ou favoriser les gains en eau, et par conséquent le gonflement du produit, cause d'affaiblissement des rendements massiques de production. Ceci est possible grâce à la mise en oeuvre des traitements préalables des tissus par voie thermique ou

chimique et/ou de trempages dans différents types de solutions. Nous citons par exemple le salage, le saumurage des légumes et l'imprégnation par des solutés divers de viandes, poissons, des fruits et légumes. Ces procédés durent en général plusieurs jours, voire quelques semaines (Harfouch *et al.*, 1991).

Quelques types de solutions concentrées ont été utilisés pour les traitements d'immersion. Les solutions salines de chlorure de sodium et sucrées de saccharose servaient à ces types d'opération. Cependant, différentes solutions salines restent encore peu étudiées telles que le chlorure de potassium, le chlorure de calcium et de magnésium, etc.... Deux obstacles majeurs se heurtent à leur application :

- leur intérêt nutritionnel et sensoriel est bien moindre comparée à celui du NaCl ou du saccharose.
- la mauvaise maîtrise des transferts croisés au sein des structures végétales fortement déformables.

La composition de la solution est une composante majeure qui régit les transferts de matières. Lorsqu'elle est composée de sels sous forme d'ions (cations et anions), la caractéristique ionique pourrait être à l'origine des différentes interactions ions-eau et ions-produit végétal (matière sèche).

Dans l'optique de commercialiser de nouveaux produits à tendance diététique, l'usine « la Grande Cuisine du Liban » a cherché à élaborer un produit à base d'aubergine cuite associée à une sauce. Les aubergines issues de la cuisson étaient sujettes à une perte excessive de poids pouvant atteindre jusqu'à 70%. De l'autre côté, l'association de l'aubergine cuite avec d'autres ingrédients (sauce et sels) avait provoqué des changements gustatifs et visuels provenant de l'absence de maîtrise des interactions entre les composants. Les tentatives d'amélioration sur le site industriel n'ayant pas donné des résultats probants au niveau de la cuisson et l'assemblage des ingrédients, la mise au point de ce produit nécessitait des connaissances supplémentaires.

Le sujet développé s'intègre dans un cadre de convention CIFRE. L'objectif scientifique de cette thèse est d'étudier le transfert de matières dans un produit végétal (aubergine) immergé dans différentes solutions électrolytiques.

Le but industriel est d'apporter un soutien pour le choix des sels dans l'assemblage de façon à maîtriser les pertes et les gains dans l'aubergine et contrôler la fixation des sels dans le produit.

L'orientation de mon travail est plutôt théorique qui contribue à une compréhension scientifique des phénomènes de transfert entre l'aubergine et d'autres ingrédients tels que les sels.

Dans ce contexte, notre étude vise :

- une meilleure compréhension des phénomènes de transferts
- une modélisation efficace des transferts dans un système pectine-eau-ions

Notre approche expérimentale comporte trois volets principaux:

- la première partie consiste à mettre au point un protocole de cuisson afin de satisfaire les exigences recherchées et relatives aux propriétés hydriques portant sur la limitation maximale des pertes en eau et l'optimisation des propriétés texturales portant sur la fermeté du produit.
- la seconde partie repose sur l'étude des cinétiques de pertes en eau et de gains en soluté ainsi que sur le comportement de gonflement de l'aubergine en fonction de la nature ionique des sels et de la concentration saline.
- la troisième partie a pour objectif de déterminer l'absorption des sels par le produit par mesure du coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution. Afin de valider les résultats expérimentaux portant sur l'absorption des ions par notre aliment, cette partie est suivie par une approche théorique : Modélisation de l'absorption des ions dans notre système : développement d'un modèle mathématique basé sur la relation entre structure et propriété pour prévoir le coefficient de partage expérimental des ions dans notre système.

Enfin, afin de mieux comprendre les phénomènes de transferts d'eau et de solutés et les résultats expérimentaux sur le coefficient de partage, une description approfondie a été effectuée par dynamique moléculaire en simulant notre système aubergine/solution saline par un système pectine/eau/ions.

1^{ère} partie : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Aubergine (*Solanum Melongena* L)

L'aubergine (*Solanum Melongena* L) est un produit végétal tropical qui occupe une place économique importante dans les régions tropicales et tempérées. Les premiers pays producteurs d'aubergine au niveau mondial sont la Chine, l'Inde et la Turquie. En Europe, les principaux producteurs sont l'Italie, l'Espagne et la Grèce (**Figure 1**).

L'aubergine est une bonne source de vitamines et minéraux (particulièrement K) faisant sa valeur nutritionnelle comparable à la tomate. Elles ont été utilisées dans la médecine traditionnelle. Par exemple, les extraits des tissus végétaux ont été utilisés pour le traitement de l'asthme, des bronchites et du cholera. D'autres études effectuées ont montré que les extraits de l'aubergine éliminent le développement des vaisseaux sanguins responsables de la croissance des tumeurs et de métastase. Les fruits et les feuilles ont un effet bénéfique pour la réduction du taux de cholestérol dans le sang. Par ailleurs, le fruit peut être sphérique, piriforme ovale ou ovoïde. Il varie de quelques grammes ou centimètres à plus de 1kg ou 60cm. Sa couleur à maturité est habituellement violet foncé.

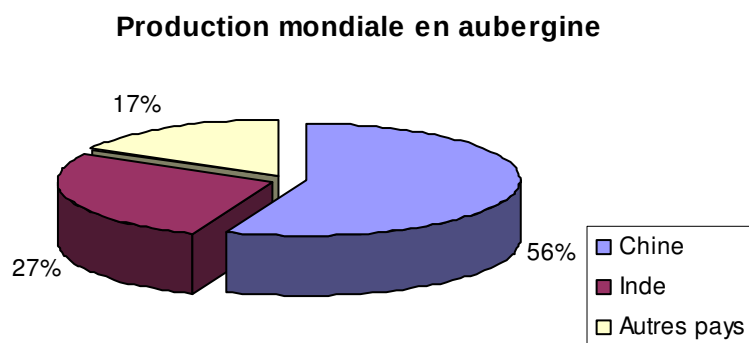


Figure 1. Principaux pays producteurs d'aubergine selon les statistiques de FAO, 2005

Comme les pommes de terre, les tomates et les poivrons, les aubergines appartiennent à la famille des Solanacées. Ces produits produisent des neurotoxines naturelles appelés solanines. Sur le plan sanitaire, la consommation de l'aubergine crue risque de provoquer intoxications d'où leur consommation sous forme cuite est fortement recommandée. Sur le plan agro-alimentaire, elle entre dans la préparation de nombreux plats cuisinés, soupes et sous différentes formes.

L'aubergine est caractérisée par une teneur très élevée en eau et riche en fibres (notamment des matériels pectiques) avec seulement des quantités très faibles en vitamines et minéraux. Les teneurs en minéraux peuvent être affectées par différentes méthodes culturales : Les interactions entre l'irrigation et de la fertilisation jouent un rôle important sur la teneur en minéraux (N, P et K) dans le fruit. Le **Tableau 1** illustre les différents constituants de l'aubergine (*solanum melongena L*) selon la littérature.

Tableau 1. Composition chimique de l'aubergine pour 100g de produit cru

Composant	Valeur certifiée ^(a)	Composant	Valeur certifiée ^(a)
Energie	82 Kcalories	Vitamines	
Eau	92 – 94g	Vitamines E	30 µg
Protéines totales	0,8g – 1,3g	Vitamine B1, thiamine	50 µg
Glucides totaux	2g - 2,8g	Vitamine B2, riboflavine	30 µg
Fructose	1g - 1,4g	Niacine	8 mg
Glucose	1g - 1,4g	Tryptophane	6 mg
Fibres	2,4 - 4,2g	Vitamine B6	0,08 mg
Lipides totaux	0.1g	Acide Pantothénique	0,22 mg
AG saturés	44mg	Vitamine C	0,5 mg
AG mono-insaturés	16mg	Cendres	0,5g - 0,6g
AG poly-insaturés	89mg		
Minéraux			
Sodium, Na	3 -7mg	Fer, Fe	0,4 mg
Potassium, K	240 mg	Cuivre, Cu	0.08 mg
Calcium, Ca	8-10mg	Zinc, Zn	0.15 mg
Magnésium, Mg	10-13mg	Iode, I	0.15 mg
Chlore, Cl	50-55mg	Manganèse, Mn	0.14 mg
Carbonate	-	Chrome, Cr	0.7 µg
Phosphore, P	21mg	Selenium, Se	0.2 µg
Nickel, Ni	1µg		

^a (Selon Danish food composition database: technical university of Denmark, 2004)

1.1.Les pectines

1.1.1.Origine

Les pectines sont des polysaccharides des parois cellulaires végétales. Elles participent à la cohésion de la cellule et au maintien des parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques avec les autres constituants de la paroi. La quantité de substances pectiques dans le végétal varie fortement en fonction de son origine botanique et de son histoire (mode de

culture, période de croissance...). Elles sont des fibres alimentaires solubles qui diminueraient les risques de cancer du colon (Nangia-Makker *et al.*, 2002). Plusieurs autres effets bénéfiques pour la santé ont été rapportés concernant l'élimination des métaux lourds et la diminution du taux de cholestérol plasmatique (Voragen *et al.*, 1995).

1.1.2. Structure

La structure chimique des pectines est variable selon la source, la localisation et la méthode d'extraction (Thakur *et al.*, 1997). La pectine est un hétéropolysaccharide anionique ramifié de poids moléculaire situé entre 50000 et 150000 Dalton (Voragen. *et al.*, 1995). Ce caractère anionique la rend sensible aux interactions avec des molécules de caractère cationique. La chaîne de pectine est composée par des unités d'acide D-galacturonique (D-galA) reliées par des liaisons glycosidiques α (1 $\rightarrow$ 4). L'acide D-galacturonique est intégré dans des résidus rhamnosyls auxquels se lient les chaînes latérales. L'insertion des unités rhamnose sur la chaîne principale forme les «coudes» pectiques. Une représentation schématique de la structure des pectines résume celles-ci en une région dite «lisse» homogalacturonique et des régions dites «chevelues» constituées par des régions rhamnogalacturoniques (Figure 2) (Voragen *et al.*, 1995).

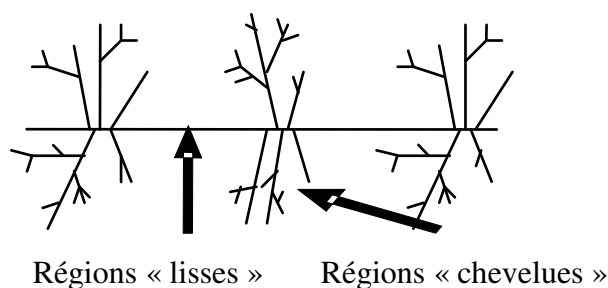


Figure 2. Structure schématique de la pectine d'après Voragen. *et al.*, 1995

1.1.3. Solubilité des pectines

Les pectines se comportent comme des polyélectrolytes grâce à la présence de groupements carboxyliques dans leur squelette. La solubilité des pectines dans l'eau dépend de l'état d'ionisation des groupes carboxyles et du degré de polymérisation. En effet, l'ionisation des fonctions carboxyliques permet l'individualisation des chaînes grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation du polymère. Le pH, la température,

la nature et la concentration des pectines jouent un rôle important sur la solubilité. L'augmentation de la force ionique ou l'empêchement des associations moléculaires permettent d'augmenter la solubilité de la pectine (Thakur *et al.*, 1997). Dans un milieu aqueux, il se produit d'abord un gonflement des chaînes, puis celles-ci s'individualisent et la solubilisation proprement dite a lieu. Ce processus se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu.

1.1.4. Influence du milieu sur la structure

- **Le pH**

La pectine est stable à des pH entre 3 et 4. En milieu très acide, la pectine se décompose en gaz carbonique, en furfural et autres produits de dégradation. En milieu alcalin, les groupements esters de la pectine sont saponifiés. A pH neutre, la saponification est accompagnée d'une réaction de dépolymérisation (Voragen *et al.*, 1995).

- **Les Minéraux**

Les ions monovalents se lient de manière électrostatique aux chaînes de pectine alors que les ions divalents entraînent la gélification de la pectine par l'intermédiaire des ponts salins. La présence des ions divalents permettent le positionnement des chaînes de D-GalA sur deux dimensions et forment des cavités chargées négativement où ces ions viennent résider (Axelos and Thibault, 1991). Les ions divalents peuvent être classés en ordre de compatibilité avec la pectine : $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$.

1.2. Cuisson de l'aubergine (*Solanum Melongena* L)

La Cuisson d'un produit végétal est défini comme un procédé de transfert de chaleur et de masse entre le produit et son environnement. Sous l'effet de la chaleur, le produit subit des modifications qui portent principalement sur le ramollissement des tissus pouvant aller jusqu'à la délitescence. Ces changements de texture peuvent être recherchés, par exemple en vue de la préparation des purées de légumes. Ils sont la conséquence de différentes modifications subies par les protéines de la membrane et par les substances pectiques de la

paroi et de la lamelle moyenne. Dans ce contexte, des transferts d'eau, perte de poids, de vitamines, minéraux et matières solides solubles se produisent (Burg, 1994; Fraile, 1995; Fraile and Burg, 1997; Kawashima and Valente Soares, 2003).

La préservation de l'intégrité originelle de la structure tissulaire et d'une certaine fermeté est parfois recherchée après traitement thermique, par exemple dans le cas des légumes et fruits appertisés ou surgelés. C'est pourquoi une réduction de l'amplitude des phénomènes décrits ci-dessus fait depuis plus de vingt ans l'objet de nombreuses recherches (Truong *et al.*, 1998).

1.2.1. Variable du procédé et modifications Physico-chimiques

Les études sur l'effet d'un processus thermique sur les propriétés mécaniques de la membrane cellulaire d'un produit végétal concernent principalement les changements dans la pectine. Des études physiques ont aussi été réalisées sur les changements volumiques et les changements de perméabilité, la diffraction, la cristallographie et la pression osmotique. En effet, la membrane cellulaire devient molle après chauffage ou cuisson, décongélation, séchage à l'air et la mise en saumure.

Le prétraitement osmotique des produits végétaux avant la cuisson dans l'eau bouillante est une étape importante pour préserver la fermeté des produits (Greve *et al.*, 1994). Pour de nombreux végétaux, un blanchiment à basse température avant appertisation ou congélation permet de réduire significativement le ramollissement (Truong *et al.*, 1998).

Etant donné que la cuisson provoque des changements structuraux et chimiques du produit traité, ceux-ci dépendent non seulement du mode de cuisson mais aussi des variables de commande tels que la température, le temps, le débit d'air pulsé, la vitesse de circulation de l'atmosphère, le taux d'injection de vapeur d'eau réchauffée, la composition et l'épaisseur du produit. Différentes méthodes sont utilisées pour la cuisson des produits végétaux : la cuisson à l'eau bouillante, à la pression, dans un four traditionnel, dans un four industriel, dans une poêle et au micro-onde. Le principe de la cuisson dans un four industriel est basé sur l'injection d'air et le transfert d'air chaud par convection.

Les études concernant l'influence de la température sur les changements physiques et chimiques des produits alimentaires pendant le traitement thermique ont été récemment revues par Menoli and Beleia (2007). En fait, la température du procédé est un paramètre majeur à contrôler pour la cuisson des produits alimentaires. Parfois, une température de

cuisson très élevée peut limiter ou éviter certaines modifications indésirables et pertes catastrophiques. Par ailleurs, une température basse de cuisson permet de conserver des qualités recherchées. Des modifications structurales et texturales font l'objet de différentes recherches sur l'influence de la température du traitement thermique sur les produits alimentaires (Van Dijk *et al.*, 2002; Menoli and Beleia, 2007).

Plusieurs recherches ont confirmé que les végétaux précuits à une température modérée pendant un temps approprié et ensuite cuites dans l'eau bouillante restent plus fermes que ceux cuits directement (Chang *et al.*, 1996).

Les avantages de l'injection de vapeur d'eau réchauffée dans un four ont été relevés par Burg (1994). Ils se caractérisent par le gain de temps, la limitation de perte de poids et la stabilisation de la rétention en vitamine C pendant un long temps de cuisson à basse température.

Les études sur le transfert de chaleur et de masse pendant le réchauffage de cubes de pommes de terre dans un four à vapeur d'eau surchauffée ont été revues par Fraile and Burg (1997). Le transfert de chaleur est gouverné par la vitesse d'augmentation de la température à la surface du produit qui dépend de la fraction molaire de l'eau dans l'atmosphère du four. Celle-ci dépend du flux d'injection de la vapeur d'eau réchauffée et du taux de condensation à la surface du produit. Lorsque la température d'ébullition (100°C à pression atmosphérique) est atteinte à la surface du produit, la phase de condensation s'arrête et s'accompagne par un début de phase de séchage (Fraile and Burg, 1997).

Le degré de perte sur la teneur en fibres alimentaires (spécialement les celluloses et hémicelluloses) des divers végétaux dépend de la méthode de cuisson (Rehman *et al.*, 2003).. Un maximum de perte de cellulose et hemicellulose est observé lors de la cuisson sous pression et un minimum de perte lors d'une cuisson par la méthode traditionnelle ou dans un four micro-onde (Rehman *et al.*, 2003). Ceux-ci ont trouvé, pour l'aubergine, que la perte en fibres varie de 2,5 à 7% en fonction du mode de cuisson.

Les pertes en vitamines dans les produits végétaux ont également été étudiées. La dégradation et la perte des vitamines sous l'effet d'un traitement thermique dépendent de la température, du temps d'exposition, de l'humidité et du type d'aliment mais aussi du choix du mode cuisson (Burg and Fraile, 1995). Les pertes à la cuisson ont été mieux étudiées pour les vitamines que pour les éléments minéraux et relativement peu de travaux spécifiques ont été

consacrés à ces derniers. Récemment, Kawashima and Valente Soares (2003) ont comparé les teneurs en huit minéraux importants (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn) des feuilles de choux et épinard crues et cuites dans une casserole ouverte au feu maximum de la cuisinière. Ils ont en effet trouvé que pour les végétaux, la perte en eau varie moins que les pertes en minéraux relativement à leur teneur initiale dans le produit cru.

2. Les solutions électrolytiques

Les électrolytes sont des composés qui se dissocient en ions dans l'eau. Les acides, les bases et les sels sont définis comme étant des électrolytes. De plus, ces électrolytes sont décrits comme étant forts ou faibles selon qu'ils sont complètement ionisés ou partiellement ionisés en solution. Les électrolytes forts existent en solution sous forme d'ions seulement tandis que les électrolytes faibles existent surtout sous forme moléculaire.

2.1. Activité

L'activité d'un électrolyte dans une solution aqueuse est une propriété qui nécessite une attention considérable. Elle est liée à la quantité ou la concentration d'un ion dans un système et permet de les caractériser quantitativement et de modéliser leurs réactions thermodynamiques, leurs spécifications chimiques et leurs solubilités.

Les valeurs d'activité sont nécessaires pour calculer le coefficient de diffusion thermodynamique basé sur le gradient de potentiel thermodynamique (Dinane, 2006; Dinane, 2007). Les électrolytes en solution exercent les uns sur les autres une action à distance à travers des interactions coulombiennes. Suite à ces interactions, la concentration effective d'un ion devient plus faible que sa concentration analytique et elle est désignée par le terme activité A et exprimée par : $A = f \cdot C$ avec, f est le coefficient d'activité et C est la concentration de l'espèce. Le coefficient d'activité d'un ion dans une solution idéale est égal à 1. Quand la concentration de la solution ionique augmente, la valeur du coefficient d'activité tend à se réduire pour atteindre une valeur significativement différente de 1 (Samson *et al.*, 1999).

La théorie de Debye-Huckel représente une étape d'une grande importance dans le cadre général des solutions électrolytiques parce qu'elle fournit une formule simple pour calculer le coefficient d'activité en accord avec les résultats expérimentaux (Moggia and Bianco, 2007).

Pitzer (1973) a réussi à trouver des équations en introduisant les interactions à courte distance entre les ions tandis que celles de Debye-Huckel considèrent seulement les interactions entre les ions à longue distance avec des prédictions valables de plusieurs solutions diluées (Ge *et al.*, 2007).

Dans le cas des solutions binaires, le coefficient d'activité et osmotique des électrolytes forts est calculé par un modèle prédictif avec trois paramètres (distance, constante diélectrique équivalente et paramètre de solvation). Dans ce modèle, l'équation de Poisson-boltzman est utilisée pour considérer les interactions ions-ions à longue distance et le concept de solvation pour les interactions ions-molécule à courte distance (Lin *et al.*, 1993).

2.1. Phénomène d'hydratation

L'hydratation est un processus de solvation. Elle est définie par la dissociation d'un soluté dans un solvant et l'élaboration des ions chargés les uns négativement et les autres positivement (**Figure 3**). La signification de la solvation du soluté a été trouvée par Mendeleev en 1887. Elle a été décrite par le transfert de soluté d'une position fixe dans un gaz idéal à une position fixe dans l'eau (Zhao, 2006).

Il existe un grand nombre d'informations sur l'hydratation des ions. Elle concernent principalement la distribution des molécules d'eau et leur nombre liés aux ions (Baker *et al.*, 2005). Trois régions d'eau sont identifiées autour des ions (Impey *et al.*, 1983) : la Région A comporte les molécules d'eau fortement orientées vers les ions et emportées suite au mouvement de l'ion. La région B dans laquelle les molécules d'eau sont faiblement orientées vers les ions et la région C qui est loin de l'ion dont sa structure reste similaire à l'eau libre.

Les électrochimistes distinguent deux différents types d'interaction résultant principalement par le fait que les ions sont, en réalité, des particules chargées : interaction ion/solvant (effet électrophorétique) et interaction ion/ion (effet de relaxation). L'effet de relaxation tend à augmenter avec la concentration de la solution qui réduit la distance entre les ions (Samson *et al.*, 1999).

2.1.1. Interaction ion-solvant (eau)

Dans une solution contenant de l'eau pure, les molécules d'eau se lient par des liaisons hydrogène entre H---O. La présence d'ions dans cette solution provoque la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et favorise la formation des groupes de molécules d'eau localisées (clusters) qui entourent et interagissent avec les ions pour former des couches d'hydratation (Mas et al., 2003). Plusieurs efforts ont été consacrés à la détermination du nombre de molécules d'eau d'hydratation des différents ions. Il est donc possible de parler du nombre de solvation (ou coordination) de l'ion, défini par le nombre réel de molécules d'eau dans la première couche d'hydratation de l'ion (Impey *et al.*, 1983).

Une comparaison du nombre de solvation dans des solutions normales de plusieurs sels a été effectuée il y a très longtemps (Amis and Hinton, 1973). La moyenne du nombre de solvation de Cl^- est de 4. Le nombre de solvation d'autres ions est : Na^+ (4-6), K^+ (4-6), Br^- (3-7,5), I^- (2-5). Une comparaison de la solvation de certains ions à différentes concentrations montre aussi que le nombre de solvation des ions de 1N à 0,1N varie respectivement comme suit : Li^+ (13-62), K^+ (5-29,3), Cl^- (4-26,6), I^- (2-31,4).

Bien que différents ions aient le même niveau dans la première couche d'hydratation, ils peuvent plus ou moins fermement retenir les molécules d'eau. Ils sont responsables de différents degrés de liaison hydrogène dans leurs environnements entraînant une augmentation (soluté cosmotrope) ou une diminution (soluté chaotrope) de la structuration de l'eau (De Xammar Oro, 2001). Cette classification n'est pas toujours valable et peut varier en fonction des circonstances, des méthodes de détermination et de la couche de solvation examinée (Wiggins, 2001).

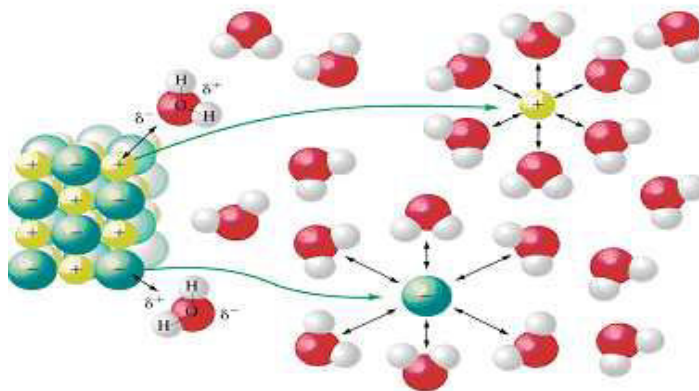


Figure 3. Phénomène de solvation d'un soluté par les molécules d'eau dans une solution saline (Wiggins, 2001).

Les ions qui détiennent des interactions fortes avec les molécules d'eau et favorisent la structuration de l'eau sont nommés ions cosmotropes, tandis que les ions qui favorisent la déstructuration de l'eau sont des ions chaotropes (**Tableau 2**). Actuellement, les termes cosmotrope et chaotrope sont originaires des séries de Hofmeister qui commandent l'aptitude de stabiliser ou déstabiliser les protéines et les membranes.

Tableau 2. Classification des cations et des anions en fonction de leur caractéristique

Ion	Cation (charge positive)	Anion (charge négative)
Chaotrope	H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}
Cosmotrope	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+	Cl^- , I^- , NO_3^- , HCO_3^-

La classification des ions est basée sur la mesure du rayon ionique entre les molécules d'eau et les ions. Des rayons ioniques de l'ordre de $1,78 \text{ \AA}$ correspondent aux faibles hydratations et un rayon de l'ordre de $1,06 \text{ \AA}$ indique qu'il existe de fortes interactions avec les molécules d'eau (Collins, 1995; Collins, 2004).

Le nombre apparent des molécules d'eau et leur taux d'échange dépendent non seulement de l'ion mais aussi de la méthode de détermination et de la concentration ionique. Ainsi, l'arrangement des molécules d'eau autour des ions n'est limité qu'à forte concentration ionique et à la première couche de solvation (Helm *et al.*, 2005; Zavitsas, 2005).

Pour les cations monovalents (Na^+ et K^+), bien qu'ils possèdent le même nombre de charge, ils diffèrent par leur taille : le Na^+ possède un petit rayon ionique mais un rayon d'hydratation plus large que celui de K^+ (Vrbka *et al.*, 2006).

Afin de bien comprendre l'influence relative des différents ions sur le comportement physique d'une grande variété des processus des assemblages colloïdaux, Hofmeister a classé les cations et les anions par ordre décroissant selon leur capacité de stabiliser les macromolécules. Ce classement est connu sous le nom de séries de Hofmeister (Lo Nostro *et al.*, 2002).

Anion: $Citrate^{2-} > Sulfate^{2-} > Phosphate^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > I^- > NO_3^- > ClO_4^-$

Cation : $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$

L'ordre des cations peut être inverse selon les différents anions et dépend de quelques circonstances sous le double effet des ions (Lo Nostro *et al.*, 2002).

Il faut noter aussi que quelques macromolécules présentent de comportements opposés aux séries de Hofmeister probablement en fonction de la charge nette de la macromolécule (Boström *et al.*, 2005; Boström. *et al.*, 2005).

2.1.2. Interaction polymère-eau-ion

Récemment, les polyelectrolytes sont devenus le centre de larges préoccupations de recherche en raison de leur application industrielle dans la fabrication des papiers, traitement des eaux usées et dans les processus de fabrication des aliments. Plusieurs études ont été effectuées sur les interactions entre ion-polymère nonelectrolyte principalement les gels, polysaccharides et protéines (Bohrisch *et al.*, 2004; Muthukumar, 2004; Dobrynin and Rubinstein., 2005).

L'effet de l'addition de sels dans une solution contenant un polymère nonelectrolyte est très complexe parce qu'un grand nombre de différents types d'interactions intermoléculaires interviennent entre l'ion et le solvant, l'ion et le polymère ou le polymère et le solvant. Ceci est en principe compliqué par le fait que l'importance de ces interactions varie en fonction du type des ions, des nonelectrolytes et des solvants (Takano *et al.*, 1998).

Plusieurs études supposent que les ions interagissent directement avec les macromolécules en se liant sur leurs groupements hydrophiles (Takano *et al.*, 1998). D'autres considèrent que ces interactions sont indirectes à travers des perturbations de l'environnement hydrique ou bien par des changements de liaisons hydrogène de l'eau vers les groupes polaires (Muta *et al.*, 2001; Muta *et al.*, 2002).

Les interactions entre les polymères et les co-solutés de faible poids moléculaire sont considérées comme des facteurs principaux gouvernant plusieurs aspects du comportement du polymère dans des solutions aqueuses (Livney *et al.*, 2003).

Collins (1995) a étudié le comportement des ions pendant la filtration chromatographique d'un gel aqueux. Il a constaté que les petits ions monovalents (Li^+ , Na^+ , F^-) diffusent avec les molécules d'eau à travers le gel tandis que les ions larges monovalents (K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , Rb^+) sont absorbées du côté de la surface non-polaire du gel. Ce processus exige une déshydratation partielle de l'ion et implique que ces ions s'attachent directement par des liaisons faibles avec les molécules d'eau adjacentes.

2.1.3. Effet de salting-in et salting-out

Plusieurs théories qualitatives et quantitatives ont été avancées pour expliquer l'effet de salage (salting) des produits alimentaires. Il décrit généralement la précipitation ou la solubilisation d'un composé chimique peu soluble en présence d'autres substances dans la solution. Elle a été largement étudiée pour la précipitation des protéines.

Le salting-out d'une protéine résulte des effets des anions fortement hydratés à proximité de la surface protéique. Ce qui entraîne un détachement des molécules d'eau de la protéine hydratée et la déshydratation de la surface. Dans ce cas, l'effet majeur est dû aux anions fortement hydratés. L'effet du salting-out dans les solutions aqueuses d'un polymère non chargé peut être expliqué par le mécanisme qui suggère une réduction de présence de sels dans la zone proche des polymères. Cette réduction est due aux forces répulsives entre les ions et les interfaces diélectriquement faibles du polymère. D'autre part, le phénomène de salting-in est le résultat de liaison des ions aux groupements polaires du polymère (Von Hippel and Schleich, 1969)

Le salting-in décrit l'augmentation de la solubilité des protéines en présence d'une faible concentration en sel (**Figure 4**). Il résulte de la liaison des contrions et conduit à l'augmentation de la charge nette de la protéine. Dans ce cas, l'effet majeur est dû aux anions faiblement hydratés (Collins, 1997; Collins, 2004).

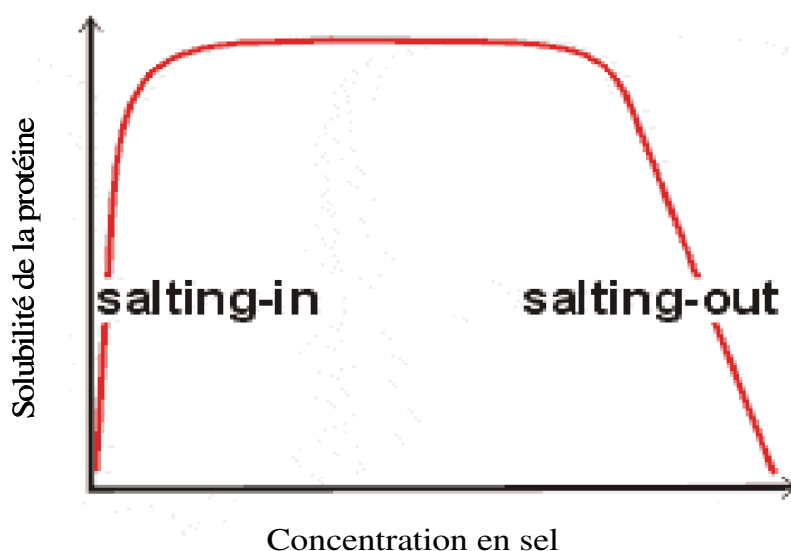


Figure 4. Solubilité de la protéine en fonction de la concentration en sel (Grover and Ryall, 2005).

Les polymères hydrophiles présents dans une solution saline sont catégorisés en deux types selon leur comportement dans la solution et leur caractéristique de dissociation dans l'eau. La présence des ions dans les polymères indissociables peut augmenter les effets de salting-in et par conséquent les conditions eau/polymère sont favorisées ou bien ces conditions sont écartées et les effets de salting-out sont favorisés (Huglin and Rego, 1991).

L'influence des sels sur les polymères chargés et les gels est principalement attribuée aux interactions électrostatiques entre les ions des sels et les sites polaires des polymères. Ces interactions sont caractérisées par la spécificité des ions et par l'effet de Donnan. D'après Huglin and Rego (1991), des effets partiels tels que les effets électrostatiques, la structuration de l'eau, l'association des sites hydrophobes du polymère et la formation des complexes entre les ions et les polymères contribuent aux effets de salting-in et salting-out.

La charge et la taille des ions jouent un rôle important pour déterminer ces effets. Les ions de petite taille et de densité de charge élevée favorisent un effet de salting-out alors que les ions de taille élevée et de faible densité de charge favorise un effet de salting-in (Collins, 1995; Collins, 1997).

2.2. Propriétés physicochimiques

Plusieurs propriétés physico-chimiques caractérisent les solutions électrolytiques. Lorsqu'un contact direct est établi entre un produit végétal ou bien un gel et une solution électrolytique, les phénomènes de transferts et d'interactions dans le système sont affectés par les propriétés des solutions notamment la pression osmotique et le potentiel chimique.

2.2.1. Pression osmotique

La pression osmotique se définit comme la pression minimum qu'il faut exercer pour empêcher le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée au travers d'une membrane semi-perméable.

Dans une solution idéale, elle est calculée par une formule développée par van't Hoff en 1886 en appliquant le deuxième principe de la thermodynamique.

$$\Pi = i \cdot C_i \cdot R \cdot T \cdot 1000$$

Π : Pression osmotique en Pascal ; i : coefficient de Van't Hoff ; C_i : Concentration en soluté dans la solution ; R : constante des gaz parfaits ; T : température absolue en °K.

La pression osmotique dans une solution saline est affectée par le type d'anion et selon les séries lyotropiques (séries de Hofmeister) des hallogènes d'un même cation. :

$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

Elle dépend de la concentration saline et du rayon anionique (Livney *et al.*, 2003). Les anions de masse moléculaire élevée (Rb^+ , Br^- , I^-) augmentent la pression osmotique quand la concentration augmente. Ceci explique les interactions préférées entre les anions et le polyacrylamide (PAAm) : les mécanismes d'attraction et de répulsion sont attribués aux interactions ion-eau et dépendent de la qualité du solvant des ions hydratés.

2.2.2. Potentiel électrique ou chimique

Le potentiel chimique d'une solution électrolytique est défini comme la variation de l'enthalpie libre du système lorsqu'on fait varier la quantité des électrolytes à pression et température constante. Il est indispensable pour déterminer les propriétés colligatives des solutions.

Dans une cellule végétale, le potentiel électrique de la membrane est important pour déterminer les activités des ions dans cette zone (Shomer *et al.*, 2003). Celle-ci se comporte comme un échangeur d'ions quand ses charges interagissent avec les ions dans la solution (Irwin *et al.*, 1985; Grignon and Sentenac, 1991). Par conséquent, le plus simple consiste de traiter le potentiel électrique d'une cellule comme un potentiel diffusionnel au sens large qui comprend les potentiels de Donnan (Dainty, 1962).

Le potentiel de Donnan (ψ) de la phase solide dans un produit végétal/solution électrolytique est relié à sa densité de charge (ρ), la concentration molaire (c) de l'électrolyte dans la solution et la charge (z) du cation ou de l'anion par la formule suivante (Fatin-Rouge *et al.*, 2003) :

$$\psi = \frac{RT}{zF} \sinh^{-1} \frac{\rho}{2zFc}$$

R : constante des gaz parfaits ; T : Température ; F : constante de Faraday

2.3. Forces d'interactions dans les solutions électrolytes

Composé majoritairement des ions et de molécules d'eau, la solution électrolytique est un système dont les mécanismes de stabilité sont dus à des interactions physiques, souvent des liaisons hydrogène, des interactions électrostatiques, de Van der Waals ou hydrophobes. Par ailleurs, à côté de ces interactions, d'autres forces peuvent intervenir lorsqu'une solution électrolytique est en contact avec un système solide (Baudez, 2001; Vivares, 2003).

2.3.1. Forces de Van der Waals

Au sein d'une solution, le mouvement des électrons chargés négativement autour du noyau chargé positivement engendre des forces électromagnétiques attractives : les molécules se comportent comme des dipôles électriques où les charges opposées s'attirent. L'ensemble de ces forces est appelé forces de Van der Waals.

2.3.2. Liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est l'un des principales forces du mécanisme d'hydratation des anions en solution aqueuse. Elle est responsable de l'existence sous forme solide de nombreuses molécules organiques contenant des groupements hydroxyles (-OH). La liaison hydrogène est plus forte que les forces de Van der Waals, mais plus faible que les liaisons covalentes. Elle dépend de l'électronégativité de l'ion. Schématiquement, une liaison hydrogène est un pont linéaire entre deux atomes, un donneur et un accepteur plus électronégatif que le donneur.

2.3.3. Interactions électrostatiques

Le couplage électrostatique entre les particules chargées résulte de l'hierarchie de plusieurs corps d'interactions. En général, les particules chargées interagissent non seulement entre eux, mais aussi avec les ions environnants, certains avec la même charge appelés co-ions, d'autres de charges opposées appelées contre-ions. Les forces inter particulaires répulsives sont liées aux différentes charges surfaciques des particules en présence. Le milieu étant électriquement neutre, la répartition des charges n'est pas homogène, (les charges opposées s'attirent tandis que celles de même signe se repoussent). Cet effet est caractérisé par la force ionique.

2.3.4. Interactions non-DLVO

Les forces non-DLVO comme les interactions stériques, pressions d'hydratation, liaisons hydrogène et les effets hydrophobiques sont rarement considérées dans un modèle de solution électrolyte. Ils sont considérés dans les mécanismes de transfert dans un système solide/liquide ou solide/solide.

2.3.5. Interactions DLVO

Les interactions DLVO est une théorie qui décrit les forces entre les surfaces chargés dans un milieu liquide. Elle décrit les fluctuations dans la distribution des ions en solution. Elle comprend les attractions de Van der Waals et les répulsions électrostatiques dues au double couche des contrions. La théorie néglige les corrélations entre les contrions et la force attractive domine lorsque les interactions ion-ion sont fortes.

2.3.6. Interactions hydrophobes

Les interactions hydrophobes sont à l'origine des attractions de surfaces non polaires en milieu aqueux : les sites apolaires se regroupent entre eux à l'abri du solvant. Les molécules d'eau établissent entre elles des liaisons hydrogène qui restreignent leur degré de liberté dans le milieu. Au contact direct des sites apolaires, chaque molécule d'eau forme jusqu'à quatre ponts hydrogène avec les molécules voisines, ce qui crée de l'ordre dans un milieu liquide désordonné (variation négative de l'entropie). Pour limiter les conséquences sur le plan thermodynamique, les molécules apolaires tendent à diminuer leur surface de contact avec l'eau, donc à se regrouper. Les interactions eau-surfaces hydrophobes entraînent la perte d'une liaison hydrogène, ce qui augmente l'enthalpie. Pour revenir à l'équilibre, l'entropie diminue nécessairement, ce qui équivaut à une expansion du milieu.

3. Mécanismes de transfert dans un système alimentaire solide/liquide

Dans le système solide/liquide, le transfert de matière est considéré comme un processus de transport de multi composants dans lequel deux flux simultanés et en sens inverse ont lieu. Le processus de transfert de chaque composant est affecté non seulement par des paramètres opérationnels, mais aussi par la présence d'autres composants. Les principales forces qui conduisent le phénomène de transfert de masse dans un système alimentaire composé à base d'un végétal sont attribuée aux gradients de concentration entre la phase solide et la phase liquide et aux interactions entre les flux et les tissus. La tendance fondamentale de ces forces est d'établir un équilibre de potentiel chimique dans les deux phases.

Deux voies de transfert sont établies dans le système végétal/liquide : (1) l'eau est transférée du produit végétal vers la solution, généralement accompagnée par le transfert des substances naturelles (sucres, vitamines, pigments) et (2) dans le sens opposé, le soluté est transféré de la solution vers le produit végétal ou fruit (*Figure 5*).

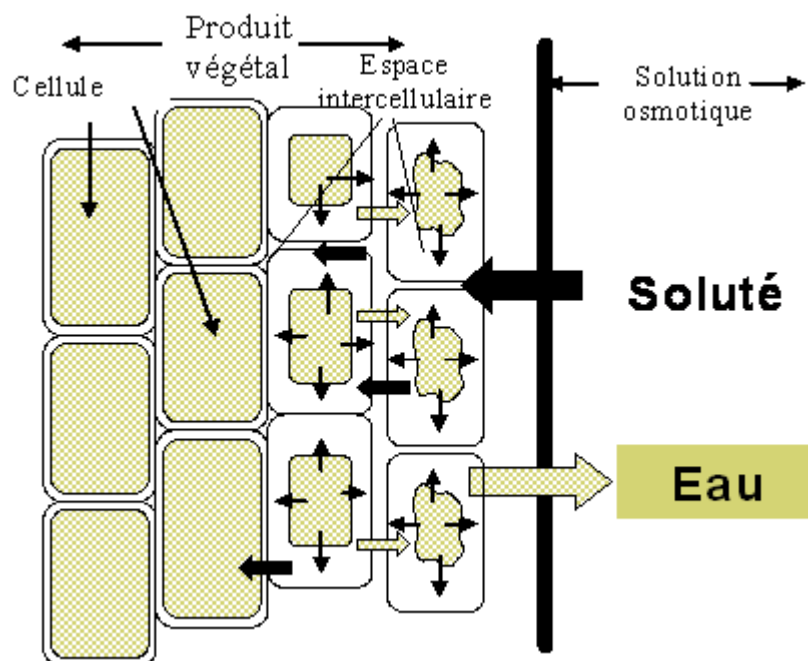


Figure 5. Représentation schématique de flux de transfert de matière dans un système végétal/liquide

3.1. Forces en présence dans le processus de transfert

Les modèles quantitatifs qui ont été développés pour décrire le traitement osmotique sont basés sur l'hypothèse que la conduite des forces du processus sont les gradients de concentration en solutés, en prenant en compte la contraction du produit (Marcotte, 1988; Yao and Le Maguer, 1996). Misrahi. *et al.*, (2001) ont considéré que le transfert osmotique comporte trois processus principaux:

- le premier consiste à la sortie de l'eau dirigée par la différence entre la pression osmotique de la solution hypertonique et la pression de gonflement du gel.
- le deuxième consiste à la diffusion du soluté due au gradient de concentration.
- le troisième est la dilatation ou la contraction affectées par la pression de dilatation du gel dans sa solution interne. Les trois processus sont intimement liés.

Trois types de forces s'interposent pendant le processus de déshydratation osmotique (**Figure 6**). La pression osmotique de la solution hypertonique ou externe Π_e réagit pour rétrécir le produit tandis que les deux autres, appelés pression osmotique de la solution interne Π_i et la pression de gonflement $\Pi_{(gf)i}$ réagissent pour le gonfler. Les modèles liés au rétrécissement et au gonflement des gels ont été décrits par Skouri *et al.* (1995) et Misrahi. *et al.* (2001). Le gonflement d'un gel comporte le développement d'un réseau de pression dû à une extension élastique de la matrice polymérique (Eichler *et al.*, 1997).

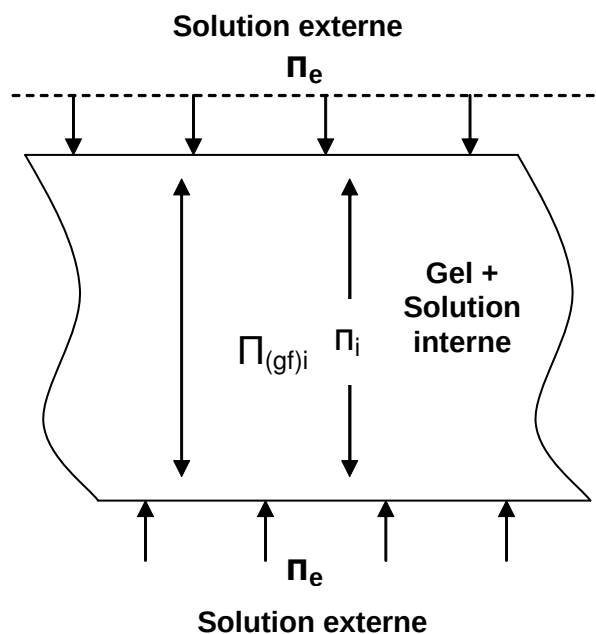


Figure 6. Diagramme schématisant les forces de transfert de masse dans la déshydratation osmotique des gels. (Misrahi *et al.*, 2001).

Deux approches basiques ont été utilisées pour le traitement de la rétraction des aliments pendant leur traitement osmotique :

- la première est une approche empirique qui tend à évaluer les changements dans les conditions limites des équations de transfert de chaleur et de masse (Baladan and Piggot., 1986) ou des paramètres liés au rétrécissement comme la porosité et la surface du produit (Suzuki *et al.*, 1976; Lozano *et al.*, 1983; Gekas and lamberg., 1991).
- La deuxième approche expose le problème de déformation mécanique par des modèles qui permettent de calculer les déformations du produit pendant la déshydratation et d'en déduire le stress et le gradient d'humidité dans le produit (Tsukada *et al.*, 1991).

3.2. Variables du procédé

Malgré de nombreuses études effectuées portant sur les transferts de chaleur et de matière, ce sujet reste toujours difficile. La perte en eau et le gain en soluté dépendent des conditions opératoires et du type de tissu cellulaire ainsi que de la forme sous laquelle le produit a été traité.

Bien que de nombreuses études soient consacrées à l'influence des variables du procédé sur les cinétiques de transfert de matière, il reste difficile d'énoncer des règles générales et d'établir précisément l'influence des variables qui affectent ce processus. Ceci est dû aux comportements respectifs qui sont très différents d'un fruit et légume à un autre.

Le transfert de matière dépend d'une part des propriétés des tissus, et d'autre part des conditions de traitement, notamment le mode de découpe des produits, la température, la durée, la concentration ainsi que la composition de la solution de déshydratation (masse molaire des solutés, présence d'ions).

3.2.1. Propriétés des tissus

Les différences tissulaires des divers fruits et végétaux permettent d'observer une grande variabilité dans leurs comportements au cours de la déshydratation osmotique (Flink, 1975; Lazarides. *et al.*, 1997). De très nombreuses études menées sur des fruits et légumes, montrent que les échanges d'eau et de soluté sont probablement influencés en particulier par la

présence des membranes cellulaires, mais aussi par la compacité des tissus (Giangiacomo *et al.*, 1987), le taux initial en matières insolubles (Lenart and Flink 1984), l'importance relative des espaces intercellulaires et la présence de gaz occlus, le rapport entre complexes pecto-cellulosiques et pectines libres (Forni *et al.*, 1986), le taux de gélification des substances pectiques (Moy *et al.*, 1978) et la nature des solutés propres (Giangiacomo *et al.*, 1987).

L'influence de la structure poreuse et de la teneur en eau de certaines matrices végétales sur le processus d'imprégnation sous vide a été approfondie par (Fito *et al.*, 2001). Une porosité effective minimale exigée est liée à la fraction de volume d'imprégnation et du coefficient de déformation volumique (Fito *et al.*, 2001). Le calcul d'une valeur minimale de porosité dans les fruits et les végétaux est nécessaire pour développer un Aliment Frais Fonctionnel (AFF) avec quelques propriétés spécifiques.

La porosité et la déformation des produits soumis à la pression sous vide sont des paramètres influençant le transfert de masse. Ainsi, la porosité effective élevée ($\epsilon = 0,33$) de la pomme facilite l'imprégnation de la solution hypertonique qui aboutit à un gain de poids, tandis que la faible porosité ($\epsilon = 0,01$) de la mangue et du melon ($\epsilon = 0,07$) favorise la déshydratation (Mujica-Paz *et al.*, 2003).

Selon certains auteurs, le transfert de solutés serait ainsi limité aux espaces extracellulaires (Bolin *et al.*, 1983). Des observations microscopiques montrent que le saccharose passe à travers la paroi cellulaire, et vient s'accumuler dans l'espace entre la paroi et la membrane. Marcotte (1988) a montré que c'est la vacuole de la cellule végétale qui régit le départ d'eau du tissu végétal en déshydratation par imprégnation.

L'étude menée par Potts *et al.* (1986) sur le transfert de soluté dans le concombre a montré que les coefficients de diffusion de glucose et de l'acide lactique sont respectivement 9 fois plus élevés et 5 fois plus élevés pour les concombres épluchés que pour les concombres non épluchés. Ces résultats indiquent l'importance contrôlée de la peau sur la détermination du taux global de transfert de masse (Passos *et al.*, 2005).

3.2.2. Température et durée du traitement

L'influence de la température sur les transferts dans le cas des tissus végétaux en Déshydratation-Imprégnation par Immersion (DII) a été étudiée par plusieurs auteurs (Lerici

et al., 1985; Le Maguer *et al.*, 2003; El-Aouar *et al.*, 2006). Dans la majorité des cas, les auteurs utilisent une température comprise entre 20 et 40°C. Elle est souvent considérée comme optimale sur le plan qualitatif. Cependant, la température critique dépend véritablement de la nature du produit végétal.

Les travaux portant sur le processus d'imprégnation à basse température étaient limités aux produits alimentaires carnés et les fruits de mer. Une température supérieure à 70°C a aussi été proposée par Favetto *et al.* (1981).

Cependant, durant ces dernières années, Lucas and Raoult-Wack (1996) ont utilisé des températures très basses (-17,8°C, -10°C, 0°C et 3°C) pour étudier les modèles de transferts par immersion des produits alimentaires (Lucas and Raoult-Wack, 1996; Lucas *et al.*, 1998; Lucas and Raoult-Wack, 1998; Lucas *et al.*, 1999; Lucas *et al.*, 2000). D'après ces auteurs, les cinétiques de pertes en eau résultant de la congélation (-17,8°C) des produits immergées pendant 1heure procèdent en deux phases. Au début de la congélation (phase entre 1 et 3 minutes), le taux de transfert d'eau est élevé pour arriver au pic a (**Figure 7**). A ce stade, Il est similaire à celui des produits immergés à 2°C. Ensuite, la deuxième phase est caractérisée par une diminution de pertes en eau jusqu'à la stabilité à 30 minutes.

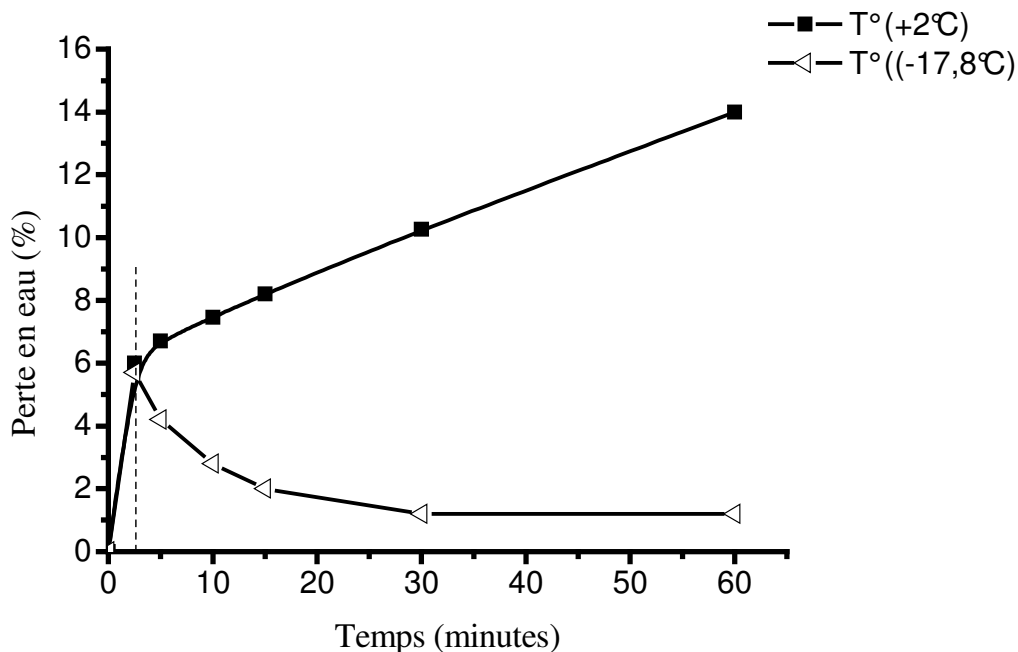


Figure 7. Cinétique de perte en eau en fonction du temps des pommes immergées dans une solution de NaCl à 4,55 mole/kg et conservées dans le réfrigérateur à 2°C ou dans le congélateur à -17,8°C. D'après (Lucas *et al.*, 1998).

