

Isothermes d'Adsorption des Abricots Secs à 25 °C et 45 °C

Ali Ferradji¹ et Ali Malek²

¹ Département de Technologie Alimentaire, Institut National Agronomique, El Harrach, Alger

² Division Energie Solaire Photovoltaïque, Centre de Développement des Energies Renouvelables, Bouzaréah, Alger

Résumé - Les isothermes de sorption déterminées sont de type II caractérisées par une forme sigmoïdale. L'étude de l'effet de température a montré qu'aux valeurs des activités de l'eau supérieures à 0.6, les teneurs en eau sont importantes, lorsque la température est élevée. Ceci est expliqué par la dissolution endothermique des sucres aux activités de l'eau élevée. L'équation de GAB a été utilisée pour déterminer la teneur en eau de la couche mono-moléculaire. La valeur de la chaleur de sorption isostérique montre que l'intensité d'interaction entre la vapeur d'eau et l'adsorbant augmente lorsque la teneur en eau diminue.

Abstract - Sorption isotherms were found of type II with a sigmoid form. Study on temperature dependence of isotherms showed that above water activities of 0.6 moisture content was higher at higher temperature. This is explained by endothermic dissolution of sugar at high water activities. Monolayer moisture contents for apricots were determined from GAB equation. Isotheric heat data from the isotherms at two temperatures, revealed that strength of interactions between water vapor and adsorbent increased when moisture content decrease.

Mots clés: Isothermes de sorption - Equation de GAB - Activité de l'eau - Abricot - Clausius-Clapeyron.

1. INTRODUCTION

Les isothermes de sorption permettent de déterminer la répartition et l'intensité de liaison de l'eau, ainsi que sa disponibilité fonctionnelle dans les substances biochimiques et biologiques alimentaires. En effet, les groupes polaires des macromolécules, notamment ceux des protéines et des glucides créent à la surface de celles-ci, un champ de forces électrostatiques, responsable de l'adsorption des molécules d'eau en équilibre avec celles dont l'agitation thermique crée la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère environnante.

Les courbes de sorption sont l'expression macroscopique facilement mesurable de ces interactions à l'échelle moléculaire et sont aussi un moyen important pour prévoir la variation de la stabilité de la qualité des aliments déshydratés au cours du stockage et pour sélectionner un emballage approprié.

Durant ces deux dernières décennies, un nombre important de travaux ont porté sur l'étude des isothermes de sorption des produits alimentaires (Bolin, 1980) [2], l'influence de la température sur les isothermes (Iglisias et al., 1982, [5]; Labuza et al., 1985, [8]; Ayranci et al., 1990) [1] et l'étude des modèles mathématiques décrivant les isothermes de sorption (Cherifie et al., 1983, [4]; Kim et al., 1999, [7]; Maroulis et al., 1988) [16].

L'objectif de ce travail est de déterminer les isothermes de sorption des abricots secs à 25 °C et à 45 °C en utilisant le modèle de GAB.

L'équation de Clausius - Clapeyron a été utilisée pour le calcul de la chaleur de sorption.

2. ISOTHERMES DE SORPTION

La relation entre l'activité de l'eau (a_w) et la teneur en eau, à température constante, est décrite pratiquement et théoriquement par l'isotherme de sorption de la vapeur d'eau.

2.1 Equation de GAB (Guggenheim - Anderson - De Boer)

Plusieurs modèles mathématiques ont été utilisés pour corréliser la teneur en eau des produits alimentaires en équilibre avec l'humidité relative environnante. De ces modèles, nous citons l'équation de BET de Brunauer et al. (1938) [3] et sa version modifiée (GAB) citée par Labuza et al. (1985) [8]. L'équation de GAB (de Guggenheim - Anderson - de Boer), le modèle le plus largement utilisé par les chercheurs, est applicable pour les activités de l'eau comprises entre 0.05 et 0.95. Ce modèle permet non seulement de calculer la teneur en eau de la couche mono-moléculaire mais permet aussi de déterminer la chaleur de sorption de la couche mono-moléculaire et de la multicouche.

