

Isothermes de sorption et propriétés thermodynamique de l'*Allium sativum*

Amira Touil^a, Jihène Litaïem^{a b*} et Fethi Zagrouba^a

^a Université de Carthage, Institut Supérieur des Sciences et de Technologie de l'Environnement, Borj Cedria, Tunisie

^b Institut National Agronomique de Tunis

(Received: 21 April 2015, accepted: 31 December 2015)

Résumé: Ce travail est une contribution à l'étude du séchage de l'ail à travers la détermination de ses caractéristiques thermodynamiques. En effet, les isothermes de sorption ont été déterminées à quatre températures différentes (40°C, 50°C, 60°C et 70°C) et lissés avec six modèles : Oswin ; Oswin modifié ; Halsey; G.A.B ; G.A.B modifié, Henderson et Aguerre. La modélisation macroscopique des isothermes de sorption a montré que l'ail est bien décrit par le modèle de GAB. L'application de l'équation de Clausius Clapeyron aux isothermes de sorption a été utilisée pour le calcul de la chaleur isostérique de sorption. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption augmentent avec la diminution de la teneur en eau.

Mots clés : Ail, Isotherme de sorption, modélisation, Enthalpie, Entropie.

Abstract: The objective of this work was to determine the desorption isotherms and thermodynamic properties of *Allium sativum*. These properties are indispensable, particularly in regard to garlic drying and storage in order to guarantee its quality prior to its industrial use as an important source of nutriment and meal for medicinal and cosmetic purposes. Desorption isotherms were determined using a static gravimetric method at four temperatures: 40°C, 50°C, 60°C and 70°C over a relative humidity range of 5–90%. All the curves exhibited type II behavior, according to Brunauer's classification. Equilibrium moisture contents decreased as the temperature increased. The GAB model fitted well the desorption isotherm data for *Allium sativum* with the monolayer moisture content depending on the temperature. The Clausius–Clapeyron equation was used to evaluate the net isosteric heat of water desorption by using the GAB theoretical model in the studied temperature range. The net isosteric heat and the differential entropy decreased strongly as the moisture content increased respectively.

Key Words: Garlic, Sorption isotherms, Modelization, Enthalpy, Entropy.

INTRODUCTION

L'ail, « ail commun » ou « ail cultivé » (*Allium sativum*) est une espèce de plante potagère vivace herbacée monocotylédone dont les bulbes, à l'odeur et au goût fort, sont souvent employés comme condiment en cuisine et parfois comme agent thérapeutique (Tocabens, J., 2012). La classification traditionnelle de l'ail distingue les cultivars selon des critères morpho-physiologiques en fonction de leur période de végétation et de la couleur de la tunique du bulbe et des bulbilles. En se basant sur les isozymes, la classification scientifique délimite plusieurs groupes et sous-groupes

variétaux (Block, E., 2010). Les variétés d'ail cultivé en Tunisie sont *L'Allium sativum var. sativum* : Groupe I, et Groupe II, reconnues respectivement sous les noms de « colorados » et de « blancs ». Ces deux groupes couvrent une superficie approximative de 3300 ha répartie entre les gouvernorats suivants: Nabeul (900 ha), Béja (650 ha), Bizerte (300 ha), Jandouba (200 ha), Sidi Bouzid (200 ha)..... (APIA, 2009). D'autres variétés sont importées de l'Espagne faisant partie du Groupe III reconnue sous le nom de « *Germidour* ».

* Correspondant, email : jihene.litaïem@yahoo.fr



Par ailleurs, l'ail est une plante traditionnellement utilisées comme condiment dans l'alimentation humaine, mais aussi éprouvés par ses vertus thérapeutiques et médicinales (Béliveau et al., 2005 ; Prasad et al., 1995; Litaïem et al., 2016), un grand nombre de ces propriétés médicinales résulte de l'activité de l'allicine et de ses sous produits (Nagourney, 1998). Si ces propriétés ont été amplement étudiées dans la littérature, les travaux se rapportant aux paramètres internes et externes gouvernant les transferts couplés de masse et de chaleur lors d'un traitement thermique restent limité. Dans cette étude, nous nous intéressons à la détermination des paramètres internes liées à la l'évaporation de l'eau (activité de l'eau, isotherme de sorption et la chaleur isostérique) dans l'ail, avant de procédé à son séchage. L'ensemble de ces propriétés thermodynamique est intimement lié à la composition du produit alimentaire traité, à sa température mais aussi et surtout à sa teneur en eau. Comme l'eau est le constituant

majoritaire de l'ail, par la suite c'est elle qui va conditionner la majeure partie des propriétés qui nous intéressent.