Sur le plan de transfert de matière, une augmentation de la température permet d'augmenter les vitesses de transfert et réduire considérablement les temps de traitement (Sutar and Gupta, 2007). Ce qui permet d'obtenir des pertes de poids plus élevées. Toutefois, El-Aouar *et al.* (2006) ont observé sur la papaye traitée par des solutions de saccharose une augmentation de perte en eau plus significative que le gain en soluté dans l'intervalle de température (34°C-46°C).

La perte en eau et le gain en soluté dépendent aussi de la durée de mise en contact intime de la phase solide et de la phase liquide (Lucas *et al.*, 1999; Misrahi *et al.*, 2001; Le Maguer *et al.*, 2003; Murr *et al.*, 2005). Les résultats trouvés montrent que le temps est en corrélation positive avec le taux de transfert de matières jusqu'à une certaine limite où il y a une stabilité dans les échanges d'eau et de soluté : c'est le temps d'équilibre de transfert (Mayor *et al.*, 2005). Généralement, les études de transfert ont été effectuées dans un intervalle de temps allant de quelques minutes à quelques heures (Mayor *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2007). Dans les conditions 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 (Guenneugues, 1986). Ensuite l'intensité des échanges diminue et la perte en eau s'annule alors que le gain en soluté continue à augmenter régulièrement jusqu'à ce qu'il s'annule.

3.2.3.Choix du soluté et de la composition de la solution

La composition de la solution est un autre facteur clé du procédé. Le saccharose et le chlorure de sodium sont les solutés les plus largement utilisés, mais de nombreux autres agents osmotiques ont été également proposés : citrate de sodium, glucose, hydrolysats d'amidon, sirop de maïs, etc.... Par ailleurs, ils doivent être compatibles avec les caractéristiques physicochimiques et organoleptiques de l'aliment.

L'utilisation d'un soluté dans la solution osmotique et sa présence dans l'aliment est contrainte aux critères d'admission tels que :

L'usage doit être justifié pour maintenir ou améliorer la qualité de la denrée.

- Il ne peut pas présenter de risque pour la santé de l'homme, ni réduire la valeur alimentaire de la denrée.
- il ne peut masquer des défauts de fabrication.

- la quantité transférée dans l'aliment ne doit pas dépasser la teneur requise pour obtenir l'effet désiré en bonne pratique technologique

Dans le même contexte, l'incorporation des sels dans les produits alimentaires est sujette à la réglementation qui autorise une dose maximale pour les sels destinés à l'alimentation. L'Annexe III-A de l'arrêté du 2 octobre 1997 relatif aux additifs alimentaires est appliqué pour l'utilisation des sels dans les différentes denrées alimentaires. Généralement, la majorité des sels sont autorisés mais la dose varie en fonction du type d'aliment et de la nature du sel. Le **Tableau 3** expose quelques types de sels autorisés avec leur dose maximale.

Tableau 3. Dose maximale d'utilisation des sels dans les produits alimentaires selon l'arrêté du 2 octobre 1997 (Journal Officiel de la République Française du 8 novembre 1997).

Code	Sels	Dose maximale
-----	Chlorure de sodium *	20g/kg aliment total
E170	Carbonate de calcium	200mg/L aliment total
E252	Nitrate de potassium	plus petite quantité nécessaire pour avoir l'effet désiré
E261	Acétate de potassium	plus petite quantité nécessaire pour avoir l'effet désiré
E500	Carbonate de sodium	7% rapporté à la matière sèche dégraissée exprimée en carbonate de potassium
E501	Carbonate de potassium	7% rapporté à la matière sèche dégraissée exprimée en carbonate de potassium
E504	Carbonate de magnésium	plus petite quantité nécessaire pour avoir l'effet désiré
E508	Chlorure de potassium	plus petite quantité nécessaire pour avoir l'effet désiré
E509	Chlorure de calcium	plus petite quantité nécessaire pour avoir l'effet désiré
E510	Chlorure d'ammonium	Non défini
E511	Chlorure de magnésium	plus petite quantité nécessaire pour avoir l'effet désiré
E515	Sulfate de potassium	plus petite quantité nécessaire pour avoir l'effet désiré
-----	Bromure de sodium	Non autorisée en alimentation
-----	Chlorure de lithium	Non autorisé en alimentation

* Pas un additif, c'est un ingrédient

L'utilisation des solutions très concentrées favorise une perte de poids considérable du produit avec un faible gain en soluté. A l'opposé, à faible concentration en soluté dans la solution de déshydratation, le gain en soluté est favorisé par le produit (Raoult-Wack *et al.*, 1991). De même, l'utilisation des solutés de masse moléculaire élevée favorise les pertes en eau au dépend du gain en soluté. Quand la masse moléculaire des solutés augmente, la perte en eau est favorisée et le gain en soluté diminue. L'efficacité d'un soluté en tant qu'agent de déshydratation est reliée à sa capacité de diminuer l'activité de l'eau. Pour cela, les solutés de faible masse moléculaire sont intéressants ((Raoult-Wack *et al.*, 1991). L'utilisation des solutés en tant qu'agent de déshydratation d'une part et agent d'imprégnation est une exigence généralement contradictoire. A l'heure actuelle, les travaux de Murr *et al.* (2005) s'orientent vers l'utilisation des solutions mixtes « sucre/sel » dans des proportions différentes favorisant ainsi la perte en eau tout en limitant l'imprégnation en sel. La pénétration des solutés peut être recherchée à des fins de stabilisation (agents dépresseurs de l'activité de l'eau, anti-fongiques, anti-oxydants), pour leur intérêt nutritionnel (vitamines, minéraux) ou organoleptique (arôme, saveur, texture).

Une augmentation de la différence initiale de concentration entre le produit et la solution a un effet favorable important sur la perte en eau (Islam and Flink, 1982), mais plus faible voire nul sur le gain en soluté (Lenart and Flink 1984).

Telis *et al.* (2004) ont montré qu'une solution mixte de NaCl/Saccharose est adéquate pour le prétraitement osmotique des quarts de tomate. Ils ont remarqué un maximum de gain en soluté et de perte en eau avec l'augmentation de la concentration de la solution indépendamment du type de soluté (**Figure 8**).

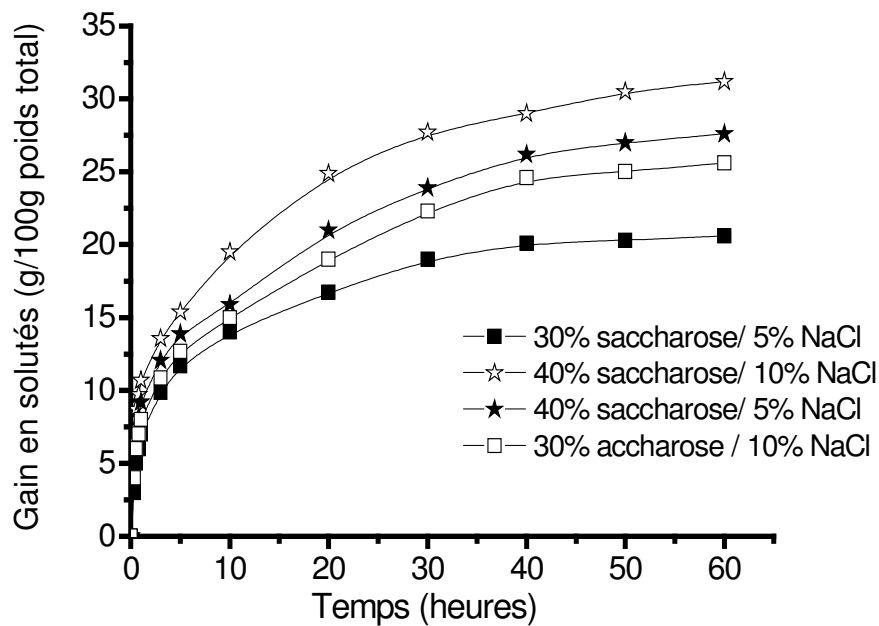


Figure 8. Cinétique de gain en soluté pendant le traitement osmotique des cubes de tomates dans différentes concentrations en solutés mixtes NaCl/saccharose. D'après (Telis *et al.*, 2004).

3.2.4. Autres paramètres de commande des transferts

L'agitation semble être un autre paramètre de commande qui peut influencer le transfert de matières (Lenart et Flink, 1984) : elle n'a pas d'effet sur le gain en soluté pour les temps courts, ce qui signifie que les transferts externes à la périphérie de la particule ne doivent pas être limitants. Pour les temps longs, l'agitation s'avère défavorable à l'entrée de soluté. Une agitation tardive est favorable à un accroissement de la perte en eau mais n'a pas d'effet sur le gain en soluté (Raoult-wack *et al.*, 1991).

Au plan technologique et expérimental, le ratio entre la solution et le produit est un facteur important pour les transferts de matière. La majorité des études sur le transfert de matières par déshydratation osmotique ont été portées par un ratio solution/ produit très élevé pour empêcher la réhydratation de la solution au cours du processus et la variation importante de la concentration au cours du processus (Mauro *et al.*, 2002; Barrera *et al.*, 2004).

4. Identification des modèles régissant les transferts dans un système solide/liquide

Le mécanisme de transferts de matières dans le système solide/liquide est interprété selon plusieurs auteurs par deux phénomènes physiques : le premier est diffusionnel dans le cas de transfert de soluté et le deuxième est osmotique dans le cas de transfert d'eau ((Pointing *et al.*, 1966; Lazarides *et al.*, 1997; Telis *et al.*, 2004).

Les modèles diffusionnels existants sont le plus souvent basés sur l'hypothèse que les transferts macroscopiques peuvent être décrits par un modèle fickien en régime transitoire (2^{ème} loi de Fick). D'autres modèles fondés sur la thermodynamique qui favorisent l'application des théories de la thermodynamique des processus irréversibles.

Il est donc vraisemblable que plusieurs mécanismes (osmose, diffusion, absorption ou partage, déformation, interactions,...) se superposent, et doivent être pris en compte en vue d'une description approfondie des phénomènes de transferts de matières (Raoult-Wack *et al.*, 1991).

4.1. Diffusion

La diffusion est un processus physique dans lequel le transfert de masse est dû au gradient de concentration. Elle est caractérisée par une mesure quantitative du taux exprimée sous le terme de diffusivité ou coefficient de diffusion (Schwartzberg and Chao, 1982). Les deux lois de Fick permettent d'évaluer les valeurs théoriques de diffusivité. La première loi est basée sur l'hypothèse que le taux de transfert d'un composé à travers une surface est proportionnel au gradient de concentration mesuré et la deuxième se rapporte à l'état instable de diffusion.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

J est le taux de transfert par unité de surface ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), C est la concentration de la substance diffusante (kg.m^{-3}), D est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), x est l'abscisse considérée dans le transfert unidirectionnel (m).

La deuxième loi de Fick est considérée comme une solution analytique de la diffusion dans les solides de différentes géométries. Elle permet l'estimation de la diffusivité effective de

l'eau et des solutés dans les solides poreux (Lazarides *et al.*, 1997; Rastogi and Raghavaro, 1997; Rastogi *et al.*, 1997).

Plusieurs chercheurs ont adopté le modèle diffusionnel basé sur l'équation de la deuxième loi de Fick pour des variétés de solides de formes géométriques définis tels que la sphère, le cube et le cylindre (Varzakas *et al.*, 2005). Le point de départ de la modélisation d'un processus de diffusion est de considérer la forme du solide, la nature du processus d'adsorption ou désorption du soluté par ou de l'aliment) et les conditions expérimentales de la concentration du soluté initiale et à l'équilibre. Ces modèles sont basés sur une concentration en soluté initiale uniforme, sans prendre en considération la résistance au transfert de matières dans le milieu et les réactions chimiques. Cependant, ils varient pour une géométrie particulière en fonction de la concentration du soluté à la surface du solide, du volume de la solution et de la durée d'expérience et de la température (Raoult-Wack *et al.*, 1991; Telis *et al.*, 2004; Tsamo *et al.*, 2005).

4.2.Équilibre thermodynamique

L'équilibre thermodynamique est utilisé pour caractériser la distribution d'une substance diffusante entre un produit alimentaire et son milieu de contact (ex : solution saline). Cette distribution observée pendant le contact d'un matériel solide avec une solution osmotique est due aux différences de potentiel chimique à l'intérieur et à l'extérieur du matériel (Le Maguer, 1989; Serreno *et al.*, 2001).

La description thermodynamique des solutions osmotiques ont été l'objet de recherche intense durant ces dernières années (Le Maguer, 1989; Le Maguer, 1992): les principaux modèles thermodynamiques utilisés pour décrire l'équilibre liquide-vapeur des solutions osmotiques sont basés sur les relations comportant l'énergie libre de Gibbs du système.

Plusieurs approches ont été dévoilées pour estimer l'excès de l'énergie de Gibbs dans les solutions liquides. Elles comprennent des modèles empiriques basés sur la composition de la solution et plus souvent sur les différentes théories développées pour décrire la structure de la solution et les interactions entre les composés chimiques. La plupart de ces modèles peuvent être utilisés dans les systèmes alimentaires (Le Maguer, 1992).

Ligia *et al.*(2000) ont confirmé qu'un scénario général est établi pour le comportement des composés chimiques dans une matrice poreuse. Il consiste à admettre que le composé est retenu à l'intérieur de la matrice, plus spécialement dans la structure poreuse et sur les sites d'interactions. Ce comportement est géré par différents mécanismes physiques et chimiques tels que l'absorption, la précipitation et la réaction.

4.3.Coefficient de partage

Depuis plusieurs années, un grand nombre de chercheurs a adopté le coefficient de partage pour prédire la solubilité et le caractère hydrophile et hydrophobe d'une molécule organique ou non dans un système octanol/eau.

Le coefficient de partage peut être utilisé pour décrire les conditions d'équilibre d'un soluté diffusant d'un solide à une solution aqueuse ou d'une solution aqueuse à un solide : dans certains cas, la détermination du coefficient de diffusion dépend de la détermination précise de la valeur de l'équilibre. Le transfert de masse dans le système assume que l'équilibre correspond aux concentrations égales en milieu où le processus se déroule (Varzakas *et al.*, 2005).

4.3.1.Coefficient de partage dans le système liquide/liquide

Le terme « coefficient de partage » dans un système liquide-liquide est défini comme le ratio de la concentration d'une substance A de forme définie dans la phase liquide 1 sur sa concentration dans la même forme dans la phase liquide 2 à l'équilibre (Berthod and Carda-Broch, 2004):

$$Kp = \frac{[A]_1}{[A]_2}$$

Dans les équations relatives aux systèmes aqueux/organique, la concentration dans la phase organique est par convention, le numérateur et celle dans la phase aqueuse est le dénominateur.

De point de vue thermodynamique, dans le cas des solutions idéales, l'énergie libre de Gibbs de la substance A ou le potentiel chimique, μ_A est exprimée par:

$$\mu_{1A} = \mu_{1A}^0 + RT \ln x_{1A} \quad \text{Dans la phase 1}$$

$$\mu_{2A} = \mu_{2A}^0 + RT \ln x_{2A} \quad \text{Dans la phase 2}$$

Quand l'équilibre est atteint, le potentiel chimique de A devient identique dans les deux phases, donc :

$$\mu_{1A}^0 - \mu_{2A}^0 = RT \ln \left(\frac{x_{2A}}{x_{1A}} \right) \quad \text{où, } \frac{x_{2A}}{x_{1A}} \text{ est le coefficient de partage, } k_p.$$

Dans le cas des solutions non-idéales, les fractions molaires, x, sont remplacés par le l'activité de la solution $a = fx$

4.3.2. Coefficient de partage dans le système solide/liquide

Le partage d'un soluté est traité comme une distribution thermodynamique d'une substance chimique entre deux phases séparées. Cette distribution est le plus souvent exprimée par le coefficient de partage, qui est, le ratio des concentrations chimiques dans les deux phases. Voice *et al.* (1985) ont proposé un modèle qui exige que la phase liquide soit complexe et comporte au moins deux fractions non séparables.

Plusieurs recherches ont étudié le comportement thermodynamique des solutés tels que les ions dans un système solide/liquide. La majorité se concentrait dans le domaine de la géochimie et le domaine marin (Siemann and Schramm, 2000).

Très récemment, quelques travaux ont été dévoilés pour déterminer le coefficient de partage dans un système solide/liquide. Ces travaux ont été réalisées pour des systèmes solides modèles tels que les gels dans les solutions aqueuses (Fatin-Rouge *et al.*, 2003) et les aliments simulés en contact de l'emballage (Tehrany *et al.*, 2006).

4.4. Estimation du coefficient de partage

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour estimer les coefficients de partage telles que les méthodes empiriques non-thermodynamiques basées sur la corrélation avec une propriété physicochimique unique comme la masse moléculaire (Doucette and Andren, 1988) ou le paramètre de solubilité (Khalil *et al.*, 1976). D'autres méthodes basées sur des critères comme des constantes de fragment ou de constituant et des facteurs structuraux comme la formule moléculaire, la méthode de contribution en groupes, l'hydrophobicité, la constante hydrophobe des fragments, le nombre de carbones et le nombre de substituants (Suzuki and Kudo, 1988; Sarraf, 1997).

Les méthodes thermodynamiques semi empiriques ont été aussi utilisées. Elles sont basées sur la corrélation en utilisant une simple propriété physico-chimique, un complexe de propriétés physico-chimiques ou un ensemble de simples propriétés physico-chimiques. Le complexe de propriétés physico-chimiques est établi sur la base de temps de rétention, de solubilité et de coefficient d'activité (Banerjee and Howard, 1988). L'établissement d'un ensemble de propriétés physico-chimique est relié à la formation de cavité et aux interactions soluté-solvant (Sarraf, 1997).

4.4.1. Solubilité

Le choix du solvant ou du mélange est basé sur les paramètres de solubilité qui définit leur compatibilité mutuelle. Généralement, un liquide peut dissoudre un polymère si leurs paramètres de solubilité de Hildebrand sont similaires (Navarro-Lupion *et al.*, 2005). Cependant, les déviations de ce comportement sont dues à la différence de polarité et à la capacité de produire des liaisons hydrogène. Les paramètres de solubilité des polymères sont déterminés par leur viscosité intrinsèque et la mesure du gonflement (Bustamante *et al.*, 2005).

Cependant, les paramètres de solubilité de Hildebrand δ_T sont partiellement admis lorsqu'ils sont appliqués sur les systèmes polaires. En considérant que les liaisons hydrogène sont probablement les types de forces les plus résistantes dans les non-electrolytes, les recherches classent les solvants selon leurs liaisons hydrogène fortes tels que l'eau, les alcools, les acides

et les amines, puis des liaisons hydrogène modérément fortes tels que les cétones, les esters et les éthers et enfin les liaisons hydrogènes faibles tels que les hydrocarbures (Crowley *et al.*, 1966). Hansen (1967) a divisé les paramètres de Hildebrand δ_T en trois composants reliés aux forces de dispersion de Van der Waals δ_d , aux interactions des dipôles δ_p et aux liaisons hydrogènes δ_h . Ces paramètres perfectionnent significativement l'approche de Hildebrand et sont largement utilisés pour prédire l'affinité des composés pour les polymères (Barton, 1991).

Karger *et al.* (1976) ont divisé les paramètres de liaisons hydrogène de Hansen selon le comportement acide δ_a et basique δ_b des composés par mesure de la capacité de donner ou d'accepter un proton du composé. Ils ont utilisé cette approche pour la sélection des solvants en chromatographie. Les paramètres δ_a et δ_b fournissent de meilleurs résultats que les paramètres de Hansen δ_h pour la caractérisation et l'interprétation des interactions des liaisons hydrogènes impliquant dans le gonflement des polymères hydrophiles.

4.4.2. Polarité

La polarité du liquide est un paramètre important dans un système solide/liquide. Il est bien connu que les liquides ioniques sont composés par des cations et des anions. Pour cela, ils sont considérés comme des solvants à une forte polarité (Wang *et al.*, 2007). Ces derniers ont montré que la polarité et la solubilité des ions sont corrélées négativement avec le rayon ionique de la solution.

Les valeurs de coefficient de partage d'une substance chimique entre deux phases dépendent principalement de la polarité des deux milieux (Tehrany *et al.*, 2006). Par exemple, dans les systèmes solide/solution aqueuse, les substances à polarité élevée préfèrent la phase liquide et les substances non-polaire ou moins polaire préfèrent la phase solide.

4.5.Coefficient de partage : Etude des cas

Les études sur la détermination et l'estimation du coefficient de partage d'un grand nombre de des ions et des sels dans le système solide/liquide ont été exposées par plusieurs auteurs.

Par exemple, Biswal and Le Maguer (1989) ont analysé le transfert de sel à l'équilibre après immersion des carottes blanchies ou non dans une solution aqueuse binaire composé de NaCl et d'Ethanol. Leur modèle est constitué de quatre systèmes : eau, sel, éthanol, matières solides (solubles et insolubles). Ils ont considéré que le ratio de phase solide à l'équilibre après traitement sur celle traitée dans l'eau pure est fonction de la concentration initiale en sel et en éthanol et indépendant de la température du traitement. De plus, Biswal et Bozorgmehr (1991) ont modélisé la fraction massique du NaCl et de l'eau à l'équilibre dans le même système. L'équilibre de distribution a été prédit à partir de la fraction molaire des solides totaux dans le produit à turgescence complète, de la température du traitement, de la fraction massique initiale de NaCl dans la solution d'immersion.

Dans le cadre d'un système comprenant un hydrogel, la transition d'un gel de polyacrylamide d'un caractère hydrophile à un caractère hydrophobe a été décrite par la mesure du coefficient de partage du méthylène sous différentes conditions de température et différentes concentrations en acrylamide (Guilherme *et al.*, 2003).

Horkey *et al.* (2000) ont étudié le comportement de gonflement des hydrogels de polyacrylate dans différentes solutions salines. Ils ont trouvé que la concentration des cations monovalents et divalents varie continuellement et lentement dans le gel malgré les changements brusques du volume de ce dernier.

Récemment, l'influence relative des interactions électrostatiques et spécifiques a été établie en fonction de la diffusion et du partage des ions dans les hydrogels d'agarose (Fatin-Rouge *et al.*, 2003).

Pour toutes ces études évoquées, l'objectif principal était de comprendre les interactions entre les solutés (sels ou ions) et les différents types de gel, et plus spécialement d'étudier l'effet des différents paramètres d'absorption tels que la température, le pH et les propriétés physico-chimiques des solutions telles que la concentration molaire, la force ionique et la nature ionique des sels sur le mécanisme d'absorption et de gonflement de la phase solide.

Des difficultés peuvent apparaître par le fait que plusieurs systèmes alimentaires ne sont pas suffisamment caractérisés du point de vue chimique et structural, et par conséquent des propriétés nécessaires pour porter ces modèles restent indisponibles. Afin de vaincre cette difficulté dans les applications pratiques, il est important de chercher des corrélations entre ces propriétés thermodynamiques et une méthode simple pour mesurer les propriétés physiques. Cette approche produit une série de modèles empiriques et semi-empiriques qui fournit dans certains cas des résultats excellents et constitue des contributions significatives aux utilisations dans l'industrie alimentaire (Serreno *et al.*, 2001).

4.6. Influence des principaux paramètres sur le coefficient de partage

4.6.1. pH

Quelques études ont montré l'influence du pH sur l'absorption des solutés dans un système solide/liquide. Mattisson *et al.* (2000) ont modélisé les interactions protéine-protéine en fonction du pH et de la force ionique en appliquant le modèle de Poisson-Boltzmann (PB). L'effet du pH de la solution sur les interactions des ions tels que le Ca^{++} et le K^+ avec la pectine, la cellulose et la lignine a été parmi des objectifs principaux des travaux de Torre *et al.* (1992). La **Figure 9** montre l'absorption des ions Ca^{++} dans différentes conditions de pH. Le comportement du Ca est différent avec l'augmentation du pH de la solution. L'absorption du Ca^{++} par les trois macromolécules (lignine, cellulose et pectine) augmente quand le pH de la solution s'élève jusqu'à 7. Les petites modifications du pH ont un effet sur l'absorption en tenant en compte de la nature de la macromolécule.

D'après Tripp *et al.* (1996), plusieurs types d'ions de sels à faible concentration en solution ont un effet profond sur le comportement de partage des particules hydrophiles à pH intermédiaire.

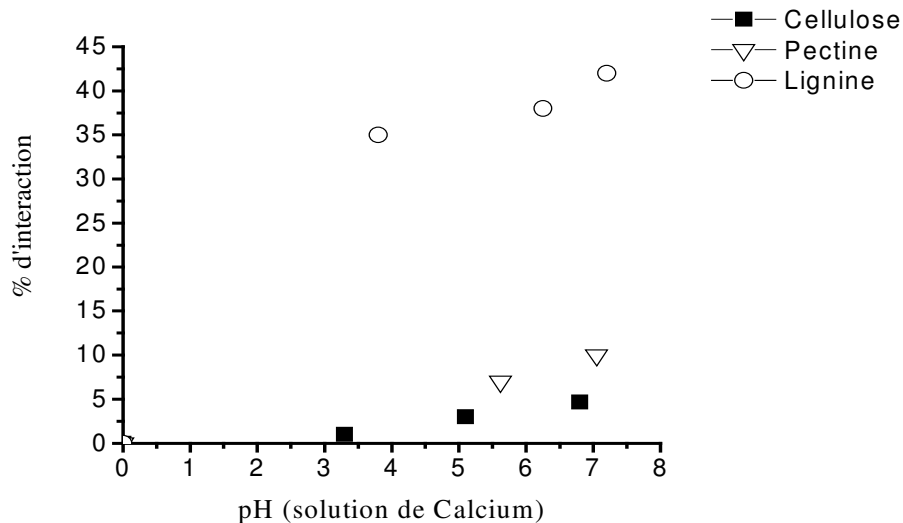


Figure 9. Influence du pH de la solution sur les interactions du Ca^{++} avec la lignine, cellulose et pectine. Les pourcentages sont exprimés par rapport aux concentrations initiales en Ca dans la solution. D'après (Torre *et al.*, 1992).

Fatin-Rouge *et al.* (2003) ont trouvé qu'il existe une relation entre le partage des ions et le pH d'un gel d'agarose. Cette relation a été prouvée par l'influence du pH du gel sur les potentiels chimiques de Donnan. En effet, les potentiels de Donnan dépendent de la concentration en sel dans la solution et sont responsables des propriétés de gonflement de gel et de l'absorption des ions et des molécules d'eau. D'après la **Figure 10**, l'augmentation du pH du gel de 2 à 4 d'un côté et la diminution du pH de 12 à 9 de l'autre côté diminuent le potentiel chimique et augmente les interactions électrostatiques des ions avec le gel.

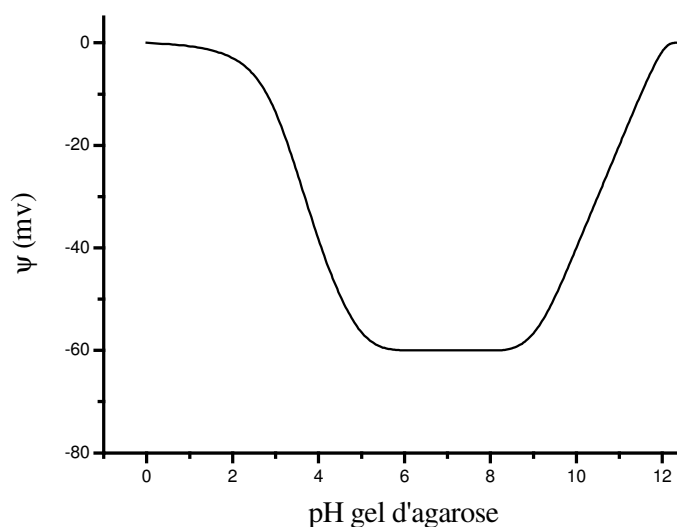


Figure 10 . Potentiel de Donnan ψ en fonction du pH du gel d'agarose. D'après (Fatin-Rouge *et al.*, 2003).

4.6.2. Force ionique

L'influence de la force ionique des solutions sur les mécanismes d'absorption a été étudiée par certains auteurs (Tripp *et al.*, 1996; Fatin-Rouge *et al.*, 2003; Gritti and Guiochon, 2004).

La force ionique est l'une des principaux facteurs qui influencent l'activité des ions. Elle

dépend du nombre d'ions et leurs charges et calculée par la formule :
$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$
 Où Z_i est la charge de l'ion et C_i sa concentration molaire.

Toutefois, lorsque la force ionique augmente, l'ion perd de son efficacité et son coefficient d'activité diminue. La **Figure 11** montre la corrélation entre la force ionique de la solution et le coefficient d'activité des ions.

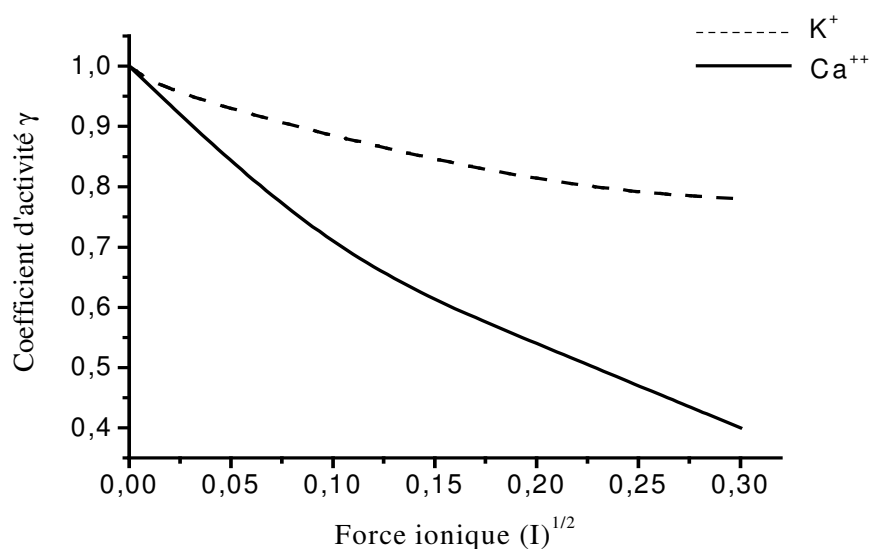


Figure 11 : Effet de la force ionique (I) de la solution sur le coefficient d'activité des ions (γ). D'après (Boeck and Larcier, 1997).

La tendance naturelle des ions dans une solution électrolytique est de diffuser d'une manière uniforme. Il se produit une balance de concentration, de force ionique et de charges (Farrar, 1952; Helfferich, 1995). La variation de la force ionique affecte les interactions électrostatiques dans un système solide/liquide. Elle permet de prévoir le comportement de partage des petits ions dans ce système (Fatin-Rouge *et al.*, 2003). Récemment, les mesures menées par Sangi *et al.* (2002) sur la concentration des métaux dans l'eau naturelle indiquent de fortes interactions entre le Cd^{++} et les gels polyacrylamides utilisés à force ionique très faible ($\mu < 10^{-3}$). L'augmentation de la force ionique favorise la compétition des cations pour les interactions avec le gel.

5. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une mécanique statistique qui permet de faire le lien entre un monde microscopique décrit comme une collection de particules en interaction et le monde macroscopique. L'opération essentielle à cet effet est la prise de la moyenne, étendue à l'ensemble, d'une grandeur physique élémentaire scalaire ou vectorielle associable à chaque particule : énergie totale, énergie cinétique, énergie potentielle, position, quantité de mouvement (Freknel and Smit, 1996).

Le but de dynamique moléculaire est la comparaison des énergies des conformères (isomères) d'une molécule ou d'un système. La dynamique d'un système ne prend pas en compte que les noyaux des atomes, qui sont représentés par des points affectés d'une masse, et l'effet des électrons est décrit à travers des potentiels empiriques d'énergie d'interaction entre ces points.

5.1. Minimisation

Le but de la minimisation est d'optimiser la structure d'une molécule ou d'un système afin qu'ils puissent atteindre la configuration la plus stable et être plus conforme à la réalité exprimé par le champ de force. D'un point de vue énergétique, la molécule se trouve au fond de puits de potentiel le plus bas énergétiquement, défini comme étant le minimum global (**Figure 12**). La minimisation dépend de la température qui en augmentant, la molécule commence à vibrer autour de son minimum (Freknel and Smit, 1996).

5.2. Simulation de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées sur un complexe macromoléculaire isolé. On représente, à l'échelle de quelques nanomètres, une solution ou un solide par l'ensemble de coordonnées des atomes le composant, afin de pouvoir simuler à l'aide d'un ordinateur les trajectoires de ces coordonnées au cours du temps. Les méthodes de simulation de dynamique moléculaire ont été développées en physique théorique des liquides dans les années 1980 et permettent d'étudier l'ensemble des macromolécules similaires présentes dans une même solution en simulant un seul exemplaire de la macromolécule étudiée.

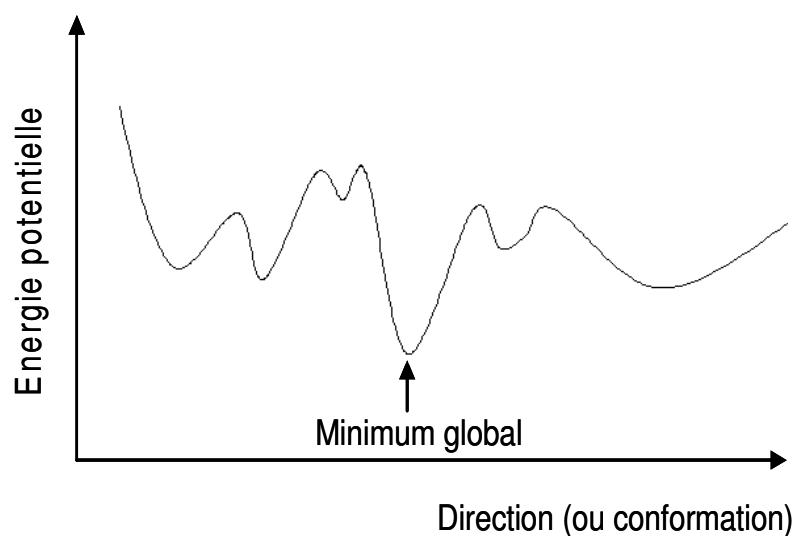


Figure 12. Représentation du minimum global

Le principe de simulation par la dynamique moléculaire est d'animer une molécule, ou un ensemble d'objets, d'une trajectoire quasi réelle. Pour ce faire, le code de calcul intègre les équations de mouvement.

Les simulations de dynamique moléculaire reviennent à reconstituer simultanément les trajectoires temporelles $r_i(t)$ de chacune des particules de l'ensemble considéré, donc celle du point représentatif de l'ensemble dans l'espace. Il s'agit de procéder à une double intégration numérique des équations du mouvement de Newton.

$$F_i(t) = -\frac{\partial V}{\partial r_i} = m_i d^2 \frac{r_i}{dt^2}$$

Les données nécessaires sont une configuration initiale (vecteurs positions r_{i0} et vitesses $v_{i0} = dr_{i0}/dt$), de masses m_i des particules et un champ de forces $V(r_1, \dots, r_N)$

Le but d'une simulation de dynamique moléculaire est d'obtenir par prises de moyennes sur des échantillons représentatifs des configurations de long de la trajectoire, des propriétés statiques (énergie, structure locale et globale, capacités thermiques, compressibilité) et dynamiques (coefficients de diffusion, de conductivité, de viscosité,...) à l'équilibre. Une simulation comporte en général une phase d'équilibration suivie d'une phase de production à l'équilibre.

5.3. Champ de force

L'ensemble des forces de potentiels utilisées pour décrire les interactions entre atomes et les valeurs des paramètres définissant ces potentiels, forme ce qu'on appelle le champ de force de la modélisation (Dinur and Hagler, 1991).

Les champs de force proviennent originellement de la spectroscopie d'absorption infrarouge où ils correspondent à un ensemble d'équations visant à reproduire ou à prédire les spectres vibrationnels. L'expression de champ de forces est décomposée en un terme intramoléculaire (V_{intra}), exprimant les interactions entre atomes liés, et un terme intermoléculaire (V_{inter}) exprimant les interactions entre atomes non liés. Le terme intramoléculaire dépend uniquement des coordonnées internes de la molécule (liaisons, angles de valence) et le terme intermoléculaire exprime les interactions entre deux atomes dont le potentiel s'exprime le plus souvent par deux termes : interaction de Van der Waals et énergie électrostatique (ou de coulomb) (Dinur and Hagler, 1991).

Plusieurs familles de champ de forces peuvent être utilisés. Certains tels que le CFF (Consistent Force Field) et le CVFF (consistent valence Force Field) font une incursion dans la chimie minérale et sont capables de représenter certains types d'interactions organique/inorganique.

5.4. Application de la modélisation moléculaire

Les approches de modélisation moléculaire sont largement utilisées pour la prédiction du transport de solutés dans les systèmes membranaires et les systèmes plus complexes. Les approches semi empiriques par contribution de groupe fonctionnel sont exploitées par un grand nombre d'auteurs pour relier les coefficients de partage, les activités thermodynamiques, et les coefficients de perméabilité à une structure moléculaire avec un degré raisonnable de réussite.

Depuis plusieurs années, les propriétés physico-chimiques, telles que la viscosité, la diffusivité et la solubilité des saumures ont été étudiées expérimentalement et théoriquement en fonction de la concentration. Cette dépendance est reliée à l'effet des ions sur la structure de l'eau. Le facteur distinctif de l'eau est dû aux liaisons hydrogène entre les molécules d'eau,

et il est clair que les ions de différentes tailles et charges altèrent le réseau d'eau par différentes façons (Hao *et al.*, 2007).

La dynamique moléculaire est un moyen fondamental qui peut être utilisé pour explorer les interactions eau-eau, eau-ion et ion-ion et pour distinguer l'influence des sels sur les propriétés dynamiques des saumures (Berendsen, 1988). Durant ces dernières années, plusieurs recherches ont été dévouées pour étudier la structure de l'eau ainsi que les caractéristiques dynamiques et thermodynamiques des solutions électrolytiques (Dang, 1995; Koneshan *et al.*, 1998; Uchida and Matsuoka, 2004 (Dang, 1995; Koneshan *et al.*, 1998; Uchida and Matsuoka, 2004).

Les études sur l'effet de la concentration du sel (spécialement le NaCl) sur la structure et la dynamique des solutions électrolytiques ont été focalisées sur des échelles de concentrations allant de la dilution jusqu'à la saturation (Zasetsky and Svishchev, 2001; Uchida and Matsuoka, 2004). Uchida and Matsuoka (2004) ont simulé le chlorure sodium pour un large intervalle de concentration. Ils ont trouvé que le nombre de solvation de la paire $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ augmente avec l'augmentation de la concentration saline jusqu'à la sursaturation alors que le nombre de contact des paires d'ions $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ est constant (**Figure 13**).

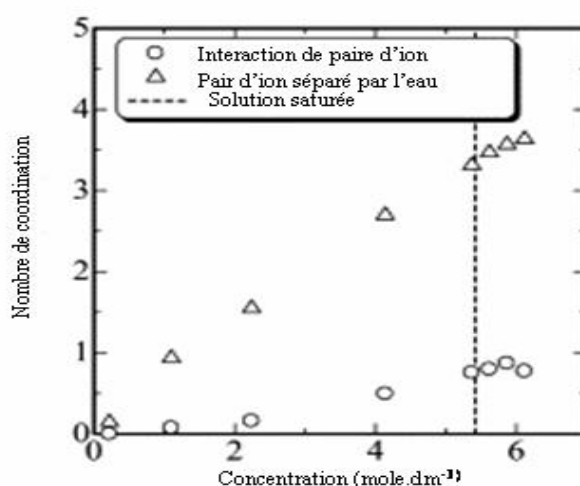


Figure 13. Nombre de coordination de l'interaction d'une paire d'ion $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ (o) et d'hydratation ion-eau (Δ). d'après (Uchida and Matsuoka, 2004)

Récemment, une étude par simulation des propriétés dynamiques des solutions alcalines monovalentes a été effectuée par Hao *et al.* (2007). La taille du cation monovalent dans la

solution a un effet significatif sur la dynamique et sur les propriétés de transport. Ainsi, les cations de petite taille sont caractérisés par une hydratation stabilisée par des interactions électrostatiques. Les cations de grande taille se comportent comme des particules hydrophobes neutres et sont encapsulées par des cages de molécules d'eau.

La diffusivité apparente des ions dans les solutions électrolytiques peut être évaluée par la dynamique moléculaire. Elle est affectée par la concentration de la solution. (Uchida and Matsuoka (2004) ont montré que le coefficient de diffusion des ions Na^+ et Cl^- diminue avec l'augmentation de la concentration des ions. A saturation, le coefficient de diffusion des cations devient proche de celui des anions permettant ainsi la formation des clusters d'eau (*Figure 14*).

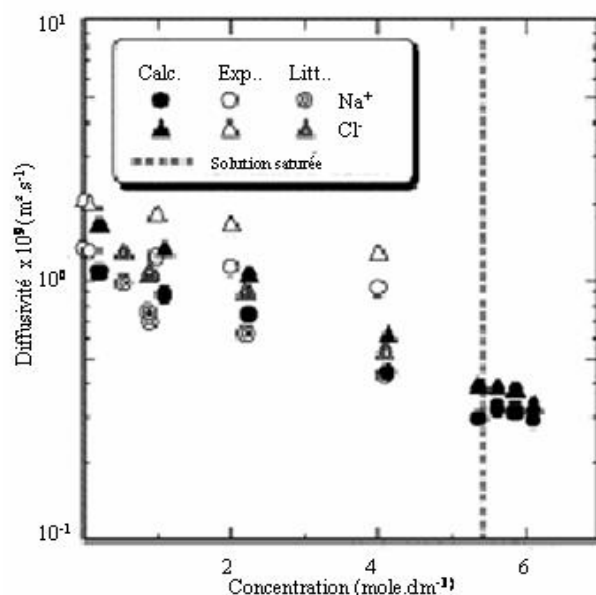


Figure 14. Coefficient de diffusion des ions Na^+ et Cl^- . D'après (Uchida and Matsuoka, 2004)

6.Synthèse et positionnement de l'étude

Le transfert de matières au cours du traitement des produits végétaux par immersion dans une phase liquide est un phénomène complexe qui nécessite le contrôle de plusieurs paramètres tels que la température, la concentration saline et le ratio produit/solution.

Bien que ce type de traitement était largement utilisé depuis longtemps pour conserver particulièrement les produits alimentaires tels que le salage du fromage, de la viande, la déshydratation des fruits et les légumes, l'utilisation des solutions osmotiques est limitée surtout sur les solutions de NaCl et de sucre. Comme la composition de la solution est une variable importante dans les phénomènes de transfert et étant donné que la présence de sels sous forme d'ions dans la phase liquide engendrent des interactions de types interactions fortes et faibles entre les molécules d'eau et les ions, il est intéressant d'élargir la gamme de sel afin de comprendre la migration d'eau et la sorption des ions ainsi que leur partage entre la phase solide et liquide.

Les connaissances sur les interactions entre les composants des produits végétaux et les ions présents en solution et surtout sur leur partage restent encore peu connus et demeurent importants pour la formulation de nouveaux produits et le développement des produits fonctionnels. Quelques études ont été effectuées sur le partage des solutés entre le produit et la solution. Pour ces études, l'objectif principal était de comprendre les interactions entre des solutés (sels ou ions) et différents types de gel sans pouvoir définir un modèle théorique pour la prévision de phénomène d'absorption des ions.

De plus, Aujourd'hui avec les outils de modélisation théorique qui existaient à l'époque mais qui n'étaient pas exploités dans le domaine des sciences des aliments, il demeure plus facile voire plus précis de comprendre jusqu'au niveau moléculaire la migrations des sels et d'eau à travers une matrice végétale.

D'autre part, la matrice végétale choisie dans notre étude est l'aubergine. Elle est composée majoritairement d'eau mais aussi de petite quantité de matières sèches notamment la pectine. Cette structure biologique est assez simple. Elle nous amène à poser l'hypothèse d'une matrice à base de pectine et eau en permettant de faciliter la compréhension des migrations et des interactions entre la pectine et les ions.

La synthèse bibliographique a permis d'élucider le processus de transfert, les propriétés des solutions osmotiques et l'effet des ions. Notre objectif scientifique dans ce travail vise dans un premier temps à comprendre les transferts de matières dans un système pectine/ eau/ion et plus spécialement étudier le partage ionique et les interactions entre les composants du système. Ensuite, dans un deuxième temps, il vise à réaliser une simulation théorique par dynamique moléculaire dans le but de compléter les résultats expérimentaux et de contribuer à une description approfondie des interactions et des transferts.

2^{ème} partie : MATERIELS ET METHODES

1. Mise au point du système d'étude : Effet de la cuisson sur les paramètres physico-chimiques de l'aubergine

Dans un premier temps, nous avons validé un protocole de cuisson standardisé. Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons d'aubergines qui ont été cuites selon deux modes de cuisson. Nous avons mesuré la teneur en eau, les teneurs en minéraux ainsi que la fermeté des aubergines crues et cuites.

1.1. Préparation des échantillons

Les aubergines (*solanum melongena* L) ont été achetées dans une entreprise de distribution des fruits et légumes. Elles ont été sélectionnées suivant leurs aspects proches de couleur, de fermeté et de forme. Les produits sont épluchés manuellement et coupés en échantillons sous forme d'un cylindre (hauteur = 2,5cm, Diamètre = 6cm) de masse moyenne $28g \pm 2g$ (**Figure 15**)

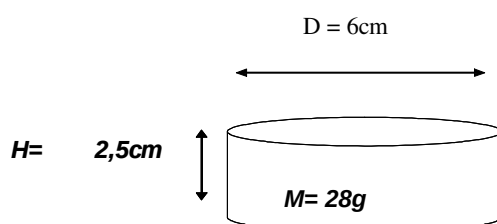


Figure 15. Aubergine crue épluchée et coupée sous forme d'un cylindre

1.2. Appareillage de cuisson

L'appareil utilisé pour la cuisson est un four à convection combiné air et vapeur (**Figure 16**): l'air chauffé est brassé par ventilation mécanique directement dans l'enceinte du four. La circulation d'air est obtenue par un système de soufflage et de reprise d'air, ce qui accroît l'efficacité.

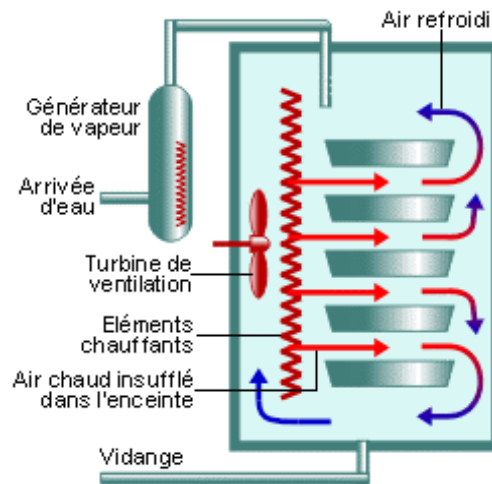


Figure 16. Four industriel combiné air et vapeur

Il est aménagé par :

- Un système de production de vapeur : la vapeur produite par un générateur de vapeur est amenée dans la chambre de cuisson. Par l'intermédiaire d'un ventilateur, elle assure une cuisson uniforme.
- Un volet réglable pour permettre l'évacuation des vapeurs.
- Une sonde de température à cœur pour une grande précision des températures de cuisson

Le four peut fonctionner suivant le mode de cuisson : à sec, à mi-vapeur, à la vapeur.

1.3. Conditions et paramètres de cuisson

L'aubergine n'est pas consommable à l'état cru. Généralement, sa cuisson est effectuée avec sa peau à très haute température ($> 150^{\circ}\text{C}$). Celle-ci varie afin d'obtenir une texture molle et atteindre une cuisson complète à cœur du produit. Cependant, les performances du four peuvent jouer un rôle important sur la qualité et sur le temps de cuisson. Les essais préliminaires effectués à des températures entre 150°C et 175°C nécessitent de longues périodes de cuisson pouvant atteindre 1h. Pour cela, nous avons décidé de choisir une gamme de températures allant d'un minimum de 185°C jusqu'à 250°C afin de pouvoir suivre l'évolution du produit au niveau textural et organoleptique, de donner une description plus approfondie et de préciser la différence de comportement à des intervalles de température bien fixés. Deux modes de cuissons ont été choisis pour la cuisson avec 3 niveaux de température

pour la cuisson à mi-vapeur, et 4 niveaux de température pour la cuisson à sec pendant 15 ou 20 minutes (*Figure 17*).

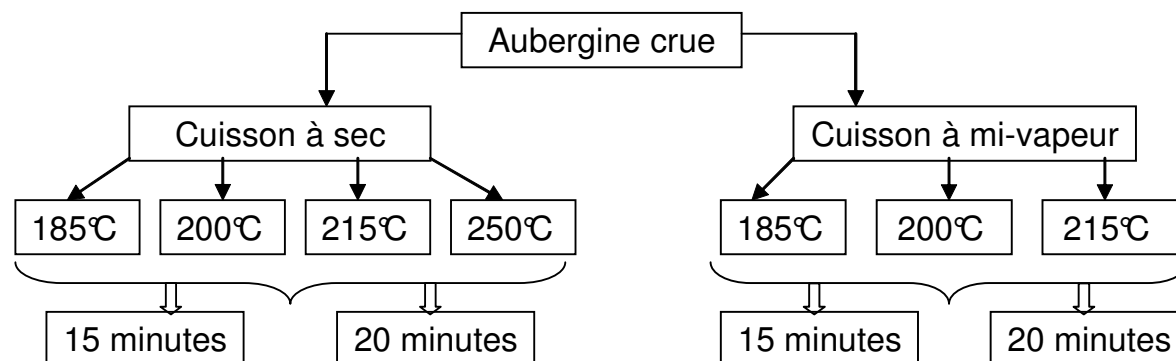


Figure 17. Les différents niveaux et paramètres du processus de cuisson

1.4. Etude de l'homogénéité de la cuisson dans le four

Au fond d'une plaque de cuisson, nous avons mis un papier de cuisson anti-adhérent. Ensuite, nous avons placé les aubergines après découpe. Leur disposition sur la plaque et leur niveau de chargement sont illustrés sur la *Figure 18*. L'homogénéité de la cuisson a été vérifiée par des prélèvements de trois échantillons de chaque niveau et des mesures des pertes de poids et des pertes en eau.