L'équation de GAB peut être écrite selon la forme suivante :

$$M = \frac{M_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w)(1 - C \cdot K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]} \quad (1)$$

- M : Teneur en eau à l'équilibre (g/100g de MS)
 M_m : Teneur en eau correspondant à la saturation de chaque site primaire d'absorption par une molécule d'eau (couche mono-moléculaire)
 C : Constante de Guggenheim reliant la monocouche à la chaleur de sorption
 K : Facteur de correction des propriétés des molécules des multicouches
 a_w : Activité de l'eau

$$C = C_o \exp(\Delta H_c / RT) \quad (2)$$

$$K = K_o \exp(\Delta H_k / RT) \quad (3)$$

- C : Constante de Guggenheim
 K : Facteur de correction des propriétés des molécules de la multicouche
 T : Température absolue (K)
 R : Constante universelle des gaz parfaits (8,314 kJ/mol.K)
 ΔH_c et ΔH_k sont les fonctions des chaleurs de sorption, qui s'écrivent comme suit :

$$\Delta H_c = H_M - H_n \quad (4)$$

$$\Delta H_k = H_l - H_n \quad (5)$$

- H_M : Chaleur totale de sorption de la première couche sur les sites primaires
 H_n : Chaleur totale de sorption des multicouches, qui diffère de la chaleur de condensation de l'eau pure
 H_l : Chaleur latente de condensation de l'eau (43 kJ/mol à 25 °C).

Les paramètres M_m , C_o , ΔH_c , K_o et ΔH_k sont évalués par l'analyse de la régression non linéaire directe proposée Tsami et al. (1990) [14].

L'ajustement des valeurs expérimentales au modèle de GAB est réalisé à l'aide du logiciel Statistica, version 4.5, en utilisant le programme de la régression non linéaire et la technique quasi-Newton. La qualité de l'ajustement des modèles est appréciée par l'examen de la distribution des points expérimentaux par rapport aux courbes des modèles et par les carrés des écarts (Tsami et al., 1990) [14]. La qualité de l'ajustement est vérifiée par le calcul de la racine carrée de la moyenne relative de l'erreur (RMS %) :

$$\text{RMS (\%)} = 100 \sqrt{\frac{[(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}) / X_{\text{exp}}]}{N}} \quad (6)$$

La teneur en eau de la couche mono-moléculaire (M_m) est déterminée à partir de l'équation de GAB qui décrit l'isotherme de sorption. Elle représente la quantité d'eau adsorbée sur des sites hydrophiles disponibles à la surface de l'adsorbant.

2.2 Chaleur de sorption

De nombreux auteurs ont calculé les chaleurs de sorption à partir d'un réseau connu d'isothermes (Tsami et al., 1990a) [14] en utilisant la formule de Clausius-Clapeyron (Soekarto et al., 1981) [13]:

$$\text{Ln} \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = \frac{\Delta H_b}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7)$$

où $\Delta H_b = Q_{st} - \Delta H_o$

a_{w1} et a_{w2} sont les deux activités de l'eau, pour une même teneur en eau, et respectivement aux températures T_1 et T_2 .

Q_{st} : Chaleur de sorption isostérique

ΔH_o : Enthalpie de vaporisation de l'eau

R est la constante universelle des gaz parfaits

ΔH_b : Enthalpie molaire partielle d'adsorption, c'est-à-dire la chaleur absorbée d'une mole d'eau à l'état adsorbée, ΔH_b étant supposé constant dans l'intervalle de température $[T_1 - T_2]$.

Le principal intérêt de cette mesure est de permettre le calcul de la chaleur intégrale de sorption pour évaluer la quantité de chaleur nécessaire pour sécher le produit.

L'interaction de la vapeur d'eau avec le substrat solide est déterminée en calculant l'énergie de liaison d'adsorption ΔH_b qui est définie comme étant la différence : $Q_{st} - \Delta H_o$, où Q_{st} est la chaleur d'adsorption isostérique et ΔH_o la chaleur de condensation de la vapeur d'eau à une température donnée ($\Delta H_o = 10,53$ kcal/mole à 25 °C).