MATERIEL ET METHODE

1. Echantillons

La recherche a été menée sur des échantillons d'ail achetés du marché central de la ville de Tunis de la variété «colorados», qui ont étaient conservés à une température de 4° C. Lors de leurs usages, ils ont été épluchés et découpés.

2. Détermination Expérimentales des Isothermes de sorption

Les isothermes de sorptions sont obtenues en maintenant l'échantillon sous une pression partielle de vapeur d'eau constante à une température donnée jusqu'à l'équilibre thermodynamique. Ce dernier est atteint lorsque l'on n'observe plus de variation significative de la masse de l'échantillon. La détermination de la teneur en eau de l'ail est basée sur la méthode statique (Pezzutti et

Tableau I : Modèles utilisés pour la description des isothermes de sorption

| Modèle | Equations | Paramètres |
|---|---|---------------------------------------|
| Oswin (1946) | $X = a \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$ | a b |
| Oswin modifié (1946) | $X = (a + bT) \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{\frac{1}{c}}$ | a b c |
| Halsey (1948) | $a_w = \exp \left[\frac{-b}{X^c} \right]$ | b c |
| G.A.B (1981) (Anderson, 1946) | $\frac{X}{X_M} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]}$ | C K |
| G.A.B., modifié Viollaz et Rovedo (1999) | $\frac{X}{X_M} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]} + \frac{C \cdot K \cdot K_2 \cdot a_w^2}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - a_w)}$ | C K ₁ K ₂ |
| Henderson (1952) | $X = a(-\ln((1 - a_w)^b))$ | a b |
| Aguerre (1986) Rovedo et al. (1995) | $a_w = \exp \left[\left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T} \right) \left(\frac{K_1}{X} \right)^{\left(\frac{1}{K_2} \right)} \right]$ | K ₁ K ₂ |

Crapiste; 1997). Il s'agit de placer les échantillons dans des enceintes hermétiques contenant une solution d'eau et d'acide sulfurique. La fraction massique d'acide sulfurique fixe la pression partielle de la vapeur d'eau et donc l'humidité relative de l'enceinte. L'humidité relative dépend aussi de la température par l'intermédiaire de la pression de vapeur saturante.

Le dispositif expérimental consiste en une série de 6 bocaux à ouverture étanche remplis à 300 ml avec une solution d'acide sulfurique permettant d'obtenir à l'intérieur des bocaux une humidité relative qui varie entre 5 et 90%. Ces bocaux comportent des portes échantillons sur lesquels sont placés les échantillons d'environ 1 g de produit. La pesée des échantillons est effectuée tous les deux jours à l'aide d'une balance de précision. Le protocole expérimental pour les isothermes de désorption consiste à introduire les échantillons humides à la température la plus basse (40°C), puis une fois l'équilibre est atteint, on passe immédiatement à la température supérieure et ainsi de suite. Dans le cas d'adsorption, on procède dans le sens inverse de désorption car les échantillons secs vont adsorber l'humidité de l'air. En effet, on commence par la plus grande température (70°C); et une fois l'équilibre est atteint, on passe à la température inférieure, ainsi de suite (Chemkhi *et al.*, 2005). Une fois les essais de désorption et d'adsorption sont terminés, les échantillons sont mis dans une étuve réglée à 105°C pour avoir leurs masses sèches. La relation entre l'activité de l'eau et la teneur en eau du produit est souvent exprimée en isothermes de sorption.

3. Modèles de lissage des isothermes de sorption

Afin de pouvoir exploiter les isothermes de sorption, il faut exprimer la relation entre activité de l'eau et la teneur en eau sous forme mathématique. Plusieurs modèles ont été suggérés dans la littérature. Certains d'eux ont été forgés à partir de considérations théoriques de sorption, d'autres ont une origine empirique.

Les principaux modèles d'isothermes de sorption sont regroupés dans le Tableau 1, où X représente la teneur en eau (kg d'eau par kg de matière sèche), a_w l'activité de l'eau, T la température absolue. Les paramètres : a_i , b_i , c_i et k_i sont estimés à partir des données expérimentales et généralement sont fonction de la température.

