



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : CHIMIE

Par :

**Mme SAAD Amel**

Sur le thème

---

## **ETUDE EXPERIMENTALE DE LA QUALITE ET DE LA CONSERVATION AVANT ET APRES SECHAGE CONVECTIF DE QUELQUES PLANTES MEDICINALES SAHARIENNES**

---

Soutenue publiquement le 07 Juin 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DAHMANI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr TOUATI Boumediene	MCA	Université de Béchar	Directeur de thèse
Mr TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr BOUBEKRI Abdelghani	Professeur	Université d'Ouargla	Examineur
Mr BENMEHDI Houcine	MCA	Université de Béchar	Examineur
Mr LARABI Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire d'Energétique en Zones Arides(ENERGARID)-Université TAHRI Mohamed de  
Béchar-Algérie*

## دراسة فيز وكيميائية للنوعية و الحفظ قبل و بعد عملية التجفيف لبعض النباتات الطبية الصحراوية

### ملخص :

الجزائر تزخر بالعديد من النباتات الطبية و العطرية, حيث البعض منها تعتبر فريدة من نوعها. هذه النباتات عادة ما تنتشر في مناطق جد محدودة و في مواسم قصيرة, مما يستوجب حفظها لإبقاء على فترة الاستهلاك على مدار العام. يدخل هذا البحث في اطار المساهمة في تثمين بعض النباتات الطبية المتواجدة في جنوب غرب الجزائر, عن طريق التجفيف الحراري. اولاً, قمنا بدراسة تجريبية و نظرية لمنحنيات الامتصاص لنبته السدر و نبتة الطفس اللتان تعتبران من النباتات الاكثر شيوعاً في المنطقة من حيث الاستعمالات. منحنيات الامتصاص تم الحصول عليها عن طريق استعمال طريقة المحاليل الملحية المشبعة في درجات حرارة مختلفة. بعدها قمنا بمقاربة هذه المنحنيات بواسطة عدة نماذج بحيث كان نموذج بيليق و هالسى هما الاكثر ملائمة لوصف منحنيات الامتصاص. بعدها قمنا بدراسة تجريبية لحركيات التجفيف بواسطة مجفف مخبري من اجل تحديد المنحنى المميز للتجفيف الخاص بكل نبتة على حدى. في الاخير, قمنا بدراسة نوعية للنباتات المجففة من حيث اللون و محتوى الزيوت الطيارة.

**كلمات مفتاحية** الطفس, السدر, منحنيات الامتصاص, منحنيات التجفيف, تحليل اللون, محتوى الزيوت الطيارة.

A mes chers parents

A mon cher époux Omar

A mes enfants Ihssane, Amina et Nourhène

A mes frères et sœurs

A la mémoire de mon défunt frère Amine

A ma chère Malika

A ma belle famille

# Nomenclature

Symbole	Unité	Signification
$a_w$	-	Activité de l'eau
$a^*, b^*$	-	Coordonnées chromatiques
A, B, C, D, k	-	Constantes des modèles
$B_I$	-	Indice de brunissement
C	-	Saturation
$D_{eff}$	$m^2/s$	Coefficient de diffusion effectif
$D_0$	-	Facteur pré exponentiel
$E_a$	KJ/mol	Énergie d'activation
$\Delta E$	-	Différence de couleur
h	°	Angle de nuance
$\Delta H$	Kj/mol	Variation d'enthalpie
HR	%	Humidité relative
L	m	moitié de l'épaisseur de l'échantillon
$L^*$	-	Luminosité
$L_v$	Kj/mol	Chaleur latente de vaporisation de l'eau pure
$M_h$	Kg	Masse du produit humide
MR	-	Rapport d'humidité
$M_s$	Kg	Masse du produit sec
P	-	Déviaton relative moyenne
$Q_{st}$	Kj/mol	Chaleur isostérique de sorption
$q_{st}$	Kj/mol	Chaleur isostérique nette de sorption
R	J/mol.K	Constante des gaz parfaits
$R^2$	-	Coefficient de corrélation
r	-	Coefficient de corrélation
RMSE	-	Erreur quadratique moyenne
RSS	-	La somme des carrés des écarts résiduelles
S	-	Erreur standard
$\Delta S$	KJ/mol	Variation d'entropie
T	°C	Température de l'air asséchant
t	min	Temps de séchage
V	m/s	Vitesse d'air asséchant
X	kg d'eau/kg masse sèche	Teneur en eau en base sèche
X'	kg d'eau/kg masse humide	Teneur en eau en base humide
$X_0$	kg d'eau/kg masse sèche	Teneur en eau initiale
$X_e$	kg d'eau/kg masse sèche	Teneur en eau à l'équilibre
$X^*$	-	Teneur en eau réduite
$\chi^2$	-	Chi carré

## Résumé

L'Algérie peut se targuer de disposer d'une réserve de plantes aromatiques et médicinales (plus de 600 espèces) riche, immense, dont certaines sont uniques. Les plantes aromatiques et médicinales sont, généralement issues de zones très localisées avec des saisons de production souvent courtes. La consommation est, quant à elle, étalée dans l'espace, étendue dans le temps d'où la nécessité de les conserver pour pouvoir étaler la période de consommation sur toute l'année et de les stocker sur quelques années. Dans ce cadre, le présent travail de thèse avait pour objectifs de valoriser certaines plantes médicinales du Sud Ouest Algérien par le procédé de séchage convectif en couche mince. Différentes conditions de séchage ont été considérées et traitées expérimentalement et mathématiquement afin d'obtenir un produit adéquat aux caractéristiques qualitatives requises en terme de changement de couleur et de teneur en huiles essentielles. Dans un premier temps, une étude expérimentale des isothermes de désorption et d'adsorption des deux espèces pour trois températures (30°C, 40°C et 50°C) a été menée. Huit équations mathématiques (GAB, BET, Henderson-Thomson, modified Chung Pfof, Halsey, Oswin, Peleg, et Adam and Shove) ont été utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption et de désorption des feuilles des deux plantes. Les chaleurs isostériques nette de sorption des feuilles d'*Asteriscus graveolens* et du *Ziziphus spina christi*, pour différentes teneurs en eau, ont également été déterminées. L'étude des cinétiques de séchage des deux espèces nous a permis d'analyser le comportement de séchage des deux plantes choisies. Onze modèles (Page, Newton, Henderson et Pabis, Logarithmique, Two-term, Wang et Sing, Midilli et Kucuk, Henderson et Pabis modifié, Two-term exponentiel, Approximation de la diffusion, Verma et al) mathématiques de séchage en couche mince ont été utilisés. Comme la couleur et la teneur en huiles essentielles, sont les caractéristiques de qualité les plus importantes des produits secs, une analyse de couleur et de la teneur en huiles essentielles a été entreprise. Le changement de couleur total ( $\Delta E$ ) et l'indice de brunissement (BI) ont été les paramètres considérés pour l'évolution globale de la différence de couleur, entre un échantillon frais et un échantillon sec.

**Mots clés** *Asteriscus graveolens*; *Ziziphus spina christi*; isotherme de sorption; modélisation; courbe caractéristique de séchage; cinétiques de séchage; analyse de couleur; teneur en huile essentielle; Sud Ouest Algérien.

## Abstract

Algeria boasts a rich and immense reserve of aromatic and medicinal plants, some of which are unique. Medicinal and aromatic plants are distributed in highly localized areas often short production seasons. However, consumption is extended overtime, hence the need to conserve them in order to spread the period of consumption throughout the year. In this context, the aim of this thesis work was to promote the use of medicinal plants in the South West of Algeria by the convective thin layer drying process. Different drying conditions were considered and treated experimentally and mathematically in order to obtain a suitable product with the qualitative required characteristics in terms of color change and essential oil content.

First, an experimental study of the desorption and adsorption isotherms of the two species at three temperatures (30 °C, 40 °C and 50 °C) was carried out. Eight mathematical equations (GAB, BET, Henderson-Thomson, modified Chung Pfof, Halsey, Oswin, Peleg, and Adam and Shove) were used to describe the adsorption and desorption isotherms of the two plants. The net isosteric heats of sorption of the leaves of *Asteriscus graveolens* and *Ziziphus spina christi*, for different water contents, were also determined. The study of drying kinetics of the two species allowed us to analyze the drying behavior of the two selected plants. Eleven mathematic models (Page, Newton, Henderson and Pabis, Logarithmic, Two-term, Wang and Sing, Midilli and Kucuk, Henderson and Pabis modified, Two-term exponential, Diffusion approximation, verma et al) have been used. As color and essential oil content, are the most important quality characteristics of dry products, a color and essential oils content analysis have been undertaken. The total color change ( $\Delta E$ ) and the browning index (BI) were the parameters considered for the overall change in the color difference, between a fresh sample and a dry sample.

### Keywords

*Asteriscus graveolens* ; *Ziziphus spina christi* ; moisture sorption isotherm ; modelling ; drying curves ; drying kinetics ; color analysis ; essential oil content ; southwestern Algeria.

# Table des matières

Liste des tableaux	3
Table des figures	4
Remerciement	7
Introduction générale	8
<b>1 Aperçu du problème</b>	<b>9</b>
1.1 Contexte . . . . .	9
1.2 Définition du problème . . . . .	11
1.3 Les objectifs de la thèse . . . . .	12
1.4 Méthodologie . . . . .	12
<b>2 État de l'art</b>	<b>13</b>
<b>3 Théorie et contexte scientifique</b>	<b>16</b>
3.1 Le séchage, pourquoi et comment ? principes fondamentaux . . .	16
3.2 Caractéristiques d'un solide humide . . . . .	18
3.3 Activité de l'eau et isothermes de sorption . . . . .	18
3.4 Propriétés thermodynamiques : chaleur isostérique de sorption, enthalpie et entropie . . . . .	26
3.5 Cinétique de séchage . . . . .	27
3.6 Diffusivité effective et énergie d'activation . . . . .	29
3.7 Influence du séchage sur la qualité des produits séchés . . . . .	30
3.7.1 Les réactions biochimiques . . . . .	31
3.7.2 Les transformations physiques et structurales . . . . .	31
<b>4 Caractéristiques des plantes étudiées</b>	<b>32</b>
4.1 <i>Ziziphus spina christi</i> . . . . .	32
4.1.1 Description de la plante . . . . .	32
4.1.2 Propriétés pharmacologiques . . . . .	32
4.1.3 Principaux constituants . . . . .	33
4.1.4 Appellation vernaculaire et usages . . . . .	33
4.2 <i>Asteriscus graveolens</i> . . . . .	33
4.2.1 Description de la plante . . . . .	33
4.2.2 Propriétés pharmacologiques . . . . .	33
4.2.3 Principaux constituants . . . . .	34
4.2.4 Appellation vernaculaire et usages . . . . .	34
<b>5 Mesure des caractéristiques de qualité</b>	<b>35</b>
5.1 Teneur en eau . . . . .	35
5.2 Teneur en huiles essentielles . . . . .	35
5.3 Mesure de la couleur . . . . .	37

<b>6</b>	<b>Détermination expérimentale et modélisation mathématique des isothermes de sorption</b>	<b>40</b>
6.1	Matériel et méthodes . . . . .	40
6.1.1	Détermination des isothermes de sorption . . . . .	40
6.1.2	Modélisation des isothermes de sorption . . . . .	42
6.1.3	Détermination de la chaleur isostérique nette de sorption	45
6.2	Résultats et discussions . . . . .	46
6.2.1	Isothermes de sorption . . . . .	46
6.2.2	Modélisation des isothermes de sorption . . . . .	53
6.2.3	Chaleur isostérique de sorption . . . . .	58
<b>7</b>	<b>Étude des cinétiques de séchage</b>	<b>61</b>
7.1	Matériel et méthodes . . . . .	61
7.1.1	Procédure expérimentale de séchage . . . . .	61
7.1.2	Modélisation des courbes de séchage . . . . .	64
7.2	Résultats et discussion . . . . .	66
7.2.1	Cinétique de séchage des feuilles des deux espèces . . . . .	66
7.2.2	Effet de la température d'air sur la vitesse de séchage . . . . .	71
7.2.3	Effet de la vitesse d'air sur la vitesse de séchage . . . . .	76
7.2.4	Modélisation des cinétiques de séchage . . . . .	78
7.2.5	Effet de la température et la vitesse d'air sur la diffusivité hydrique effective . . . . .	86
7.2.6	Estimation de l'énergie d'activation . . . . .	90
7.2.7	Courbes caractéristiques de séchage . . . . .	92
<b>8</b>	<b>Analyse de couleur</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Teneur en huile essentielle</b>	<b>100</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>103</b>
	<b>Références</b>	<b>107</b>

## Liste des tableaux

1	Sels utilisés pour la préparation des solutions salines saturées et leurs activité d'eau correspondantes . . . . .	42
2	Models mathématiques utilisés pour le lissage des isothermes de sorption des feuilles des deux plantes étudiées . . . . .	44
3	Résultats de lissage des isothermes de désorption des feuilles de <i>Ziziphus sc</i> . . . . .	54
4	Résultats de lissage des isothermes d'adsorption des feuilles de <i>Ziziphus sc</i> . . . . .	55
5	Résultats de lissage des isothermes de désorption des feuilles d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	56
6	Résultats de lissage des isothermes d'adsorption des feuilles d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	57
7	Models mathématiques utilisés pour décrire les cinétiques de séchage des feuilles des deux plantes étudiées . . . . .	66
8	Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage d' <i>Asteriscus g</i> à $V = 0.5\text{m/s}$ . . . . .	79
9	Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage d' <i>Asteriscus g</i> à $V = 1\text{ m/s}$ . . . . .	80
10	Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage d' <i>Asteriscus g</i> à $V = 1.5\text{m/s}$ . . . . .	81
11	Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage de <i>Ziziphus sc</i> à $V = 0.5\text{m/s}$ . . . . .	82
12	Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage de <i>Ziziphus sc</i> à $V = 1\text{m/s}$ . . . . .	83
13	Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage de <i>Ziziphus sc</i> à $V = 1.5\text{m/s}$ . . . . .	84
14	Diffusivités hydriques effectives des feuilles d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	88
15	Diffusivités hydriques effectives des feuilles de <i>Ziziphus sc</i> . . . . .	88
16	Energie d'activation ( $E_a$ ) pour les feuilles d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	91
17	Energie d'activation ( $E_a$ ) pour les feuilles d' <i>Ziziphus sc</i> . . . . .	91
18	Coordonnées chromatiques des feuilles d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	95
19	Coordonnées chromatiques des feuilles du <i>Ziziphus spina christi</i> . . . . .	96

## Table des figures

1	Isotherme de sorption . . . . .	20
2	Théorie de la bouteille d'encre . . . . .	21
3	Les différents types d'isothermes de sorption . . . . .	23
4	Courbe typique de la teneur en eau en fonction du temps . . . . .	27
5	Courbe typique de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau. . . . .	28
6	<i>Ziziphus spina christi</i> dans la nature . . . . .	32
7	<i>Asteriscus graveolens</i> dans la nature. . . . .	34
8	Montage de distillation à la vapeur d'eau utilisé pour l'extraction des huiles essentielles . . . . .	36
9	Diagramme de coordonnées chromatiques $L^*$ , $a^*$ et $b^*$ . . . . .	37
10	Isotherme d'adsorption et de désorption du <i>Bubonium graveolens</i> à 30°C . . . . .	46
11	Isotherme d'adsorption et de désorption du <i>Bubonium graveolens</i> à 40°C. . . . .	47
12	Isotherme d'adsorption et de désorption du <i>Bubonium graveolens</i> à 50°C . . . . .	47
13	Isotherme d'adsorption et de désorption du <i>Ziziphus spina christi</i> à 30°C. . . . .	48
14	Isotherme d'adsorption et de désorption du <i>Ziziphus spina christi</i> à 40°C. . . . .	48
15	Isotherme d'adsorption et de désorption du <i>Ziziphus spina christi</i> à 50°C. . . . .	49
16	Comparaison entre les données expérimentales et prédites (modèle Peleg et Oswin) de la désorption des feuilles de <i>Ziziphus spina christi</i> à 30°C, 40°C et 50°C. pre : prédite. . . . .	51
17	Comparaison entre les données expérimentales et prédites (modèle Peleg et Oswin) de l'adsorption des feuilles de <i>Ziziphus spina christi</i> à 30°C, 40°C et 50°C. pre : prédite. . . . .	51
18	Comparaison entre les données expérimentales et prédites (modèle Peleg et Halsey) de la désorption des feuilles d' <i>Asteriscus.g</i> à 30°C, 40°C et 50°C. . pre : prédite. . . . .	52
19	Comparaison entre les données expérimentales et prédites (modèle Peleg et Halsey) de l'Adsorption des feuilles d' <i>Asteriscus.g</i> à 30°C, 40°C et 50°C. pre : prédite. . . . .	52
20	Chaleurs isostériques de désorption et d'adsorption d' <i>Asteriscus g</i> en fonction de la teneur en eau à l'équilibre . . . . .	58
21	Chaleurs isostériques de désorption et d'adsorption du <i>Ziziphus spina christi</i> en fonction de la teneur en eau à l'équilibre . . . . .	59
22	Dispositif utilisé pour le séchage . . . . .	62

23	Différentes composantes de la soufflerie. (1) Veine d'essai, (2) Plateaux de séchage, (3) Porte transparente, (4) Schéma du processus, (5) Capteur de la vitesse d'air, (6) Point de mesure de température et d'humidité, (7) Balance digitale, (8) Support pour plateaux de séchage, (9) Point de mesure avec capteur d'humidité et de température, (10) Armoire de commande avec affichage numérique, (11) Ventilateur. . . . .	63
24	Variation de la teneur en eau d' <i>Asteriscus. g</i> pour différentes conditions de l'air . . . . .	68
25	Variation de la teneur en eau du <i>Ziziphus sc</i> pour différentes conditions de l'air . . . . .	68
26	Temps de séchage des feuilles d' <i>Asteriscus. g</i> en fonction de la température de l'air à différentes vitesses d'air. . . . .	69
27	Temps de séchage des feuilles du <i>Ziziphus sc</i> en fonction de la température de l'air à différentes vitesses d'air. . . . .	69
28	Vitesse de séchage des feuilles d' <i>Asteriscus g</i> en fonction du temps pour différentes conditions de l'air asséchant . . . . .	70
29	Vitesse de séchage des feuilles du <i>Ziziphus sc</i> en fonction du temps pour différentes conditions de l'air asséchant. . . . .	71
30	Teneur en eau réduite en fonction du temps pour l' <i>Asteriscus g</i> à différentes températures et à vitesses d'air constantes . . . . .	72
31	Teneur en eau réduite en fonction du temps pour le <i>Ziziphus sc</i> à différentes températures et à vitesses d'air constantes . . . . .	73
32	Vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau d' <i>Asteriscus g</i> à différentes températures et à vitesses d'air constantes . . . . .	74
33	vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau du <i>Ziziphus sc</i> à différentes températures et à vitesses d'air constante. . . . .	75
34	Teneur en eau réduite en fonction du temps d' <i>Asteriscus g</i> à différentes vitesse d'air et à température constante . . . . .	76
35	Vtesse de séchage en fonction de la teneur en eau d' <i>Asteriscus g</i> à différentes vitesses d'air et à température constante . . . . .	77
36	Teneur en eau réduite en fonction du temps du <i>Ziziphus sc</i> à différentes vitesses d'air et à température constante . . . . .	77
37	Vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau du <i>Ziziphus sc</i> à différentes vitesses d'air et à température constante . . . . .	78
38	Teneur en eau réduite prédites en fonction de la teneur en eau réduite expérimentale d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	85
39	Teneur en eau réduite prédites en fonction de la teneur en eau réduite expérimentale du <i>Ziziphus sc</i> . . . . .	85
40	La relation linéaire entre $\ln(X^*)$ et le temps de séchage d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	86
41	La relation linéaire entre $\ln(X^*)$ et le temps de séchage du <i>Ziziphus sc</i> . . . . .	87

42	Relation entre $\ln(D_{eff})$ et la température absolue des feuilles d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	90
43	Relation entre $\ln(D_{eff})$ et la température absolue des feuilles du <i>Ziziphus sc.</i> . . . . .	91
44	Courbe caractéristique de séchage des feuilles d' <i>Asteriscus g</i> . . . . .	93
45	Courbe caractéristique de séchage des feuilles de <i>Ziziphus spina christi</i> . . . . .	93
46	Changement total de couleur ( $\Delta E$ ) pour différentes conditions de séchage des feuilles d' <i>Asteriscus graveolens</i> . . . . .	96
47	Indice de brunissement pour différentes conditions de séchage des feuilles d' <i>Asteriscus graveolens</i> . . . . .	97
48	Changement total de couleur ( $\Delta E$ ) pour différentes conditions de séchage des feuilles de <i>Ziziphus spina christi</i> . . . . .	98
49	Indice de brunissement pour différentes conditions de séchage des feuilles de <i>Ziziphus spina christi</i> . . . . .	98
50	Teneur en huiles essentielles d' <i>Asteriscus graveolens</i> . . . . .	100
51	Teneur en huiles essentielles du <i>Ziziphus spina christi</i> . . . . .	102

# Remerciement

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire d'Énergétique en Zones Arides, au sein de l'équipe Gisement Solaire et ses Applications, de l'Université Tahri Mohammed de Béchar.

Je tiens tout particulièrement à remercier Dr. Boumediene Touati, qui a dirigé ma thèse avec rigueur et passion, pour son soutien continu dans la réalisation des travaux. Ses suggestions techniques ont contribué à la bonne finalisation de ce travail. Son bon sens de l'humour m'a toujours motivé à continuer et à surmonter les difficultés inhérentes dans ce travail de recherche.

Mes remerciements vont aussi au Pr Tabti Boufeldja d'avoir accepté de co-diriger ce travail de thèse et au Pr Draoui Belkacem d'avoir dirigé ma thèse pendant les premières années de thèse.

Je remercie mon époux Mr Hami Omar, maître assistant au Laboratoire ENERGARID, pour son aide lors de la récolte des plantes de cette étude et de m'avoir fait partager ses nombreuses connaissances, plus particulièrement dans le domaine de la modélisation.

Merci à tous les thésards et ingénieurs que j'ai eu la chance de côtoyer au laboratoire au cours de ces années : Mme Denai Asma, Mr Said Benaceur, Mr Benamara Mohamed, Mr Nouredine Kerroumi et Mr Seghir Abdelhadi. Merci pour votre support, bonne humeur et votre sympathie.

# Introduction générale

Le premier objectif du séchage est de diminuer la teneur en humidité d'un produit, visant à prévenir l'activité enzymatique et microbienne, et par conséquent, prolonger sa durée de vie. Cependant, durant le séchage des plantes médicinales, de nombreux changements se produisent simultanément, conduisant à une modification globale du produit. En général, le séchage conduit à une réduction des caractéristiques organoleptiques et fonctionnelles qui affectent significativement la qualité finale. Le changement de couleur, perte d'arômes, changements de texture, réduction de la teneur en huiles essentielles sont les principales réactions qui se produisent dans les plantes au cours de séchage. Ces réactions sont provoquées à la fois par l'augmentation de la température du produit et l'élimination de l'humidité. Pour ces raisons, il est nécessaire de proposer une stratégie de séchage adéquate et de connaître les valeurs optimales des paramètres du procédé afin d'obtenir les caractéristiques de qualité requises et de minimiser la consommation d'énergie.

Dans ce cadre, le présent travail de thèse avait pour objectifs de valoriser certaines plantes médicinales du Sud Ouest Algérien par le procédé de séchage convectif en couche mince. Différentes conditions de séchage ont été considérées et traitées expérimentalement et mathématiquement afin d'obtenir un produit adéquat aux caractéristiques qualitatives requises en terme de changement de couleur et de teneur en huiles essentielles.

Dans le chapitre 1, un aperçu du problème, contexte, objectifs et méthodologie de recherche sont présentés. Le chapitre 2, fait état des connaissances actuelles sur les conséquences d'une sélection inadéquate des paramètres de séchage à air chaud dans le traitement des plantes médicinales et aromatiques, en particulier la couleur et la teneur en huile essentielle. Le chapitre 3 se concentre sur le contexte scientifique de notre étude. Le reste de ce mémoire concerne notre travail personnel et s'articule autour de trois parties distinctes, l'étude des isothermes de sorption (chapitre 3 et 4), étude des cinétiques de séchage des deux espèces (chapitre 6), et l'étude des caractéristiques de qualité (chapitre 7 et 8). A la fin de ce travail, une conclusion générale qui retrace l'essentiel de notre étude et énonce les travaux futur envisagés.

# 1 Aperçu du problème

## 1.1 Contexte

Le séchage des plantes médicinales et aromatiques est un processus important dans leur chaîne de production afin d'obtenir des produits d'une valeur ajoutée. À l'état frais, les plantes possèdent une teneur en eau élevée, c'est pour cette raison qu'elles sont exposées aux différentes attaques microbiennes.

L'eau dans une plante possède des propriétés similaires à celle de l'eau pure. Cette dernière peut servir de milieu pour différentes réactions chimiques, enzymatiques et microbiennes, dont beaucoup mènent à la perte ultime de la qualité et de la valeur nutritionnelle. Donc, à l'état frais, les plantes se détériorent et s'altèrent à température ambiante. À des valeurs inférieures d'humidité, l'eau est fortement liée et ne peut pas intervenir dans les réactions de détérioration. Par conséquent, ce n'est pas la teneur en eau qui joue un rôle dans le processus de détérioration mais plutôt son état, sa nature et disponibilité dans la plante.

Le changement de disponibilité de l'eau, en réduisant la teneur en eau peut prévenir une plante de la détérioration (Joachim Muller et Albert heindl, 2007). Par conséquent, le séchage immédiat et adéquat est l'opération la plus importante dans le traitement poste-récolte pour éviter toute perte de qualité. Les plantes médicinales sont largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique en raison de leur richesse en substances actives telles que : les huiles essentielles, saponines, flavonoïdes, alcaloïdes, tanins, etc. Elles sont aussi utilisées en d'autres secteurs tels que : cosmétique, colorants, parfums, aromatisants, aliments, pesticides, etc.

La demande croissante pour les produits naturels à la place des composés synthétiques a créé un marché de niche pour les plantes médicinales et aromatiques. Le marché mondial des plantes aromatiques et médicinales est estimé à environ 62 milliards de dollars us. Selon les estimations de l'organisation mondiale de la santé, la demande pour les plantes médicinales peut atteindre 5 trillions de dollars us en 2050 (Aneesh et al, 2009).

L'entrée sur le marché dépend, non seulement de la demande mais aussi sur le prix concurrentiel de la production, la qualité des produits et la capacité de fournir les quantités requise par l'acheteur. Ces exigences impliquent d'avoir à faire une gestion systématique des variables du processus de séchage. L'objectif de ce dernier est d'améliorer les conditions d'utilisation et de conservation du produit.

Le séchage est défini comme étant la diminution de la teneur en humidité d'un produit, visant à empêcher l'activité enzymatique et microbienne, et par conséquent de préserver le produit pour une durée de conservation prolongée (Joachim Muller et Albert Heidl, 2007). Le séchage permet une réduction du poids et du volume qui a un effet positif pour le transport et le stockage ainsi que pour la préparation pour d'autres procédés industriels tels que : la distillation, l'extraction, etc. Pour une application adéquate et efficace, le séchage doit satisfaire aux exigences suivantes :

- La teneur en humidité doit être réduite à un niveau d'équilibre (pour une température et humidité relative bien définies)
  
- Préserver la qualité en terme d'ingrédients actifs, couleur, saveur et arôme
  
- Le taux de germe doit être inférieur aux limites prescrites.

## 1.2 Définition du problème

L'Algérie dispose d'énormes potentialités tant animales que végétales, elles sont représentées par 3 164 espèces végétales (UNEP, 2015). Parmi ces espèces végétales, l'Algérie peut se targuer de disposer d'une réserve de plantes aromatiques et médicinales (plus de 600 espèces) riche, immense, dont certaines sont uniques. Ce potentiel doit être exploité de façon à ce que la filière des plantes aromatiques et médicinales devienne, sur l'échelle industrielle, une source de richesse et de valeur (en pharmacie, médecine, agroalimentaire, etc.).

Les plantes aromatiques et médicinales sont, généralement issus de zones très localisées avec des saisons de production souvent courtes. La consommation est, quant à elle, étalée dans l'espace, étendue dans le temps d'où la nécessité de les conserver pour pouvoir étaler la période de consommation sur toute l'année et de les stocker sur quelques années.

Les méthodes couramment employées pour la conservation des aliments sont : la congélation, le conditionnement sous vide, l'irradiation, ajout de conservateurs et la déshydratation ou séchage.

En Algérie, malgré ces ressources végétales importantes, la collecte des plantes aromatiques et médicinales, pour leur utilisation reste un champs vierge. La majorité des espèces sont récoltées et séchées à l'air libre, exposant les plantes aux différentes contaminations par la poussière, les insectes, microbes et autres. En plus de la longue durée de séchage.

Bien que la méthode de séchage à l'air libre est encore commune, il ya eu de nombreux efforts pour développer des méthodes de séchage de pointe, car il est nécessaire d'améliorer les techniques de séchage afin de réduire la détérioration des produits et d'améliorer la qualité à un coût minime.

### 1.3 Les objectifs de la thèse

Compte tenu des aspects nécessaires pour résoudre les problèmes liés au séchage de certaines plantes médicinales de la région sud ouest de l'Algérie, les objectifs de recherche suivants sont proposés :

- Établissement des isothermes de désorption et d'adsorption à trois températures, de certaines variétés de plantes médicinales et aromatiques provenant du sud ouest algérien.
- Mener une étude expérimentale des cinétiques de séchage de deux variétés de plantes, tester l'influence des différents paramètres tels que température et débit d'air sur le processus de séchage et déterminer les courbes caractéristiques de séchage pour chaque plante .
- Comparer les différentes valeurs expérimentales aux différents modèles disponibles dans la littérature.
- Analyser les caractéristiques qualitatives (teneur en huiles essentielles et couleur) avant et après séchage pour les deux plantes en question.

### 1.4 Méthodologie

Voici ci après les différentes stratégies pour atteindre les objectifs cités en haut :

- Pour obtenir les isothermes de sorption, la méthodologie recommandée par le projet Cost 90 (Spiess et Wolf, 1983) a été envisagée. En outre, un lissage mathématique, en utilisant l'analyse de régression non linéaire, pour différents modèles proposés dans la littérature a été réalisée et le modèle le plus approprié est choisi selon des critères statistiques appropriés.
- Les cinétiques de séchage ont été décrites par la détermination des courbes de séchage obtenues à différentes températures et vitesses d'air, les essais ont été effectués dans une soufflerie de Laboratoire. De plus, l'analyse mathématique des modèles proposés dans la littérature a été réalisée en utilisant une régression non linéaire et le modèle le plus adéquat a été choisi selon des critères statistiques.
- Pour observer l'effet des paramètres de séchage sur la qualité des deux plantes, la différence de couleur et de teneur en huiles essentielles entre la plante fraîche et séchée à différentes conditions, a été réalisée.

## 2 État de l'art

Les plantes qui nous entourent ne font pas seulement partie du décor ou du paysage. Bien que nous allons parfois jusqu'à les considérer comme des parasites ou des mauvaises herbes, elles ont, elles aussi, leur raison d'être. Nous les foulons quelquefois au passage, alors qu'elles peuvent nous sauver la vie, d'ailleurs beaucoup d'entre elles sont des médicaments (Amélie metuedjo, 2003).

L'utilisation de médicaments à base de plantes, de phytonutriments ou nutraceutiques continue à se développer rapidement à travers le monde. Beaucoup de gens ont recours, maintenant à ces produits pour le traitement de divers problèmes de santé (OMS, 2004). Cette dernière décennie a évidemment connu un véritable élan dans l'acceptation et l'intérêt public pour les thérapies naturelles, à la fois dans les pays développés et ceux en voie de développement. On estime que jusqu'à quatre milliards de personnes (soit 80% de la population mondiale) comptent sur les médicaments à base de plantes comme source primaire de soins de santé (Booker.c et al ; 2005).

En ce qui concerne plus particulièrement le marché des plantes médicinales, la demande industrielle est soutenue en raison du développement de :

- Formulations thérapeutiques de plantes,
- Cosmétiques à base de plantes,
- Compléments alimentaires à base de plantes.

