



Analyse Thermodynamique des Isothermes de Sorptions des Figues

Abdelouahab Benseddik ^{a,*}, Hocine Bensaha ^a, Djemoui Lalmi ^b, Adiba Benahmed-djilali ^c, Ahmed Azzi ^d

^a *Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, URAER, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, Ghardaïa, Algeria*

^b *Faculty of Sciences and technology, Université of Ghardaia, Algeria.*

^c *Faculty of Biological and Agricultural Sciences, University Mouloud-Mammeri of Tizi-Ouzou, Algeria.*

^d *Unité de Recherche des Matériaux et Energie Renouvelables, (URMER), Tlemcen, Algérie.*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 February 2021

Accepted 31 May 2021

Mots clés:

Figues

Adsorption

Désorption

Chaleur isostérique

Enthalpie

Entropie

Keywords:

Figs

Adsorption

Desorption

Isosteric heat

Enthalpy

Entropy

RESUME

Dans cette étude, l'hygroscopicité et les propriétés thermodynamiques de la figue ont été étudiées afin de simuler leur comportement hygroscopique lors du séchage et du stockage. Les résultats expérimentaux ont été analysés par neuf modèles d'isothermes de sorption les plus courants, le modèle de GAB, BET, Halsey, Henderson, Iglesias et Chirifé, Oswin, Caurie, Smith et Peleg. Le modèle de Peleg a été jugé le plus approprié pour décrire la relation entre la teneur en humidité d'équilibre et l'activité de l'eau pour toute la gamme des températures et des humidités relatives étudiées. Les fonctions thermodynamiques telles que la chaleur isostérique nette de sorption, l'entropie de sorption, la pression d'étalement, l'enthalpie et l'entropie intégrale de sorption ont été déterminées. La théorie de la compensation enthalpie-entropie peut être appliquée avec succès à la sorption d'eau par la figue. La pression d'étalement augmente avec une augmentation de l'activité de l'eau et diminue lorsque la température augmente. L'enthalpie intégrale-nette diminue avec la teneur en eau tandis que l'entropie intégrale-nette augmente.

ABSTRACT

In this study, the hygroscopicity and thermodynamic properties of figs were studied to simulate their hygroscopic behavior during storage and drying. The experimental results were analyzed by the nine models of sorption isotherms. The Peleg model was considered the most appropriate to describe the relationship between the equilibrium moisture content and water activity. The thermodynamic functions such as net isosteric heat sorption, the entropy of sorption, spreading pressure, net integral enthalpy, and entropy were determined. Net isosteric heat of sorption and sorption entropy decreased with increasing moisture content. The heat of desorption is slightly greater than that of adsorption with low moisture content. The integral net enthalpy decreases with the moisture content while the entropy integral net increased. The theory of enthalpy-entropy compensation can be successfully applied to water sorption by fig.

* *Corresponding author, E-mail address: abdelouahabbenseddik@gmail.com*

Tel.: +213 666 18 67 29

ISSN: 1112-2242 / EISSN: 2716-8247



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.

Based on a work at <http://revue.cder.dz>.

1. Introduction

Dans le marché mondial de la figue, la Turquie, Égypte, Algérie, l'Iran et le Maroc se classent au sommet. La production de la figue a diminué en Italie et en Espagne dans les dernières décennies et a augmenté en Turquie, Syrie, Algérie, et le Brésil [1]. L'Algérie occupe la troisième place avec environ une production de 150000 tonnes en 2011[2]. La figue a une teneur en humidité de 80% base humide à la récolte. Par conséquent, ils ne peuvent pas être conservés pendant plus de quelques jours dans des conditions ambiantes. Par rapport aux produits frais qui ne peuvent être gardés pendant quelques jours dans des conditions ambiantes, les produits secs peuvent être conservés pendant des mois, voire des années, sans perte appréciable d'éléments nutritifs.