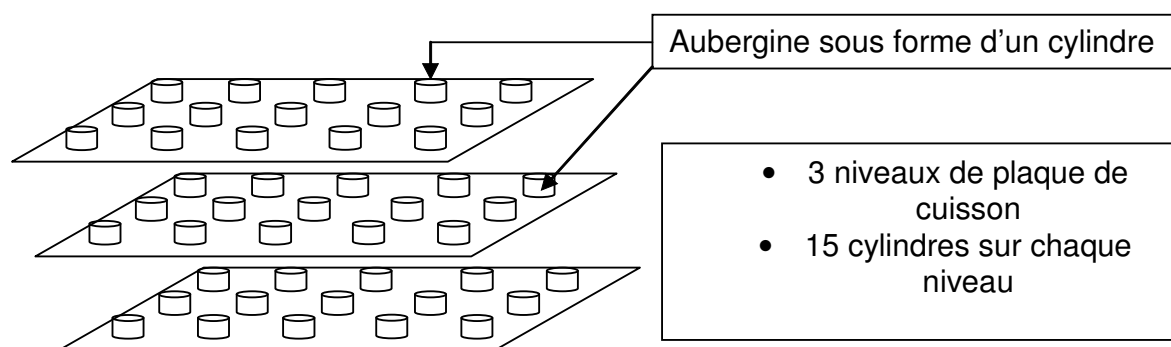


Figure 18. Disposition et répartition des aubergines cuites sur les plaques de cuisson

2. Etude du transfert de matières par immersion dans des solutions salines

L'étude de transfert de matières (eau, sel) a été réalisée sur des aubergines immergées dans différentes solutions salines (solutions saturées, solutions concentrées et solutions mixtes).

2.1. Préparation des échantillons

L'aubergine crue est préparée sous forme d'un cylindre selon la technique décrite précédemment dans le paragraphe 1.1 du chapitre matériels et méthodes. Le protocole de cuisson utilisée dans cette partie est : 185°C/15 minutes/four à mi-vapeur. Le poids du cylindre d'aubergine après cuisson est de 25g $\pm$ 2g. A la sortie du four, la hauteur moyenne et le diamètre moyen des échantillons sont respectivement 20mm $\pm$ 2mm et 40mm $\pm$ 4mm. Ils sont refroidis pendant 10 minutes dans une cellule de refroidissement rapide jusqu'à 10°C à cœur avant d'être immergés dans les solutions salines. Ce qui permet d'éviter les pertes en eau dues au temps de refroidissement normal et l'effet de la température élevée sur les transferts.

2.2. Préparations des solutions salines

2.2.1. Cas des solutions salines saturées

Des solutions de composition variable et de concentration saturée sont préparées en mélangeant à 20°C le sel avec de l'eau jusqu'à dissolution complète. La nature du sel utilisé est présentée dans le **Tableau 4**. Cette gamme de sel a été choisie selon leur différence de l'activité de l'eau (a_w), de solubilité et de masse molaire.

2.2.2. Cas des solutions salines concentrées à 200g/L solution

La préparation des solutions concentrées est effectuée avec six types de sels sélectionnés parmi les onze utilisés pour les solutions saturées afin de couvrir un grand nombre de cations

et d'anions différents dans la liste complète des sels. 200g de chaque type de sel ont été dissous dans un litre de solution. Dans la suite, pour distinguer les deux cas de solutions, les solutions concentrées sont nommées : solutions salines concentrées à 200g/L.

Tableau 4. Nature, masse molaire et solubilité des sels étudiés, a_w des solutions saturées ⁽¹⁾

Type de sel ^a	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité à 20°C (g/L)	Activité de l'eau (à saturation)
NaCl	58,44	360	0,75
KCl	74,55	340	0,85
MgCl ₂	95,22	542,5	0,33
CaCl ₂	110,99	745	0,29
K ₂ CO ₃	138,21	1120	0,44
Na ₂ CO ₃	105,99	455	0,92
CH ₃ COOK	98,15	-	0,23
NH ₄ Cl	53,49	300	0,79
KNO ₃	101,11	210	0,93
K ₂ SO ₄	174,3	120	0,97
NaBr	120	-	0,59

⁽¹⁾ Valeurs du Handbook of chemistry and physics; 51st edition, 1981

2.2.3. Cas de solutions mixtes concentrées

Deux types de sels ont été dissous simultanément dans l'eau afin de préparer une solution mixte. Les sels utilisés et leurs concentrations massiques sont rassemblés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5. Types et concentrations massiques des solutions mixtes

Solutions mixtes	Concentration massique (g/L solution)
NaCl : KCl	100 :100
NaCl : MgCl ₂	100 :100
KCl : MgCl ₂	100 :100
KCl : CaCl ₂	100 :100
MgCl ₂ : CaCl ₂	100 :100

Dans les trois cas, les solutions ont été préparées de manière à dissoudre complètement le sel dans l'eau déminéralisée à la température ambiante. Ensuite, elles sont conservées en chambre froide à 3°C avant de procéder à l'immersion des cylindres d'aubergines cuites déjà refroidis à 10°C et conservées dans la chambre froide à 3°C.

Le **Tableau 6** présente les propriétés physico-chimiques des solutions concentrées et mixtes. Les propriétés physico-chimiques des ions sont présentées dans le **Tableau 7** alors que leurs coefficients d'activité sont illustrés dans le **Tableau 8**.

Tableau 6. Propriétés physico-chimiques des solutions concentrées et mixtes concentrées

Propriétés physico-chimiques des solutions				
Solution	Force ionique μ (mole/kg solution) ^c	Concentration (mole/kg solution)	pH ^b	a_w ^a
<i>NaCl</i>	3,05	3,05	5,06	0,89
<i>KCl</i>	2,40	2,40	5,26	0,925
<i>MgCl₂</i>	2,76	0,92	4,50	0,946
<i>CaCl₂</i>	2,54	0,84	5,22	0,95
<i>NaCl/KCl</i>	2,74	2,74	5,16	0,915
<i>NaCl/MgCl₂</i>	2,92	2,01	4,70	0,928
<i>NaCl/CaCl₂</i>	2,81	1,97	5,14	0,916
<i>KCl/MgCl₂</i>	2,58	1,67	4,88	0,93
<i>KCl/CaCl₂</i>	2,46	1,63	5,24	0,95
<i>MgCl₂/CaCl₂</i>	2,65	0,88	4,86	0,94

^(a) Données selon (Neil *et al.*, 1965; Butler and Huston, 1967; Christenson, 1973; Wang *et al.*, 1998; Dinane *et al.*, 2002; El Guendouzi *et al.*, 2005) et à 25°C ; ^(b) pHmètre (Radiometer

Analytical, Remiremont, France) ; ^(c) force ionique : $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$

Tableau 7. Propriétés physico-chimiques générales des ions

Propriétés physico-chimiques des ions			
Type d'ion	Rayon ionique (Å) ^a	Electronégativité ^b	Masse molaire (g.mole ⁻¹)
Na^+	0,95	1,00	23
K^+	1,33	0,80	39
Mg^{++}	0,65	1,20	24
Ca^{++}	0,99	0,93	40
Cl^-	1,81	3,16	35,5
H_2O	-	3,50	18

^(a) Données selon (Noyes, 1962); ^(b) Données selon (Mullay, 1984).

Tableau 8. Coefficient d'activité γ des ions dans les solutions simples et mixtes

Types d'ions et solutions	γ^a	Types d'ions	γ
Na^+ (NaCl)	0,706	K^+ (KCl)	0,568
Na^+ (NaCl/KCl)	0,651	K^+ (NaCl/KCl)	0,552
Na^+ (NaCl/MgCl ₂)	0,608	K^+ (KCl/MgCl ₂)	0,605
Na^+ (NaCl/CaCl ₂)	0,668	K^+ (KCl/CaCl ₂)	0,623
Mg^{++} (MgCl ₂)	0,561	Ca^{++} (MgCl ₂ /CaCl ₂)	0,474
Mg^{++} (NaCl/MgCl ₂)	0,549	Ca^{++} (NaCl/CaCl ₂)	0,520
Mg^{++} (KCl/MgCl ₂)	0,482	Ca^{++} (KCl/CaCl ₂)	0,452
Mg^{++} (MgCl ₂ /CaCl ₂)	0,492	Ca^{++} (CaCl ₂)	0,479

^(a) Données selon (Neil *et al.*, 1965; Butler and Huston, 1967; Christenson, 1973; Wang *et al.*, 1998; Dinane *et al.*, 2002; El Guendouzi *et al.*, 2005) et à 25°C.

2.3. Dispositifs expérimentaux et conduite des traitements

L'expérimentation est conduite dans des récipients en verre de 100ml hermétiquement fermés. Les aubergines sont à l'état cuit. Chaque cylindre d'aubergine nécessite un récipient et le ratio massique aubergine/solution est de 1/2. Lorsqu'il n'y a pas d'agitation, les échantillons flottent à la surface de la solution avec une face non immergée. L'immersion forcée des échantillons dans les solutions saturées et concentrées a été assurée en utilisant un bâtonnet en bois très fin piqué au milieu de l'échantillon pour maintenir tout le cylindre au dessous du niveau du liquide (*Figure 19*).

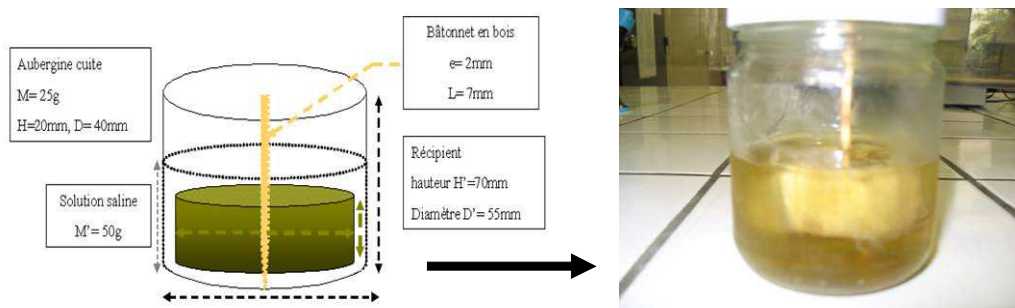


Figure 19. Échantillonnage récapitulatif du processus d'immersion

Tous les échantillons sont conservés dans le réfrigérateur à 3 ± 1 °C pendant 7 à 30 jours suivant les expérimentations.

Les prélèvements d'aubergine sont effectués après 3, 7, 10, 15, 20 et 30 jours afin de suivre les pertes en eau et les gains en solutés pour établir le temps d'équilibre de transfert. Les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée et essuyés rapidement à l'aide des papiers d'essuie afin d'éliminer l'excès de solution enrobant leur surface. Les pesées des cylindres d'aubergines et de la solution ainsi que le processus d'immersion ont été conduites dans la chambre froide à 3 ± 1 °C.

3.Méthodes d'analyses expérimentales et de calcul

3.1.Détermination de la teneur en eau initiale, Perte en Eau PE (%), Gain en Soluté (%) et Réduction de Poids (%)

La teneur en eau est déterminée par pesée suivant la norme internationale ISO 5534 :2004. Environ 20g d'aubergine crue ou 10g d'aubergine cuite ont été broyées avec du sable de quartz et mises dans l'étuve à 102°C pendant 24h afin de déterminer les pertes en eau, le gain en soluté. Neufs répétitions ont été effectuées pour les aubergines crues, cuites et traitées.

Calcul de la teneur totale en matière sèche (g MS/100g produit) :

$$MS(\%) = \frac{(M_{c2} - M_{c0})}{M_{c1} - M_{c0}} \times 100$$

M_{c0} est la masse, en g, de la capsule contenant le sable

M_{c1} est la masse, en g, de l'échantillon et de la capsule avant dessiccation

M_{c2} est la masse, en g, de l'échantillon et de la capsule après dessiccation

Calcul de la Perte en Eau PE (g eau/100g produit)

$$w(\%) = \frac{(m_0 - m_t)}{(M)} \times 100$$

m_0 est la masse d'eau dans l'aubergine cuite avant traitement

m_t est la masse d'eau dans l'aubergine cuite après traitement

M est la masse de l'aubergine cuite avant traitement

Calcul de la Réduction du poids RP (%) :

La perte en eau est calculée suivant l'équation donnée par Ozen et al., 2002.

$$\%RP = \frac{(p_0 - p_t)}{p_0} \times 100$$

p_0 (%) est la masse initiale crue de l'aubergine

p_t (%) est la masse de l'aubergine après cuisson à l'instant t

3.2.Détermination de la teneur en minéraux : Na, K, Ca, Mg : spectroscopie atomique par ionisation de flamme

La spectroscopie atomique par ionisation de flamme est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

Les concentrations de Na, K, Mg, Ca ont été déterminées suivant la norme ISO 8070 :1987 par absorption atomique (spectrophotomètre d'absorption atomique 1100, Perkin Elmer instruments, Bois d'Arcy, France), alimenté par une flamme air-acétylène. Les gammes étalons sont constituées de solutions contenant les différents cations à des concentrations croissantes situées dans le domaine de linéarité concentration/absorbance. Les échantillons d'aubergine sont dilués après minéralisation avec ou sans chlorure de lanthane suivant le minéral à doser.

La teneur en minéraux a été effectuée pour des aubergines crues et cuites ainsi que pour des aubergines traitées dans des solutions salines concentrées et concentrées mixtes.

3.3.Mesure du profil textural

La caractérisation de la texture est réalisée à l'aide d'une machine d'essai universelle : Lloyd instruments (TApplus, AMETEK Lloyd Instruments Ltd, Hampshire, U.K). Dans cette étude, la tige utilisée a 5mm de diamètre et la distance de pénétration est de 10mm pour l'aubergine cuite et crue avec une vitesse de 20mm/seconde et une précharge de 10 N. Toutes les mesures ont été effectuées à la température de $22\pm 1^\circ\text{C}$.

Les mesures de simple pénétration ont été réalisées sur 20 cylindres d'aubergines (10 crues et 10 cuites) et sur trois zones différentes pour chaque cylindre (**Figure 20**). D'autre part, des mesures ont été effectuées sur des aubergines cuites et traitées dans des solutions salines.

L'enregistrement du graphique force-déformation nous permet de déterminer la fermeté de l'aubergine (force nécessaire pour obtenir la déformation imposée). Un graphe typique est exposé sur la **Figure 21**. Elle est mesurée par le point maximal sur le graphique. Elle est exprimée en N.

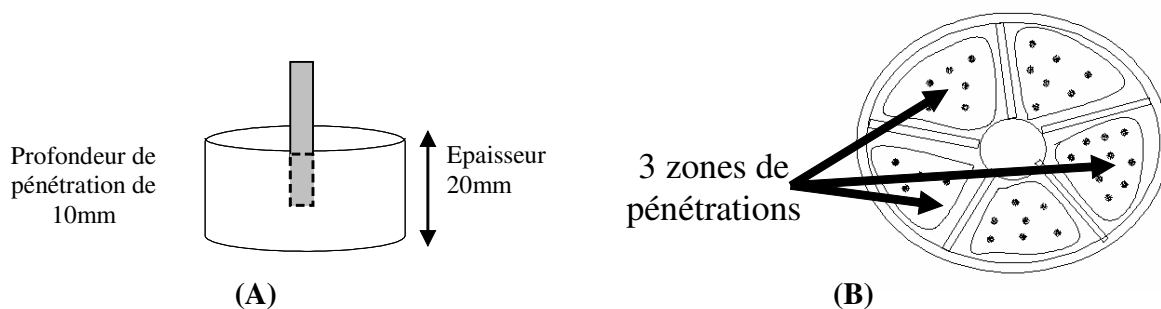


Figure 20. (A) : profondeur de la tige ; (B) : Le zones de pénétration de la tige pour réaliser les profils de texture

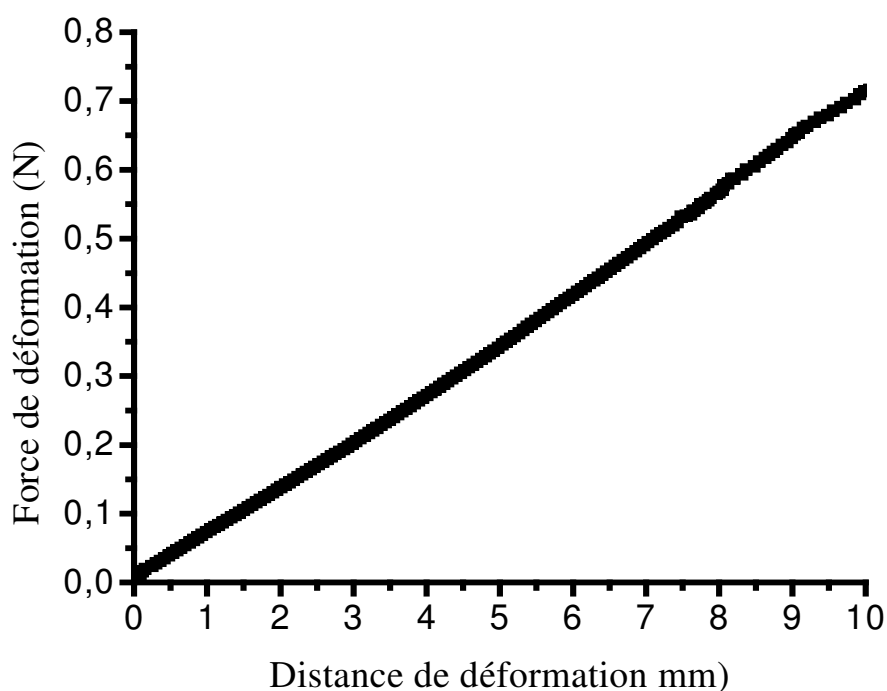


Figure 21. Force de déformation des aubergines après immersion dans des la solution saline en fonction de la profondeur de pénétration. Exemple : cas des aubergines après immersion dans une solution saturée de NaCl.

3.4.Détermination de la teneur en chlorure

La teneur en chlorure est déterminée suivant la norme ISO 5943 : 2006 qui consiste à mettre en suspension une prise d'essai dans l'eau. Ensuite, une acidification par l'acide nitrique suivie du titrage potentiométrique des ions chlorure avec une solution étalon de nitrate est effectuée.

La teneur en chlorure W_{Cl} en % massique est calculée au moyen de l'équation :

$$W_{Cl} = \left[\frac{(V_1 - V_0) \times \left(\frac{C}{1000} \right) \times M}{m} \right] \times 100$$

V_0 est le volume en ml de la solution étalon de nitrate d'argent, utilisé pour l'essai blanc ; V_1 est le volume en ml de la solution étalon de nitrate d'argent utilisé pour la détermination ; C est la concentration réelle exprimée en moles/L (=1000ml) de la solution étalon de nitrate d'argent ; m est la masse en g de la prise d'essai ; M est la masse molaire de Cl^- .

Le dosage des chlorures a été effectué pour des aubergines crues et cuites ainsi que pour des aubergines traitées dans des solutions salines concentrées et concentrées mixtes.

4. Détermination du coefficient de partage (K_p) des ions (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Cl^-)

Le coefficient de partage de chaque ion dans le système produit/solution à l'équilibre est :

$$K_p = \frac{C_a}{C_s}$$

où ; C_a est la concentration de l'ion dans l'aliment à l'équilibre en kg/(kg produit traité)

C_s est la concentration de l'ion dans la solution à l'équilibre en kg/(kg solution)

Concentration de l'ion dans l'aliment à l'équilibre (C_a)

$$C_a = C_{af} - \left(\frac{C_{a0}}{X} \right) \quad \text{où} \quad X = \frac{m_a}{m_{0a}}$$

C_{af} est la concentration de l'ion dans l'aliment après traitement en kg/(kg produit traité)

C_{a0} est la concentration de l'ion dans l'aliment avant traitement en kg/(kg produit)

m_a est la masse de l'aliment après traitement en kg

m_{0a} est la masse de l'aliment avant traitement en kg

Concentration de l'ion dans la solution à l'équilibre (C_s)

La concentration massique de l'ion (C_{0ion}) en kg/(kg solution) dans la solution avant traitement est :

$$C_{0ion} = \frac{n_{ion} \times M_{ion}}{V_s \times \rho_s \times 1000} \quad \text{et} \quad n_{ion} = \frac{m_{sel}}{M_{sel}} \times N_{at}$$

M_{ion} est la masse molaire de l'ion en g/mole, n_{ion} est le nombre de mole d'ion en mole, V_s est le volume de la solution en m^3 , ρ_s est la masse volumique de la solution en kg/m^3 , m_{sel} est la

masse du sel en g, M_{sel} est la masse molaire du sel en g/mole, N_{at} est le nombre d'atome dans le sel (ex : pour MgCl_2 , $N_{\text{cl}} = 2$; $N_{\text{Mg}}=1$)

La masse de l'ion dans 0,05kg de solution avant traitement ($m_{0\text{ ion}}$) est :

$$m_{0\text{ ion}} = \frac{C_{0\text{ ion}} \times m_s}{1000}$$

m_s est la masse de la solution utilisée ($m_s = 0,05\text{kg}$). Le ratio solution/produit est de 1/2.

D'autre part, la masse de l'ion absorbée par l'aliment (m_{ia}) est la masse de l'ion perdue par la solution utilisée (m_{ion})

$$m_{\text{ia}} = m_{\text{ion}} = \frac{C_a \times m_a}{1000}$$

C_a est la concentration de l'ion dans l'aliment après traitement en kg/(kg produit traité)

m_a est la masse de l'aliment après traitement en kg

La masse de l'ion dans la solution utilisée après traitement ($m_{f\text{ ion}}$) est :

$$m_{f\text{ ion}} = m_{0\text{ ion}} - m_{\text{ion}}$$

La concentration de l'ion dans la solution à l'équilibre C_s en kg/(kg solution) est alors :

$$C_s = \frac{m_{f\text{ ion}} \times 1000}{m_s}$$

m_s est la masse de la solution

5.Modélisation mathématique et étude théorique

5.1.Choix du système

Notre système modèle choisi pour la modélisation est un système complexe solide/liquide/migrant.

- L'aliment est simulé par un système constitué de 4% pectine et 96% d'eau afin de s'approcher de la réalité de notre aliment réel (aubergine).
- Le système liquide est la solution saline concentrée et mixte
- Le migrant est l'ion

5.2.Choix du modèle

Le but du modèle est d'établir une relation quantitative entre le coefficient de partage trouvé expérimentalement et les propriétés des ions, des solutions et de l'aliment afin de fournir un modèle mathématique pour la détermination théorique du coefficient de partage. Pour se faire, la modélisation a été réalisée à l'aide d'un logiciel Matlab 6,5.

Dans ce travail, un ajustement polynomial a été formulé dans sa forme de matrice originale. Nous avons développé un programme sous Matlab 6,5 (the Mathworks Inc software) (annexe 1) pour identifier les paramètres d'un modèle polynomial classique du 2^{ème} degré. La forme générale de l'équation est :

$$K = a_0 + \sum_i^N x_i a_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j b_{ij} + \sum_{i=1}^N x_i^2 c_i$$

Où K_p est le coefficient de partage théorique et a_0 , a_i , b_{ij} , c_i sont des constantes, x_i est le descripteur structural i considéré dans notre modèle.

La mesure de la variance (sy_2x) est estimée en utilisant n résidus entre le coefficient de partage K_p expérimental et modélisé (n mesures « expérimentales » sont utilisées pour ajuster le modèle). La matrice de variance-covariance des paramètres est calculée à partir de la matrice de Fisher et de la mesure estimée de la variance (sy^2x). La variance des paramètres σ_A repose sur la diagonale de la matrice résultante. $Y=XA$

Où Y est la valeur expérimentale de K_p , X est le facteur et la structure de notre modèle et A est le coefficient.

$$\hat{A} = (X^T X)^{-1} X Y^T$$

$$\hat{A} = (X^T X)^{-1} X_y^T$$

$$\sigma_A^2 = (X^T X)^{-1} \sigma_y^2$$

L'intervalle de confiance de chaque paramètre est donné par :

$$A \pm t_\alpha \delta \sigma_A \quad (t_\alpha \delta \sigma_A = \Delta A) \quad \text{avec } \delta = n - N \text{ et } \alpha = 0,95$$

Où A : vecteur du coefficient, t : nombre de student, α : niveau de confiance, δ : degré de liberté et ΔA : ampleur de l'intervalle de confiance

Plusieurs paramètres modèles sont utilisés :

- Aliment : polarité, nombre de liaison hydrogène, énergie totale
- Solution saline : concentration molaire, force ionique, activité de l'eau (a_w), pH, densité
- Ions : rayon ionique, charge, masse molaire, électronégativité de l'ion, nombre d'électron

5.3.Compilation des données moléculaires

Des données moléculaires sont nécessaires afin de procéder à la modélisation théorique du coefficient de partage. Les propriétés de l'aliment et des sels telles que la polarité, la masse molaire ont été sélectionnées en utilisant le logiciel « Molecular Modeling Pro (MMP) » version 5 (Chemsw Software inc). Les propriétés des ions telles que le rayon ionique, l'électronégativité, masse moléculaire et coefficient d'activité ont été sélectionnées selon la bibliographie (**Tableau 7**). Les propriétés physicochimiques des solutions ont été déterminées expérimentalement et calculées par les équations appropriées (**Tableau 6**).

6.Etude dynamique par simulation moléculaire

Une étude par dynamique moléculaire a été réalisée dans le but d'apporter des données explicites pour les études de transfert de matière. Les simulations de modélisation moléculaire ont été conduites en utilisant le programme de modélisation dynamique *InsightII* (v.1.6) avec un champ de force *CVFF* (*Consistent Valence Force Field*).

6.1. Choix du système

Dans le but d'essayer de simuler notre système expérimental composé de d'aubergine/solution/ion, une boîte de simulation de dimension 30cm/30cm/45cm A°3 a été construite. Elle comporte une molécule de pectine composée de 4 monomères de galactose entouré d'un nombre de molécules d'eau et des charges positives et négatives correspondantes

aux ions utilisés pour chaque système. Le nombre de résidus de pectine, d'eau et d'ions est présenté dans le

- Afin de respecter la neutralisation des charges dans la boîte simulée, le nombre de cations et d'anion est identique quelque soit le système simulé.

Tableau 9. Le choix du nombre de résidus a été effectué de manière à s'approcher de la réalité expérimentale. Il est basé sur deux approches expérimentales :

- les concentrations molaires en sel dans le cas de NaCl et KCl sont proches et plus élevées que celles dans le cas de MgCl₂ et CaCl₂. Nous avons en effet respecté cette différence en choisissant le nombre des ions monovalents largement plus élevé que celui des ions divalents.

- Afin de respecter la neutralisation des charges dans la boîte simulée, le nombre de cations et d'anion est identique quelque soit le système simulé.

Tableau 9. Nombre de résidus dans chaque boîte de simulation

Boîte	Nombre de Pectine	Nombre de résidus H ₂ O	Nombre de cations (charges positives)	Nombre d'anions (charges négatives)
Boîte 1 : pectine/eau/ NaCl	1 (4 résidus)	400	96	96
Boîte 2 : pectine/eau/KCl	1 (4 résidus)	400	96	96
Boîte 3 : pectine/eau/MgCl₂	1 (4 résidus)	359	43	86
Boîte 4 : Pectine/eau/CaCl₂	1 (4 résidus)	362	45	90

6.2.Minimisation du système et dynamique

La pectine a été construite et minimisée à 10 000 itérations afin de trouver le conformère énergétiquement le plus stable. Ensuite, elle est insérée dans la boîte qui contient de molécules d'eau et des charges positives et négatives. Une deuxième minimisation a été effectuée. Tout ceci a été suivi par un lancement de la dynamique de 20 picosecondes et 30 picosecondes à une température de 277°K (température expérimentable pour la conservation des échantillons réels). Après la dynamique, nous avons étudié les interactions suivant leur type et leur nature.

3^{ème} partie : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Etude du processus de traitement thermique sur les produits végétaux (aubergine)

Etant donné que la composition chimique de l'aubergine diffère selon les pratiques culturales (irrigation, fertilisation), les conditions extérieures (température, type de sol) et les conditions de stockage, il s'avère nécessaire de déterminer expérimentalement ses caractéristiques physicochimiques dans notre travail. Ensuite, nous allons présenter et valider un processus de cuisson adéquat afin de satisfaire aux exigences recherchées et relatives aux propriétés hydriques portant sur la limitation maximale des pertes en eau et l'optimisation des propriétés texturales portant sur la fermeté du produit.

1.1. Caractérisation de l'aubergine avant le traitement thermique

Le **Tableau 10** montre quelques constituants de l'aubergine crue (*Solanum melongena* L) selon la littérature et les analyses expérimentales. D'après la littérature, les teneurs en lipides et en protéines sont considérablement faibles en comparaison avec celle en fibres (pectine) et en glucides. L'eau est le composant majeur dans l'aubergine (> 90%). D'autre part, on remarque qu'elle contienne plusieurs types de minéraux avec des quantités variables allant de quelques mg à près de 300mg.

Tableau 10. Composition en eau et en minéraux de l'aubergine crue (g/100g produit cru)

Composant	Teneur pour 100g aubergine crue Valeur certifiée ^(a)	Teneur pour 100g aubergine crue Concentration mesurée ^(b)
Eau	92 - 94g	93g ± 2
Sodium, <i>Na</i>	3 mg	6 mg ± 3
Potassium, <i>K</i>	240 mg-260 mg	246 mg ± 36
Calcium, <i>Ca</i>	8 mg-10 mg	16 mg ± 4
Magnésium, <i>Mg</i>	10 mg-13 mg	19 mg ± 3
Chlore, <i>Cl</i>	50 mg – 55 mg	53 mg ± 10

^a (Selon Danish food composition database: technical university of Denmark, 2004)

^b chaque résultat exprime la moyenne de 5 échantillons mesurés 3 fois au cours du travail expérimental

1.2. Etude de l'influence des différents paramètres du processus de traitement thermique sur l'aubergine

1.2.1. Influence du couple temps/température sur la perte en eau

Les résultats sur les pertes en eau de l'aubergine sous l'effet de la cuisson sont présentés sur la **Figure 22**. Ils sont les moyennes de 5 répétitions $\pm$ l'écart type. Deux modes de cuissons ont été utilisés : cuisson à sec et cuisson à mi-vapeur. La cuisson à sec a été réalisée sous quatre niveaux de température (185°C-200°C-215°C-250°C) alors que trois niveaux de température ont été utilisés pour la cuisson à mi-vapeur (185°C-200°C-215°C) parce qu'on est limitée à une température maximale de 220°C pour le mode mi-vapeur.

Les deux modes de cuisson provoquent des pertes en eau différentes dans le produit. La comparaison entre le pourcentage d'eau perdue montre une différence de perte en eau de 30% entre la cuisson à sec et la cuisson à mi-vapeur. En revanche, pour chaque mode de cuisson, une légère différence (non significative) a été observée en augmentant le temps de cuisson de 5 minutes.

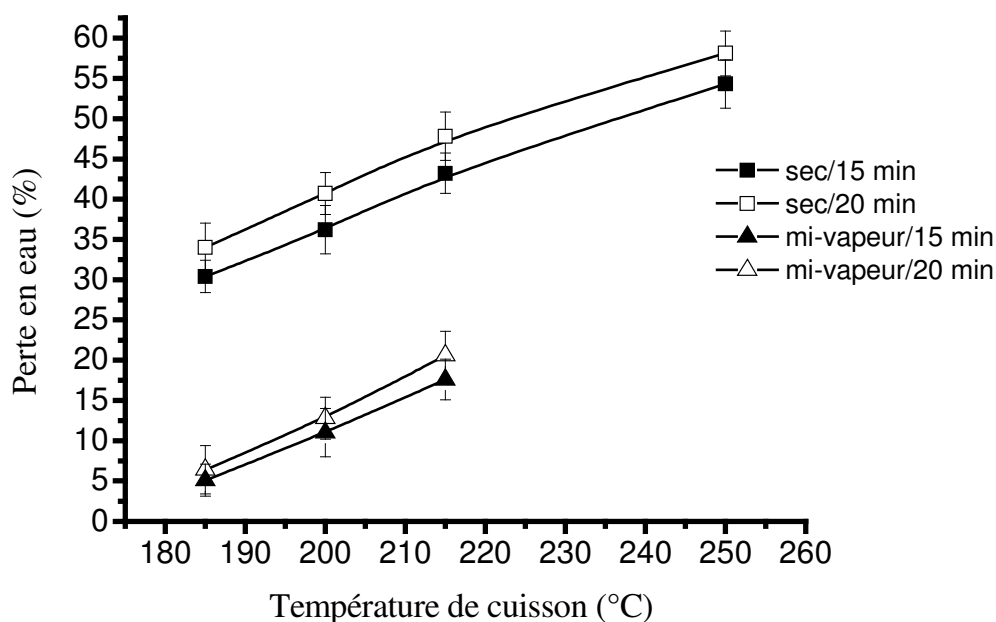


Figure 22. Moyenne de perte en eau de l'aubergine^(a) en fonction du temps de cuisson (15 ou 20 minutes) sous trois températures (185°C, 200°C et 215°C) selon la cuisson à mi-vapeur et sous 4 températures (185°C, 200°C, 215°C et 250°C selon la cuisson à sec. ^(a)aubergine de même épaisseur et de diamètre identique.

Lorsque la température de cuisson s'élève de 185°C à 215°C, nous apercevons que les pertes en eau du produit augmentent avec la température. Elle s'élève de 5% à 18% et de 28% à 40% pour les produits cuits pendant 15 minutes à mi-vapeur et à sec respectivement. Ces valeurs montrent que, même pour un maximum de température utilisée avec le mode à mi-vapeur ($T^{\circ}=215^{\circ}\text{C}$), les pertes d'eau sont plus faibles que celles trouvées avec la température la plus basse utilisée pour la cuisson à sec ($T^{\circ}=185^{\circ}\text{C}$).

1.2.2.Cas de cuisson à sec

Dans le cas où le produit est placé dans un courant d'air chaud et sec (cas de mode de cuisson à sec), l'écart de température entre le produit et l'air est tel qu'il apporte l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau du produit. La vaporisation de l'eau est favorisée par conduction jusqu'à la surface supérieure du produit ensuite par convection vers l'atmosphère du four. Ce qui implique que le processus de perte d'eau pendant la cuisson à sec est identique à un processus de séchage par vaporisation. Il a lieu uniquement par la partie supérieure du produit et se fait par convection tandis que la partie inférieure reste humide.

Pour les produits cuits à sec, la migration de l'eau de l'intérieur à la surface du produit est très rapide. Par effet thermodynamique avec l'atmosphère sec à l'intérieur du four, la température à cœur du produit augmente accélérant ainsi la migration de l'eau et son évaporation à la surface. L'évaporation est d'autant plus importante que la température s'élève à cœur du produit parce que l'humidité relative (HR) de l'air est encore loin d'atteindre la saturation. Il s'y forme au fur et à mesure une croûte à la surface du produit qui devient de plus en plus importante au cours de la cuisson par le fait de la déshydratation du produit et qui empêche la migration de l'eau vers la surface du produit et ralentit les pertes en eau.

1.2.3.Cas de cuisson à mi-vapeur

Pour les produits cuits à mi-vapeur, l'air pulsé à l'intérieur du four conserve une humidité relative supérieure à l'air sec (HR de l'air humide dans le four = 10 à 20%). De plus, nous pouvons supposer que la répartition de la vapeur d'eau et sa condensation est réalisée de manière homogène à la surface et sur les bords du produit par l'intermédiaire du ventilateur.

Ce qui implique que l'énergie apportée par l'air chaud va pouvoir dans un premier temps vaporiser l'eau condensée et adsorbée à la surface du produit. L'air devient plus chargé en vapeur d'eau dont l'excès sera évacué par un volet fixé sur la face supérieure du four. Il se produit un ralentissement du phénomène de migration de l'eau de l'intérieur à la surface du produit. Ce qui explique les faibles pertes en eau du produit avec le mode mi-vapeur.

D'autre part, lorsque la température de cuisson s'élève, la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère augmente, l'eau tend à migrer de l'intérieur à la surface du produit et elle est libérée et écoulee sur le plateau de cuisson sous l'effet du phénomène de ruissellement.

Le diagramme de l'air humide peut donner une explication suffisante afin de bien comprendre la différence significative entre le mode de cuisson à sec et celui à mi-vapeur. Selon le diagramme de Mollier, à température T_0 et temps initiaux t_0 , l'humidité absolue (Y_{i0} = kg eau/kg air sec) dans l'atmosphère du four est plus élevée dans la cuisson à mi-vapeur puisque l'humidité relative est plus grande. Après un traitement thermique à température constante T et pendant la même période t , une quantité d'eau s'est évaporée du produit. Cette eau perdue est absorbée par l'atmosphère du four aboutissant une augmentation de l'humidité absolue finale (Y_i) de l'atmosphère du four. Cette augmentation est plus importante dans le cas d'une cuisson à sec puisque l'air sec est loin d'arriver à sa saturation et capable d'attirer davantage les molécules d'eau. Par conséquent, la différence d'humidité absolue ($Y_i - Y_{i0}$) de l'air est plus élevée dans le cas d'une cuisson à sec. Avec un débit d'air pulsé (Kg/h) identique, la capacité de séchage (kg eau/h) du four est proportionnelle à la différence d'humidité absolue ($Y_i - Y_0$). Ce qui signifie que la quantité d'eau évaporée du produit cuit à sec est supérieure à celle cuit du produit cuit à mi-vapeur.

Sur la base de ce raisonnement, nous pouvons apporter une explication sur la différence significative de perte en eau entre le mode à sec et à mi-vapeur.

1.3. Effet de la peau sur les pertes en eau pendant et après le processus thermique

Les courbes d'évolution des pertes en eau en fonction du temps d'égouttage ont été tracées sur des aubergines cuites à sec et mi-vapeur avec le même couple temps/température (185°C pendant 15 minutes). Elles sont présentées sur la **Figure 23**.

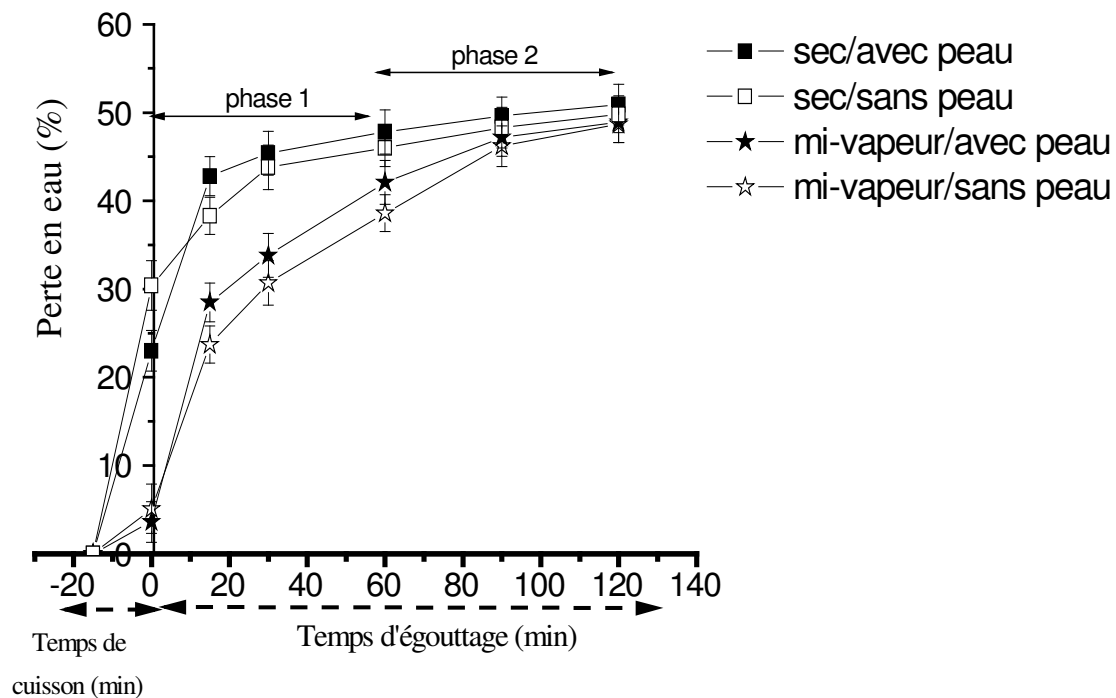


Figure 23. Moyenne des pertes en eau de l'aubergine ^b en fonction du temps d'égouttage ^c pour deux modes de cuisson (à sec et à mi-vapeur) : couple temps/température = 15minutes/185°C. ^b aubergine de même épaisseur et de diamètre identique. ^c à 3°C dans une passoire

Les pertes en eau augmentent progressivement en fonction du temps d'égouttage. Deux phases ont été relevées sur la figure 3.3 : une phase de perte en eau dramatique (phase 1) qui correspond au début du processus d'égouttage jusqu'à 60 minutes. Cette phase est suivie par une phase de ralentissement de perte en eau suite à l'égouttage (phase 2) qui correspond à la durée entre 60 et 120 minutes.

A la sortie du four, nous constatons que dans le cas de la cuisson à sec, la peau protège le produit en limitant la vaporisation de l'eau sous l'effet de la cuisson. Ensuite, pendant la première phase d'égouttage (0 à 60 minutes), il semble que la présence de la peau accélère les pertes en eau du produit, mais la différence n'est pas significative.

Phase 1 : cette phase est caractérisée par des pertes en eau élevées pour les produit cuits avec et sans peau selon les deux modes de cuisson. Dans le cas des produits cuits à secs, la différence entre les pertes en eau après 60 minutes d'égouttage s'élèvent de 25% et 16% pour

la cuisson avec et sans peau respectivement. Dans le cas de produits cuits à mi-vapeur, cette augmentation est de 38% et 33% pour la cuisson avec et sans peau respectivement.

Phase 2 : La deuxième phase correspond au ralentissement de perte en eau pour les produits cuits avec et sans peau selon les deux modes de cuisson. Elle est caractérisée par de pertes eau très proches quelque soit le mode de cuisson. Ainsi, en fonction du mode de cuisson et à la fin du temps d'égouttage, l'aubergine avec et sans peau perd environ 50% d'eau en comparaison avec le taux d'eau initial dans le produit cru quelque soit le mode de cuisson.

D'après les résultats sur les produits traités en présence de la peau (**Figure 23**), celle-ci est supposée protéger le produit contre la migration de l'eau de l'intérieur vers les bords ainsi que l'évaporation à la surface durant la cuisson. A la sortie du four, la quantité d'eau présente dans le produit est emprisonnée entre la peau et la matière sèche solide. Elle se présente en excès sous forme de molécules d'eau libre susceptible de s'infiltrer entre les couches de matières sèches et de migrer très rapidement pendant la première phase d'égouttage sous l'effet du phénomène de perméabilité (0 à 60 minutes). Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet de la cuisson modifie la structure chimique des couches de matières sèches solides tels que les pectines et favorise la rupture des liaisons entre les molécules d'eau et la chaîne pectique. Ce qui aboutit à une déstructuration des molécules d'eau entraînant ainsi un ruissellement pendant la première phase d'égouttage. Les pertes en eau deviennent plus faibles pendant la deuxième phase du temps d'égouttage (60 à 120 minutes) parce que la teneur en eau libre diminue. En effet, en fonction du temps d'égouttage, la diminution de la température du produit ralentit progressivement la désorption de l'eau.

1.4.Validation des interprétations des pertes en eau par des mesures de réduction de poids

Les valeurs de réduction de poids (RP) des aubergines suite aux traitements thermiques sont présentées sur la **Figure 24**. Elles sont les moyennes de 6 répétitions mesurées à 3 reprises. D'après la **Figure 24**, la réduction du poids de l'aubergine varie en fonction du mode de cuisson. Elle dépend également de la température. On constate que la perte de poids à sec est suffisamment plus grande que celle à mi-vapeur avec une moyenne de différence de 30%

quelque soit la température de cuisson. Dans le cas des aubergines cuites à sec, il est vraisemblable que la vaporisation de l'eau du produit est très accélérée par rapport au deuxième mode de cuisson. Ce qui implique une réduction du poids plus élevée. La surface d'échange entre l'aubergine et l'atmosphère sèche du four joue un rôle très important sur la réduction du poids.

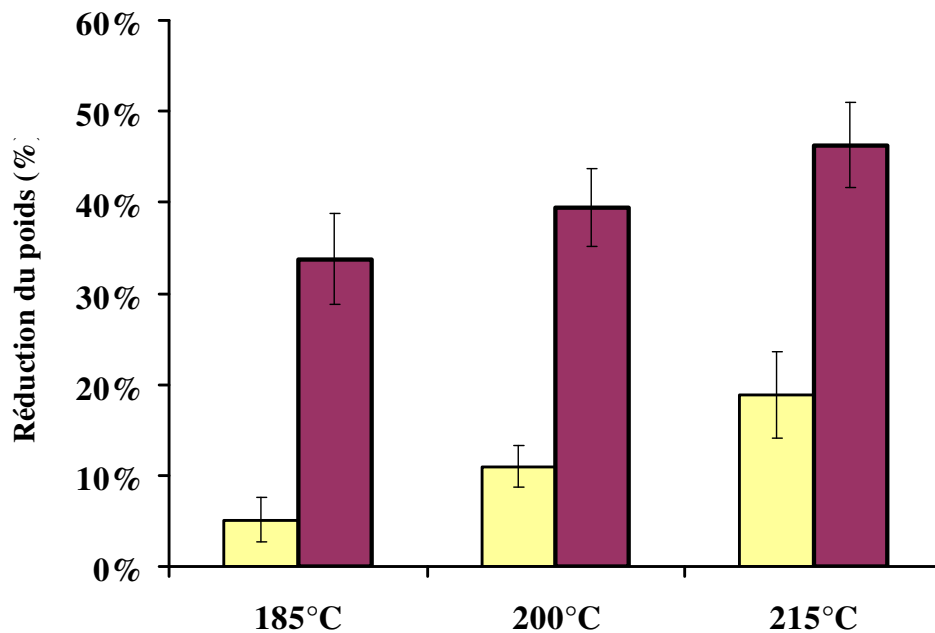


Figure 24. Moyenne de réduction de poids (RP) des aubergines en fonction de la cuisson sous trois niveaux de température (185°C, 200°C et 215°C) pendant 15 minutes et selon les deux modes de cuisson (cuisson à sec et cuisson à mi-vapeur) ■ RP (mi-vapeur) ■ RP (sec)

En effet, les études expérimentales ont été menées sur des aubergines crues épluchées sous forme d'un cylindre dont le diamètre (6cm) est supérieur à la hauteur (4cm). Ce qui fait que la vaporisation du produit est favorisée sur le côté supérieur et à travers les bords et la surface d'échange est plus élevée. Des essais de cuisson à sec ont été également effectués sur des aubergines sous forme d'un cylindre et dont la hauteur est de 8cm. Nous avons trouvé que les pertes de poids sont plus faibles. Ce qui permet de prouver la réduction du poids et par conséquent sur la réduction du volume sont affectées par la surface spécifique du produit. D'autre part, on remarque qu'une élévation de température de 185°C à 200°C n'a pas un effet dramatique sur la réduction du poids pour les deux modes de cuisson (figure 3.4). Cependant à 215°C, la perte de poids s'amplifie favorisant aussi une perte en volume particulière. Le produit perd toute sa fermeté et se rétrécit.

1.5. Influence du traitement thermique sur la teneur en minéraux

Les résultats obtenus sur la teneur en minéraux sont illustrés dans le *Tableau 11*. Les valeurs représentent la moyenne de cinq répétitions sur des aubergines crues et cuites.

Le processus de traitement thermique montre que les différents modes de cuisson provoquent une modification significative sur la teneur en minéraux. La teneur en minéraux est plus élevée dans le cas de la cuisson effectuée à mi vapeur que celle à sec quelque soit la température sélectionnée.

On s'aperçoit d'après les résultats obtenus que la teneur en minéraux augmente avec la température et varie en fonction du mode de cuisson et ainsi un gain en éléments minéraux par le produit semble avoir lieu. Néanmoins, d'après la littérature, les produits végétaux subissant un traitement thermique sont susceptibles de perdre une véritable quantité de leurs éléments nutritifs tels que les minéraux et les vitamines. Nous avons donc évalué la rétention réelle en minéraux des produits traités par rapport au produit cru initial. La rétention réelle (RR%) des éléments, après cuisson, est calculée selon la méthode proposée par (Murphy *et al.*, 1992).

Les rétentions réelles (RR) ont été calculées pour 4 minéraux dans les aubergines cuites. Elles représentent le pourcentage des minéraux restant dans le produit après le traitement thermique. D'après le *Tableau 11*, la perte en minéraux varie selon le mode de cuisson et la température. Elle est plus élevée pour les produits cuits à mi-vapeur par rapport à ceux cuits à sec sous différentes températures de cuisson.

$$RR\% = \frac{(teneur\ en\ minéraux\ par\ g\ d'aliment\ cuit) \times g\ d'aliment\ cuit}{(teneur\ en\ minéraux\ par\ g\ d'aliment\ cru) \times g\ d'aliment\ cru} \times 100$$

Eq.1

Tableau 11. Teneur en minéraux et rétention réelle (%) de *Na*, *K*, *Mg*, *Ca* des aubergines en fonction de la température et du mode de cuisson.

		Teneur		Rétention réelle ⁽³⁾	
		mg/100g aubergine crue ⁽²⁾	mg/100g aubergine cuite ⁽¹⁾		
Température	Mode de cuisson			valeur (%)	E.T ⁽⁴⁾
<i>Na</i>					
185°C	sec	5,5	5,8	91,7	1,8
	mi-vapeur	5,0	7,4	83,0	1,4
200°C	sec	5,4	6,1	89,5	2,1
	mi-vapeur	4,9	8,1	81,4	1,3
215°C	sec	5,1	6,2	84,7	1,5
	mi-vapeur	4,8	8,8	79,2	2,2
<i>K</i>					
185°C	sec	238,2	251,2	96,8	2,4
	mi-vapeur	217,4	323,1	88,4	2,2
200°C	sec	230,6	262,0	93,7	2,5
	mi-vapeur	209,8	348,1	85,3	1,6
215°C	sec	214,8	262,2	87,3	3,4
	mi-vapeur	206,3	382,1	83,9	2,3
<i>Mg</i>					
185°C	sec	17,2	18,1	89,5	2,5
	mi-vapeur	15,1	22,4	78,5	2,7
200°C	sec	16,5	18,8	86,2	2,4
	mi-vapeur	14,7	24,4	76,6	2,2
215°C	sec	15,7	19,1	81,6	2,7
	mi-vapeur	12,2	13,9	72,6	2,3
<i>Ca</i>					
185°C	sec	15,3	16,1	93,2	3,2
	mi-vapeur	13,2	19,6	80,4	4,1
200°C	sec	14,8	16,8	90,1	3,1
	mi-vapeur	12,8	21,3	78,3	3,6
215°C	sec	13,6	16,6	83,0	2,2
	mi-vapeur	12,8	23,7	78,0	1,8

⁽¹⁾ sans peau pendant 15 minutes ; ⁽²⁾ valeurs en fonction du facteur de réduction de poids ; ⁽³⁾ teneur en minéraux de l'aubergine crue avant cuisson [*Na* (6mg/100g), *K* (246mg/100g), *Mg* (19mg/100g) et *Ca* (16mg/100g)] ; ⁽⁴⁾ E.T. Ecart type

En effet, la cuisson à la vapeur déclenche un flux important d'entrée de vapeur d'eau. Ce qui induit la fixation des minéraux sur les molécules de vapeur d'eau adsorbés à la surface de la matrice végétale. Une telle perte peut être partiellement expliquée par les effets de lixiviation causés par la vapeur d'eau. Durant la cuisson, une partie de la vapeur d'eau peut rentrer et couler à travers le produit et s'écoule sous forme de gouttelettes d'eau après avoir solubilisé les minéraux. Ce cycle continu de solubilisation des minéraux par la vapeur et l'effet de ruissellement sous forme de gouttelettes d'eau conduit à une perte plus élevée des minéraux

dans le cas de la cuisson à mi-vapeur que dans le cas de la cuisson à sec. La solubilisation dépend du type du minéral et de sa capacité d'interagir avec les molécules d'eau autour de son environnement. La cuisson à sec produit également un flux continu d'exsudation des jus et des sucs cellulaires en cours de cuisson aboutissant à un lessivage des minéraux du produit qui se dessèchent ultérieurement.