Après la récolte, la plupart des plantes ont une teneur en humidité de 60 à 80% et ne peuvent être stocker sans séchage, afin de limiter les dégâts dus aux moisissures et autres agents microbiens (Sukhdev S.H. et al, 2008). Les plantes médicinales peuvent être séchées de plusieurs manières : à l'air libre, dans des étuves sèches, des enceintes de séchage, des séchoirs solaires, près d'un feu, au fours, par lyophilisation, au four au micro ondes, dispositifs à infra rouge.

La méthode et la température de séchage peuvent avoir une influence considérable sur la qualité des plantes (WHO, 2003). Par exemple, le séchage à l'ombre, est préféré pour maintenir et minimiser la perte de couleur des feuilles et fleurs et le séchage à basse température est utilisé pour les plantes médicinales contenant des substances volatiles (Akos Mathé, 2015).

L'optimisation du procédé de séchage contribue à la stabilité physique, chimique et microbiologique des plantes médicinales. Le choix des conditions de séchage dépend de la teneur en humidité de la plante au moment de récolte, des parties de plante utilisées et la température qui convient le mieux pour préserver les ingrédients actifs requis. Pour cette raison, les séchoirs appropriés sont nécessaires, en utilisant des valeurs de température, de vitesse et d'humidité de l'air asséchant qui assure une réduction rapide de la teneur en humidité sans affecter la qualité des ingrédients actifs des plantes médicinales (Araujo. M.G.F et Bauab.T.M, 2012).

Le séchage est une opération à forte intensité énergétique, qui représente jusqu'à 15% de tous les usages de l'énergie industrielle. Ceci est dû à la forte chaleur latente de vaporisation de l'eau à éliminer du produit (Delgado et De lima, 2015). Il est nécessaire donc, de conduire une analyse thermodynamique pour optimiser la conception et le fonctionnement d'un système de séchage en terme d'efficacité énergétique et exergetique (Lijun Wang, 2008).

Selon les expériences menées par (Muller, 1992), dans un séchoir de laboratoire, les résultats montrent une influence élevée de la température de séchage sur l'énergie spécifique de séchage de *Salvia officinalis*. Elle était à 13 Mj/Kg à 30°C et augmente jusqu'à 42Mj/Kg à 40°C.

Généralement, une température élevée influe sur la qualité et la quantité des huiles essentielles des plantes médicinales et aromatiques, non seulement pendant le séchage, mais la réduction de ces principes actifs se poursuit pendant la période de stockage. Des études portées sur le séchage de la sauge et le thym ont montré un taux élevé des principes volatils au cours du séchage à air chaud à 30 °C, mais de fortes pertes ont été remarquées à 60°C (Diaz-Maroto et al., 2003).

La couleur, elle aussi, est un élément important de la qualité dans l'industrie agroalimentaire, parce qu'elle est étroitement liée aux facteurs tels que : la fraîcheur, la maturité et la sécurité alimentaire. Elle est souvent la principale considération des consommateurs lorsqu'ils prennent des décisions d'achat. L'effet de la chaleur sur la couleur des plantes médicinales a été utilisée par plusieurs chercheurs, et différents systèmes de couleur ont été utilisés pour décrire les changements de couleur des produits. La couleur peut être utilisée pour définir les conditions de séchage adéquat pour maximiser la qualité du produit final, si les cinétiques de dégradation sont déterminés (Mujumdar, 2000).

Pour la mesure de la couleur, le système CIELAB est souvent appliqué, en utilisant "lightness" $L^*$ , "chroma" $C^*$ , et "hue" $h^*$ , comme paramètres (Muller et heindl, 2006). L'effet des conditions de séchage sur la couleur des plantes médicinales a été largement étudiée. Arabhosseini et al, 2011, ont étudié l'effet de la température de l'air asséchant sur la couleur des feuilles d'*Artemisia dracunculus* L. Le plus faible changement des paramètres de couleur  $L^*$   $a^*$   $b^*$  a été observé à 40 °C, qui représente la température la plus basse.

## 3 Théorie et contexte scientifique

### 3.1 Le séchage, pourquoi et comment ? principes fondamentaux

Selon l'état de l'eau (liquide et/ou vapeur) dans un produit, on trouve l'eau liée et l'eau libre (non liée). L'eau liée correspond à l'eau présente comme solution dans un solide ou piégée dans les microstructures d'un solide. L'eau non liée est l'eau en excès. En général, l'eau non liée dans un produit peut être éliminée par des méthodes thermiques ou mécaniques (Delgado et De lima, 2015).

Le séchage est, peut-être, la plus ancienne, la plus courante et la plus diversifiée des opérations unitaires de génie chimique. Plus de quatre cents types de séchoirs, ont été rapportés dans la littérature, alors que plus d'une centaine de types distincts sont communément disponibles. Il est en concurrence avec la distillation en terme de consommation d'énergie, en raison de la forte chaleur latente de vaporisation et l'inefficacité inhérente de l'usage de l'air chaud comme moyen le plus courant utilisé de séchage (Arun S. Mujumdar, 2012).

Il est très important de comprendre les concepts de base de séchage, avant de mener une étude détaillée de ce phénomène complexe de transfert de masse et de chaleur. Ce chapitre traite principalement les termes de base utilisés dans le domaine de séchage.

Il est utile de noter les caractéristiques unique du processus de séchage, qui en font un domaine fascinant et stimulant, non seulement pour les secteurs de l'agroalimentaire, mais aussi pour d'autres applications (Jangam et Mujumdar, 2010) :

- La taille du produit peut varier de microns à quelques dizaines de centimètres d'épaisseur (ou profondeur).
- La porosité du produit peut varier de zéro à 99,9%.
- Le temps de séchage varie de 0.25 secondes à cinq mois.

- La capacité de production peut varier de 0.1 kg/heure à 100 tonnes /heure.
- La température de séchage varie de dessous du point triple au dessus du point critique du liquide.
- La pression peut varier de fraction d'un millibar à 25 atmosphères.
- La chaleur peut être transférée en continu ou de façon intermittente, par convection, conduction, rayonnement ou champs électromagnétique.

Le processus de séchage peut être défini comme étant un processus de transfert de masse et de chaleur qui génère l'élimination par évaporation d'une partie de l'humidité contenue dans un produit. Ce processus se déroule simultanément avec des variations géométriques (rétrécissement, dilatation et déformation) et des modifications physiques et microstructurales (couleur, saveur, apparence, valeur nutritive, germination, tout dépend du produit)(Delgado et Barbosa De Lima,2014). La chaleur nécessaire pour le séchage, peut être fournie, fondamentalement, par un des mécanismes suivants :

**Par convection :** Le gaz porteur (généralement l'air) fournit la chaleur pour l'évaporation du liquide par conversion de la chaleur sensible à une chaleur latente. Ce gaz porteur entraîne, par la suite la matière volatile.

**Par conduction :** La chaleur est fournie indirectement et le gaz porteur sert seulement à éliminer le liquide évaporé. Le débit d'air représente approximativement, 10% de celui du processus convectif. La conduction de chaleur est le mécanisme de transfert de chaleur par contact.

**Par radiation :** Ce type de séchage peut être, non pénétrant comme le séchage par radiation infrarouge, ou pénétrant comme le séchage diélectrique. Le séchage diélectrique (séchage par fréquences radio et séchage par microondes) est le seul processus dans lequel la chaleur est développée dans le produit à sécher au lieu d'être diffusée (Van't Land, 2011).

### 3.2 Caractéristiques d'un solide humide

En général, les produits soumis au processus de séchage consistent en un substrat solide et une quantité d'humidité, souvent à l'état liquide. Les solides dits "humides" ont des propriétés substrat solide et l'état de l'eau à l'intérieur du solide. Bien que tous ces paramètres peuvent influencer de manière significative, le processus de séchage, et déterminent par conséquent, la technique et la technologie de séchage, les plus importants, dans la pratique, sont les propriétés mécaniques et structurales, le type de l'eau dans le solide et la liaison eau-solide (Strumillo et Kudra, 1986).

La teneur en eau d'un produit peut être définie en deux façons :

En base sèche

$$X = \frac{M_h - M_s}{M_s} \frac{(kg \text{ d' eau})}{(kg \text{ de produit sec})} \quad (1)$$

En base humide

$$X' = \frac{M_h - M_s}{M_h} \frac{(kg \text{ d' eau})}{(kg \text{ de produit frais})} \quad (2)$$

La teneur en eau d'un produit est souvent exprimée en pourcentage. La relation entre les deux termes est :

$$X = \frac{X'}{(1 - X')}, \text{ ou } X' = \frac{X}{(1 + X)} \quad (3)$$

### 3.3 Activité de l'eau et isothermes de sorption

Dans le domaine agroalimentaire, lorsque l'on parle du rôle de l'eau, ce n'est pas tellement la teneur en eau qui importe mais plutôt ce qu'on appelle l'activité de l'eau,  $a_w$ , et sa mesure. A la différence du taux d'humidité qui ne symbolise qu'une quantité, l'activité de l'eau est une grandeur qui indique son potentiel d'hydratation ou sa capacité de migrer vers un endroit du produit où l'activité de l'eau est plus faible (Bauer et al., 2010).

L'activité de l'eau est définie à une température donnée, comme le rapport de la pression de vapeur de l'eau du produit à celle de l'eau pure :

$$a_w = \frac{P_{produit}}{P_{eau}} \quad (4)$$

Dans un aliment, l'activité de l'eau est inférieure à celle de l'eau pure, et donc inférieure à 1, en raison de l'abaissement de la pression de vapeur de l'eau lorsqu'elle est contenue dans un espace capillaire, ou quand elle contient des solutés (Dupin H et al, 1992).

Les principales propriétés liées à la notion d'activité de l'eau sont les suivantes : La relation entre l'humidité relative de l'atmosphère au-dessus d'un produit et son  $a_w$  est la suivante :

$$HR\% = a_w \cdot 100 \quad (5)$$

Plus un produit contient des solutés qui donnent avec l'eau des liaisons ioniques (sels) ou hydrogène (glucides) et plus son  $a_w$  est faible.

Parallèlement à la mesure de  $a_w$ , il existe une relation entre l'activité d'eau et la teneur en eau du produit (kg d'eau/kg de matière sèche) à une température donnée. Cette relation, qui présente généralement une forme sigmoïde, est appelée isotherme de sorption ; on parle d'isotherme d'adsorption lorsqu'on l'établit en réhydratant un produit initialement sec, et d'isotherme de désorption dans le cas contraire. Pour un même produit, le décalage existant entre isotherme d'adsorption et de désorption à une température donnée est appelé "hystérésis" (Schuck et al., 2011).

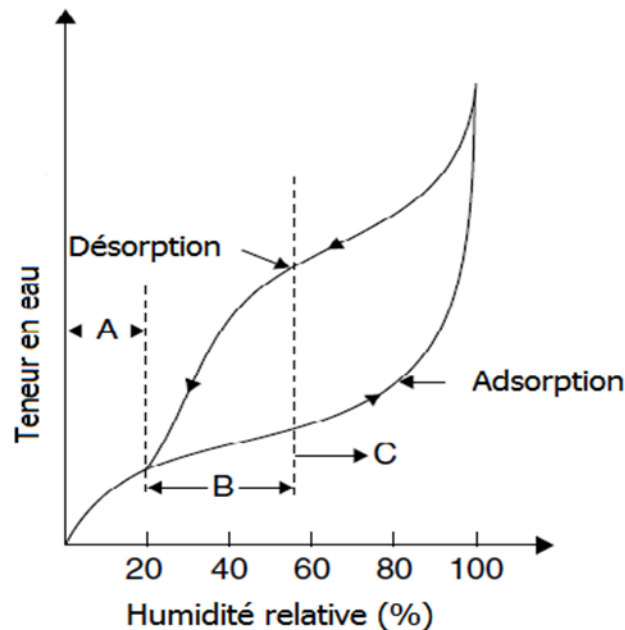


FIGURE 1 – Isotherme de sorption

Un agrandissement de la boucle d'hystérésis est indicatif d'une augmentation de la stabilité des produits. L'hystérésis donne également une idée de l'énergie à fournir pour sécher un produit ; si la boucle est importante, il faudra plus d'énergie pour le séchage (Sakho et Crouzet., 2009).

Plusieurs théories et hypothèses ont été formulées pour expliquer le phénomène d'hystérésis. Parmi les hypothèses les plus adoptées, on peut citer l'effet de l'eau condensée dans les capillaires, ou ce qu'on appelle la théorie de la bouteille d'encre "ink bottle theory", comme schématisé sur la figure 2. Il est entendu que les capillaires ont des ouvertures(orifices) étroites ( $r$ ) menant vers de larges cavités ( $R$ ), le capillaire ne sera pas rempli complètement durant l'adsorption jusqu'à atteindre une activité d'eau élevée. Par contre, durant le processus de désorption, le vidage est contrôlé par le petit rayon ( $r$ ) des capillaires, abaissant ainsi l'activité de l'eau (Barbosa-Canovas et Vega-Mercado, 1996)

L'hystérésis des produits déshydratés peut varier selon la nature du produit, la température, le temps de stockage et les cycles d'adsorption-désorption. Cependant, aucun model n'a été trouvé pour décrire quantitativement la boucle d'hystérésis (Ratti Cristina, 2008).

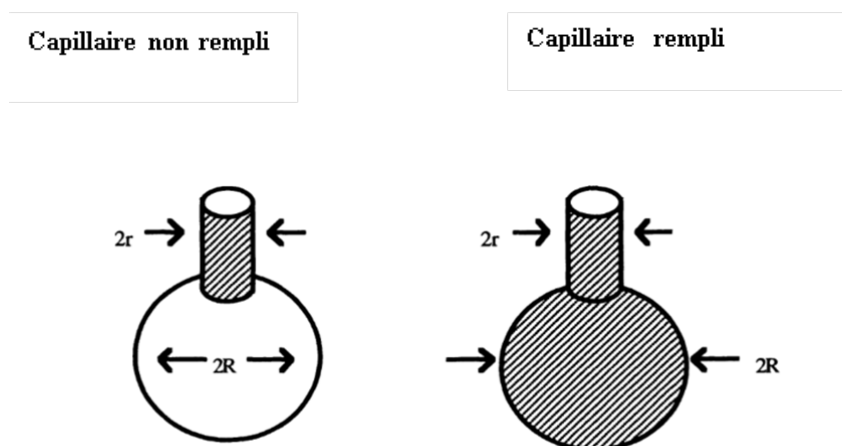


FIGURE 2 – Théorie de la bouteille d'encre

Les isothermes sont souvent divisés en trois régions, désignées par A, B, et C sur la figure 1. Dans la région A, les molécules d'eau sont fortement liées à des sites spécifiques sur le solide. De tels sites peuvent être des groupes hydroxyles des polysaccharides, les groupes carbonyle et amines des protéines et d'autres sur lesquels l'eau est maintenue par des liaisons ioniques ou autres interactions fortes. Cette eau liée est considérée comme étant indisponible en tant que solvant, et par conséquent, ne contribue pas à l'activité microbienne, enzymatique ou chimique. Cette région est connue sous le nom "mono moléculaire" ou "monocouche".

Au-dessus de la région A, l'eau peut encore être lié à la matière solide, mais moins fortement que dans la région A. Dans la région C, l'eau est soit condensée dans de larges capillaires ou libre en solution, dans de nombreux cas, la teneur en eau la plus stable correspond à la région "mono moléculaire" (Brennan G.J, 2006 ; Lund.B et al., 2000).

Brunauer et al, (1940) ont classé les isothermes de sorption, selon leur forme et leur processus en cinq types différents (voir figure 3) :

**Type I** : Dit de Langmir, ce type d'isotherme de sorption est généralement applicable pour le processus d'adsorption de la couche monomoléculaire d'eau à la surface interne du produit.

**Type II** : Ce sont des isothermes de sorption sigmoïdes, dans lesquels, les courbes sont concaves vers le haut. Ils tiennent compte de l'existence des multicouches à la surface interne du produit.

**Type III** : Connue sous le nom de l'isotherme de Flory-Huggins, il représente les solvants ou plastifiants au dessus de leur température de transition vitreuse.

**Type IV** : Il décrit l'adsorption d'un solide hydrophile gonflable jusqu'à atteindre un maximum de sites d'hydratation.

**Type V** : appelé l'isotherme d'adsorption en multicouches de Brunauer-Emmett-Teller (BET), il est observé dans l'adsorption de la vapeur d'eau sur charbon et il est lié aux isothermes type II et III.

Les isothermes les plus fréquemment trouvés dans les produits alimentaires sont de type II et IV (Andrade et al., 2011).

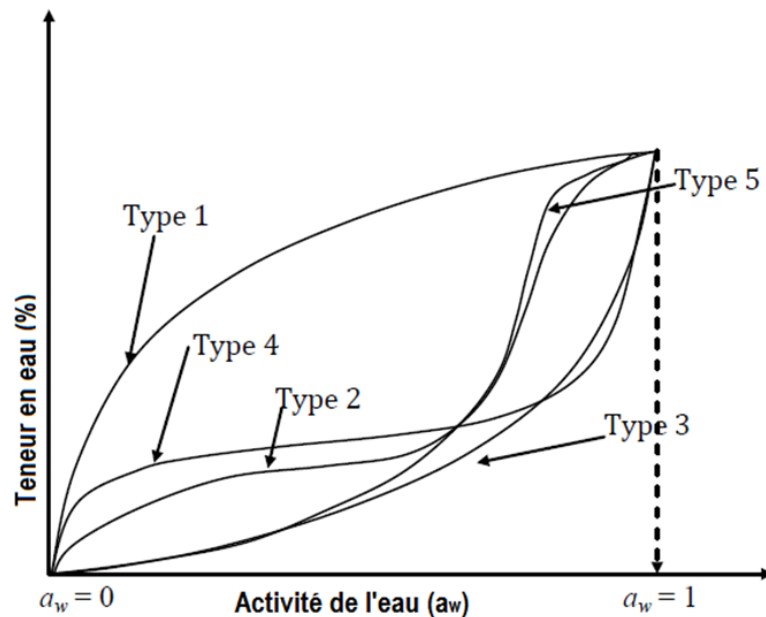


FIGURE 3 – Les différents types d'isothermes de sorption

Les données des isothermes de sorption sont, le plus souvent lissées par un ou plusieurs modèles théoriques ou empiriques. Il n'existe pas une seule équation qui décrit avec précision les isothermes de sorption de tout types de produits et pour toute la gamme de  $a_w$ . En conséquence, les données des isothermes sont étudiées individuellement, et le modèle qui décrit mieux les données expérimentales, est utilisé.

Nous présenterons dans ce qui suit, les modèles les plus utilisés pour le lissage des courbes d'isothermes de sorption :

- Modèle de Langmir (1918) : C'est un modèle pour l'adsorption physique, sur la base des couches unimoléculaires avec des sites de sorption identiques et indépendants (Serpil et Servet, 2006).

$$a_w = \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{X_M} = \frac{1}{C \cdot X_M} \right) \quad (6)$$

$X_M$  est la teneur en eau en monocouches.

- Model de Brunauer, Emmett, et Teller (BET) (1938) : Utilisé le plus fréquemment pour caractériser les isothermes des aliments. L'équation contient une seule constante,  $C$ , qui est liée à la chaleur nette de sorption. Cette équation convient les valeurs de  $a_w$  comprise entre 0.45 et 0.5 (Heldman et Lund, 2007).

$$\frac{a_w}{(1 - a_w \cdot X)} = \frac{1}{X_M} + \frac{a_w(C - 1)}{(X_M \cdot C)} \quad (7)$$

- Model de Guggenheim, Anderson and De Boer (GAB) (1966) : Ce model prends en compte les propriétés de l'eau dans la région multicouches. Il est considéré parmi les meilleurs équations pour le lissage des produits alimentaires. Il possède deux constantes et exige au moins cinq points expérimentaux, il est valable pour  $a_w$  jusqu'à 0.94. (Heldman et Lund, 2007).

$$\frac{X}{X_M} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)[1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]} \quad (8)$$

- Model d'Oswin (1946) : C'est un model empirique à deux paramètres, sous la forme d'un développement en série des courbes d'allure sigmoïde (Barbosa et al., 2007)

$$X = A \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (9)$$

- Model de Smith (1947) C'est un model à deux paramètres qui décrit mieux la partie terminale (région C) de la courbe des isothermes de sorption (Barbosa et al., 2007).

$$X = A + B \ln(1 - a_w) \quad (10)$$

- Model de Halsey (1948) : Il fournit une expression décrivant les multicouches à distance relativement longues de la surface. Il est utilisé pour les produits ayant des  $a_w$  de 0.1 à 0.8 (Heldman et Lund, 2007)

$$a_w = \exp\left(\frac{-B}{X^A}\right) \quad (11)$$

- Model de Handerson (1952) : Largement utilisé pour le lissage des isothermes de sorption des aliments.

$$\ln(\ln(1 - A)) = \ln C + B \ln m \quad (12)$$

- Model de Peleg (1993) : Il est le plus simple des modèles à quatre paramètres. Il est utilisé pour les courbes à allure sigmoïde et non sigmoïde. L'usage de ce model est semblable ou même meilleur que celui de GAB (Serpil et Servet, 2006).

$$X = A.a_w^C + B.a_w^D \quad (13)$$

### 3.4 Propriétés thermodynamiques : chaleur isostérique de sorption, enthalpie et entropie

La détermination des propriétés thermodynamiques de sorption, peut conduire à une meilleure compréhension des interactions moléculaires entre les molécules d'eau et le substrat. La variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) mesure la variation d'énergie due aux interactions moléculaires entre les molécules d'eau et le substrat durant le processus de sorption; Tandis que la variation d'entropie ( $\Delta S$ ) peut être associée aux forces de liaison ou de répulsion dans le système. Les propriétés thermodynamiques de sorption sont obtenus lorsque les isothermes de sorption sont disponibles à partir de deux ou plusieurs valeurs de température (Caballero-Ceron et al., 2015).

La capacité de sorption des aliments peut diminuer avec la température, indiquant que les caractéristiques hygroscopiques du substrat diminuent aussi, ce qui peut être expliqué thermodynamiquement en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln a_w = -\frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (14)$$

Où  $-\frac{Q}{R}$  est la pente, Q est la chaleur isostérique de sorption. R, constante des gaz parfaits.

La chaleur isostérique nette de sorption, est utilisée pour calculer l'énergie de liaison entre les molécules d'eau comme suit :

$$\ln(a_w) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

$\Delta H$  est la chaleur isostérique nette de sorption, en  $kJ.kg^{-1}$  (Arana Ignacio, 2012).

### 3.5 Cinétique de séchage

Pendant le séchage d'un produit, plusieurs mécanismes de transport d'humidité peuvent avoir lieu, pour ramener l'eau de l'intérieur du solide vers la surface (Doran, 2013). On trouve :

- La diffusion moléculaire de l'eau liquide,
- Ecoulement capillaire de l'eau liquide dans les solides poreux,
- Diffusion moléculaire de la vapeur évaporée dans le solide,
- Transport convectif de la vapeur évaporée dans le solide.

Pour sélectionner un séchoir, il est nécessaire de déterminer la vitesse de séchage à une température d'air et humidité spécifique. Ces données ne sont pas toujours disponibles et doivent être obtenues expérimentalement en traçant la teneur en eau en fonction du temps. Ce tracé est ensuite converti en une courbe de vitesse de séchage en calculant la dérivée de la courbe dans le temps. Des courbes typiques sont représentées dans la figure 5.

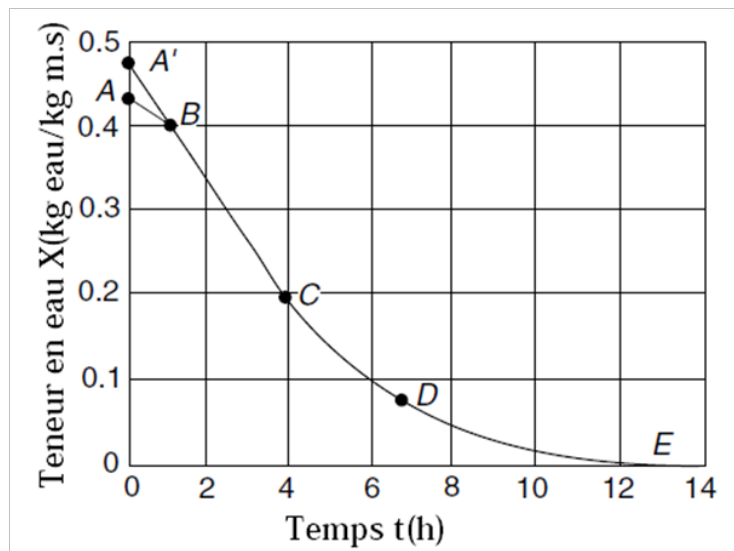


FIGURE 4 – Courbe typique de la teneur en eau en fonction du temps

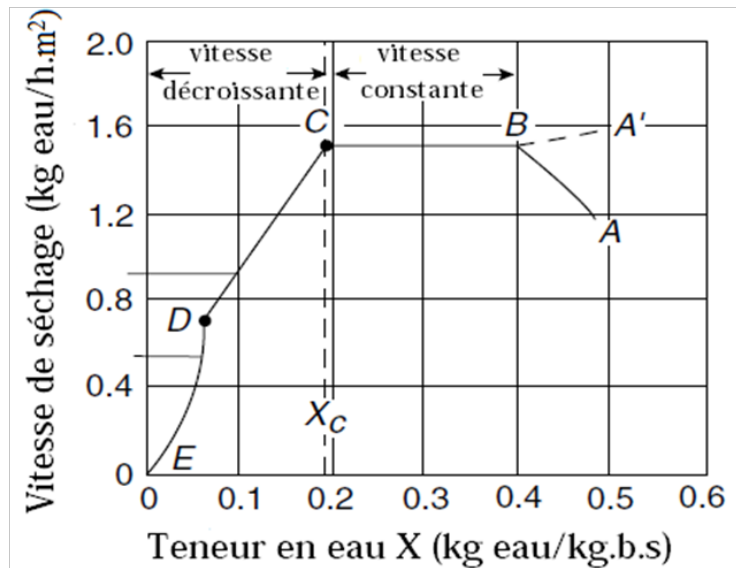


FIGURE 5 – Courbe typique de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau.

Au temps 0 : la teneur en eau d'un produit est notée A, si le produit est en basse température (froide) et A' si le produit est en haute température (chaude). La courbe de séchage est divisée en deux parties distinctes, la première est la période à vitesse constante, dans laquelle l'eau libre "non liée" est éliminée (ligne BC dans la figure 4). L'eau s'évapore comme s'il n'y a pas de substrat solide.

Cela continue jusqu'à ce que l'eau de l'intérieur ne soit plus disponible à la surface du produit. Le point C distingue la période à vitesse constante de la période à vitesse décroissante, et il est appelé la teneur en eau critique. La surface du produit n'est plus humide.

La période à vitesse décroissante a deux sections comme le montre la figure 5. Du point C au point D, les zones humides sur la surface deviennent complètement sèches. Lorsque la surface est sèche (point D), l'évaporation continue à se déplacer vers le centre (intérieur) du produit, ceci est illustré par la courbe D à E, l'eau qui est enlevée du centre de l'aliment se déplace vers la surface sous forme d'une vapeur. Bien que la quantité d'eau éliminée dans la période à vitesse décroissante est relativement faible, elle peut prendre beaucoup plus de temps par rapport à la période à vitesse constante. D'une manière générale, une température et vitesse d'air accrues augmentent la vitesse de séchage, tandis que une humidité et épaisseur du produit accrues diminuent la vitesse de séchage. (Heldman et Lund, 2007 ; Sinha et al, 2011 ; Mujumdar, 1995).

### 3.6 Diffusivité effective et énergie d'activation

Il est admis que le phénomène de séchage des produits naturels durant la période à vitesse décroissante est contrôlée par le mécanisme de diffusion du liquide et/ou vapeur. En supposant que le coefficient de diffusion est constant, et que le rétrécissement est négligeable, la seconde loi de Fick, qui établit une relation entre le coefficient de diffusion et le gradient de concentration dans un environnement donné, peut être utilisé :

$$\frac{dM}{dt} = D_{eff} \frac{(d^2M)}{dr^2} \quad (16)$$

Où  $M$  est la teneur en eau locale,  $r$  est le chemin de diffusion,  $t$  est le temps et  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif. La solution analytique de l'équation (16) est :

$$M_R = \frac{(M - M_e)}{(M_0 - M_e)} = \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n + 1)} \exp - \frac{(2n + 1)^2 \pi^2 D_{eff} \cdot t}{4L} \quad (17)$$

Où  $M_0$  est la teneur en eau initiale,  $M_e$  est la teneur en eau à l'équilibre,  $M$  est la teneur en eau à l'instant  $t$ .  $M_R$  est le rapport d'humidité "moisture ratio" et  $n=1, 2, 3...$  est le nombre de termes pris en considération.  $D_{eff}$  est la diffusivité effective ( $\frac{m^2}{s}$ ),  $t$  est le temps en secondes et  $L$  est la moitié de l'épaisseur de l'échantillon(m). Avec l'augmentation du temps de séchage, tous les termes sauf le premier sont négligeables. Il serait possible de calculer  $D_{eff}$  comme suit (Delgado et Baebosa, 2014) :

$$\ln M_R = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{(\pi^2 D_{eff} \cdot t)}{(4L^2)}, \quad (18)$$

Le tracé de  $\ln MR$  en fonction de temps de séchage donne une ligne droite de pente "K" :

$$K = \frac{(\pi^2 D_{eff})}{(4L^2)}, \quad (19)$$

La relation entre la diffusivité effective et la température de séchage a été décrite à l'aide de l'équation d'Arrhenius :

$$D_{eff} = D_0 \exp \frac{E_a}{R(T + 273, 15)} \quad (20)$$

$D_0$  est le facteur pré-exponentiel ( $m^2/s$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation (kj/mol),  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits (kj/mol.K),  $T$  est la température de l'air asséchant ( $^{\circ}C$ ).

### 3.7 Influence du séchage sur la qualité des produits séchés

La qualité des produits séchés et leurs couts sont grandement influencés par l'opération de séchage. Le temps de séchage, la température et l'activité de l'eau influent sur la qualité du produit final.(Joan Shi, 2006).

Les réactions biologiques et chimiques qui se produisent durant le processus de séchage ne sont pas décrites théoriquement. Par conséquent, la relation entre les propriétés du produit, les paramètres de séchage et les caractéristiques qualitatives doivent être déterminés expérimentalement (Bloss et Pfisterer, 2013).

Le terme "qualité" comprend un certain nombre de paramètres du produit à sécher. Bien que ces propriétés ne sont pas nécessaires pour la prédiction du temps de séchage et la modélisation du processus, ils sont importants pour la caractérisation et la prédiction de la qualité du produit séché (Mujumdar, 2000).

Les propriétés liées à la qualité sont :

- Les propriétés structurales (densité, porosité, volume spécifique).
- Les propriétés optiques (couleur, aspect).
- Les propriétés texturales (test de compression, essai de relaxation, essai de traction).
- Propriétés thermiques (état du produit : vitreux, cristallin, caoutchouteux)
- Propriétés sensorielles (arôme, gout, saveur).
- Caractéristiques nutritionnelles (vitamines, protéines)
- Propriétés de réhydratation (vitesse de réhydratation, capacité de réhydratation).

### 3.7.1 Les réactions biochimiques

Plusieurs réactions biochimiques peuvent être induites par augmentation de température : les réactions de Maillard, dégradation des vitamines, oxydation des lipides, dénaturation des protéines, et les réactions enzymatiques. Certaines de ces réactions biochimiques génèrent des composants recherchés, par exemple pour leurs propriétés sensorielles (développement de l'arôme). D'autres peuvent être plus au moins indésirables pour des raisons nutritionnelles ou de potentiel de toxicité (pertes de vitamines, changements de couleur, gout ou arôme, formation de composés toxiques (Tsotsas et mujumdar, 2011).