Cependant, la connaissance des isothermes de sorption est essentielle pour les divers processus agro-alimentaires tels que le séchage, le stockage et l'emballage. Les isothermes de sorption décrivent la relation entre la teneur en eau d'équilibre et l'activité de l'eau à des températures constantes. Ils donnent des informations sur le mécanisme d'absorption d'eau et les interactions entre les composants de l'aliment et l'eau. Ils sont aussi extrêmement importants dans la modélisation du processus de séchage, dans la conception et l'optimisation de l'équipement de séchage, pour prédire la durée de vie de la stabilité, pour déterminer l'humidité critique, en choisissant les matériaux d'emballage appropriés et de l'activité de l'eau pour l'acceptabilité des produits qui se dégradent principalement par le gain de l'humidité [3, 4].

Les conditions climatiques de l'Algérie sont favorables à une application de l'énergie solaire au séchage des produits agricoles. Dans le but d'obtenir des produits de meilleure qualité, et de tirer le maximum de profit de cette source d'énergie gratuite qu'est le "solaire", notre équipe de recherche dirige actuellement différentes actions pour le développement du séchage solaire afin d'optimiser le processus de séchage solaire selon le gisement solaire de lieu. Connaître les isothermes de sorption à des températures différentes, il est possible de calculer les fonctions thermodynamiques telles que la chaleur isostérique net de sorption, l'entropie différentielle, l'enthalpie nette intégrante et l'entropie. La thermodynamique de la sorption de l'eau dans les denrées alimentaires séchées a suscité l'intérêt car il fournit une interprétation plus approfondie du phénomène d'isotherme de sorption et aide à mieux comprendre le mécanisme de sorption [5-7].

Plusieurs chercheurs ont étudié la modélisation des isothermes de sorption et de nombreux modèles ont été proposés sur la base de différentes théories. Quelque 80 corrélations, allant de celles basées sur la théorie à celles qui sont purement empiriques ont été publiées dans la

littérature [8]. Chirife et Iglesias [9] ont établi et discuté vingt-trois modèles. Boquet, Chirife et Iglesias [10] et [11] ont évalué la capacité de ce grand nombre de modèles pour décrire les isothermes de trente-neuf produits alimentaires (presque tous les types d'aliments) et analysé statistiquement la qualité d'ajustement de ces modèles. Durant ces deux dernières décennies, un nombre important de travaux ont porté sur l'étude des modèles mathématiques décrivant les isothermes de sorption des produits alimentaires, d'autres travaux montrent l'influence de la température sur les isothermes de sorption [12-16], de ces modèles, nous choisissons, le modèle de GAB, BET, Halsey, Henderson, Iglesias et Chirife, Oswin, Caurie, Smith et Peleg. Les modèles les plus largement utilisés par les chercheurs dans les produits alimentaires.

La chaleur nette isostérique de sorption peut être utilisée pour estimer les besoins en énergie de séchage et fournit des informations importantes sur l'état de l'eau dans les produits alimentaires. L'entropie différentielle de sorption est proportionnelle au nombre de sites de sorption disponibles à un niveau d'énergie spécifique [17-18]. L'enthalpie et l'entropie nette intégrale servent à expliquer les modes de sorption d'humidité par les produits alimentaires. L'enthalpie différentielle de sorption est utilisée comme un indicateur de la force de liaison de l'eau à la matière solide du produit. La théorie de compensation enthalpie-entropie a également été utilisée pour évaluer les processus de sorption. Qui précise qu'une compensation se pose en raison de changements dans la nature de l'interaction solvant-soluté, et qu'une relation linéaire existe entre l'enthalpie de réaction et l'entropie, et la pente correspondante représente la température isocinétique, c'est la température à laquelle toutes les réactions en série procèdent à la même vitesse.