La régression non linéaire est utilisée pour déterminer les constantes des modèles utilisés. L'efficacité d'un modèle est déterminée à partir des paramètres statistiques tels que le coefficient de détermination R^2 et l'erreur standard (S) définie comme suit :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \quad (1)$$

$$S = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (2)$$

Avec SCT : la somme des carrés totaux, c'est-à-dire, la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse (Y_i) et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = SCE + SCM \quad (3)$$

Cette somme peut être décomposée comme une somme de deux termes, SCM, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCE, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle.

$$SCE = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (4)$$

$$SCM = \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (5)$$

4. Chaleur Isostérique de sorption

L'application de l'équation de Clausius Clapeyron (Keey, 1978) aux isothermes de sorption (pression isostérique d'équilibre) à températures 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 constante.

$$-\left(\frac{d \ln(Pv)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right) = \frac{\Delta H_a}{R} \quad (6)$$

Avec : Pv : Pression partielle de l'eau
T : Température de la vapeur
Ha : Enthalpie d'adsorption

L'enthalpie nette de sorption (Δh_a , équation (8)) est définie par la soustraction de l'équation (6) prédéfini de l'équation correspondante à l'eau pure (7).

$$-\left(\frac{d \ln(P_{vsat})}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \quad (7)$$

D'où :

$$\left(\frac{d \ln\left(\frac{Pv}{P_{vsat}}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right) = \frac{\Delta H_a - \Delta H_{vap}}{R} = \frac{\Delta h_a}{R} \quad (8)$$

P_{vsat} : Pression partielle de vapeur d'eau de saturation

ΔH_{vap} : Enthalpie de vaporisation de l'eau

Les valeurs de Δh_a sont obtenues à partir de la pente de l'évolution de $-\ln(a_w)$ en fonction de $(1/T)$ pour une teneur en eau fixe. Une représentation graphique de cette équation est donnée sur la figure 1.

La pente de chaque isostère (une isostère correspond à l'ensemble des points ayant la même teneur en eau) est, à une constante près, la chaleur nette de désorption. Cette méthode de calcul est actuellement la plus utilisée.

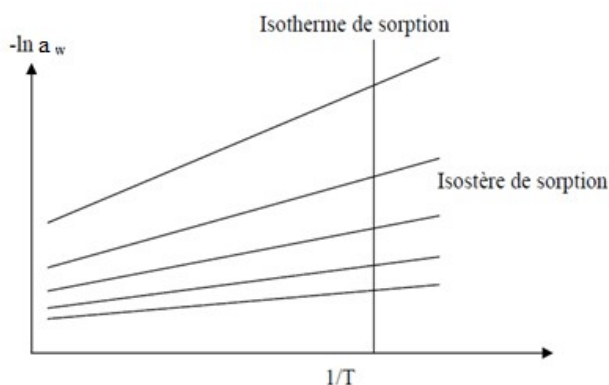


Figure 1: Courbe isostère dans un diagramme $(1/T, -\ln a_w)$

D'après (Everett, 1950), la relation entre l'enthalpie et l'entropie d'adsorption est donnée par l'équation (9) en utilisant l'eau pure comme référence et en supposant que la transformation des molécules de l'état liquide à l'état adsorbé est isotherme.

$$-\ln(a_w) = \frac{\Delta h_a}{RT} - \frac{\Delta S_a}{R} \quad (9)$$

ΔS : l'entropie nette d'adsorption

Les valeurs de l'entropie de sorption sont obtenues à partir de l'intersection de la droite reliant $-\ln(a_w)$ à $(1/T)$ à l'axe des ordonnées.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Représentation des isothermes

Les résultats expérimentaux de sorption : désorption et adsorption de l'ail à différentes températures (40, 50, 60 et 70°C) sont présentés respectivement sur les figures 2 et 3. On remarque qu'une augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de l'activité de l'eau pour une teneur en eau constante. En s'approchant d'une humidité relative égale à l'unité, les isothermes prennent une allure sigmoïde de type II. Pour des activités faibles, la teneur en eau d'équilibre est faible, en comparant aux teneurs lorsque l'activité de l'eau s'approche de 1.

Les isothermes d'équilibres augmentent avec l'activité de l'eau pour une température fixe. Ceci peut être expliqué par le fait que la pression de la vapeur d'eau, dans les produits agroalimentaires, augmente avec celle de l'environnement (Shivhare et al., 2004).