### 3.7.2 Les transformations physiques et structurales

Au cours du séchage, lorsque la température augmente d'une certaine valeur, la plupart des propriétés physiques d'un produit changent. Parmi les changements les plus importants, on trouve : une augmentation du volume moléculaire libre, augmentation de la capacité calorifique, augmentation du coefficient de dilatation thermique et le coefficient diélectrique et des changements dans les propriétés viscoélastiques (Genin et René, 1995). A températures élevées, les sucres cristallisent de leur état amorphe, ce qui affecte la stabilité des produits. Plus fréquemment, les substances volatiles sont perdues par évaporation, les substances ayant une faible affinité pour l'eau s'évaporent à des températures au dessous de leur température d'ébullition (Tsotsas et Mujumdar, 2011 ; Oliveira et al, 2016). L'acceptabilité des produits séchés dépend principalement de leur propriétés structurales, étant donné que la texture est un des attributs utilisé pour juger leur qualité. Le rétrécissement, la destruction du système cellulaire, et la perte des composants aromatiques volatils sont les plus importants des changements physiques et structuraux qui se produisent au cours de séchage (Lozano et al, 2000).

## 4 Caractéristiques des plantes étudiées

### 4.1 *Ziziphus spina christi*

#### 4.1.1 Description de la plante

*Ziziphus spina christi* est un arbre à usage multiples appartenant à la famille des Rhamnacées. La plante est originaire du Moyen-Orient et se propage à travers l'Afrique Subsaharienne. (Arbonnier, 2002 ; Eyog et al., 2000 ; FAO, 1988).



FIGURE 6 – *Ziziphus spina christi* dans la nature

#### 4.1.2 Propriétés pharmacologiques

Les extraits de diverses parties de la plante ont montré des effets analgésiques, antipyrétiques, antitumeur, astringents, émoullients, dépuratifs, laxatifs, antidiabétiques et toniques (James, 2002 ; Nazif, 2002 ; Hussein et al., 2006 ; Atta-ur-rahman, 2000 ; Watson et Ross, 2010).

#### 4.1.3 Principaux constituants

Parmi les phytoconstituants qui ont été isolés de la plante, en plus des métabolites primaires, on trouve : les flavonoïdes (quercetin, kaempferol, phloretin, etc), les terpènes, les alcaloïdes, les stéroïdes et les saponines. (Lim, 2013 ; Asgarpanah et Haghghat, 2012 ; Al-Jassabi et Abdullah, 2013 ; Ibrahim et al., 2015).

#### 4.1.4 Appellation vernaculaire et usages

La plante est appelée "sidr", en arabe et son fruit "nebg". La population du Sahara Algérien utilisent différentes parties de cette plante pour traiter plusieurs affections, telles que : les douleurs abdominales, la diarrhée, la fièvre, herpès des lèvres, le diabète, les plaies et les brûlures (Maiza et al, 1993 ; Ould el hadj et al., 2003 ; Hammiche et Maiza, 2006).

### 4.2 *Asteriscus graveolens*

#### 4.2.1 Description de la plante

*Asteriscus graveolens* est une plante herbacée appartenant à la famille des astéracées. C'est une plante aromatique endémique qui s'étend de l'Afrique du Nord vers les régions désertiques de l'Asie. Elle est principalement distribuée dans le Sud-Ouest Algérien et le Sud-Est Marocain (UICN, 2005). Au cours des vingt dernières années, une attention considérable a été accordée au genre *Asteriscus* (Akssira et al., 2006).

#### 4.2.2 Propriétés pharmacologiques

L'huile essentielle de cette plante a été largement étudiée pour ses activités antioxydantes et antifongiques (Alilou et al., 2014). Des extraits de la plante ont été utilisés pour contrôler la maladie "Bayoud" du palmier dattier causé par le *Fusarium oxysporum f.sp.albedenis* (Mebarki et al, 2015). Cette espèce Saharienne possède aussi des activités antimicrobiennes, hypoglycémiques et cytotoxiques (Rauter et al., 2015).



FIGURE 7 – *Asteriscus graveolens* dans la nature.

#### 4.2.3 Principaux constituants

Plusieurs chercheurs ont mis en évidence la présence des huiles essentielles, flavonoïdes, phénols, tanins, stéroïdes et glycosides dans la partie aérienne de cette plante (Allilou et al, 2014). D'autres études ont décrits sa teneur en sesquiterpènes lactones et en dérivés d'Humulène.(Cristofari et al., 2012; Ahmed et al., 1991; El-Dahmy et al., 1985).

#### 4.2.4 Appellation vernaculaire et usages

La plante est appelée localement "Tafs", elle est utilisée par la population locale Saharienne pour dégager les sinus. Une décoction de la plante est utilisée par les femmes pour lutter contre la stérilité (Hammiche et Maiza, 2006) La partie aérienne de la plante est aussi utilisée pour le traitement de diabète, rhumatisme, migraine, et pour soulager les problèmes respiratoires (Ramdane et al., 2015).

## 5 Mesure des caractéristiques de qualité

### 5.1 Teneur en eau

Pour déterminer la teneur en eau des deux espèces, avant et après séchage, la méthode de l'étuve a été utilisée. Dans cette méthode, l'échantillon est placé dans une étuve à 105°C( 2°C) pendant 24 heures. Après, on les pèse et on calcule la teneur en eau, exprimée en pourcentage par unité de masse, de la façon suivante (AOAC, 1990) :

$$X = \frac{(m_h - m_s)}{m_s} = \frac{m_{eau}}{m_s} \quad (21)$$

Où X est la teneur en eau en base sèche,  $m_h$  est la masse de l'échantillon humide,  $m_s$  est la masse de l'échantillon sec. La teneur en eau en base humide peut être calculée en utilisant l'équation (22) et est exprimée en pourcentage :

$$M = \frac{(m_h - m_s)}{m_h} * 100 \quad (22)$$

La relation entre X et la teneur en eau en base humide M est représenté par l'équation (23)(Singh et Heldman, 2013) :

$$X = \frac{M}{(1 - M)} \quad (23)$$

### 5.2 Teneur en huiles essentielles

Les huiles essentielles ont été extraite selon la méthode décrite par l'association of official analytical chemistry(AOAC, 1984), voir figure 8. L'opération consiste à introduire une masse (20g pour l'*Asteriscus g* et 45g pour le *Ziziphus sc.*) dans un ballon, on y ajoute une quantité d'eau distillée correspondant à 2/3 du volume du ballon.

L'opération d'extraction dure trois heures à partir du début d'ébullition. Les échantillons utilisés dans l'extraction étaient ceux obtenus par les différentes conditions de séchage (températures et vitesses d'air). D'autres échantillons ont été mis à sécher à l'ombre (pendant 12 jours), à température ambiante, et ce pour être utilisés comme référence.

Une extraction liquide/liquide du distillat obtenu avec le dichlorométhane permet d'extraire les huiles essentielles. Le rendement est calculé à partir du poids de l'huile essentielles par rapport au poids de la plante sèche utilisée dans l'extraction.

Les pertes en huiles essentielles ont été calculées en pourcentage, basé sur la différence entre la teneur en huiles essentielles de la plante séchée à l'ombre et celle des échantillons séchés en soufflerie.



FIGURE 8 – Montage de distillation à la vapeur d'eau utilisé pour l'extraction des huiles essentielles

### 5.3 Mesure de la couleur

La mesure de la couleur a été réalisée sur des feuilles séchées et fraîches des deux plantes en question, à l'aide d'un appareil photo, un logiciel Photoshop et le mode de couleur Lab. Le mode Lab, ou CIELab est un modèle colorimétrique, qui couvre la totalité du spectre vu par l'œil humain et le représente de façon uniforme. Une couleur est codée sur trois valeurs(voir figure 9)

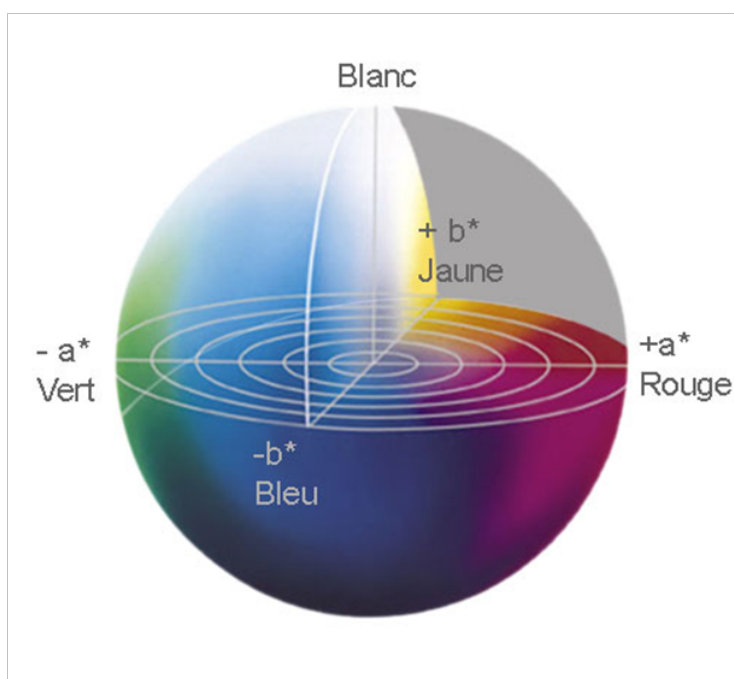


FIGURE 9 – Diagramme de coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ .

$L^*$  , clarté ou luminosité (0% noir, 100% blanc), elle caractérise la capacité de l'échantillon à réfléchir plus ou moins de lumière.

$a^*$  (-120/+120) pour une gamme de couleurs du vert(-120) au rouge(+120).

$b^*$  (-120/+120) pour une gamme de couleurs du bleu(-120) au jaune(+120).

Pour toutes les expériences, la mesure de couleur du produit frais a été considérée comme référence. Pour cette procédure, quelques feuilles, récoltées le jour même de l'expérience ont été choisis au hasard pour obtenir l'échantillon de référence.

Ensuite, quelques feuilles du produit séché, ont été choisies au hasard et la couleur a été mesurée avec le même protocole que celui du produit frais. Pour la détermination de la différence de couleur, des valeurs de l'échantillon de référence ont été comparées avec celles des échantillons séchés. Par la suite, la moyenne des différences de couleurs a été calculée.

Les valeurs de  $L^*$ ,  $a^*$ , et  $b^*$  de la référence sont comparées avec les valeurs respectives de l'échantillon en cours d'analyse afin de déterminer  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$ . De ces valeurs, la différence de couleur  $\Delta E^*$  est calculée, en utilisant l'expression suivante :

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (24)$$

Un  $\Delta E$  plus grand indique un changement de couleur plus important de l'échantillon de référence. Il existe d'autres paramètres polaires plus significatifs qui correspondent plus étroitement à l'expérience visuelle humaine des couleurs que les paramètres cartésiens. Ces coordonnées chromatiques cylindriques sont : la saturation (chroma) et l'angle de nuance ou tonalité chromatique (hue), tels que donnés par les équations (25) et (26), respectivement

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (25)$$

$$h^* = \arctan \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad (26)$$

Où C est la saturation et  $h^*$  est l'angle de nuance. La saturation (C) représente la force perçue de la couleur d'une surface et peut être définie comme la 'coloration' d'un produit par rapport à la luminosité d'un objet blanc éclairé de la même manière. Une valeur positive de C, indique que la couleur de l'échantillon est plus vivante, sinon, la couleur est plus opaque.

L'angle de nuance ( $h^*$ ) est définie comme l'attribut d'une sensation visuelle selon laquelle une zone semble être semblable à une des couleurs perçues (rouge, jaune, vert, bleu) ou une combinaison de deux couleurs d'entre elles. L'angle de nuance  $h^*$  est la valeur chromatique qui commence de l'axe positif de  $a^*$  et est exprimée en degré :  $0^\circ$ (rouge),  $90^\circ$ (jaune),  $180^\circ$ (vert) et  $270^\circ$ (bleu).

L'indice de brunissement (BI) représente la pureté de la couleur brune et est considéré comme un paramètre important dans les processus où le brunissement enzymatique et non enzymatique a lieu.

(BI) a été calculé en utilisant les coordonnées Lab, selon l'équation suivante :

$$BI = \frac{100(x - 0.31)}{0.17} \quad (27)$$

Où

$$x = \frac{(a^* + 1.75L^*)}{(5.645L^* + a^* - 3.012b^*)} \quad (28)$$

une valeur plus élevée de (BI) correspond à une grande mesure de noircissement (Caivano et Buera, 2012).

## 6 Détermination expérimentale et modélisation mathématique des isothermes de sorption

L'évaluation expérimentale des caractéristiques de sorption peut contribuer à l'amélioration de la qualité des plantes médicinales et aromatiques . Dans la littérature, de nombreuses équations ont été proposées pour représenter la relation entre la teneur en eau à l'équilibre et l'humidité relative (Andrade et al., 2011). La connaissance de la teneur en humidité d'équilibre ( $X_e$ ) est importante pour la modélisation et la planification du processus de séchage et de sélectionner les conditions de stockage du produit. La connaissance des propriétés de sorption des plantes médicinales a une grande importance dans l'analyse de la déshydratation, en particulier dans la prédiction de la durée de vie des produits séchés. Les équations pour la modélisation des isothermes de sorption sont elles aussi d'un intérêt particulier pour de nombreux aspects de la conservation du produit par déshydratation, y compris l'évaluation des fonctions thermodynamiques de la sorption de l'eau dans les plantes médicinales. Ces propriétés thermodynamiques aident à la conception et l'optimisation des unités et des équipements de séchage.

### 6.1 Matériel et méthodes

#### 6.1.1 Détermination des isothermes de sorption

Les feuilles de *Zizphus spina christi* et d'*Asteriscus graveolens*, ont été récoltées un peu avant leur période de floraison, dans la région de Bechar, située au Sud Ouest de l'Algérie. La récolte a été réalisée dans la période s'étalant du mois de Mars au mois de Mai 2011. Les feuilles dis colorées et sèches ont été rejetées.

Les feuilles utilisées dans les expériences, ont été choisies au hasard pour compléter la taille choisie de l'échantillon. Pour mesurer la masse des échantillons, une balance analytique de précision, avec une résolution de 0.0001 a été utilisée. Pour obtenir les conditions requises de température pour chaque essai, une étuve à ventilation forcée a été utilisée. Les conditions requises d'humidité, ont été obtenues, en utilisant des solutions salines qui génèrent des conditions d'humidité différentes en fonction de la température.

La teneur en eau à l'équilibre des feuilles des deux plantes à températures 30, 40 et 50 °C, ont été déterminés par la méthode gravimétrique, qui est basée sur l'utilisation de solutions salines saturées pour obtenir une humidité relative constante de l'air ambiant (selon la méthodologie recommandée par le projet Européen Cost 90)(Spiess et Wolf, 1983).

Six solutions salines saturées ( $KOH$ ,  $MgCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $KCl$  et  $BaCl_2$ ) ont été préparées en dissolvant une quantité appropriée de sel, dans de l'eau distillée à une température supérieur à celle d'équilibre pour assurer qu'elles restent saturées lorsqu'elles sont refroidies.

Le dispositif expérimental utilisé est constitué de six bocaux en verre de 1 L chacun, avec fermeture hermétique. Chaque bocal est rempli au quart de son volume avec une solution saturée de sel préparée. Une couche solide de sel a été maintenue pendant toute la période d'équilibration pour s'assurer que les solutions restent toujours saturées. Un trépied en verre a également été mis dans chaque bocal, pour permettre le dépôt de l'échantillon. Les bocaux sont placés, au préalable, dans l'étuve à température contrôlées pendant 24 heures pour se stabiliser à la température de l'expérience. Comme cela est indiqué dans le tableau 1, les solutions salines saturées permettent d'obtenir une activité d'eau allant de 0.07 à 0.89. (Greenspan, 1977).

Les échantillons dupliqués, chacun de 0.02g ( $\pm 0.0001g$ ) pour la désorption et 0.01g ( $\pm 0.0001g$ ) pour l'adsorption, ont été pesées et placées dans les bocaux décrits en haut. Les bocaux contenant les solutions salines et les échantillons, ont été ensuite, hermétiquement fermés puis mis dans une étuve à température fixe (30, 40 et 50°C) pour équilibration. les échantillons utilisés dans l'adsorption, ont été séchés à 50°C pendant 24 heures. Les échantillons ont été pesés, tout les deux jours, jusqu'à ce qu'il n'y'a aucun changement dans la masse. A ce stade, l'équilibre entre le produit et son environnement est atteint, ensuite, la teneur en eau à l'équilibre de l'échantillon a été déterminée en utilisant la méthode de l'étuve, dont la température a été maintenue à 105°C pendant 24 heures (AOAC, 1990).

L'équilibre hygroscopique des feuilles d'*Asteriscus graveolens* et du *Ziziphus spina christi* a été atteint en huit jours pour la désorption et six jours pour l'adsorption. La différence de masse avant ( $m_h$ ) et après ( $m_s$ ) séchage à l'étuve donne la teneur en eau à l'équilibre en base sèche, comme suit :

$$X_e = \frac{(m_h - m_s)}{m_s} \quad (29)$$

TABLE 1 – Sels utilisés pour la préparation des solutions salines saturées et leurs activité d'eau correspondantes

Sel	Activité de l'eau		
	30°C	40°C	50°C
KOH	0.073	0.062	0.057
$MgCl_2$	0.315	0.315	0.305
$K_2CO_3$	0.431	0.423	0.409
$N_aNO_3$	0.727	0.710	0.690
KCl	0.836	0.823	0.812
$B_aCl_2$	0.898	0.891	0.882

### 6.1.2 Modélisation des isothermes de sorption

Huit équations mathématiques (GAB, BET, Henderson-Thomson, modified Chung Pfof, Halsey, Oswin, Peleg, et Adam and Shove) ont été utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption et de désorption des feuilles des deux plantes, dans la gamme de température variant de 30°C à 50°C. Les expressions et les paramètres des huit modèles utilisés pour le lissage des données sont représentés dans le tableau 2. Une analyse de régression non linéaire a été utilisée pour estimer les constantes des modèles à partir des résultats expérimentaux des isothermes de sorption.

L'efficacité d'un modèle est déterminée à partir des paramètres statistiques tels que le coefficient de corrélation (r), l'erreur standard (S) et la déviation relative moyenne (P), définis comme suit :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (X_{e_i} - X_{eprei})}{N - n_{param}}} \quad (30)$$

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=0}^N (X_{e_i} - X_{eprei})^2}{\Sigma(\bar{X}_e - X_{e_i})}} \quad (31)$$

et

$$P(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=0}^N \left( \frac{X_{eprei} - X_{ei}}{x_{ei}} \right) \quad (32)$$

avec

$$\bar{X}_e = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N X_{e_i} \quad (33)$$

$X_{e_i}$  : la ième teneur en eau d'équilibre expérimentale

$X_{eprei}$  : la ième teneur en eau d'équilibre prédite

N : nombre de points expérimentaux

n : nombre de paramètres du model

$\bar{X}_e$  est la moyenne arithmétique de la teneur en eau expérimentale

TABLE 2 – Models mathématiques utilisés pour le lissage des isothermes de sorption des feuilles des deux plantes étudiées

Nom du model	Equation du model	Références
GAB	$X_e = \frac{CABa_w}{(1 - Ba_w)(1 - Ba_w + Aa_w)}$	Iglesias and Chirifi(1995)
BET	$X_e = \frac{ABa_w}{(1 - a_w)(1 + (A - 1)a_w)}$	B E T (1938)
Henderson-Thompson	$X_e = \left( \frac{\ln(1 - a_w)}{-A(T + B)} \right)^{1/C}$	Henderson (1952)
Modified Chung and Pfof	$X_e = A - B \ln a_w \ln(-BT)$	Chung and Pfof (1967)
Halsey	$X_e = A \left( -\frac{B}{\ln a_w} \right)^{1/c}$	Halsey (1948)
Oswin	$X_e = A \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$	Chia-Chung Chen (1990)
Peleg	$X_e = Aa_w^B + Ca_w^D$	Peleg. M.(1993)
Adam and Shove	$X_e = A + Ba_w + Ca_w^2 + Da_w^3$	Chirife and Iglesias(1978)

où  $A, B, C$  et  $D$  sont les paramètres des équations,  $T$  est la température ( $^{\circ}C$ ),  $X_e$  est la teneur en eau à l'équilibre (kg/kg m.s) et  $a_w$  est l'activité de l'eau.

### 6.1.3 Détermination de la chaleur isostérique nette de sorption

La chaleur isostérique nette de sorption peut être déterminée à partir des données de sorption, à l'aide de l'équation (34), qui est dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron. L'application de cette dernière aux isothermes de sorption à température différentes, est une procédure amplement utilisée pour le calcul de la chaleur isostérique de sorption ou l'enthalpie différentielle de sorption, qui n'est valable qu'à des teneurs en eau constantes (Rockland et Beuchat, 1987).

$$\frac{\partial \ln a_w}{\partial(1/T)} = -\frac{Q_{st} - L_v}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (34)$$

Où  $q_{st}$  est la chaleur isostérique nette de sorption en (KJ/mol),  $a_w$  est l'activité de l'eau, T est la température en (K), R est la constante universelle des gaz (KJ/mol.K),  $Q_{st}$  est la chaleur isostérique de sorption en (KJ/mol), tandis que  $L_v$  est la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure (43.53 KJ/mol) à 35°C.

La chaleur isostérique nette représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat, c'est à dire la chaleur supplémentaire à la chaleur de vaporisation de l'eau pure, qu'il faudrait fournir au produit pour le déshydrater. la chaleur isostérique nette de sorption est calculée à partir des pentes des isostères, obtenus en traçant les courbes  $\ln(a_w)$  en fonction de  $(1/T)$ , pour une teneur en eau constante. On trace, ensuite, la courbe  $q_{st} = f(X_e)$ . la chaleur isostérique est calculée par la relation suivante :

$$Q_{st} = q_{st} + L_v \quad (35)$$

## 6.2 Résultats et discussions

### 6.2.1 Isothermes de sorption

Les teneurs en eau initiales des feuilles de *Zizphus spina christi* et du *Bubonium graveolens* sont :52.6% et 75 %, respectivement. Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenus pour 30°C, 40°C et 50°C, sont représentés dans les figures 10-15.

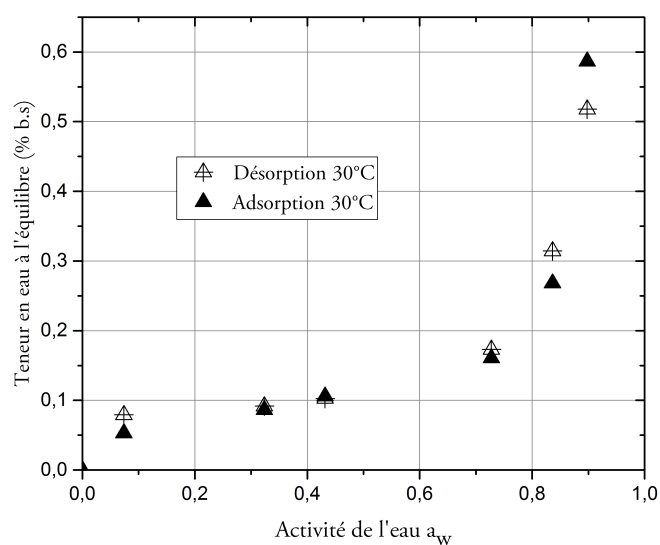


FIGURE 10 – Isotherme d'adsorption et de désorption du *Bubonium graveolens* à 30°C

Les isothermes de sorption ont une allure sigmoïdale de type II, selon la classification de BET. Ce type de courbe est typique pour les produits végétaux comme les plantes, tel que rapporté par ( Touati et al., 2008 ; Ait-Mohammed et al., 2004). On remarque que à température constante, la teneur en eau à l'équilibre augmente avec l'augmentation de l'activité de l'eau. Deux zones de flexion sont observées, une dans l'ordre de 0.1 à 0.3 et l'autre de 0.6 à 0.7.

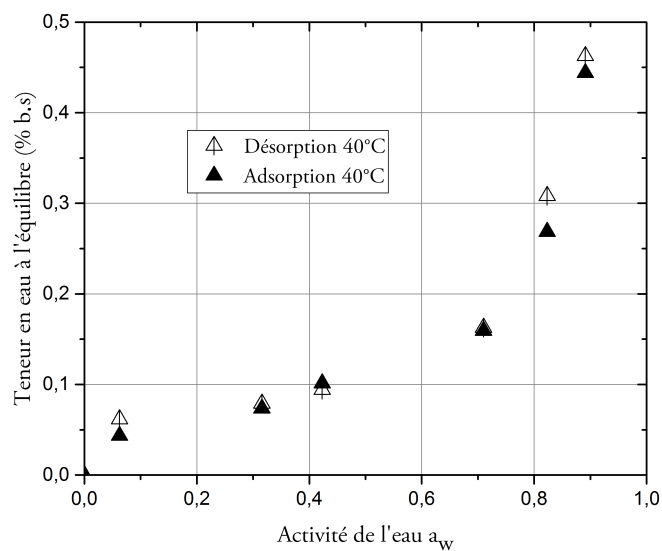


FIGURE 11 – Isotherme d'adsorption et de désorption du *Bubonium graveolens* à 40°C.

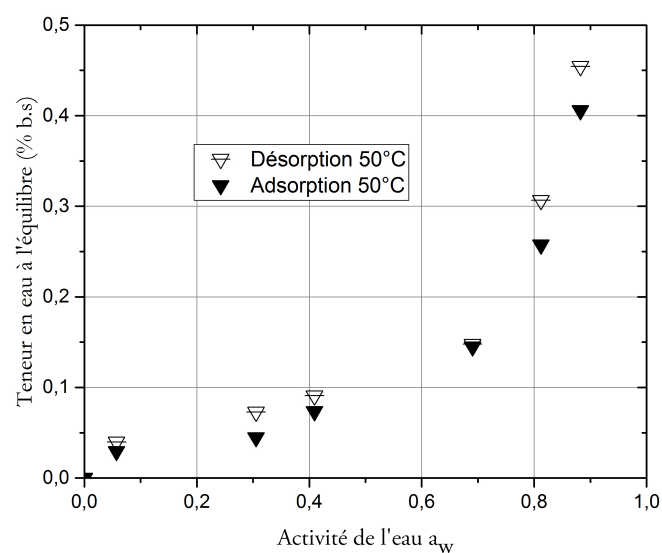


FIGURE 12 – Isotherme d'adsorption et de désorption du *Bubonium graveolens* à 50°C

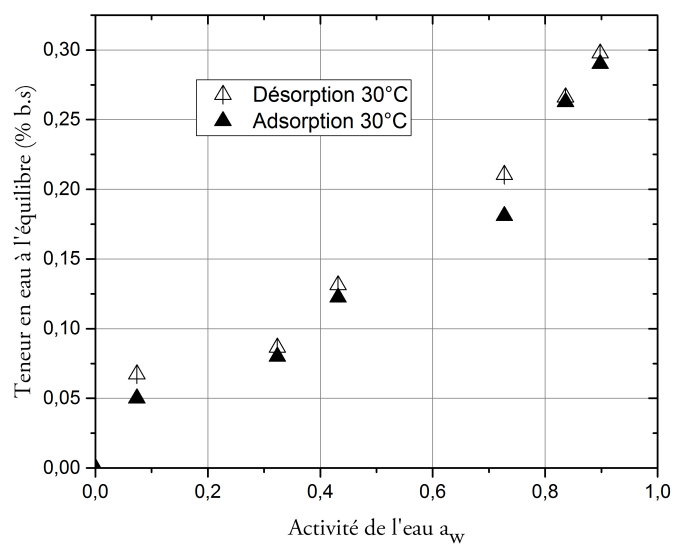


FIGURE 13 – Isotherme d'adsorption et de désorption du *Ziziphus spina christi* à 30°C.

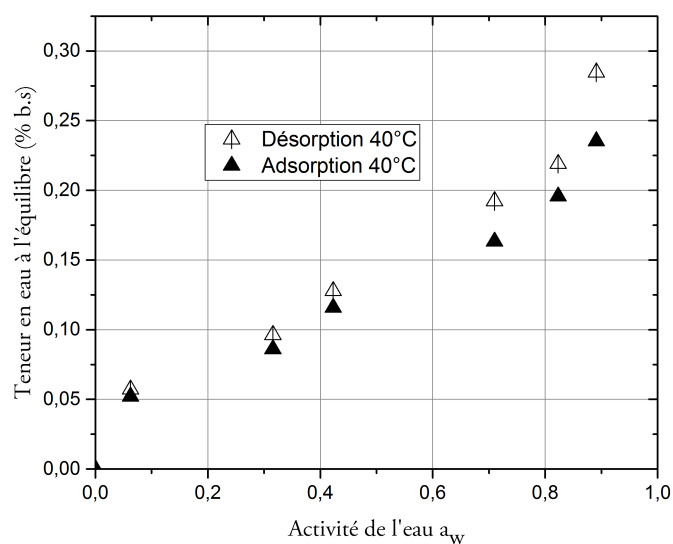


FIGURE 14 – Isotherme d'adsorption et de désorption du *Ziziphus spina christi* à 40°C.

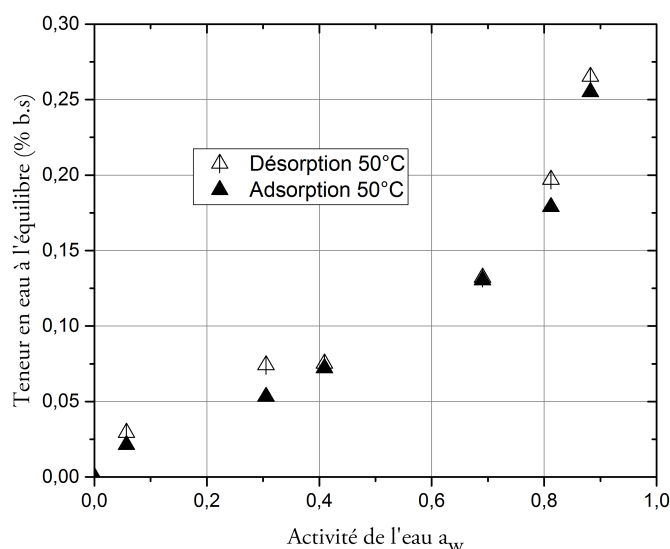


FIGURE 15 – Isotherme d'adsorption et de désorption du *Ziziphus spina christi* à 50°C.

Les isothermes sont donc divisés en trois zones distinctes. Selon Aguilera et Stanley(1999), dans la zone I (activité de l'eau comprise entre 0.05 et 0.2), un minimum d'eau est contenu dans le produit, et les molécules d'eau présentes sont étroitement liées aux sites actifs du substrat (par exemple : les groupements polaires des molécules), principalement par des liaisons hydrogènes .

Dans la zone II (activité de l'eau entre 0.2 et 0.6), l'eau est plus faiblement liée, d'abord comme multicouche au dessus de la monocouche, ensuite quand la teneur en eau augmente, cette eau remplit, successivement les micro et macro pores dans le système. Dans cette région, les réactions chimiques et biochimiques nécessitant de l'eau, commencent à avoir lieu en raison de la mobilité accrue des solutés.

Dans la zone III, (activité de l'eau entre 0.6 et 0.9), l'excès d'eau est présent dans les macro capillaires, présentant presque toutes les propriétés de l'eau liquide. La croissance microbienne devient la réaction de détérioration majeur dans cette région.

Les figures montrent aussi l'effet d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption sur presque toute la plage d'activité de l'eau, pour les trois températures, dans lequel, la teneur en eau dans l'isotherme de désorption est supérieur à celle de l'adsorption, à la même activité de l'eau.

Une des hypothèses utilisées pour expliquer le phénomène d'hystérésis est de considérer un pore connecté à son environnement par un petit capillaire, au cours de l'adsorption, comme l'humidité relative augmente, le capillaire commence à se remplir, alors que le pore est vide. Uniquement lorsque la pression partielle de la vapeur dans l'air est supérieur à la pression de vapeur du liquide dans les capillaires, sera le passage de l'eau dans les pores.

Une fois saturé, le pore est plein de liquide, ce liquide ne peut s'échapper que lorsque la pression partielle de l'air ambiant devient au dessous de la pression de vapeur du liquide dans le capillaire, et comme le système de pore a généralement, une large gamme de diamètres capillaires, il en résulte que la différences entre l'adsorption et la désorption seront observées (Mujumdar, 2014).

Les figures 16-19 montrent une diminution de la teneur en eau à l'équilibre avec l'augmentation de la température, à une activité de l'eau constante, ceci peut être expliqué par, la variation de l'enthalpie de liaison ou de dissociation de l'eau, ou par l'augmentation de la solubilité des solutés dans l'eau, lorsque la température augmente (Ronald et al., 2005). Des résultats similaires, pour de nombreuses espèces de plantes ont été relevés (Touati et al., 2007; Lamharrar et al., 2007).