3. MATERIELS ET METHODES

3.1 Matériels

Les mesures ont porté sur les abricots de la variété ‘rosé’, provenant de la région de N’Gaous. Les oreillons d’abricots ont été déshydratés partiellement par osmose dans une solution de saccharose concentrée (70 °Brix) dans la proportion 4/1 (poids /poids), puis séchés dans une soufflerie de laboratoire.

Après équilibre, la teneur en eau est déterminée par l’analyseur d’humidité MA30 permettant de mesurer rapidement la teneur en eau par séchage infra rouge. La reproductibilité des mesures à partir de 1g/5g est comprise entre $\pm 0.2 \%$ et $\pm 0.05 \%$.

La teneur en sucres est déterminée par la méthode de dosage à l’anthrone. Les réactifs utilisés sont des solutions salines saturées et de l’eau bidistillée.

3.2 Méthodes

Les isothermes de sorption ont été déterminées en utilisant les teneurs en eau calculées après l’équilibre des échantillons des abricots secs placés au dessus des solutions salines saturées à humidité relative connue (méthode gravimétrique statique) à 25 °C et 45 °C. Les isothermes de sorption ont été déterminées selon la méthode standard du projet CEE-COST90, (Spiess et al., 1983) [11].

Les six solutions salines saturées préparées dans l’eau bidistillée correspondent à des activités de l’eau allant de 0.115 à 0.848 (LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaNO₂, NaCl, KCl) (Tableau 1).

Tableau 1: Relation entre l’activité de l’eau et la température (Labuza et al., 1985) [8]

Sels	a_w	Equations	a_w (25 °C)	a_w (45 °C)
LiCl		$\text{Ln } a_w = 500.95 \times 1 / T - 3.85$	0.115	0.103
MgCl ₂		$\text{Ln } a_w = 303.35 \times 1 / T - 2.13$	0.329	0.307
K ₂ CO ₃		$\text{Ln } a_w = 145 \times 1 / T - 1.3$	0.443	0.429
NaNO ₂		$\text{Ln } a_w = 435.96 \times 1 / T - 1.88$	0.654	0.599
NaCl		$\text{Ln } a_w = 228.92 \times 1 / T - 1.04$	0.765	0.727
KCl		$\text{Ln } a_w = 367.58 \times 1 / T - 1.39$	0.848	0.786

Les valeurs des activités de l’eau sont déterminées par l’équation qui est portée sur le tableau 1 et qui relie l’activité de l’eau à la température (Labuza et al.,1985) [8]. Les solutions salines sont placées dans des hygromètres ayant un volume de 500 ml. Les échantillons des abricots secs sont finement coupés et lyophilisés. Cinq échantillons de 0.5 g d’abricots secs lyophilisés sont placés dans chaque hygromètre sur un support perforé se trouvant au-dessus de la solution saline saturée. Les hygromètres sont placés dans deux étuves réglées à une température de 25 °C et de 45 °C.

Pour des activités de l'eau élevées ($a_w > 0.7$), des cristaux de thymol ont été posés dans les hygrostats afin d'éviter le développement des moisissures.

L'équilibre est atteint au bout de trois à quatre semaines. Après équilibre, la teneur en eau des échantillons est relevée en utilisant l'analyseur d'humidité M30.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Teneur en eau des oreillons d'abricots, après déshydratation osmotique et séchage

Après déshydratation osmotique, la teneur en eau des oreillons d'abricots a diminué de 85,20 % à 45,3 % et après séchage, elle atteint la valeur de 32,6 %.

4.2 Teneur en sucres

La teneur en glucides totaux des oreillons d'abricots à l'état frais est estimée à 8.37 %. Après déshydratation osmotique et séchage, la teneur en sucres a été évaluée à 66,18 %.