D'autre part, la comparaison entre la rétention réelle pour les 4 minéraux indique que cette dernière est plus élevée pour le potassium et le calcium que pour le sodium et le magnésium quelque soit la température et le mode de cuisson. Ceci est probablement dû au comportement différent des 4 minéraux relativement solubles dans l'eau pendant la cuisson. Le sodium et le magnésium de masse molaire plus faible que le potassium et le calcium sont attirés par la vapeur d'eau et plus exposés aux effets de ruissellement.

1.6. Influence du traitement thermique sur les propriétés texturales de l'aubergine

Les propriétés texturales des aubergines cuites sont représentées par la fermeté du produit après le traitement thermique. Une déformation de 10mm a été appliquée sur tous les produits cuits à différentes températures et deux modes de cuisson ; la force maximale nécessaire pour déformer 10mm du produit est exprimée en Newton et représentée dans le **Tableau 12**.

Tableau 12. Force maximale de 50% de déformation de l'aubergine crue ⁽¹⁾ et l'aubergine cuite ⁽²⁾ après 15 minutes de cuisson sous trois températures (185°C-200°C-215°C) et selon deux modes de cuisson (à sec et à mi-vapeur).

	force de déformation (N)					
aubergine crue	19 ± 0,14					
température	185°C		200°C		215°C	
Mode de cuisson	sec	mi-vapeur	sec	mi-vapeur	sec	mi-vapeur
aubergine cuite	0,67 ± 0,057	0,78 ± 0,24	0,64 ± 0,18	0,75 ± 0,15	0,58 ± 0,025	0,70 ± 0,1

⁽¹⁾ et ⁽²⁾ moyenne de 5 échantillons ± l'écart type.

A partir des résultats obtenus, nous nous apercevons, après 15 minutes de cuisson, qu'il y a une chute nette de la force appliquée pour tous les produits traités par rapport à l'aubergine crue. Ainsi, la durée de cuisson a un effet très important sur la fermeté du produit.

Afin de mieux comprendre l'effet de ce paramètre et apporter plus de précisions sur l'influence du temps sur les propriétés texturales, nous avons testé la force maximale de 10mm déformation sur des produits après 5, 10, 15 et 20 minutes de cuisson. Nous avons ensuite évalué la fermeté par rapport au produit initial cru.

La fermeté relative est exprimée par le rapport de la force exercée à l'aubergine cuite sur celle exercée à l'aubergine crue. D'après les *Figure 25* et *Figure 26*, elle varie avec la durée de cuisson, la température et selon le mode de cuisson.

Il est pertinent que les résultats obtenus sur la fermeté relative prouvent que la cuisson à sec accélère la déstructuration du produit par rapport à la cuisson à mi-vapeur quelque soit la température de cuisson et relativement à la durée de cuisson. De plus, on constate que l'élévation de la température de cuisson provoque un effet positif sur la perte de fermeté quelque soit le mode de cuisson.

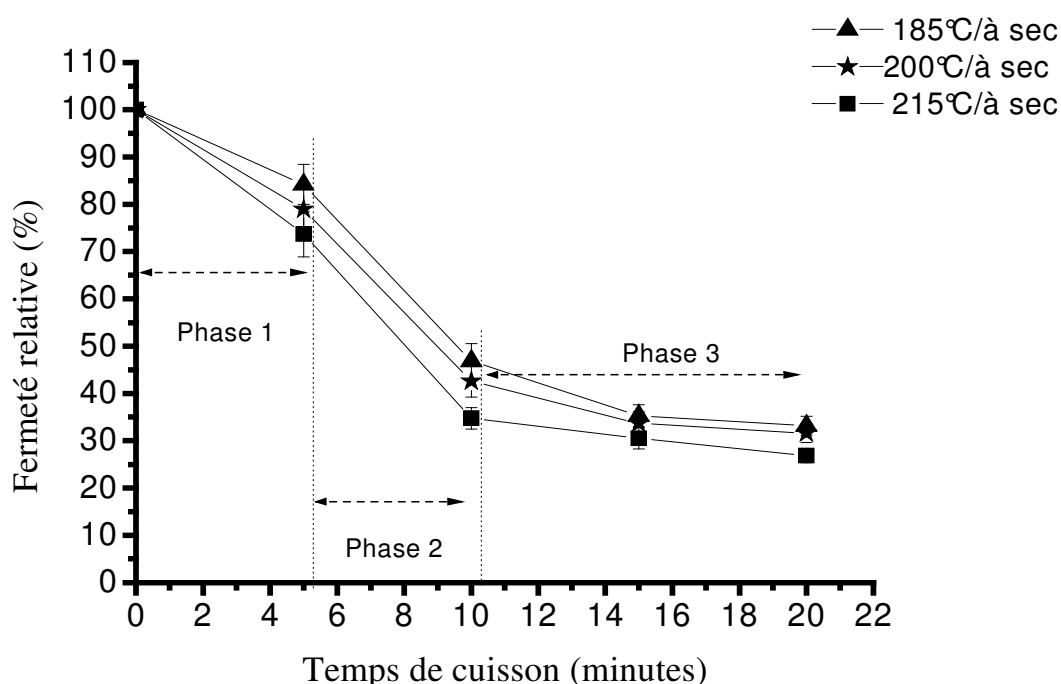


Figure 25. Perte de fermeté ⁽¹⁾ des aubergines durant la cuisson sous trois températures (185°C, 200°C et 200°C) et selon le mode de cuisson à sec ; ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons $\pm$ l'écart type.

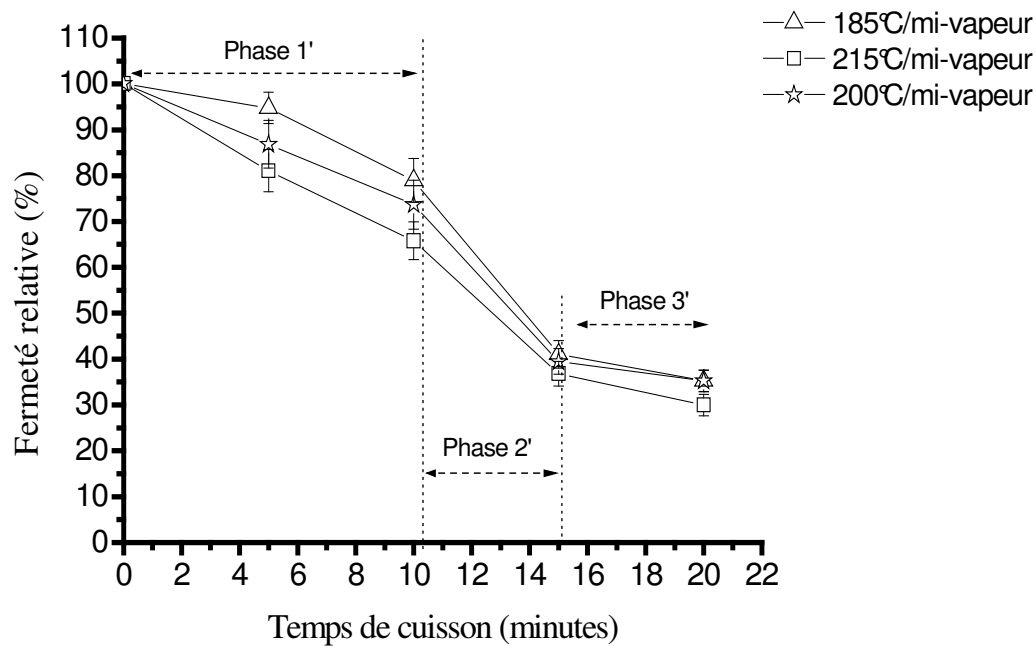


Figure 26. Perte de fermeté ⁽¹⁾ des aubergines durant la cuisson sous trois températures (185°C, 200°C et 200°C) et selon le mode de cuisson à mi-vapeur ; ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons $\pm$ l'écart type.

L'étude des cinétiques de perte de fermeté pour chaque mode de cuisson montre trois phases qui correspondent à trois étapes dans le comportement textural des produits. Ces comportements varient en fonction de la température et du mode de cuisson.

1.6.1. Cas de la cuisson à sec (Figure 25)

-Phase 1 : elle correspond à la durée entre le début jusqu'à 5 minutes de cuisson. Elle est caractérisée par une perte de fermeté allant de 16% à 38%. A ce stade, l'aubergine reste toujours crue et nécessite un temps de cuisson plus long.

-Phase 2 : elle correspond à la durée entre 5 et 10 minutes de cuisson. Elle est caractérisée par une perte importante de fermeté (pente de perte= 10%/minute). A la fin de cette phase, la perte de fermeté représente 60% et 70% par rapport à la fermeté initiale de l'aubergine crue pour la cuisson à sec à 185°C et 215°C respectivement. A ce stade, cette perte est trop élevée provoquant un ramollissement exagéré des produits.

-Phase 3 : elle correspond à la durée entre 10 et 20 minutes de cuisson. Elle est caractérisée par une légère perte de fermeté de l'ordre de 15% quelque soit la température de cuisson. Pendant cette phase, après 15 minutes environ, un début de formation de croûte à la surface

du produit sert de barrière pour limiter la cuisson, la perte d'eau et la perte de fermeté. La fermeté n'évolue plus avec le temps de cuisson

1.6.2. Cas de la cuisson à mi-vapeur (Figure 26)

-Phase 1' : elle correspond aux premières 10 minutes de cuisson. Elle est caractérisée par une perte lente de fermeté de l'ordre de 6 à 20% en fonction de la température. Il faut 10 minutes de cuisson à mi-vapeur pour atteindre la fermeté obtenue après 5 minutes de cuisson à sec. L'aubergine reste toujours crue.

-Phase 2' : elle correspond à la durée de cuisson entre 10 et 15 minutes de cuisson. Elle est caractérisée par une pente élevée de perte de fermeté (10%). Elle représente 60% de perte par rapport à la fermeté initiale de l'aubergine crue. Ce taux correspond à un taux similaire atteint après 10 minutes de cuisson à sec. A la fin de cette durée (après 15 minutes), nous pouvons supposer une cuisson quasiment complète du produit. Ce taux correspond à un taux similaire atteint après 10 minutes de cuisson à sec.

-Phase 3' : Cette phase correspond à la durée de cuisson entre 15 et 20 minutes. Elle est caractérisée par une perte de fermeté plus élevée que celle trouvée au même intervalle de temps pendant la cuisson à sec. Elle est de l'ordre de 7%. A la fin de cette phase (après 20 minutes de cuisson), la fermeté du produit devient très proche que celle obtenue à 15 minutes de cuisson à sec.

1.6.3. Confirmation de la formation d'une croûte à la surface du produit

La formation d'une croûte mince à la surface du produit apparaît pendant la phase 3 après 15 minutes de cuisson à sec. Au moment de la pénétration et la déformation de 10mm, les comportements des aubergines différent selon les modes de cuisson. L'examen du changement de fermeté a été enregistré à la surface du produit dans la zone entre 0 et 1mm de déformation. Les tests ont été effectués directement après 5 minutes de la fin de cuisson (= temps nécessaire pour le refroidissement du produit) afin de limiter les pertes en eau causées par désorption et ruissellement au moment de l'égouttage.

Les comportements texturaux des aubergines cuites à sec sous trois températures suite à des tests de pénétration et de déformation de 3 mm sont présentés sur la **Figure 27**. Ceux des aubergines cuites à mi-vapeur pour la même profondeur sont présentés sur la **Figure 28**.

On distingue deux groupes de comportements vis-à-vis de la fermeté des produits. Pour les produits cuits à mi-vapeur (**Figure 28**), l'amplitude de force de déformation progresse linéairement avec la déformation. En revanche, pour les produits cuits à sec, nous avons souligné un comportement de fracture caractérisé par un passage progressif de la casse à la malléabilité (**Figure 27** ; minimum b). Ce comportement est marqué à la surface du produit (entre 0 et 0,5 mm). Cette transition est distinguée principalement par l'atténuation d'une pointe de force sur l'axe des ordonnées de la courbe de déformation (**Figure 27** ; pic a). En effet, la cuisson à sec engendre la formation d'une couche superficielle prête à subir certaines modifications comme la déshydratation et le brunissement. La formation d'une croûte devient plus épaisse avec l'augmentation de la température et de la durée de cuisson. L'épaisseur de la croûte est plus élevée dans le cas d'une cuisson à 215°C et décroît avec la diminution de la température. Ensuite, à partir de 3 mm jusqu'à 10mm de déformation, l'amplitude de la force progresse linéairement avec la longueur. Les forces de déformation sont présentées sur la **Figure 29**. Ainsi, elle est plus élevée dans le cas de cuisson à mi-vapeur que celle à sec quelque soit la température de cuisson. Il est à noter que la fermeté du produit cuit à mi-vapeur sous 215°C est très proche de celle du produit à sec sous 185°C. D'après ceci, nous pouvons confirmer que la fermeté du produit dépend non seulement de la température mais aussi du choix du mode de cuisson.

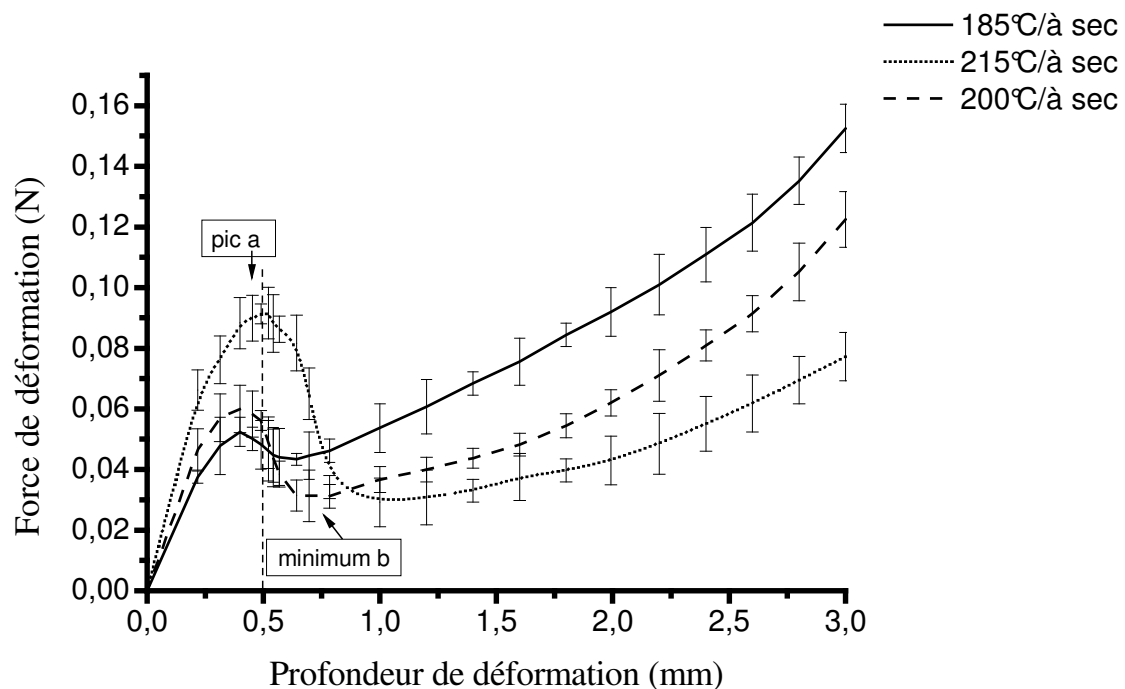


Figure 27. Evolution de la force de nécessaire ⁽¹⁾ pour la déformation de 3 mm des aubergines cuites pendant 15 minutes sous trois différentes températures (185°C, 200°C et 215°C) et selon le mode de cuisson à sec. ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons $\pm$ l'écart type.

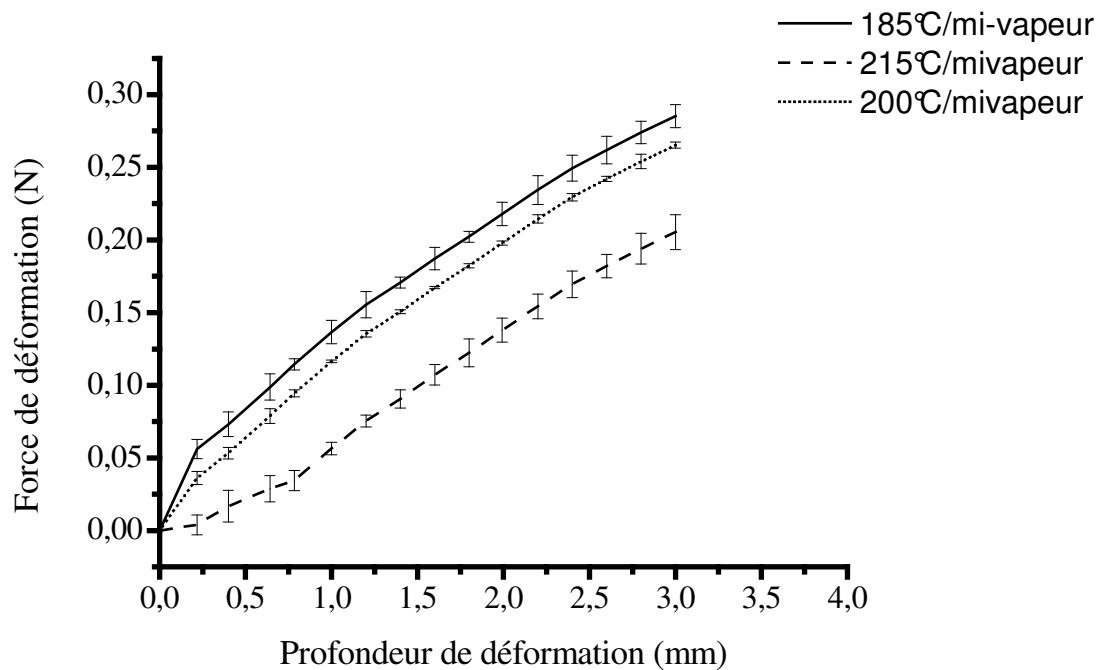


Figure 28. Evolution de la force de nécessaire⁽¹⁾ pour la déformation de 3 mm des aubergines cuites pendant 15 minutes sous trois différentes températures (185°C, 200°C et 215°C) et selon le mode de cuisson à mi-vapeur. ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons $\pm$ l'écart type.

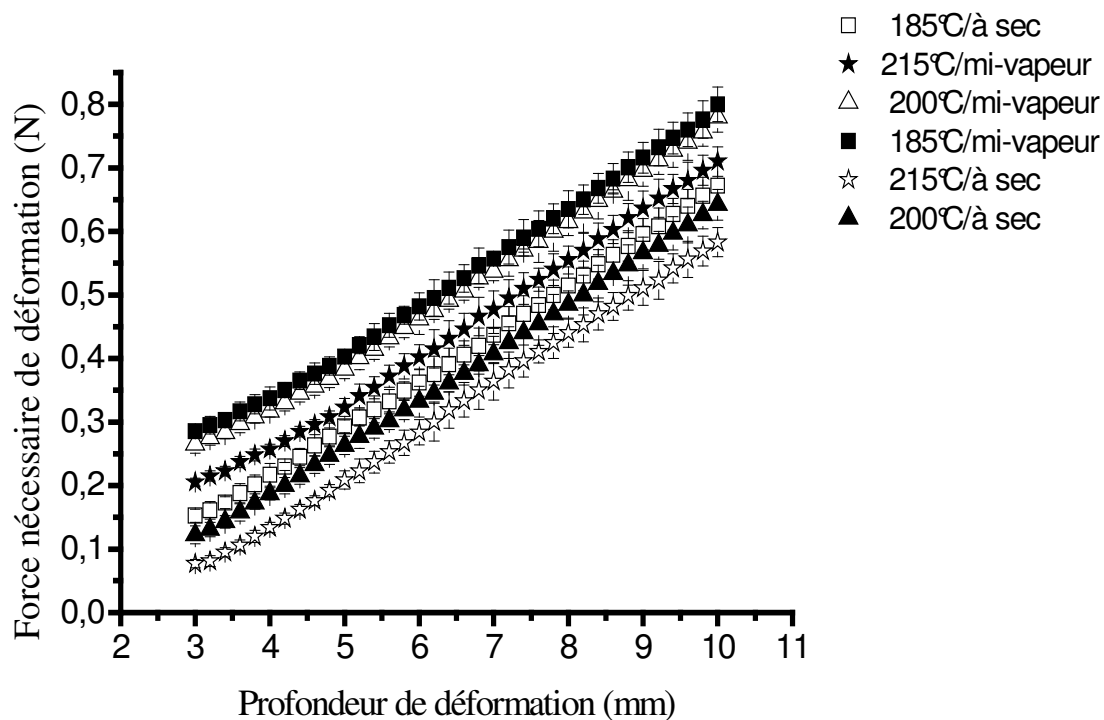


Figure 29. Evolution de la force de nécessaire⁽¹⁾ pour la déformation jusqu'à 10 mm des aubergines cuites pendant 15 minutes sous trois différentes températures (185°C, 200°C et 215°C) et selon les deux modes de cuisson (à sec et à mi-vapeur). ⁽¹⁾ moyenne de 5 échantillons $\pm$ l'écart type.

1.7. Discussion

L'analyse des résultats présentés montre qu'il est possible, en modifiant les paramètres physiques tels que la température, le temps et le mode de cuisson, de conduire à volonté un procédé de traitement thermique nous permettant de maîtriser les pertes et les modifications des propriétés physico-chimiques des produits végétaux.

La discussion qui suit comprend essentiellement deux volets principaux : il s'agit dans un premier temps d'identifier les paramètres qui régissent les pertes en eau, en minéraux et les réductions de poids d'un produit végétal dans un procédé de cuisson et dans un deuxième temps de valider notre choix du protocole de cuisson suivi pour le reste de notre étude.

La cuisson apporte en général un changement d'état physique et chimique des végétaux (Rehman *et al.*, 2003). La température, le temps d'exposition et le mode de cuisson sont des paramètres très importants à maîtriser puisqu'ils ont une influence directe sur les pertes en eau et la réduction du poids des produits végétaux. Elles ont aussi des effets non négligeables sur les pertes en minéraux et les réductions de la fermeté des produits. Les implications des résultats expérimentaux quant à la maîtrise technologique du procédé de cuisson des aubergines sont multiples :

-Une élévation de la température de cuisson, du temps d'exposition s'avère favorable pour les pertes en eau, pertes en minéraux et pertes de la fermeté. Selon Ertekin et Yalidz (2004), l'augmentation de la température de séchage des aubergines accélère leur déshydratation et diminue leur temps d'exposition. Lorsque la température de cuisson augmente de 15°C, les pertes en eau s'élèvent de 7% quelque soit le mode de cuisson.

L'utilisation des températures élevées (>180°C) conduit à des pertes de poids considérables qui peuvent atteindre 50% en fonction de l'humidité du produit. C'est le cas de la cuisson à sec. Ce qui paraît énorme dans la mesure où l'eau est le composant majeur de l'aubergine et la préservation de la masse reste toujours une exigence industrielle.

-Le choix du mode cuisson « mi-vapeur » permet de limiter les pertes mentionnées ci-dessus notamment les pertes en eau et par conséquent les pertes de poids. Compte tenu de la différence entre la cuisson à sec et à mi-vapeur portant sur l'injection de la vapeur d'eau chauffée dans l'atmosphère du four, les résultats ne paraissent pas étonnants. Ceux-ci justifient les avantages d'injection de la vapeur d'eau réchauffée dans le four révélés par

(Burg *et al.*, 1993). Avec cette méthode, nous pouvons réduire les pertes jusqu'à 30% en comparaison avec la cuisson à sec. Cependant, ceux-ci ne peuvent pas confirmer pleinement l'hypothèse que la cuisson à mi-vapeur permet de préserver les teneurs en composants des produits végétaux notamment les teneurs en minéraux. D'après Burg and Fraile (1995) et Fraile (1995), la dégradation et la perte des composants des produits végétaux sous l'effet du traitement thermique à la vapeur dépendent de la température, du temps d'exposition, de l'humidité et du type d'aliment. D'après les analyses effectuées, l'inconvénient majeur de la cuisson à mi-vapeur se concentre sur des pertes plus élevées en minéraux sous l'effet de ruissellement. Selon Kumar et Aalbersberg (2006), la cuisson à la vapeur est la plus nuisible sur la rétention des minéraux et des vitamines par rapport aux autres modes de cuisson. Cependant, la différence de perte en minéraux dans ce mode cuisson peut être relativisée compte tenu des pertes de poids considérables causées par le mode de cuisson à sec.

Etant donné que la cuisson apporte des changements structuraux portant sur les propriétés rhéologiques du produit traité, nous avons pu montrer l'effet du mode de cuisson sur la fermeté de l'aubergine. L'utilisation du mode de cuisson à mi-vapeur semble préserver la fermeté du produit alors que celui de cuisson à sec provoque des dégradations potentielles en terme de fermeté provoquant ainsi le ramollissement progressif avec l'augmentation de la température de cuisson. D'après les travaux de Greve *et al.* (1994), la perte de fermeté des tissus végétaux est très rapide pendant dans les premières minutes de cuisson à température élevée. Nos résultats expérimentaux montrent que la cuisson à sec a un impact plus rapide sur la fermeté par rapport à celle à mi-vapeur. Dans ce contexte, la cuisson à mi-vapeur demeure plus intéressante si la préservation de l'intégrité originelle de la structure tissulaire et d'une certaine fermeté est effectivement recherchée.

La charge occupée par le four et la teneur en eau initiale des produits ont aussi une influence importante et un impact appréciable sur les taux de pertes : Une charge très élevée à l'intérieur du four permet de modifier les caractéristiques physico-chimiques du four et par conséquent l'injection de la vapeur d'eau et du débit d'air pulsé (Ertekin and Yalidz, 2004). Enfin, dans le cas d'une cuisson à mi-vapeur, les paramètres spécifiques de notre four se régulent automatiquement de telle manière à accélérer la vitesse d'injection de la vapeur d'eau et augmenter le flux de la vapeur d'eau réchauffée en cas d'une charge faible et inversement dans le cas d'une charge élevée.

Des données indispensables portant sur la vitesse de l'injection d'air sec, le débit d'air du four et la fraction molaire de l'eau réchauffée et injectée permettraient de confirmer les processus

de pertes. Par manque de ces données, nous nous sommes contentés de comparer les résultats expérimentaux en fonction du choix de la température et du mode de cuisson, à charge constante.

Les résultats expérimentaux et la comparaison entre les pertes acquises sous l'effet de la cuisson contribuent à tirer une conclusion permettant de sélectionner le processus de cuisson le plus favorable. La combinaison entre les paramètres mentionnés (température, temps, mode de cuisson) nous a permis de mieux comprendre la réponse de l'aubergine au niveau de sa teneur en eau, son poids et sa fermeté.

Une cuisson à 185°C pendant 15 minutes avec un mode mi-vapeur diminue la majorité des pertes susceptibles de se produire sous l'effet de la cuisson. Les pertes relatives au produit initial cru montent à 5% et 70% pour l'eau et la fermeté respectivement, alors que la rétention en minéraux est de 90%, 96%, 80%, 89% respectivement pour le Na, K, Mg et Ca.

La suite des résultats et discussions porte sur des échantillons ayant été cuits selon le protocole le plus favorable (185°C/15minutes à mi-vapeur).

2. Etude des transferts de matières dans un système aubergine/solution saline saturée (PE) et gains en solutés dans le système aubergine/solution

L'objectif de cette partie est d'étudier la cinétique de transfert de matières (eau et soluté) des aubergines cuites à 185°C/mi-vapeur pendant 15 minutes puis immergées dans différentes solutions salines saturées.

2.1. Cinétique de pertes en eau (PE) et de gain en soluté (GS) sous l'effet de l'immersion dans des solutions saturées

Les pertes en eau des aubergines traitées par immersion dans 12 types de solutions salines saturées sont présentées dans les *Figure 30* et *Figure 31* alors que les gains en solutés (GS) sont exposés sur les *Figure 32* et *Figure 33*. L'immersion des aubergines a permis de sortir un pourcentage d'eau du produit plus élevé que celui de pénétration de solutés sauf dans le cas de K_2SO_4 et KNO_3 . Dès lors, le phénomène de déshydratation domine sur le phénomène de diffusion et cette dominance pourra être suivie par une perte de volume et de poids du produit. D'après les courbes de pertes en eau et de gain en soluté, des changements significatifs apparaissent pendant les 7 premiers jours du processus pour tous les types de sel. A partir du 8^{ème} jour, les forces de conduite du processus telle que la différence de potentiel chimique entre la solution et l'aubergine diminuent en fonction du temps. Cette diminution est due aux pertes en eau et aux gains en solutés dans les cylindres d'aubergine. Ensuite, dans l'intervalle de temps de 15 à 30 jours, un pseudo équilibre entre la phase liquide à l'intérieur du produit et la solution saline est atteint. La diffusion du sel vers le produit est principalement concentrée pendant les 7 premiers jours représentant une moyenne de 80% du total de gains en solutés.

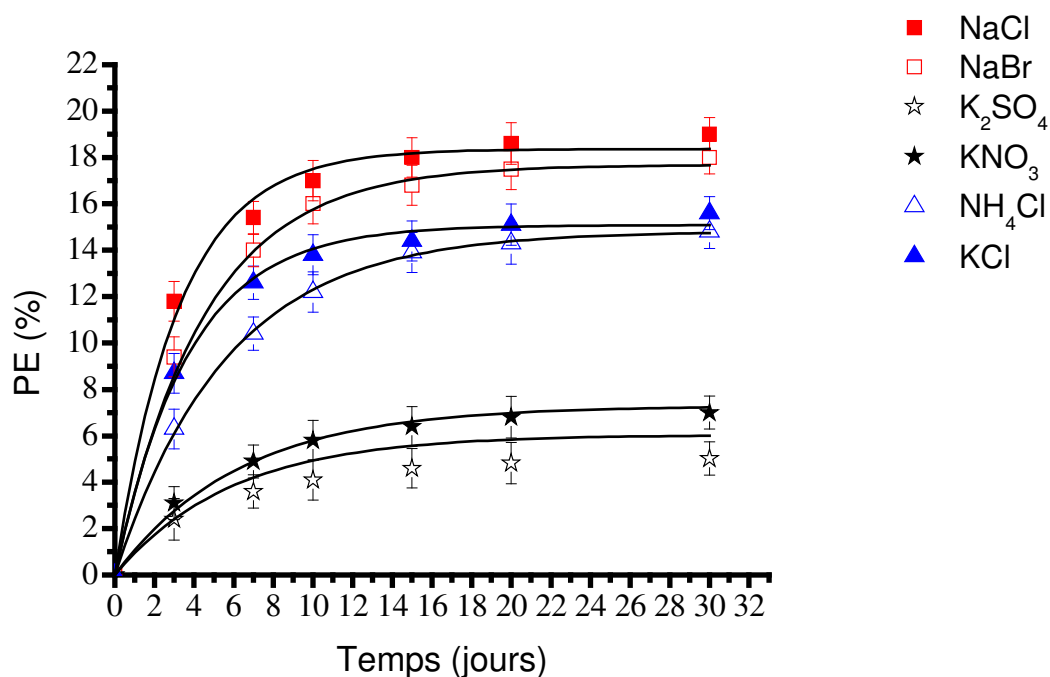


Figure 30. Evolution des pertes en eau (PE) des aubergines cuites immergées^a dans 6 types de solutions salines saturées. ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T°: 3°C

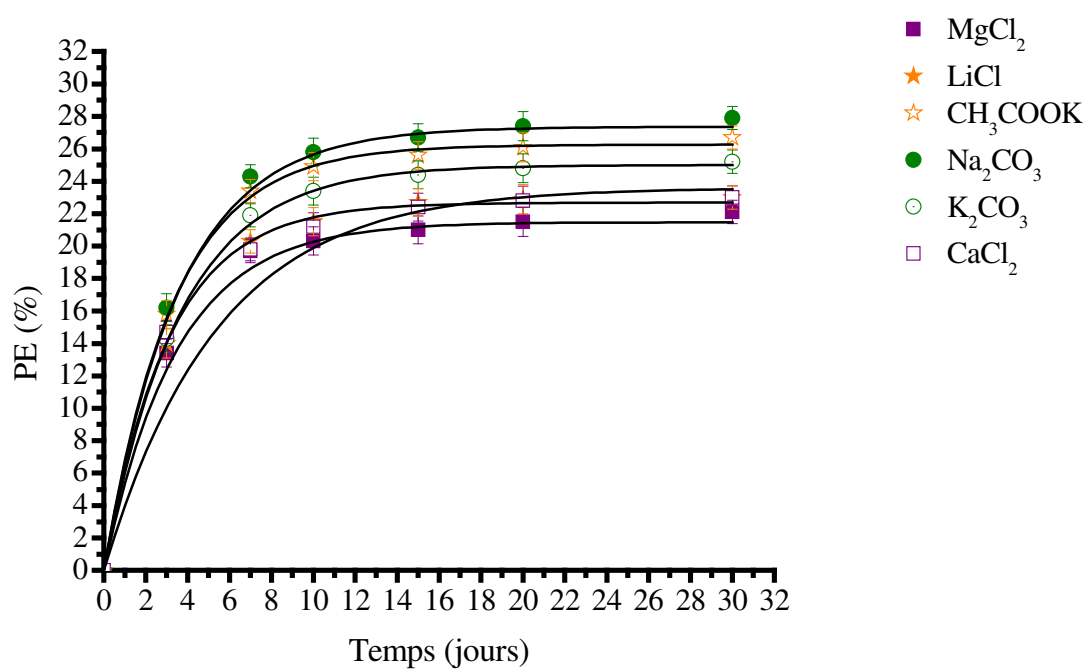


Figure 31. Evolution des pertes en eau des aubergines cuites immergées^a sous 6 types de solutions salines saturées ; ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T° : 3°C

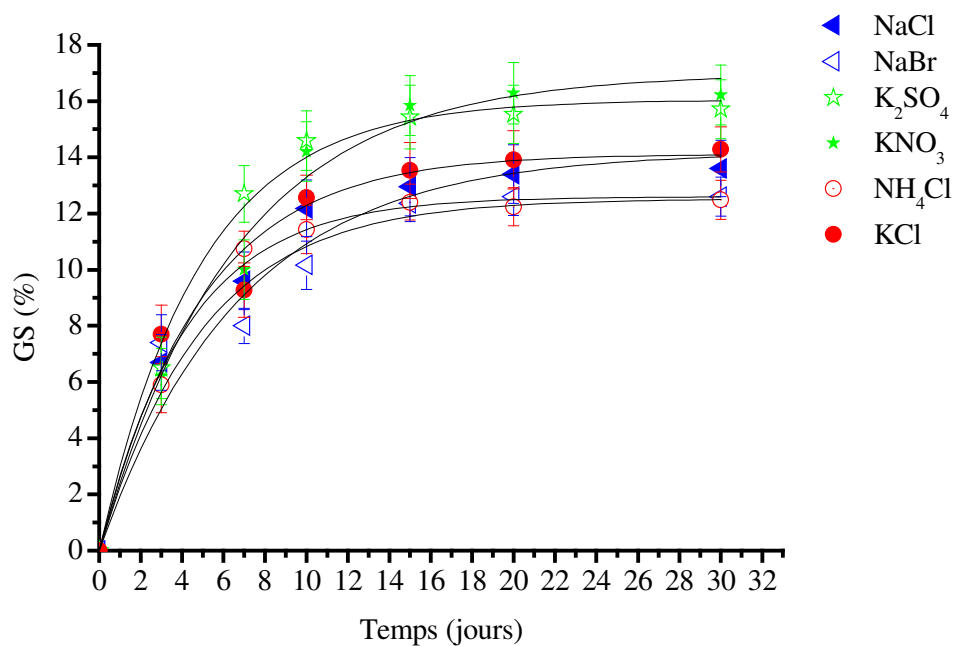


Figure 32. Evolution de gain en soluté (GS) en fonction des jours d'immersion^a sous différents types de solutions salines saturées. ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T° : 3°C

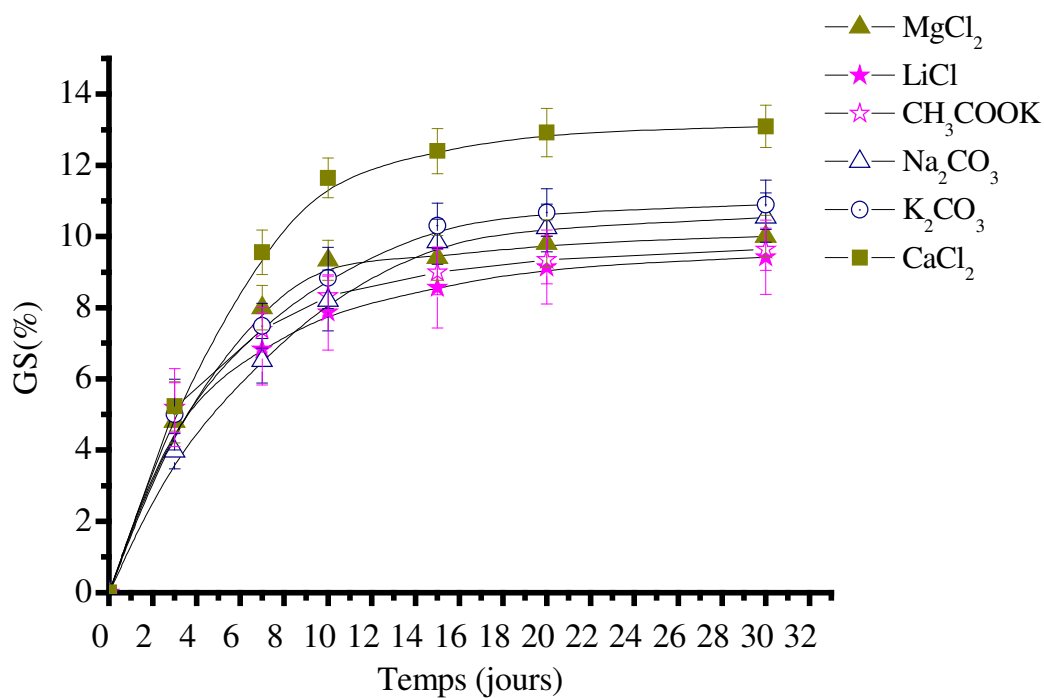


Figure 33. Evolution de gain en soluté (GS) en fonction des jours d'immersion^a sous différents types de solutions salines saturées. ^a ratio aubergine : solution (1 :2), T° : 3°C

Les valeurs de pertes en eau et de gain en soluté varient respectivement de 0 à 28% et 0 à 16% du poids initial du produit pendant le processus. Le comportement de l'aubergine pendant le traitement est variable en fonction de la nature de la solution. Suite à cette considération, les principales variables du processus qui contrôlent le mécanisme de transfert sont la nature du soluté, la concentration de la solution (Raoult-Wack *et al.*, 1991; Kwang and Yong, 1995; Kwang. and Yong., 1995) et la masse molaire du soluté dans la solution (Lenart, 1992).

2.2.Facteurs influençant les pertes en eau (PE) et les gains en solutés (GS)

2.2.1.Effet de la masse molaire

Raoult-Wack *et al.* (1991) ont montré que les solutés de faible poids moléculaire favorisent la pénétration de solutés sur les pertes en eau. Cependant, ils ont travaillé avec une gamme de masse moléculaire de différence significative. Ce qui leur a permis de conclure une règle générale. Dans notre cas, nous n'avons pas pu déterminer l'influence directe de la masse molaire sur les pertes en eau (PE) et les gains en solutés (GS) mais d'autres facteurs tels que la concentration molaire, le pH et l'activité de l'eau (a_w) des sels nous ont permis d'établir une explication sur les tendances pour ces phénomènes.

2.2.2.Effet de la concentration molaire

La concentration molaire de chaque solution est calculée à partir de la solubilité de chaque sel présenté dans le **Tableau 4** du chapitre matériels et méthodes. Elle varie entre 0,6 mole/L et 8,12 mole/L. Nous avons constaté que plus la concentration molaire en sel est élevée, donc la fraction molaire de l'eau libre dans la solution est faible, plus les pertes en eau sont élevées et les gains en soluté sont faibles (**Figure 34**). De là, l'ajustement de la concentration initiale en soluté dans les solutions osmotiques tient compte du contrôle de la déshydratation et de l'incorporation de solutés dans les produits alimentaires pendant le traitement par immersion.

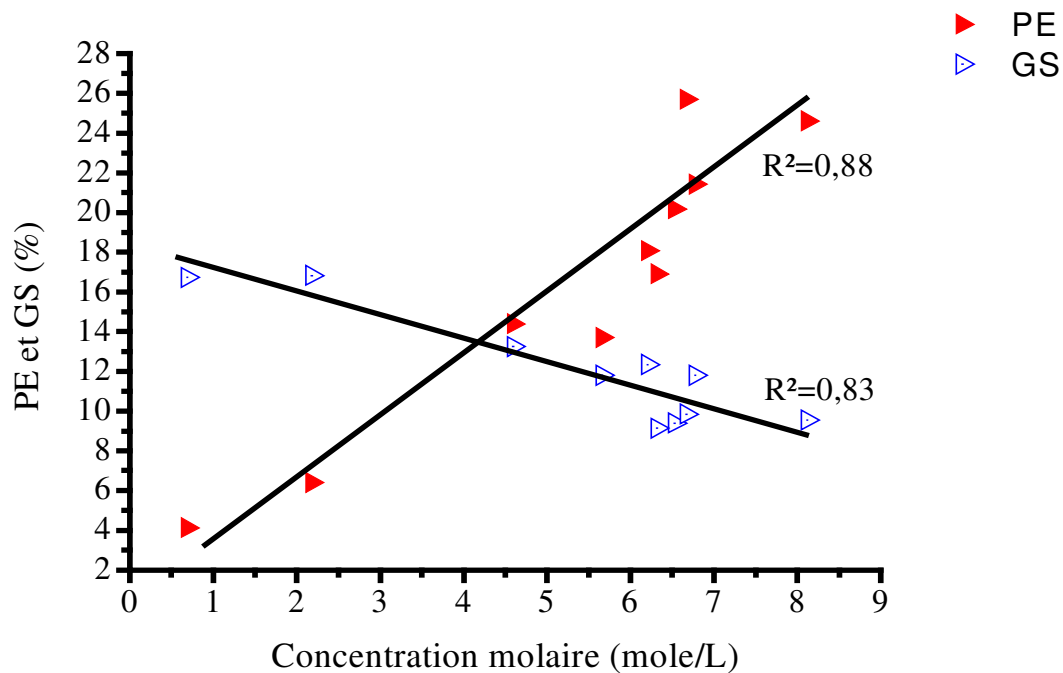


Figure 34. Influence de la Concentration molaire de la solution saline sur les pertes en eau (PE) et les gains en solutés (GS) des aubergines^a après 15 jours d'immersion à 3°C. ^a ratio aubergine : solution (1 :2)

2.2.3. Effet de l' a_w de la solution

Dans la **Figure 35**, les pertes en eau et les gains en soluté sont présentés en fonction des activités de l'eau a_w des solutions saturées. Cette figure montre que par le simple jeu d'activité de l'eau, on passe d'une situation où $PE \cong GS$ dans le cas de KCl et NH_4Cl ($a_w = 0,85$ et $0,79$ respectivement) à une situation où les PE sont supérieurs au GS dans le cas des a_w très faibles. Quand l' a_w augmente de 0,1 à 0,9, les pertes en eau diminuent de 26% à 3% et les gains en soluté augmentent de 8% à 16% (**Figure 35**). D'après les pentes correspondantes aux PE (-23,214) et GS (7,68), la variation de l' a_w de la solution a plus d'influence sur le phénomène de déshydratation que sur le phénomène de diffusion de sels.

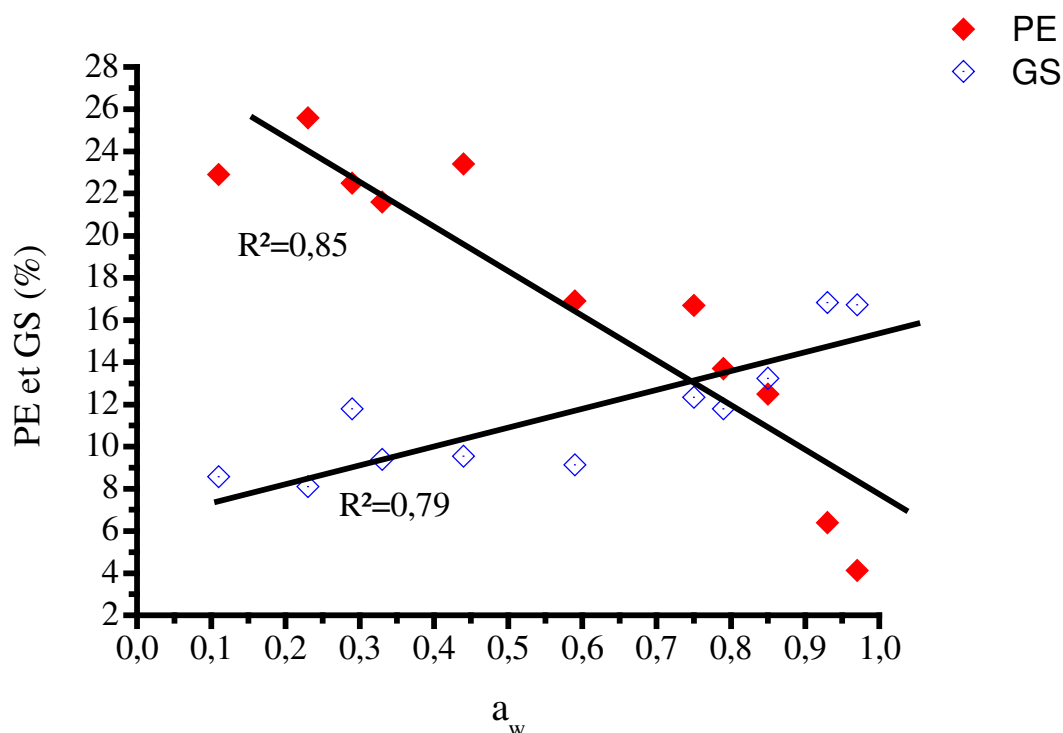


Figure 35. Influence de l' a_w de la solution saline sur les pertes en eau (PE) et les gains en soluté (GS) des aubergines^a après 15 jours d'immersion à 3°C. ^a ratio aubergine : solution (1 :2)

2.2.4.Effet du pH de la solution

Une autre approche de l'influence du pH de la solution sur les PE et GS a été également réalisée. Le **Tableau 13** illustre le pH des solutions salines à saturation. Les résultats obtenus à 15 jours d'immersion à 3°C sont donnés dans la **Figure 36**. Les mesures du pH de la solution après trempage montrent une très légère diminution par rapport à celles de la solution avant trempage.

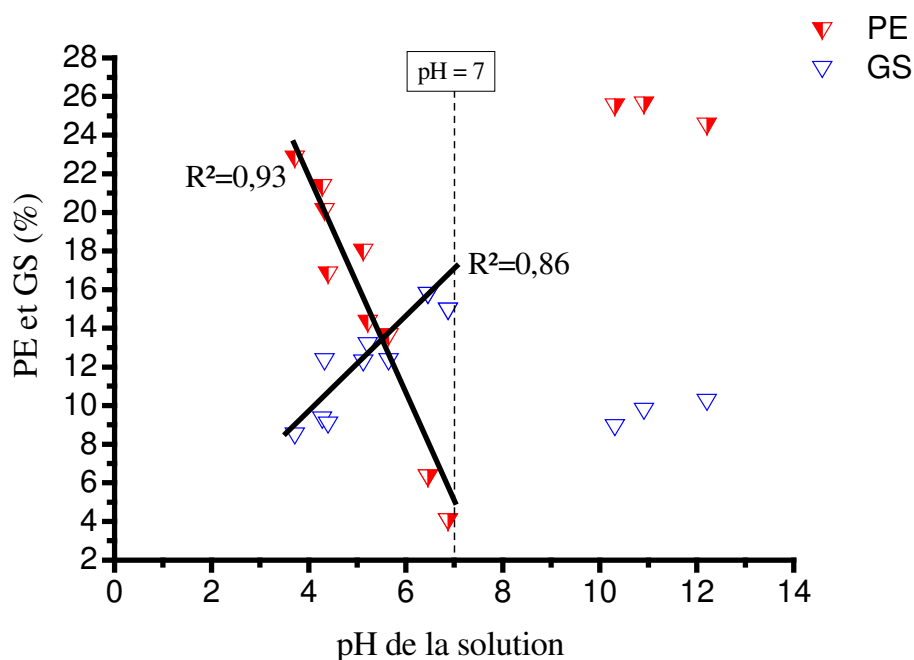


Figure 36. Influence du pH de la solution saline sur les pertes en eau (PE) et les gains en solutés (GS) des aubergines^a après 15 jours d'immersion à 3°C. ^a ratio aubergine : solution (1 :2).

Tableau 13. pH des solutions salines saturées avant le processus d'immersion (pH_{initial})

Solution saline saturée	pH _{initial}	Solution saline saturée	pH _{initial}
<i>NaCl</i>	5,13	<i>K₂SO₄</i>	6,87
<i>KCl</i>	5,22	<i>LiCl</i>	3,72
<i>MgCl₂</i>	4,33	<i>NaBr</i>	5,68
<i>CaCl₂</i>	4,28	<i>K₂CO₃</i>	12,2
<i>NH₄Cl</i>	5,65	<i>Na₂CO₃</i>	10,9
<i>KNO₃</i>	6,46	<i>CH₃COOK</i>	10,3

A pH très acide (de 3 à 6) et très basique (de 10 à 12), les pertes en eau atteignent des valeurs maximales et les gains en solutés sont faibles (**Figure 36**). En s'approchant du pH neutre (pH=7), les pertes en eau et les gains en solutés montrent un comportement opposé à celui des pH extrêmes. Sur la **Figure 36**, les tendances de pertes en eau et de gains en solutés concernent principalement ceux qui sont trouvés à pH acide (entre 3 et 7). Ces changements significatifs en fonction du pH de la solution sont probablement en relation avec la composition chimique du produit riche notamment en pectine (4%). En effet, le pH du milieu

joue un rôle essentiel sur la solubilité et la structure de la pectine, ce qui entraîne la dégradation chimique et physique de celle-ci et affecte les interactions entre les chaînes de pectines et les molécules d'eau du milieu aqueux du produit (Torre *et al.*, 1992).

La capacité potentielle de liaison entre la pectine et les solutés (ions) augmente avec le pH de 3 à 7 par l'ionisation des groupements fonctionnels de la pectine avec l'augmentation du pH (Wieber *et al.*, 1988). Au contraire, quand le pH est initialement faible, la loi d'action de masse ne favorise pas un changement d'ionisation des groupements fonctionnels de pectine, et donc il n'y aura pas de libération des ions H^+ . Au pH acides, les solutés (ou ions) sont retenus par adsorption sur les sites fonctionnels qui ont des densités de charge élevées ou qui sont stériquement accessibles aux ions (Torre *et al.*, 1992).