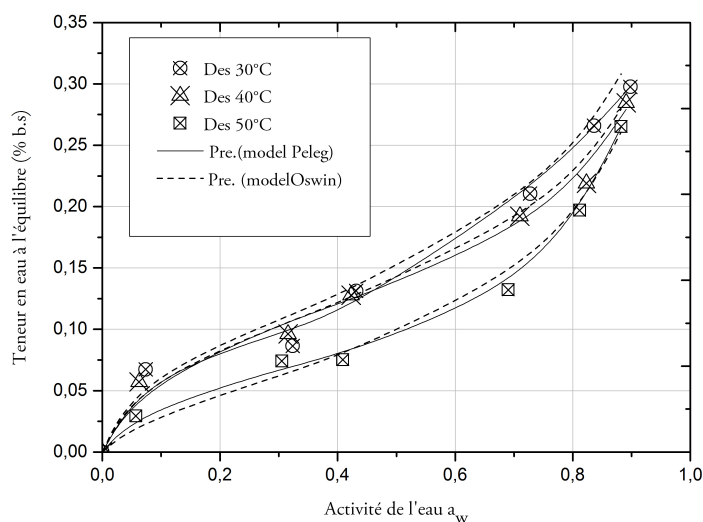


FIGURE 16 – Comparaison entre les données expérimentales et prédites (model Peleg et Oswin) de la désorption des feuilles de *Ziziphus spina christi* à 30°C, 40°C et 50°C.. pre : prédite.

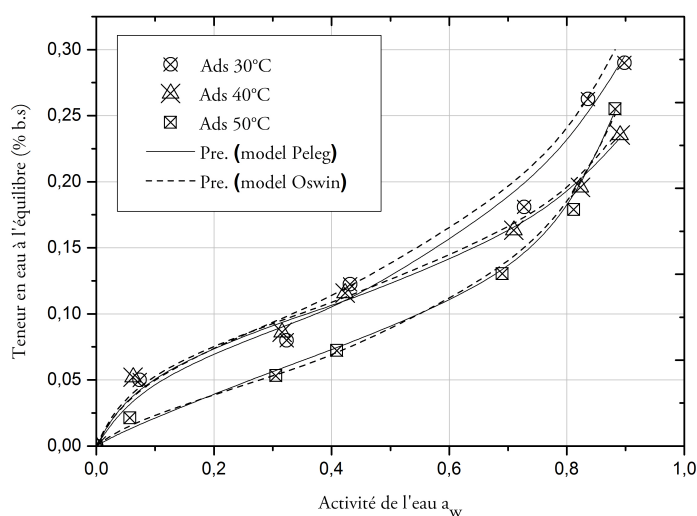


FIGURE 17 – Comparaison entre les données expérimentales et prédites (model Peleg et Oswin) de l'adsorption des feuilles de *Ziziphus spina christi* à 30°C, 40°C et 50°C.. pre : prédite.

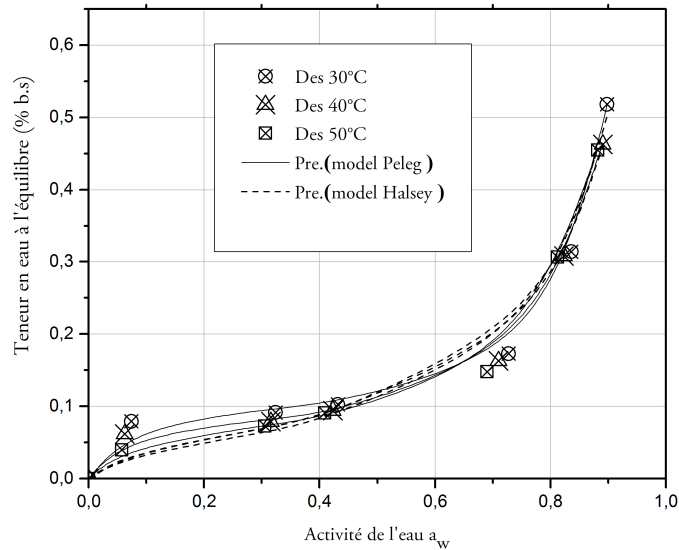


FIGURE 18 – Comparaison entre les données expérimentales et prédites (model Peleg et Halsey) de la désorption des feuilles d' *Asteriscus.g* à 30°C, 40°C et 50°C. . pre : prédite.

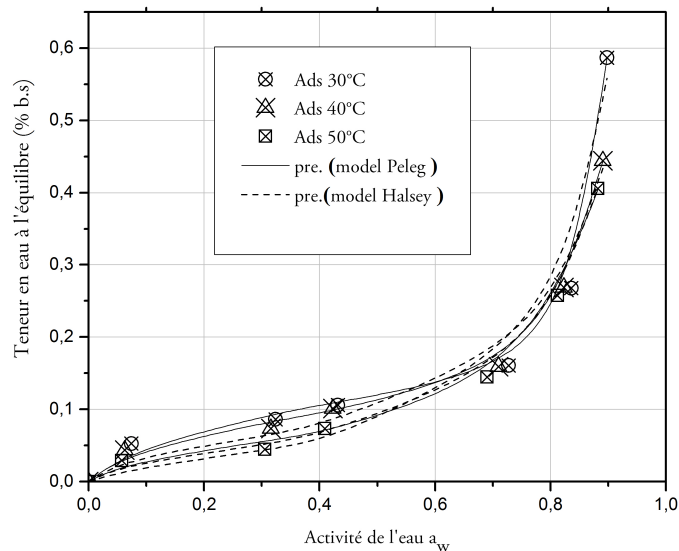


FIGURE 19 – Comparaison entre les données expérimentales et prédites (model Peleg et Halsey) de l'Adsorption des feuilles d' *Asteriscus.g* à 30°C, 40°C et 50°C. pre : prédite.

### 6.2.2 Modélisation des isothermes de sorption

Les tableaux 3-6 montrent, respectivement, les résultats de l'analyse de régression non linéaire des isothermes de désorption et d'adsorption des feuilles de *Ziziphus spina christi* et d'*Asteriscus graveolens*, obtenus à 30°C, 40°C et 50°C, les valeurs des constantes des huit modèles, ainsi que leurs valeurs de  $(r)$ ,  $(S)$  et  $(P)$  sont aussi données.

Les modèles présentant une valeur de  $(r)$  élevée ou qui tend vers 1, et une valeur de  $(S)$  petite ou tend vers 0, sont choisis pour le lissage des données.

Les résultats indiquent que tous les modèles sont acceptables pour prédire la teneur en eau à l'équilibre. Cependant, le modèle de Peleg et de Halsey ont donné le meilleur lissage des isothermes d'adsorption et de désorption de l'*Asteriscus graveolens* et ce pour les trois températures choisies, avec les plus faibles valeurs de  $(S)$  et  $(P)$  et les plus grandes valeurs de  $(r)$ . Pour le *Ziziphus spina christi*, le meilleur modèle est celui de Peleg et d'Oswin.

Les équations de Peleg et d'Oswin ont été jugées satisfaisantes pour beaucoup d'autres espèces de plantes (Moreira et al., 2005; Bahloul et al., 2008; Singh et Kumari, 2014), tandis que l'équation de Halsey a été adaptée pour les produits ayant les isothermes de type I, II, et III, et elle a été utilisée pour décrire 220 isothermes de sorption pour environ 69 aliments différents (Mujumdar, 2014; Rao et al., 2014).

TABLE 3 – Résultats de lissage des isothermes de désorption des feuilles de *Ziziphus sc*

Model	T°C	A	B	C	D	r	S	P(%)
GAB	30	0.012	0.684	3.171	-	0.98	0.028	14.74
	40	0.012	0.487	4.324	-	0.97	0.030	18.40
	50	-0.70	-0.438	0.678	-	0.96	0.037	22.76
BET	30	0.018	15.42	-	-	0.98	0.027	14.44
	40	0.019	13.47	-	-	0.97	0.028	18.19
	50	0.096	17.70	-	-	0.99	0.017	17.30
Henderson	30	11.05	17.08	-29.39	-	0.99	0.019	10.97
	40	34.72	1.838	-38.6	-	0.99	0.017	8.900
	50	10.51	1.195	-49.05	-	0.98	0.020	17.99
Chung and Pfof	30	7.683	-29.1	15.60	-	0.97	0.107	57.06
	40	8.256	-39.7	17.28	-	0.97	0.024	11.34
	50	8.180	-48.8	18.330	-	0.93	0.040	28.41
Halsey	30	-6.51	0.063	2.092	-	0.98	0.028	9.080
	40	-6.64	0.058	2.140	-	0.98	6.980	0.019
	50	-9.26	0.102	1.558	-	0.99	0.009	6.990
Oswin	30	0.142	0.356	-	-	0.99	0.017	9.170
	40	0.132	0.341	-	-	0.99	0.010	4.910
	50	0.095	0.500	-	-	0.99	0.009	8.380
Peleg	<b>30</b>	<b>0.108</b>	<b>0.216</b>	<b>0.251</b>	<b>2.544</b>	<b>0.99</b>	<b>0.010</b>	<b>5.510</b>
	<b>40</b>	<b>0.200</b>	<b>0.544</b>	<b>0.262</b>	<b>9.730</b>	<b>0.99</b>	<b>0.012</b>	<b>6.150</b>
	<b>50</b>	<b>0.343</b>	<b>6.529</b>	<b>0.120</b>	<b>0.474</b>	<b>0.99</b>	<b>0.004</b>	<b>3.160</b>
Adam and Shove	30	0.023	0.178	-1.12	1.261	0.98	0.018	19.80
	40	0.019	0.209	-1.16	1.226	0.98	0.013	15.34
	50	0.016	0.044	-1.07	1.313	0.97	0.013	21.09

TABLE 4 – Résultats de lissage des isothermes d'adsorption des feuilles de *Ziziphus sc*

Model	T°C	A	B	C	D	r	S	P(%)
GAB	30	1.084	0.318	0.633	-	0.98	0.026	16.59
	40	0.091	0.323	8.037	-	0.97	0.025	18.20
	50	0.047	1.061	3.329	-	0.99	0.006	9.510
BET	30	0.030	7.880	-	-	0.98	0.023	15.47
	40	0.007	31.97	-	-	0.97	0.025	18.41
	50	0.114	1.339	-	-	0.99	0.009	13.32
Henderson	30	11.12	1.517	-29.24	-	0.99	0.019	12.15
	40	17.98	1.989	-39.59	-	0.99	0.011	7.820
	50	10.98	1.086	-48.90	-	0.99	0.014	16.17
Chung and Pfof	30	7.529	-29.0	15.97	-	0.96	0.035	20.63
	40	8.487	-39.1	20.47	-	0.98	0.015	8.980
	50	8.081	-48.6	19.01	-	0.92	0.041	36.65
Halsey	30	-6.44	0.065	1.928	-	0.98	0.027	10.74
	40	-6.91	0.049	2.259	-	0.98	0.017	6.900
	50	0.127	0.072	1.460	-	0.99	0.009	10.07
Oswin	30	0.127	0.395	-	-	0.99	0.017	7.860
	40	0.117	0.317	-	-	0.99	0.006	3.32
	50	0.084	0.542	-	-	0.99	0.005	4.23.
Peleg	<b>30</b>	<b>0.143</b>	<b>0.420</b>	<b>24.601</b>	<b>4.147</b>	<b>0.99</b>	<b>0.014</b>	<b>7.02</b>
	<b>40</b>	<b>0.157</b>	<b>0.446</b>	<b>0.157</b>	<b>5.892</b>	<b>0.99</b>	<b>0.007</b>	<b>4.25</b>
	<b>50</b>	<b>0.155</b>	<b>0.832</b>	<b>0.374</b>	<b>9.498</b>	<b>0.99</b>	<b>0.006</b>	<b>8.32</b>
Adam and Shove	30	0.018	0.142	-1.11	1.278	0.98	0.021	8.740
	40	0.017	0.205	-1.18	1.205	0.98	0.020	7.400
	50	0.011	0.026	-1.06	1.320	0.98	0.013	10.59

TABLE 5 – Résultats de lissage des isothermes de désorption des feuilles d'*Asteriscus g*

Model	T°C	A	B	C	D	r	S	P(%)
GAB	30	21.93	2.360	0.243	-	0.87	0.103	37.54
	40	0.281	0.907	13.515	-	0.92	0.073	29.62
	50	0.278	6.876	13.062	-	0.92	0.078	36.18
BET	30	0.279	0.579	-	-	0.98	0.038	27.24
	40	0.253	0.66	-	-	0.98	0.028	23.33
	50	0.306	0.509	-	-	0.99	0.023	24.14
Henderson	30	4.643	0.699	-28.77	-	0.96	0.058	38.51
	40	6.247	0.756	-28.47	-	0.97	0.043	33.10
	50	6.264	0.718	-28.37	-	0.98	0.037	34.43
Chung and Pfof	30	6.542	-28.75	10.45	-	0.87	0.105	38.84
	40	6.622	-28.71	11.040	-	0.88	0.092	38.89
	50	6.286	-28.69	10.856	-	0.88	0.094	43.06
Halsey	30	-7.66	0.153	1.209	-	0.98	0.031	4.130
	40	-7.637	0.150	1.230	-	0.99	0.020	3.760
	50	-5.542	0.085	1.143	-	0.99	0.010	3.970
Oswin	30	0.105	0.712	-	-	0.98	0.038	26.61
	40	0.106	0.688	-	-	0.98	0.027	21.04
	50	0.101	0.739	-	-	0.99	0.022	22.38
<b>Peleg</b>	<b>30</b>	<b>0.126</b>	<b>0.229</b>	<b>1.121</b>	<b>9.749</b>	<b>0.99</b>	<b>0.009</b>	<b>4.13</b>
	<b>40</b>	<b>0.109</b>	<b>0.238</b>	<b>0.839</b>	<b>7.396</b>	<b>0.99</b>	<b>0.007</b>	<b>3.76</b>
	<b>50</b>	<b>0.113</b>	<b>0.355</b>	<b>0.863</b>	<b>7.220</b>	<b>0.99</b>	<b>0.009</b>	<b>3.97</b>
Adam and Shove	30	0.052	-0.243	0.367	0.367	0.93	0.092	33.33
	40	0.041	-0.207	0.342	0.342	0.95	0.069	30.09
	50	0.032	-0.197	0.346	0.346	0.95	0.066	31.52

TABLE 6 – Résultats de lissage des isothermes d'adsorption des feuilles d'*Asteriscus g*

Model	T°C	A	B	C	D	r	S	P(%)
GAB	30	0.373	5.778	11.231	-	0.84	0.130	43.65
	40	0.281	6.477	11.999	-	0.91	0.075	29.20
	50	0.289	6.061	12.141	-	0.93	0.065	39.33
BET	30	0.589	0.167	-	-	0.97	0.049	37.49
	40	0.255	0.615	-	-	0.99	0.023	24.26
	50	0.351	0.357	-	-	0.99	0.011	16.07
Henderson	30	14.867	0.439	-24.96	-	0.95	0.070	49.54
	40	6.213	0.763	-28.56	-	0.97	0.041	34.77
	50	6.329	0.678	-28.43	-	0.99	0.023	30.35
Chung and Pfof	30	6.285	-28.63	9.866	-	0.82	0.136	43.85
	40	6.522	-28.69	11.650	-	0.88	0.086	26.43
	50	6.199	-28.61	12.137	-	0.87	0.086	53.84
Halsey	30	-7.466	0.156	1.933	-	0.98	0.047	31.58
	40	-7.564	0.146	1.208	-	0.99	0.017	12.77
	50	-5.628	0.085	1.087	-	0.99	0.007	8.55
Oswin	30	0.066	0.976	-	-	0.97	0.050	39.84
	40	0.098	0.695	-	-	0.98	0.023	22.55
	50	0.083	0.779	-	-	0.99	0.011	15.84
<b>Peleg</b>	<b>30</b>	<b>0.169</b>	<b>0.515</b>	<b>3.064</b>	<b>18.34</b>	<b>0.99</b>	<b>0.008</b>	<b>5.91</b>
	<b>40</b>	<b>0.146</b>	<b>0.482</b>	<b>0.968</b>	<b>10.020</b>	<b>0.99</b>	<b>0.007</b>	<b>5.60</b>
	<b>50</b>	<b>0.105</b>	<b>0.521</b>	<b>0.748</b>	<b>7.173</b>	<b>0.99</b>	<b>0.009</b>	<b>10.05</b>
Adam and Shove	30	0.046	-0.306	0.415	0.415	0.89	0.127	44.60
	40	0.031	-0.146	0.296	0.296	0.94	0.069	30.31
	50	0.024	-0.202	0.326	0.326	0.96	0.052	30.91

### 6.2.3 Chaleur isostérique de sorption

Les chaleurs isostériques nettes de sorption des feuilles d'*Asteriscus graveolens* et du *Ziziphus spina christi*, obtenues pour différentes teneurs en eau, ont été déterminées, à l'aide de l'équation (14) et le meilleur model utilisé pour le lissage des données.

Les figures 20 et 21 représentent, respectivement, la variation de la chaleur isostérique de sorption (adsorption et désorption) avec les teneurs en eau à l'équilibre. Comme il est indiqué sur les deux figures, les chaleurs isostériques de sorption sont plus élevées que la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure. Cette observation, indique que l'énergie de liaison entre les molécules d'eau et le substrat est supérieure que l'énergie de liaison entre les molécules d'eau à l'état liquide. Les mêmes conclusions ont été rapportées par Choudhury et al (2011).

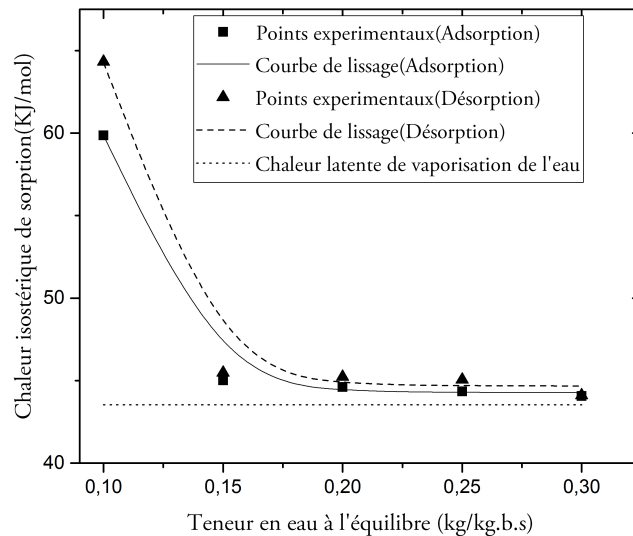


FIGURE 20 – Chaleurs isostériques de désorption et d'adsorption d'*Asteriscus g* en fonction de la teneur en eau à l'équilibre

A faible teneur en eau, la chaleur isostérique de sorption est élevée, puis elle diminue avec l'accroissement de la teneur en eau. Cette augmentation de la chaleur isostérique de sorption, à des teneurs en eau faibles, pourrait être due au fait que, l'eau est étroitement liée au substrat, ce qui correspond à une haute énergie d'interaction. En augmentant la teneur en eau, les sites actifs deviennent occupés et la sorption se fait sur les sites moins actifs, donnant lieu à une faible chaleur de sorption (Tsami et al., 1990; Iglesias et Cherifi, 1976).

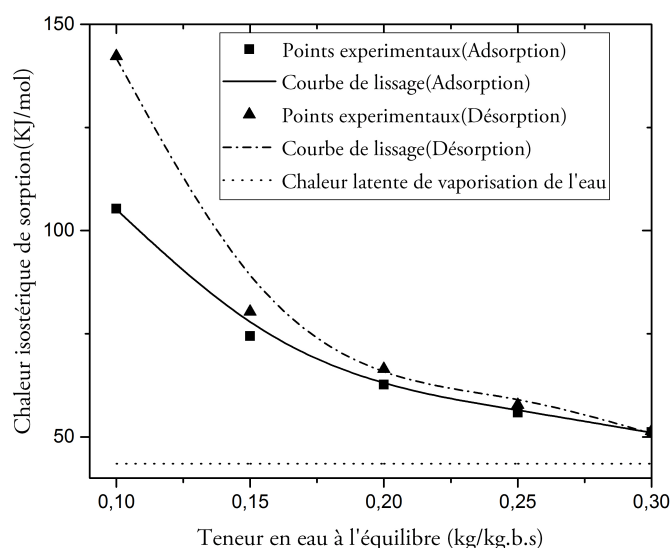


FIGURE 21 – Chaleurs isostériques de désorption et d'adsorption du *Ziziphus spina christi* en fonction de la teneur en eau à l'équilibre

Pour les deux espèces en question, on remarque que la chaleur de désorption présente une magnitude supérieure à celle de la chaleur d'adsorption correspondante. Iglesias et cherifi (1976), ont considéré que ceci, soit en raison des modifications structurales qui ont lieu lors de la désorption, ce qui modifie l'énergie globale de la liaison au substrat par des liaisons coopératives ou par l'effet de piégeage. Ce phénomène explique, non seulement, la différence entre les chaleurs d'adsorption et de désorption, mais il peut aussi expliquer la différence entre la teneur en eau de l'isotherme d'adsorption et de désorption pour une activité de l'eau donnée (El- Muhtaseb et al., 2002).

Une régression logistique a été utilisée pour décrire la relation entre la chaleur isostérique de sorption et la teneur en eau à l'équilibre pour les deux plantes.

Pour le *Ziziphus spina christi* (Désorption)

$$Q_{st} = \frac{40.7}{1 - 1.67 \exp^{-9.19X_e}} \quad (36)$$

$$r=0.999, S=0.61$$

Pour le *Ziziphus spina christi* (Adsorption)

$$Q_{st} = \frac{40.4}{1 - 1.15 \exp^{-6.86X_e}} \quad (37)$$

$$r=0.999, S=0.61$$

Pour l'*Asteriscus graveolens* (Désorption)

$$Q_{st} = \frac{40.4}{1 + 51.9 \exp^{-5.14X_e}} \quad (38)$$

$$r=0.998, S=0.61$$

Pour l'*Asteriscus graveolens* (Adsorption)

$$Q_{st} = \frac{44.2}{1 - 53.5 \exp^{-53X_e}} \quad (39)$$

$$r=0.999, S=0.25$$

Les paramètres statistiques (r) et (S), indiquent que la fonction logistique peut être utilisée pour calculer les chaleurs isostériques de sorption des deux espèces, pour différentes teneurs en eau d'équilibre.

## 7 Étude des cinétiques de séchage

Le séchage par air chaud est un processus de transfert de masse par contact solide/gaz, où l'humidité contenue dans la matière solide est transférée par évaporation dans la phase gazeuse en fonction de la différence entre la pression de vapeur exercée par le solide humide et la pression partielle de vapeur du courant gazeux. Lorsque ces deux pressions sont égales, il est dit que le solide et le gaz sont en équilibre et le processus de séchage cesse (Alapati, 2002).

### 7.1 Matériel et méthodes

#### 7.1.1 Procédure expérimentale de séchage

Les plantes ont été récoltées durant les mois de février, Mars et Avril 2016 dans la région de Béchar (Sud Ouest Algérien). On ne récolte que les plantes saines durant une journée ensoleillée. Le végétal récolté a été ramassé dans des endroits où il n'y a pas l'utilisation des engrais chimiques. On a évité d'écraser la récolte et éviter de l'enfermer dans des sacs en plastique. Avant chaque expérience de séchage, les feuilles ont été soigneusement séparées des tiges. La teneur en eau initiale de chaque récolte a été mesurée immédiatement.

La masse introduite dans la soufflerie était 100g pour les deux espèces étudiées. Pour déterminer la teneur en eau des plantes, avant et après séchage, la méthode de l'étuve a été utilisée. Dans cette méthode, l'échantillon est placé dans une étuve à 105°C pendant 24 heures et la perte de masse est enregistrée afin de déterminer la teneur en eau initiale de l'échantillon.

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique de séchage des plantes en question consiste en une soufflerie de laboratoire (voire figure 22) à condition de séchage contrôlées (température, vitesse d'air et humidité) de type Gunt-Hambuer (CE130).

La soufflerie comporte quatre plateaux résistants à la corrosion, placés dans la veine d'essai. Les plateaux contenant le produit à sécher sont exposés à un flux d'air. Le flux d'air chauffe le solide et élimine également toute trace d'humidité libérée. La vitesse d'air peut être ajustée à l'aide d'un ventilateur, et un dispositif de chauffage réglable permet le chauffage de l'air.

La porte transparente dans la veine d'essai permet d'observer le processus de séchage. Une balance numérique est utilisée pour suivre les variations du poids du solide due à l'évaporation d'eau pendant le fonctionnement. La température et l'humidité relative de l'air sont mesurées et affichées à l'aide d'un capteur de température et d'humidité avant et après l'écoulement de l'air à travers le produit à sécher. Un autre capteur mesure la vitesse de l'air.



FIGURE 22 – Dispositif utilisé pour le séchage

Les paramètres mesurés (changement du poids, humidité, température et vitesse d'air) peuvent être transférés directement à un pc, où ils peuvent être traités ultérieurement. Les différentes composantes de la soufflerie sont présentées dans la figure ci-après :

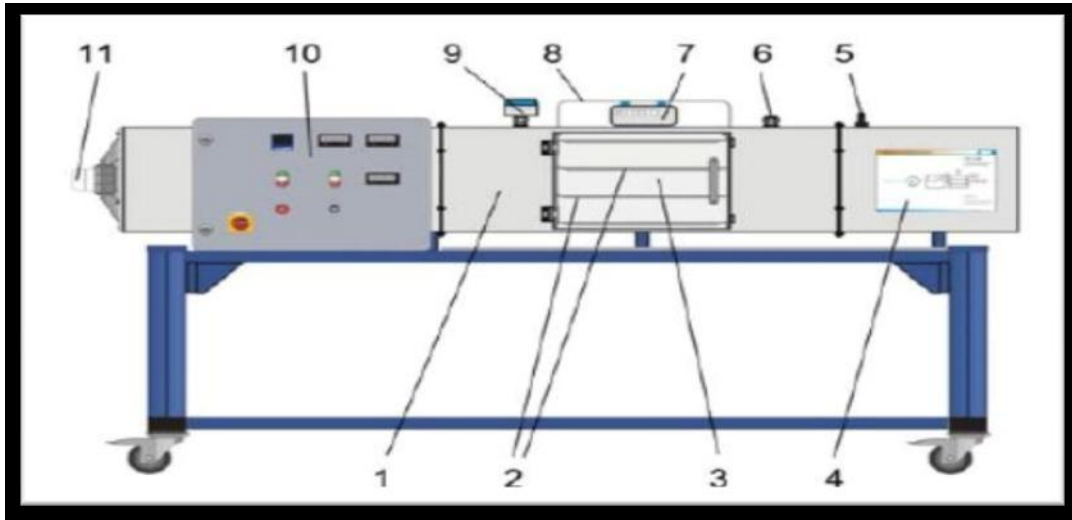


FIGURE 23 – Différentes composantes de la soufflerie. (1) Veine d'essai, (2) Plateaux de séchage, (3) Porte transparente, (4) Schéma du processus, (5) Capteur de la vitesse d'air, (6) Point de mesure de température et d'humidité, (7) Balance digitale, (8) Support pour plateaux de séchage, (9) Point de mesure avec capteur d'humidité et de température, (10) Armoire de commande avec affichage numérique, (11) Ventilateur.

Le principe de l'expérience consiste à fixer la vitesse et la température de l'air asséchant pour chaque essai. On laisse le système se stabiliser (environ 1h), ensuite le produit est réparti en couche mince sur les plateaux de la veine d'essai. Dès ce moment, on commence à suivre la variation de la masse du produit. L'intervalle de temps entre deux mesures successives est de quelques secondes (10s). Les expériences de séchage ont été effectuées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement de poids entre trois mesures consécutives.

La masse humide étant connue, et pour connaître la masse sèche, on place le produit dans une étuve réglée à 105°C jusqu'à déshydratation complète (24 heures). La teneur en eau à chaque temps de séchage est ainsi calculée, et on trace la courbe de séchage en variant la teneur en eau en fonction du temps. On a choisi trois températures (30, 40, et 50°C) et trois vitesses d'air (0.5, 1, 1.5 m/s) qui représentent les conditions les plus souvent utilisées pour le séchage des plantes médicinales et aromatiques.

L'objectif de l'étude cinétique est d'analyser le comportement de séchage des deux plantes choisies, en traçant les courbes donnant la teneur en eau en fonction du temps, la vitesse de séchage en fonction du temps et la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau. Le rapport d'humidité MR (ou la teneur en eau réduite), et la vitesse de séchage ( $\frac{dX}{dt}$ ) sont calculés comme suit :

$$MR = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} \quad (40)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X_{t+dt} - X_t}{dt} \quad (41)$$

Où  $X_e$  est la teneur en eau à l'équilibre,  $X_0$  est la teneur en eau initiale,  $dX/dt$  est la vitesse de séchage,  $X_{(t+dt)}$  et  $X_t$  sont les teneurs en eau à l'instant  $t+dt$  et  $t$ , respectivement,  $t$  est le temps de séchage.

### 7.1.2 Modélisation des courbes de séchage

La détermination des modèles appropriés qui décrivent le comportement de séchage des deux espèces, a consisté à établir à l'aide de la méthode de régression non linéaire, en utilisant le programme informatique (Curve expert 1.4), une corrélation qui donne l'évolution de la teneur en eau réduite (MR) en fonction du temps.

Onze modèles (Page, Newton, Henderson et Pabis, Logarithmique, Two-term, Wang et Sing, Midilli et Kucuk, Henderson et Pabis modifié, Two-term exponentiel, Approximation de la diffusion, Verma et al) mathématiques de séchage en couche mince (Table.7), ont été utilisés.

Le meilleur modèle a été choisi à l'aide de l'analyse de paramètres statistiques, Le coefficient de corrélation  $R^2$  a été l'un des principaux critères de sélection du meilleur modèle.

La qualité de l'ajustement a également été déterminée en utilisant divers paramètres statistiques tels que les valeurs de chi-carré réduit ( $\chi^2$ ) et de l'erreur quadratique moyenne (RMSE). Pour un meilleur ajustement, la valeur R2 devrait être plus élevée et les valeurs  $\chi^2$  et RMSE devraient être plus faibles (Ross, 2005 ; Erenturk et al., 2004). Les paramètres statistiques sont calculés comme suit :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=0}^N (MR_i - MR_{prei}) \sum_{i=0}^N (MR_i - MR_{expi})}{\sqrt{\sum_{i=0}^N (MR_i - MR_{prei})^2 \sum_{i=0}^N (MR_i - MR_{expi})^2}} \quad (42)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=0}^N (MR_{expi} - MR_{predi})^2}{N - n} \quad (43)$$

$$RMSE = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=0}^N (MR_{expi} - MR_{predi})^2} \quad (44)$$

avec

$MR_{expi}$  est la ième teneur en eau réduite expérimentale

$MR_{predi}$  est la ième teneur en eau réduite prédite

$MR_i$  est la teneur en eau réduite observée moyenne.

N est le nombre d'observations

n est le nombre de constantes de séchage.

TABLE 7 – Modèles mathématiques utilisés pour décrire les cinétiques de séchage des feuilles des deux plantes étudiées

Nom du modèle	Equation du modèle	Références
Newton	$MR = \exp(-Kt)$	Jayas et al, 1991
Page	$MR = \exp(-Kt^n)$	Page, 1949
Henderson et Pabis	$MR = a \exp(-Kt)$	Henderson et Pabis, 1961
Wang et Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	Wang et Singh, 1978
Logarithmique	$MR = a \exp(-Kt) + c$	Chandra et Singh, 1995
Midilli et Kucuk	$MR = a \exp(-Kt^n) + bt$	Midilli et Kucuk, 2003
Two terms	$MR = a \exp(-Kt) + b \exp(-k_1t)$	Henderson, 1974
Two terms exponentiel	$MR = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kt)$	Shraf-Edeen et al, 1980
Approximation de la diffusion	$MR = a \exp(-kt) + (1 - a \exp(-kbt))$	McMinn, 2006
Henderson et Pabis modifié	$MR = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$	Karathanos, 1999
Verma et al	$MR = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-gt)$	Verma et al, 1985

## 7.2 Résultats et discussion

### 7.2.1 Cinétique de séchage des feuilles des deux espèces

Les expériences de séchage ont été réalisées pour trois températures d'air asséchant (30°C, 40°C et 50°C), et ce pour trois vitesses d'air (0.5m/s, 1m/s, et 1.5m/s).