4.3 Valeurs expérimentales des isothermes de sorption

Les valeurs expérimentales des isothermes de sorption des abricots secs sont présentées sur le tableau 1. Les courbes des isothermes de sorption à 25 °C et 45 °C sont indiquées sur la figure 1. Ces isothermes ont une forme sigmoïdale et sont classées dans le groupe des isothermes de type II. Cette forme sigmoïdale est rencontrée fréquemment dans les fruits à forte teneur en sucres (Tsami et al., 1990b) [15].

Tableau 2: Teneur en eau à l'équilibre des abricots secs à 25°C et 45°C

Sels	T = 25 °C		T = 45 °C	
	HR _E ^a	M ^b	HR _E ^a	M ^b
LiCl	0.115	1.99	0.103	1.5
MgCl ₂	0.329	7.01	0.307	5.6
K ₂ CO ₃	0.443	10.97	0.429	9.52
Mg(NO ₃) ₂	0.536	15.45	0.496	12.69
NaNO ₂	0.654	24.98	0.599	20.59
NaCl	0.765	45.12	0.727	45.55
KCl	0.848	77	0.786	82.98

^a HR_E % : Humidité relative à l'équilibre

^b M : Teneur en eau à l'équilibre (g/100g MS)

Chaque point de la courbe représente la moyenne de cinq valeurs de la teneur en eau. Les isothermes de sorption présentées sur la figure 1 montrent que l'absorption de l'eau par les fruits secs est minimale aux faibles activités de l'eau et importante aux activités de l'eau

élevées. L'isotherme à 25 °C de l'abricot sec est similaire à celle rapportée par Saravacos et al., (1986) [12].

Sur la figure 1, la première partie de l'isotherme comprise entre $a_w = 0$ et $a_w = 0.2$ est celle dite de la monocouche où les molécules d'eau sont fortement fixées par plusieurs liaisons d'hydrogène de forte énergie sur les sites primaires d'adsorption (groupements polaires). Ces molécules d'eau caractérisées par une chaleur de sorption élevée, ont une mobilité pratiquement nulle et ne peuvent participer à aucune interaction ou réaction. Ces molécules d'eau sont considérées comme une partie intégrante de la phase solide.

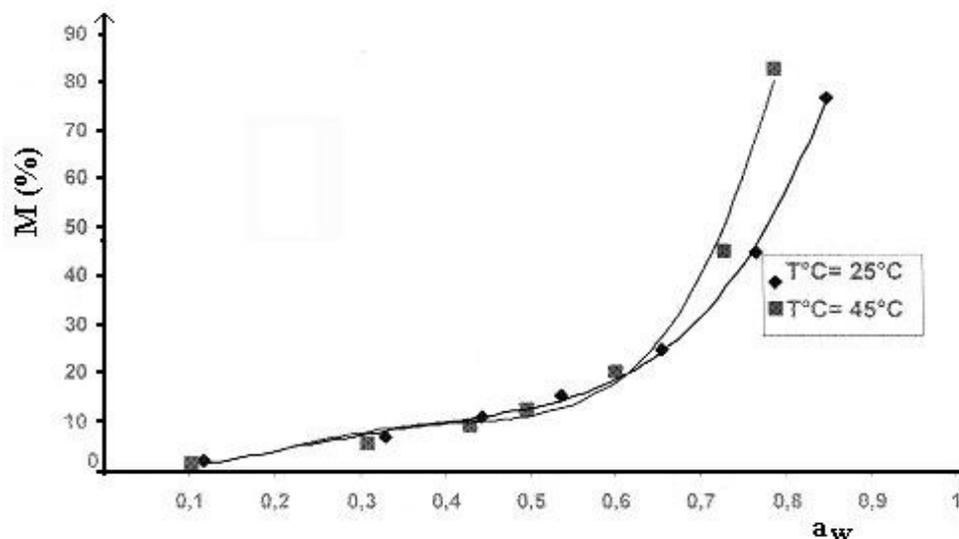


Fig. 1: Isotherme d'adsorption des abricots secs à 25 °C et à 45 °C

Aux faibles activités de l'eau, la vapeur d'eau est adsorbée uniquement par la couche des groupements hydroxyles des glucides cristallisés.