Les objectifs de cette étude sont de déterminer le modèle des isothermes de sorptions le plus approprié à l'ajustement des données expérimentales, déterminer les fonctions thermodynamiques telles que la chaleur nette isostérique de sorption, l'entropie différentielle de sorption, la pression d'étalement, l'enthalpie et l'entropie intégrante net de sorption et d'évaluer l'application de la théorie de la compensation enthalpie-entropie pour les phénomènes de sorption de la figue.

2. Isothermes de sorption et propriétés thermodynamique

2.1 Isothermes de sorption

Les données expérimentales de la teneur en eau d'équilibre X_{eq} de sorption de la figue, pour quatre températures, 15, 30, 45 et 60 °C déterminée par Tsami [19] ont été utilisés pour

déterminer les propriétés thermodynamiques telles que la chaleur isostérique nette de sorption, l'entropie de sorption, la pression d'étalement, l'enthalpie et l'entropie intégrale et tester la validité de la compensation enthalpie-entropie.

La relation entre la teneur en eau d'équilibre et l'activité de l'eau du produit a été prédite en utilisant les équations représentant les modèles couramment utilisés dans les produits alimentaires. Dans cette étude, les neuf modèles d'isothermes de sorption sont utilisés pour ajuster les données expérimentales sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Modèles de description des isothermes de sorption.

Nom de l'équation	Equation
GAB (Guggenheim–Andersen–de Boer) (Van den Berg, 1985) [73]	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]}$
BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) [74]	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{[(1 - a_w)(1 - a_w + C a_w)]}$
Halsey (Halsey, 1948) [75]	$X = \left[\frac{A}{\ln(1/a_w)} \right]^{1/B}$
Henderson (Henderson, 1952) [76]	$X = [-\ln(1 - a_w)/A]^{1/B}$
Iglesias–Chirife (Iglesias & Chirife, 1978) [77]	$X = A + B(a_w/(1 - a_w))$
Oswin (Oswin, 1946) [78]	$X = A(a_w/(1 - a_w))^C$
Caurie (Caurie, 1970) [79]	$X = \exp(a + b a_w)$
Smith (Smith, 1947) [80]	$X = C_1 - C_2 \ln(1 - a_w)$
Peleg (Peleg, 1993) [81]	$X = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2}$

Les paramètres de ces modèles ont été estimés en ajustant les modèles mathématiques aux données expérimentales, en utilisant la méthode de régression non linéaire directe avec le procédé de Levenberg-Marquardt en utilisant le programme OriginPro9 (Tableau 2).

L'isotherme de sorption de modèle de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) représente une extension raffinée des théories de Langmuir et de BET. La base théorique pour l'isotherme de sorption de GAB est l'hypothèse d'adsorption physique localisée dans les multicouches avec des interactions non latérales [26]. La première couche d'eau (X_m) couvre également la surface du sorbant est très fortement liée dans une monocouche. La prédiction de la valeur de (X_m) est

très importante car la détérioration des produits alimentaires est très faible en dessous de cette valeur. C'est parce que l'eau est fortement liée au produit en dessous de (X_m) et n'est pas impliquée dans une réaction dégradable soit comme solvant ou comme l'un des substrats [27]. L'influence de la température sur les paramètres de modèle de GAB C et K ils peuvent être exprimés selon le modèle de l'équation d'Arrhenius [22] :

$$C = C_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right) \quad (3)$$

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_K}{RT}\right) \quad (4)$$

$\Delta H_C = H_L - H_m$ est la différentielle de chaleur de sorption (ou la différence en enthalpie entre la sorption de monocouche et celle de multicouche). Dû à l'interaction exothermique de l'eau avec les sites de sorption primaires, la valeur de ΔH_C devrait être positive. $\Delta H_K = H_l - H_m$ est la différence entre la chaleur de sorption des molécules absorbées dans les multicouches et la chaleur de condensation de l'eau. Cette valeur doit être négative et petite car les molécules de multicouche sont moins fermement attachées. Parfois une valeur positive peut être obtenue en raison de la dissolution des sucres végétaux [26].