Par ailleurs, les mesures de fermeté effectuées sur des aubergines immergées dans différentes solutions salines montrent une corrélation positive entre les pertes en eau et la force nécessaire pour déformer les aubergines (**Figure 37**). Ces résultats nous permettent de confirmer l'existence de changements structuraux significatifs des aubergines traitées dans des solutions dont le pH est très acide ou très basique par rapport à celles non traitées.

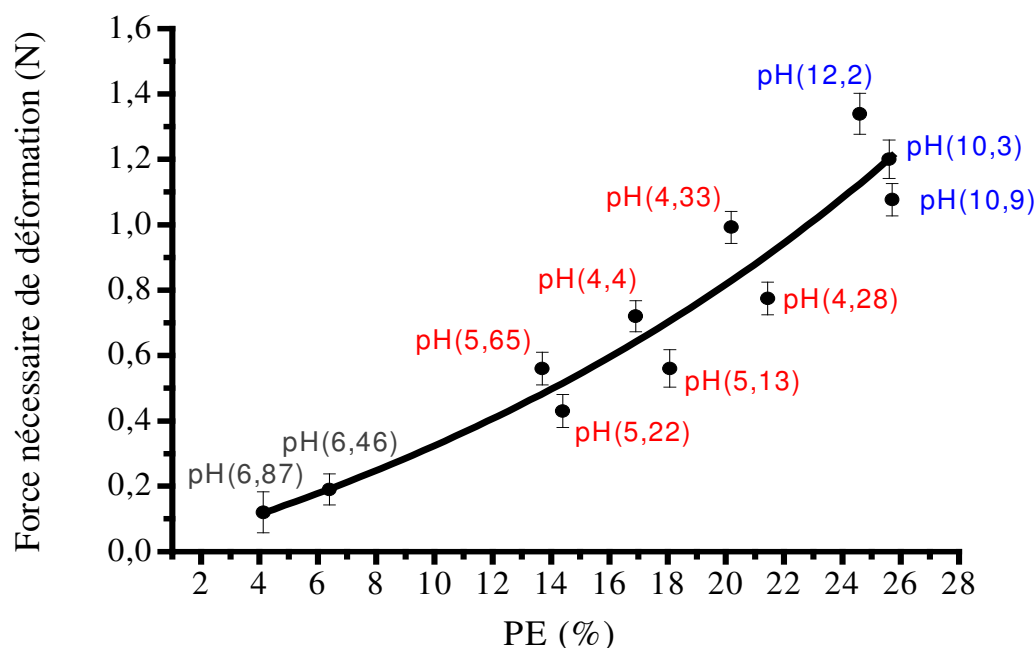


Figure 37. Force nécessaire de déformation de 10mm des aubergines en fonction des pertes en eau après 15 jours d'immersion suivant les différents types de sels : K_2CO_3 (pH=12,2) ; Na_2CO_3 (pH=10,9) ; $CaCl_2$ (pH=4,28) ; $MgCl_2$ (pH=4,33) ; $NaCl$ (pH=5,13) ; KCl (pH=5,22) ; NH_4Cl (pH=5,65) ; $NaBr$ (pH=5,68) ; KNO_3 (pH=6,46) ; K_2SO_4 (pH=6,87). L'écart type est la moyenne de 4 répétitions.

2.3. Interprétations et analyses des cinétiques de pertes en eau et de gain en soluté

Le processus de transfert de masse (perte en eau et gain en soluté) dépend principalement du type de soluté et de la durée du traitement par immersion. L'étude du taux de transfert nous permet de mieux comprendre les variations de perte en eau et de gain en soluté en fonction du temps. Le taux ou flux de transfert est donné par l'équation Eq. 2 selon Lucas et al. (1998) en supposant que la surface reste constante pendant le processus:

$$F_E(t) = \frac{M_0}{S_0} \times \frac{dPE(t)}{dt} \quad F_S(t) = \frac{M_0}{S_0} \times \frac{dGS(t)}{dt} \quad \text{Eq.2}$$

F_E et F_S sont les flux d'eau et de soluté respectivement ($\text{kg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)

M_0 est la masse initiale de l'aubergine (kg)

S_0 est la surface initiale de l'aubergine (m^2)

Les courbes de pertes en eau et de gain en soluté ont été ajustées en fonction du temps à l'aide du logiciel Originlab en utilisant l'équation exponentielle ajusté par les moindres carrés

$$PE(t) = a(1 - e^{-bt}) \quad \text{où } a \text{ et } b \text{ sont des constantes empiriques} \quad \text{Eq.3}$$

La **Figure 38** présente les variations du flux de perte en eau des aubergines en fonction du temps en fonction du type de sel et selon que ces derniers possèdent un ion Cl^- commun.

Deux zones ressortent sur la **Figure 38**. La première section (A) est caractérisée par un phénomène de déshydratation forte (0 à 7 jours : taux de perte entre 20 à 55% par jour en fonction du type de sel) et modérée (7 à 15 jours : taux de perte entre 6 et 12% par jour en fonction du type de sel). La deuxième section (B) est soulignée par un plateau où le flux diminue seulement de moins de $0,01 \text{ kg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pendant les 15 derniers jours.

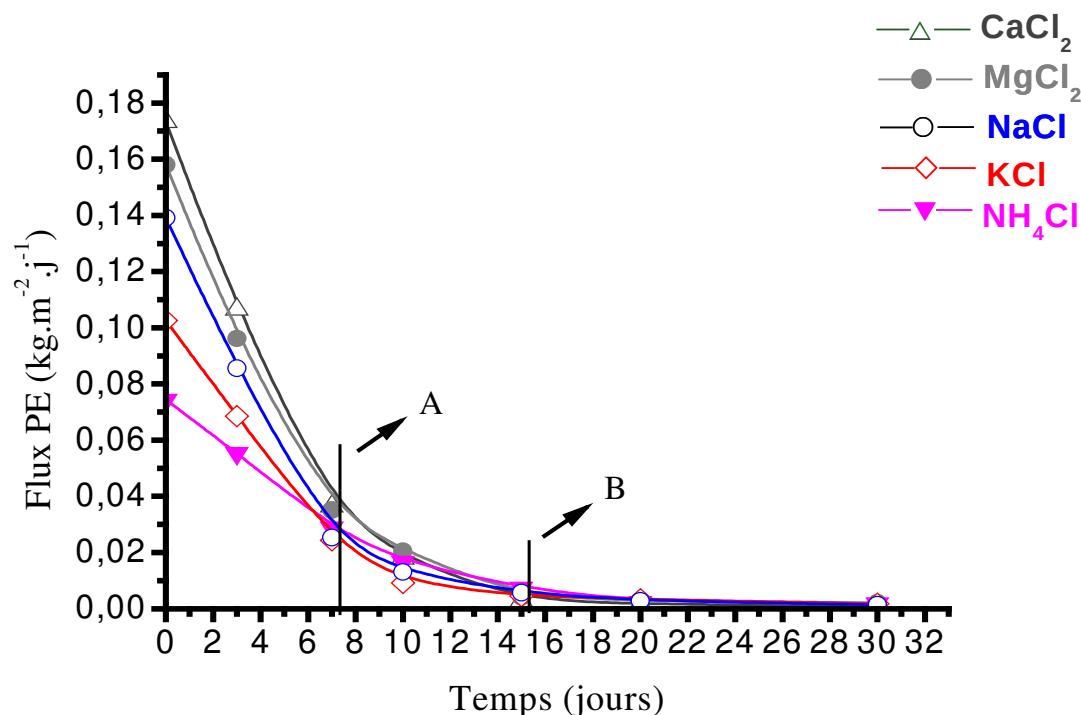


Figure 38. Différence du flux de perte en eau des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un ion Cl^- commun à 3°C (intervalle limite de confiance = 95%)

Pour les 7 premiers jours, un maximum de flux d'eau sortie a été relevé dans le cas du CaCl_2 (55%) et un minimum pour le NH_4Cl (18%). Cependant, à 7 jours d'immersion, le flux de perte en eau représente ~20% du flux initial ($t=0$) pour le NaCl , CaCl_2 et MgCl_2 , alors que dans le cas de NH_4Cl et KCl , ce flux représente respectivement 24% et 38% du flux initial.

D'après la **Figure 39**, trois comportements différents de flux de perte en eau ont été observés pour les sels ayant un cation K^+ commun. Dans l'intervalle de temps entre 0 et 7 jours (**Figure 39** ; section A), nous avons trouvé un taux maximal pour le K_2CO_3 et CH_3COOK (respectivement 51% et 56% par jour jusqu'à 7 jours), un taux de 46% pour le KCl et un flux faible pour le KNO_3 et K_2SO_4 (8,7 et 7,8 respectivement). A l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire après 15 jours d'immersion (**Figure 39** ; Section B), le flux est seulement à 1% du flux initial pour tous les types de sels.

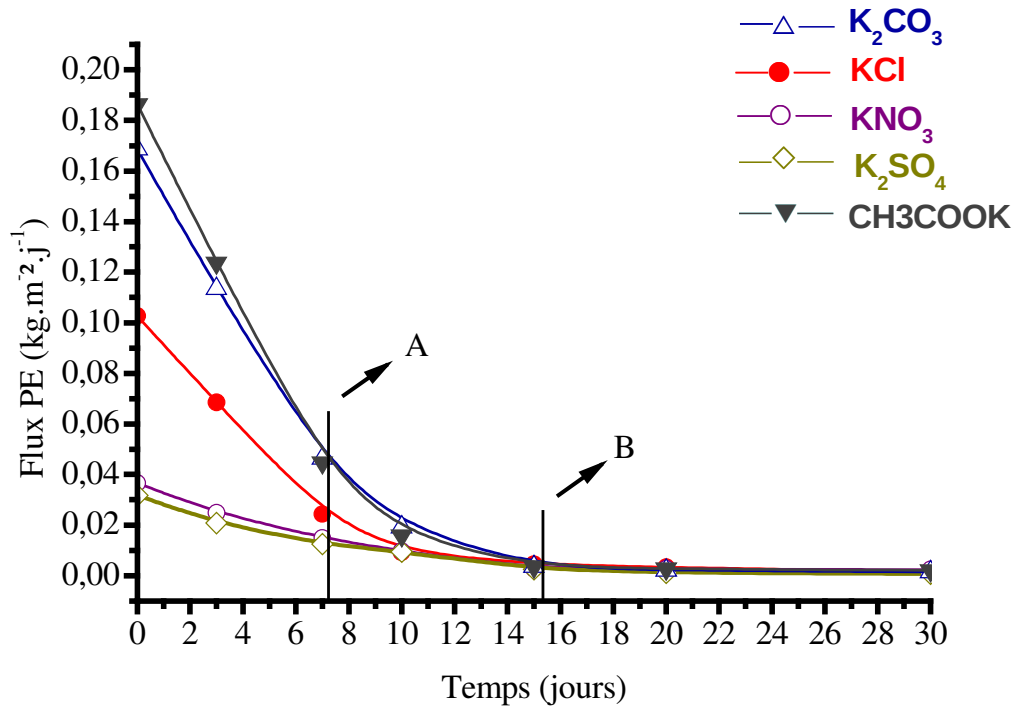


Figure 39. Evolution du flux de perte en eau en fonction du temps des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un cation commun K^+ à 3°C . (Intervalle limite de confiance = 95%)

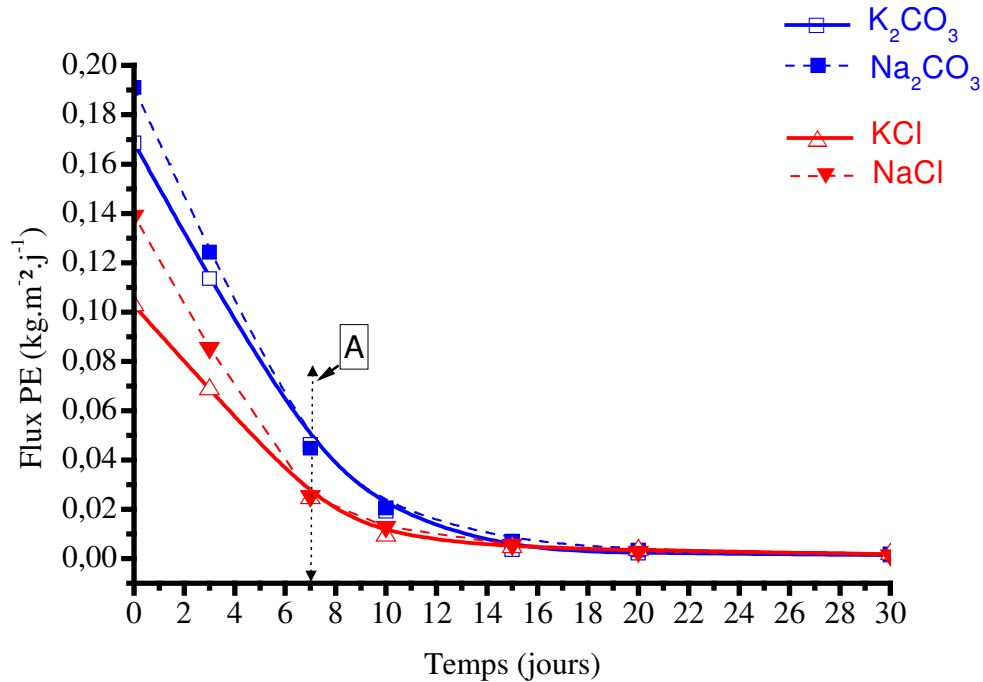


Figure 40. Comparaison entre les flux de perte en eau dans le cas des carbonates (Na_2CO_3 et K_2CO_3) et des chlorures (NaCl et KCl).

Une différence non négligeable de flux de perte en eau a été relevée dans le cas des carbonates et des chlorures jusqu'à 7 jours d'immersion (section A : **Figure 40**). Cette différence est remarquable sur la **Figure 40** où les flux de pertes dans le cas de K_2CO_3 et Na_2CO_3 sont significativement plus élevés que ceux dans le cas de $NaCl$ et KCl . En outre, il est important de signaler que dans le cas des carbonates, le cation Na^+ favorise les pertes en eau plus que le cation K^+ .

Les flux de gain en soluté dans le cas de six types de sels ayant un cation K^+ commun sont présentés sur la **Figure 41** et ceux dans le cas des sels ayant un anion Cl^- commun sont présentés sur la **Figure 42**. Le flux de gain représente en moyenne 75% du flux initial après 3 jours d'immersion. Ensuite, à 7 jours, le flux décline en moyenne de 50% par rapport au flux initial pour tous les sels utilisés. La première étape du traitement (0 à 7 jours) est caractérisée par une forte pénétration des solutés à l'intérieur du produit. Elle est accompagnée par une déshydratation élevée du produit.

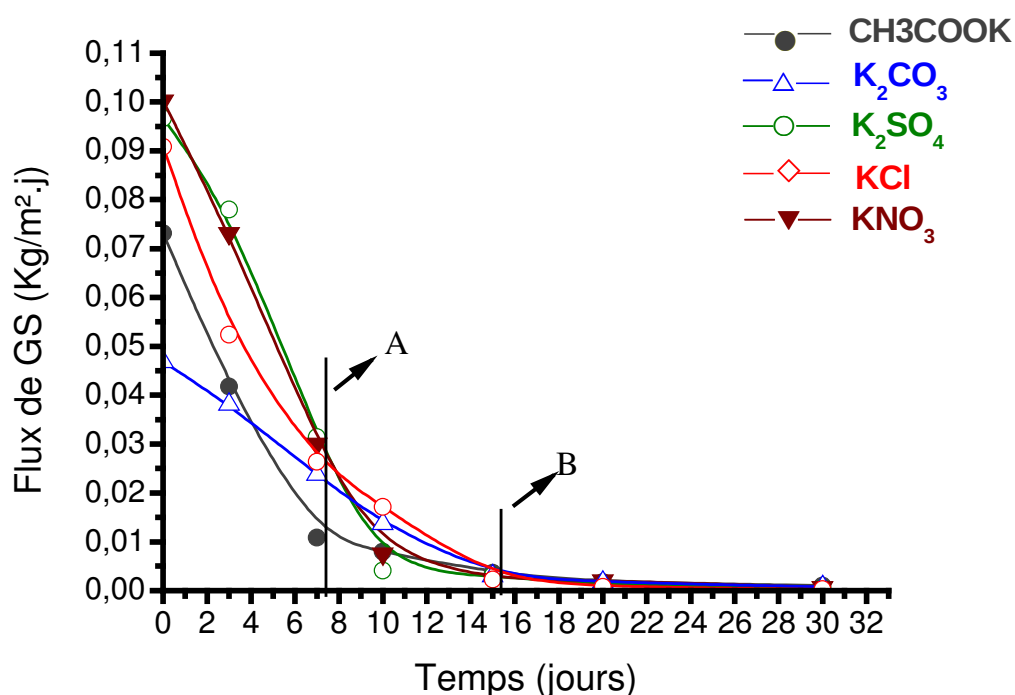


Figure 41. Evolution du flux de gain en soluté en fonction du temps des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un cation commun K^+ à $3^\circ C$ (intervalle limite de confiance = 95%)

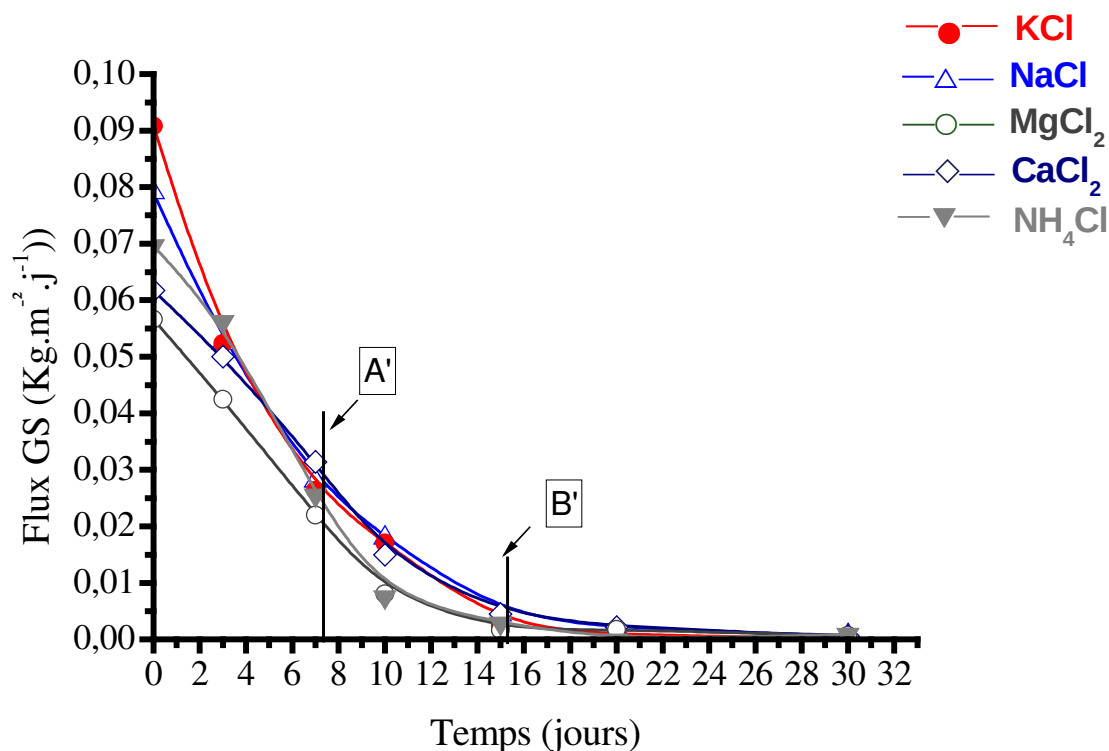


Figure 42. Evolution du flux de gain en soluté en fonction du temps des cylindres d'aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées ayant un cation commun Cl^- à 3°C (intervalle limite de confiance = 95%)

2.4.Effet de la nature anionique sur le flux de transfert d'eau et de soluté

Il est certain que les flux de transfert d'eau pendant l'immersion à long terme (~ 7 jours) demeurent permanents et dépendent de la nature du sel. La différence entre les valeurs de taux de perte et de gain nous permet de conclure que les pertes en eau et les gains en soluté dépendent non seulement des facteurs physico-chimiques des sels tels que l'activité de l'eau, le pH, la concentration molaire mais aussi d'autres facteurs pouvant favoriser les mécanismes de perte en eau et de gain en soluté : C'est l'effet des ions.

D'après ce qui est observé sur les figures de flux de perte et de gain, pour un même cation monovalent, les acétates et les carbonates favorisent les pertes en eau plus que les chlorures, les nitrates et les sulfates.

2.4.1. Effet des nitrates (NO_3^-)

Les anions larges de faible densité de charge tels que les nitrates (NO_3^-) sont faiblement hydratés parce que les liaisons eau-eau sont énergétiquement plus favorables que l'hydratation de l'anion. De plus, leur grande taille et leur champ électrostatique s'interfèrent pour former des structures d'eau tétraédriques dans leur voisinage. Cela augmente la pression osmotique du produit et démontre l'excès positif sur le gain en soluté et négatif sur les pertes en eau. Ces anions sont en effet poussés vers le produit par les molécules d'eau qui favorisent énergétiquement la formation des structures d'eau (clusters) et seront adsorbés par les sites positifs des macromolécules du produit. L'augmentation de la pression osmotique du produit peut être compensée par la réduction de l'énergie libre du système à cause des interactions attractives des anions par le polymère et l'élévation de l'entropie des contrions qui ne sont pas fortement liés aux anions (Collins, 1995; Collins, 1997).

2.4.2. Effet des sulfates (SO_4^{2-})

Les sulfates (SO_4^{2-}) sont des anions fortement hydratés avec une densité de charge très élevée. Ils forment une couche d'hydratation sous forme de petits anneaux des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau. Cette couche consiste à un arrangement dodécaédrique de plusieurs molécules d'eau dans lequel chaque atome oxygène de sulfate est lié via des liaisons hydrogènes avec plusieurs molécules d'eau (Plumridge and Steele., 2000). Ce n'est pas le cas à saturation où la structuration de l'eau n'est pas réalisée et un effet de salting-in est observé. En extrapolant cette hypothèse à saturation, nous pouvons évoquer que les sulfates sont attirés par les clusters d'eau du produit. Cette pénétration provoque l'effondrement des structures d'eau dodécaédriques et la déstructuration des sites hydrophobes et hydrophiles des aubergines. Il est possible que cette déstructuration soit réalisée car la mesure des propriétés texturales des aubergines traitées dans les solutions saturées de K_2SO_4 montre une texture très molle et une perte complète de rigidité selon les valeurs de force pour la déformation de 10mm (0,19 N).

2.4.3.Effet des chlorures

Les valeurs de perte en eau trouvées après 15 jours d'immersion dans six types de solutions salines saturées ayant un Cl^- commun sont présentées sur la **Figure 43**. En supposant que les pertes en eau des aubergines sont accompagnées par une réduction de poids et par un dégonflement, la comparaison des cations de deux classes différentes indique qu'il est juste que les cations divalents (Mg^{++} , Ca^{++}) favorisent le dégonflement plus que les cations monovalents (Na^+ , K^+ , NH_4^+). Ce qui correspond à un effet de salting-out provoqué par les ions divalents. En effet, on s'attendait à avoir un effet inverse c'est-à-dire un comportement de gonflement (salting-in) dans le cas des cations de densité de charge élevée (Mg^{++} et Ca^{++}). En effet, ces ions sont capables de stabiliser les liaisons hydrogène entre les sites polaires des pectines (aubergine) et les molécules d'eau en formant de fortes interactions avec les molécules d'eau du produit.

Plusieurs études suggèrent des interactions indirectes entre les ions et les polymères par des perturbations de l'environnement de l'eau ou bien par induction des changements dans les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements polaires des polymères (Muta *et al.*, 2002). Dans ce contexte, les ions chlorures sont liées aux sites positifs des pectines (aubergine) à cause de leur large moment dipolaire (SH *et al.*, 1990). Ce qui implique que la stabilisation de l'hydratation par les cations Mg^{++} et Ca^{++} est réduite entraînant un effet de salting out (Takano *et al.*, 1998).

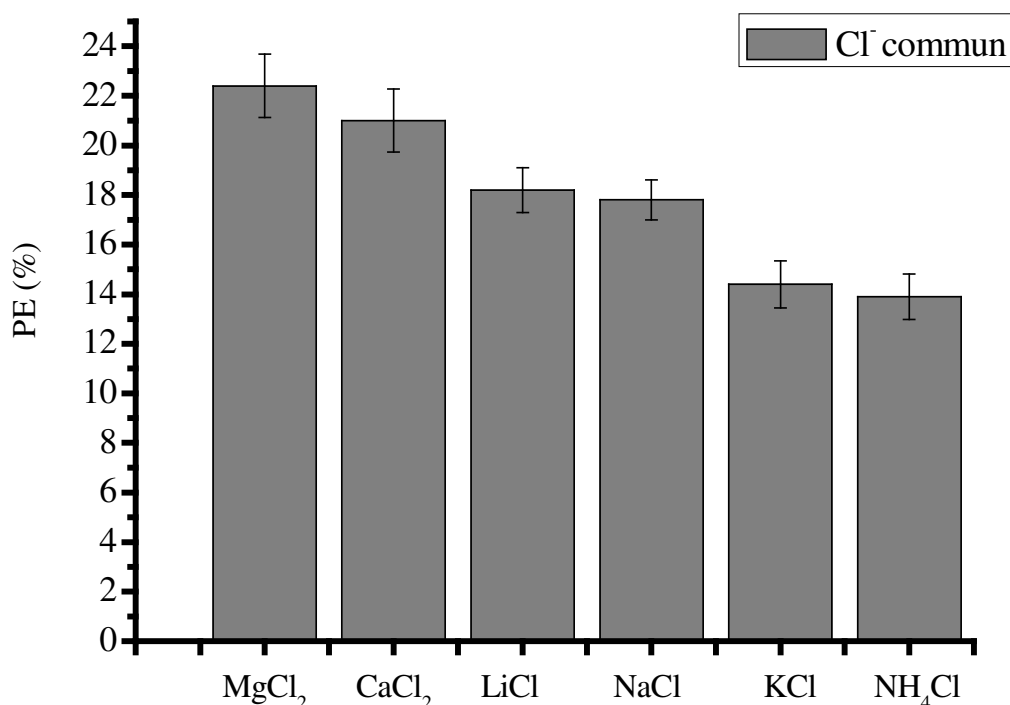


Figure 43. Perte en eau des aubergines mesurées après 15 jours de traitement sous différents types de solutions salines à saturation avec un anion Cl^- commun.

La différence entre les effets des cations divalents et monovalents peut être reliée à la densité de charge. Celle-ci affecte les interactions entre les molécules d'eau et les ions d'une part, les ions et les sites hydrophiles des polymères d'autre part (Collins, 1997). Ainsi, étant donné que les cations Ca^{++} et Mg^{++} ont une densité de charge plus élevée que les ions K^+ et Na^+ , des interactions plus fortes sont favorisées avec les molécules d'eau adjacentes. Le transfert de l'eau du produit vers la solution est stabilisé en fonction des types de cations.

2.4.4. Effet des cations Na^+ et K^+

Les pertes en eau des aubergines sous l'effet des sels ayant un cation Na^+ commun sont présentées sur la **Figure 44** alors que celles des aubergines sous l'effet des sels ayant un cation commun K^+ se trouvent sur la **Figure 45**.

Sur les deux figures, il faut souligner que les valeurs de pertes en eau sont plus élevées dans le cas de Na^+ commun que dans le cas de K^+ commun. Ceci est vérifié en comparant les pertes dans le cas de Na_2CO_3 et K_2CO_3 puis NaCl et KCl .

D'après la **Figure 44**, la série des halogènes de sodium où le rayon anionique varie mais la charge ionique est constante (cas de Cl^- et Br^-), le ratio PE/GS n'a pas changé quelque soit le rayon anionique. Dans le cas des carbonates (CO_3^{2-}) où le rayon ionique et les charges ioniques sont plus élevés, les pertes en eau sont plus élevées et le ratio augmente.

Il semble que l'effet caractéristique du rayon ionique résulte des interactions des ions avec les molécules d'eau. Cette interaction dépend apparemment à la fois du rayon de l'anion et des dimensions et propriétés des dipôles de l'eau (Livney *et al.*, 2003).

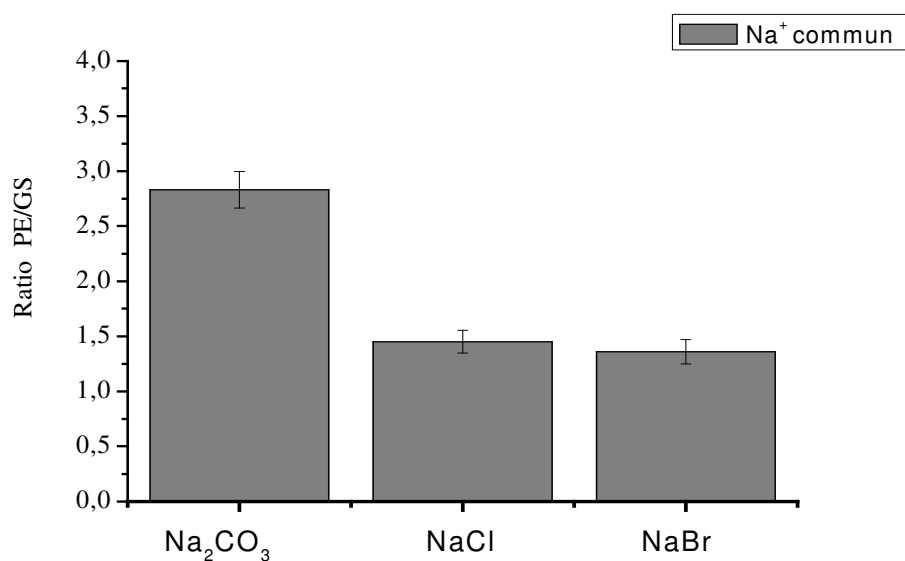


Figure 44. Valeurs du Ratio PE/GS des aubergines^a immergées pendant 15 jours dans différents types de solutions salines à saturation avec un cation Na^+ commun à 3°C.

^a ratio aubergine : solution (1 :2).

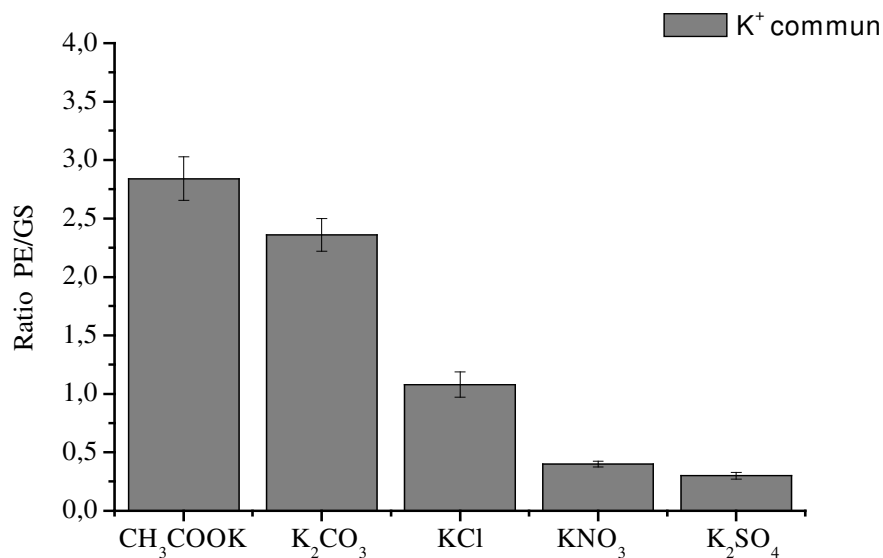


Figure 45. Valeurs du Ratio PE/GS des aubergines^a immergées pendant 15 jours dans différents types de solutions salines à saturation avec un cation K^+ commun à 3°C.

^a ratio aubergine : solution (1 :2).

L'effet similaire du rayon anionique et de la charge ionique des anions est observé sur la **Figure 45** pour le ratio PE/GS pour les aubergines traitées dans des sels ayant un cation commun K^+ . Ces résultats indiquent qu'il existe de faibles interactions entre les carbonates ou les acétates et les groupements polaires de l'aubergine. Du fait que leur densité de charge est relativement élevée, ils sont capables de créer de fortes liaisons hydrogène avec les molécules d'eau au détriment des liaisons hydrogène entre les molécules et les sites polaires de l'aubergine. Ils révèlent l'effet de salting-out.

En revanche, les ions Cl^- et NO_3^- connus par leur effet de salting-in et de leur rayon ionique élevé augmentent la pression osmotique et démontre un effet positif de gain en soluté. Ils sont en effet poussés vers le produit par les molécules d'eau. Ces derniers favorisent énergétiquement la formation d'un volume d'eau au dépend de l'hydratation des polymères et des anions (Collins, 1995; Collins, 1997).

En conclusion, pour un anion monovalent commun (Cl^-), les pertes en eau dépendent de la classe des cations d'une part et de la charge de ces derniers d'autre part. Ainsi, les cations Na^+ et Mg^{++} avantagent plus les pertes en eau que les cations K^+ et Ca^{++} respectivement.

Pour un cation commun monovalent (K^+ par exemple), les phénomènes de transfert dépendent de la nature anionique et selon leur effet de salting-in et salting-out.

3. Etude des cinétiques de transfert après immersion sous différentes solutions salines concentrées à 200g/L solution

Les résultats sur les transferts dans le système aubergine/solution saline concernent les pertes en eau, les gains en soluté et la réduction du poids. Dans cette partie, nous allons étudier la cinétique de transfert de matières en fonction de six types de solutions salines à 200g/L et l'influence des principales propriétés physico-chimiques sur les taux de transfert. Le choix de ces 6 types de sels est basé sur leur utilisation dans la préparation des produits alimentaires.

3.1. Profil des pertes en eau obtenu lors du processus d'immersion des aubergines sous 6 types de solutions salines (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2CO_3 et K_2CO_3)

Les profils de perte en eau des aubergines immergées dans 4 types de solutions salines à 200g/L et à 3°C sont présentés sur la **Figure 46**. Les mesures ont débuté après 3 jours d'immersion. C'est pourquoi la première partie de la courbe est représentée par une droite linéaire décrite par une augmentation rapide de la déshydratation des aubergines (phase 1). Ensuite, une lente diminution des pertes en eau se produit et correspond à la phase 2. En fin du profil, les valeurs de pertes en eau se stabilisent et diffèrent en fonction du type de sel. Cette stabilité a lieu à 15 jours d'immersion et correspond à la phase 3 du profil.

D'autre part, les profils des pertes pour deux solutions de carbonates (Na_2CO_3 et K_2CO_3) sont représentés sur la **Figure 47**. Deux phases ont été relevées : une phase de déshydratation (phase 1') qui correspond au début de processus jusqu'à 15 jours d'immersion. Cette phase est suivie par une phase de stabilisation (phase 3' : 15 jours jusqu'à 30 jours).

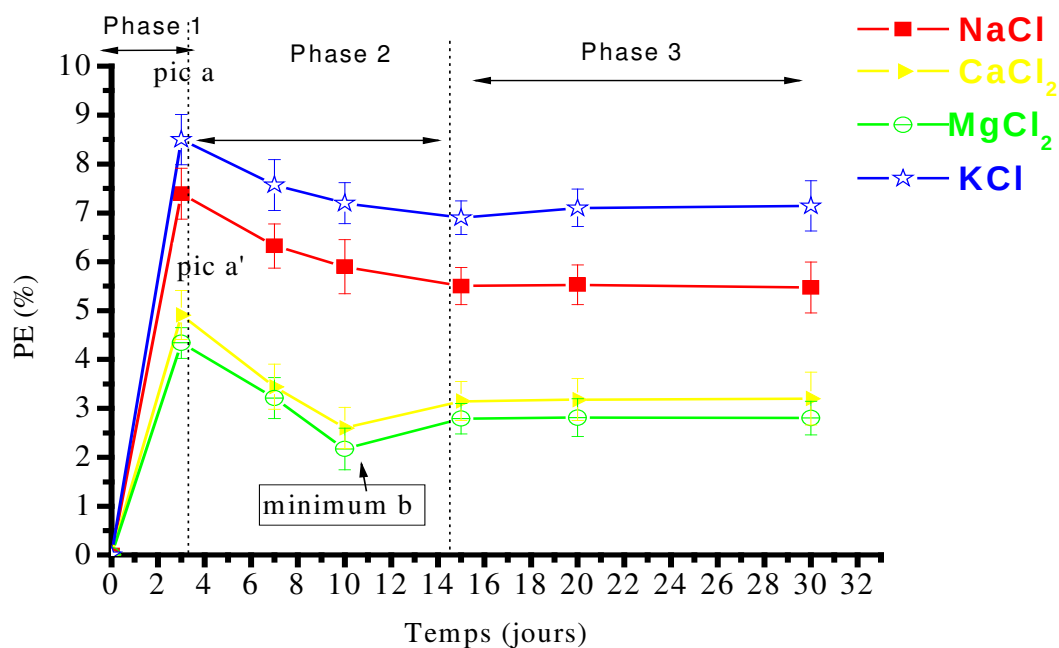


Figure 46. Profil des pertes en eau (PE) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 200g/L de concentration en sel ($NaCl$; KCl ; $MgCl_2$; $CaCl_2$) et à 3°C.

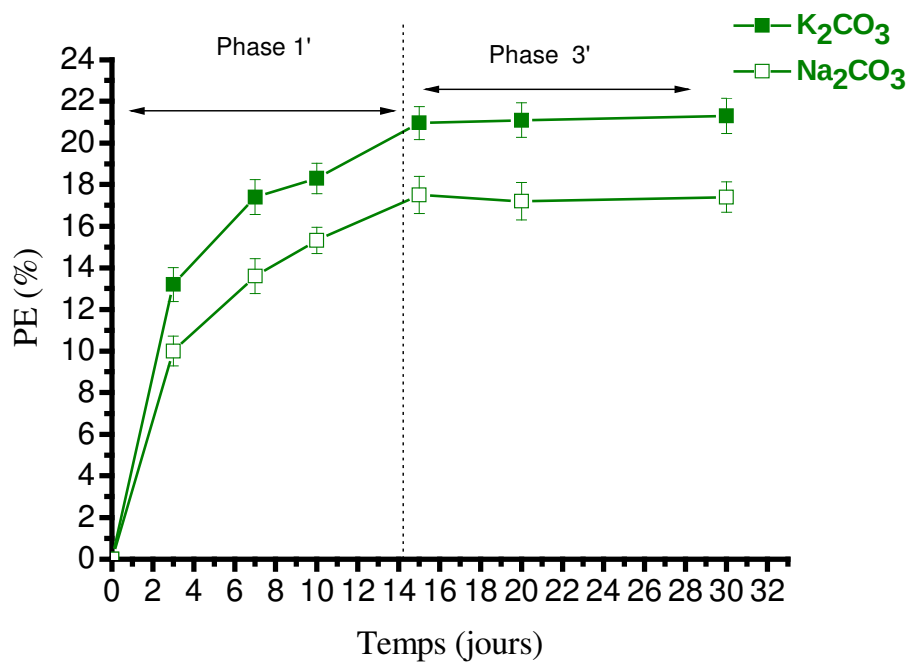


Figure 47. Profil des pertes en eau (PE) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 200g/L de concentration en sel (Na_2CO_3 ; K_2CO_3) et à 3°C.

3.2.Compréhension du profil des pertes en eau

Le profil de perte en eau dans le cas des chlorures (*Figure 46*) est différent que celui dans le cas de carbonates (*Figure 47*). Différents types de phénomènes sont corrélés au comportement des aubergines pendant le processus d'immersion afin de les relier aux différentes étapes (pic a, pic a', phase 1, phase 2, phase 3, phase 1' et phase 3').

-Phase 1 et phase 1' : Les phase 1 et 1' correspondent à une augmentation rapide des pertes en eau. Elles sont caractérisées par une déshydratation progressive qui dépend de la différence du potentiel chimique entre le produit et la solution saline. En effet, au début du processus (0-3 jours), le potentiel chimique de la solution est beaucoup plus élevé que celui des aubergines. L'effet du drainage durant cette phase provoque la migration de l'eau du produit vers la solution dans le but de réduire cette différence.

-Pic a et pic a' : ces pics sont seulement observés sur les profils de perte dans le cas des chlorures (pic a pour NaCl, KCl et pic a' pour CaCl₂ et MgCl₂). Ils correspondent au moment où les aubergines perdent une quantité maximale d'eau. Ils caractérisent un maximum de déshydratation atteinte au moment où le potentiel chimique du produit égale celui de la solution.

-Phase 2 : La phase 2 est observée seulement dans le cas des chlorures (NaCl, KCl, MgCl₂ et CaCl₂). Elle correspond à une réhydratation du produit. Cette diminution est de 1% dans le cas de NaCl et KCl et de 2% dans le cas de CaCl₂ et MgCl₂. Elle est caractérisée par un accroissement du potentiel chimique du produit qui fait que la pression osmotique de la solution interne du produit exerce une force afin d'empêcher la sortie de l'eau du produit. Elle est associée à une phase nommée « phase de gonflement » des aubergines. Le gonflement des aubergines peut être attribuée à deux hypothèses : L'aubergine a regagné l'eau de la solution sous l'effet des pressions en cours (pression osmotique de la solution saline et pression de gonflement de la solution interne du produit) ou bien un gain en soluté a eu lieu pendant cette phase entraînant la rentrée d'eau dans le produit. L'interprétation pour ces hypothèses sera mieux approfondie en fonction du profil de gain en soluté et de variation du poids de l'aubergine.

minimum b : le b correspond à une entrée d'eau dans le produit. Ce minimum est observé seulement dans le cas de CaCl_2 et MgCl_2 . Dans ces deux cas, les concentrations molaires en sel sont très faibles (0,99 M et 0,9 M pour le MgCl_2 et CaCl_2 respectivement). Ceci indique que la fraction molaire d'eau libre dans la solution saline exerce une pression qui favorise la pénétration de l'eau dans le produit. Le produit se réhydrate et un nouveau changement de comportement (minimum b) est observé : il correspond à une deuxième déshydratation due probablement à la pression exercée par la solution interne du produit.

-Phase 3 et phase 3' : cette phase correspond à la phase de stabilité des pertes en eau. Elle est caractérisée par un état stationnaire dans lequel le produit est en équilibre de potentiel avec la solution saline. Elle est observée à la fin du processus de transfert où un équilibre thermodynamique est atteint.

3.3.Profil des gains en soluté obtenus lors du processus d'immersion des aubergines sous 6 types de solutions salines (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2CO_3 et K_2CO_3)

Les profils de gain en soluté des aubergines immergées dans 4 types de solutions salines à 20% (M/M) et à 4°C sont présentés sur la **Figure 48**. Ceux des aubergines immergées dans les carbonates sont présentés sur la **Figure 49**.

Une augmentation de gain en soluté est observée dans le cas de NaCl et KCl alors que dans le cas de MgCl_2 et CaCl_2 , le comportement est légèrement différent (**Figure 48**). En effet, une augmentation rapide de la diffusion de soluté se déroule pendant les trois premiers jours quelque soit le type de sel. Ensuite, l'augmentation est lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre à 15 jours d'immersion dans le cas de NaCl , KCl (**Figure 48**) puis Na_2CO_3 et K_2CO_3 (**Figure 49**). L'équilibre de transfert est atteint après 15 jours de trempage.

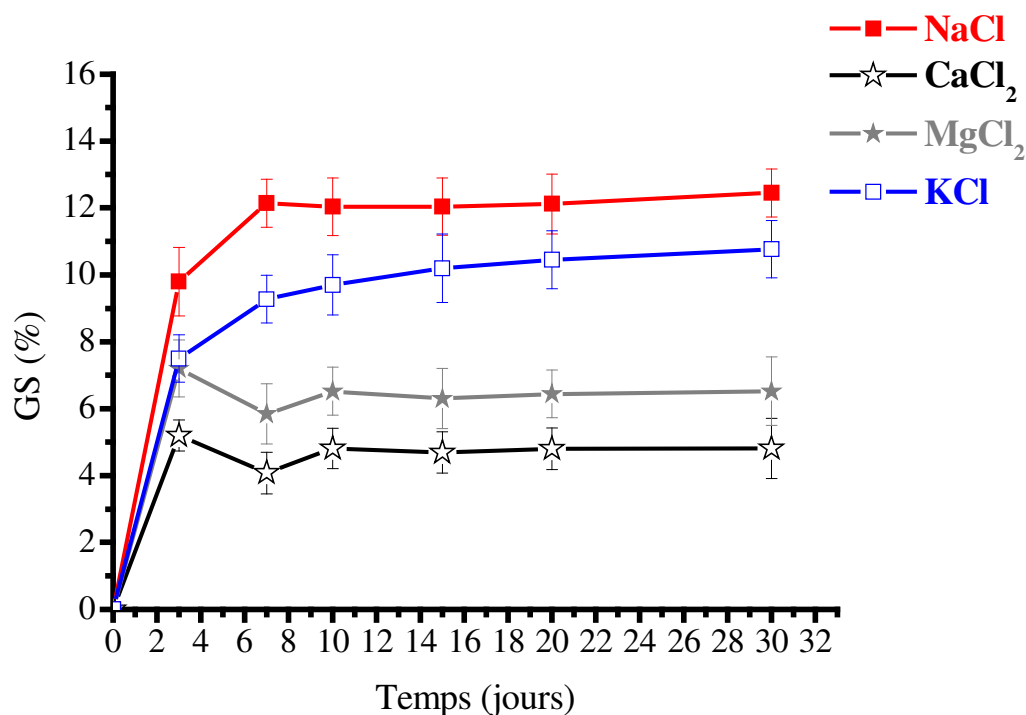


Figure 48. Profil des gains en soluté (GS) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 20% (M/M) de concentration en sel ($NaCl$; KCl ; $MgCl_2$; $CaCl_2$) et à 3°C.

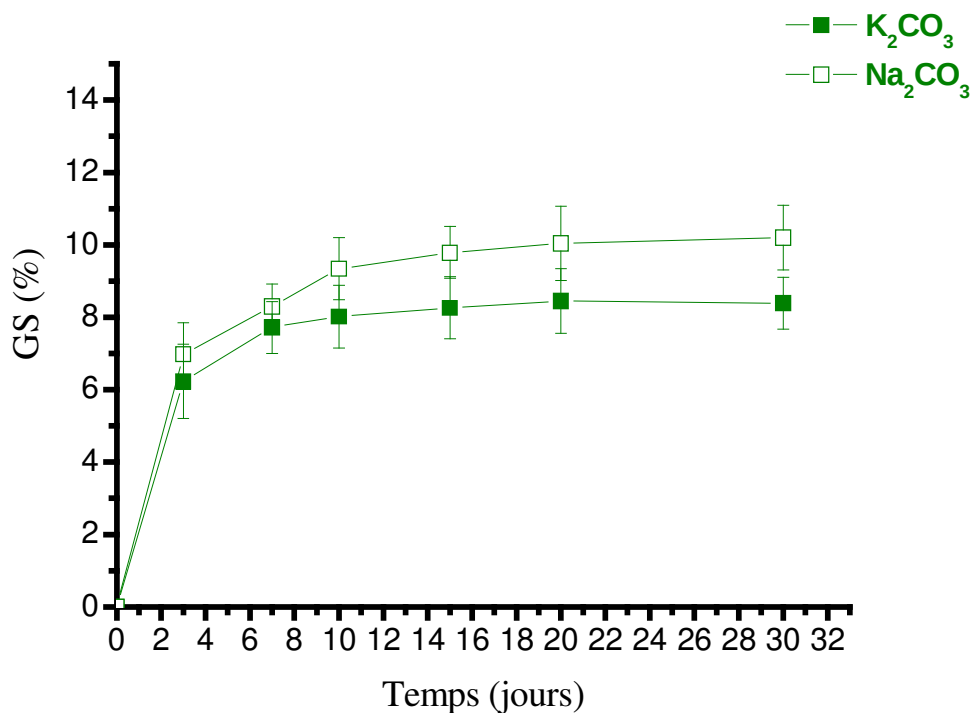


Figure 49. Profil des gains en soluté (GS) des aubergines en fonction des jours d'immersion sous différentes solutions salines à 20% (M/M) de concentration en sel (Na_2CO_3 et K_2CO_3) et à 3°C.

Dans le cas de MgCl_2 et CaCl_2 , une diminution de gain de 1% est observée entre 3 et 7 jours. Cette diminution est corrélée aux profils de pertes en eau sur la **Figure 46** (phase 2 ; minimum b).

3.4. Corrélation entre perte en eau PE et gain en soluté GS

Deux exemples de corrélation de la cinétique de perte en eau et de gain en soluté dans le cas du KCl et MgCl_2 sont présentés sur les **Figure 50** et **Figure 51**.

Sur la **Figure 50**, trois zones (A, B, C) sont identifiées dont chacune représente un flux de transfert. Dans la zone A (0 à 3 jours), le flux de sortie d'eau du produit est plus rapide alors que le gain en soluté augmente doucement. A ce stade, il y a un flux croisé. Dans la zone B (3 à 10 jours), ce flux croisé crée un déséquilibre dans le système et se traduit par une chute de flux de sortie d'eau du produit. L'eau est regagnée par le produit au moment où le flux de soluté continue sa remontée. A ce stade, il y a un flux unidirectionnel d'eau et de soluté vers le produit. Ce flux unidirectionnel permet au système d'atteindre son équilibre de transfert : début de la zone C (10 à 30 jours).

Sur la **Figure 51**, on retrouve 5 zones (A', B', C', D', E') dont chacune représente un flux. Dans la zone A' (0 à 3 jours), contrairement à ce qui a été observé sur la **Figure 50**, c'est le flux d'entrée de soluté qui est plus élevé que le flux de sortie d'eau. Dans la zone B' (3 à 7 jours) ce flux croisé crée un déséquilibre dans le produit qui fait que l'eau est regagnée par le produit. Le regain d'eau montre une diminution de gain en soluté bien qu'il n'y ait pas eu de sortie de soluté du produit vers la solution. Dans la zone C' (7 à 10 jours), l'intensité du flux d'eau rentrée dans le produit crée de nouveau un déséquilibre dans le produit et incite le soluté à rentrer dans le produit. Ce flux unidirectionnel permet au système d'ajuster l'équilibre (zone D') jusqu'à atteindre un équilibre définitif (zone E').

En conclusion, la mise à l'équilibre hydrique est plus rapide que la mise à l'équilibre du potentiel chimique lié aux ions.