Aux activités de l'eau élevées, il y a d'une part une dissolution des glucides et d'autre part, un passage des glucides de l'état cristallin à l'état amorphe. L'augmentation de la quantité d'eau absorbée après cette transition, est due à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption (groupements d'hydroxyles). La rétention d'eau est influencée en effet par l'état cristallin ou amorphe des glucides (Saravacos et al., 1986) [12].

4.4 Effet de la température sur les isothermes

Pour les activités de l'eau inférieures à 0,6, pour une même a_w , la teneur en eau à l'équilibre diminue lorsque la température augmente de 25 °C à 45 °C (Tableau 2, Fig. 1). Cette observation est en accord avec les isothermes de la plupart des aliments riches en glucides et qui pourrait être expliqué par l'augmentation de la chaleur de sorption (énergie de liaison de l'eau élevée). Cependant, l'effet opposé était observé pour les valeurs élevées de l'activité de l'eau, à savoir que les abricots secs absorbent plus d'eau aux températures élevées. Le changement des propriétés de sorption des abricots secs aux activités de l'eau élevées se traduit par l'intersection des deux courbes des isothermes de sorption (Fig. 1). Cette observation est similaire à celle rapportée par Saravacos et al., 1986.

Aux faibles activités de l'eau, les glucides des abricots secs, à l'état cristallin, absorbent de faibles quantités d'eau; Les sucres à l'état amorphe absorbent plus d'eau que les sucres se trouvant à l'état cristallin.

4.5 Modèle de l'isotherme de sorption

Rockland (1969) [10] a rapporté que plusieurs produits alimentaires possèdent une teneur en eau optimale pour laquelle la stabilité est maximale. La valeur la plus faible de cette teneur optimale correspond à la teneur en eau de la couche mono-moléculaire de BET (Brunauer et al. 1938) [3]. Cette teneur en eau correspond à la saturation de chaque site primaire d'adsorption par une molécule d'eau (la couche mono-moléculaire). Ainsi la teneur en eau de la couche mono-moléculaire de BET constitue un moyen satisfaisant de contrôle de la stabilité des abricots pour les longues durées de stockage.

Le paramètre M_m , de l'équation de GAB, est équivalent à celui de BET. Pour cette étude, on a constaté que la couche mono-moléculaire a une teneur en eau de 13.19 % déterminée par le traitement des données expérimentales à l'aide du programme Statistica. Cette valeur est supérieure à celle rapportée par Ayranci et al., 1990 [1] (Tableau 3), car les oreillons d'abricots ont subi une déshydratation osmotique dans une solution de saccharose concentrée (70 °Brix). A cette valeur de la teneur en eau de la couche mono-moléculaire (M_m), les réactions chimiques d'altération sont faibles et la stabilité des abricots secs est satisfaisante au cours du stockage (Karel, 1975) [6].

4.6 Valeurs thermodynamiques déterminées par l'équation de GAB à 5 paramètres

Le paramètre ΔH_c de l'équation 3 représente la différence entre l'enthalpie de la couche mono-moléculaire et celle de la multicouche. Dans cette étude, la valeur ΔH_c est estimée à 0.341 kJ/mole (Tableau 4). Cette valeur indique qu'il existe une forte liaison entre les sites hydrophiles primaires du solide et la première couche des molécules d'eau. ΔH_k qui représente la différence entre la chaleur latente de condensation de l'eau pure et la chaleur de sorption de la multicouche est estimée à - 13.672 kJ/mole (Tableau 4). Cette valeur négative montre que la chaleur de sorption de la multicouche est supérieure à celle de la chaleur latente de condensation de l'eau pure. La valeur de RMS (%) qui est de 0.481 indique un bon ajustement des valeurs expérimentales aux modèles de GAB.