La teneur en eau initiale est de 3% ( $\pm 0.3\%$ , b.s) et de 1.1% ( $\pm 0.3\%$ , b.s) pour les feuilles d'*Asteriscus g* et de *Ziziphus sc*, respectivement. Cette dernière a été réduite à une teneur en eau finale qui varie de 0.1 à 0.4% (b.s) pour l'*Asteriscus g* et de 0.09 à 0.18% (b.s) pour le *Ziziphus sc*.

La température ambiante et l'humidité absolue de l'air durant la période de séchage variaient de 24°C à 33°C et de 32% à 40%, respectivement. Le processus de séchage a été supposé être terminé lorsque les changements dans la perte d'humidité étaient négligeables.

Les figures 24 et 25 représentent les courbes de séchage des feuilles d'*Asteriscus g* et de *Ziziphus sc*, respectivement, ces courbes représentent la perte de masse en fonction du temps, pour différentes conditions de l'air asséchant.

Comme cela est évident, dans ces courbes et dans celles des essais expérimentaux restants, on constate que les paramètres aérothermiques influent significativement sur l'allure des courbes de séchage.

Les figures 26 et 27 montrent le temps total de séchage des deux espèces en fonction de la température à vitesse d'air constante. Il est clair qu'à basse température, le temps total de séchage est beaucoup plus grand que celui à haute température, et ce pour les trois vitesses d'air. En effet, lorsque le séchage est effectué à une vitesse d'air constante de 1 m / s, le temps de séchage diminue d'environ 3 fois lorsque la température de séchage augmente de 30°C à 50°C.

En outre, on remarque que l'effet de la vitesse d'air sur le temps de séchage à basse température est supérieur à celui à haute température. En d'autres termes, l'effet de la température de l'air sur le temps de séchage est significatif, par rapport à celui de la vitesse d'air. Des résultats similaires ont été obtenus pour le séchage en couche minces d'abricots (Mirzaee et al, 2009) et du *Zizyphus jujube Mill* (Montevali et al, 2012).

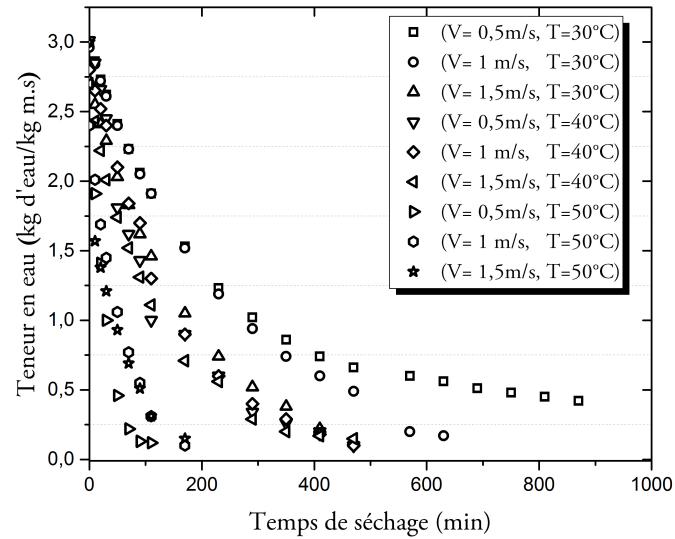


FIGURE 24 – Variation de la teneur en eau d’*Asteriscus. g* pour différentes conditions de l’air

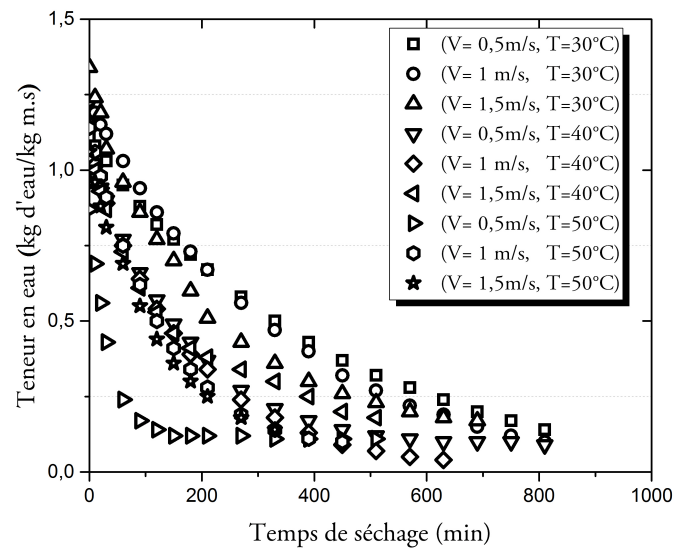


FIGURE 25 – Variation de la teneur en eau du *Ziziphus sc* pour différentes conditions de l’air

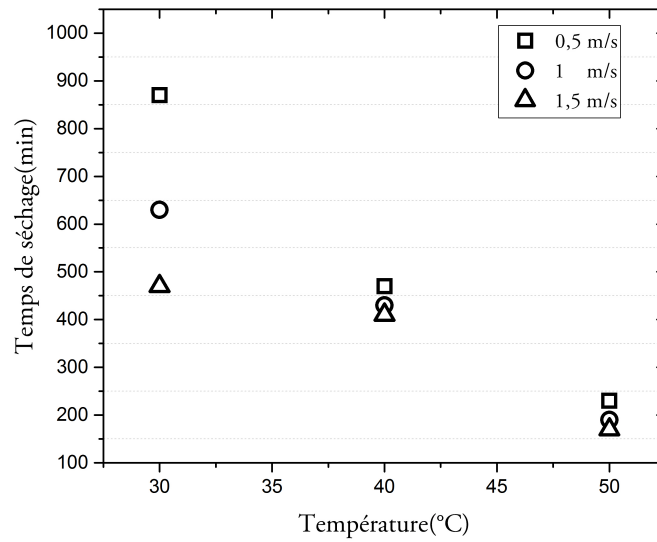


FIGURE 26 – Temps de séchage des feuilles d'*Asteriscus. g* en fonction de la température de l'air à différentes vitesses d'air.

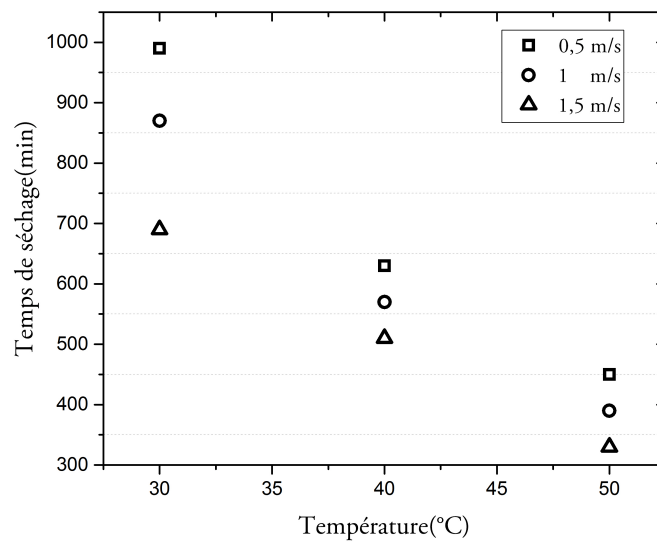


FIGURE 27 – Temps de séchage des feuilles du *Ziziphus sc* en fonction de la température de l'air à différentes vitesses d'air.

Les vitesses de séchage des deux espèces ont été calculées et leur variation avec le temps est illustrée dans les figures 28 et 29. Comme prévu, le séchage a eu lieu principalement dans la période à vitesse décroissante, en raison de l'élimination rapide de l'humidité. Durant cette période, la migration de l'humidité se fait par le mécanisme de diffusion. Ces résultats sont similaires avec des études réalisées pour le séchage de certaines espèces de plantes (Demiray et al, 2016; Rayaguru et Routray, 2011).

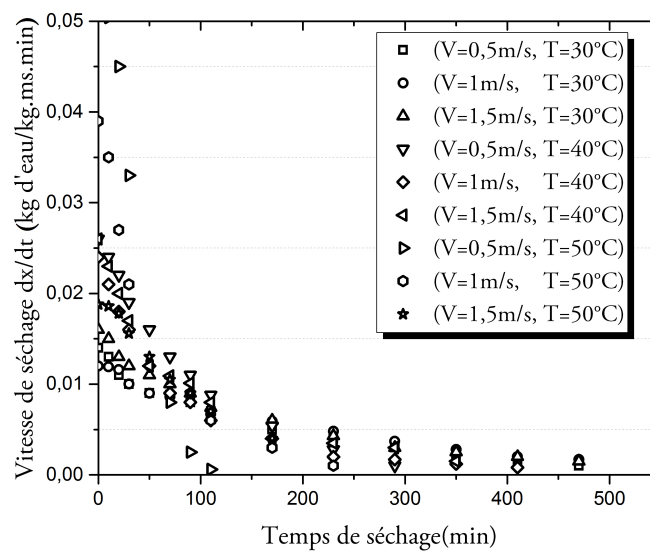


FIGURE 28 – Vitesse de séchage des feuilles d'*Asteriscus g* en fonction du temps pour différentes conditions de l'air asséchant

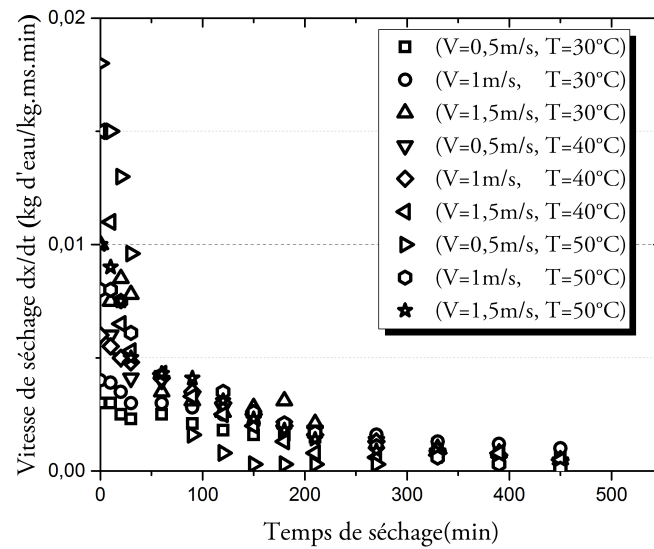


FIGURE 29 – Vitesse de séchage des feuilles du *Ziziphus sc* en fonction du temps pour différentes conditions de l'air asséchant.

### 7.2.2 Effet de la température d'air sur la vitesse de séchage

Les figures 30 et 31 illustrent les courbes de séchage des deux plantes pour différentes températures de l'air aux vitesses d'air 0,5, 1, et 1,5 m / s. Il est évident que la vitesse de séchage augmente avec l'augmentation de la température de l'air asséchant et par conséquent diminue le temps de séchage. En effet, une élévation de la différence de température entre l'air asséchant et les feuilles des deux espèces, augmente le coefficient de transfert de chaleur, ce qui influe sur la vitesse de transfert de chaleur et de masse.

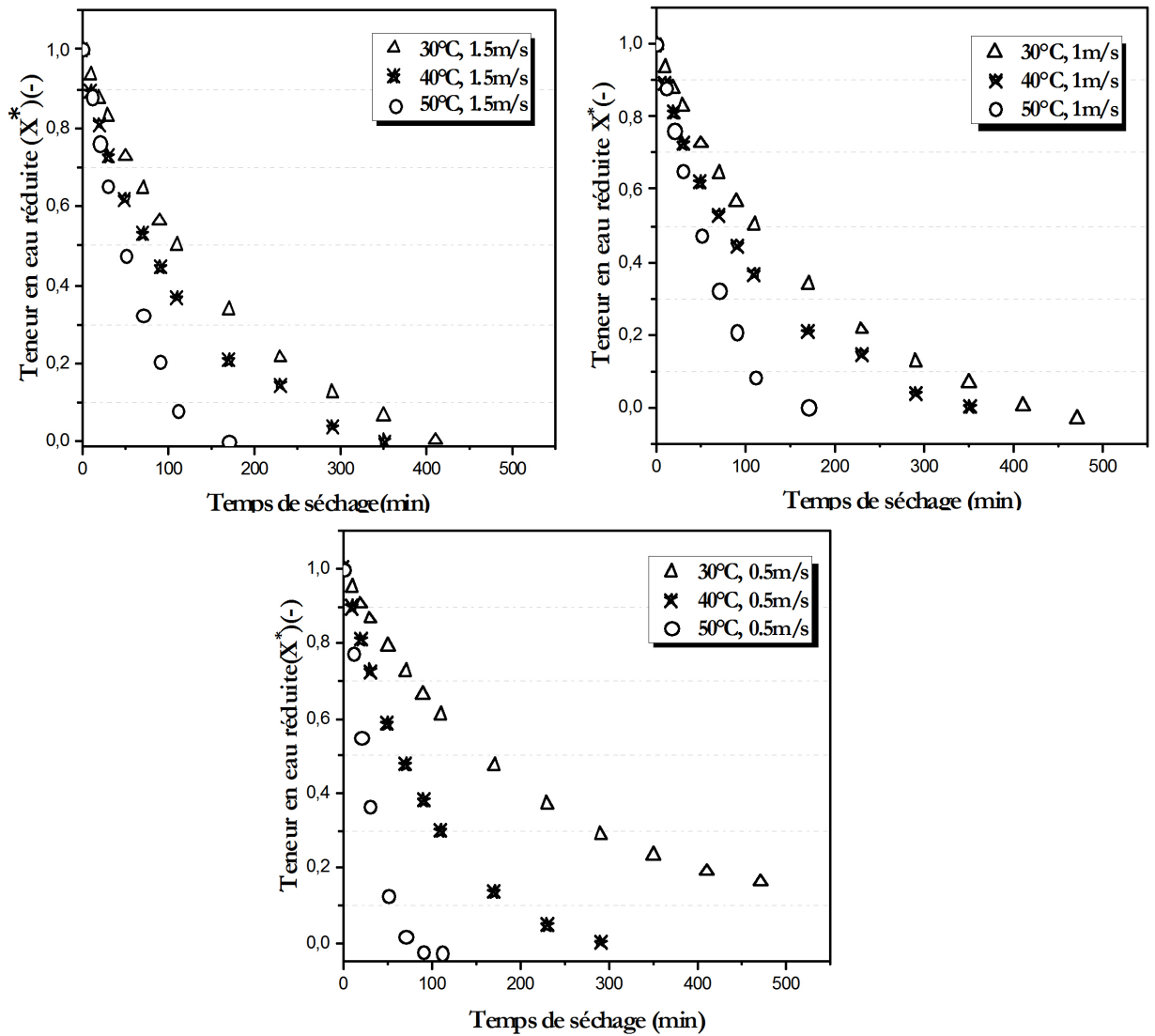


FIGURE 30 – Teneur en eau réduite en fonction du temps pour l'*Asteriscus g* à différentes températures et à vitesses d'air constantes .

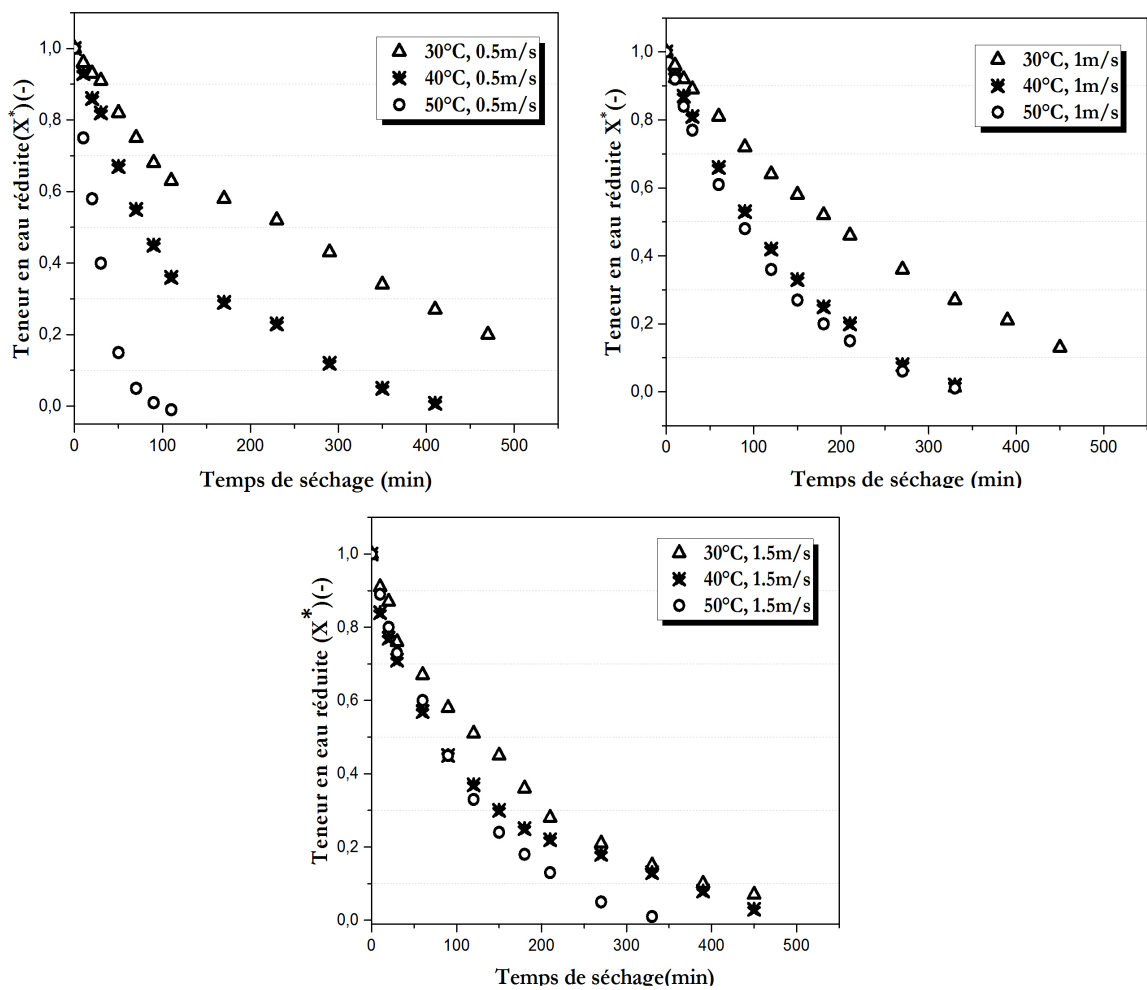


FIGURE 31 – Teneur en eau réduite en fonction du temps pour le *Ziziphus sc* à différentes températures et à vitesses d'air constantes .

Les variations des vitesses de séchage par rapport à la teneur en humidité à différentes températures sont indiquées sur les figures 32 et 33. On constate que, lorsque la teneur en humidité diminue, la vitesse de diffusion de l'humidité dans le produit et donc la vitesse de séchage diminue. Comme l'indiquent aussi les figures, la vitesse de séchage augmente en augmentant la température jusqu'à atteindre son maximum à  $T= 50^{\circ}\text{C}$ . Des résultats semblables ont été rapportés par Ong et Law (2009) et Meisami et al (2009).

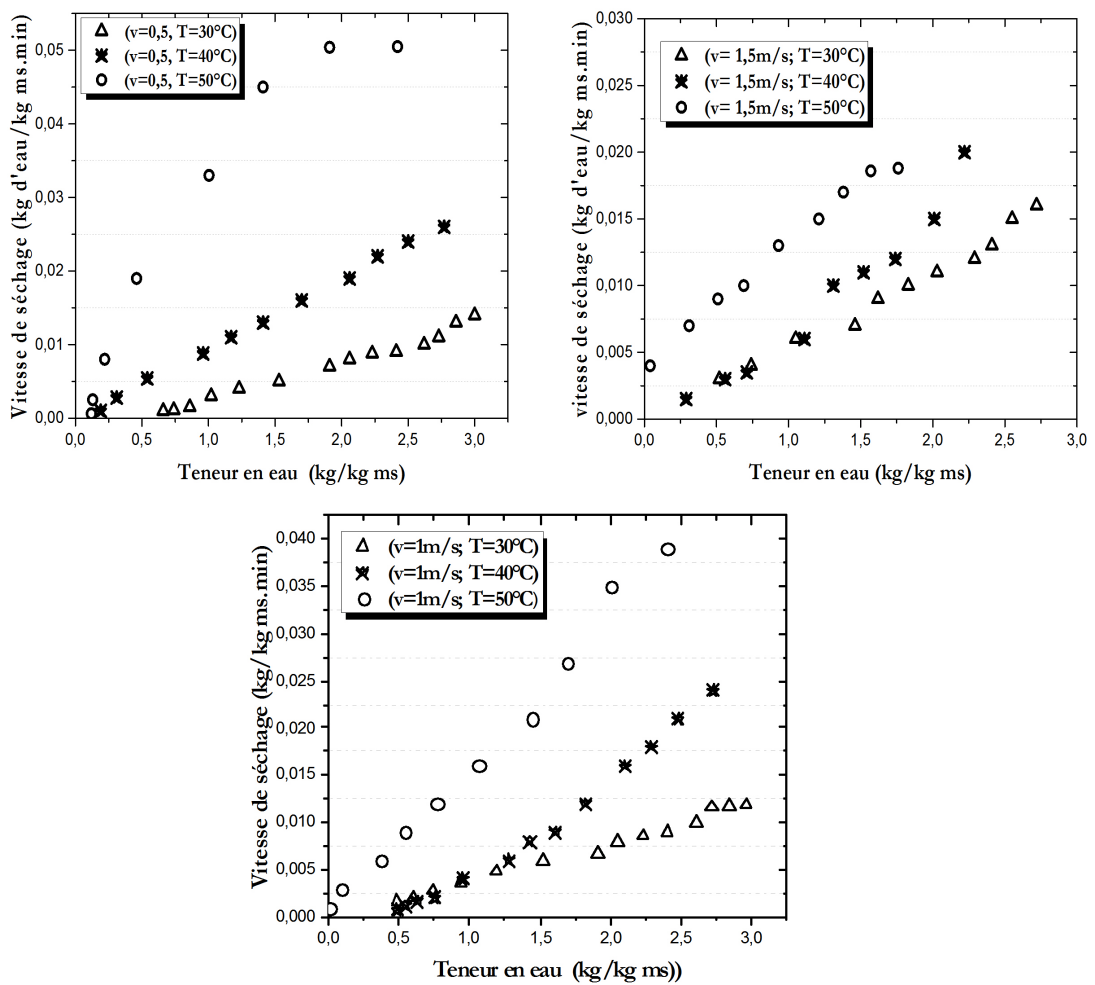


FIGURE 32 – Vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau d'*Asteriscus g* à différentes températures et à vitesses d'air constantes .

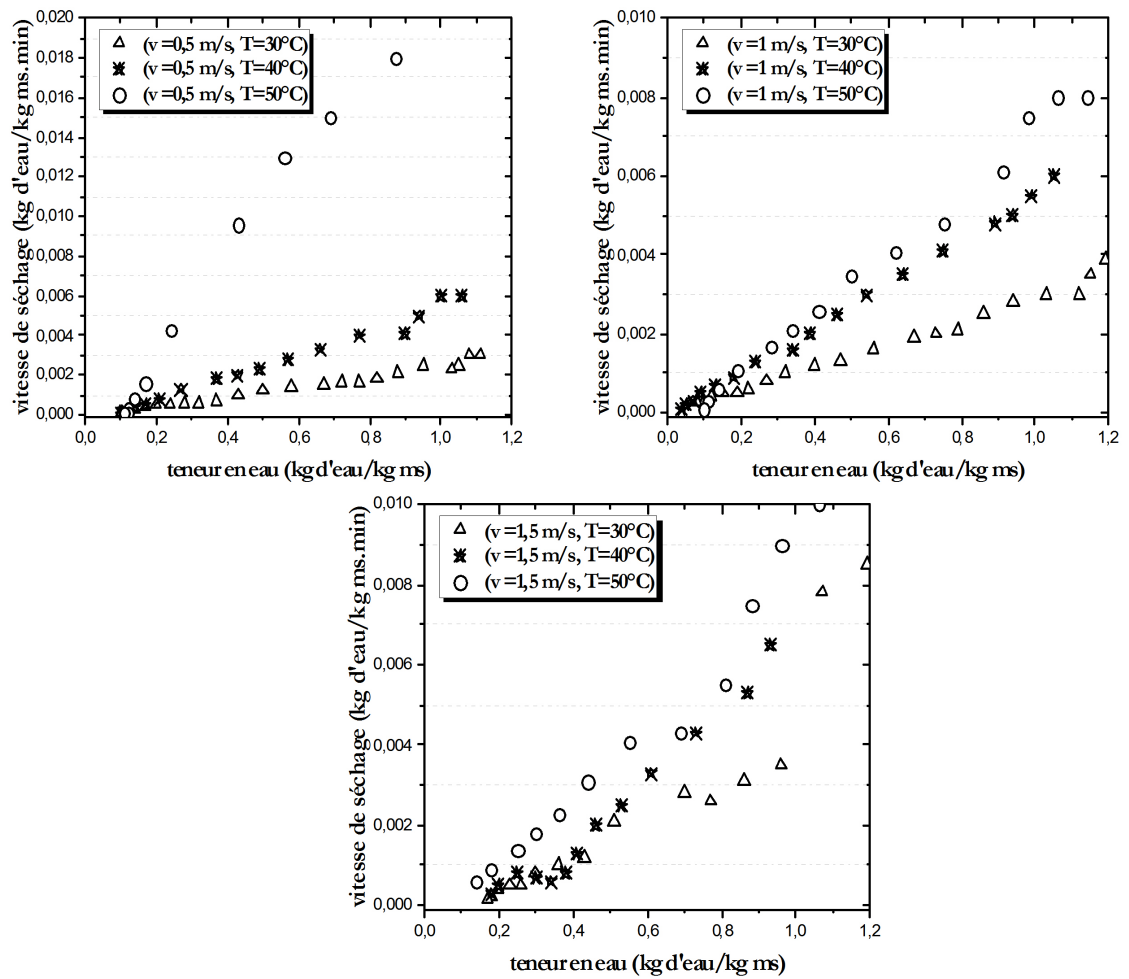


FIGURE 33 – vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau du Ziziphus sc à différentes températures et à vitesses d'air constante.

### 7.2.3 Effet de la vitesse d'air sur la vitesse de séchage

Les courbes de séchage des feuilles des deux plantes en question à 0,5, 1 et 1,5 m / s et à différentes températures 30 °C, 40°C et 50°C sont présentées dans les figures 34-37.

On constate que la vitesse de l'air n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de séchage et n'a pas affecté l'évolution de la teneur en humidité pendant le processus de séchage. Ces résultats indiquent que le facteur limitant de séchage est le transfert d'eau à l'intérieur des feuilles et non l'évaporation de l'eau à la surface du produit.

Selon Hui et al (2008), l'effet de la vitesse de l'air affecte principalement le transfert de masse externe. Il a peu d'effet sur le séchage lorsque la vitesse de diffusion interne est le facteur limitant dans le processus de séchage. Le mouvement de l'air est important notamment lors des premiers stades de séchage, lorsque le mécanisme de transfert de masse externe prédomine. Les mêmes résultats, concernant l'effet de la vitesse de l'air sur la cinétique de séchage, ont été rapportés pour les feuilles d'*Allium roseum* (Ben Haj Said et al., 2015) et les feuilles du laurier (Ghnimi et al., 2016).

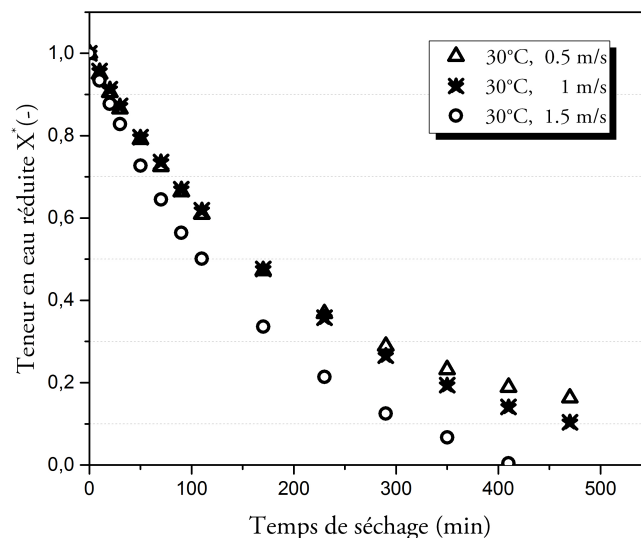


FIGURE 34 – Teneur en eau réduite en fonction du temps d'*Asteriscus g* à différentes vitesses d'air et à température constante .

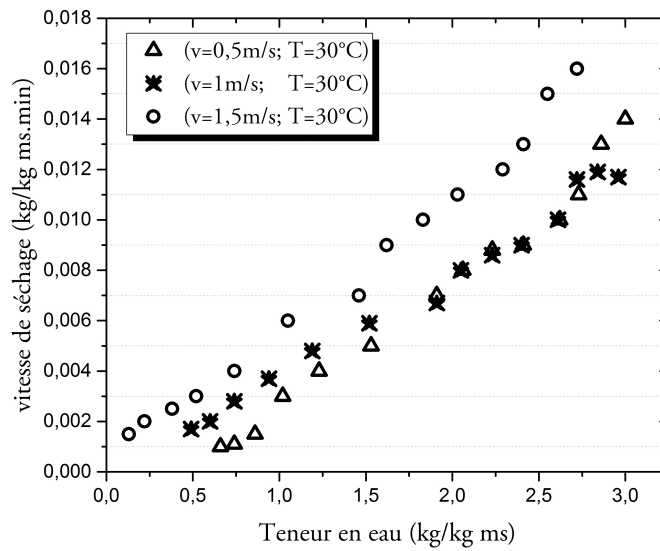


FIGURE 35 – Vtesse de séchage en fonction de la teneur en eau d’*Asteriscus g* à différentes vitesses d’air et à température constante .

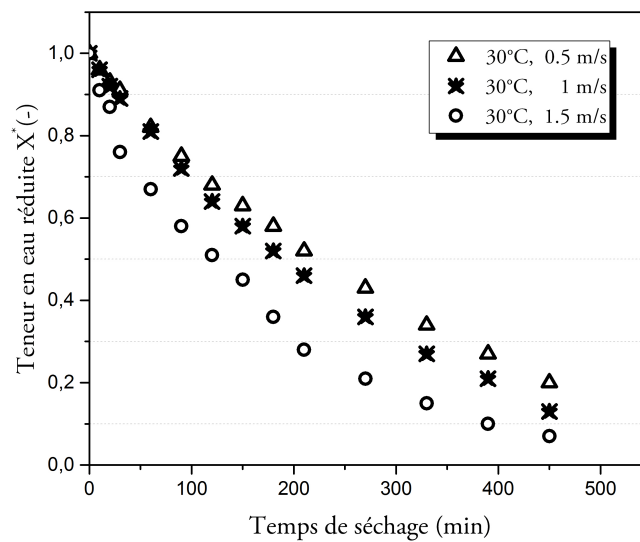


FIGURE 36 – Teneur en eau réduite en fonction du temps du *Ziziphus sc* à différentes vitesses d’air et à température constante .

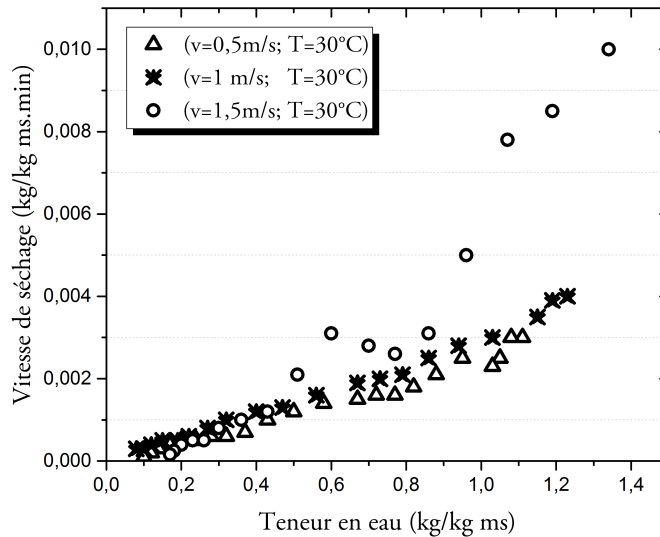


FIGURE 37 – Vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau du *Ziziphus sc* à différentes vitesses d'air et à température constante .