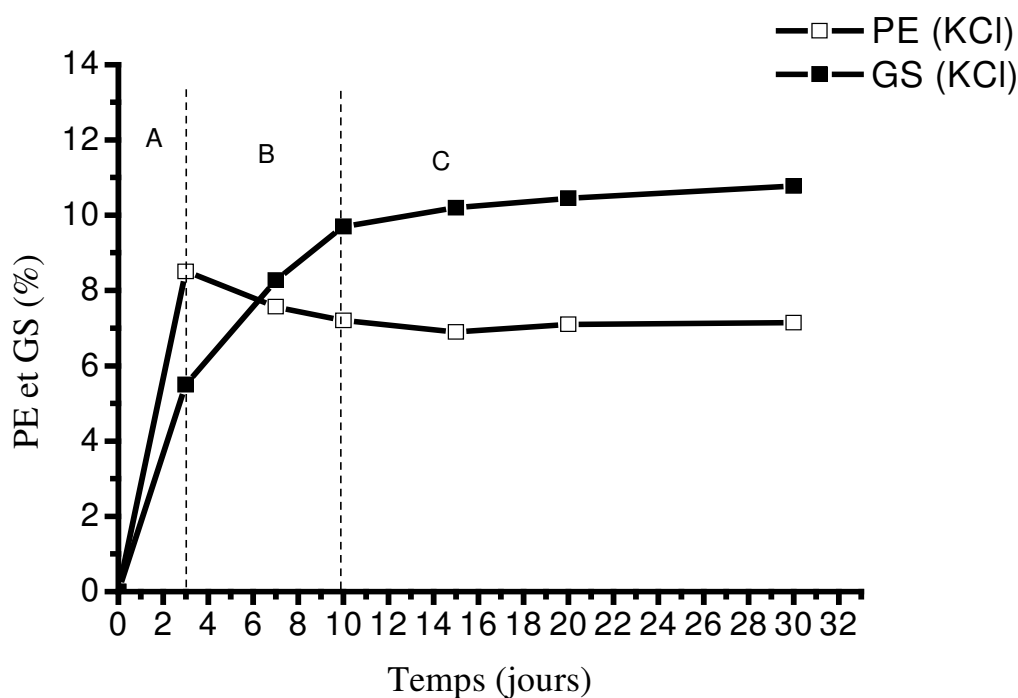


Figure 50. Corrélation entre flux de perte en eau et de gain en soluté. Cas de solution KCl

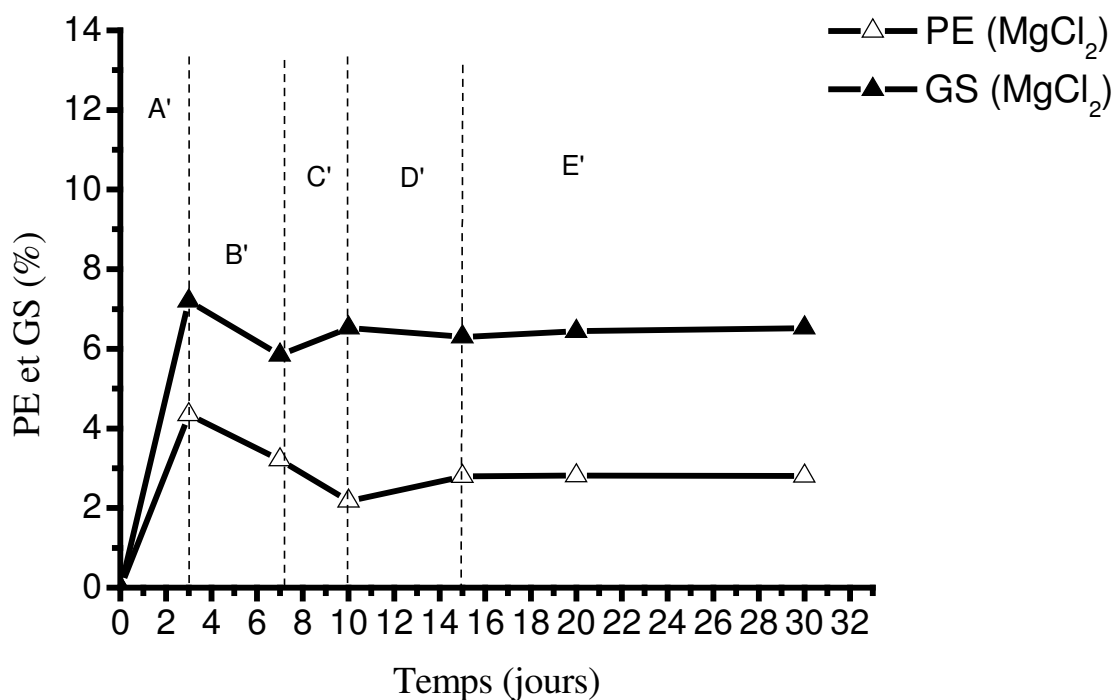


Figure 51. Corrélation entre flux de perte en eau et de gain en soluté. Cas de solution MgCl₂

3.5. Etude des phénomènes de déshydratation et de diffusion de soluté

Le ratio de perte en eau sur le gain en soluté (PE/GS) représentant le régime de déshydratation (Raoult-Wack, 1991) est représenté sur la **Figure 52**.

Pour les solutions de Na_2CO_3 et K_2CO_3 , tout au long du processus osmotique, les valeurs supérieures à 1 indiquent une prédominance de perte en eau sur le gain en soluté. Cette prédominance confirme une capacité élevée de déshydratation. La déshydratation augmente progressivement pendant 15 jours jusqu'à atteindre une valeur maximale à partir de laquelle on n'observe aucun échange entre le produit et la solution.

Dans le cas des solutions de MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl et KCl , on constate, d'après les valeurs du ratio PE/GS, que le taux de diffusion de soluté domine tout au long du processus d'immersion. Une particularité est retenue dans le cas de CaCl_2 et MgCl_2 . Elle correspond au point (a) sur la **Figure 52**. En corrélant ce point avec le minimum b sur la **Figure 46** et avec le profil de gain en soluté à 10 jours pour MgCl_2 et CaCl_2 de la **Figure 48**, nous pouvons confirmer l'hypothèse d'une phase de gonflement du produit caractérisée par un minimum de perte en eau et un maximum de gain en soluté.

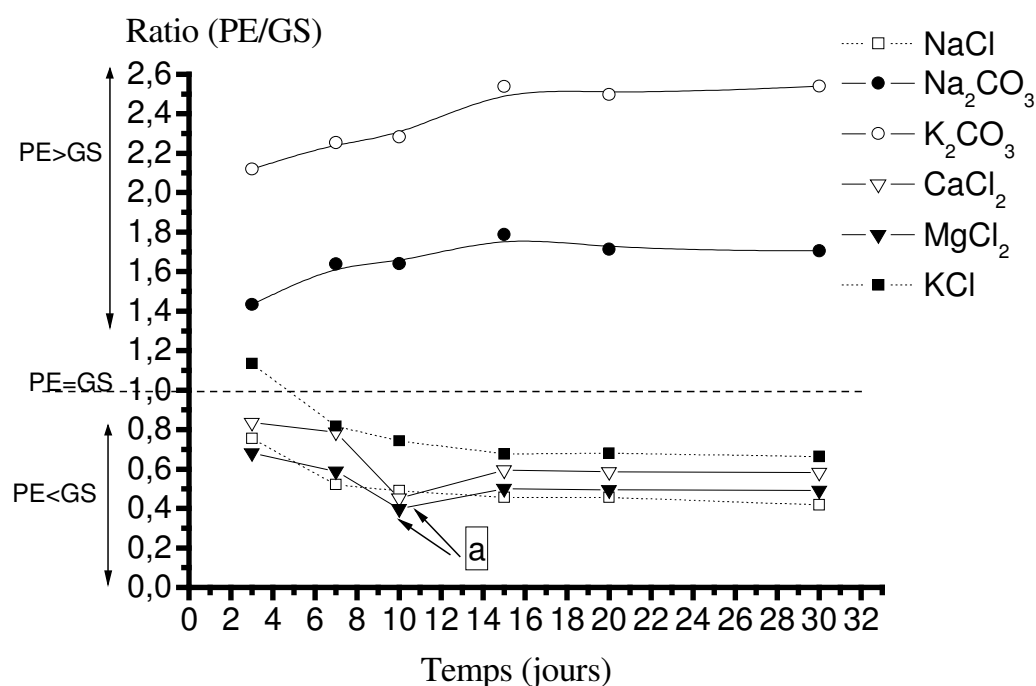


Figure 52. Evolution du ratio de perte en eau sur le gain en soluté PE/GS des aubergines^a traitées en fonction du temps d'immersion sous 6 types de solutions salines à 200g/L à 4°C. ^a ratio aubergine :solution (1 :2).

3.6. Validation des interprétations des profils de perte en eau et de gain en soluté par des mesures de poids

D'après les profils de perte en eau et de gain en soluté, il apparaît que la déshydratation des aubergines passe par plusieurs étapes en fonction du type de sel. A partir des mesures de poids des aubergines, nous avons pu caractériser ces phases. L'évolution du poids relatif des aubergines en fonction des solutions salines est représentée sur la **Figure 53**. Le poids relatif correspond aux valeurs du ratio du poids (P) des aubergines après traitement à l'instant t sur le poids initial (P_0) avant immersion à l'instant 0.

D'après la **Figure 53**, le poids relatif des aubergines diminue après 3 jours quelque soit le type de sel, puis une phase de gain de poids est observée pendant la période de 3 à 14 jours dans le cas de NaCl et KCl et pendant la période de 3 à 10 jours dans le cas de $MgCl_2$ et $CaCl_2$. Dans le cas des carbonates, les pertes de poids augmentent progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre. Sur la **Figure 53**, on retrouve également un pic (pic B) qui représente un gain de poids de 6% pour $CaCl_2$ et 4% pour $MgCl_2$ après 10 jours d'immersion. Ce pic correspond au minimum b sur la **Figure 46**. De plus, au cours de la phase (entre 3 et 14 jours), une augmentation de 2% et de 4% a été enregistrée pour le NaCl et KCl respectivement. Les valeurs confirment l'existence d'une phase de gonflement entre 3 et 14 jours de traitement pour le NaCl, KCl, $MgCl_2$ et $CaCl_2$. Ceci est en accord avec l'interprétation des profils de pertes en eau et de gain en soluté.

Dans le cas de Na_2CO_3 et K_2CO_3 , comme le phénomène de déshydratation domine celui de gain en soluté, on observe une réduction de poids des aubergines qui représente 12% pour le K_2CO_3 et 15% pour le Na_2CO_3 .

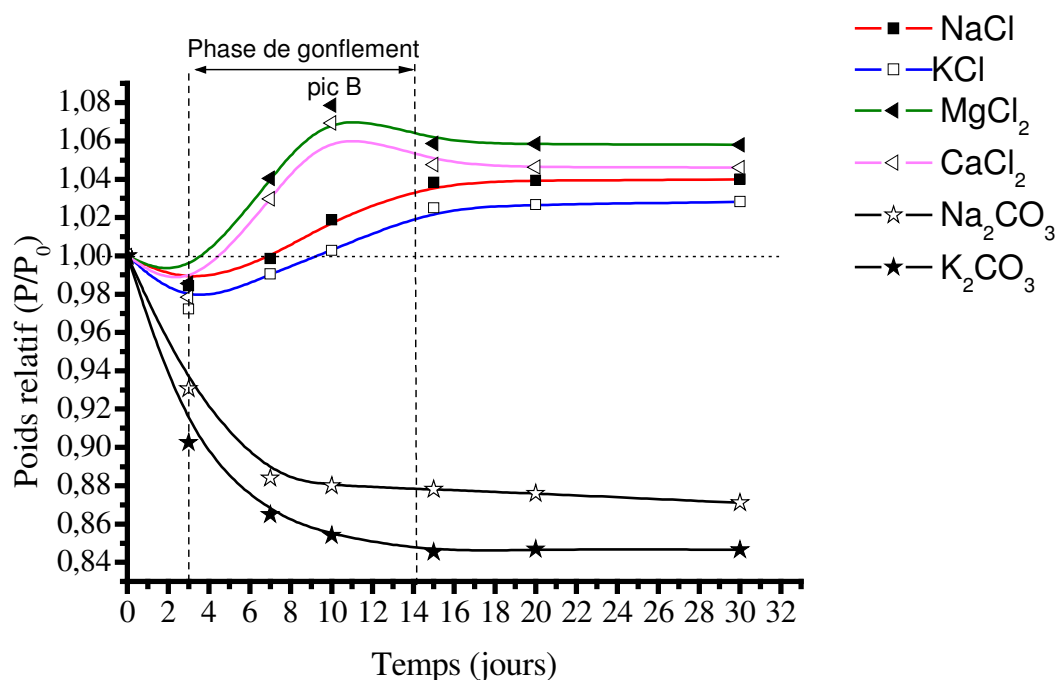


Figure 53. Evolution du poids des aubergines après immersion dans 6 types de solution saline à 200g/L et à 3°C.

3.7. Evaluation des pertes de poids des aubergines en fonction des différents processus de traitement

Les réductions du poids des aubergines suite aux traitements thermiques et osmotiques ont été présentées sur la **Figure 54**. Le poids relatif des aubergines crues et cuites a été mesuré après immersion dans l'eau pure pendant 15 jours alors que celui des aubergines traitées a été mesuré après 15 jours d'immersion dans différentes solutions salines à 20% (M/M). D'après la **Figure 54**, on constate que les solutions salines agissent comme des agents osmotiques pour la perte de poids. La comparaison du poids relatif de l'aubergine crue et cuite montre une différence de 25% en faveur des aubergines crues. Ceci dit que l'aubergine crue a une capacité de rétention d'eau 25 fois plus élevée que l'aubergine cuite. Cette capacité dépend principalement de la structure des matières sèches solides notamment l'arrangement des chaînes pectiques et glucidiques dans le produit ainsi que des organisations des membranes cellulaires. L'effet de cuisson perturbe cet arrangement et favorise la déstructuration des chaînes qui aboutissent à une diminution de la capacité d'absorption d'eau des aubergines.

Il est aussi important de montrer que la différence de poids entre les aubergines cuites immergées dans l'eau pure et dans différentes solutions salines est de 20% dans le cas des chlorures et 40% dans le cas des carbonates. L'influence des propriétés physico-chimiques combinées tels que la solubilité des sels, la nature des anions, la pression osmotique de la solution et les effets de la capillarité des aubergines peuvent expliquer cette différence.

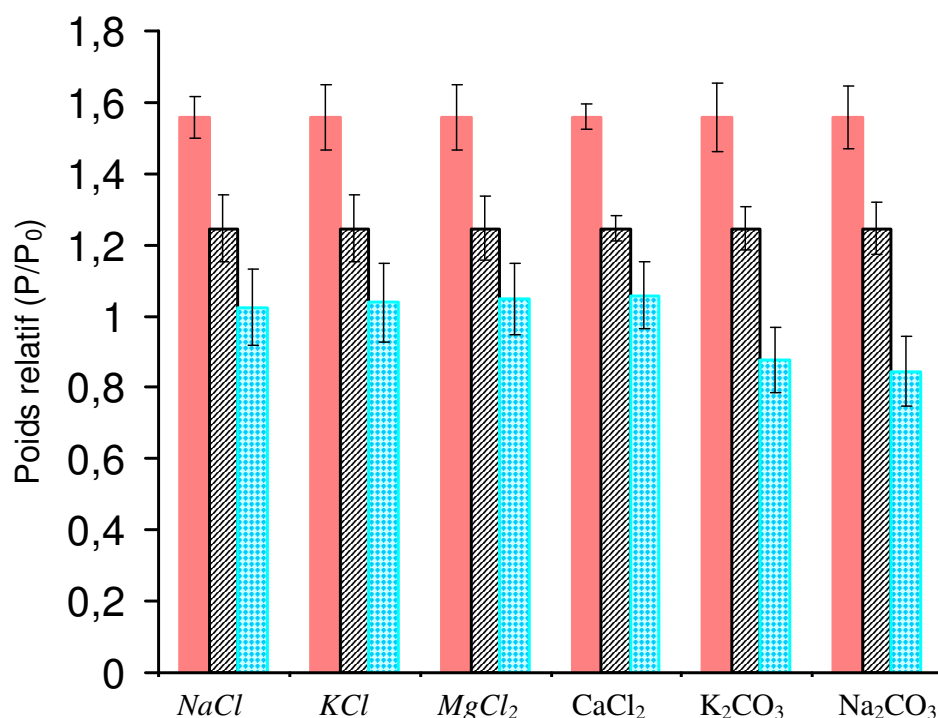


Figure 54. Poids relatif des aubergines en fonction du traitement thermique et osmotique dans des solutions salines ($NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$, K_2CO_3 et Na_2CO_3) à 200g/L après 15 jours (à l'équilibre).

- Aubergine crue immergée dans l'eau pure pendant 15 jours ; ratio aubergine/eau=1/2
- ▨ Aubergine cuite (185°C ; 15 minutes ; mi vapeur) immergée dans l'eau pure pendant 15 jours ; ratio aubergine/eau=1/2
- Aubergine cuite immergée dans la solution osmotique pendant 15 jours ; ratio aubergine/solution=1/2

3.8. Influence de la masse moléculaire, de la concentration molaire et de la nature des ions sur les processus de transfert

Le transfert de matières dans un système solide/liquide tel que le système aubergine/solution saline est un processus complexe auquel plusieurs facteurs participent. Les conditions du procédé d'immersion jouent un rôle important dans les phénomènes de pertes et de gains.

Mais indépendamment de la température, du temps, du ratio produit/solution, le transfert dépend strictement des propriétés physico-chimiques des sels et de la solution tels que la masse molaire des sels, la concentration molaire et la nature des ions présents.

3.8.1. Effet de la masse molaire

Les études sur l'effet de la nature des sels sur les pertes en eau, le gain en soluté et le ratio de PE/GS concernent principalement la masse molaire. Plusieurs facteurs peuvent influencer la valeur du ratio principalement le type de l'agent osmotique, la concentration molaire de la solution, le temps de contact et la température (Mayor and Sereno, 2004). Une corrélation positive entre la masse molaire des sels et les pertes en eau du produit a été identifiée (**Figure 55**). Ceci peut être vérifié dans le cas de Na_2CO_3 (106 g/mol) et de K_2CO_3 (138 g/mol) qui ont une masse molaire plus élevée que le NaCl (58,4 g/mol) et KCl (74,5 g/mol). La situation n'est pas la même dans le cas de CaCl_2 et MgCl_2 où les pertes en eau ne sont pas favorisées malgré leur poids moléculaire élevé. Ceci est probablement dû par le fait que la pression osmotique de la solution n'est pas suffisamment importante pour exercer une force permettant la sortie d'eau du produit.

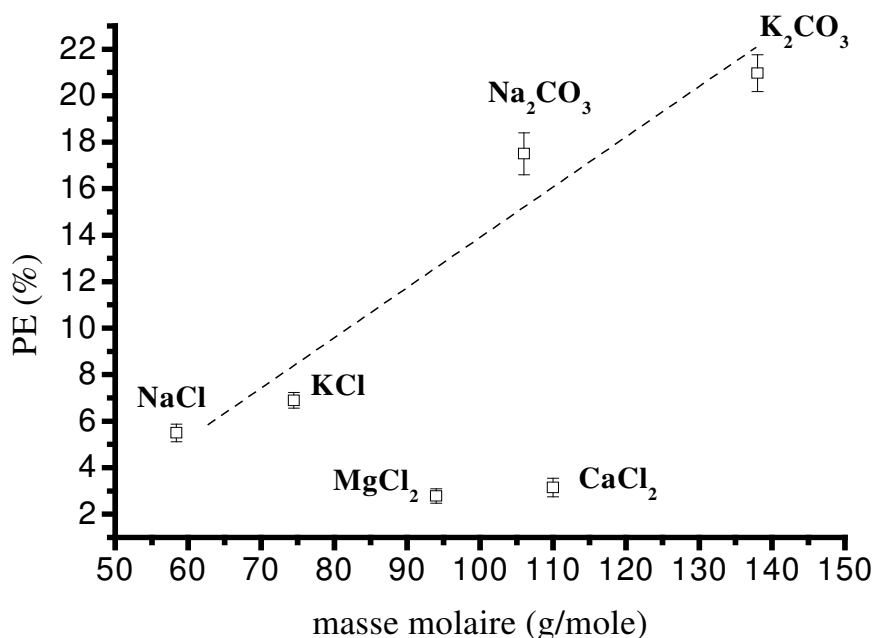


Figure 55. Influence de la masse molaire des sels sur les pertes en eau des aubergines obtenus après 15 jours d'immersion (à l'équilibre)

Les résultats obtenus sur les pertes eau et les gains en soluté à l'équilibre (après 15 jours) pour une concentration en sel de 20% et à saturation sont présentés sur le **Tableau 14**. Les valeurs de pertes en eau enregistrées à saturation dans le cas des mêmes types de sels confirment l'influence de la masse molaire sur le phénomène de déshydratation.

D'après les travaux de Lenart (1992), il est connu que les solutés de poids moléculaire élevé favorisent les pertes en eau plus que les solutés de faible poids moléculaire. D'autres ont mis en évidence l'influence de la masse moléculaire des solutés sur les phénomènes de déshydratation et de diffusion (Raoult-Wack *et al.*, 1991; Azuara *et al.*, 1996). D'après leurs travaux qui se concentrent principalement sur la comparaison entre l'utilisation des sels (notamment le chlorure de sodium) et les solutés de poids moléculaire très élevé (sucrose, sirop de maïs, PEG), les solutés de poids moléculaire élevé favorisent les pertes en eau plus que les gains en soluté.

A partir des valeurs de perte en eau des aubergines traités dans des solutions concentrées à 200g/L, il est difficile d'établir une règle générale concernant une influence directe de la masse molaire des sels sur le processus de transfert parce que la différence entre les masses molaires des sels n'est pas suffisante. Elle doit être couplée avec la concentration molaire. Dans notre cas, un autre facteur semble avoir une influence sur les phénomènes de gains en solutés. La différence entre les gains en solutés dans le cas de carbonates et dans les cas de chlorures peut être due à l'effet stérique des groupements fonctionnels du produit. Les carbonates sont caractérisés par une électronégativité élevée (3 atomes oxygènes). Leur affinité pour l'eau est très élevée. L'encombrement stérique causé par l'arrangement des molécules d'eau (clusters) via des liaisons hydrogènes autour des sites fonctionnels du produit minimise le déplacement des solutés vers le produit (**Figure 56**). Les carbonates ne sont pas en mesure de pénétrer à l'intérieur du produit pour s'interagir avec les sites fonctionnels puisque leur taille est élevée. Pour cela, un transfert d'eau du produit vers la solution est réalisé et non pas un transfert de solutés vers le produit. Par contre, les chlorures (=chaotropes) sont capables de pénétrer à travers les clusters d'eau parce que leur taille est relativement petite par rapport aux carbonates (**Figure 56**).

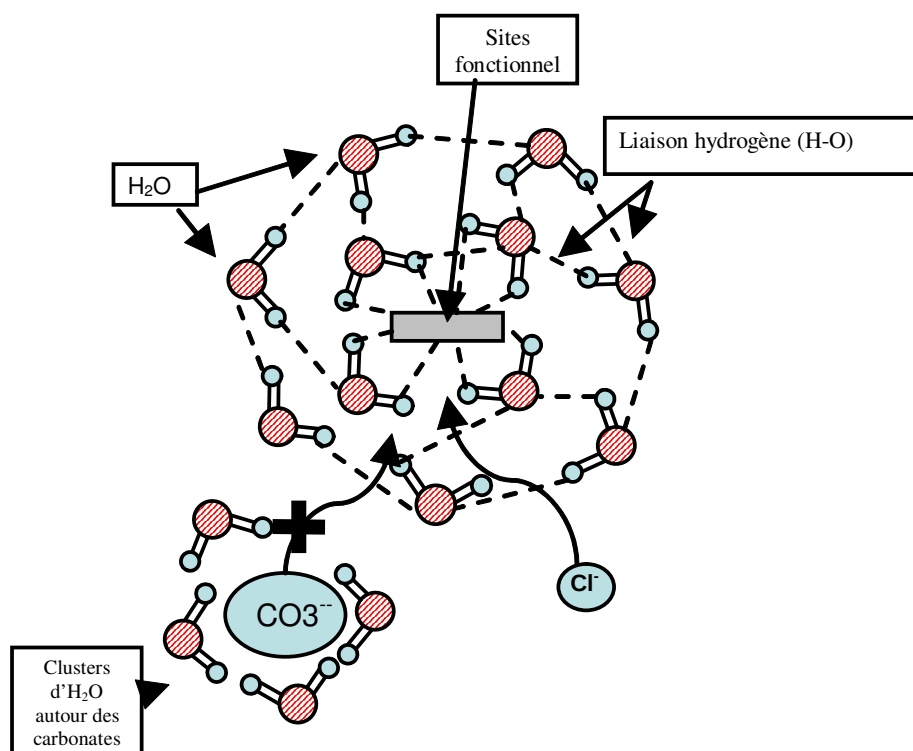


Figure 56. Représentation de l'effet de l'encombrement stérique des molécules d'eau autour des sites fonctionnels : Cas des carbonates et des chlorures

3.8.2.Effet de la concentration molaire en sels

Les valeurs de pertes en eau et de gain en solutés des aubergines immergées dans une solution saline NaCl à deux concentrations (saturation et 20% (M/M)) et à 4°C sont illustrées dans le **Tableau 14**. Elles correspondent aux moyennes des valeurs obtenues après 15 jours d'immersion (le temps d'équilibre de transfert).

Il est clair que les pertes en eau sont plus élevées à saturation. A saturation en sel dans la solution, les pertes sont 3 fois plus grandes qu'à une concentration de 20% dans le cas de NaCl et KCl. Ensuite elles sont 6 fois plus élevées dans le cas de MgCl₂ et CaCl₂. La différence n'est pas importante pour le K₂CO₃ et Na₂CO₃. Elle est de l'ordre de 5 à 6% entre la concentration à saturation et la concentration à 20%.

Tableau 14. Valeurs de PE⁽¹⁾ et de GS⁽¹⁾ obtenues pour des aubergines immergées dans 6 types de solutions salines à deux concentrations différentes (20% (M/M) et à saturation. ⁽¹⁾ à l'équilibre (après 15 jours d'immersion) ⁽²⁾ E.T: Ecart Type

Type de sel	Concentration en sel (200g/L solution)				Concentration en sel (à saturation)			
	PE (%)		GS (%)		PE (%)		GS (%)	
	moyenne	E.T ⁽²⁾	moyenne	E.T	moyenne	E.T	moyenne	E.T
<i>NaCl</i>	5,4	0,8	13,1	0,8	18	0,8	12,9	1,0
<i>KCl</i>	6,3	0,5	10,2	0,6	14,5	0,8	13,0	1,0
<i>MgCl₂</i>	3,1	0,8	6,3	0,9	21	1,0	9,4	0,9
<i>CaCl₂</i>	2,7	0,9	4,7	0,5	22,7	0,7	12,4	0,9
<i>K₂CO₃</i>	21,0	0,8	9,8	0,7	24,5	0,6	10,3	0,8
<i>Na₂CO₃</i>	17,5	0,6	8,1	0,4	26,5	0,6	9,7	0,8

Pour le gain en soluté, on constate que la différence entre les gains à saturation et à une concentration de 20% n'est pas significative quelque soit le type de sel. On remarque une amplification de gain en soluté dans le cas de CaCl_2 et MgCl_2 . Ceci résulte certainement de la grande différence de concentration molaire ($\Delta C_m \cong 6 \text{ mole/L}$). En effet, une augmentation de la concentration en sel diminue la disponibilité de l'eau libre dans la solution et entraîne un taux de déshydratation plus élevé que le taux de gain en soluté. D'après Moreira Azoubel et Xidieh Murr (2004), l'augmentation de la concentration de la solution résulte à une augmentation du gradient de pression osmotique. Ainsi, ceci peut expliquer l'obtention des valeurs de perte en eau plus élevées pendant la période osmotique.

3.8.3.Effet de la nature ionique des sels

L'influence de la nature ionique des sels sur les cinétiques de transfert d'eau et de soluté semble être d'une grande importance. D'après Moreira Azoubel and Xidieh Murr (2004), le comportement ionique des sels affecte les cinétiques de pertes en eau et de gains en soluté. En effet, les légères différences entre les propriétés physicochimiques des ions créent de légères variations au niveau des pertes et des gains.

A partir des résultats qui portent sur le gonflement des aubergines, il apparaît que le rôle décisif est joué par l'anion, particulièrement à une faible concentration. Le comportement de dégonflement est attribué aux anions carbonates et celui de gonflement est attribué aux anions chlorures.

Sur la base de ces observations, Muta *et al.* (2002) ont évoqué les facteurs communs de la spécificité des ions sur le comportement de gonflement ou de dégonflement des polymères. Ceci permet de donner une explication approfondie dans le cas des aubergines dans la mesure où on les considère comme des polymères. L'interprétation qui suit repose sur quatre hypothèses :

- la première considère les aubergines comme des polymères non ioniques qui contiennent seulement des sites de donneurs d'électrons,
- la deuxième présume que l'hydratation des aubergines est dominée par l'hydratation des groupements carboxyliques des chaînes de pectines,
- la troisième suppose que les groupements carboxyliques sont caractérisés par des liaisons hydrogène entre les l'atome oxygène très électronégatif et le proton de l'eau,
- enfin, la quatrième considère que la stabilité de l'hydratation via des liaisons hydrogène dépend de la capacité des molécules d'eau de donner ou d'accepter des électrons. Ces deux propriétés sont favorisées ou réduites en fonction de l'hydratation des ions selon qu'ils soient des cations ou des anions.

L'hydratation d'un anion de densité de charge élevée participe à la déstabilisation de l'hydratation des groupements fonctionnels. Ce phénomène survient sous l'effet d'une diminution de la capacité de l'eau d'accepter des électrons ou d'une augmentation de la capacité à donner des électrons. Il se produit un effet de salting-out. D'après nos résultats, étant donné que les carbonates sont des anions de densité de charge élevée, la manifestation de ce mécanisme provoque un effet de salting-out et une diminution de la teneur en eau des aubergines. Ce qui entraîne le dégonflement.

Dans le cas des chlorures, la stabilisation de l'hydratation par les liaisons hydrogène est dominante pour tous les types de cations. Si on s'intéresse et si on compare le comportement des aubergines dans le cas des chlorures, on constate que le gonflement est plus grand dans le

cas des cations Na^+ et Mg^{++} que dans le cas des cations K^+ et Ca^{++} respectivement. L'ordre respectif du ratio de gonflement à une concentration en sel de 200g/L solution pour les chlorures est :

$$\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$$

Cet ordre est essentiellement le même que celui trouvé pour les gels d'agarose (Piculell and Nilsson, 1989), pour les gels polyampholitiques (Okazaki *et al.*, 1996) et pour les gels poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)(Takano *et al.*, 1998).

En conséquence, la spécificité observée de ces ions pour les aubergines peut être aussi expliquée en terme de changement de la capacité des molécules d'eau à donner et à accepter des électrons c'est-à-dire que les cations de densité de charge élevée tels que le Mg^{++} et le Ca^{++} rehausse la capacité d'acceptation à travers la couche d'hydratation des ions et stabilise l'hydratation par les liaisons hydrogène avec les groupements carboxyliques du produit. En d'autre terme, l'effet de gonflement correspond à un effet de salting-in causé par les cations dans le cas des chlorures.

L'effet marqué par les cations est faible en comparaison avec celui des anions, spécialement lorsqu'on travaille avec des concentrations très élevées (à saturation par exemple) où l'effet de la stabilisation de l'hydratation (salting-in) est supprimé et remplacé par un effet de salting-out (Takano *et al.*, 1998). C'est le cas des solutions salines saturées où le classement des cations suit l'ordre décroissant suivant :

$$\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$$

3.9. Discussion

Il ressort de la première analyse des résultats présentés qu'il est possible, en jouant sur les variables de commande, d'orienter à volonté un procédé d'immersion d'un régime de déshydratation à un régime d'imprégnation et inversement. Cette co-existence du procédé d'immersion apparaît lié au fait que toute variable possède des effets antagonistes sur les pertes en eau et les gains en soluté (si une variable favorise l'entrée de soluté, elle défavorise les pertes en eau, et vice-versa).

Dans la première partie, nous avons étudié les phénomènes de perte en eau et de gain en soluté des aubergines immergées dans différentes solutions salines saturées. Les principaux aboutissements des effets des différents sels à saturation sur les pertes en eau et les gains en solutés résident dans les constatations suivantes :

- Les résultats obtenus montrent que les pertes causées par les différents sels sont toujours accompagnées par de faibles gains en soluté. Plusieurs facteurs physico-chimiques des solutions peuvent être impliquées dans ces comportements tels que la concentration molaire, l'activité de l'eau et le pH.
- D'après les résultats obtenus sur les flux de transfert de soluté et afin de lutter contre leur pénétration, l'avantage d'utiliser les solutions saturées semble reposer sur une diminution du temps d'immersion même si les opérations se déroulent à basse température.
- La déshydratation des aubergines et l'incorporation des solutés sont indirectement liées au type de sels utilisés. Ces phénomènes dépendent spécialement de la nature anionique des sels. Un anion caractérisé par un effet fort de salting-in tel que le nitrate semble être préférentiellement absorbé par l'aubergine, alors qu'un anion caractérisé par un effet fort de salting-out tel que l'acétate et le carbonate est préférentiellement repoussé.

En conclusion, les effets des anions et des cations sur les phénomènes de transfert et leur influence sur les pertes en eau et les gains en solutés nous permettent de classer les ions selon l'ordre suivant :

	<i>Perte en eau élevée</i>	<i>Perte en eau faible</i>
<i>Anions:</i>	$CO_3^{--} > Cl^- > Br^- > NO_3^- > SO_4^{--}$	
	<i>Gain en Soluté faible</i>	<i>Gain en Soluté élevé</i>

Ce classement coïncide avec la série de Hofmeister et avec certains auteurs tels que Annaka et al. (2000) et Livney et al. (2003) qui ont trouvé que le gonflement des gels de PAAM augmente selon le classement des ions $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. D'après ces auteurs ce classement dépend du rayon anionique et de leur densité de charge.

Si l'on augmente la différence de concentration initiale en sel entre l'aubergine et la solution et pour une teneur initiale très élevée en eau dans l'aubergine, le taux de perte en eau est largement plus élevé que le taux de gain en soluté.

Lorsqu'on impose de faibles différences de concentration en sel (20% M/M) entre un produit très riche en eau et la solution, on favorise l'entrée de sels par rapport à la sortie d'eau. C'est le régime d'imprégnation.

D'autre part, lorsqu'on travaille à faibles concentrations en sel, l'influence de la nature anionique des sels sur les phénomènes de transferts est plus pertinente. Le comportement du produit dans le cas des chlorures est largement différent que celui dans le cas des carbonates. Bien que ces derniers soient des ions larges, leur densité de charge est plus élevée que le Cl^- et leur capacité de solvation est plus importante. En d'autre terme, de fortes interactions entre les carbonates et les molécules d'eau s'établissent. Cela explique un transfert d'eau du produit vers la solution plus important que dans le cas des chlorures.

Dans le même ordre d'idée, l'influence des cations sur le ratio de PE/GS a été constatée dans le cas des solutions à faible concentration en sel (20% M/M). En supposant qu'une valeur de ratio supérieure à 1 correspond à une phase de gonflement et en fonction des résultats obtenus sur le poids relatif, le classement de l'effet des cations sur le gonflement des aubergines suit un ordre croissant comme suit : $K^+ < Na^+ < Mg^{++} < Ca^{++}$. Ce classement est en accord avec les effets de la série de Hofmeister sur la spécificité des cations.

Ainsi, à faible concentration, et en raison de leur petite taille et d'une densité de charge élevée, nous pouvons conclure que les cations Ca^{++} et Mg^{++} ont un effet de salting-in plus prononcé que celui de Na^+ et K^+

Le classement trouvé peut être expliqué en considérant que le comportement de gonflement est gouverné par deux forces thermodynamiques opposées. D'un côté, la pression osmotique

π due aux potentiels chimiques différents à l'intérieur et à l'extérieur de l'aubergine suite à une existence de gradient de concentration et de l'autre côté une force répulsive entre les groupements voisins de même charge. La première force est responsable du gonflement alors que la deuxième a un effet négatif.

En conséquence, les résultats obtenus sur le gonflement suggèrent qu'à faible concentration, la pression osmotique domine sur la force répulsive alors qu'à forte concentration le gonflement est seulement contrôlé par la pression osmotique.

Lorsqu'on impose au processus une basse température (3°C), le taux de perte en eau et de gain en soluté est nettement plus faible et lent. Il a fallu suivre les cinétiques de transfert pendant des jours afin de pouvoir observer une stabilité et établir un temps d'équilibre. Nos résultats obtenus paraissent cohérents avec les résultats des autres travaux qui ont trouvé que les transferts sont accélérés dans des conditions de température élevée (El-Aouar *et al.*, 2006; Mya Khin *et al.*, 2006) et ralentis à basse température (Lucas *et al.*, 1998; Lucas and Raoult-Wack, 1998).

La quantité d'eau sortie et de soluté incorporé dans le produit est très élevée après 3 jours d'immersion. Une différence de gradient de concentration entre l'aubergine et la solution concentrée est responsable d'un taux de transfert élevé pendant la première période du traitement. Lorsqu'on impose de faibles différences de concentration, on favorise l'entrée de sel par rapport à la sortie d'eau (Raoult-Wack *et al.*, 1991).

La structure très poreuse est une caractéristique de l'aubergine qui impose une influence sur la quantité de transfert de soluté. D'après Fito *et al.* (2001), une porosité élevée est nécessaire pour favoriser les phénomènes d'imprégnation dans les produits végétaux. La teneur initiale élevée en eau (90% d'eau) de l'aubergine permet d'avoir un taux de transfert d'eau et de soluté très élevé. En conclusion, le taux de transfert dépend de la nature du produit végétal. Cette constatation coïncide avec celle prouvée dans les travaux de Lenart and Kowalska (2001) où ils ont trouvé des taux de pertes en eau et de gains en solutés plus élevées dans les pommes (teneur en eau= 80%) que dans les carottes (teneur en eau=60%).

4. Etude du coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution

L'objectif de cette partie est de déterminer le coefficient de partage de 5 ions (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} et Cl^-) dans des systèmes « aubergine/solution saline ». Pour cela, nous avons utilisé 4 types de solutions simples et 12 solutions mixtes. Dans le cas des solutions simples, la concentration massique du sel est de 200g/L solution alors que dans le cas des solutions mixtes, la concentration massique de chaque sel est de 100g/L solution.

Toutes les valeurs des coefficients de partage ont été calculées après 15 jours d'immersion (temps de l'équilibre) dans les solutions salines à 3°C et sont les moyennes de 9 répétitions pour chaque système.

Les valeurs du coefficient de partage des ions dans les différents systèmes sont discutées séparément selon :

- la présence d'un seul cation en solution
- la présence de deux cations de même charge
- la présence de deux cations de charge différente

4.1. Présence d'un seul cation en solution

les résultats obtenus sur le coefficient de partage des ions Na^+ , K^+ , Mg^{++} et Ca^{++} présents respectivement dans les solutions NaCl , KCl , MgCl_2 et CaCl_2 sont présentés dans le **Tableau 15**. On remarque que le coefficient de partage du Na^+ est plus faible que celui du K^+ . De même, le K_p du Mg^{++} est plus faible que celui du Ca^{++} .

D'après les propriétés physico-chimiques des ions affichés sur le **Tableau 7** du chapitre matériels et méthodes, la masse molaire des ions (donc leur rayon ionique) montre une corrélation positive avec le coefficient de partage. Cette constatation est valable lorsqu'on compare entre les ions monovalents d'une part et les ions divalents d'autre part. Ainsi, pour les ions de même charge (Na^+ et K^+) ou (Mg^{++} et Ca^{++}), nous pouvons estimer que le coefficient de partage augmente avec la masse molaire de l'ion. Cependant, la comparaison entre les valeurs de K_p des ions monovalents et divalents suppose que d'autres facteurs peuvent affecter le K_p . D'après le **Tableau 6** du chapitre matériels et méthodes, la force

ionique de la solution semble avoir une corrélation avec le coefficient de partage. Sur la base de la chimie, lorsque la force ionique diminue, le coefficient d'activité de l'ion tend à augmenter. Ce qui favorise un mouvement plus élevé de l'ion. L'ion K^+ et Ca^{++} présents dans des solutions de forces ioniques relativement plus faibles que celles du Na^+ et Mg^{++} , leur absorption par le produit est plus favorisée. C'est probablement les petites variations de la force ionique de la solution montre cette petite différence entre les coefficients de partage. Par la suite, l'influence de la masse molaire de l'ion couplée avec la force ionique de la solution peuvent donner une explication sur les valeurs trouvées. Il faut noter que la différence n'est pas significative entre les ions monovalents ou divalents et les écarts types ne sont pas en mesure de nous aider à confirmer ces suppositions.

Tableau 15. Coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution simple

Solution simple	C aliment ^a (g/kg)	C solution ^b (g/kg)	K _p aliment/solution
<i>NaCl</i>	44,68 ± 2,92	47,86 ± 1,46	<i>Na⁺</i> : 0,91 ± 0,08
<i>KCl</i>	63,61±2,34	61,58±1,17	<i>K⁺</i> : 1,02±0,03
<i>MgCl₂</i>	16,72±0,50	13,67±0,27	<i>Mg⁺⁺</i> : 1,22±0,075
<i>CaCl₂</i>	18,53±0,51	13,72±0,25	<i>Ca⁺⁺</i> : 1,56±0,09

^a Concentration de l'ion dans l'aliment et ^b concentration dans la solution à l'équilibre

4.2.Présence de deux cations de même charge

Les résultats du coefficient de partage des cations présents dans les solutions mixtes KCl/NaCl et CaCl₂/MgCl₂ sont présentés dans le **Tableau 16**.

Comme observé dans le **Tableau 16**, il existe une large différence entre l'absorption de l'ion K^+ et l'ion Na^+ par l'aliment dans le cas de NaCl/KCl. De même, cette différence est remarquable entre les ions Mg^{++} et Ca^{++} dans le système MgCl₂/CaCl₂.

Lorsque deux cations de même charge sont présents dans la solution, leur distribution et leur absorption par le produit dépendent de la nature de l'ion. Si on considère le système NaCl/KCl, l'ion Na^+ est plus électro-négatif que l'ion K^+ . L'interaction de l'ion Na^+ (ion cosmotrope) avec les molécules d'eau de la solution est plus forte que celle du K^+ (ion

chaotrope). Il est plus difficile de rompre les interactions du Na-eau dans le but de migrer vers le produit. C'est probablement pour cela que l'ion K^+ est plus absorbé par le produit au détriment de l'ion Na^+ .

Quant au système $MgCl_2/CaCl_2$, c'est probablement les mêmes caractéristiques de l'ion Mg^{++} qui font qu'il est moins absorbé par le produit que le Ca^{++} .

Tableau 16. Coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution mixte composée de deux cations de même charge

Solution mixte	C aliment ^a (g/kg)	C solution ^b (g/kg)	K _p aliment/solution
<i>NaCl/KCl</i>	13,24 ± 0,38	28,79 ± 0,19	<i>Na⁺ : 0,57 ± 0,04</i>
	34,57 ± 0,3	29,83 ± 0,15	<i>K⁺ : 1,15 ± 0,02</i>
<i>MgCl₂/CaCl₂</i>	7,95 ± 0,07	6,95 ± 0,03	<i>Mg⁺⁺ : 1,14 ± 0,02</i>
	13,40 ± 0,63	10,21 ± 0,31	<i>Ca⁺⁺ : 1,32 ± 0,10</i>

^a Concentration de l'ion dans l'aliment et ^b concentration dans la solution à l'équilibre

4.3.Présence de deux cations de charges différentes

4.3.1.Cas d'absorption d'un cation monovalent

Les coefficients de partage des 4 ions dans les solutions salines mixtes ayant des cations de charges différentes sont présentés dans le **Tableau 17**. Une absorption plus faible des ions Na^+ a été constatée dans le cas du système $NaCl/MgCl_2$ en comparaison avec le système $NaCl/CaCl_2$. De même, l'ion K^+ est plus absorbé dans le cas de $KCl/CaCl_2$ que dans le cas de $KCl/MgCl_2$. D'après les valeurs de force ionique du **Tableau 6** du chapitre matériels et méthodes, la présence du Ca^{++} dans une solution mixte diminue la force ionique de la solution, ce qui peut augmenter le coefficient d'activité de l'ion monovalent. Ainsi, les ions Na^+ et K^+ possèdent des coefficients d'activités plus élevées dans le système $NaCl/CaCl_2$ et $KCl/CaCl_2$ que respectivement dans les systèmes $NaCl/MgCl_2$ et $KCl/MgCl_2$. Lorsque le coefficient d'activité d'un ion augmente, son mouvement devient plus facile (**Tableau 8**). C'est probablement pour cette raison qu'on observe un K_p plus élevé dans des Na^+ et K^+ dans le cas des systèmes en présence de $CaCl_2$.

4.3.2. Cas d'absorption d'un cation divalent

D'après le **Tableau 17**, la comparaison entre le comportement des ions Mg^{++} dans les systèmes mixtes en présence d'un cation monovalent montre que le K_p est plus élevé en présence de l'ion K^+ dans la solution. Ceci peut être dû aux différences dans la nature des ions Na^+ et K^+ . L'ion K^+ est un ion chaotrope de rayon ionique élevé. Il a un effet de déstructuration des molécules d'eau et favorise les interactions eau-eau très fortes. Ces cations divalents (Mg^{++}) permettent la restructuration de l'eau. Ils sont entraînés avec les molécules d'eau vers le produit et se lient par des interactions électrostatiques fortes avec les groupements fonctionnels du produit. Cette supposition paraît possible par le fait que nous trouvons le même effet de l'ion K^+ sur l'absorption des ions Ca^{++} en comparant les systèmes $CaCl_2/NaCl$ et $CaCl_2/KCl$.

Tableau 17. Coefficient de partage des ions dans un système aubergine/solution saline composé de deux cations de charges différentes

Solution mixte	C aliment ^a (g/kg)	C solution ^b (g/kg)	K_p aliment/solution
<i>NaCl/MgCl₂</i>	19,93 ± 1,27	27,12 ± 0,63	Na^+ : 0,71 ± 0,06
<i>NaCl/CaCl₂</i>	13,84 ± 1,07	28,81 ± 0,53	Na^+ : 0,82 ± 0,04
<i>KCl/MgCl₂</i>	27,23 ± 0,94	35,73 ± 0,47	K^+ : 0,82 ± 0,04
<i>KCl/CaCl₂</i>	29,99 ± 0,80	33,92 ± 0,40	K^+ : 0,88 ± 0,03
<i>MgCl₂/NaCl</i>	6,78 ± 0,29	7,74 ± 0,14	Mg^{++} : 0,95 ± 0,05
<i>MgCl₂/KCl</i>	7,18 ± 0,43	7,54 ± 0,21	Mg^{++} : 1,02 ± 0,08
<i>CaCl₂/NaCl</i>	13,22 ± 0,74	10,90 ± 0,37	Ca^{++} : 1,31 ± 0,15
<i>CaCl₂/KCl</i>	14,6 ± 0,29	9,35 ± 0,14	Ca^{++} : 1,36 ± 0,05

^a Concentration de l'ion dans l'aliment et ^b concentration dans la solution à l'équilibre

4.4. Cas d'absorption de l'anion Cl^-

Les coefficients de partage de l'anion Cl^- entre l'aubergine et 10 systèmes de solutions salines sont présentés dans le **Tableau 18**. Toutes les valeurs des coefficients de partage sont les moyennes de 9 répétitions pour chaque système.

Tableau 18. Coefficient de partage du Cl^- entre l'aubergine et 10 types de solution saline

Type de solution	C aliment ^a (g/kg)	C solution ^b (g/kg)	K_p aliment/solution
<i>NaCl</i>	$58,80 \pm 1,84$	$78,96 \pm 0,92$	$0,85 \pm 0,03$
<i>KCl</i>	$51,03 \pm 1,29$	$59,50 \pm 0,64$	$0,74 \pm 0,06$
<i>MgCl₂</i>	$29,98 \pm 1,96$	$50,21 \pm 0,98$	$0,78 \pm 0,05$
<i>CaCl₂</i>	$31,46 \pm 0,9$	$44,3 \pm 0,45$	$0,72 \pm 0,03$
<i>NaCl/KCl</i>	$50,99 \pm 1,63$	$72,06 \pm 0,81$	$0,70 \pm 0,03$
<i>NaCl/MgCl₂</i>	$31,69 \pm 2,04$	$75,97 \pm 1,02$	$0,63 \pm 0,05$
<i>NaCl/CaCl₂</i>	$40,58 \pm 1,23$	$63,58 \pm 0,63$	$0,43 \pm 0,02$
<i>KCl/MgCl₂</i>	$23,93 \pm 1,32$	$67,52 \pm 0,66$	$0,41 \pm 0,02$
<i>KCl/CaCl₂</i>	$28,55 \pm 1,85$	$57,85 \pm 0,92$	$0,32 \pm 0,04$
<i>MgCl₂/CaCl₂</i>	$22,09 \pm 1,26$	$54,11 \pm 0,63$	$0,35 \pm 0,03$

^a Concentration de l'ion dans l'aliment et ^b concentration dans la solution à l'équilibre

Bien que les ions Cl^- aient une masse molaire proche des ions K^+ et Ca^{++} , les valeurs du coefficient de partage sont plus petites que celles des cations pour la majorité des systèmes. Ceci permet de constater que la masse molaire de l'ion n'a pas une influence directe sur son coefficient de partage.

D'après les valeurs obtenues sur le **Tableau 18**, nous constatons que le K_p de Cl^- tend à diminuer lorsque le système devient mixte.

Si on compare deux systèmes simples avec des cations monovalents, le K_p de Cl^- est plus élevé dans le NaCl que dans le KCl. De même, le K_p de Cl^- dans le système MgCl_2 est plus élevée que dans le système CaCl_2 . Ceci peut être expliqué par le fait que l'absorption des cations de taille relativement élevée (K^+ et Ca^{++}) par le produit empêche celle du Cl^- . C'est

probablement suite aux interactions cation-produit, l'écrantage progressif des sites anioniques dans le produit est affectée par la taille du cation. Ce qui limite la migration des ions Cl^- et leur absorption par le produit.

Dans le cas des systèmes mixtes, la taille et la charge des cations peuvent influencer l'absorption des ions Cl^- . En effet, dans le cas du système KCl/CaCl_2 , le faible coefficient de partage de Cl^- est influencée par le double effet des cations. L'effet stérique imposé par la grande taille des deux cations (K^+ et Ca^{++}) et l'effet électrostatique imposé par la charge du cation Ca^{++} .

5. Modélisation du coefficient de partage des ions dans le système aubergine/solution saline

L'objectif de cette partie est de développer un modèle mathématique pour calculer le coefficient de partage. Ce modèle est basé sur la relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques de chaque système. Après la détermination expérimentale du coefficient de partage des 5 ions (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} et Cl^-) dans le système aubergine/solution, un modèle mathématique a été développé pour estimer le coefficient de partage K_p des ions dans notre système.

5.1. Sélection des descripteurs moléculaires et codage du système

Nous avons déterminé les descripteurs les plus adaptés pour notre modèle. Pour cela, nous avons choisi comme aliment simulé constitué de 96% eau et 4% pectine et nous avons déterminé la polarité, la solubilité, le nombre de liaison hydrogène et l'énergie d'interaction. Les descripteurs électroniques tels que la polarité, l'électronégativité et la force ionique des solutions et des ions ont été présentées dans les **Tableau 6** et **Tableau 7** du chapitre matériels et méthodes.

Dans le but de simplifier les descripteurs du système aubergine/solution/ion, un code est attribué pour chaque niveau. Le système aliment/solution/ion est alors décrit par un simple code I informatisé selon :

$$I = 100 * L \text{ aliment} + 10 * L \text{ solution} + L \text{ ion}$$

Les codes pour chaque système sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19. Codage des systèmes

Aliment	solution		Ions
(1) Eau	(1) <i>NaCl</i>	(6) <i>NaCl/MgCl₂</i>	(1) <i>Na⁺</i>
(2) Pectine	(2) <i>KCl</i>	(7) <i>NaCl/CaCl₂</i>	(2) <i>K⁺</i>
(3) Pectine 4% +eau 96%	(3) <i>MgCl₂</i>	(8) <i>KCl/MgCl₂</i>	(3) <i>Mg⁺⁺</i>
	(4) <i>CaCl₂</i>	(9) <i>KCl/CaCl₂</i>	(4) <i>Ca⁺⁺</i>
	(5) <i>NaCl/KCl</i>	(10) <i>MgCl₂/CaCl₂</i>	(5) <i>Cl⁻</i>

Par exemple : pour un système 312 : pectine 4%+eau 96% / NaCl / K⁺

5.2.Exploitation du modèle

Nous avons étudié 21 systèmes différents aliment/solution/ion. Les valeurs théoriques du coefficient de partage ont été trouvées selon l'équation :

$$K_p = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6x_2(\exp x_4) + a_7x_2(\exp x_5) + a_8x_3x_4 + a_9x_2x_5 + a_{10}x_3x_5 + a_{11}(x_3)^2$$

Eq.4

Où x_1 est la polarité de l'aliment (descripteur électronique), x_2 est la force ionique de la solution (descripteur électronique), x_3 est la concentration molaire de la solution (descripteur constitutionnel), x_4 est l'électronégativité de l'ion (descripteur électronique) et x_5 est le rayon ionique (descripteur géométrique), $\exp x_4$ et $\exp x_5$ sont les exponentielles de x_4 et x_5 .