Tableau 3: Valeurs de X_m déterminées par l'équation de GAB de quelques fruits secs

Fruit sec	X_m (% MS)	Référence
Raisins	14	Tsami et al., 1990b [14]
Figues	9.7	Ayranci et al., 1990 [1]
Abricots	11.7	Tsami et al., 1990b [14]
Abricots	10.10	Ayranci et al., 1990 [1]
Raisins	9.98	Tsami et al., 1990b [14]
Figues	9.70	Ayranci et al., 1990 [1]

Tableau 4: Valeurs des cinq paramètres déterminées par l'analyse de la régression non linéaire direct selon l'équation de GAB

Fruit sec	X_m	C_o	ΔH_c	K_o	ΔH_k	RMS (%)
Abricots	13.192	1.66	0.341	1.06	-13.672	0.481

4.7 Chaleur de sorption

A une teneur en eau donnée, il est possible d'estimer ΔH_b à partir des isothermes de sorption aux deux températures 25 °C et 45 °C (Fig. 1) en utilisant l'équation de Clausius - Clapeyron.

Aux faibles teneurs en eau (< 0.15), l'énergie de liaison (ΔH_b) est négative et cela montre que l'interaction est exothermique. La valeur maximale de cette énergie ($-\Delta H_b$) étant égale à $\approx 5,5$ kcal/mole.

Aux teneurs en eau élevées, la valeur de l'énergie de liaison tend vers zéro, cela signifie que la chaleur de sorption isostérique est égale à la chaleur de condensation de l'eau ($Q_{st} - \Delta H_o$).

Sur la figure 2, on constate que dans la zone des teneurs en eau élevées, la chaleur de sorption (ΔH_b) est positive et ceci indique que l'interaction entre l'eau et le substrat est endothermique correspondant à une dissolution des sucres. La chaleur de sorption initiale est très élevée aux faibles teneurs en eau. Les valeurs élevées des chaleurs de sorption à faible teneur en eau indiquent que l'interaction entre les composants de l'aliment et l'eau est importante. Lorsque la teneur en eau augmente, les sites de sorption disponibles diminuent et conduisant ainsi à une diminution des valeurs des chaleurs de sorption.

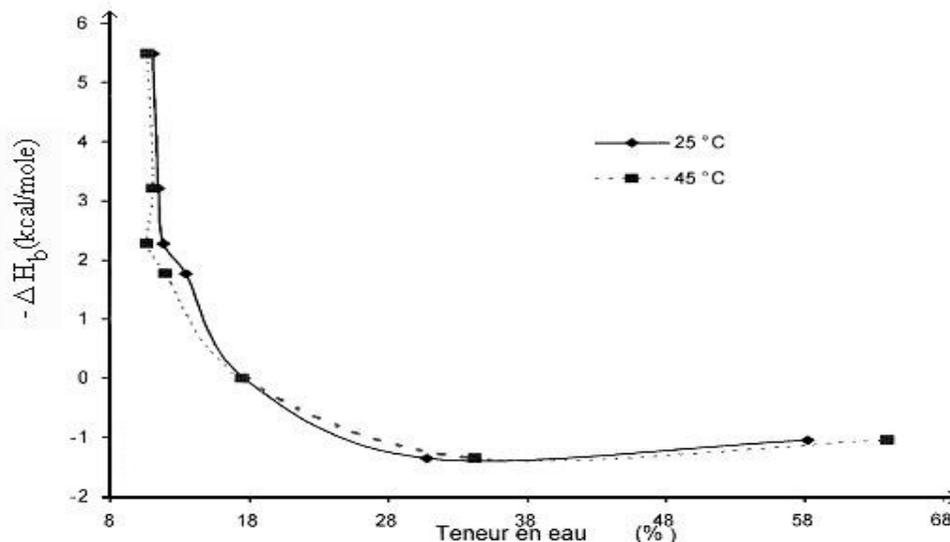


Fig. 2: Variation de ΔH_b , paramètre de l'équation de Clausius - Clapeyron en fonction de la teneur en eau des abricots secs

CONCLUSION

Les valeurs expérimentales des teneurs en eau à l'équilibre montrent que les isothermes de sorption de la vapeur d'eau des abricots secs sont de type II communes à tous les aliments riches en glucides. L'intersection des isothermes aux températures respectives 25 °C et 45 °C est observée aux environs de l'activité de l'eau qui est égale à 0.6.