#### 7.2.4 Modélisation des cinétiques de séchage

Les valeurs estimées des coefficients de chaque model et leurs valeurs correspondantes de  $R^2$ ,  $\chi^2$  et RMSE sont données dans les tableaux 8-13. Tous les modèles décrivent de manière satisfaisante la cinétique de séchage en couche mince des feuilles d'*Asteriscus g* et du *Ziziphus sc* pour toutes les conditions de séchage appliquées. Pour les feuilles d'*Asteriscus g*, les valeurs des coefficients de détermination ( $R^2$ ) variaient de 0.964 à 0.9999, et les coefficients ( $\chi^2$ ) et RMSE variaient de 0.0021 à 0.09 et  $0.04 \cdot 10^{-3}$  à  $72 \cdot 10^{-3}$ , respectivement. Pour les feuilles du *Ziziphus sc*, les valeurs des coefficients de détermination ( $R^2$ ) variaient de 0.716 à 0.9999, et les coefficients ( $\chi^2$ ) et RMSE variaient de 0.0002 à 0.76 et  $0.46 \cdot 10^{-2}$  à  $240 \cdot 10^{-2}$ , respectivement. En comparant ces différents paramètres statistiques, Midilli et Kucuk a été retenu comme le model qui prédit le mieux les caractéristiques de séchage des feuilles d'*Asteriscus g* et du *Ziziphus sc*. On constate aussi que la constante de vitesse (k) des différents modèles augmente, avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la constante de séchage (k) avec la température a été démontrée également pour le séchage d'*Aloe vera* (Vega et al., 2007).

TABLE 8 – Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage d’*Asteriscus g* à  $V = 0.5\text{m/s}$

Model	Paramètres	30°C	40°C	50°C
Page	$(R^2)$	0.9998	0.9992	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	0.36	1.9	2.8
	$(\chi^2)$	0.0054	0.014	0.021
	Coefficients	$k=0.062, n=0.921$	$k=0.007, n=1.073$	$k=0.01, n=1.36$
Newton	$(R^2)$	0.998	0.998	0.990
	$RMSE(10^{-3})$	2.7	3.5	2.1
	$(\chi^2)$	0.014	0.018	0.015
	Coefficients	$k=0.004$	$k=0.011$	$k=0.035$
Handerson et Pabis	$(R^2)$	0.999	0.998	0.991
	$RMSE(10^{-3})$	1.6	3.3	18
	$(\chi^2)$	0.011	0.019	0.055
	Coefficients	$a=0.9, k=0.004$	$a=1.01, k=0.011$	$a=1, k=0.036$
Logarithmique	$(R^2)$	0.9999	0.9999	0.9970
	$RMSE(10^{-3})$	0.076	0.067	4.9
	$(\chi^2)$	0.0026	0.0029	0.031
	Coefficients	$a=1, k=0.004, c=0.068$	$a=1, k=0.009, c=-0.06$	$a=1, k=0.02, c=-0.1$
Two term	$(R^2)$	0.999	0.9994	0.991
	$RMSE(10^{-3})$	0.075	0.08	18
	$(\chi^2)$	0.0029	0.013	0.068
	Coefficients	$a=0.8, k_1=0.05, b=0.1, k_2=0.01$	$a=-0.9, k_1=0.8, b=1.9, k_2=0.01$	$a=0.03, k_1=0.004, b=0.1, k_2=0.03$
Wang et Singh	$(R^2)$	0.9970	0.9950	0.9970
	$RMSE(10^{-3})$	6.02	11	5.5
	$(\chi^2)$	0.022	0.035	0.030
	Coefficients	$a=0.03, b = 4.10^{-6}$	$a=-0.008, b = 2.10^{-5}$	$a=0.02, b=2.10^{-4}$
Midilli et Kucuk	$(R^2)$	0.9999	0.9999	0.9998
	$RMSE(10^{-3})$	0.044	0.11	0.28
	$(\chi^2)$	0.0021	0.003	0.008
	Coefficients	$a=1, k=0.005, n=1, b = 8.10^{-5}$	$a=0.9, k=0.004, n=1, b = -2.10^{-4}$	$a=0.9, k=0.004, n=1, b = -4.10^{-5}$
Two term exponential	$(R^2)$	0.9999	0.9980	0.9720
	$RMSE(10^{-3})$	0.17	1.5	4.2
	$(\chi^2)$	0.003	0.019	0.09
	Coefficients	$a=0.4, k=0.007$	$a=1, k=0.01$	$a=1, k=0.02$
Handerson et Pabis modifié	$(R^2)$	0.9999	0.9999	0.9995
	$RMSE(10^{-3})$	0.08	0.08	0.98
	$(\chi^2)$	0.003	0.004	0.022
	Coefficients	$a=-24, k=0.003, b=16, g=0.003, c=9.7, h=0.004$	$a=-24, k=0.006, b=15, g=0.006, c=8.6, h=0.008$	$a=-24, k=0.004, b=15, g=0.003, c=10, h=0.009$
Approximation de la diffusion	$(R^2)$	0.9980	0.9980	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	2.7	0.13	3.15
	$(\chi^2)$	0.003	0.021	0.026
	Coefficients	$a=0.3, k=0.02, b=2.6$	$a=0.4, k=0.01, b=1$	$a=0.06, k=0.06, b=1$
Verma et al	$(R^2)$	0.9980	0.9999	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	2.7	0.27	7.9
	$(\chi^2)$	0.01	0.004	0.028
	Coefficients	$a=3, k=0.004, g=0.004$	$a=2.10^5, k=0.006, g=0.007$	$a=-13, k=0.02, g=0.017$

TABLE 9 – Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage d’*Asteriscus g* à  $V = 1$  m/s

Model	Paramètres	30°C	40°C	50°C
Page	$(R^2)$	0.9997	0.9991	0.9940
	$RMSE(10^{-3})$	0.56	2.2	12
	$(\chi^2)$	0.0068	0.013	0.039
	Coefficients	k=0.003, n=1	k=0.01, n=0.8	k=0.01, n=1
Newton	$(R^2)$	0.9996	0.9890	0.9930
	$RMSE(10^{-3})$	0.99	26	14
	$(\chi^2)$	0.008	0.045	0.040
	Coefficients	k=0.004	k=0.007	k=0.019
Handerson et Pabis	$(R^2)$	0.9996	0.992	0.994
	$RMSE(10^{-3})$	0.92	17	14
	$(\chi^2)$	0.008	0.038	0.042
	Coefficients	a=1, k=0.004	a=0.9, k=0.006	a=1, k=0.02
Logarithmique	$(R^2)$	0.9999	0.9993	0.9997
	$RMSE(10^{-3})$	0.15	1.6	0.57
	$(\chi^2)$	0.0037	0.012	0.009
	Coefficients	a=1,k=0.004, c=-0.05	a=0.8,k=0.009, c=-0.1	a=1,k=0.01, c=-0.10
Two term	$(R^2)$	0.9996	0.9999	0.9940
	$RMSE(10^{-3})$	0.92	0.24	14
	$(\chi^2)$	0.009	0.0049	0.049
	Coefficients	a=1, $k_1=0.004$ , b=0.1, $k_2=0.01$	a=-0.4, $k_1=0.003$ , b=2, $k_2=0.01$	a=1, $k_1=0.02$ , b=0.03, $k_2=0.02$
Wang et Singh	$(R^2)$	0.998	0.971	0.986
	$RMSE(10^{-3})$	3.5	72	32
	$(\chi^2)$	0.017	0.077	0.063
	Coefficients	a=-0.003, b = $4.10^{-6}$	a=-0.005, b = $8.10^{-6}$	a=-0.01, b= $3^{-5}$
Midilli et Kucuk	$(R^2)$	0.9999	0.9999	0.9997
	$RMSE(10^{-3})$	0.15	0.18	0.49
	$(\chi^2)$	0.003	0.004	0.009
	Coefficients	a=1,k=0.01, n=1 ,b = $8.10^{-5}$	a=1,k=0.01, n=1,b = $-1.10^{-4}$	a=1,k=0.02, n=1,b = $-5.10^{-4}$
Two term exponential	$(R^2)$	0.9996	0.9980	0.9930
	$RMSE(10^{-3})$	0.37	4.3	15
	$(\chi^2)$	0.009	0.019	0.043
	Coefficients	a=1,k=0.004	a=0.2,k=0.02	a=1,k=0.02
Handerson et Pabis modifié	$(R^2)$	0.9996	0.9998	0.9994
	$RMSE(10^{-3})$	0.16	0.36	1.2
	$(\chi^2)$	0.01	0.006	0.017
	Coefficients	a=-23,k=0.004 b=14,g=0.004 c=9.7,h=0.004	a=-22,k=0.006 b=15,g=0.006 c=8.6,h=0.008	a=-22,k=0.009 b=15,g=0.009 c=8.7,h=0.009
Approximation de la diffusion	$(R^2)$	0.9998	0.9640	0.9950
	$RMSE(10^{-3})$	0.35	26	11
	$(\chi^2)$	0.005	0.09	0.041
	Coefficients	a=5,k=0.005 b=1	a=1,k=0.009 b=1	a=3.4,k=0.02 b=1.1
Verma et al	$(R^2)$	0.9996	0.9880	0.9850
	$RMSE(10^{-3})$	0.15	30.4	41
	$(\chi^2)$	0.008	0.05	0.070
	Coefficients	a=-1,k=0.006 g=0.006	a= $1.10^3$ ,k=0.006 g=0.006	a= $3.10^5$ ,k=0.006 g=0.006

TABLE 10 – Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage d’*Asteriscus g* à  $V = 1.5\text{m/s}$

Model	Paramètres	30°C	40°C	50°C
Page	$(R^2)$	0.9970	0.9980	0.9900
	$RMSE(10^{-3})$	7.2	4.5	20
	$(\chi^2)$	0.024	0.021	0.054
	Coefficients	k=0.004, n=1	k=0.01, n=1	k=0.004, n=1
Newton	$(R^2)$	0.9960	0.9980	0.9810
	$RMSE(10^{-3})$	11	4.8	41
	$(\chi^2)$	0.03	0.021	0.071
	Coefficients	k=0.006	k=0.009	k=0.016
Handerson et Pabis	$(R^2)$	0.9960	0.9980	0.9830
	$RMSE(10^{-3})$	11	4.2	36
	$(\chi^2)$	0.03	0.02	0.07
	Coefficients	a=1, k=0.006	a=1, k=0.009	a=1, k=0.017
Logarithmique	$(R^2)$	0.9998	0.9980	0.9998
	$RMSE(10^{-3})$	0.36	3.03	0.34
	$(\chi^2)$	0.005	0.018	0.007
	Coefficients	a=1, k=0.005, c=-0.1	a=1, k=0.008, c=-0.03	a=1.3, k=0.009, c=-0.37
Two term	$(R^2)$	0.9960	0.9980	0.9830
	$RMSE(10^{-3})$	11	4.2	21
	$(\chi^2)$	0.033	0.023	0.085
	Coefficients	a=1, $k_1=0.006$ , b=0.03, $k_2=0.006$	a=-0.9, $k_1=0.008$ , b=0.04, $k_2=0.01$	a=0.8, $k_1=0.02$ , b=0.1, $k_2=0.02$
Wang et Singh	$(R^2)$	0.9950	0.9860	0.9995
	$RMSE(10^{-3})$	15	32	1.09
	$(\chi^2)$	0.036	0.057	0.012
	Coefficients	a=-0.004, b = $6.10^{-6}$	a=0.006, b = $10^{-5}$	a=-0.01, b= $3.10^{-5}$
Midilli et Kucuk	$(R^2)$	0.9999	0.9995	0.9998
	$RMSE(10^{-3})$	0.011	1.1	0.35
	$(\chi^2)$	0.0033	0.011	0.008
	Coefficients	a=1, k=0.006, n=1, b = $-2.10^{-4}$	a=1, k=0.01, n=0.8, b = $-2.10^{-4}$	a=1, k=0.009, n=1, b = $-0.001$
Two term exponential	$(R^2)$	0.9980	0.9980	0.9900
	$RMSE(10^{-3})$	6.6	4.8	22
	$(\chi^2)$	0.023	0.022	0.056
	Coefficients	a=1.6, k=0.008	a=1, k=0.009	a=2, k=0.02
Handerson et Pabis modifié	$(R^2)$	0.9980	0.9980	0.9998
	$RMSE(10^{-3})$	5.8	4.2	0.27
	$(\chi^2)$	0.021	0.024	0.009
	Coefficients	a=-25, k=0.004 b=15, g=0.01 c=10, h=0.01	a=-22, k=0.006 b=14, g=0.006 c=8, h=0.006	a=-22, k=0.006 b=14, g=0.005 c=9, h=0.005
Approximation de la diffusion	$(R^2)$	0.9980	0.9980	0.9900
	$RMSE(10^{-3})$	1.1	4.7	23
	$(\chi^2)$	0.02	0.023	0.059
	Coefficients	a=-2, k=0.01 b=1	a=-24, k=0.009 b=1	a=7, k=0.02 b=1
Verma et al	$(R^2)$	0.9996	0.9980	0.9998
	$RMSE(10^{-3})$	1.1	4.7	0.28
	$(\chi^2)$	0.01	0.023	0.006
	Coefficients	a=8, k=0.006 g=0.005	a=34, k=0.007 g=0.007	a=-3, k=0.005 g=0.005

TABLE 11 – Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage de *Ziziphus sc* à  $V = 0.5\text{m/s}$ 

Model	Paramètres	30°C	40°C	50°C
Page	$(R^2)$	0.9980	0.9940	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	19	40	15
	$(\chi^2)$	0.013	0.024	0.003
	Coefficients	$k=0.001, n=1$	$k=0.003, n=1$	$k=0.02, n=1$
Newton	$(R^2)$	0.9960	0.9920	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	28	45	18
	$(\chi^2)$	0.013	0.035	0.049
	Coefficients	$k=0.003$	$k=0.007$	$k=0.029$
Handerson et Pabis	$(R^2)$	0.9960	0.9930	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	27	46	19
	$(\chi^2)$	0.012	0.034	0.004
	Coefficients	$a=1, k=0.003$	$a=1, k=0.007$	$a=1, k=0.03$
Logarithmique	$(R^2)$	0.9998	0.9998	0.9996
	$RMSE(10^{-3})$	0.6	0.69	0.9
	$(\chi^2)$	0.006	0.0007	0.001
	Coefficients	$a=1.2, k=0.002,$ $c=-0.18$	$a=1, k=0.005,$ $c=-0.1$	$a=1, k=0.02,$ $c=-0.002$
Two term	$(R^2)$	0.9960	0.9950	0.9996
	$RMSE(10^{-3})$	29	41	0.9
	$(\chi^2)$	0.012	0.023	0.001
	Coefficients	$a=1, k_1=0.003,$ $b=0.1, k_2=0.003$	$a=-5, k_1=0.01,$ $b=-4, k_2=0.01$	$a=1, k_1=0.02,$ $b=-0.01, k_2=-0.006$
Wang et Singh	$(R^2)$	0.9980	0.9870	0.7160
	$RMSE(10^{-3})$	17	62	240
	$(\chi^2)$	0.005	0.061	0.76
	Coefficients	$a=-0.002, b = 2.10^{-6}$	$a=-0.004, b = 4.10^{-6}$	$a=0.008, b=10^{-5}$
Midilli et Kucuk	$(R^2)$	0.9998	0.9997	0.9998
	$RMSE(10^{-3})$	0.56	0.98	0.7
	$(\chi^2)$	0.0004	0.001	0.0005
	Coefficients	$a=1, k=0.003,$ $n=1, b = -0.0001$	$a=1, k=0.004,$ $n=1, b = -0.0001$	$a=1, k=0.02,$ $n=1, b = -5.10^{-5}$
Two term exponential	$(R^2)$	0.9960	0.9920	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	29	47	19
	$(\chi^2)$	0.01	0.036	0.005
	Coefficients	$a=1, k=0.003$	$a=1, k=0.007$	$a=1, k=0.02$
Handerson et Pabis modifié	$(R^2)$	0.9970	0.9999	0.9990
	$RMSE(10^{-3})$	27	0.62	17
	$(\chi^2)$	0.009	0.0004	0.002
	Coefficients	$a=-24, k=0.002$ $b=16, g=0.002$ $c=9, h=0.002$	$a=-23, k=0.003$ $b=15, g=0.003$ $c=9, h=0.003$	$a=-22, k=0.019$ $b=14, g=0.02$ $c=9, h=0.2$
Approximation de la diffusion	$(R^2)$	0.9980	0.9998	0.9996
	$RMSE(10^{-3})$	17	0.63	10
	$(\chi^2)$	0.004	0.0006	0.0012
	Coefficients	$a=47, k=0.005$ $b=1$	$a=1, k=0.005$ $b=0.24$	$a=1, k=0.02$ $b=0.01$
Verma et al	$(R^2)$	0.9970	0.9998	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	27	0.62	20
	$(\chi^2)$	0.01	0.0005	0.004
	Coefficients	$a=-0.0001, k=0.004$ $g=0.003$	$a=0.2, k=0.001$ $g=0.005$	$a=-0.1, k=0.03$ $g=0.029$

TABLE 12 – Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage de *Ziziphus sc* à  $V = 1\text{m/s}$ 

Model	Paramètres	30°C	40°C	50°C
Page	$(R^2)$	0.9970	0.9870	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	22	65	22
	$(\chi^2)$	0.007	0.065	0.005
	Coefficients	$k=0.001, n=1$	$k=0.002, n=1$	$k=0.005, n=1$
Newton	$(R^2)$	0.9950	0.9830	0.9970
	$RMSE(10^{-3})$	32	72	26
	$(\chi^2)$	0.017	0.08	0.008
	Coefficients	$k=0.0039$	$k=0.007$	$k=0.008$
Handerson et Pabis	$(R^2)$	0.9950	0.9840	0.9970
	$RMSE(10^{-3})$	32	73	26
	$(\chi^2)$	0.015	0.08	0.008
	Coefficients	$a=1, k=0.004$	$a=1, k=0.008$	$a=1, k=0.008$
Logarithmique	$(R^2)$	0.9999	0.9999	0.9997
	$RMSE(10^{-3})$	0.74	0.35	0.85
	$(\chi^2)$	0.0003	0.0001	0.0008
	Coefficients	$a=1, k=0.002,$ $c=-0.19$	$a=1, k=0.005,$ $c=-0.17$	$a=1, k=0.007,$ $c=-0.07$
Two term	$(R^2)$	0.9950	0.9870	0.9970
	$RMSE(10^{-3})$	34	70	29
	$(\chi^2)$	0.015	0.063	0.0085
	Coefficients	$a=1, k_1=0.004,$ $b=0.1, k_2=0.004$	$a=-9, k_1=0.01,$ $b=-7, k_2=-0.01$	$a=1, k_1=0.008,$ $b=0.03, k_2=0.008$
Wang et Singh	$(R^2)$	0.9980	0.9900	0.9930
	$RMSE(10^{-3})$	17	56	40
	$(\chi^2)$	0.004	0.048	0.022
	Coefficients	$a=-0.003, b = 2.10^{-6}$	$a=-0.004, b = 5.10^{-6}$	$a=-0.005, b=8.10^{-6}$
Midilli et Kucuk	$(R^2)$	0.9999	0.9999	0.9996
	$RMSE(10^{-3})$	0.46	0.59	10
	$(\chi^2)$	0.0002	0.0004	0.001
	Coefficients	$a=1, k=0.003,$ $n=1, b = -0.0002$	$a=1, k=0.005,$ $n=1, b = -0.0002$	$a=1, k=0.006,$ $n=1, b = -0.0001$
Two term exponential	$(R^2)$	0.9950	0.9870	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	33	66	20
	$(\chi^2)$	0.017	0.066	0.005
	Coefficients	$a=1, k=0.004$	$a=1.7, k=0.01$	$a=1.5, k=0.01$
Handerson et Pabis modifié	$(R^2)$	0.9950	0.9997	0.9994
	$RMSE(10^{-3})$	41	10	16
	$(\chi^2)$	0.026	0.001	0.002
	Coefficients	$a=-28, k=0.01$ $b=12, g=0.01$ $c=12, h=0.01$	$a=-22, k=0.002$ $b=15, g=0.002$ $c=15, h=0.002$	$a=-25.3, k=0.02$ $b=11.4, g=0.02$ $c=11.4, h=0.02$
Approximation de la diffusion	$(R^2)$	0.9980	0.9999	0.9970
	$RMSE(10^{-3})$	20	0.34	28
	$(\chi^2)$	0.006	0.0001	0.009
	Coefficients	$a=50, k=0.006$ $b=1$	$a=1, k=0.005$ $b=-0.05$	$a=1, k=0.008$ $b=1$
Verma et al	$(R^2)$	0.9980	0.9999	0.9997
	$RMSE(10^{-3})$	21	0.34	8
	$(\chi^2)$	0.006	0.0001	0.0007
	Coefficients	$a=-2.2, k=0.007$ $g=0.006$	$a=-0.1, k=-0.0003$ $g=0.006$	$a=-0.0002, k=0.004$ $g=0.005$

TABLE 13 – Résultats de la modélisation des cinétiques de séchage de *Ziziphus sc* à  $V = 1.5\text{m/s}$ 

Model	Paramètres	30°C	40°C	50°C
Page	$(R^2)$	0.9970	0.9980	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	23	16	22
	$(\chi^2)$	0.008	0.003	0.004
	Coefficients	$k=0.007, n=1$	$k=0.02, n=0.77$	$k=0.009, n=1$
Newton	$(R^2)$	0.9970	0.9880	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	24	47	21
	$(\chi^2)$	0.01	0.031	0.005
	Coefficients	$k=0.005$	$k=0.008$	$k=0.009$
Handerson et Pabis	$(R^2)$	0.9980	0.9940	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	21	34	21
	$(\chi^2)$	0.007	0.015	0.004
	Coefficients	$a=1, k=0.005$	$a=1, k=0.007$	$a=1, k=0.009$
Logarithmique	$(R^2)$	0.9980	0.9950	0.9992
	$RMSE(10^{-3})$	19	31	14
	$(\chi^2)$	0.005	0.011	0.002
	Coefficients	$a=1, k=0.005, c=-0.02$	$a=0.8, k=0.008, c=-0.04$	$a=1, k=0.007, c=-0.06$
Two term	$(R^2)$	0.9980	0.9980	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	22	18	23
	$(\chi^2)$	0.007	0.04	0.004
	Coefficients	$a=1.4, k_1=0.006, b=-0.4, k_2=0.007$	$a=-0.2, k_1=0.03, b=0.7, k_2=0.005$	$a=1, k_1=0.009, b=-0.01, k_2=0.02$
Wang et Singh	$(R^2)$	0.9800	0.9510	0.9930
	$RMSE(10^{-3})$	69	100	41
	$(\chi^2)$	0.076	0.132	0.017
	Coefficients	$a=-0.003, b = 4.10^{-6}$	$a=-0.005, b = 710^{-6}$	$a=-0.006, b=2.10^{-4}$
Midilli et Kucuk	$(R^2)$	0.9990	0.9991	0.9993
	$RMSE(10^{-3})$	16	14	14
	$(\chi^2)$	0.004	0.0023	0.0016
	Coefficients	$a=1, k=0.009, n=0.88, b = -8.10^{-5}$	$a=1, k=0.028, n=0.7, b = -7.10^{-5}$	$a=1, k=0.011, n=1, b = -2.10^{-5}$
Two term exponential	$(R^2)$	0.9970	0.9970	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	25	24	21
	$(\chi^2)$	0.01	0.007	0.004
	Coefficients	$a=1, k=0.005$	$a=0.1, k=0.04$	$a=0.02, k=0.44$
Handerson et Pabis modifié	$(R^2)$	0.9980	0.9980	0.9996
	$RMSE(10^{-3})$	22	20	11
	$(\chi^2)$	0.006	0.003	0.0007
	Coefficients	$a=-24, k=0.003, b=15, g=0.003, c=9, h=0.004$	$a=-23, k=0.01, b=15, g=0.009, c=9, h=0.01$	$a=-21, k=0.021, b=15, g=0.003, c=9, h=0.017$
Approximation de la diffusion	$(R^2)$	0.9970	0.9860	0.9980
	$RMSE(10^{-3})$	27	54	23
	$(\chi^2)$	0.011	0.036	0.005
	Coefficients	$a=1, k=0.005, b=1$	$a=1, k=0.007, b=1$	$a=0.4, k=0.009, b=1$
Verma et al	$(R^2)$	0.9970	0.9981	0.9970
	$RMSE(10^{-3})$	26	65	25
	$(\chi^2)$	0.01	0.051	0.005
	Coefficients	$a=-0.1, k=0.005, g=0.005$	$a=-4.10^4, k=0.005, g=0.005$	$a=-0.0002, k=0.005, g=0.005$

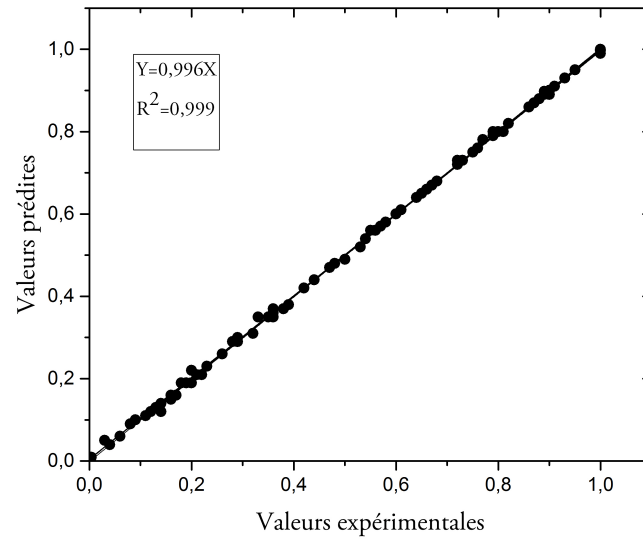


FIGURE 38 – Teneur en eau réduite prédites en fonction de la teneur en eau réduite expérimentale d’*Asteriscus g*

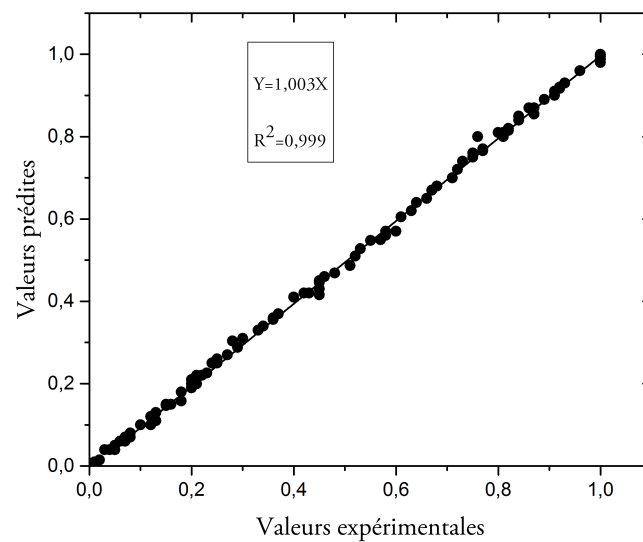


FIGURE 39 – Teneur en eau réduite prédites en fonction de la teneur en eau réduite expérimentale du *Ziziphus sc*.

Les figures 38 et 39 montrent l’adéquation entre les courbes de séchage calculées (model Midilli et Kucuk) et expérimentales des feuilles d’*Asteriscus .g* et du *Ziziphus sc*, respectivement.

### 7.2.5 Effet de la température et la vitesse d'air sur la diffusivité hydrique effective

La méthode de la pente a été utilisée pour calculer les diffusivités hydriques effectives ( $D_{eff}$ ) des deux plantes.

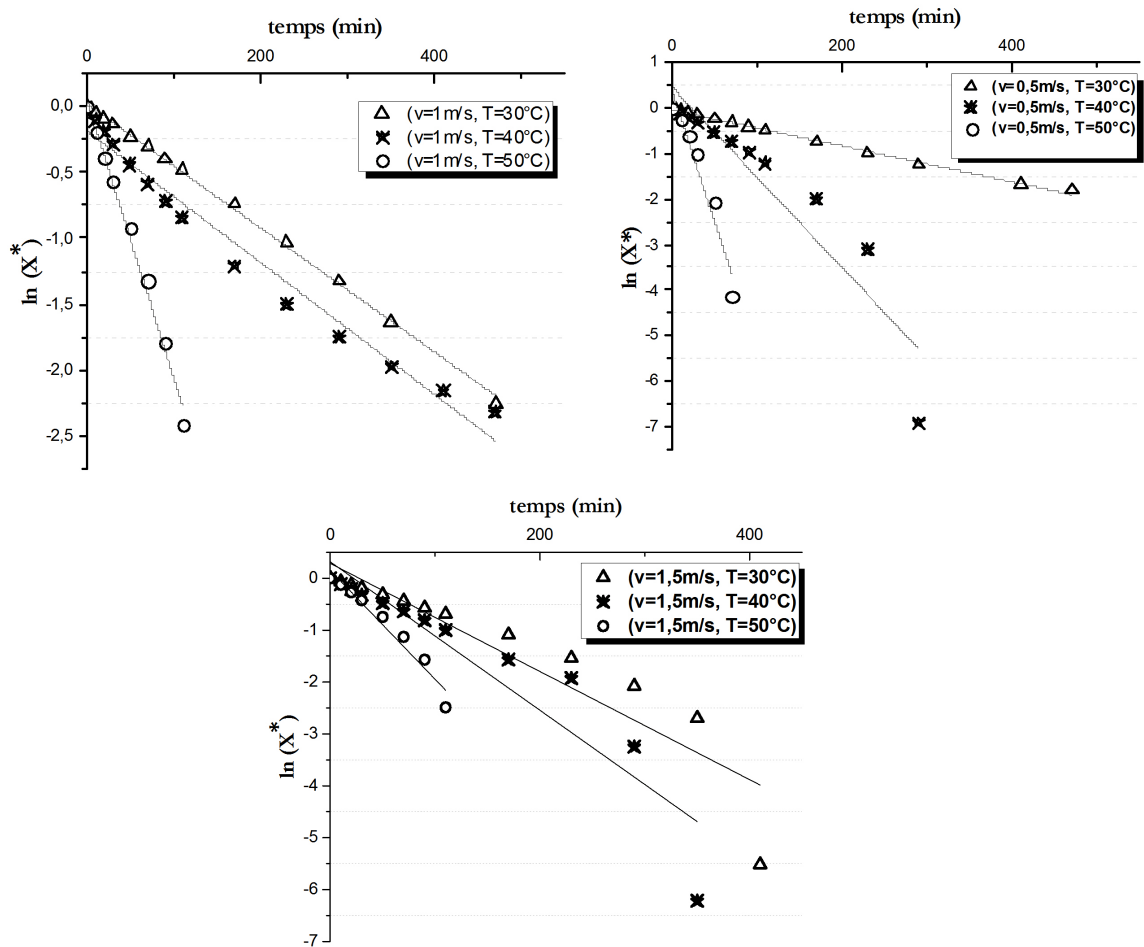


FIGURE 40 – La relation linéaire entre  $\ln(X^*)$  et le temps de séchage d'Asteriscus g

La variation de  $\ln(x^*)$  expérimental avec le temps de séchage pour les feuilles d'*Asteriscus g* et de *Ziziphus sc* à différentes conditions de température et de vitesse d'air est montrée sur les figures 40 et 41, respectivement.

Une relation linéaire a été trouvée entre  $\ln(x^*)$  et le temps de séchage avec un coefficient de détermination supérieur à 0.92. L'équation (18) et les pentes déduites des régressions linaires ont permis le calcul de la diffusivité hydrique effective pour chaque essai.