L'effet de la température est illustré comme il a été largement indiqué dans la littérature affecte la mobilité des molécules d'eau et l'équilibre dynamique entre la vapeur et les phases adsorbées. Certains auteurs s'accordent pour affirmer que dans la plage de 25 à 60°C, la température n'a pas une influence significative sur l'isotherme de désorption (Belahmidi et al., 1993). Inversement, la synthèse bibliographique qui a été présentée par Iglesias et al. (1976) sur les travaux des isothermes de sorption, montre que les isothermes de sorption sont plus ou moins

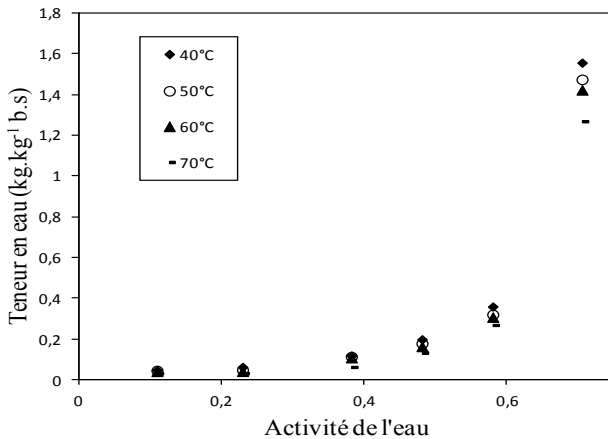


Figure 2: Isothermes de désorption de l'ail.

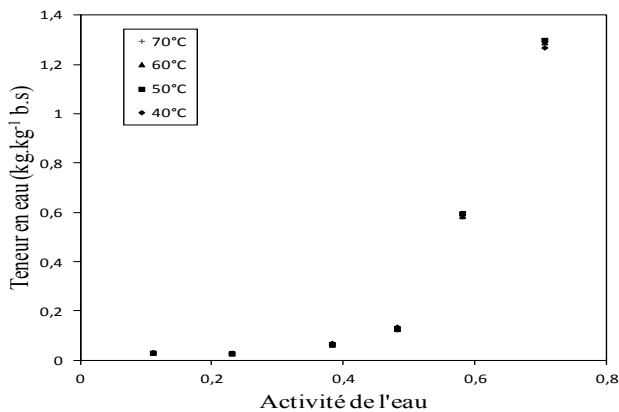


Figure 3: Isothermes d'adsorption de l'ail.

fonction de la température. Si on maintient constante l'activité de l'eau, une augmentation de la température aboutit à une diminution de la quantité d'eau adsorbée. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature (Sorbal et al., 1999). Cette observation indique que la force d'adsorption des molécules d'eau augmente avec l'augmentation de la température. Par conséquent, une augmentation de température représente une condition défavorable pour la sorption de l'eau.

L'équilibre de sorption de l'ail a été étudié par Pezzutti et Crapiste (1997) et par Madamba et al. (1994); ils ont trouvé que la température a un effet négligeable sur l'adsorption dans les produits secs, tandis que pour la désorption dans les produits frais, la température a un effet important. Ce résultat est en accord avec ce qu'on a trouvé (Fig 2 et Fig 3), en effet,

l'effet de la température est beaucoup plus observable dans les isothermes de désorption que dans les isothermes d'adsorption.

2. Modélisation macroscopique

Six modèles présentés dans le tableau 1 ont été utilisés pour lisser les isothermes de sorption de l'ail. Les constantes des modèles ainsi que les paramètres statistiques, sont récapitulés dans les tableaux 2 et 3.

Parmi les modèles testés, c'est le modèle de GAB qui assure le meilleur ajustement des isothermes expérimentales de l'ail. En effet, ils présentent les valeurs de l'erreur standard S les plus basses. Madamba et al. (1994) a rapporté que le modèle de GAB est le plus puissant à caractériser le comportement des isothermes de sorption de l'ail dans l'intervalle de température 0-70°C. Johnson et Brennan (Johnson et Brennan, 2000) ont rapporté qu'un modèle lisse bien les données expérimentales si la valeur de S (%) est inférieure à 10%. Les modèles de GAB, de GAB modifié peuvent décrire les courbes expérimentales mieux que les modèles de Oswin, de Oswin modifié et de Henderson qui ne conviennent pas aux résultats.

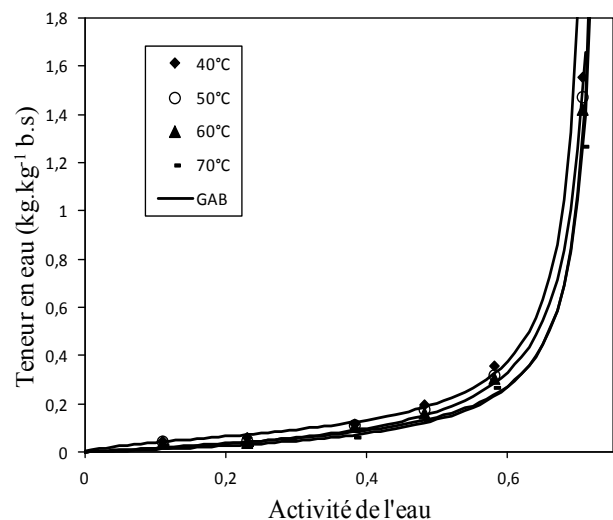


Figure 4 : Isothermes de désorption de la vapeur d'eau sur l'ail expérimentales (les points) et calculées (modèle de GAB)