D'autres chercheurs ont transformé l'équation de GAB dans une forme quadratique, comme indiqué par les équations (5) – (8) [28].

$$\frac{a_w}{X} = \alpha \cdot a_w^2 + \beta \cdot a_w + \gamma \quad (5)$$

En prenant les données expérimentales (X) par rapport a_w et les amener dans l'équation (5), nous pouvons déterminer les coefficients (α , β , γ) du polynôme, et de là on peut calculer les paramètres de GAB comme suite :

$$\alpha = \frac{K}{X_m} \left(\frac{1}{C} - 1 \right) \quad (6)$$

$$\beta = \frac{1}{X_m} \left(1 - \frac{2}{C} \right) \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{1}{X_m \cdot C \cdot K} \quad (8)$$

$$X_m = \left(\frac{1}{\beta^2 - 4\alpha \cdot \gamma} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$K = \frac{-2\alpha \cdot X_m}{\beta \cdot X_m + 1} \quad (10)$$

$$C = \frac{1}{X_m \cdot \gamma \cdot K} \quad (11)$$

Le modèle de BET peut être réarrangé comme suit :

$$\frac{1}{X} \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right) = \frac{1}{X_m \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{X_m \cdot C} \right) a_w \quad (12)$$

Si la quantité $\frac{1}{X} \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)$ ont été tracés en fonction de l'activité d'eau a_w , on obtient une ligne droite. La teneur en eau de la monocouche (X_m) ainsi que de la constante (C) de BET, peut être alors obtenue à partir de l'intercepte (a) et la pente (b) de la ligne droite comme suit :

$$C = \frac{b}{a} + 1 \quad (13)$$

$$X_m = \frac{1}{a + b} \quad (14)$$

Une fois la teneur en eau de la monocouche (X_m) a été connue, la surface spécifique ou l'aire massique peut être déterminée par l'équation (15)[31]. C'est la surface externe du solide et de la surface interne des macrospores et micropores accessibles par unité de masse de ce solide [36], elle joue un rôle important pour déterminer les propriétés de liaison de l'eau des produits particuliers [18].

$$S = X_m N_A A_{H_2O} / M_{H_2O} = 3530 X_m \quad (15)$$

avec : S est la surface spécifique [$m^2 \cdot g^{-1}$], X_m est la teneur en eau de la monocouche [$gH_2O/100g MS$], M_{H_2O} est le poids moléculaire de l'eau [$18g \cdot mol^{-1}$], N_A est le nombre d'Avogadro [$6 \times 10^{23} molécules \cdot mol^{-1}$] et A_{H_2O} est l'aire d'une molécule d'eau [$1.06 \times 10^{-19} m^2$].

2.2 Enthalpie et entropie différentielle de sorption

L'enthalpie différentielle ou la chaleur nette isostérique de sorption (ΔH_{is}) est définie comme la différence entre l'énergie totale nécessaire pour enlever de l'eau du produit alimentaire (Q_{st}) et l'énergie totale nécessaire pour vaporiser l'eau normale (ΔH_V) : $\Delta H_{is} = Q_{st} - \Delta H_V$. La chaleur nette isostérique peut être dérivée à partir des isothermes de sorption à diverses températures en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron [26, 29] :

$$\Delta H_{is} = -R \left(\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (T^{-1})} \right)_X \quad (16)$$

Les valeurs obtenues de cette équation sont correctes seulement pour des considérations qualitatives des propriétés thermodynamiques car elles peuvent présenter des erreurs considérables à cause des manipulations graphiques et des données expérimentales des isothermes.