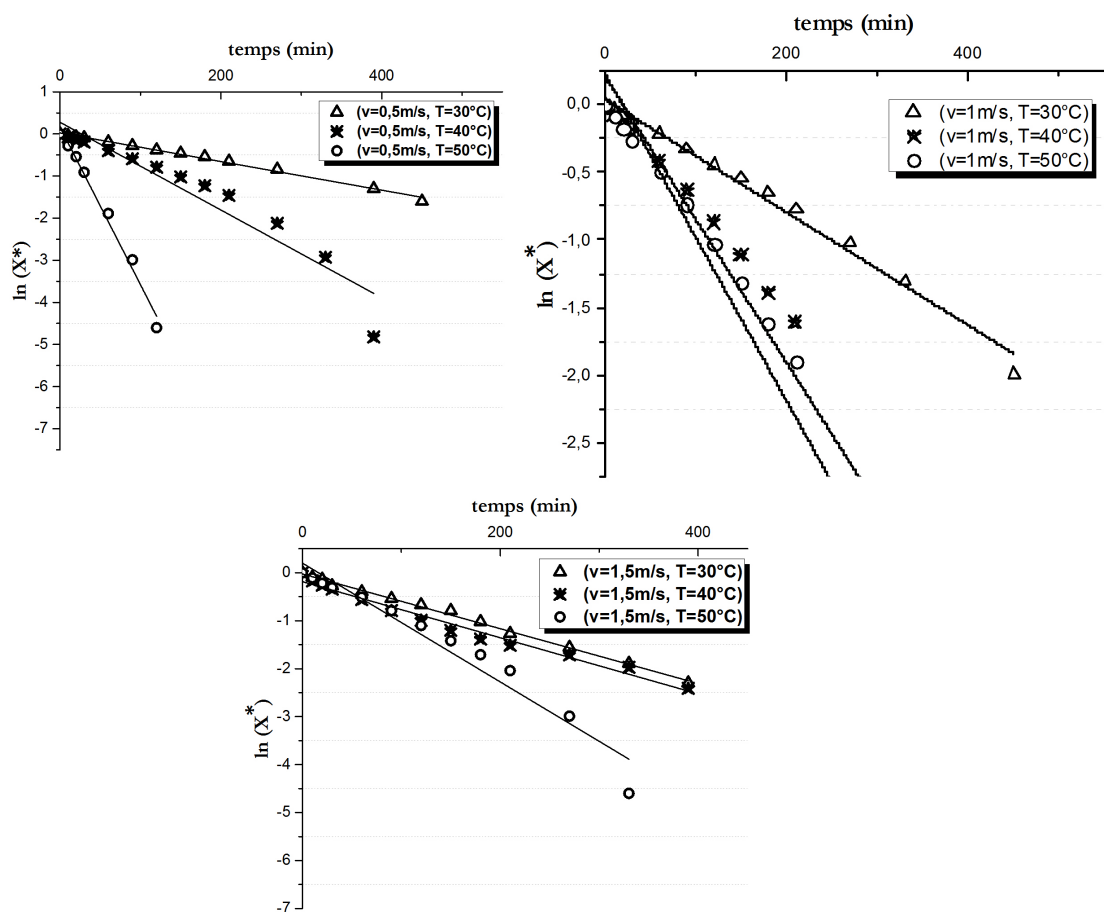


FIGURE 41 – La relation linéaire entre  $\ln(X^*)$  et le temps de séchage du *Ziziphus sc*

Les valeurs de la diffusivité hydrique des feuilles d'*Asteriscus g* et du *Ziziphus sc* sont récapitulées dans les tableaux 14 et 15, respectivement.

TABLE 14 – Diffusivités hydriques effectives des feuilles d'*Asteriscus g*

Conditions de séchage		Diffusivité hydrique. $10^{-11}(m^2/s)$	$R^2$
V(m/s)	T(°C)		
0.5	30	1.58	0.995
	40	8.04	0.933
	50	23.17	0.925
1	30	1.91	0.990
	40	2.03	0.970
	50	8.57	0.988
1.5	30	4.06	0.928
	40	5.69	0.934
	50	8.53	0.977

TABLE 15 – Diffusivités hydriques effectives des feuilles de *Ziziphus sc*

Conditions de séchage		Diffusivité hydrique. $10^{-11}(m^2/s)$	$R^2$
V(m/s)	T(°C)		
0.5	30	0.91	0.993
	40	2.08	0.975
	50	9.39	0.986
1	30	1.11	0.984
	40	2.03	0.970
	50	2.48	0.985
1.5	30	1.59	0.997
	40	1.72	0.985
	50	2.53	0.993

Pour les feuilles d'*Asteriscus g*, les diffusivités hydriques calculées varient de  $1,58.10^{-11}$  à  $23,17.10^{-11} m^2/s$ . La valeur minimale de la diffusivité hydrique était de  $1,58.10^{-11} m^2/s$  à la vitesse d'air de 0.5 m/s et à la température 30°C, alors que le maximum de diffusivité hydrique était  $23,17.10^{-11} m^2/s$  à la vitesse d'air 0.5m/s et à la température 50°C.

Pour les feuilles du *Ziziphus sc*, les diffusivités hydriques calculées varient de  $0,91.10^{-10}$  à  $9,39.10^{-10} m^2/s$ . La valeur minimale de la diffusivité hydrique était de  $0,91.10^{-10} m^2/s$  à la vitesse d'air de 0.5 m/s et à la température 30°C, alors que le maximum de diffusivité hydrique était  $9,39.10^{-10} m^2/s$  à la vitesse d'air 0.5m/s et à la température 50°C.

En général, la valeur de ( $D_{eff}$ ) varie de  $10^{-11}$  à  $10^{-9} m^2/s$ , pour les aliments (Rao et al., 2014). On constate aussi, qu'une augmentation de la vitesse d'air diminue la valeur de ( $D_{eff}$ ), particulièrement pour les températures 40°C et 50°C, car à une vitesse d'air faible, l'air a un meilleur contact avec la surface de l'échantillon, ce qui entraîne une absorption importante d'humidité. par conséquent, le gradient d'humidité de l'échantillon avec l'air environnant augmente, et cela conduit à une augmentation de la diffusivité hydrique. Cependant, pour des vitesses d'air élevées, l'air traversant l'échantillon est turbulent, donc le gradient d'humidité diminue et la diffusivité hydrique diminue, en conséquence.

Plusieurs auteurs ont présentés des observations similaires sur les effets de la température et de la vitesse d'air sur la diffusivité hydrique, Mirzaee et al (2009) pour le séchage d'abricots et Sacilik et Elicin (2006) pour le séchage des tranches de pomme.

### 7.2.6 Estimation de l'énergie d'activation

Les figures 42 et 43 montrent les courbes exprimant  $\ln(D_{eff})$  avec la température de séchage pour l'*Asteriscus g* et le *Ziziphus sc*, respectivement. L'énergie d'activation pour la diffusion d'eau a été obtenue à partir de l'équation 20 et les pentes calculées. Les valeurs d'énergie d'activation ( $E_a$ ) des feuilles d'*Asteriscus g* sont récapitulés dans le tableau 16, et celles des feuilles du *Ziziphus sc* dans le tableau 17.

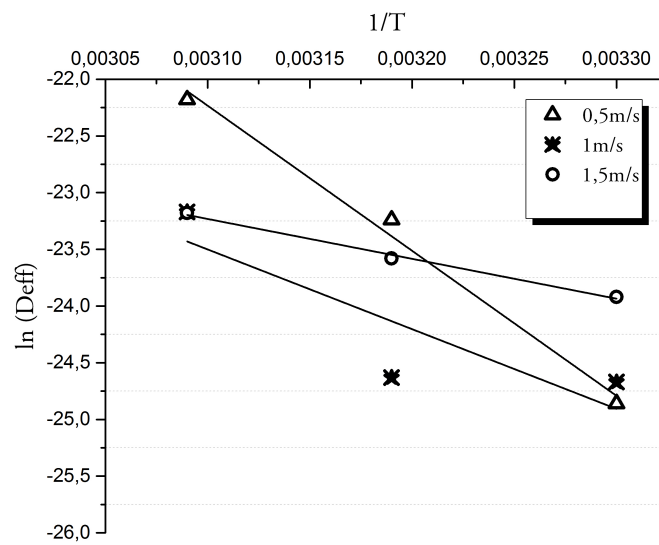


FIGURE 42 – Relation entre  $\ln(D_{eff})$  et la température absolue des feuilles d'*Asteriscus g*

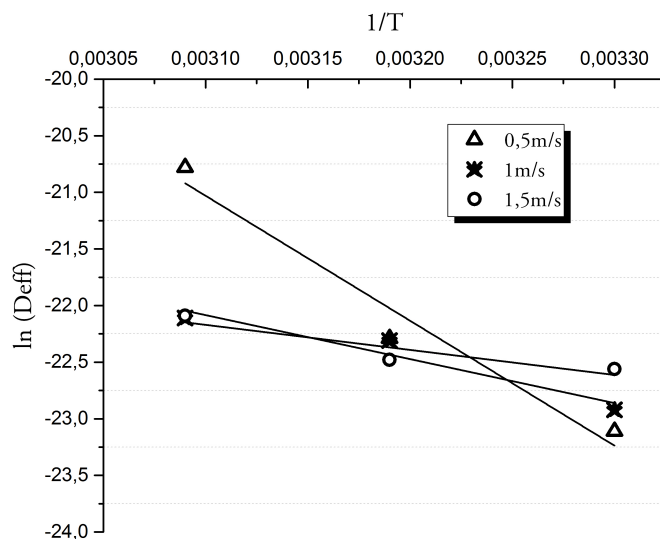


FIGURE 43 – Relation entre  $\ln(D_{eff})$  et la température absolue des feuilles du *Ziziphus sc.*

TABLE 16 – Energie d'activation ( $E_a$ ) pour les feuilles d'*Asteriscus g.*

Vitesse d'air (m/s)	$E_a$ (kj/mol)	$R^2$
0.5	73.31	0.990
1	58.44	0.991
1.5	29.29	0.987

TABLE 17 – Energie d'activation ( $E_a$ ) pour les feuilles d'*Ziziphus sc.*

Vitesse d'air (m/s)	$E_a$ (kj/mol)	$R^2$
0.5	91.74	0.920
1	32.04	0.967
1.5	11.63	0.900

Pour l'*Asteriscus g*, l'énergie d'activation a été estimée à environ 73.3kJ/mol, 58.4 kJ/mol et 29.2 kJ/mol pour une vitesse d'air de séchage de 0.5, 1, et 1.5 m/s, respectivement. Pour le *Ziziphus sc*, l'énergie d'activation a été estimée à environ 91.7kJ/mol, 32.04 kJ/mol et 11.63 kJ/mol pour une vitesse d'air de séchage de 0.5, 1, et 1.5 m/s, respectivement.

En comparant les valeurs de l'énergie d'activation des feuilles du *Ziziphus sc* avec celle d'une autre espèce *Ziziphus* appelée *ziziphus jujuba miller*, cette dernière possède une énergie d'activation égale à 32.78 kJ/mol à la vitesse d'air égale à 1m/s( Baomeng et al., 2014), ce qui est en accord avec le résultat trouvé.

### 7.2.7 Courbes caractéristiques de séchage

L'approche de la courbe caractéristique de séchage est une approche simple pour interpoler une courbe à vitesse décroissante pour des conditions de fonctionnement relativement étroites. Elle a été proposée pour la première fois par Van meel en 1958, qui a constaté que la courbe donnant la vitesse de séchage normée en fonction de la teneur en eau normée était pratiquement indépendante des conditions de séchage (Kemp et al, 2001; Sablani et al., 2006. Chen et Mujumdar, 2008). Cette approche empirique a été utilisée avec succès pour la corrélation des cinétiques de séchage des produits de petite taille (Keey, 1992).

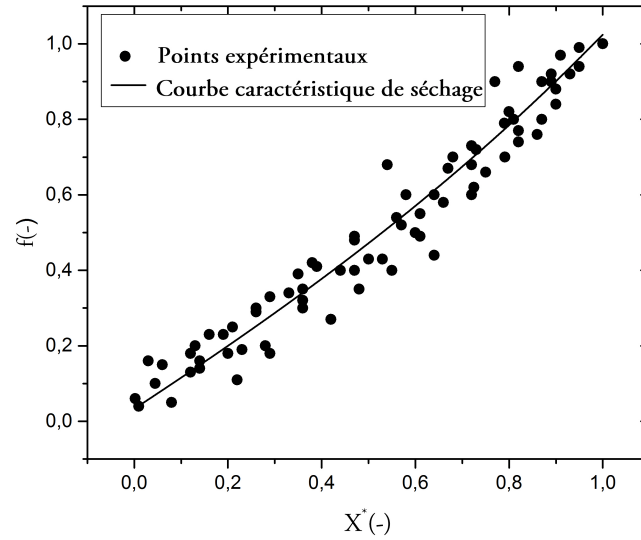


FIGURE 44 – Courbe caractéristique de séchage des feuilles d'*Asteriscus g*

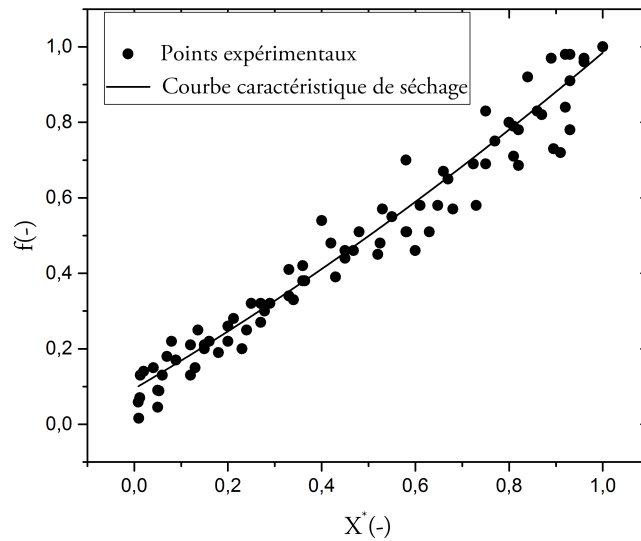


FIGURE 45 – Courbe caractéristique de séchage des feuilles de *Ziziphus spina christi*

Le lissage des courbes caractéristiques de séchage des deux plantes a permis de déterminer l'équation caractéristique de la vitesse de séchage sous forme d'un polynôme de degré 3.

Les critères statistiques utilisés pour le choix des équations qui décrivent le mieux les courbes caractéristiques de séchage sont le coefficient de corrélation  $R^2$  et la somme des carrés des écarts résiduelles (RSS).

Pour l'*Asteriscus graveolens*

$$f = 0.033 + 0.815X^* + 0.07X^{*2} + 0.104X^{*3} \quad (45)$$

$$RSS = 0.0035, \quad R^2 = 0.9990$$

Pour le *Ziziphus spina christi*

$$f = 0.063 + 1.087X^* - 0.728X^{*2} + 0.588X^{*3} \quad (46)$$

$$RSS = 0.0053, \quad R^2 = 0.9980$$

## 8 Analyse de couleur

Le changement de couleur total ( $\Delta E$ ) et l'indice de brunissement (BI) ont été les paramètres considérés pour l'évolution globale de la différence de couleur, entre un échantillon frais et un échantillon sec.

Les valeurs moyennes calculées pour les paramètres de couleur des deux plantes à l'état frais et séchées à différentes conditions sont présentées dans les tableaux 18 et 19, montrant les coordonnées cartésiennes (L, a et b), les coordonnées cylindriques (hue et chroma), le changement de couleur total ( $\Delta E$ ) et l'indice de brunissement (BI). Comme indiqué précédemment, L représente la luminosité, a pour la balance vert-rouge et b pour la balance bleu-jaune. L'angle de nuance (hue) représente une gradation de couleur particulière et le degré de saturation (chroma) mesure la pureté de la couleur.

TABLE 18 – Coordonnées chromatiques des feuilles d'*Asteriscus g*

T (°C)	V(m/s)	L	a	b	$\Delta E$	C	H( $^{\circ}$ )	BI
30	0.5	27	-6	20	12.68	20.88	106.69	98.86
	1	32	-6	21	8.06	21.84	105.94	81.39
	1.5	30	-7	23	9.69	24.04	106.92	104.84
40	0.5	32	-7	20	7.68	21.18	109.29	71.53
	1	31	-8	20	8.30	21.54	111.80	72.19
	1.5	32	-9	19	7.34	21.02	115.34	59.021
50	0.5	31	-9	25	9	26.57	109.79	110.73
	1	29	-9	20	10.09	21.93	114.22	77.30
	1.5	26	-7	17	13.92	18.38	112.38	73.05
Fraiche		39	-10	21	-	23.25	115.46	50.64

TABLE 19 – Coordonnées chromatiques des feuilles du *Ziziphus spina christi*

T (°C)	V(m/s)	L	a	b	$\Delta E$	C	H(°)	BI
30	0.5	48	-15	34	16.58	37.16	113.65	81.64
	1	47	-18	32	15.77	36.71	119.35	67.74
	1.5	47	-19	33	17	38.07	119.35	67.74
40	0.5	46	-20	31	15.77	36.89	122.82	60.60
	1	43	-23	35	19.51	41.88	123.31	86.10
	1.5	49	-22	39	23.83	44.77	119.42	90.70
50	0.5	48	-16	38	20.14	41.23	112.83	101.94
	1	49	-23	43	27.44	48.76	118.14	114.63
	1.5	53	-21	42	27.44	46.95	116.56	95.51
Fraiche		36	-20	25	-	32.01	128.65	51.71

Les résultats du changement total de couleur ( $\Delta E$ ) et l'indice de brunissement (BI) des deux plantes étudiées sont illustrés dans les histogrammes ci après :

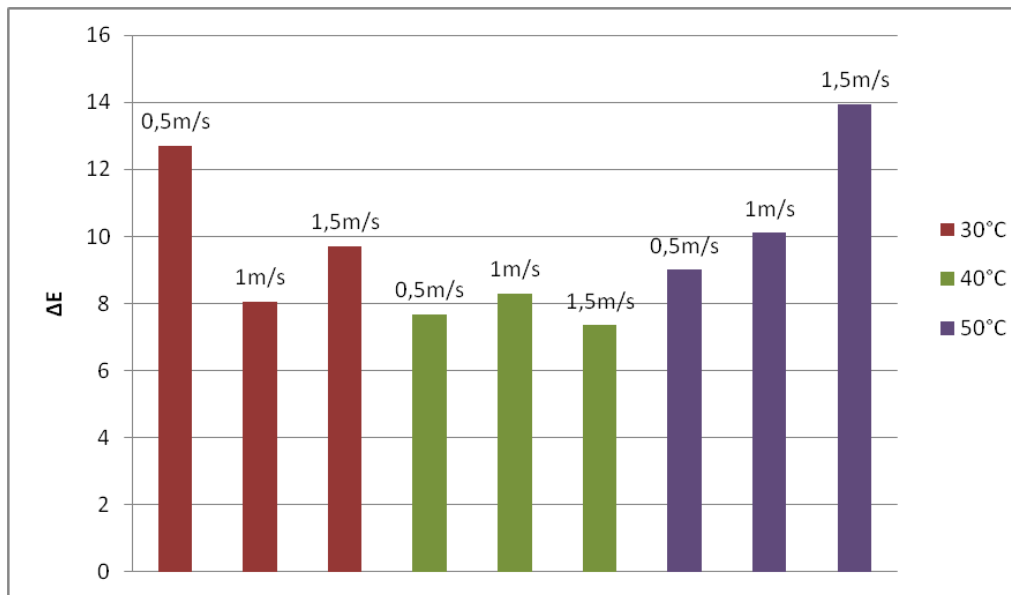


FIGURE 46 – Changement total de couleur ( $\Delta E$ ) pour différentes conditions de séchage des feuilles d'*Asteriscus graveolens*.

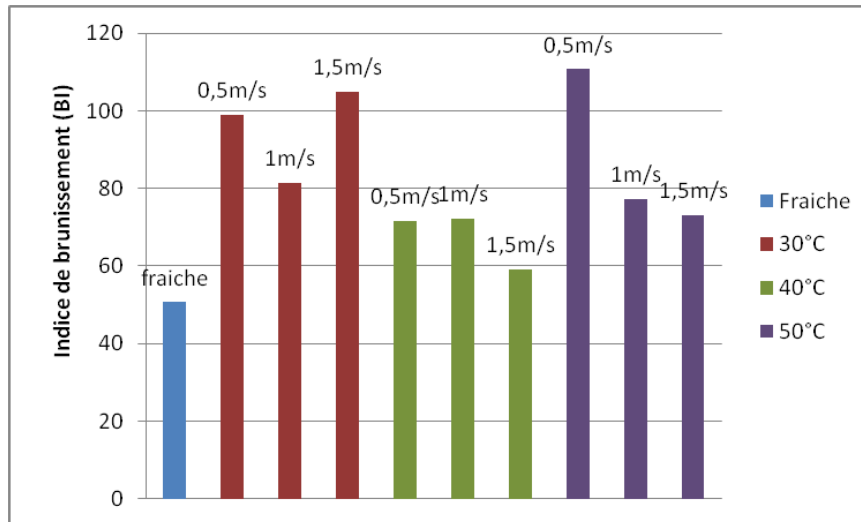


FIGURE 47 – Indice de brunissement pour différentes conditions de séchage des feuilles d'*Asteriscus graveolens*

Pour le cas de séchage des feuilles d'*Asteriscus graveolens*, on remarque que les plus faibles valeurs de ( $\Delta E$ ) correspondent au séchage à 40 °C. les valeurs de ( $\Delta E$ ) varient de 7.3 à 8.3; contrairement au échantillons séchés à 30°Cet 50°C, pour lesquelles les valeurs de ( $\Delta E$ ) variaient de 8.06 à 13.92.

D'après la figure 47, on remarque que les feuilles fraîches possèdent la plus faible valeur de l'indice de brunissement, et était significativement différente de celles des échantillons secs, tandis que les plus grandes valeurs de (BI) correspondent au séchage à 30°Cet 50°C, avec des valeurs beaucoup plus grandes que celle de l'échantillon frais. D'autre part, les valeurs élevées de l'indice de brunissement à 30°C, sont liées probablement au temps élevé de séchage( Shafiur Rahman, 2007)

Ceci indique que le séchage convectif des feuilles d'*Asteriscus graveolens* à 40°C, permet d'obtenir un produit beaucoup plus similaire au produit frais. Arabhosseini et al, (2007) ont étudié l'influence des différentes conditions de séchage sur les changements de couleur des feuilles d'Estragon (*Artemisia dracunculus*); leurs résultats suggèrent que les moindres changements de couleur des feuilles se sont produits à 40°C.

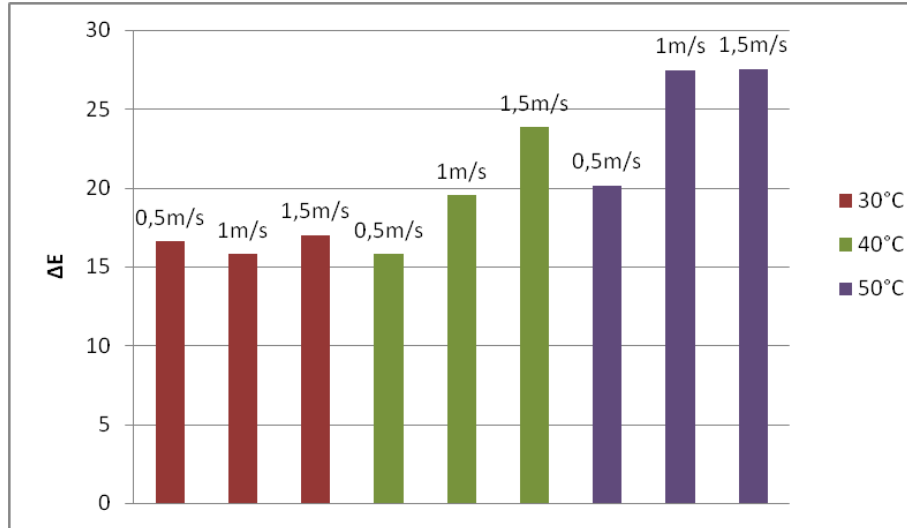


FIGURE 48 – Changement total de couleur ( $\Delta E$ ) pour différentes conditions de séchage des feuilles de *Ziziphus spina christi*.

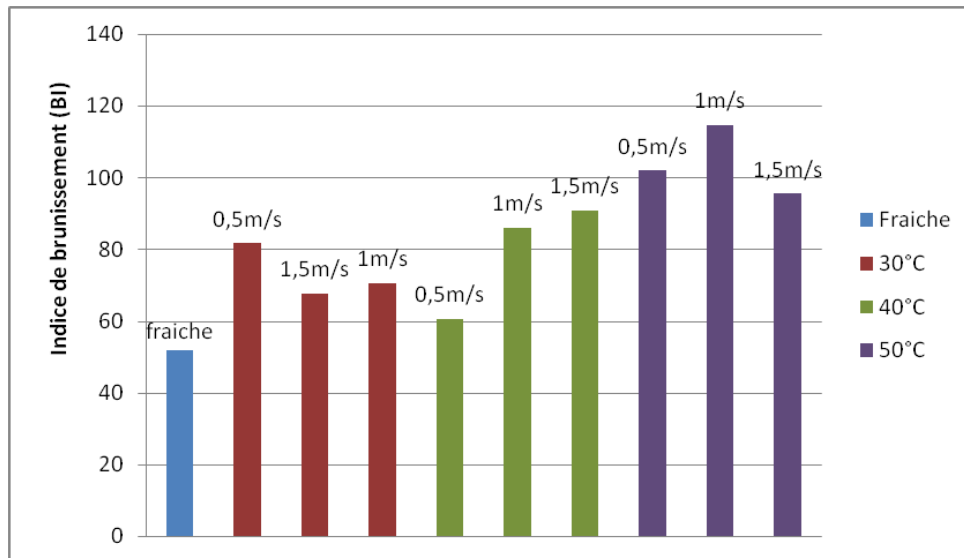


FIGURE 49 – Indice de brunissement pour différentes conditions de séchage des feuilles de *Ziziphus spina christi*.

Pour le séchage des feuilles de *Ziziphus spina christi*, les résultats de l'analyse de couleur révèle une influence significative de la température de séchage sur le changement total de couleur ( $\Delta E$ ) et que l'augmentation de la température provoquait une élévation de ( $\Delta E$ ). A 30°C, on observe les moindres changements, cad qu'il n ya pas de différence significative entre l'échantillon frais et l'échantillon sec.

D'autre part, la valeur maximale de ( $\Delta E$ ) était liée au séchage à 50°C. Des résultats similaires ont été obtenus pour le séchage des feuilles de sarriette (*Satureia hortensis*) (Nikjooye et Hachemi, 2014) et pour le séchage d'Asperges (*Asparagus maritimus*) (Jokic et al, 2009).

La valeur de l'indice de brunissement (BI) a été de 51.71 pour les feuilles fraîches et augmente avec l'élévation de température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 114.6 pour le séchage à 50°C à une vitesse d'air de 0.5 m/s. Des résultats semblables ont été révélés lors de séchage d'*Actinidia deliciosa* (Mohammadi et al, 2008).

Ces résultats indiquent que le séchage des feuilles de *Ziziphus spina christi* à 30°C permet d'obtenir un produit plus ou moins similaire au produit frais, et que l'élévation de température induit l'occurrence de réactions de brunissement durant le processus de séchage.

## 9 Teneur en huile essentielle

L'effet des conditions de séchage sur le rendement en huile essentielle des deux espèces en question, a été étudié et les résultats sont résumés dans les figures 50 et 51. On remarque que la teneur en huile essentielle contenue dans le matériel végétal dépend dans une large mesure des paramètres du procédé de séchage et variait de 0.1 à 0.02g pour le *Ziziphus spina christi* et de 0.05 à 0.66 pour l'*Asteriscus*

*graveolens*. Le taux élevé des huiles essentielles extraites d'*Asteriscus graveolens* par rapport à celles extraites des feuilles de *Ziziphus spina christi* est dû à son appartenance à la famille des *Astéracées*, la plus grande famille du monde des plantes aromatiques.

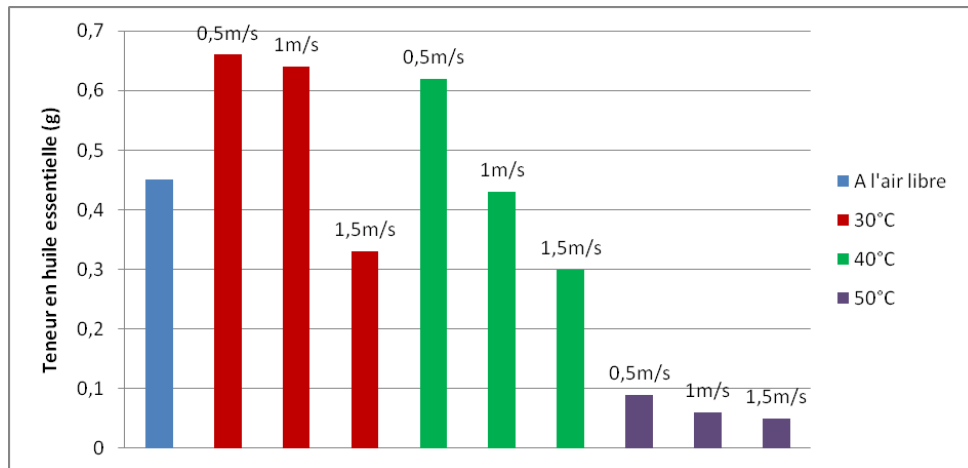


FIGURE 50 – Teneur en huiles essentielles d'*Asteriscus graveolens*.

Pour l'*Asteriscus graveolens*, les résultats montrent que la teneur en huile essentielle, la plus élevée a été obtenue lorsque la plante a été séchée à une vitesse d'air de 0.5 m/s à 30°C. Une légère diminution du taux d'huile essentielle a été enregistrée pour la vitesse d'air de 0.5m/s à 40°C.

Le séchage à l'air libre (à l'ombre) donne une teneur en huile essentielle moyenne de 0.45g. On remarque également, qu'une augmentation de la vitesse d'air et de température entraîne une diminution du taux des huiles essentielles .

La plus faible valeur des teneurs en huile essentielle, a été obtenue lors de séchage à une vitesse d'air de 1.5m/s à 50°C.

Plusieurs auteurs ont signalés cette diminution du taux d'huile essentielle avec l'élévation de la température et la vitesse d'air de séchage, au cours de séchage de certaines plantes aromatiques, telles que : *Eucalyptus sargentii* (Fathi et Sefidkon, 2012), *Artemisia nilagirica* (Anjum et al, 2015), *Laurus nobilis* (Sellami et al, 2011), et le persil (Rudy et al. 2011).

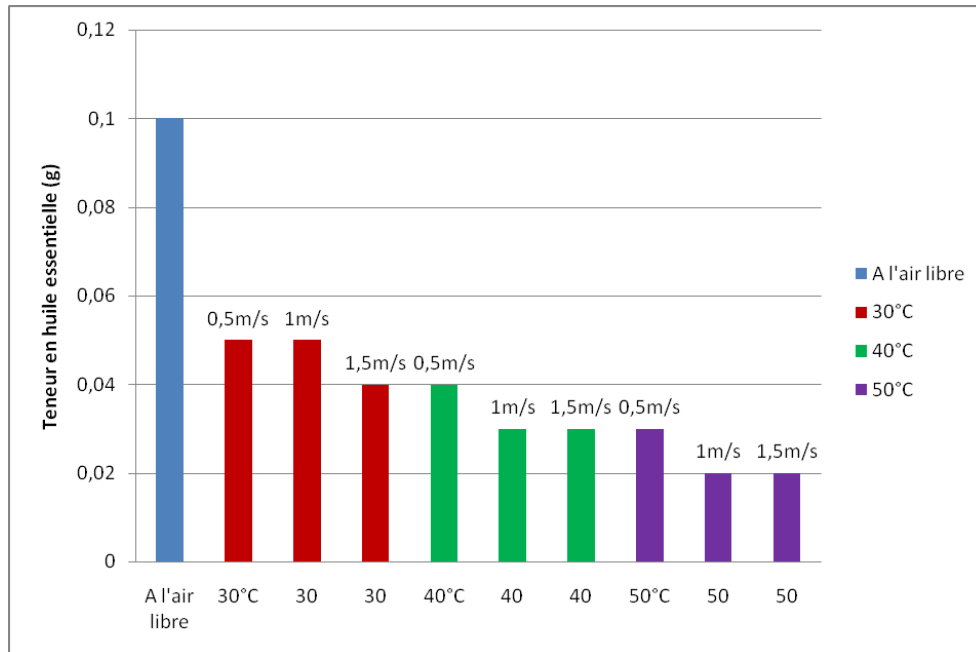


FIGURE 51 – Teneur en huiles essentielles du *Ziziphus spina christi*.