Tableau II : Modélisation des isothermes de sorption (Désorption de l'Ail)

| Modèles | Equations | T(°C) | Coefficients du modèle | R ² | Paramètres statistiques S |
|--|---|----------------------|---|--------------------------------------|---|
| Oswin (1946) | $X = a \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$ | 40 50 60 70 | a=0,153607 ; b=2,64676 a=0,14112 ; b=2,74497 a=0,135877 ; b=2,70243 a=0,109047 ; b=2,76935 | 0,9890 0,9925 0,9944 0,9946 | 6,8273.10 ⁻² 5,7046.10 ⁻² 4,5749.10 ⁻² 3,8386.10 ⁻² |
| Oswin modifié (1946) | $X = (a + bT) \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{\frac{1}{c}}$ | 40 50 60 70 | a=26656,5 ; b=-85,9467 ; c=0,377821 a= 27295,5 ; b=-88,0068 ; c=0,364302 a= 27272 ; b=-87,9312 ; c=0,370038 a=26922,3 ; b=-86,8038 ; c=0,361096 | 0,9890 0,9925 0,9944 0,9946 | 7,8835.10 ⁻² 6,5872.10 ⁻² 4,9749.10 ⁻² 4,4324.10 ⁻² |
| Hasley (1948) | $a_w = \exp \left[\frac{-b}{X^c} \right]$ | 40 50 60 70 | b=0,39883 ; c=0,304916 b=0,39696 ; c=0,293458 b=0,388876 ; c=0,297315 b=0,37011 ; c=0,290279 | 0,9915 0,9943 0,9960 0,9961 | 6,0089 .10 ⁻² 4,9568.10 ⁻² 3,8626.10 ⁻² 3,2703.10 ⁻² |
| G.A.B (1981) | $\frac{X}{X_M} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]}$ | 40 50 60 70 | C=5,72515 ; K=1,35666 ; X _M =6,74707.10 ⁻² C=2,33974 ; K=1,35513 ; X _M =5,63122.10 ⁻² C=1,32278 ; K= 1,34656 ; X _M =7,52628.10 ⁻² C=1,22837 ; K=1,34865 ; X _M =6,22436.10 ⁻² | 0,9999 0,9997 0,9998 0,9997 | 7,4045.10 ⁻³ 1,1257.10 ⁻² 9,5040.10 ⁻³ 1,0014.10 ⁻² |
| G.A.B., modifié Viollaz et Rovedo (1999) | $\frac{X}{X_M} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]} + A$ | 40 50 60 70 | C=0,387131 ; K ₁ = 1,41762 ; K ₂ =-1,07872 ; X _M = 3,17826.10 ⁻¹ C=0,412421 ; K ₁ =1,3994 ; K ₂ =-0,912059 ; X _M =2,49359.10 ⁻¹ C=0,464167 ; K ₁ =1,37414 ; K ₂ =-0,639516 ; X _M =1,7917.10 ⁻¹ C=0,47628 ; K ₁ = 1,37428 ; K ₂ =-0,60636 ; X _M =1,40363. 10 ⁻¹ | 0,9996 0,9998 0,9998 0,9997 | 1,6734.10 ⁻² 1,1904.10 ⁻² 1,0247.10 ⁻² 1,0883.10 ⁻² |
| Henderson (1952) | $X = a(-\ln((1 - a_w)^b))$ A=1/k1.T ; b=1/k2 | 40 50 60 70 | a=0,661206 ; b=4,24291 a=0,642023 ; b=4,3942 a=0,605193 ; b=4,3142 a=0,503636 ; b=4,42488 | 0,9862 0,9902 0,9923 0,9927 | 7,6758.10 ⁻² 6,5175.10 ⁻² 5,3630.10 ⁻² 4,4796.10 ⁻² |