Les descripteurs ont été sélectionnés en fonction de leur influence directe ou indirecte sur le coefficient de partage. En effet, d'après l'analyse des résultats expérimentaux obtenus et la corrélation avec les propriétés physico-chimiques, il semble que la force ionique et la concentration molaire des solutions ainsi que la taille de l'ion (ou masse molaire) et son

electronégativité ont une influence sur le coefficient de partage. Pourtant, Nous avons exploité d'autres propriétés physico-chimiques tels que le pH et l'activité de l'eau a_w de la solution et le coefficient d'activité des ions, mais le coefficient de corrélation de notre modèle tend à diminuer et varie entre 0,68 et 0,87.

De l'autre côté, le choix de deux propriétés de la solution (concentration molaire et force ionique) et deux propriétés de l'ion (rayon ionique et electronégativité) et l'interaction entre ces propriétés ont permis d'atteindre le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 = 0,94$).

Nous avons ensuite validé notre modèle avec cinq systèmes différents qui ne sont pas inclus dans la base de données identifiée. Dans chaque système, on retrouve un parmi les cinq ions. La valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour l'équation 3.4 est de 0,94 et pour la validation du modèle est de 0,98.

5.3. Comparaison entre les valeurs du coefficient de partage expérimental et calculé

La **Figure 57** montre la relation entre le coefficient de partage calculé selon notre modèle par l'équation et selon les valeurs expérimentales. Les coefficients du modèle sont illustrés dans le **Tableau 20**.

Tableau 20. Coefficient de l'équation

a_0	5.2556	a_6	15.7411
a_1	0.0002	a_7	-5.8537
a_2	-10.8776	a_8	-0.3529
a_3	-0.2823	a_9	-15.9320
a_4	21.4732	a_{10}	0.6234
a_5	-26.2132	a_{11}	0.2675

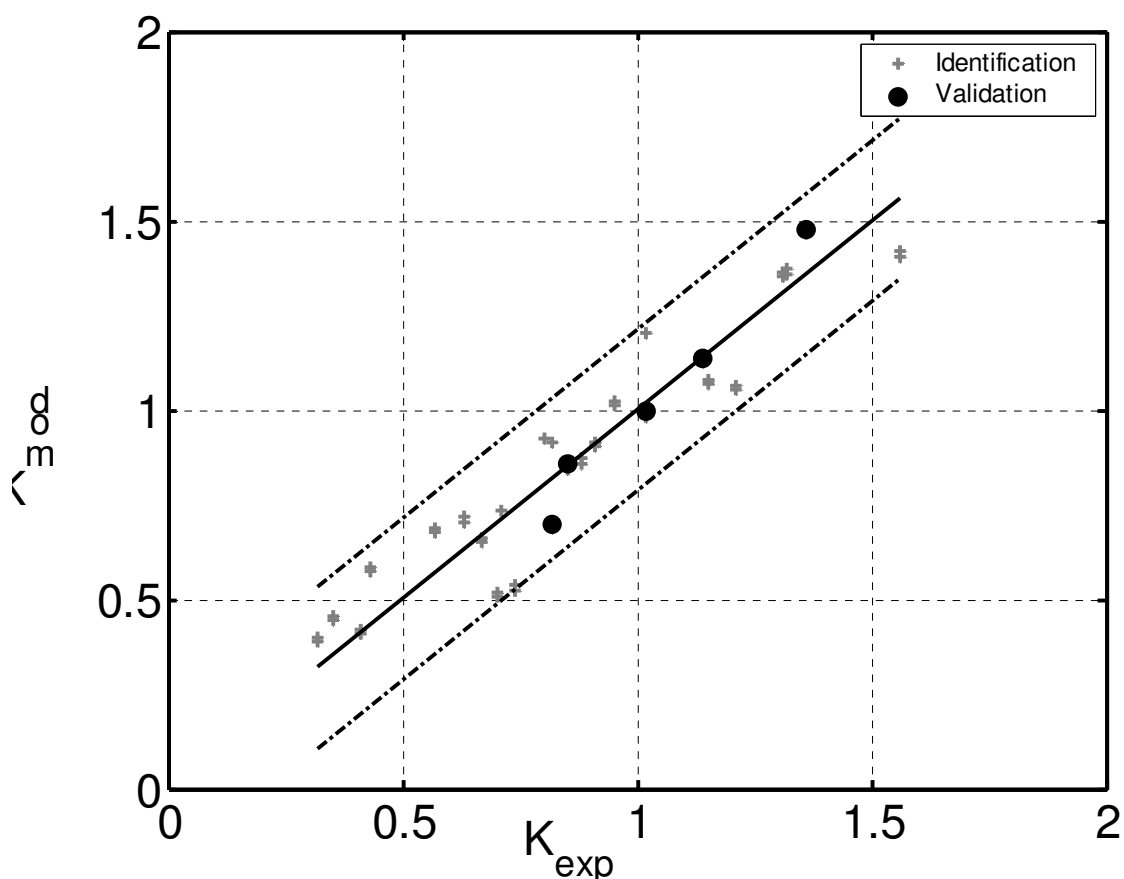


Figure 57. Corrélation entre les valeurs du coefficient de partage expérimental et calculé à partir de l'équation 4.

Les résultats du coefficient de partage théorique sont corrélés avec les résultats expérimentaux. D'après le coefficient de corrélation ($R^2=0,94$), il est possible de prédire le coefficient de partage d'un ion lorsque certaines propriétés physico-chimiques telles que la concentration molaire et la force ionique de la solution ainsi que la taille et l'électronégativité de l'ion sont connus.

5.4. Analyse statistique

Le **Tableau 21** montre l'analyse de Student et présente la validation du coefficient de notre modèle (95% intervalle de confiance). Selon Ce tableau, tous les coefficients sont significatifs. a est le coefficient du modèle et Δa est la variation.

Tableau 21. Analyse statistique

	A	A-ΔA	A+ΔA
a ₀ =	5.2556	4.2233	6.2879
a ₁ =	0.0002	-0.0347	0.0350
a ₂ =	-10.8776	-13.2376	-8.5175
a ₃ =	-0.2823	-0.4452	-0.1194
a ₄ =	21.4732	16.6716	26.2749
a ₅ =	-26.2132	-32.0475	-20.3790
a ₆ =	15.7411	12.2310	19.2513
a ₇ =	-5.8537	-7.2758	-4.4315
a ₈ =	-0.3529	-0.6023	-0.1036
a ₉ =	-15.9320	-19.5887	-12.2752
a ₁₀ =	0.6234	0.2695	0.9774
a ₁₁ =	0.2675	0.1317	0.4033

5.5.Discussion

Il ressort du traitement des résultats expérimentaux obtenus sur le coefficient de partage que plusieurs facteurs doivent être pris en considération pour pouvoir expliquer le comportement des ions par rapport au milieu.

Tout d'abord, la concentration molaire en ions dans la solution est un facteur clé qui influence les phénomènes d'absorption. D'après la littérature, le coefficient de partage des cations dépend de la concentration initiale en sel dans la solution (Mya Khin *et al.*, 2006). Lorsque la concentration initiale est élevée, le coefficient de partage est élevé. Dans notre étude, la concentration molaire initiale des cations est deux fois plus élevée dans les solutions simples que dans le cas des 3 solutions mixtes. Par exemple, dans le cas d'une solution simple de NaCl, la concentration initiale en Na⁺ est de 3,05 mole/kg et son K_p est de 0,98. Elle est deux fois plus élevée que dans le cas des 3 solutions mixtes : NaCl/KCl (1,53 mole/kg ; K_p=0,63), NaCl/MgCl₂ (1,56mole/kg ; K_p=0,71) et NaCl/CaCl₂ (1,56 mole/kg ; K_p=0,82). De même, la variation de la concentration pour les autres solutions simples de KCl, MgCl₂ et CaCl₂ par

rapport aux solutions mixtes a un effet sur le coefficient de partage. Ce facteur permet d'expliquer les valeurs plus élevées du coefficient de partage d'un cation donné dans les solutions simples que dans les solutions mixtes. Cependant, dans les systèmes mixtes, le K_p du Na^+ est plus élevé dans le cas de $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ et $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$ malgré la même concentration initiale en Na^+ dans les deux systèmes. Cette différence peut être en relation avec la force ionique des deux systèmes. D'après la littérature, lorsque la force ionique d'une solution diminue, l'activité de l'ion augmente et son déplacement devient plus facile. En effet, il semble que la force ionique du système $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ ($\mu=2,81$) est plus petite que celle du système $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$ ($\mu=2,92$). Donc, l'activité de l'ion Na^+ est plus élevée dans le cas de $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$. C'est probablement pour cela qu'on trouve un coefficient de partage plus élevé.

Ce même raisonnement est applicable pour chaque cation dans les autres systèmes mixtes : K^+ dans le système KCl/MgCl_2 et KCl/CaCl_2 ; Mg^{++} dans le système $\text{MgCl}_2/\text{NaCl}$ et MgCl_2/KCl ; Ca^{++} dans le système $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ et CaCl_2/KCl .

Tout ceci permet de conclure que la concentration molaire en cation en solution n'a pas un effet direct sur le coefficient de partage mais elle doit être couplée à la force ionique de la solution.

Un autre facteur lié à la taille de l'ion peut affecter le coefficient de partage. Lorsqu'on compare des cations d'un même groupe (cas des cations monovalents ou cations divalents), l'absorption du cation par le produit est en corrélation positive avec la taille du cation. Cependant, l'effet de la taille du cation est plus faible lorsque la densité de charge est différente. D'après la littérature, l'absorption des cations de densité de charge élevée est plus favorisée par rapport à celle de faible densité de charge (Fatin-Rouge *et al.*, 2003). Ainsi, les cations Mg^{++} et Ca^{++} de densité de charge plus élevée sont plus absorbés par le produit en comparaison avec les cations Na^+ et K^+ .

En entreprenant ces deux facteurs, nous pouvons estimer qu'au sein d'un même groupe (monovalent ou divalent), le coefficient de partage du cation dépend de sa taille, alors qu'entre deux groupes (monovalent et divalent), c'est la charge du cation qui a une influence plus importante sur le coefficient de partage.

En outre, l'influence de l'électronégativité des ions sur le coefficient de partage a été étudiée. Celle-ci caractérise la capacité de l'ion à attirer les électrons lors de la formation des liaisons chimiques. La différence d'électronégativité entre les molécules d'H₂O et les ions d'un côté et entre les groupements fonctionnels et les ions de l'autre côté détermine la nature des liaisons : lorsqu'elle est importante, la liaison est faible (Mullay, 1984). Comme les différences d'électronégativité entre Ca-H₂O ($\Delta e = 2,6$) et K-H₂O ($\Delta e = 2,7$) sont plus grandes que celles entre Mg-H₂O ($\Delta e = 2,3$) et Na-H₂O ($\Delta e = 2,5$), la nature de leurs interactions avec les molécules d'eau est relativement plus faible.

Mais cette différence n'est pas significative et les valeurs du coefficient de partage ne sont très variées pour pouvoir attribuer une influence directe de ce paramètre sur le coefficient de partage des cations. Cependant, l'électronégativité de l'anion Cl⁻ est très proche de celle de l'eau. Cette faible différence ($\Delta e = 0,34$) entre Cl-H₂O favorise de fortes interactions de l'anion Cl⁻ avec les molécules d'eau de la solution. Ceci peut nous aider à justifier une faible absorption de l'ion Cl⁻ par le produit et un faible coefficient de partage.

Ainsi, l'électronégativité est un facteur ayant une influence plus forte sur l'absorption de l'anion que sur l'absorption des cations. Lorsqu'elle s'approche de l'électronégativité de l'eau, l'ion est moins absorbé par le produit.

L'activité de l'eau de la solution est un facteur à prendre en considération. De petites variations de l'activité de l'eau ont un effet notable sur la distribution des ions entre le produit et la solution. Cependant, il est difficile de confirmer que lorsque l'activité de l'eau augmente, l'absorption des ions par le produit est favorisée. Par la suite, ceci est en relation aux flux croisé d'entrée et de sortie d'eau ou flux unidirectionnel d'entrée d'eau et de soluté dans le produit qui fait augmenter ou diminuer la concentration de l'ion dans le produit

La variation de l'activité de l'eau entre les solutions n'est pas significative pour pouvoir expliquer les valeurs du coefficient de partage

Le pH de la solution est aussi un paramètre important qui peut avoir un effet sur l'absorption des ions (Torre *et al.*, 1992; Tripp *et al.*, 1996). Dans notre cas, nous n'avons pas de

différence significative entre les pH des différentes solutions pour pouvoir les corrélérer avec le coefficient de partage. Cependant, une attention particulière est accordée au pH des solutions mixtes contenant des charges de cations différents. Dans ces cas, une légère augmentation du pH de la solution favorise l'ionisation des sites de groupements fonctionnels des chaînes de pectines (Torre *et al.*, 1992). Selon Thompson and Weber (1979), la quantité résiduelle de minéraux dans la solution est élevée à un pH acide alors que l'élévation du pH jusqu'à un pH de 6,8 permet de lier les minéraux aux différents sites de pectines et diminue donc la concentration des ions dans la solution. (Fatin-Rouge *et al.*, 2003) ont montré que les potentiels de Donnan diminuent avec l'augmentation du pH de la solution jusqu'à un pH=7 et par conséquent les effets électrostatiques augmentent. Nos résultats sont en agrément avec leurs démonstrations dans la mesure où on peut expliquer une absorption plus élevée de l'ion Na^+ dans le cas des systèmes $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ (pH= 5,2) en comparaison avec le système $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$ (pH=4,7).

En conclusion, l'augmentation du pH de la solution jusqu'au pH neutre est en corrélation positive avec le coefficient de partage.

Le coefficient de partage est manifestement sensible aux effets de la matrice utilisée et de la concentration de l'ion dans la solution (Shramn and Siemann, 2000). Il varie en fonction de la porosité de la matrice, des sites hydrophiles associés et de sa polarité (Ligia *et al.*, 2000).

Donc, il est difficile de traiter le coefficient de partage comme une constante pour les systèmes qui changent rapidement de composition chimique.

L'explication générale des mécanismes d'absorption des ions par le produit peut être discutée à travers les interactions chimiques entre les ions et le produit.

Fondamentalement, la nature des interactions entre les ions et les groupements fonctionnels des pectines (aubergine) considérées comme des polymères hydrophiles non-ioniques sont des interactions électrostatiques (Fatin-Rouge *et al.*, 2003). Lorsqu'un anion Cl^- très électronégatif s'approche des groupements fonctionnels, ces derniers deviennent chargés négativement. Leur densité de charge augmente avec la concentration en Cl^- dans le milieu. Puisque la

concentration de l'anion Cl^- est très élevée dans le cas des solutions avec des cations divalents et des solutions mixtes, les groupements fonctionnels sont très chargés et font appel aux charges très positives. Ceci peut expliquer une absorption des cations divalents plus élevée que les cations monovalents puisqu'ils ont une double charge positive.

Conclusion : 1^{er} mécanisme : Les sites fonctionnels de l'aubergine (pectine) sont chargées grâce à la présence des ions Cl^- .

La répulsion entre les molécules de même charge (Cl^- et O^- des groupements fonctionnels) produit une expansion des chaînes et un gain d'eau et de cations est favorisé vers le produit pour l'ajustement des charges. A ce stade, l'absorption des cations entre la solution et le produit dépend de leur taille. Le partage des ions de petite taille entre la solution et les groupements fonctionnels de l'aubergine dépend des interactions électrostatiques. Comme les ions Na^+ et Mg^{++} sont des ions petits en comparaison avec la taille des pores dans l'aubergine et ont une faible affinité pour les sites fonctionnels de l'aubergine, la densité de charge totale des pectines n'est pas affectée par ces ions et les valeurs du coefficient de partage reflètent essentiellement les interactions électrostatiques avec les molécules d'eau dans le produit. Le champ électrostatique dû aux charges fixées par les polyions influence les propriétés de transport des autres ions en solution.

Conclusion : 2^{ème} mécanisme : Ajustement des charges négatives de la pectine par fixation des charges positives (cations et/ou H_2O)

Les cations de petite taille sont absorbés par le produit suite à des interactions électrostatiques avec les molécules d'eau du produit

Les cations de taille élevée sont absorbés par le produit suite à des interactions spécifiques stériques

La force de ces interactions diminue avec l'augmentation de la force ionique de la solution lorsque les charges de l'aubergine deviennent masquées (Fatin-Rouge *et al.*, 2003). Suite à ces interactions, l'absorption des ions Cl^- s'avère difficile à cause de l'écrantage progressif des sites anioniques dans le produit selon les équations de Boltzmann et Poisson-Boltzmann. Huglin et Rego (1991) et Fatin-Rouge *et al.* (2003) ont constaté que les coefficients de

partage des cations diminuent et ceux des anions augmentent avec l'augmentation de la force ionique de la solution. Cette constatation corrobore avec nos résultats obtenus où le K_p du Cl^- est plus élevée lorsque la force ionique du système augmente. Ceci est observé en comparant les K_p de l'ion Cl^- et en les corrélant avec les forces ioniques dans tous les systèmes.

Conclusion : 3^{ème} mécanisme : Lorsque la force ionique du milieu augmente, l'absorption des cations par le produit diminue et celle de l'anion augmente

Dans la partie de modélisation, notre approche est de trouver une relation quantitative et mathématique entre les propriétés des solutions et les descripteurs moléculaires des ions et le coefficient de partage. L'analyse des résultats expérimentaux a permis de mieux sélectionner les facteurs qui ont une grande influence sur le coefficient de partage. Les coefficients de partage des 26 systèmes ont été corrélés avec 2 descripteurs moléculaires des ions et 2 propriétés physico-chimiques des solutions.

La masse molaire ou le rayon ionique de l'ion sont des descripteurs constitutionnels très importants. Ces propriétés ont un grand impact sur l'absorption des ions. Les ions de rayon ionique élevé tels que les ions K^+ et Ca^{++} sont plus absorbés par le produit et se lient aux sites anioniques du produit alors que les ions de petites tailles tels que les ions Na^+ et Mg^{++} se lient au produit suite à des interactions électrostatiques fortes avec l'eau et produisent un effet de salting-in. Selon (Wang *et al.*, 2007), un des facteurs les plus impliquant pour la solubilité des ions est son rayon ionique. Elle diminue avec l'augmentation du rayon ionique.

La concentration molaire des ions et la force ionique de la solution sont aussi des propriétés physico-chimiques d'une grande importance. Elles semblent avoir une influence directe sur le coefficient de partage des ions dans un système solide/liquide. Un grand nombre d'auteurs a mis en évidence l'influence de la concentration et de la force ionique des solutions électrolytiques sur l'absorption et le coefficient de partage des ions (Voice *et al.*, 1985; Huglin and Rego, 1991; Fatin-Rouge *et al.*, 2003).

Les coefficients de partage de 4 cations et d'un anion ont été déterminés entre plusieurs solutions salines et l'aubergine. L'absorption des cations par l'aubergine dépend particulièrement des descripteurs de la solution et de l'ion considéré.

- Le coefficient de partage des cations diminue et celui de l'anion augmente avec l'augmentation de la force ionique, en raison de l'écrantage progressif des sites anioniques dans le produit.*
- L'exposition de l'aubergine à une solution composée d'un seul cation et à une solution constituée de deux cations de même charge, la taille et l'électronégativité de l'ion sont les paramètres les plus importants.*
- Enfin, dans une solution composée de deux cations de charges différentes, le K_p peut être influencé par la nature de l'ion, la force ionique et le coefficient d'activité. D'autres paramètres tels que la concentration molaire des ions, le pH de la solution et l'activité de l'eau sont également impliqués, mais de façon mineure.*

Les descripteurs les plus significatifs ont été exploités pour développer un modèle mathématique sur le coefficient de partage. Le coefficient de corrélation du modèle ($R^2=0,94$) confirme l'influence de la concentration molaire et de la force ionique de la solution ainsi que la taille et l'électronégativité sont les facteurs les plus importants.

6.Simulation du processus chimique des sels en phase liquide par la méthode de dynamique moléculaire

L'objectif de cette partie est de simuler un système pectine/solution saline par la dynamique moléculaire afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons simulé la pectine par 4 résidus de galactose et fonction carboxylique méthylé, la phase aqueuse par des molécules d'eau et des ions positifs et négatifs.

Cette méthode nous semble particulièrement intéressante pour l'étude des systèmes complexes en solution puisqu'elle permet :

- la description précise des complexes pectine-ion et ion-eau tout en gardant une description explicite des molécules d'eau
- la prise en compte naturelle des effets de polarisation, très importante dans le cas des systèmes eau (très polarisable)/cation ou anion (très polarisable).
- l'application à plusieurs types d'ions de la même famille.

Elle permet également une description approfondie pour les phénomènes de transferts observés expérimentalement et explicite pour le coefficient de partage des ions K_p dans le système aubergine/solution saline.

Comme notre système est complexe, la méthode dynamique est plus applicable que la méthode quantique. La première prend en considération le déplacement des molécules et des atomes alors que la deuxième exploite le mouvement des électrons.

6.1.Etude du système simplifié par simulation moléculaire

Pour une bonne compréhension du système d'étude, il est important dans un premier temps de décrire les interactions dans des systèmes simplifiés de type pectine-eau, eau-eau, ion-eau et pectine-ion. Cette étude permet la description des natures d'interaction dans un système de grande dimension d'une part, et surtout, dans un système composé de pectine et d'eau (eg. aubergine), d'autre part.

Les énergies d'interaction des systèmes pectine-eau et eau-eau ont été calculées par la méthode quantique semi-empirique (PM3) et sont représentées sur la **Figure 58**.

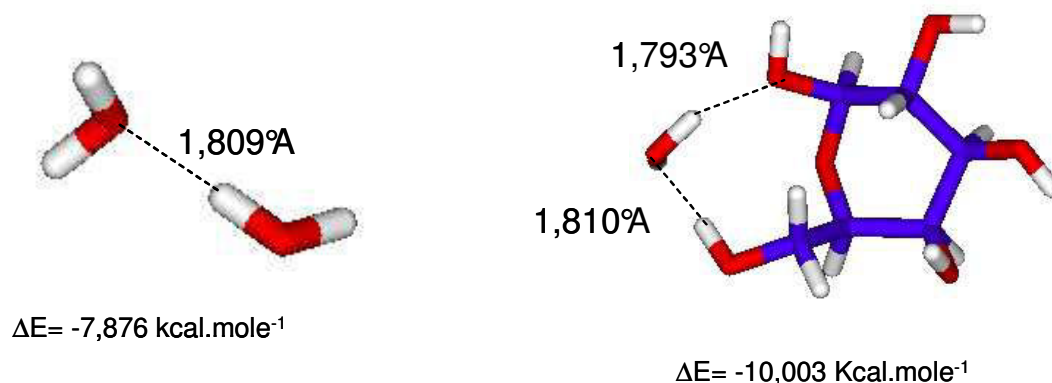


Figure 58. Comparaison énergétique entre dimère d'eau et complexe pectine-eau

D'après la **Figure 58**, les valeurs énergétiques des deux systèmes sont très proches. La différence est de l'ordre de $2,1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Dans le cas du complexe pectine-eau, on retrouve deux interactions avec deux différents sites disponibles. Ceci indique que la présence de plusieurs sites chargés (O et H) au niveau du galactose favorise les interactions avec les molécules d'eau.

Plusieurs calculs quantiques et dynamiques ont déjà été faits sur les complexes cation-eau. Periole *et al.* (1997) ont calculé les énergies des interactions pour 4 différents complexes et les distances entre les complexes cation-eau (**Tableau 22**).

Tableau 22. Energies d'interactions (E_{int}) et distance r (Å) entre le complexe cation-eau (Periole *et al.*, 1997)

Complexe cation-eau	E_{int} (kcal.mole ⁻¹)	r (Å)
Na^+ -eau	-11,5	2,40
K^+ -eau	-9,6	2,81
Mg^{++} -eau	-36,0	2,10
Ca^{++} -eau	-31,2	2,43

6.2. Etude du système pectine-eau-ions

Les trajectoires de dynamique moléculaire effectuée sur le système pectine-eau-ions ont permis de déterminer la Fonction de Distribution Radiale (FDR) d'une paire d'atome cation-oxygène ou anion-hydrogène. La FDR consiste à calculer la probabilité de trouver un atome par rapport à un autre. Elle permet également de déterminer le nombre moyen d'interactions dans une couche sphérique en fonction de la distance.

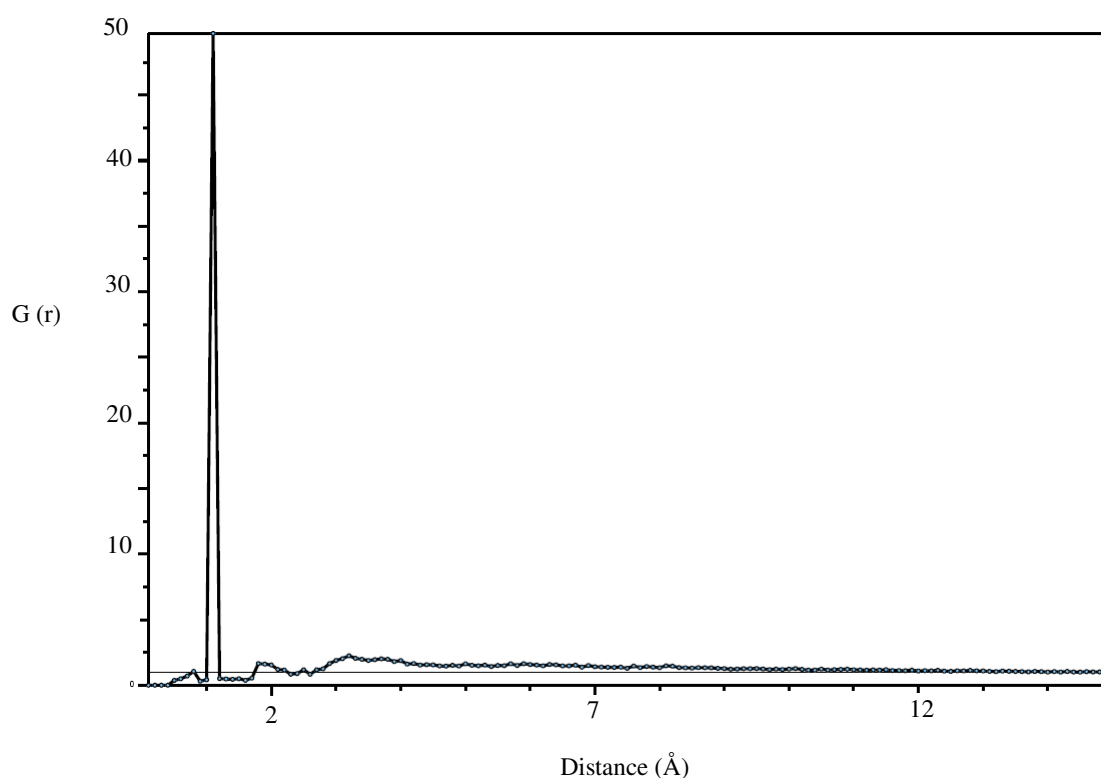


Figure 59. Fonction de Distribution Radiale noté $G(r)$ pour la paire H-O dans le cas du système pectine-eau- $MgCl_2$

La courbe de la **Figure 59** représente la FDR pour la paire O-H. Bien que la FDR soit très utilisée pour la dynamique moléculaire, il s'avère très compliqué de l'exploiter pour analyser les résultats dans un système complexe. Il est en effet difficile d'identifier et de classer les interactions O(eau)-H(pectine) par rapport aux interactions H(eau)-O(pectine). La même difficulté a été constatée dans le cas de FDR de différentes paires : cation-O(pectine), cation-O(eau), anion-H(pectine), anion-H(eau).

Pour cela, nous avons effectué une analyse plus simple et approfondie en déterminant tous les types d'interaction pouvant avoir lieu entre pectine-(eau, cation, anion) et eau-(pectine, cation, anion). Comme nous n'avons pas trouvé une différence entre les énergies obtenues après la dynamique à 20 et 30 picosecondes pour les systèmes pectine-eau- CaCl_2 et pectine-eau-KCl, nous avons choisi de mener les études de simulation et d'effectuer les analyses pour les quatre systèmes choisis à 30 picosecondes. Ceci permet de garantir la stabilité du système.

Quelques figures de simulation sont présentées sur les **Figure 60**, **Figure 61** et **Figure 62**. La **Figure 60** est une présentation générale de la boîte de simulation. La **Figure 61** montre le nombre des molécules d'eau et des ions autour de la pectine et la **Figure 62** présente le nombre et les types d'interactions pectine-ion et eau-ion.

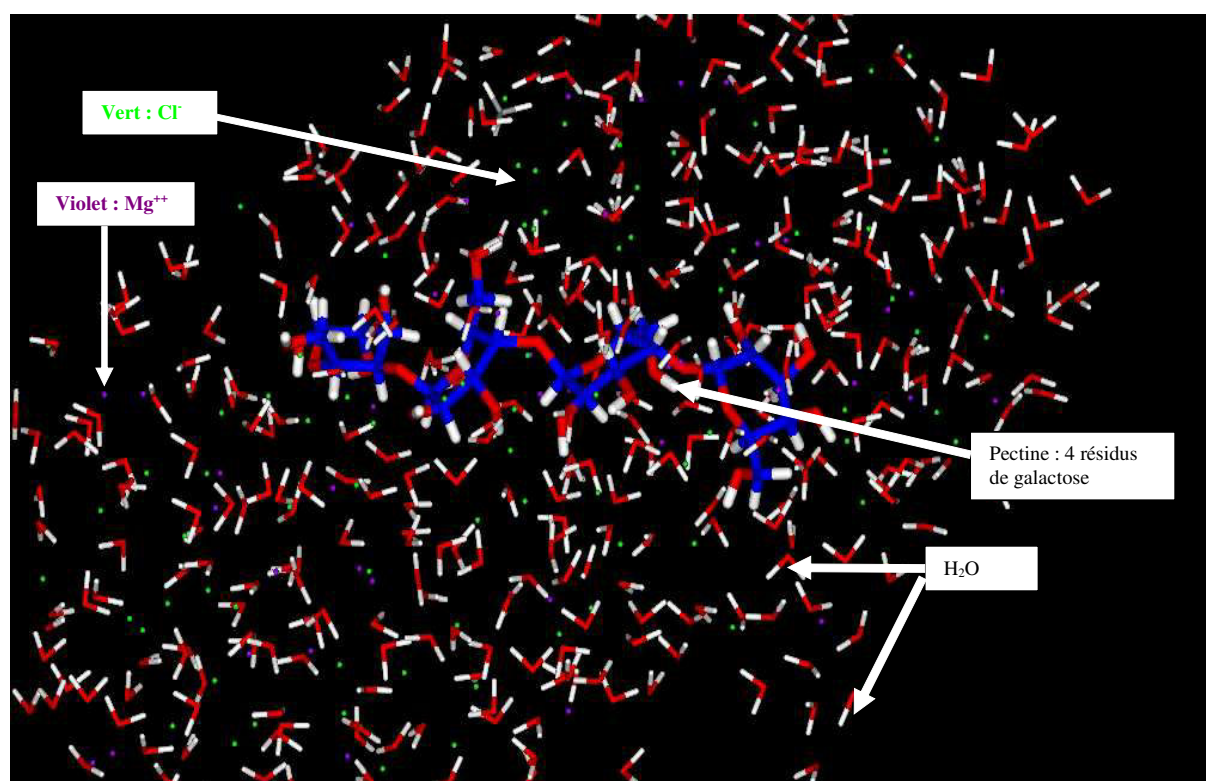


Figure 60. Représentation d'une boîte complète de simulation d'un système pectine-eau- MgCl_2 . Dimension de la boîte : 30cm-30cm-45cm

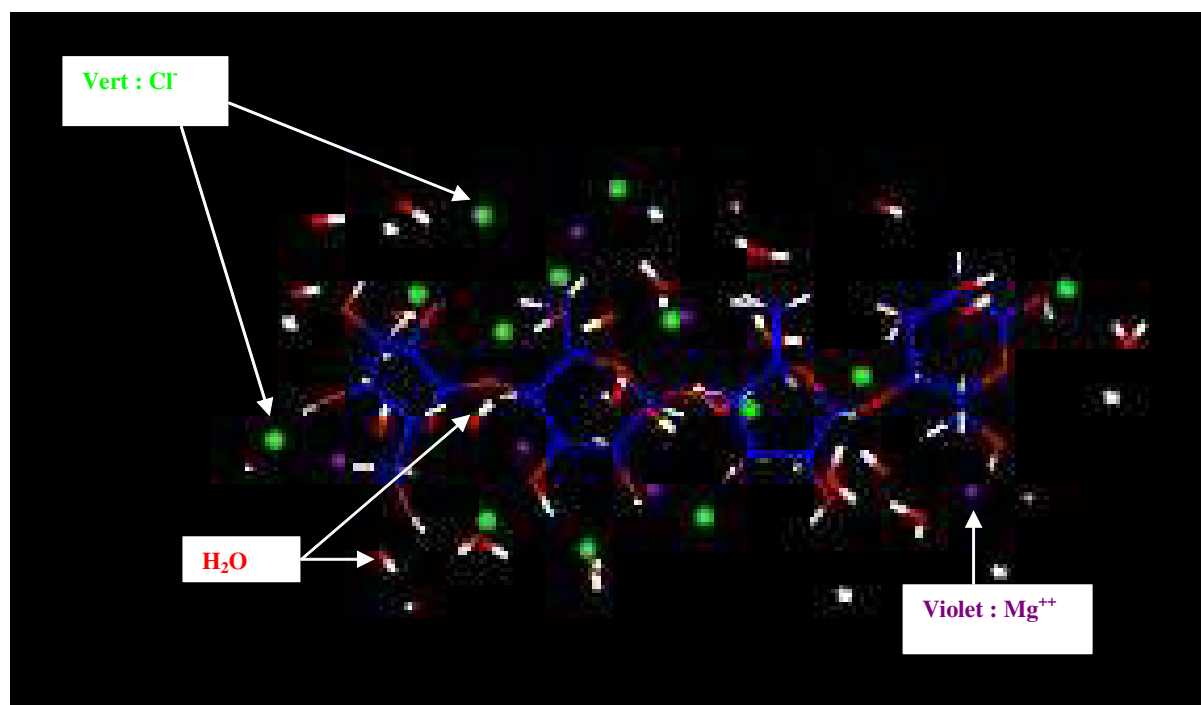


Figure 61. Nombre de molécules d'eau et d'ions à 3 Å autour de la pectine pour le système pectine-eau- $MgCl_2$: Nombre H_2O : 32 ; Nombre Cl^- : 13 ; Nombre Mg^{++} : 6

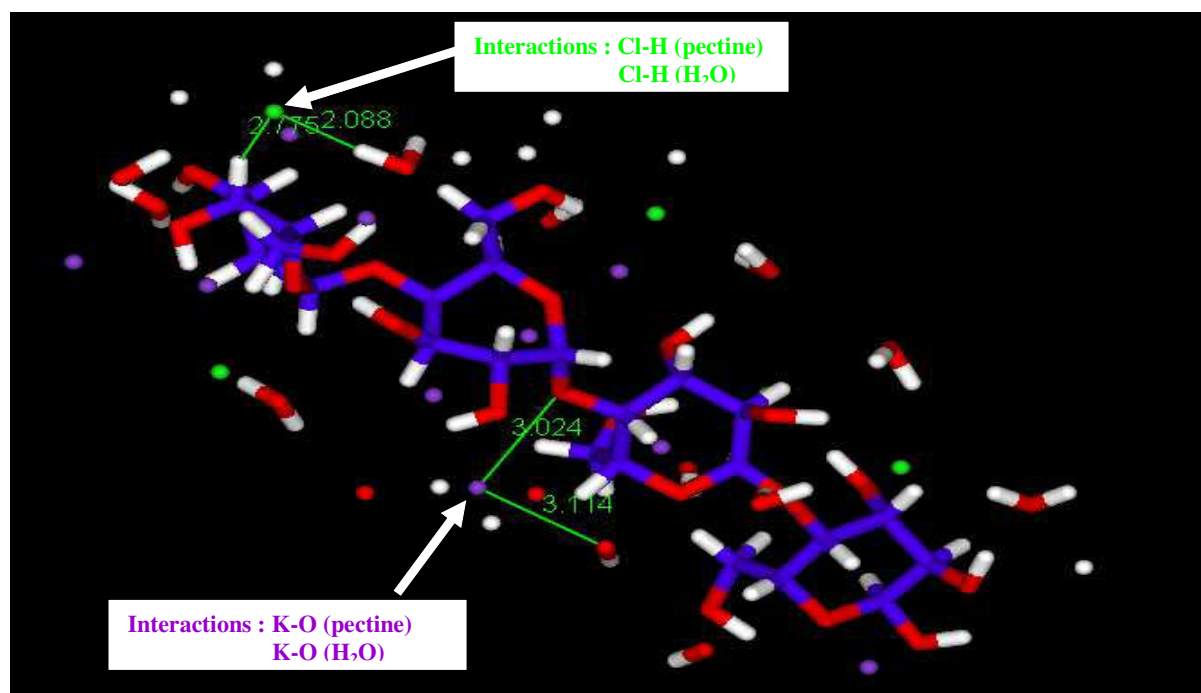


Figure 62. Nombre de molécules d'eau et d'ions à 3 Å autour de la pectine pour le système pectine-eau- KCl et Distance d'interactions entre complexe $H(pectine)-Cl$; $H(eau)-Cl$; $O(pectine)-K$; $O(eau)-K$

Le nombre de molécules d'eau et des ions varient selon le système. Ils sont présentés sur la *Figure 63*.

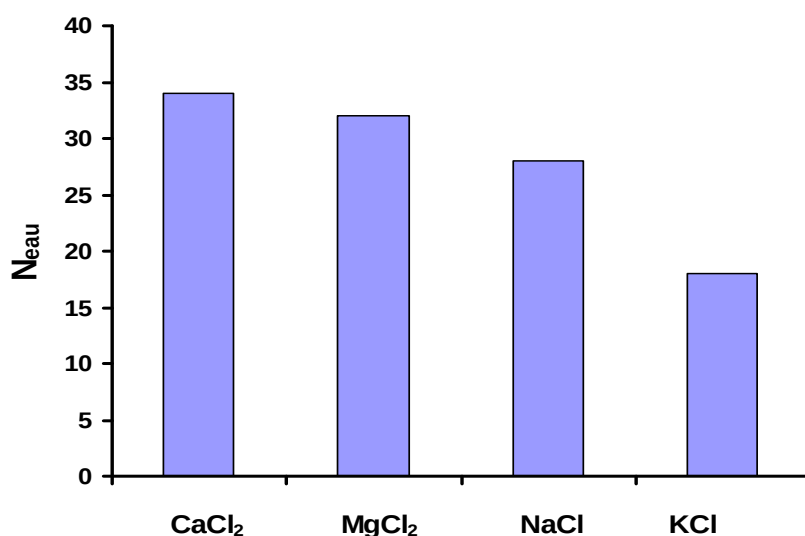


Figure 63. Nombre de molécules d'eau (N_{eau}) à 3 Å autour de la pectine dans les systèmes pectine-eau- CaCl_2 , pectine-eau- MgCl_2 , pectine-eau- KCl , pectine-eau- NaCl représentés respectivement par « CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl et KCl ».

6.3. Interprétation des résultats

6.3.1. Cas des systèmes avec des cations divalents

Les résultats de la simulation du système pectine-eau- CaCl_2 et pectine-eau- MgCl_2 sont regroupés dans les *Tableau 23* et *Tableau 24*.

Les premiers résultats obtenus par dynamique moléculaire à 30 picosecondes de 2 systèmes montre que la distribution des anions Cl^- autour de la pectine à 3 Å est similaire dans le cas du système pectine-eau- CaCl_2 , pectine-eau- MgCl_2 . De plus, la moyenne d'interaction Cl -pectine et Cl -eau est très proche dans les deux systèmes.

Le nombre d'interactions Cl -pectine est plus élevé dans le cas du système MgCl_2 -pectine que pour le système CaCl_2 -pectine. Ceci est probablement dû au fait que le nombre de molécules d'eau trouvées par analyse de la trajectoire autour de la pectine à 3 Å est plus petit dans le cas du système pectine-eau- MgCl_2 (Différence moyenne $\cong 2 \text{ H}_2\text{O}$). Ce qui permet d'avoir plus de sites disponibles de la pectine pour l'anion Cl^- .

Tableau 23. Comparaison entre deux systèmes pectine- CaCl_2 et pectine- MgCl_2 à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre moyen d'interaction pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).

	Système pectine- CaCl_2			Système pectine- MgCl_2		
Type d'ion	n_a	n_{int}	D_{int} (Å)	n_a	n_{int}	D_{int} (Å)
Anion Cl^-	13	33	2,87	13	41	2,84
Cation : Mg^{++} , Ca^{++}	5	14	2,56	6	12	2,80

Tableau 24. Comparaison entre deux systèmes eau- CaCl_2 et eau- MgCl_2 à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre moyen d'interaction pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).

	Système eau- CaCl_2			Système eau- MgCl_2		
Type d'ion	n_a	n_{int}	D_{int} (Å)	n_a	n_{int}	D_{int} (Å)
Anion Cl^-	13	34	2,85	13	32	2,83
Cation : Mg^{++} , Ca^{++}	5	10	2,46	6	15	2,25

En ce qui concerne les cations, on retrouve un nombre très proche de cations Mg^{++} et Ca^{++} à 3 Å avec un nombre légèrement plus élevé pour le Mg^{++} . Ceci peut être expliqué par un mouvement plus difficile du Ca^{++} à cause de son rayon ionique élevé. De plus, la distance cation-O(pectine) est très proche dans les deux systèmes. La différence est de l'ordre de 0,01 Å. Dans le cas du système eau-cation, la distance Mg-O(eau) est plus petite que la distance que la distance Ca-O(eau). Ce résultat est en accord avec plusieurs études quantiques et corrobore avec les valeurs énergétiques d'hydratation des différents cations (**Tableau 22**).

6.3.2. Cas des systèmes avec des cations monovalents

Les **Tableau 25** et **Tableau 26** présentent les résultats obtenus par dynamique des trajectoires à 30 picosecondes dans les deux systèmes pectine-eau-NaCl et pectine-eau-KCl. Ils montrent

que la distribution des anions Cl^- autour de la pectine à 3 Å est plus grande dans le cas du système pectine-eau- NaCl . Ceci provient d'un nombre plus grand de molécules d'eau présentes autour de la pectine entraînant ainsi une augmentation des sites disponibles pour le Cl^- et explique le nombre d'interactions Na-O(pectine) plus élevé que celui K-O(pectine) .

Tableau 25. Comparaison entre deux systèmes eau- NaCl et eau- KCl à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre moyen d'interaction pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).

	Système pectine- NaCl			Système pectine- KCl		
Type d'ion	n_a	n_{int}	$D_{\text{int}}(\text{Å})$	n_a	n_{int}	$D_{\text{int}}(\text{Å})$
Anion Cl^-	11	34	2,67	6	19	2,32
Cation : Na^+, K^+	13	28	2,44	9	13	2,77

Tableau 26. Comparaison entre deux systèmes eau- NaCl et eau- KCl à 3 Å autour de la pectine. n_a : nombre d'atomes, n_{int} (nombre d'interaction moyen pectine-ion), D_{int} (distance moyenne d'interaction entre pectine-ion).

	Système eau- NaCl			Système eau- KCl		
Type d'ion	n_a	n_{int}	$D_{\text{int}}(\text{Å})$	n_a	n_{int}	$D_{\text{int}}(\text{Å})$
Anion Cl^-	11	23	2,64	6	14	2,39
Cation : Na^+, K^+	13	17	2,40	9	12	2,93

Dans le cas des cations, on constate que le nombre de Na^+ est plus élevé que celui de K^+ . Le nombre d'interactions Na-O(pectine) est différent de celui de Na-O(eau) en même temps que les interactions K-O(pectine) et K-O(eau) sont proches. Cependant, les interactions du Na-O(eau) sont plus fortes que ceux du K-O(eau) . Ceci est en accord avec les études théoriques sur les deux cations effectuées par (Periole. et al., 1997).

6.4.Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux

Les résultats théoriques ont montré une variabilité dans le nombre des cations et des anions à 3 Å autour de la pectine. Afin de corréler ces nombres avec les résultats trouvés expérimentalement, nous avons pondéré le nombre des cations et des anions par la masse moléculaire de l'atome.

Exemple détaillé de la méthode de calcul : Système NaCl

D'après les résultats théoriques, nous avons trouvé 13 atomes de Na⁺ à 3 Å autour de la pectine. Comme dans notre modèle la pectine est représentée par 4 résidus de galactose, nous pouvions supposer qu'il existe 3,25 atomes Na⁺ autour de chaque résidu de galactose.

Or, le nombre d'atome de galactose (ng) dans 1g galactose est :

$$n_g = \frac{1}{M} \times N_A = \frac{1}{180} \times 6,02 \times 10^{23} = 33,44 \times 10^{20}$$

M est la masse moléculaire du galactose

N_A est le nombre d'Avogadro

Le nombre de mole de Na⁺ (n) dans 1g galactose est alors :

$$n = \frac{3,25 \times 33,44 \times 10^{20}}{N_A} = 18,05 \times 10^{-3} \text{ mole/g}$$

La masse de Na⁺ (m_2) pour 1g galactose est :

$$m_2 = 18,05 \times 10^{-3} \times 23 = 0,415 \text{ g}$$

D'autre part, d'après les mesures expérimentales, la teneur en Na⁺ trouvée dans l'aubergine à l'équilibre (après 15 jours) est : 4,47g/100g aubergine.

En supposant que cette teneur est complètement adsorbée par les matériels pectiques de l'aubergine et comme l'aubergine contient 4% de pectine (aliment modèle), la masse du Na⁺ (m_1) adsorbé par 1g pectine ou galactose est :

$$m_1 = \frac{4,47}{4} = 1,117 \text{ g pour 1g galactose}$$

La même démarche a été suivie pour calculer la masse expérimentale et théorique de chaque cation et anion dans son système correspondant. La comparaison entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux sont présentés dans le **Tableau 27**.

Tableau 27. Comparaison entre résultat expérimental et résultat théorique pour 4 systèmes étudiés : NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂. m_1 est la masse expérimentale du cation ou de l'anion absorbée par 1g galactose ; m_2 est la masse théorique du cation ou de l'anion fixée sur 1g galactose ; f est le rapport entre la valeur expérimentale et la valeur théorique

Cation (système)	m_1 (g) (valeur expérimentale)	m_2 (g) (valeur théorique)	$m_1/m_2=f$
Na^+ (NaCl)	1,12	0,42	2,66
K^+ (KCl)	1,67	0,49	3,4
Mg^{++} (MgCl ₂)	0,43	0,20	2,15
Ca^{++} (CaCl ₂)	0,46	0,22	2,09
Cl^- (NaCl)	1,65	0,54	3,05
Cl^- (KCl)	1,17	0,3	3,9
Cl^- (MgCl ₂)	0,79	0,64	1,23
Cl^- (CaCl ₂)	0,81	0,64	1,26

6.5.Discussion

Il ressort de l'analyse des résultats théoriques que, pour un meilleur ajustement du modèle simulé aux résultats expérimentaux, deux hypothèses semblent être importantes : la première considère le système simulé pectine-eau-ions positionnés à 3 Å autour de la pectine comme un système qui reflète la réalité de notre système aliment/eau/ion obtenu expérimentalement à l'équilibre. La deuxième consiste à supposer que le nombre initial des ions dans la boîte de simulation reflète la concentration expérimentale initiale des ions.

Sur la base de ces suppositions, les résultats théoriques obtenus par la dynamique moléculaire nous ont permis dans certains cas de comparer avec quelques résultats expérimentaux portant sur l'absorption des ions et sur les phénomènes de transfert.

D'après les résultats théoriques, les molécules d'eau trouvées autour de la pectine sont classées par ordre croissant selon les systèmes : $\text{KCl} < \text{NaCl} < \text{CaCl}_2 \leq \text{MgCl}_2$. Ce classement corrobore l'ordre trouvé après l'étude des pertes en eau à l'équilibre de l'aubergine immergé dans les 4 solutions concentrées (NaCl , KCl , CaCl_2 et MgCl_2).

Dans le même ordre d'idée, comme l'ion Cl^- est très électronégatif, sa présence autour de la pectine dépend du nombre des molécules d'eau positionnées à 3 Å et plus spécialement du nombre des sites H disponibles. Le nombre des ions Cl^- autour de la pectine peut aussi être classé par ordre décroissant selon les systèmes étudiés : $\text{CaCl}_2 = \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$. En corrélant ce classement avec celui du nombre de molécules d'eau autour de la pectine, on trouve que le nombre des ions Cl^- augmente avec le nombre de molécules d'eau autour de la pectine. Ceci permet d'expliquer un nombre très faible des ions Cl^- (6) dans le cas du système pectine-eau-KCl.

En ce qui concerne les cations autour de la pectine, le nombre des cations monovalents est plus élevé que celui des cations divalents. Ce qui paraît logique puisque l'ajustement des charges négatives de la pectine nécessite un nombre de charges bien déterminé.

D'autre part, le nombre du cation Na^+ ($n=13$) dans le système pectine-eau- NaCl est plus élevé que celui du K^+ ($n=9$) dans le système pectine-eau-KCl. Ce qui semble être en désaccord avec les résultats expérimentaux du coefficient de partage dans les mêmes systèmes puisque le coefficient de partage du K^+ est plus élevé que celui du Na^+ (K_p de $\text{K}^+ = 1,02$ et K_p de $\text{Na}^+ = 0,91$). Or, le coefficient de partage est un rapport de concentration massique et la comparaison avec des résultats quantitatifs (nombres) est donc à rejeter. Cependant, l'approche réalisée en comparant les masses des ions trouvés entre la prévision et l'expérimental (**Tableau 27**) procure une bonne corrélation dans le sens où nous trouvons la même tendance d'absorption des ions pour chaque système. Par exemple, si expérimentalement l'ion K^+ est plus absorbé par le produit que le Na^+ , la valeur théorique confirme cette tendance (**Tableau 27**).

Pour prédire l'absorption des ions par la pectine, nous constatons qu'avec notre modèle simulé, les résultats théoriques divergeaient des résultats expérimentaux. Pourtant, le rapport entre la valeur expérimentale et théorique (f) (**Tableau 27**) est faible (1 à 4 selon le système) et permet de souligner dans un premier temps qu'il y a une bonne approximation entre les études expérimentales et théoriques et dans un deuxième temps que notre modèle simulé reflète mieux la réalité expérimentale des systèmes avec des cations divalents que des systèmes avec des cations monovalents.