Concernant le *Ziziphus spina christi*, on remarque un faible rendement en huile essentielle, qui est du à son appartenance à une famille non aromatique. On remarque aussi, une légère diminution du taux des huiles essentielles avec l'élévation de la température et de vitesse d'air de séchage.

La valeur la plus importante de la teneur en huile essentielle a été obtenue pour le séchage à l'ombre (0.1g).

Selon Omidbaigi et al (2004), les fleurs de camomille romaine (*Chamaemelum nobile L*) séchées à l'ombre ont donné un rendement en huile essentielles d'environ 1.9%, tandis que le séchage à l'étuve à 40°Ca provoqué des pertes en huile essentielle de 52.6%.

## Conclusion générale et perspectives

Le potentiel floristique Algérien, représente une richesse inestimable, tant par la biodiversité qui le caractérise, que par les immenses opportunités de développement durable qu'il pourrait offrir. Ce patrimoine demeure, toutefois méconnu et manque d'informations, ce qui n'encourage pas les investisseurs à se projeter dans ce domaine.

Bien que certains pays voisins, figurent au rang des principaux pays fournisseurs du marché mondial, l'Algérie, quant à elle est absente de la scène internationale des échanges de plantes aromatiques et médicinales et sa part du marché mondial est presque inexistante. Pour notre pays, les données et les informations concernant la récolte, le séchage, la conservation et l'utilisation des plantes aromatiques et médicinales, sont donc indispensables, et permettrons d'envisager les mesures adéquates pour leur valorisation.

Dans ce cadre, le présent travail de thèse est lié à la valorisation de certaines plantes médicinales largement répondues dans la région Sud Ouest Algérien par le procédé de séchage. Différentes stratégies et aspects ont été envisagés et traités de manière expérimentale et mathématique afin d'obtenir les meilleurs conditions de séchage pour atteindre un produit adéquat avec les caractéristiques de qualité requise en termes de changement de couleur et de la teneur en huile essentielle.

Dans un premier temps, une étude expérimentale des isothermes de désorption et d'adsorption des deux espèces pour trois températures (30°C, 40°C et 50°C) a été menée. De tels paramètres sont très importants pour la conception et l'optimisation d'un équipement de séchage, et pour les prévisions de qualité, de stabilité, et de la durée de conservation. Les isothermes de sorption obtenus ont une allure sigmoïdale de type II. Le phénomène d'hystérésis a été nettement observé pour les deux espèces de plantes. Huit équations mathématiques (GAB, BET, Henderson-Thomson, modified Chung Pfof, Halsey, Oswin, Peleg, et Adam and Shove) ont été utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption et de désorption des feuilles des deux plantes, dans la gamme de température variant de 30 à 50°C.

Les résultats de la modélisation des isothermes de sorption indiquent que tous les modèles sont acceptables pour prédire la teneur en eau à l'équilibre. Cependant, le modèle de Peleg et de Halsey ont donné le meilleur lissage des isothermes d'adsorption et de désorption de l'*Asteriscus graveolens* et ce pour les trois températures choisies, avec les plus faibles valeurs de (S) et (P) et les plus grandes valeurs de (r). Pour le *Ziziphus spina christi*, le meilleur modèle est celui de Peleg et d'Oswin.

Les chaleurs isostériques nettes de sorption des feuilles d'*Asteriscus graveolens* et du *Ziziphus spina christi*, pour différentes teneurs en eau, ont également été déterminées, à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron et le meilleur modèle utilisé pour le lissage des données. Une régression logistique a été utilisée pour décrire la relation entre la chaleur isostérique de sorption et la teneur en eau à l'équilibre pour les deux plantes.

L'étude des cinétiques de séchage des deux espèces nous a permis d'analyser le comportement de séchage des deux plantes choisies, en traçant les courbes donnant la teneur en eau en fonction du temps, la vitesse de séchage en fonction du temps et la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau. Ces courbes nous ont permis de conclure que la vitesse de séchage augmente avec l'augmentation de la température de l'air asséchant et par conséquent diminue le temps de séchage. On a pu aussi conclure, que la vitesse de l'air n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de séchage et n'a pas affecté l'évolution de la teneur en humidité pendant le processus de séchage, ce qui implique que le facteur limitant de séchage est le transfert d'eau à l'intérieur des feuilles et non l'évaporation de l'eau à la surface du produit.

La détermination des modèles appropriés qui décrivent le comportement de séchage des deux espèces, a consisté à établir à l'aide de la méthode de régression non linéaire, une corrélation qui donne l'évolution de la teneur en eau réduite (MR) en fonction du temps. Onze modèles (Page, Newton, Henderson et Pabis, Logarithmique, Two-term, Wang et Sing, Midilli et Kucuk, Henderson et Pabis modifié, Two-term exponentiel, Approximation de la diffusion, Verma et al) mathématiques de séchage en couche mince ont été utilisés. En comparant les différents paramètres statistiques ( $R^2$ ,  $\chi^2$  et RMSE), Midilli et Kucuk a été retenu comme le modèle qui prédit le mieux les caractéristiques de séchage des feuilles d'*Asteriscus g* et du *Ziziphus sc*.

La méthode de la pente a été utilisée pour calculer les diffusivités hydriques effectives ( $D_{eff}$ ) des deux plantes. Les valeurs de diffusivité hydrique effective montrent, qu'une augmentation de la vitesse d'air diminue la valeur de ( $D_{eff}$ ), particulièrement pour les températures 40°C et 50°C, car à une vitesse d'air faible, l'air a un meilleur contact avec la surface de l'échantillon, ce qui conduit à une augmentation de la diffusivité hydrique. Cependant, pour des vitesses d'air élevées, l'air traversant l'échantillon est turbulent et la diffusivité hydrique diminue, en conséquence.

L'approche de la courbe caractéristique de séchage a été utilisée, cette approche peut être utilisée pour représenter la cinétique de séchage d'un produit, sans avoir à connaître ses caractéristiques physiques. Le lissage des courbes caractéristiques de séchage des deux plantes a permis de déterminer l'équation caractéristique de la vitesse de séchage sous forme d'un polynôme de degré 3.

Comme la couleur et la teneur en huiles essentielles, sont les caractéristiques de qualité les plus importantes des produits secs, une analyse de couleur et de la teneur en huiles essentielles a été entreprise. Le changement de couleur total ( $\Delta E$ ) et l'indice de brunissement (BI) ont été les paramètres considérés pour l'évolution globale de la différence de couleur, entre un échantillon frais et un échantillon sec.

D'après les résultats de l'analyse de couleur, on a pu relever que le séchage convectif des feuilles d'*Asteriscus graveolens* à 40°C, permet d'obtenir un produit beaucoup plus similaire au produit frais alors que pour le *Ziziphus spina christi* le séchage à 30°C permet d'obtenir un produit plus ou moins similaire au produit frais, et que l'élévation de température favorise les réactions de brunissement durant le processus de séchage. Concernant la teneur en huiles essentielles des feuilles d'*Asteriscus graveolens*, les résultats montrent que la teneur en huile essentielle, la plus élevée a été obtenue lorsque la plante a été séchée à une vitesse d'air de 0.5 m/s à 30°C. Tandis que, pour les feuilles de *Ziziphus spina christi*, La valeur la plus importante de la teneur en huile essentielle a été obtenue pour le séchage à l'ombre (0.1g).

## Perspectives

Compte tenu du travail et des résultats obtenus, et en se rendant compte que la présente étude ne couvre qu'une maigre partie d'un énorme travail qui reste à accomplir, les perspectives suivantes méritent d'être envisagées :

- Étudier d'autres méthodes de séchage convectifs et même d'autres mode de séchage comme le séchage par IR, microondes, ultrasons, etc
- Il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres de séchage comme l'humidité de l'air asséchant et la masse introduite dans le séchoir.
- En plus, il serait important d'identifier les huiles essentielles extraites pour voir l'effet des paramètres de séchage sur leurs composition chimique.
- Il faudrait compléter l'étude, par une étude économique du coût du procédé, de la consommation énergétique et de l'impact environnemental
- Étendre cette étude par l'exploitation d'autres espèces de plantes médicinales et aromatiques du Sud Algérien, qui demeure une tache très intéressante et utile, en particulier pour les plantes utilisées dans la pharmacopée traditionnelle, afin de fournir une base de données indéniable, tant pour les scientifiques, que pour le grand public.
- Étudier d'autres paramètres de qualité comme le pouvoir de réhydratation, texture, teneur en métabolites secondaires, activité biologique, taux de microorganismes, etc.

## Références

- Aguilera, J.M., et Stanley, D.W. (1999). *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*, Aspen.
- Ahmed, A. A., Ishak, M.S., Michael, H.N., El-Ansari, M.A., et El-Sissi, H.I. (1991). Flavonoids of *Asteriscus graveolens*. *Journal of Natural Product*. (54) :1092-1093.
- Ait-Mohammed, L., M.Kouhila, A.Jamali, S.Lahsasni, et M. Mahrouz. (2004). Experimental study of adsorption-desorption isotherms of bitter orange leaves. *In Proceeding of the 14th International Drying Symposium*, pp. 1404–1410, Sao Paulo, Brazil.
- Akos Mathé. (2015). *Medicinal and aromatic plants of the world. Scientific, production, commercial and utilization aspects*. Springer. Stuttgart : Ulmer.
- Akssira, M., Mellouki, F., Salhi, A., Alilou, H., Saouf, A., El Hanbali, F., Arteaga, J.F., et Barrero, A.F. (2006). Naupliolide, a sesquiterpene lactone with a novel tetracyclic skeleton from *Nauplius graveolens subsp. odorus*. *Tetrahedron Letters*, (47) 6719-6721.
- Alapati Suryanarayana. (2002). *Mass transfer operations*. New Age International Publishers. India.
- Alilou, H., Asdadi, A., Idrissi Hassani, L. M., González-Mas, C., Amparo Blázquez, M., et Akssira, M. (2014). Antifungal and antioxidant activity of *Asteriscus graveolens subsp. odorus* essential oil. *Journal of Natural Sciences Research*, 4(10), 1-10.
- Al-Jassabi, S., et Abdullah, M.S. (2013). Extraction, purification and characterization of antioxidant fractions from *Ziziphus spina-christi* fruits. *American-Eurasian journal of toxicological sciences*, 5(3), 66-71.

Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., et Magee, T. R. A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products : a review,” *Food and Bioproducts Processing : Transactions of the Institution of Chemical Engineers C*, 80 (2), 118–128.

Amélie Metuedjo. (2003). Les plantes médicinales en Afrique et en Europe. Diplom.de, Hambourg.

Andrade, R.D., Lemus, R.M., Perez, C.E.(2011).Models of sorption isotherms for foods : uses and limitations. *Vitae, Revista De la Facultad de Quimica Farmaceutica*. 18(3), 325-334.

Aneesh, T.P., Mohamed, H., Manjuaree.M., et Delpa, T.V.(2009). International market scenario of traditional Indian herbal drugs- India declining-.*International journal of green pharmacy*.3(3), 184-190.

Anjum,N., Singh, A. K., et Tripathi, Y. C.(2015). Impact of drying methods on content and quality of essential oil from leaves of *Artemisia nilagirica (clarke) pamp*. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 4(9), 1259-1271.

AOAC. (1990). Official Methods of Analysis. Washington, DC : Association of official analytical chemistry.

AOAC.(1984). Official Methods of Analysis. Washington, DC : Association of Official Analytical Chemistry.

Arabhosseini, A., Huisman, W., van Boxtel, A., Muller, J.(2007). Long-term effects of drying conditions on the essential oil and color of tarragon leaves during storage. *Journal of Food Engineering*, 79, 561–566.

Arabhosseini, A., Sudhakar, P., Willem, H., Van Boxtel, A., et Muller Joachim. (2011).Effect of drying on the color of Tarragon (*Artemisia dracunculus*) leaves. *Food bioprocess technology*, (4)1281-1287.

Arana Ignacio.(2012). Physical properties of foods. Novel measurement techniques and applications. CRC Press. Boca Raton.

Arbonnier Michel.(2002). Arbres, arbustes et lianes des zones sèches d'Afrique de l'Ouest. Edition CIRAD-MNHN.

Asparganah Jinous et Haghghat Elaheh.(2013). Phytochemistry and pharmacological properties of *Ziziphus spina christi (L.) Wild* : Review. *African journal of pharmacy and pharmacology*, 6(31), 2332-2339.

Att-ur-rahman.(2000). Studies in natural products chemistry. Bioactive natural products (partB), volume21.Elsevier.Netherland.

Babosa-Canovas, V.G., et Vega-Mercado, H. (1996). Dehydration of foods. Springer science and Business media.USA.

Bahloul,N., Boudhrioua, N., et Kechaou, N.( 2008).Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea L.*).*Industrial Crops and Products*, 28 (2), 162–176.

Barbosa-Canova, V.G., Fantana, A.J., Schmidt, S.J., Labuza, T.P. (2007).Water activity in foods : Fundamentals and applications. IFT Press and Blackwell Publishing.

Bauer, W.J., Badoud.R., Loliger.J., Etournaud, A. (2010). Science et technologie des aliments. principes de chimie des constituants et de technologie des procédés. Presses polytechniques et universitaires. Romandes. Lausanne.

Ben Haj Said, L., Najjaa, H., Farhat, A., Neffati, M., et Bellagha, S. (2015).Thin layer convective air drying of wild edible plant (*Allium roseum*) leaves : experimental kinetics, modeling and quality. *Journal of Food Science Technology*, 52(6), 3739–3749.

Bloss, W.H. Pfisterer.F.(1987). Advances in solar energy technology : *Proceeding of the biennial congress of the international solar energy society*, Humburg, 13-18 septembre. Elsevier.

Bodeker, C., Bodeker, G., Grundy, C.K., Burford, G., Shein, K. (2005). WHO global atlas of traditionnal, complementary and alternative medicine. Geneva, Switzerland : World Health Organization.

Brennan G.james.(2006).Food processing handbook. Wiley-VCH Verlag. Germany.

Brunauer, B., P. H. Emmett, and E.Teller. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.

Brunauer, S., Deming, W., Deming, E., Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*.62(7), 1723-1732.

Caballero-Ceron, C., Guerrero-Beltran, J.A., Mujica-paz., Torres, J.A., Welti-chanes, J. (2015).Moisture sorption isotherms of foods : experimental methodology, mathematical analysis, and practical applications. In : Water stress in biological, chemical, pharmaceutical and food systems. *Part of the series food engineering*. 187-214. Springer.USA.

Caivano, J.L., Buera, M.P.(2012).Color in food. Technological and psychophysical aspects. CRC Press. Boca Raton.

Chandra, P.K. et Singh,R.P. (1995).Applied Numerical Methods for Food and Agricultural Engineers.CRC Press, Boca Raton, USA.

Chen, C. C. (1990). Modification of Oswin EMC/ERH equation. *Journal of Agricultural Research of China*, 39, 367-376.

Chen, X.D et Mujumdar, A.S. (2008). *Drying technologies in food processing*. Blackwell Publishing.UK.

Chirife, J., and H.A.Iglesias. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods : part I. A review. *Journal of Food Technology*,(13), 159-174.

Choudhury, D., J.K.Sahu, and G. D. Sharma. (2011). Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispathus*) shoots. *Industrial Crops and Products*,33(1), 211-216.

Chung, D. S., and H. B. Pfof. (1967). Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products, Part II. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 1(10), 549–551.

Cristofari, G., Znini, M., Majidi, L., Mazouz, H., Tomi, P., Costa, J., et Paolini, J. (2012). Chemical diversity of essential oils from *Asteriscus graveolens* (Forssk.)Less. : Identification of Cis-8-Acetoxychrysanthenyl Acetate as anew natural component. *Chemistry and Biodiversity*, 9(4), 727-738.

Delgado, J.M.P. et Barbosa, A.G. (2014). *Transport phenomena and drying of solids and particulate materials*. Springer. Switzerland.

Delgado, J.M.P. et Barbosa, A.G.(2015). *Drying and energy technologies*. Springer. Switzerland.

Demiray, E., Seker, A., Tulek, Y.(2016). Drying kinetics of onion (*Allium cepa* L.) slices with convective and microwave drying. *Heat Mass Transfer*. doi :10.1007/s00231-016-1943.1-11.

Diaz- Maroto, M et Cabezudo, M.D.(2003). Influence of drying on flavor quality of spearmint (*Mentha spicata*. L). *Journal of agricultural food chemistry*, 51, 1265-1269.

Doran Pauline. M. (2013). Bioprocess engineering principles. second edition. Academic press.UK.

Dupin, H., Cuq.J.L., Malewiak, M.I., Leynaud-Rouaud, C., Berthier, A.M. (1992). Alilimentation et nutrition humaines. ESF editeur. Paris.

El Dahmy. S., Jakupovic, J., Bohlmann, F., et Sarg, T.M. (1985). New humulene derivatives from *Asteriscus graveolens*. *Tetrahedron*, 41 (2), 309–316.

Erenturk S., Gulaboglu M.S., Gultekin S., (2004). The thin layer drying characteristics of rosehip. *Biosystem Engineering*, 89, 159-166.

Eyog Matig.O., Gandé Gaoué et Dossou.B.(2000). Programme de ressources génétiques forestières en Afrique au Sud du Sahara. *Compte rendu de la première réunion du réseau*.12-13 Décembre, CNSF, Burkina Faso.

FAO.( 1988). Traditional food plants : A ressources book for promoting the exploitation and consumption of food plants in Arid, semi-Arid and Sub-humid lands of Eastern Africa. Rome.

Fathi, E., et Sefidkon, F. (2012). Influence of drying and extraction methods on yield and Chemical Composition of the Essential Oil of *Eucalyptus sargentii*.*Journal of Agricultural Science Technology*, 14, 1035-1042

Genin.N et René.F. (1995). Analyse du rôle de la transition vitreuse dans les procédés de conservation agro-alimentaires. *Journal of food engineering*, 26 (4),391-408.

Ghnimi, T., Hassini, L et Bagane, M. (2016). Experimental study of water desorption isotherms and thin layer convective drying kinetics of bay laurel leaves. *Heat Mass Transfer*, 52, 2649–2659.

Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of National Bureau of Standards*, 81, 107–113.

- Halsey,G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 16(10), 931–937.
- Hammiche,V., et Maiza, K.(2006). Traditional medicine in Central Sahara : pharmacopoeia of Tassili N’ajjer. *Journal of Ethnopharmacology*, 105 (3), 358–367.
- Heldman, D.R et Lund, D.B.(2007). Handbook of food engineering. Second edition.CRC press.Boca Raton.
- Henderson S. (1974). Progress in developing the thin layer drying equation. *Transactions of the ASAE*. 17, 1167–1174.
- Henderson, S. M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture content. *Agricultural Engineering*, 33, 9–31.
- Henderson, S.M., Pabis, S. (1961). Grain drying theory I. Temperature effect on drying coefficient. *Journal of Agriculture Engineering Research*, 6 (3), 169- 174.
- Hui, Y.H, Clary, C., Farid, M.M., Fasina, O.O., Noomhorm, A., Welti-chanes,J. (2008). Food Drying Science and Technology : Microbiology, Chemistry, Applications Destecch publications, Inc, USA.
- Hussein, H.M., El- sayed, E.M., et Said, A.A.(2006). Antihyperglycemic, antihyperlipidic and antioxydants effects of *Ziziphus spina christi* and *Ziziphus jujube* in alloxan diabetic rats. *Internationnal journal of pharmacy*, 2, 563-570.
- Ibrahim, J.A., Egharevba, H.O., Nnamdi, R.A., et Kunle, O.F. (2015). Comparative pharmacognostic and phytochemical analysis of *Ziziphus spina-christi* (L.)Desf. and *Ziziphus abyssinica* Hochst. ExA.Rich. *International journal of pharmacognosy and phytochemical Reseach*, 7(6), 1160-1166.

Iglesias, H. A., et Chirife, J. (1976). Isothermic heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part II : hysteresis and heat of sorption comparison with BET theory. *Lebensmittel- Wissenschaft Und Technology*, (9),123–127.

IUCN.(2005).A guide to medicinal plants in North Africa, Malaga, Spain.

James.A.Duke.(2002). Handbook of medicinal herbs. second edition. CRC Press. USA.

Jangam, S.V., et Mujumdar, S.A. (2010). Basic concepts and definitions in drying of foods, vegetables and fruits. Singapore.

Jayas, D., Cenkowski S., Pabis S., Muir W.(1991). Review of thin layer drying and wetting equations. *Drying Technology*, 9, 551–88.

Joachim Muller et Albert Heindl.(2007). Drying of medicinal and aromatic plants. Chapter 17.Springer.

John Shi. (2006).Fonctional food ingredients and nutraceuticals : processing technologies. CRC press. Boca Raton.

Jokić, S., Mujić, I., Martinov, M., Velić,D., Bilić, M., et Lukinac, J.( 2009).Influence of Drying Procedure on Color and Rehydration Characteristic of Wild Asparagus. *Czech Journal of Food Science*, 27, 3, 171–177.

Karathanos, V.T. (1999).Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, 39,(4) 337-344.

Keey, R.B., (1992). Drying of Loose and Particulate Materials. Hemisphere. Washington.

Kemp, I.C., Fyhr, B.C., Laurent, S., Roques, M.A., Groenewold, C.E., Tsotsas, E., Sereno, A.A., Bonazzi, C.B., Bimbenet, J.J., et Kuid, M.(2001).Methods for processing experimental drying kinetics data.*Drying technology*, 19(1), 15-34.

- Lamharrar, A., Idlimam, A., et Kouhila, M. (2007). Thermodynamic properties and moisture sorption isotherms of *Artemisia herba alba*. *Revue des Energies Renouvelables*, 10, 311–320.
- Lijun Wang. (2008). Energy efficiency and management in food processing facilities. CRC press. Boca Raton.
- Lim, T.K. (2013). Edible medicinal and non-medicinal plants. volume 5, Fruits. Springer. Germany.
- Lozano, j.e., Anon, C., Barbosa-canova, G.V., Parada-Arias, E.(2000). Trends in food engineering. CRC press. USA.
- Lund, B., Baird-parker, T.C., et Gould, G.W. (2000).Microbiological safety and quality of food. Aspen Publishers. Maryland.
- Maiza, k., Brac de la Perriere, R.A., et Hammiche, V.(1993). Pharmacopée Traditionnelle Saharienne : Sahara Septentrional. In : *Proceedings of the Colloque Européen d’Ethnopharmacologie et de la Conférence Internationale d’Ethnomédecine*. Heidelberg, Germany.
- Marcelo Gonzaga, F.A et Tais Maria, B.(2012). Microbial quality of medicinal plant materials, latest research into quality control. Intech. Croatia.
- McMinn, W.A.M .(2006). Thin-Layer modelling of the convective, microwave, microwave-convective and microwave-vacuum drying of lactose powder. *Journal of Food Engineering*, 72,113–123.
- Mebarki, L., Kaid Harche, M., Benlarbi, L., Kasmi, H., et Matrouine, M. (2015). *Bubonium graveolens* extracts for controlling *Fusarium oxysporumf. Sp. albedinis*. *Romanian Biotechnological Letters*, 20 (1), 26-35

- Meisami-asl, E., Rafiee, S., Keyhani, A et Tabatabaeefar, A. (2009). Mathematical Modeling of Moisture Content of Apple Slices (Var. Golab) During Drying. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8, 804-809.
- Midilli, A., Kucuk H. (2003). Energy and exergy analyses of solar drying process of pistachio. *Energy*, 28, 539–56.
- Mirzaee, E., Rafiee1, S., Keyhani A., Emam-Djomeh Z.( 2009). Determining of moisture diffusivity and activation energy in drying of apricots. *Research in Agricultural Engineering*, 55, (3), 114–120.
- Mohammadi,A., Rafiee, S., Emam-Djomeh, Z et Keyhani, A.(2008). Kinetic Models for Color Changes in Kiwifruit Slices During Hot Air Drying. *World Journal of Agricultural Sciences*, 4 (3), 376-383.
- Moreira, R., F. Chenlo, M. J. Vázquez, and P. Cameán. (2005). Sorption isotherms of turnip top leaves and stems in the temperature range from 298 to 328 K. *Journal of Food Engineering*, 71(71), 193–199.
- Motevali1,A., Abbaszadeh, A., Minaei, S., Khoshtaghaza, M.H et Ghobadian, B. (2012). Effective Moisture Diffusivity, Activation Energy and Energy Consumption in Thin-layer Drying of Jujube (*Zizyphus jujube Mill*). *Journal of Agricultural. Science Technology*, 14, 523-532.
- Mujumdar A.S.(2000).Drying technology in agriculture and food sciences. National University of Singapore. Singapore.
- Mujumdar, A.S.(1995). Handbook of industrial drying. Second edition. Volume1, Marcel Dekker.USA.
- Mujumdar, Arun S. (2014). CRC Press. Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition, Boca Raton.
- Mujumdar, S.A., (2012). Industrial transfer process. Department of mechanical engineering. Singapore.
- Mujumdar, S.A.(2000). Drying technology in agriculture and food sciences. Science publishers. Inc. Enfield (NH). U.S.A.
- Muller, J. (1992). Trocknung von arzneipflanzen mit solarenergie. Stuttgart : Ulmer.
- Muller, J., et Heindl, A.(2006). Medicinal and aromatic plants. Agricultural, com-

mercial, ecological, legal, pharmacological, and social aspects. Chapter : Drying of medicinal plants.237-253. Berlin, Heidelberg, Germany : Springer-Verlag.

Nazif, N.M. (2002). “Phytoconstituents of *Zizyphus spina-christi* L. fruits and their antimicrobial activity. *Food Chemistry*, 76(1), 77–81.

Nikjooy,S., Hashemi, S.H.(2014). The Effects of Drying Conditions on the Color of Savory (*Satureia hortensis*) Leaves. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences.*,7(5), 225-229

Oliveira, S.M., Brandao, T.R.S., et Silva, C.L.M (2016). Influence of drying processes and pretreatments on nutritional and bioactive characteristic of dried vegetables : A review. *Food engineering Reviews*, 8, 134-163.

Omidbaigi R., Sefidkon F., et Kazem F. (2004). Influence of drying methods on the essential oil content and composition of Roman chamomile, *Flavor and Fragrance Journal*, 19 (3), 196-198.

Ong, S.P., et Law, C.L. (2009). Mathematical Modelling of Thin Layer Drying of Salak. *Journal of Applied Sciences*, 9, 3048-3054.

Ould El Hadj,M.D., Hadj-Mahammed, M., et Zabeirou, H. 2003. Place des plantes spontanées dans la médecine traditionnelle de la région de Ouargla (Sahara Septentrional Est). *Courrier du Savoir*, 3, 47–51.

Page, C .(1949). Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. MSc thesis, Purdue University, Indiana, USA.

Peleg, M. (1993).Assessment of a semi-empirical four-parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16(1), 21–37.

Rao, M.A., Syed, S. H. R., et Ashim, K. D. (2014). Engineering Properties of Foods, Third Edition. CRC Press, Boca Raton.

Rauter, A.P., Branco, I., Bermejo, J., González, A. G., Garc a-Grávalos, M. D., et San Feliciano, A. (2001). Bioactive humulene derivatives from *Asteriscus vogelii*. *Phytochemistry*, 56 (2), 167–171.

Rayaguru, K., et Routray, W. (2011). Microwave drying kinetics and quality characteristics of aromatic Pandanus amaryllifolius leaves. *International Food Research Journal* 18(3), 1035-1042.

Rockland, L.B., et Beuchat, L.R.(1987). Water activity : theory and applications to food.CRC Press.USA.

Ronald, E.W., Eric, A. D., Steven, J. S. et Peter, S. (2005). Handbook of Food Analytical Chemistry, Water, Proteins, Enzymes, Lipids, and Carbohydrates, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA.

Ross, M. Sheldon.( 2005). Introductory statistics. Third edition, Elsevier.

Rudy, S., Krzykowski, A., et Piedzia, S., (2011), Analysis of the impact of drying method on the content of essential oils in dried parsley leaves. *Inżynieria Rolnicza*, 1 (126), 237-343.

Sablani, S.S., Shafiur-rahman, M., Datta, A.K., Mujumdar, A.S. (2006).Handbook of food and bioprocess modeling techniques. CRC Press. Boca Raton.

Sacilik, K., Elicin, A.K. (2006). The thin layer drying characteristics of organic apple slices. *Journal of Food Engineering*, 73. 281-289.

Sakho, M., et Crouzet, J.( 2009). Transformation, conservation et qualité des aliments. Archives Contemporaines. Paris.

Schuck, P., Dolivet, A., et Jeantet, R. (2011). Les poudres laitières et alimentaires. Techniques d'analyse. ed. Tec and Doc. Paris.

Sellami I.H., Wannas W.A., Bettaieb I., Berrima S., Chahed T., Marzouk B., et Limam F. (2011). Qualitative and quantitative changes in the essential oil of *Laurus nobilis L.* leaves as affected by different drying methods.*Food Chemistry*, 126, 691-697.

Serpil Sahin et Servet Guum Sumnu.(2006).Physical properties of foods. Springer.USA.

Shafiur Rahman, M. (2007). Handbook of Food Preservation, Second Edition.CRC Press. Boca Raton.

Sharaf-Eldeen, Y.I., Blaisdell, J.L., Hamdy, M.Y. (1980). A model for ear corn drying. *Transactions of the ASAE*, 23, 1261–1271.

Singh, Ajit K et Kumari, Nibha. (2014). Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Ground Flaxseed. *Journal of Food Process Technology*, 5(3) 1-3.

Singh, R.P., et Heldman, D.R.(2013). Introduction to food engineering . Fifth edition. Academic press.USA.

Sinha, N.K., Hui, Y.H., Evranuz, E.O., Siddiq, M., Ahmed, J. (2011). Handbook of vegetables and vegetable processing. Wiley-Blackwell. USA.

Spiess, L., et Wolf, W. (1983). The result of the COST 90 project on water activity. London : Applied science publishers.

Strumillo, C., et Kudra, T. (1986). Drying : principles, applications, and design. volume3. Gordon and Breach. science Publishers. Switzerland.

Sukhdev Swami.H., Suman Preet, S.K., Genaro, L., et Derdutt, R. (2008). Extraction technologies for medicinal plants. International centre for science and high technology. Italie.

Touati, B., B. Lips, B. Benyoucef, V. Virgone, A. Jamali, et M.Kouhila.( 2008). Experimental study and mathematical modelling of thin layer Drying of *Mentha viridis* by using indirect solar dryer. *ICHMT International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer* May 11-16, Marrakech, Morocco.

Touati,B., Lips, B., Benyoucef, B., Virgone, J., Jamali, A., et Kouhila, M.(2007). Effet de la température sur les isothermes et la chaleur isostérique de sorption des feuilles de menthe (*Mentha viridis*). In *Congrès Annuel de la Société Française de la Thermique (SFT '07)*, L'île des Embiez, France.

Tsami, E., Maroulis, Z. B., Marinos-Kouris, D., et Saravacos, G. D. (1990). Heat of sorption of water in dried fruits. *International Journal of Food Science and Technology*, (25)350–359.

Tsotsas E. et Mujumdar .A. (2011).Modern drying technology. volume 3 : Product quality and formulation. John Wiley and Sons. Germany.

Van't Land, C.M.(2011). Drying in the process industry.John Wiley and sons. New Jersey.

Vega, A., Uribe, E., Lemus, R., et Miranda, M . (2007). Hot-air drying characteristics of Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) and influence of temperature on kinetic parameters. *LWT Food Science Technology*, 40, 1698–1707.

Verma, L., Bucklin, R., Endan, J., Wratten, F. (1985). Effects of drying air parameters on rice drying models. *Transactions of the ASAE*, 28, 296–301.

Wang, C.Y. and R.P. Singh, (1978).A single layer drying equation for rough rice. *ASAE paper* No. 78-3001, MI, USA : St. Joseph.

Watson.R.R., et Preedy, V.R.(2010). Bioactive foods and extracts : Cancer treatment and prevention. CRC Press. Boca Raton.

WHO. (2003). Directives OMS sur les bonnes pratiques agricoles et les bonnes pratiques de récolte relatives aux plantes médicinales. Geneva, Switzerland : World Health Organization.

WHO.(2004). WHO guidelines on safety monitoring of herbal medicines in pharmacovigilance systems. Geneva, Switzerland : World Health Organization.