Tableau III Modélisation des isothermes de sorption (Adsorption de l'Ail)

| Modèles | Equations | T(°C) | Coefficients du modèle | Paramètres statistiques |
|--|---|----------------------|--|--|
| | | | | R ² S |
| Oswin (1946) | $X = a \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$ | 40 50 60 70 | a=0,119499 ; b=2,70123 a=0,117852 ; b=2,70785 a=0,116729 ; b=2,69994 a=0,109047 ; b=2,76935 | 0,9925 4,6778.10 ⁻² 0,9925 4,6323.10 ⁻² 0,9925 4,5461.10 ⁻² 0,9946 3,8386.10 ⁻² |
| Oswin modifié (1946) | $X = (a + bT) \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{\frac{1}{c}}$ | 40 50 60 70 | a=27252,4 ; b=-87,868 ; c=0,370202 a=26420,7 ; b=-85,1865 ; c=0,369296 a=26235,1 ; b=-84,5881 ; c=0,37081 a=26922,3 ; b=-86,8038 ; c=0,361096 | 0,9925 5,4015.10 ⁻² 0,9925 5,3489.10 ⁻² 0,9925 5,2494.10 ⁻² 0,9946 4,4324.10 ⁻² |
| Hasley (1948) | $a_w = \exp \left[\frac{-b}{X^c} \right]$ | 40 50 60 70 | b=0,374202 ; c=0,297368 b=0,373244 ; c=0,296699 b=0,371489 ; c=0,297525 b=0,37011 ; c=0,290279 | 0,9942 4,1028.10 ⁻² 0,9942 4,0609.10 ⁻² 0,9943 3,9788.10 ⁻² 0,9961 3,2703.10 ⁻² |
| G.A.B (1981) | $\frac{X}{X_M} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]}$ | 40 50 60 70 | C=1,45665 ; K=1,34828 ; X _M =6,42642.10 ⁻² C=1,48322 ; K=1,34883 ; X _M =6,31913.10 ⁻² C=1,46601 ; K=1,3483 ; X _M =6,26797.10 ⁻² C=1,22837 ; K=1,34865 ; X _M =6,22436.10 ⁻² | 0,9988 2,1536.10 ⁻² 0,9988 2,0779.10 ⁻² 0,9989 2,0123.10 ⁻² 0,9997 1,0014.10 ⁻² |
| G.A.B., modifié Viollaz et Rovedo (1999) | $\frac{X}{X_M} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]} + \frac{1}{(1 - K \cdot a_w)}$ | 40 50 60 70 | C=0,483427 ; K ₁ =1,368 ; K ₂ =-0,722152 ; X _{M1} =0,166911 C=0,483498 ; K ₁ =1,39182 ; K ₂ =-0,725392 ; X _{M1} =0,165424 C=0,484429 ; K ₁ =1,39145 ; K ₂ =-0,722215 ; X _{M1} =0,162969 C=0,47628 ; K ₁ =1,37428 ; K ₂ =-0,60636 ; X _{M1} =0,140363 | 0,9990 2,3584.10 ⁻² 0,9991 2,2618.10 ⁻² 0,9991 2,1782.10 ⁻² 0,9997 1,0883.10 ⁻² |
| Henderson (1952) | $X = a(-\ln((1 - a_w)^b))$ A=1/k1.T ; b=1/k2 | 40 50 60 70 | a=0,531678 ; b=4,31402 a=0,526184 ; b=4,32551 a=0,518937 ; b=4,31246 a=0,503636 ; b=4,42488 | 0,9902 5,3581.10 ⁻² 0,9902 5,3055.10 ⁻² 0,9902 5,2145.10 ⁻² 0,9927 4,4796.10 ⁻² |

Une comparaison des isothermes de sorption de la vapeur d'eau sur l'ail expérimentales et prédites par le modèle de GAB est présentée sur la figure 5.

La teneur en eau de la monocouche donnée par le modèle de GAB a une signification physique importante vue qu'elle permet d'estimer le pouvoir adsorbant du produit ainsi que les sites polaires de l'eau liée (Chung et al., 1967). Comme la teneur en eau d'équilibre, la teneur en eau de la monocouche diminue avec la température.

Dans la littérature, les paramètres des modèles de GAB ont été estimés pour l'ail, à des températures allant de 25-50°C (Mendez Lagunas, 2007 ; Vázquez, G et al., 2014). Finalement, il est à noter que les isothermes de sorption sont spécifiques au produit et leur détermination expérimentale est souvent indispensable.

3. Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de sorption

Lorsque la vapeur d'eau est adsorbée sur une surface, une quantité de chaleur (la chaleur d'adsorption) est libérée. De même, quand la vapeur d'eau adsorbée est désorbée, une quantité de chaleur est absorbée (la chaleur de désorption). Elle correspond à l'énergie qui doit être ajoutée au gaz adsorbé pour rompre la force intermoléculaire. Les chaleurs de désorption et d'adsorption indiquent l'énergie

de liaison ou la force intermoléculaire entre les molécules de vapeur d'eau et la surface de l'adsorbant (produit humide).