En intégrant l'équation (16) et en supposant que la chaleur nette isostérique de sorption ΔH_{is} est indépendante de la température, on obtient :

$$\ln(a_w) = - \left(\frac{\Delta H_{is}}{R} \right) \frac{1}{T} + cst \quad (17)$$

La chaleur nette isostérique de sorption diminue considérablement lorsque la teneur en humidité augmente. Dans le but de décrire la relation entre la chaleur nette isostérique de sorption et de la teneur en eau d'équilibre, une corrélation empirique exponentielle comme suite [30] :

$$\Delta H_{is} = q_0 \cdot \exp \left(\frac{-X}{X_0} \right) \quad (18)$$

où q_0 est la chaleur nette de sorption isostérique des premières molécules d'eau dans le produit ($kJmol^{-1}$), X est la teneur en eau d'équilibre, ($gH_2O/100 g MS$) et X_0 est la teneur en eau caractéristique de produit, ($gH_2O/100 g MS$). Le paramètre q_0 fournit des informations importantes sur les interactions physico-chimiques d'eau avec les constituants majeurs de produit et l'état de l'eau dans le produit, et il s'agit d'un paramètre indispensable, pour l'estimation des besoins en énergie au cours du séchage [8]. Le changement d'entropie joue un rôle important dans l'analyse énergétique des systèmes agroalimentaires. L'entropie différentielle ou l'entropie de sorption est proportionnelle au nombre de sites de sorption disponibles à un niveau d'énergie spécifique [32]. Elle est également liée à la notion d'ordre /

désordre qui est utile pour l'interprétation des processus tels que la dissolution, la cristallisation et le gonflement qui se produit habituellement au cours de sorption de la teneur en eau par les produits alimentaires [33].

L'entropie de sorption est obtenue par l'équation (19), c'est l'intercepte de la courbe représentant $\ln(a_w)$ en fonction de $1/T$ à une teneur en eau X constante [32].

$$\ln(a_w) = -\frac{\Delta H_{is}}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (19)$$

2.3 Théorie de compensation enthalpie-entropie

Les concepts thermodynamiques d'énergie libre de Gibbs, d'enthalpie et d'entropie sont importants pour mieux comprendre comment les molécules d'eau sont sorbées par le produit. Des changements de ces grandeurs thermodynamiques sont survenus pendant le processus d'adsorption et de désorption.

La relation entre ces grandeurs est exprimée par l'équation suivante [34] :

$$\Delta G = \Delta H_{is} - T\Delta S \quad (20)$$

L'énergie libre de Gibbs (ΔG) est une fonction de la température et de l'activité d'eau :

$$\Delta G = \mp RT \ln(a_w) \quad (21)$$

Pour la désorption, les changements sont positifs, alors qu'ils sont négatifs dans le cas de l'adsorption [9,14].

En substituant l'équation (21) dans l'équation (20), on obtient :

$$\ln(a_w) = \mp \left(\frac{\Delta H_{is}}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (22)$$

Les changements d'entropie peuvent également être calculés par l'équation de Gibbs-Helmholtz comme suit :

$$\Delta S = \frac{(\Delta H_{is} - \Delta G)}{T} \quad (23)$$

Selon la théorie de compensation, le rapport linéaire entre l'enthalpie et l'entropie pour une réaction spécifique est donné par [32] :

$$\Delta H_{is} = T_{\beta} \Delta S + \Delta G_{\beta} \quad (24)$$

où T_{β} est la température isocinétique, c'est la température à laquelle toutes les réactions de la série procèdent à la même vitesse, ΔG_{β} est l'énergie libre à cette Température, elle fournit un critère pour évaluer si le processus de la sorption d'eau est un processus spontanée ($-\Delta G_{\beta}$) ou non spontané ($+\Delta G_{\beta}$).

Pour tester la validité de la théorie de la compensation, la température isocinétique T_{β} doit être comparée avec la température moyenne harmonique T_{hm} [Krug a, b] :

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_i^n 1/T} \quad (25)$$

Selon Krug et al. [Krug a, b], un modèle de compensation linéaire n'existe que si $T_{\beta} \neq T_{hm}$.

où: n est le nombre total des isothermes.