La limite de ce modèle est d'une part d'observer la réactivité et la sélectivité des différents cations et anions avec la pectine en présence d'un grand nombre de molécules d'eau et d'autre part d'estimer le transfert et la fixation des cations sur une macromolécule. D'après les observations à petite échelle et la variation entre les distances mesurées entre ion-eau et ion-pectine puis le nombre d'interactions, il est possible de prévoir une fixation plus forte du cation K^+ que le cation Na^+ et du cation Ca^{++} que le cation Mg^{++} avant la réalisation des analyses expérimentales.

Généralement, l'application du travail théorique consiste à utiliser différentes méthodes et approximations pour résoudre des équations mathématiques et cela permet d'obtenir des résultats théoriques (énergie, géométrie,...) et de déterminer la nature des interactions. Ces résultats pourraient être exploités afin d'expliquer certains phénomènes de transfert et décrire leurs mécanismes. Quant à notre étude, nos résultats pourraient être beaucoup mieux exploités pour valider des résultats expérimentaux dans la mesure où nous pouvions mettre au point les mêmes grandeurs expérimentales. Notre modèle n'est pas idéal et la divergence vient probablement parce que nous n'avons pas fixé les mêmes paramètres expérimentaux et d'autres grandeurs s'avèrent nécessaires pour bien mener la simulation. Le pH est un des paramètres que nous n'avons pas pris en considération bien qu'il soit important dans les études des phénomènes de transfert et des mécanismes interactions. D'autant plus, le pH de notre système expérimental varie entre 4,5 et 5,2 selon le type de solution saline alors que le pH de notre système simulé était fixé au pH isoélectrique.

Il faut souligner que cette méthode nécessite une maîtrise parfaite pour un large domaine d'application. Elle n'était pas adoptée auparavant dans notre laboratoire et il nous semble qu'elle a procuré un bon aperçu. Par la suite, il serait peut être intéressant de reprendre le modèle et d'ajouter ou de changer quelques paramètres afin de fournir des résultats qualitatifs plus précis.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objet d'étudier et de modéliser les transferts de matières (eau et de soluté) dans un système aubergine/solution saline. Nous avons choisi, pour étudier les transferts de matières caractéristiques des procédés d'immersion, un système expérimental très simple, qui consiste à mettre en contact des cylindres d'aubergine de dimension bien définie, composées essentiellement d'eau, de pectine, avec des différentes solutions modèles de sels fortement concentrées. Les objectifs étaient :

- d'optimiser un protocole de cuisson des aubergines avant immersion.
- de décrire les phénomènes de transfert (pertes en eau et gain en soluté au cours de l'immersion.
- de mieux comprendre les facteurs physico-chimiques et les facteurs impliqués dans le transfert des ions à travers la matrice alimentaire
- de modéliser les interactions soluté-aubergine
- d'établir une description approfondie des mécanismes de transferts et des interactions après simulation de notre système par dynamique moléculaire.

Dans un premier temps, les variables choisies pour la cuisson des aubergines tels que les trois températures (185°C, 200°C et 215°C) avec les deux modes (à sec et à mi-vapeur) et deux durées de cuisson (15 et 20 minutes) ont servi pour sélectionner le processus de cuisson le plus favorable. La combinaison entre les paramètres mentionnés nous a permis de mieux comprendre la réponse de l'aubergine au niveau de sa teneur en eau, son poids et sa fermeté. Ainsi, une cuisson à 185°C pendant 15 minutes avec un mode mi-vapeur diminue la majorité des pertes susceptibles de se produire sous l'effet de la cuisson. Avec ce protocole de cuisson, les pertes relatives au produit initial cru montent à 5% pour l'eau et 70% pour la fermeté, alors que la rétention en minéraux est de 90%, 96%, 80%, 89% pour le Na^+ , K^+ , Mg^{++} et Ca^{++} .

Dans un deuxième temps, les profils de pertes en eau et de gains en soluté des aubergines immergées dans 12 types de solutions salines saturées constituent une base intéressante pour le choix du type de sel. Ainsi, nous avons montré que la nature ionique des sels peut orienter les transferts, dès les premiers instants, vers l'un ou l'autre de deux régimes de fonctionnement distincts, définis respectivement comme régimes de déshydratation (perte en

eau supérieure au gain en soluté) et d'imprégnation (cas contraire). L'obtention d'un régime de déshydratation est presque toujours attribuée, sur des aliments réels, notamment les végétaux, à la présence de membranes cellulaires semi-perméables. Un intérêt majeur de notre étude est donc de montrer que la présence de ces membranes n'est pas une condition nécessaire, puisque nous obtenons les phénomènes caractéristiques sur un produit cuit. Dans ce cas, la destruction cellulaire due à la cuisson nous tente de rapprocher l'aubergine d'un gel poreux. Ceci élargit considérablement le champ potentiel d'application des sels, dans la mesure où l'on est le plus souvent amené à travailler sur des systèmes modèles (gel par exemple).

Dans l'aubergine cuite, les phénomènes observés s'interprètent bien, sur le plan fondamental, en termes de transferts diffusionnels couplés. Nous avons pu conclure que l'influence des propriétés physico-chimiques des solutions telles que l'activité de l'eau, le pH, la concentration molaire sont impliqués dans les processus de pertes en eau et de gain en soluté.

L'effet de ces trois propriétés est plus prononcé sur les pertes en eau que sur les gains en soluté. Par conséquent, la fermeté des aubergines est en corrélation négative avec les pertes en eau.

La présence d'une solution saturée associée à la nature ionique des sels sont probablement à l'origine de l'effet d'interaction entre les flux de sortie d'eau et de gain en soluté. Il paraît clair que l'anion a un rôle décisif sur ces phénomènes. Ainsi, selon l'effet de salting-in ou de salting-out des anions, les flux de gains et de pertes sont classés par l'ordre suivant :

Perte en eau élevée

Perte en eau faible



Gain en soluté faible

Gain en soluté élevée

D'autre part, l'utilisation de solutions à faible concentration massique s'avère favorable aux gains en soluté qui augmentent, et défavorable aux pertes en eau. Dans ce cas, un phénomène de gonflement est observé dans le cas des chlorures alors que dans le cas des carbonates, le phénomène est inversé. Le gonflement et le dégonflement sont certainement attribués aux différences de pressions osmotiques entre le produit et la solution et aux effets des cations qui peuvent être classés selon le gonflement:



Dans un troisième temps, le partage des ions dans le système aubergine/solution saline a été étudié. Au vu de nos résultats expérimentaux, les propriétés physico-chimiques des solutions et des ions influencent l'absorption des ions. Ainsi, le coefficient de partage des cations diminue et celui de l'anion augmente avec l'augmentation de la force ionique, en raison de l'écrantage progressif des sites anioniques dans le produit.

L'exposition de l'aubergine à une solution composée d'un seul cation et à une solution constituée de deux cations de même charge, la taille et l'électronégativité de l'ion et sont les paramètres les plus importants. Enfin, dans une solution composée de deux cations de charges différentes, le coefficient de partage semble être influencé par la nature de l'ion, la force ionique et le coefficient d'activité. D'autres descripteurs tels que la concentration molaire des ions, le pH de la solution et l'activité de l'eau sont également impliqués, mais de façon mineure.

Par la suite, le modèle mathématique qui a été développé pour prédire le coefficient de partage des ions dans 21 systèmes aubergine (pectine+eau)/solution saline/ions prend en compte les propriétés les plus significatives. Le coefficient de corrélation du modèle obtenu ($R^2=0,94$) confirme l'influence de la force ionique et la concentration molaire de la solution ainsi que le rayon ionique et l'électronégativité des ions sur le coefficient de partage. Le modèle a été validé avec 5 systèmes différents. Le coefficient de corrélation de la validité du modèle est de 0,98.

La détermination expérimentale du coefficient de partage et le développement d'un modèle mathématique pourraient être exploités dans le sens où nous pourrions prédire la fixation de certains cations notamment le Na^+ , K^+ , Mg^{++} et Ca^{++} sur des produits végétaux cuits de teneur en eau et en pectine proche de celles de l'aubergine. Par conséquent, du point de vue

technologique, le modèle peut être un outil important qui aide l'industrie alimentaire à la formulation de nouveaux produits.

Dans un quatrième temps, lorsque nous avons simulé notre système réel par un modèle théorique composé de pectine-eau-ions, nous avons pu offrir une description approfondie à petite échelle des différentes interactions entre les ions et les molécules d'eau ainsi que les ions et la pectine. Il nous semble que les résultats obtenus aident à confirmer quelques résultats expérimentaux concernant l'absorption des ions par l'aubergine et les pertes en eau. La simulation théorique s'est avérée donner des résultats approximatifs proches des résultats expérimentaux en ce qui concerne l'absorption des ions par le produit. Donc, l'application de cette méthode théorique permet de refléter la réalité expérimentale dans la mesure où nous fixons les mêmes grandeurs et nous prenons en considération des paramètres jugés indispensables.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées de ce travail :

-Nous avons établi un classement de l'influence de la nature anionique sur les pertes en eau et le gain en soluté : Si ce classement s'avérait confirmé par d'autres travaux, il permettrait d'exprimer et d'optimiser les flux par rapport à un seul gradient de concentration, ce qui constituerait un élément de première importance, tant au plan fondamental qu'au plan technologique. Il serait intéressant de tester les sels sur d'autres produits végétaux.

Le modèle mathématique développé pour la prédiction du coefficient de partage est basé sur la relation entre la structure et propriété. Il serait important d'intégrer dans le modèle d'autres facteurs comme la température et le ratio produit/solution.

Notre approche théorique n'est qu'une description approfondie qui rapproche la théorie de l'expérimental. A terme, on peut imaginer qu'un modèle simulé et bien paramétré peut tirer des résultats qualitatifs et plus précis.

Nous avons pu classer les cations selon leur effet de gonflement sur l'aubergine qui pourrait être exploité comme un vecteur pour le choix du type de sel autorisé par la législation.

Ce travail ouvre également des perspectives d'emploi de sels en préparation culinaire pour limiter les pertes de poids des produits. D'autres tests seraient nécessaires pour mieux définir les concentrations optimales des solutions salines, limitant les pertes et assurant le meilleur rendu sensoriel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amis, E. S. and J. Hinton (1973). Solvent effect on chemical phenomena New York and London, A Subsidiary of harcourt Brace Jovanovich.
- Axelos, M. A. V. and J. F. Thibault (1991). "Influence of the substituents of the Carboxyl Groups and of the Rhamnose content on the Solution properties and flexibility of pectins " Journal of Biological Macromolecules **13**: 77-82.
- Azuara, E., H. S. Garcia. and C. I. Beristein. (1996). "Effect of the centrifugal force on osmotic dehydration of potatoes and apples." Food research International **29**(2): 195-199.
- Baker, H. J., M. F. Kropmen. and A. W. Omta. (2005). "Effect of ions on the structure and dynamics of liquid water " Journal of Physics: Condensed Matter **17**: 3215-3224.
- Baladan, M. and G. M. Piggot. (1986). "Shrinkage in fish muscle during drying." Journal of Food Science **5**: 510-511.
- Banerjee, S. and P. H. Howard (1988). "Improved estimation of solubility and partitioning through correction of UNIFAC-derived activity coefficients." Environmental Science and Technology **22**(7): 839-841.
- Barrera, C., N. Betoret. and p. Fito. (2004). " Ca^{2+} and Fe^{2+} influence on the osmotic dehydration kinetics of apple slices (var. Granny Smith)." Journal of Food Engineering **65**: 9-14.
- Barton, A. (1991). Handbook of solubility parameter and other cohesion parameters, Boca raton: CRC Press
- Baudez, J. C. (2001). Rhéologie et physico-chimie des boues résiduares pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage: Thèse. Paris, ENGREF: 236.
- Berendsen, H. J. C. (1988). "Dynamic simulation as an essential tool in molecular modeling." Journal of Computer-Aided Molecular Design **2**(3): 217-221.
- Berthod, A. and S. Carda-Broch (2004). "Determination of liquid-liquid partition coefficient by separation methods." Journal of Chromatography A **1037**: 3-14.
- Boeck, D. and Larcier, Eds. (1997). Chimie Analytique. Bruxelles, Paris, Do Boeck University.
- Bohrisch, J., C. D. Eisenbach., W. Jaeger., H. Mori., A. Muller. and M. Rehahn. (2004). "New polyelectrolyte architectures " Advance in Polymer Science **165**: 1-41.
- Bolin, H. R., C. C. Huxsoll and R. Jackson (1983). "Effect of osmotic agents and concentration on fruit quality." Journal of Food Science **48**: 202-205.
- Boström, M., F. W. Tavares., S. Finet., F. Skouri-Panet., A. Tardieu. and B. W. Ninham. (2005). "Why forces between proteins follow different Hofmeister series for pH above and below pI." Biophysical Chemistry. **117**: 217-224.

- Burg, P. (1994). Transfert de chaleur et d'eau et destruction de la vitamine C lors de la cuisson d'aliments à base de pomme de terre. Thèse. Paris., Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- Burg, P. and P. Fraile (1995). "Vitamin C destruction during the cooking of a potato dish." Lebensm.-Wiss.technol **28**: 506-514.
- Burg, P., P. Fraile, C. Bouallou and H. Renon (1993). "La cuisson des aliments dans un four à vapeur d'eau surchauffée " Entropie **179**: 41-50.
- Bustamante, P., J. Navarro-Lupion and B. Escalera (2005). "A new method to determine the partial solubility parameters of polymers from intrinsic viscosity." European Journal of Pharmaceutical Sciences **24**(2-3): 229-237.
- Butler, J. N. and R. Huston (1967). "Activity coefficient measurements in aqueous NaCl-CaCl₂ and NaCl-MgCl₂ electrolytes using sodium amalgam electrodes." Journal of Physical Chemistry **71**(13): 4479-4485.
- Chang, C.-Y., H.-J. Liao and T.-P. Wu (1996). "Relationships between the textural changes and the contents of calcium, magnesium ions, and non-freezing water in the alcohol-insoluble solids of snap bean pods during cooking processes." Food Chemistry **55**(1): 49-53.
- Christenson, P. G. (1973). "Activity coefficients of HCl, NaCl, and KCl in several mixed electrolyte solutions at 25°C." Journal of Chemical and Engineering Data **18**(3): 286-288.
- Collins, K. D. (1995). "Sticky Ions in Biological Systems." Proceedings of the National Academy of Sciences **92**: 5553-5557.
- Collins, K. D. (1997). "Charge density-dependent strength of hydration and biological structure." Biophysical Journal **72**(1): 65-76.
- Collins, K. D. (2004). "Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process." Methods **34**: 300-311.
- Dainty, J. (1962). "Ion transport and electrical potentials in plant cells " Annual Review Of Plant Physiology **13**: 379-472.
- Dang, L. X. (1995). "Mechanism and thermodynamics of ion selectivity in aqueous solutions of 18-crown-6 ether: A molecular dynamics study." Journal of the American Chemical Society **117**(26): 6954-6960.
- De Xammar Oro, J. R. (2001). "Role of co-solute in biomolecular stability: glucose, urea and water structure." Journal of Biological Physics **27**: 73-79.
- Dinane, A. (2006). "Thermodynamic properties of aqueous mixtures NaCl-KCl-NH₄Cl-H₂O: Water activity and osmotic and activity coefficients at 298.15 K." Journal of Chemical and Engineering Data **51**(5): 1602-1608.

- Dinane, A. (2007). "Thermodynamic properties of (NaCl + KCl + LiCl + H₂O) at T = 298.15 K: Water activities, osmotic and activity coefficients." Journal of Chemical Thermodynamics **39**(1): 96-103.
- Dinane, A., M. El Guendouzi and A. Mounir (2002). "Hygrometric determination of water activities, osmotic and activity coefficients of (NaCl + KCl)(aq) at T = 298.15 K." Journal of Chemical Thermodynamics **34**(4): 423-441.
- Dinur, U. and A. T. Hagler (1991). Approches to empirical force fields Reviews of Computational Chemistry. N. y. VCH. New York Lipkowitz. K. B., Boyd. D.B. . **2**, (chapter 4).
- Dobrynin, A. V. and M. Rubinstein. (2005). "theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces " progress in Polymer Science **30**: 1049-1118.
- Doucette, W. J. and A. W. Andren (1988). "Aqueous solubility of selected biphenyl, furan, and dioxin congeners." Chemosphere **17**(2): 243-252.
- Eichler, S., O. Ramon., L. I., Y. Cohen. and S. Misrahi. (1997). "Collapse processes in shrinkage of hydrophilic gels during dehydration " Food Research International **30**(9): 719-726.
- El-Aouar, A. A., P. M. Azoubel, J. L. Barbosa Jr and F. E. X. Murr (2006). "Influence of the osmotic agent on the osmotic dehydration of papaya (Carica papaya L.)." Journal of Food Engineering **75**(2): 267-274.
- El Guendouzi, M., R. Azougen and A. Benbiyi (2005). "Thermodynamic properties of the mixed electrolyte systems {yMgCl₂+(1-y)NaCl}(aq) and {yMgCl₂+(1-y)CaCl₂}(aq) at 298.15 K." Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **29**(2): 114-124.
- Ertekin, C. and O. Yalidz (2004). "Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model." Journal of Food Engineering **63**: 349-359.
- Farrar, J., Neale, S.M. (1952). "The distribution of ions between cellulose and solution of electrolytes " Journal of Colloid Science **7**: 186-195.
- Fatin-Rouge, N., A. Milon, J. Buffle, R. R. Goulet and A. Tessier (2003). "Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels: The relative influence of electrostatic and specific interactions." Journal of Physical Chemistry B **107**(44): 12126-12137.
- Fito, P., A. Chiralt, N. Betoret, M. Gras, M. Chafer, J. Marti?nez-Monzo, A. Andre?s and D. Vidal (2001). "Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering: Application in functional fresh food development." Journal of Food Engineering **49**(2-3): 175-183.
- Flink, J. M. (1975). "process conditions for improved flavor quality of freeze dried foods." Journal of Agriculture and food chemistry **23**: 1019-1026.

- Forni, E., D. Torregiani, P. battiston and A. polesello (1986). "Reasearch into changes of pectic substances in apricots and peaches processed by osmotic dehydration." carbohydrate Polymers **6**: 379-393.
- Fraile, P. (1995). Détermination des caractéristiques d'une cellule de cuisson à vapeur d'eau surchauffée: application à la remise en température d'un plat cuisiné et modélisation. Thèse. Paris. , Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris.
- Fraile, P. and P. Burg (1997). "Reheating of a chilled dish of Mashe potatoes in a Superheated Steam Oven." Journal of Food Engineering **33**: 57-80.
- Freknel, D. and B. Smit (1996). Understanding molecular simulations Academic Press: 443p.
- Ge, X., X. Wang, M. Zhang and S. Seetharaman (2007). "Correlation and prediction of activity and osmotic coefficients of aqueous electrolytes at 298.15 K by the modified TCPC model." Journal of Chemical and Engineering Data **52**(2): 538-547.
- Gekas, V. and I. lamberg. (1991). "Determination of diffusion coefficient in volume changing system-application in the case of potatoe drying." Journal of Food Engineering **14**: 317-326.
- Giangiacomo, R., D. Torregiani and E. Abbo (1987). "Osmotic dehydration of fruit: Part I. Sugars exchange between fruit and extracting syrups." Journal of food Processing and Preservation **21**: 477-485.
- Greve, L. C., R. N. McArdle, J. R. Gohlke and J. M. Labavitch (1994). "Impact of heating on carrot firmness: Changes in cell wall components." Journal of Agricultural and Food Chemistry **42**(12): 2900-2906.
- Grignon, C. and H. Sentenac (1991). "pH and ionic conditions in the apoplast." Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol **42**: 103-128.
- Gritti, F. and G. Guiochon (2004). "Effect of the ionic strength of the solution and the nature of its ions on the adsorption mechanism of ionic species in RPLC: III. Equilibrium isotherms and overloaded band profiles on Kromasil-C18." Journal of Chromatography A **1047**(1): 33-48.
- Grover, P. K. and R. L. Ryall (2005). "Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences." Chemical Review **105**: 1-10.
- Guenneugues, P. (1986). Etude thermodynamique des transferts de masse en déshydratation osmotique: DEA. Massy, France, ENSIA.
- Guilherme, M. R., R. Silva, E. M. Girotto, A. F. Rubira and E. C. Muniz (2003). "Hydrogels based on PAAm network with PNIPAAm included: Hydrophilic-hydrophobic transition measured by the partition of Orange II and Methylene Blue in water." Polymer **44**(15): 4213-4219.

- Hao, D., J. C. Rasaiah and J. D. Miller (2007). "Structural and dynamic properties of concentrated alkali halide solutions: A molecular dynamics simulation study." Journal of Physical Chemistry B **111**(1): 209-217.
- Harfouch, M., J. Fanni. and J. Hardy. (1991). Le salage des aliments, Etude bibliographique. Doc. INPL-ENSAIA. Nancy: 158p.
- Helfferrich, F. (1995). "ion exchange " Dover Publications, Inc.: new York 134-140.
- Helm, L., G. M. Nicolle. and A. E. Merbach. (2005). "Water and proton exchange processes on metal ions." Adv. Inorg. Chem **57**: 327-379.
- Huglin, M. B. and J. M. Rego (1991). "Influence of salt on some properties of hydrophilic methacrylate hydrogels " Macromolecules **24**(2556-2563).
- Impey, R. W., P. A. Madden and I. R. McDonald (1983). "Hydration and mobility of ions in solution." Journal of Physical Chemistry **87**(25): 5071-5083.
- Irwin, P. L., M. D. S. Sevilla. and C. L. Stoudt. (1985). "ESR spectroscopic evidence for hydration-and temperature-dependant spatial perturbation of a higher plant cell wall paramagnetic ion lattice." biochim. Biophys. Acta **842**: 1115-1124.
- Islam, M. N. and J. N. Flink (1982). "Dehydration of potatoes. II. osmotic concentration and its effect on air drying behaviour. ." Journal of Food Engineering **31**(123-125).
- Kawashima, L. M. and L. M. Valente Soares (2003). "Mineral profile of raw and cooked leafy vegetables consumed in Southern Brazil." Journal of Food Composition and Analysis **16**(5): 605-611.
- Khalil, S. A., M. A. Moustafa and O. Y. Abdallah (1976). "The use fo the solubility parameter as an index of drug activity." Canadian Journal of Pharmaceutical Sciences **11**(4): 121-126.
- Koneshan, S., J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell and S. H. Lee (1998). "Solvent structure, dynamics, and ion mobility in aqueous solutions at 25 °C." Journal of Physical Chemistry B **102**(21): 4193-4204.
- Kwang, S. Y. and H. H. C. Yong (1995). "Mass transfer characteristics in the osmotic solution dehydration of carrots." Kororean Journal of Food Science and technology **27**(3): 387-393.
- Lazarides, H. N., V. Gekas and N. Mavroudis. (1997). "Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing." Journal of Food Engineering **31**: 315-324.
- Le Maguer, M. (1989). Thermodynamic properties for water removal processes in solid and liquid foods. Food properties and computer-aided engineering of food processing systems I. R. P. S. a. A. G. Medina. Dorderecht, MA, The Netherlands Kluwer Academic publishers 157-175.

- Le Maguer, M. (1992). Thermodynamics and vapor-liquid equilibria. Physical chemistry of foods H. G. S. a. R. W. Hartel. New york Marcel Dekker 1-45.
- Le Maguer, M., J. Shi and C. Fernandez (2003). "Mass transfer behavior of plant tissues during osmotic dehydration." Food Science and Technology International **9**(3): 187-192.
- Lenart, A. (1992). "Mathematical modelling of osmotic dehydration of apple and carrot." Acta Alimentaria Polonica **42**(1): 33-44.
- Lenart, A. and J. N. Flink (1984). "Osmotic concentration of potatoes. I-Criteria for the end-point of osmotic process." Journal of Food Technology **19**(65-89).
- Lerici, C. R., G. Pinnavaia, M. Dalla Rosa and L. Bartolucci (1985). "Osmotic dehydration of fruits: Influence of agents on drying behaviour and product quality." Journal of Food Science **50**: 1217-1226.
- Ligia, T. B., B. Radu, M. Pierre and B. Hae-Ryong (2000). "Distributed mass transfer rate for modelling the leaching of porous granular materials containing soluble pollutants." Chemical Engineering Science **55**(7): 1257-1267.
- Lin, C.-L., L.-S. Lee and H.-C. Tseng (1993). "Thermodynamic behaviour of electrolyte solutions. Part 1. Activity coefficients and osmotic coefficients of binary systems." Fluid Phase Equilibria **90**(1): 57-79.
- Livney, Y. D., I. Portnaya, B. Faupin, O. Ramon, Y. Cohen, U. Cogan, and S. Mizrahi. (2003). "Interactions between inorganic salts and polyacrylamide in aqueous solutions and gels." Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics **41**: 508-519.
- Lo Nostro, P., L. Fratoni, B. W. Ninham, and P. Baglioni. (2002). "Water absorbency by wool fibers: Hofmeister effect." Biomacromolecules **3**: 1217-1224.
- Lozano, J. E., E. Rotstein, and M. J. Urbican. (1983). "Shrinkage, porosity and bulk density of food stuffs at changing moisture contents." Journal of Food Science **48**: 1407-1502.
- Lucas, T., C. Favier, J. M. Chourot, J. Guilpart, A. L. Raoult-Wack and R. B. Aim (2000). "Immersion chilling and freezing of a porous medium." International Journal of Food Science and Technology **35**(6): 583-598.
- Lucas, T., J. François and A. L. Raoult-Wack (1998). "Transport phenomena in immersion-cooled apples." International Journal of Food Science and Technology **33**(5): 489-499.
- Lucas, T., J. François, P. Bohuon and A. L. Raoult-Wack (1999). "Factors Influencing Mass Transfer During Immersion Cold Storage of Apples in NaCl/Sucrose Solutions." Food Science and Technology **32**(6): 327-332.
- Lucas, T. and A. L. Raoult-Wack (1996). "Immersion chilling and freezing: Phase change and mass transfer in model food." Journal of Food Science **61**(1): 127-131.

- Lucas, T. and A. L. Raoult-Wack (1998). "Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: Review and future trends." International Journal of Refrigeration **21**(6): 419-429.
- Marcotte, M. (1988). Mass transport phenomena in osmotic processes. Experimental measurements and theoretical considerations: Thèse. Canada, University of Alberta :193.
- Mauro, M. A., D. Q. Tavares. and F. C. Menegalli. (2002). "Behavior of plant tissues in food solutions " Journal of Food Engineering **56**: 1-15.
- Mayor, L., R. Moreira, F. Chenlo and A. M. Sereno (2005). "Water sorption isotherms of fresh and partially osmotic dehydrated pumpkin parenchyma and seeds at several temperatures." European Food Research and Technology **220**(2): 163-167.
- Mayor, L. and A. M. Sereno (2004). "Modelling shrinkage during convective drying of food materials: A review." Journal of Food Engineering **61**(3): 373-386.
- Menoli, A. V. and A. Beleia (2007). "Starch and pectin solubilization and texture modification during pre-cooking and cooking of cassava root (*Manihot esculenta* Crantz)." LWT - Food Science and Technology **40**(4): 744-747.
- Moggia, E. and B. Bianco (2007). "Mean activity coefficient of electrolyte solutions." Journal of Physical Chemistry B **111**(12): 3183-3191.
- Moy, J. H., N. B. H. Lau and A. M. Dollar (1978). "Effects of sucrose and acids on osmotic-dehydration of tropical fruits " Journal of Food Processing and Preservation **2**: 131-135.
- Mujica-Paz, H., A. Valdez-Fragoso, A. Lopez-Malo, E. Palou and J. Welti-Chanes (2003). "Impregnation and osmotic dehydration of some fruits: Effect of the vacuum pressure and syrup concentration." Journal of Food Engineering **57**(4): 305-314.
- Mullay, J. (1984). "Atomic and group electronegativities." Journal of the American Chemical Society **106**(20): 5842-5847.
- Murphy, P. G., D. A. MacDonald and T. D. Lickly (1992). "Styrene migration from general-purpose and high-impact polystyrene into food-simulating solvents." Food and Chemical Toxicology **30**(3): 225-232.
- Muta, H., k. Ishida., E. Tamaki. and M. Satoh. (2002). "An IR study on ion-specific and solvent-specific swelling of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel." Polymer **43**: 103-110.
- Muta, H., M. Miwa and M. Satoh (2001). "Ion-specific swelling of hydrophilic polymer gels." Polymer **42**(14): 6313-6316.
- Muthukumar, M. (2004). "Theory of counterion condensation on flexible polyelectrolytes: absorption mechanism." Journal of Chemical Physics **120**: 9343-9350.

- Mya Khin, M., W. Zhou. and C. O. Perrera. (2006). "A study of mass transfer in osmotic dehydration of coated potatoe cubes " Journal of Food Engineering **77**: 84-95.
- Nangia-Makker, P., J. Conklin, V. Hogan and A. Raz (2002). "Carbohydrate-binding proteins in cancer, and their ligands as therapeutic agents." Trends in Molecular Medicine **8**(4): 187-192.
- Navarro-Lupion, F. J., P. Bustamante and B. Escalera (2005). "Relationship between swelling of hydroxypropylmethylcellulose and the Hansen and Karger partial solubility parameters." Journal of Pharmaceutical Sciences **94**(7): 1608-1616.
- Neil, D. E., H. M. Clark and R. H. Wiswall Jr (1965). "Thermodynamic properties of molten solutions of MgCl₂-KCl, MgCl₂-NaCl, and MgCl₂-KCl-NaCl." Journal of Chemical and Engineering Data **10**(1): 21-24.
- Noyes, R. M. (1962). "Thermodynamics of ion hydration as a measure of effective dielectric properties of water." Journal of the American Chemical Society **84**(4): 513-522.
- Okazaki, Y., K. Ishizuki., S. Kawauchi., M. Satoh. and J. Komiyama. (1996). "Ion-specific swelling and deswelling behaviors of amphotitic polymer gels." Macromolecules **29**: 8391-8397.
- Passos, F. V., R. M. Felder., H. F. Flemming., R. F. McFeeters. and D. F. Ollis. (2005). "Dynamic model for mass transfer of solutes in cucumber fermentation " Journal of Food Engineering **68**(297-302).
- Periole, X., D. Allouche, J.-P. Daudey and Y.-H. Sanejouand (1997). "Simple Two-Body Cation-Water Interaction Potentials Derived from ab Initio Calculations. Comparison to Results Obtained with an Empirical Approach." Journal of physical chemistry **101**: 5012-5025.
- Piculell, L. and S. Nilsson (1989). "Anion-specific salt effects in aqueous agarose systems. 2. Nuclear spin relaxation of ions in agarose gels and solutions." Journal of Physical Chemistry **93**(14): 5602-5611.
- Plumridge, T. H. and G. a. W. Steele., R. D. (2000). "Geometry-based simulation of the hydration of small molecules." physical and chemical communication **8**.
- Pointing, J. D., G. G. Walters., R. R. Forry., R. Jackson. and W. L. Stanly. (1966). "Osmotic dehydration of fruits " Food Technology **20**: 125-128.
- Raoult-Wack, A.-L., O. Botz, S. Guilbert and G. Rios (1991). "Simultaneous water and solute transport in shrinking media. Part 3. A tentative analysis of spatial distribution of impregnating solute in model gel." Drying Technology **9**(3): 631-641.
- Raoult-Wack, A.-L., S. Guilbert, M. Le Maguer and G. Rios (1991). "Simultaneous water and solute transport in shrinking media. Part 1. Application to dewatering and impregnation soaking process analysis (osmotic dehydration)." Drying Technology **9**(3): 589-612.

- Rastogi, N. K. and K. S. M. S. Raghavaro (1997). "Water and solute diffusion coefficients of carrot as functions of temperature and concentration during osmotic dehydration " Journal of Food Engineering **34**: 429-440.
- Rastogi, N. K., K. S. M. S. Raghavaro and k. Niranjana. (1997). "Mass transfer during osmotic dehydration of banana: Fickian diffusion in cylindrical configuration " Journal of Food Engineering **31**: 423-432.
- Rehman, Z.-U., M. Islam and W. H. Shah (2003). "Effect of microwave and conventional cooking on insoluble dietary fibre components of vegetables." Food Chemistry **80**(2): 237-240.
- Samson, E., G. Lemaire, J. Marchand and J. J. Beaudoin (1999). "Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions." Computational Materials Science **15**(3): 285-294.
- Sarraf, E. G. (1997). "New thermodynamic model for the estimation of partition coefficients: Part 1 Weakly hydrogen-bonded solutes." Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions(15): 2519-2525.
- Schwartzberg, H. G. and R. Y. Chao (1982). "Solute diffusivities in leaching processes." Food Technology **36**: 73-86.
- Serreno, A. M., M. D. Hubinger., J. F. Comesana. and A. Correa. (2001). "Prediction of water activity of osmotic solutions " Journal of Food Engineering **49**: 103-114.
- SH, O., R. Ryoo. and M. S. Jhon. (1990). "Iodine-127 and potassium-39 NMR study of the interaction of ions with water-soluble polymers." Macromolecules **23**: 1671-1675.
- Shomer, H., A. J. Novacky., P. S.M, U. Yermiyahu. and T. B. Kinraide. (2003). "Electrical potentials of Plant cell walls in response to ionic environment." Plant Physiology **133**: 411-422.
- Siemann, M. G. and M. Schramm (2000). "Thermodynamic modelling of the Br partition between aqueous solutions and halite." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(10): 1681-1693.
- Singh, B., P. S. Panesar, A. K. Gupta and J. F. Kennedy (2007). "Optimisation of osmotic dehydration of carrot cubes in sucrose-salt solutions using response surface methodology." European Food Research and Technology **225**(2): 157-165.
- Sutar, P. P. and D. K. Gupta (2007). "mathematical modeling of mass transfer in osmotic dehydration of onion slices." Journal of Food Engineering **78**: 90-97.
- Suzuki, K., K. Kubota., T. Haseguawa. and H. Hosaka. (1976). "Shrinkage in dehydration of root vegetables." Journal of Food Science **41**: 1189-1193.
- Suzuki, T. and Y. Kudo (1988). "Facile Calculation Methods for Automatic Prediction of the 1-Octanol/Water Partition Coefficient." yomagata Daigaku Kiyo **20**: 69-87.

- Takano, M., K. Ogata, S. Kawauchi, M. Satoh and J. Komiyama (1998). "Ion-specific swelling behavior of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel: Correlations with water hydrogen bond and non-freezable water." Polymer Gels and Networks **6**(3-4): 217-232.
- Tehrany, E. A., F. Fournier and S. Desobry (2006). "Simple method to calculate partition coefficient of migrant in food simulant/polymer system." Journal of Food Engineering **77**(1): 135-139.
- Telis, V. R. N., R. C. B. D. L. Murari. and F. Yamashita. (2004). "Diffusion coefficient during osmotic dehydration of tomatoes in ternary solutions." Journal of Food Engineering **61**: 253-259.
- Thakur, B. R., K. S. Rakesh. and K. H. Handa. (1997). "Chemistry and uses of pectin-A review." Critical Reviews in Food Science and Nutrition **37**(1): 47-73.
- Torre, M., A. R. Rodriguez. and F. Saur-Calixto. (1992). "Study of the interactions of calcium ions with lignin, cellulose, and Pectin." Journal of Agriculture and Food chemistry **40**: 1762-1766.
- Tripp, B. C., E. W. Kaler., I. S. Sandler. and A. Kopatsis. (1996). "Effect of ionic strength and ionic species on partitioning behavior of hydrophobic polystyrene latex beads in aqueous two-phase polymer systems " Colloids and surfaces B: Biointerfaces **6**: 151-164.
- Truong, V. D., W. M. Walter Jr and K. L. Bett (1998). "Textural properties and sensory quality of processed sweetpotatoes as affected by low temperature blanching." Journal of Food Science **63**(4): 739-743.
- Tsamo, C. V. P., A. F. Bilame, R. Ndjouenkeu and Y. J. Nono (2005). "Study of material transfer during osmotic dehydration of onion slices (*Allium cepa*) and tomato fruits (*Lycopersicon esculentum*)." Food Science and Technology **38**(5): 495-500.
- Tsukada, T., N. Sakai. and K. Hayakawa. (1991). "Computized model for strain -stress analysis of food undergoing simultaneous heat and mass transfer " Journal of Food science **56**: 1438-1445.
- Uchida, H. and M. Matsuoka (2004). "Molecular dynamics simulation of solution structure and dynamics of aqueous sodium chloride solutions from dilute to supersaturated concentration." Fluid Phase Equilibria **219**(1): 49-54.
- Van Dijk, C., J.-G. Beekhuizen, T. Gibbens, C. Boeriu, M. Fischer and T. Stolle-Smits (2002). "Texture of cooked potatoes (*Solanum tuberosum*). 2. Changes in pectin composition during storage of potatoes." Journal of Agricultural and Food Chemistry **50**(18): 5089-5097.
- Varzakas, T. H., G. C. Leach., i. C. J. and A. D. (2005). "Theoretical and experimental approaches towards the determination of solute effective diffusivities in foods " Enzyme and Microbial Technology **37**: 29-41.

- Vivares, D. (2003). Interactions en solutions et cristallisation de l'urate oxydase: Thèse. Paris, Université Pierre et Marie Curie: 204.
- Von Hippel, P. H. and T. Schleich (1969). "Ion effects on the solution structure of biological macromolecules." Accounts of Chemical Research **2**(9): 257-265.
- Voragen, A., J. F. Thibault, W. Pilnik, M. A. V. Axelos and C. M. G. C. Renard (1995). Pectins dans Food Polysaccharides and their Applications. New York, Marcel Dekker: 287-339.
- Vrbka, L., J. Vondrasek, B. Jagoda-Cwiklik, R. Vacha and P. Jungwirth (2006). "Quantification and rationalization of the higher affinity of sodium over potassium to protein surfaces." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **103**(42): 15440-15444.
- Wang, B., Q. G. Zhang and J. Z. Yang (2007). "Study on solid-liquid phase equilibria in ionic liquid. 2. The solubility of alkali bromide in ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate." Fluid Phase Equilibria **254**(1-2): 163-166.
- Wang, P., C. S. Oakes and K. S. Pitzer (1998). "Thermodynamics of the system MgCl₂-NaCl-H₂O to 573 K: New measurements of heat of mixing and heat of dilution." International Journal of Thermophysics **19**(3 SPEC.ISS.): 739-748.
- Wieber, J., F. Kulik., B. A. pethica. and P. Zuman. (1988). "Sorption on lignin, wood and cellulose. III. Copper (II) and zinc (II) ions. ." Colloids Surface **33**: 141-152.
- Wiggins, P. M. (2001). "High and low density intra-cellular water." Cellular and Molecular Biology **47**: 735-744.
- Yao, Z. and M. Le Maguer (1996). "Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part I: Conceptual and mathematical models." Journal of Food Engineering **29**(3-4): 349-360.
- Zasetsky, A. Y. and I. M. Svishchev (2001). "Dielectric response of concentrated NaCl aqueous solutions: Molecular dynamics simulations." Journal of Chemical Physics **115**(3): 1448-1454.
- Zavitsas, A. A. (2005). "Aqueous solutions of calcium ions: hydration numbers and the effect of temperature." Journal of Physical Chemistry B **109**: 20636-20640.
- Zhao, H. (2006). "Review : Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **81**: 877-891.

ANNEXE

```

% Modelisation du coefficient de partage
% solution saline-Aliment pour 5 ions modeles (Na+, K+, Mg++, Ca++, Cl-)

clear all
close all

global nom_prop

%-----
% Lecture des mesures "experimentales"
%-----
def_noms;
%
%-----
% Lecture des mesures "experimentales"
%-----
A=load('data/coefficients-partage.txt');
Code = A(:,1);
Ix = A(:,2:4);
K = A(:,end);
nb_assoc=length(K);

%-----
% Lecture des mesures de validation
%-----
A=load('data/coefficients-partage-validation.txt');
Codev = A(:,1);
Ixv = A(:,2:4);
Kv = A(:,end);
nb_assocv=size(Kv);

%-----
% Lecture des proprietes
%-----
paliment = load('data/prop-aliments.txt');
for i=1:nb_aliment
    paliment(i,:)= paliment(i,:)*composition_aliment(i) + paliment(1,:)*(1-
        composition_aliment(i));
end
[dummy,Ipa_max]=size(paliment);

psolution= load('data/prop-solutions.txt');
[dummy,Ips_max]=size(psolution);

pion = load('data/prop-ions.txt');
[dummy,Ipi_max]=size(pion);

```

```

% Compilation de toutes les proprietes
xa= [];
xs= [];
xi= [];
for i=1:nb_assoc
    xa= [xa ; paliment( Ix(i,1) ,:) ];
    xs= [xs ; psolution( Ix(i,2) ,:) ];
    xi= [xi ; pion( Ix(i,3) ,:) ];
end

%% Compilation de toutes les proprietes
xav= [];
xsv= [];
xiv= [];
for i=1:nb_assocv
    xav= [xav ; paliment( Ixv(i,1) ,:) ];
    xsv= [xsv ; psolution( Ixv(i,2) ,:) ];
    xiv= [xiv ; pion( Ixv(i,3) ,:) ];
end
%Ipa_max = Ipa_max +length;

%-----
% extraction des colonnes utiles (facteurs du modele)
%-----
%[Ipa,Ipe,Ips,degre]=choix_facteurs(Ipa_max,Ipe_max,Ips_max);
Ipa=[1];
Ips=[1 2];
Ipi=[1 3];
degre=2;
nb_principaux = length([Ipa Ips Ipi]);

Ipa_secondaire=[];
Ips_secondaire=[];
Ipi_secondaire=[];
nb_secondaire = length([Ipa_secondaire Ips_secondaire Ipi_secondaire]);

% selection des colonnes pour les facteurs principaux
x=[];
if ~isempty(Ipa)
    x = [x xa(:,Ipa) ];
end
if ~isempty(Ips)
    x = [x xs(:,Ips)];
end
if ~isempty(Ipi)
    x = [x xi(:,Ipi)];
end

```

```

% selection des colonnes pour les facteurs secondaires
if ~isempty(Ipa_secontaire)
    x = [x xa(:,Ipa_secontaire) ];
end
if ~isempty(Ips_secontaire)
    x = [x xs(:,Ips_secontaire)];
end
if ~isempty(Ipi_secontaire)
    x = [x xi(:,Ipi_secontaire)];
end
y=K;

xv=[];
if ~isempty(Ipa)
    xv = [xv xav(:,Ipa) ];
end
if ~isempty(Ips)
    xv = [xv xsv(:,Ips)];
end
if ~isempty(Ipi)
    xv = [xv xiv(:,Ipi)];
end

% selection des colonnes pour les facteurs secondaires
if ~isempty(Ipa_secontaire)
    xv = [xv xav(:,Ipa_secontaire) ];
end
if ~isempty(Ips_secontaire)
    xv = [xv xsv(:,Ips_secontaire)];
end
if ~isempty(Ipi_secontaire)
    xv = [xv xiv(:,Ipi_secontaire)];
end
yv=Kv;

% Synthese de toutes les proprietes (pour usage ulterieur)
xkall=[xa xs xi];
ykall=K;
Codek = Code;

%*****
% Separation en deux sous-ensembles
%*****
Isupprime = find(isnan(y));
x(Isupprime,:)=[];
y(Isupprime,:)=[];
Code(Isupprime,:)=[];

% Recherche des coefficients de partage "eleves"
%Isuperieur = find(y>=0.2);

```

```

% xk=x(Isuperieur,:);
% yk=y(Isuperieur,:);

% x(Isuperieur,:)=[];
% y(Isuperieur,:)=[];

[nb_exp,nb_fact]=size(x)
disp(['Nombre d'expériences : ' num2str(nb_exp) ])
disp(['Nombre de facteurs principaux : ' num2str(nb_principaux)])
disp(['Nombre de facteurs secondaires: ' num2str(nb_secondaire)])

nb_fact = nb_principaux;
if (degre==2)
    nbexp_min = (nb_fact+2)*(nb_fact+1)/2 + nb_secondaire;
elseif (degre==1)
    nbexp_min = (nb_fact+2)*(nb_fact+1)/2 + nb_secondaire;
elseif (degre==0)
    nbexp_min = 1 + nb_secondaire;
else
    error('degre du polynome <=2 !!')
end

% Test de faisabilite
if (nb_exp<nbexp_min)
    error('Pbl de dimensions : pas assez de donnees experimentales !')
end

%-----
% Normation
%-----
% Construction de la matrice x normalisee
% xp=exp(xp);
xpmin=min([x ; xv ]; %; xk]);
xpmax=max([x ; xv ]; %; xk]);
% xpmin=min(x); %; xk]);
% xpmax=max(x); %; xk]);

xn = norme_matrix(x,-1,xpmin,xpmax);
xnv = norme_matrix(xv,-1,xpmin,xpmax);
% xnk = norme_matrix(xk,-1,xpmin,xpmax);

%-----
% Modelisation
%-----
% Construction de la matrice X
% [X,nb_param]=mkmatrix(x,degre);
[X,nb_param,Indice]=mkmatrix_4fsecond(xn);

```

```

Y=y;

[Xv,dummy,IndiceV]=mkmatrix_4fsecond(xnv);

%[Xk,dummy,IndiceK]=mkmatrix_4fr(xnk);

%-----
% calcul des coefficients du modele (lineaire)
%-----
A = (X'*X)\X'*Y;
[Indice A]

% orthogonalisation de X'*X
% [T,U]=orthogonalise(X);
% orthodet = prod(diag(T));
% disp([' Determinant : ' num2str(orthodet) ]);
% % A = (X'*X)\X'*Y
% % A = (T'*T)\X'*Y
% A = inv(T)*U'*Y
%

% condit = cond(X'*X)
% deter = det(X'*X)
% lambda=eig(X'*X)

%-----
% Verification de l'interpolation
%-----

% Variance de l'erreur residuelle
y_mod=X*A;
y_modv=Xv*A;
%y_modk=Xk*A;

s2res=var(y_mod-y);
s2resv=var(y_modv-yv);
%s2resk=var(y_modk-yk);

corr=corrcoef(y,y_mod);
corr=corrcoef(yv,y_modv);
%corr=corrcoef(yk,y_modk);

disp([' CorrCoef : ' num2str(corr(1,2))])
disp([' CorrCoef (validation) : ' num2str(corr(1,2))])
%disp([' CorrCoef (superieur): ' num2str(corr(1,2))])

% variance des coefficients du modele
%s2a= diag(inv(T)*inv(T'))*s2res;

```

```

s2a= diag(inv(X'*X))*s2res;
% intervalle de confiance des coefficients du modele
t=tinv(0.975,nb_exp-nb_param);
bornes=[Indice A-t*sqrt(s2a) A+t*sqrt(s2a)]

%-----
% Tracage des resultats
%-----
% Coefficient de correlation R
plot( y,y_mod,'h','MarkerEdgeColor','b','MarkerFaceColor','b','LineWidth',2,'MarkerSize',6)
hold on
plot( yv,y_modv,'o','MarkerEdgeColor','r','MarkerFaceColor','r','LineWidth',2,'MarkerSize',6)
%plot(
    yk,y_modk,'bv','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k','LineWidth',2,'MarkerSize',8)
%legend('Identification','Validation','K superieur')
legend('Identification','Validation')
ally = [y];% ; yv ]; % yk];
plot([min(ally) max(ally)],[min(ally) max(ally)],'r-','LineWidth',2)

line([min(ally) max(ally)],[min(ally)-t*sqrt(s2res) max(ally)-t*sqrt(s2res)],'Color','b','LineStyle','-','LineWidth',2)
line([min(ally) max(ally)],[min(ally)+t*sqrt(s2res) max(ally)+t*sqrt(s2res)],'Color','b','LineStyle','-','LineWidth',2,'Tag','95% confidence interval')

set(gca,'FontSize',18,'LineWidth',2)
title('Modeling of partition coefficient')
xlabel('K_{exp}');
ylabel('K_{mod}');
title('')
grid on

figure(gcf)

print -djpeg99 'partage.jpg'

% Recherche des coefficients de partage "eleves"
%errk=y_modk-yk;
%Isuperieurk = find(ykall>=0.2);
%factk=xkall(Isuperieurk,:);
%Codek(Isuperieurk)
%% [n,m]=size(factk);
%% corrk=[];
%% for i=1:m
%%     a=corrcoef(errk,factk(:,i));
%%     corrk=[corrk ; a(1,2)];

```

```

%% end

%-----
% Prediction du coefficient de partage d'un triple A/S/I
%-----
% Proprietes Aliment/Solute/Ion a utiliser pour l'evaluation
NumA = 3;
NumS = 4;
NumI = 2;
xm= [ paliment( NumA,Ipa) psolution( NumS ,Ips) pion( NumI ,Ipi)];
%xm= [xm paliment(NumA,Ipa_seconde) pemballage(NumE,Ipe_seconde)
      psolute(NumS,Ips_seconde)];

xnm = norme_matrix(xm,-1,xpmin,xpmax);
[Xm,nb_param,IndiceM]=mkmatrix_4fsecond(xnm);
ym=Xm*A;
disp([' Prediction du coefficient de partage pour ' nom_aliment{NumA} '/'
      nom_solution{NumS} '/' nom_solute{NumI} ':' num2str(ym) ])

function [Xp,nparam,Indice]=mkmatrix_4fsecond(xp)

[nexp,nf]=size(xp);
% xp contient les facteurs suivants :
% 1 : Polarite aliment
% 2 : Polarite emballage
% 3 : Masse molaire solute
% 4 : Energie solute
% 5 : ???

% Exemple de conversion globale des facteurs
% xp=exp(xp);

% Exemple de conversion individuelle d'un facteur
% xp(:,3)=1./xp(:,3);

% Construction detaillee de ma matrice X (version complete)
% Xp= [ ones(nexp,1) ...
%      xp(:,1) xp(:,2) xp(:,3) xp(:,4) ...
%      xp(:,1).*xp(:,2) xp(:,1).*xp(:,3) xp(:,1).*xp(:,4) ...
%      xp(:,2).*xp(:,3) xp(:,2).*xp(:,4) ...
%      xp(:,3).*xp(:,4) ...
%      xp(:,1).^2 xp(:,2).^2 xp(:,3).^2 xp(:,4).^2];

% Construction detaillee de ma matrice X (version modifiee)

Indice = [0 1 2 3 4 5 25 24 34 25 35 3]';

```

```

Xp= [ ones(nexp,1) ...
      xp(:,1) xp(:,2) xp(:,3) xp(:,4) xp(:,5) ...
      xp(:,2).*exp(xp(:,4))    xp(:,2).*exp(xp(:,5))    xp(:,3).*(xp(:,4))    xp(:,2).*(xp(:,5))
      xp(:,3).*(xp(:,5)) xp(:,3).^2 ...
%   xp(:,2).*xp(:,4) ...
%   xp(:,3).*xp(:,4) ...
%   xp(:,3).^2    xp(:,4).^2 ...
      ];

% Calcul des dimensions
% (nombre d'experience, nombre de parametres)
[nexp,nparam]=size(Xp);

```

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Bernard CUQ, Professeur, ENSA, INRA, Montpellier

Monsieur Rémi SAUREL, Professeur, ENSBANA, Dijon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MOUAWAD Charbel

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Transfert de matière dans un système solide/liquide "ions/eau/pectine" : interactions,
partage ionique et simulation par dynamique moléculaire"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

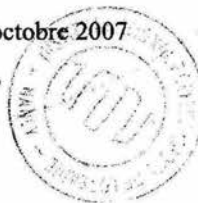
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Procédés biotechnologiques et alimentaires** »

Fait à Vandoeuvre, le 08 octobre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Pour le Président
Le Vice-Président,


Jacques JARAY