L'enthalpie de désorption de la vapeur d'eau sur l'ail diminue avec l'augmentation de la teneur en eau d'équilibre (Figure 5). Les valeurs élevées de l'enthalpie, pour des teneurs en eau faibles, indiquent une forte liaison de l'eau dans le produit à sécher. Le maximum d'enthalpie de désorption est de l'ordre de 300 kJ/mol.

Madamba et al. (1996), ont utilisé l'équation de Clausius-Clayperon pour déterminer la chaleur de désorption de l'ail. Les graphiques de la chaleur isostérique de sorption ont montré que les valeurs des chaleurs de désorption et d'adsorption, à une teneur en eau très basse, sont toujours plus hautes que la chaleur de vaporisation et de condensation de l'eau pure. A partir des mêmes graphiques, ils ont constaté que les valeurs des chaleurs isostériques de désorption sont plus grandes que celles d'adsorption, indiquant que l'énergie impliquée dans les processus de désorption est plus grande dans l'adsorption. Cette différence de chaleur diminue rapidement et disparaît à forte teneur en eau. Les chaleurs isostériques de sorption diminuent continuellement avec l'augmentation de la teneur en eau, allant vers la chaleur de vaporisation ou de condensation, ce qui indique que la vapeur de l'eau adsorbée peut se comporter, sur l'adsorbant, comme de

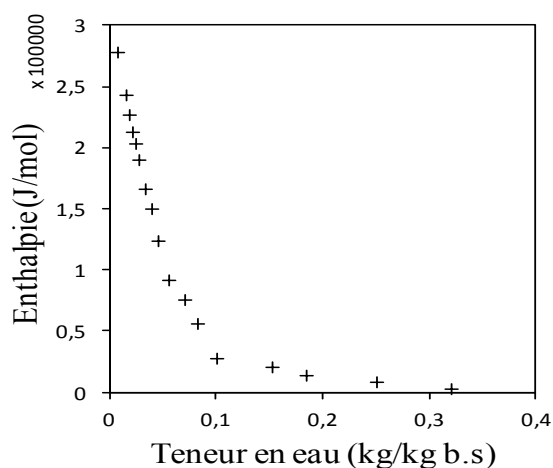


Figure 5: Variation de l'enthalpie de désorption de la vapeur d'eau de l'ail en fonction de la teneur en eau

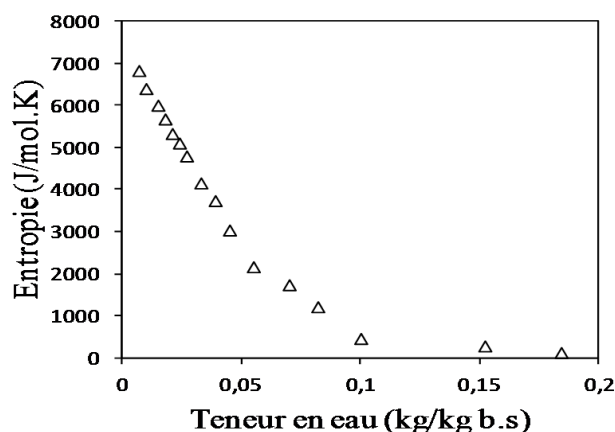


Figure 6: Variation de l'entropie de désorption de la vapeur d'eau de l'ail en fonction de la teneur en eau

l'eau pure quand la teneur en eau ou l'humidité relative est haute (Wang et Brennan, 1991).

L'allure de l'évolution de l'entropie de désorption en fonction de la teneur en eau d'équilibre de l'ail est représentée sur la figure 6. L'évolution de l'entropie est similaire à celle de l'enthalpie de désorption. Elle présente une forte dépendance de la teneur en eau particulièrement pour des teneurs en eau faible. Le maximum d'entropie de désorption atteint les valeurs de 8 kJ/mol.K à des teneurs en eau à l'équilibre nulle.

CONCLUSIONS

L'objectif de cette étude est de déterminer les propriétés thermodynamiques de l'ail avant de procéder à son séchage. L'allure des isothermes de sorption sont de type II. L'augmentation de la température induit une diminution de la teneur en eau d'équilibre. Le taux d'adsorption dépend de la structure du produit et de son aptitude à la déformation. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption augmentent avec la diminution de la teneur en eau. La modélisation macroscopique des isothermes de sorption a montré que l'ail est bien décrit par le modèle de GAB.