2.4 Pression d'étalement

La pression d'étalement π se définit simplement dans le cas d'un film bidimensionnel, comme étant la différence de tension superficielle entre l'adsorbant seul et l'adsorbant recouvert d'adsorbat, en équilibre avec une phase gazeuse à la pression P [35]. Il peut être considéré comme la force sur le plan de la surface qui doit être exercée perpendiculairement à chaque unité de longueur de bord pour maintenir la surface de diffusion (Smith et al. 2001). La pression d'étalement (potentiel de surface) qui est l'excès d'énergie libre de surface est calculé en utilisant une procédure analytique décrite par Iglesias et al. (1976) :

$$\pi = \frac{K_B T}{A_{H_2O}} \int_0^{a_w} \frac{\theta}{a_w} da_w \quad (26)$$

Avec :

$$\theta = \frac{X_m}{X}$$

ou K_B est le constant de Boltzmann's $K_B = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ et π est la pression d'étalement Jm^{-2} .

L'équation (26) devient infinie pour $a_w = 0$, et indéterminée. Par conséquent, le modèle de GAB (éq. (27)) a été utilisé car il assume une relation empirique entre l'activité de l'eau et la teneur en eau d'équilibre.

$$\frac{a_w}{X} = \frac{K}{X_m} \left(\frac{1-C}{C} \right) a_w^2 + \frac{1}{X_m} \left(\frac{C-2}{C} \right) a_w + \frac{1}{X_m CK} \quad (27)$$

En substituant l'équation (27) dans l'équation (26), en réarrangeant et ensuite l'intégration donne la pression d'étalement de l'eau adsorbée :

$$\pi = \frac{K_B T}{A_{H_2O}} \ln \left[\frac{1 + K a_w (C - 1)}{1 - K a_w} \right] \quad (28)$$

2.5 Enthalpie et entropie intégrales de sorption

L'enthalpie intégrale nette ΔH_{in} d'adsorption et de désorption de l'eau dans les produits alimentaires, fournit une indication de la force de la liaison entre les molécules d'eau et le solide, a certaine influence sur le bilan énergétique des opérations du séchage et de congélation et elle est déterminée de façon similaire à la chaleur isostérique, mais à une pression d'étalement constante au lieu de la teneur en eau constante [37].

$$\Delta H_{in} = -R \left(\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (T^{-1})} \right)_{\pi} \quad (29)$$

L'entropie Intégrale décrit le degré de désordre, le mouvement aléatoire des molécules d'eau et autre approche statistique liées à la sorption d'eau par les produits alimentaires [38].

$$\Delta S_{in} = -\frac{\Delta H_{in}}{T} - R \cdot \ln(a_w^*) \quad (30)$$

Où a_w^* est l'activité de l'eau moyenne obtenue à pression d'étalement constante pour différentes températures.

3. Résultats et discussions

3.1 Analyse d'erreur et choix du modèle approprié

Les résultats expérimentaux de la teneur en eau d'équilibre X_{eq} de sorption de la figue, pour quatre températures, 15, 30, 45 et 60°C donné par Tsami et al [19] ont été analysée par neuf modèles d'isothermes de désorption. La régression non linéaire a été employée pour évaluer les paramètres de ces modèles avec le procédé de Levenberg-Marquardt en utilisant le programme OriginPro9 (Tableaux 2, 3 et 4).