Les isothermes de sorption de la vapeur d'eau à l'équilibre sont décrites convenablement par le modèle de GAB. Les valeurs des chaleurs de sorption isostériques estimées par l'équation de Clausius-Clapeyron indiquent que l'interaction entre les molécules d'eau et le solide augmente lorsque la teneur en eau diminue.

REFERENCES

- [1] E. Ayranci, G. Ayranci and Z. Dogantan, 'Moisture Sorption Isotherms of Dried Apricot, Fig and Raisin at 20 °C and 36 °C', *Journal of Food Sciences*, Vol. 55, N°6, pp. 1591-1594, 1990.
- [2] H.R. Bolin, 'Relation of Moisture to Water Activity in Prunes and Raisin', *J. Food. Sci.*, 46, 1190, 1980.
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, 'Absorption of Gases in Molecular Layers', *J. A. Chem. SOC.*, 60, p. 309, 1938.
- [4] J. Cherifie, R. Boquet, C.F. Fontan and H. Iglisias, 'A New Model for Describing the Water Sorption Isotherms of Foods', *J. Food. Sci.*, 48, 1382, 1983.
- [5] H.A. Iglisias and J. Chirifie, '*Handbook of Foods Isotherms*', Academic Press, New-York, N.Y, 1982.
- [6] M. Karel, 'Physico-Chemical Modification of the State of Water in Foods - A Speculative Survey'. In Duckworth R.B (Ed.) *Water Relations of Foods*, 639-651-7, Academic Press, New York, 1975.
- [7] S.S. Kim, S.Y. Kim, D.W. Kim and S.G. Shin, 'Moisture Sorption Characteristics of Composite Foods filled with Strawberry Jam', *Lebensm.-Wiss – U-Technol*, 31, 397-401, 1985.
- [8] T.P. Labuza, A. Kanane and J.Y. Chen, 'Effect of Temperature on the Moisture Sorption and Water Activity Shift of two Dehydrated Foods', *J. Food. Sci.*, 50, 385-391, 1985.
- [9] L.T. Lim, J. Tang and J. He, 'Equilibrium Moisture Characteristics of Freeze Dried Blueberries', *J. Food. Sci.*, 60, 4, pp. 810-814, 1995.
- [10] L.B. Rockland, 'Water Activity & Storage Stability', *Food Technol*, 23, pp. 1241-1251, 1969.
- [11] W.E.L. Spiess and W.R. Wolf, 'The Results of the Cost 90 - Projet on Water Activity'. In '*Physical Properties of Foods*', R. Jowtt et al., (Ed), p. 65, Applied. Science Publ., London, 1983.
- [12] G.D. Sarvacos, D.A. Tsiourvas and E. Tsami. 'Effect of Temperature on the Water Adsorption Isotherms of Sultana Raisins', *J. Food. Sci.*, 51, 2, pp. 381-387, 1986.
- [13] S.T. Soekarto and M.P. Steinberg, 'Determination of Binding Energy for the Three Fractions of Bound Water'. In '*Water Activity : In Influence on Food Quality*', L.B Rockland and G.F Stewart (Ed.), 265, Academic Press, New-York, NY, 1981.

- [14] E. Tsami, Z.B. Maroulis, D. Marinos-Kouris and G.D. Saravacos, '*Heat of Sorption of Water in Dried Fruits*', International Journal of Food Science and Technology, 25, pp. 350-359, 1990a.
- [15] E. Tsami, D. Mirinos-Kouris, Z.B. Maroulis and G.D. Saravacos, '*Water Sorption Isotherms of Raisins, Currants, Figs, Prunes and Apricots*', J. Food. Sci., 55, 6, pp. 1594-1597, 1990b.
- [16] Z.B. Maroulis, E. Tsami and D. Mirinos-Kouris, '*Application of the GAB Model to the Moisture Sorption Isotherms of the Dried Fruits*', J. Food Engineering, 7, pp. 63-78, 1988.