REFERENCES

- [1] Anderson, R. B. **1946**. Modifications of the Brunner, Emmet and Teller equations. *Journal of the American Chemical Society*, 68, 651-658.
- [2] APIA . **2009**. Agence de Promotion des Investissements Agricoles en Tunisie.
- [1] Béliveau, R., Gingras, D. **2005**. La prévention et le traitement du cancer par l'alimentation. *J Les aliments contre le cancer* Éd. du Trécarré, Canada.
- [3] Belahmidi, E., Belghit, A., Mrani, A. and Kaoua, M. **1993**. Experimental Approach of the Kinetics of Agro Alimentary Product Drying - Application to the Oranges Skins and the Beet Pulp, *Revue Générale de la Thermique*, N°380-381, pp. 444-453.
- [4] Block E, **2010**. *Garlic and Other Alliums: The Lore and the Science*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [5] Chemkhi, S., Zagrouba, F. **2005**. Water diffusion coefficient in clay material from drying data. *Desalination*, 185. 401-498.
- [6] Chung, F, S., Pfof, H, B., **1967**; Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II: Development of the general isotherm equation. *Trans. ASAE* 10, 552-554.
- [7] Everett, D, H. **1950**. The thermodynamics of adsorption. Part II. Thermodynamics of monolayers on solids. *Trans; Faraday Soc*, 46, 941-957.
- [8] Halsey, G. **1948**. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal Chemical and physics*. 931-937.
- [9] Henderson, S, M. **1952**. A basic concept of equilibrium moisture. *Agriculture Engineering*, 33, 29-32.
- [10] Iglesias, H, A. Chirifie, J. **1976** ; Prediction of The Effect of Temperature on Water Sorption Isotherms of Food Material; *Journal of Food Technology*, 11, 109-116
- [11] Jonhoson, P, N, T., Brennan, J, G., **2000**. Moisture sorption isotherm characteristics of plantain (Musa AAB). *Journal of Food Engineering*, 44, 79-84.
- [12] Keey, R.B., **1978**. *Introduction to Industrial Drying Operations*, 1st ed. Pergamon Press, New York.
- [13] Litaïem Jihène, Touil Amira, Zagrouba Fèthi. **2016**. Effect of Infra-red drying on the stability of physicochemical properties, phenolics, flavonoids and on antioxidant activity of *Allium sativum*. *American Chemical Science Journal*, Vol 10 (2). pp 1-12.
- [14] Madamba, P.S., Driscoll, R.H. and Buckle, K.A., **1994**, Predicting the sorption behavior of garlic slices. *Drying Technol*, 12(3): 669-683.
- [15] Madamba. P.S., Driscoll, R.H., Buckle, K.A. **1996**. The thin layer Characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, 29, 75-97.
- [16] Mendez Lagunas, I. **2007**. L'effet des conditions variables de séchage sur la cinétique de séchage et la qualité de l'ail Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D).
- [17] Nagourney R.A., **1998**, Garlic :Medicinal food or nutritious medicine ?, *J. Medicinal Food*, 1(1): 13-28.
- [18] Oswin , C, R. 1946;The kinetics of packing life III. The isotherm. *Journal Chemical Indian*, 419-423.
- [19] Pezzutti A., Crapiste G.H. (**1997**). Sorption equilibrium and drying characteristics of garlic. *J. Food Eng*,31(1), 113-123.
- [20] Prasad K., Laxdal V.L., Yu M. & Ranet B.L.,**1995**, Antioxidant activity of allicin, an active principle in garlic. *Mol. Cell. Biochem.*, 148, 183-189.
- [21] Rovedo, C, O., Suarez, C., Viollaz, P, E. **1995**. Drying of foods: Evaluation of a drying model. *Journal of Food Engineering*, 26, 1-2.
- [22] Shivhare U.S., Arora S., Ahmed J., Raghavan G.S.V. (**2004**): Moisture adsorption isotherms for mushroom. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology*, 37:



- 133–137.
- [23] Sorbal, P, A. Lebert, A., Bimbenet, J. **1999**. Isothermes de désorption de la pomme de terre entre 40°C 70°C. *Sciences des aliments*, 19, 7116-720.
- [24] Tocabens, J. **2012**. Herbes magiques et petites formules: Sorcellerie en Roussillon et autres Pays Catalans, Perpignan, Ultima Necat.
- [25] Vázquez, G., Xhenlo, F., Moreira, R., Costoyas, A. **2014**. The dehydration of garlic. Desorption isotherms and modeling of drying kinetics. *Drying technology*, 17, 6, 1095-1108
- [26] Viollez, P, E., Rovedo, C, O. **1990**. Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *Journal of Food Engineering*, 40, 287-292;
- [27] Wang, N., Brennan, G. **1991**. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14. 269-287.