Tableau 2. paramètres des modèles des isothermes d'adsorption

Modèle		Adsorption			
		15 °C	30 °C	45 °C	60 °C
BET	Xm	8,00319	10,11145	9,73525	8,87793
	C	5,49029	1,32264	1,24605	0,99897
	R^2	0,9948	0,99679	0,99609	0,99831
	χ^2	1,42282	0,90789	0,81146	0,23692
Halsey	A	10,82163	5,95206	5,21236	3,88247
	B	1,0635	0,87775	0,85128	0,79814
	R^2	0,99704	0,99331	0,99047	0,99416
	χ^2	0,80939	1,89488	1,97715	0,81765
Henderson	A	0,11193	0,15774	0,15239	0,1779
	B	0,72157	0,61631	0,63714	0,61975
	R^2	0,97776	0,99583	0,99793	0,99807
	χ^2	6,08446	1,18152	0,4288	0,26946
Iglesias– Chirife	A	3,62932	0,75634	0,41085	-0,04168
	B	8,67382	10,46128	10,08532	8,89204
	R^2	0,98914	0,9964	0,99541	0,99831
	χ^2	2,97165	1,02019	0,9519	0,23575
Oswin	A	13,20992	11,57338	10,88085	8,9034
	B	0,7825	0,93946	0,94765	0,99717
	R^2	0,99296	0,99725	0,99648	0,99831
	χ^2	1,92734	0,7785	0,72946	0,23636
Caurie	a	0,42073	-0,01075	0,06042	-0,17326
	b	4,11655	4,74002	4,55616	4,66008
	R^2	0,98063	0,99721	0,99854	0,99847
	χ^2	5,30059	0,79113	0,3023	0,21341
Smith	$C1$	-1,87544	-4,46281	-3,96848	-3,41476
	$C2$	25,37013	27,92147	25,56551	21,68629
	R^2	0,94319	0,93758	0,94966	0,94493
	χ^2	15,54637	17,6707	10,44302	7,70471
Peleg	$K1$	96,51658	13,88056	81,92785	16,59522
	$K2$	13,08703	102,5467	11,19506	74,69897
	$n1$	5,45484	0,83928	4,29199	1,26683
	$n2$	0,41729	5,16239	0,86983	5,36041

R^2	0,99777	0,99861	0,99848	0,99913
χ^2	0,60951	0,39433	0,31447	0,12116

Tableau 3. Paramètres des modèles des isothermes de désorption

Modèle		Désorption			
		15 °C	30 °C	45 °C	60 °C
BET	Xm	8,13964	9,941	9,82924	8,85054
	C	2,23257	5,15806	1,26895	1,11283
	R^2	0,9803	0,97682	0,99566	0,99477
	χ^2	5,36712	7,32221	0,92223	0,75912
Halsey	A	7,24931	13,81347	5,32661	4,23387
	B	0,96882	1,06842	0,85421	0,81871
	R^2	0,98152	0,98026	0,99004	0,98893
	χ^2	5,03403	6,23438	2,11689	1,60867
Henderson	A	0,15996	0,07744	0,14955	0,16542
	B	0,6333	0,78271	0,64006	0,63716
	R^2	0,97437	0,96979	0,99752	0,99728
	χ^2	6,98064	9,54069	0,52736	0,39504
Iglesias– Chirife	A	2,04006	4,29017	0,45601	0,10973
	B	8,61901	10,9194	10,20714	9,04545
Oswin	R^2	0,98017	0,97006	0,99488	0,99454
	χ^2	5,40242	9,45638	1,08792	0,7935
	A	11,08818	16,67201	11,07489	9,38646
	B	0,8695	0,75954	0,94399	0,97075
Caurie	R^2	0,98116	0,97841	0,99609	0,99495
	χ^2	5,13266	6,81782	0,83124	0,73358
	a	-0,08918	0,87739	0,08887	-0,06398
	b	4,6974	3,76406	4,53615	4,5458
Smith	R^2	0,9778	0,97898	0,99804	0,99798
	χ^2	6,04817	6,63804	0,41618	0,29359
	$C1$	-3,25503	-1,5122	-3,98447	-3,37946
	$C2$	24,98647	29,63437	25,88658	22,15193
	R^2	0,91589	0,94782	0,95018	0,95019
	χ^2	22,91004	16,48055	10,59279	7,23465

Peleg	$K1$	98,43662	94,9728	82,44354	68,21123
	$K2$	8,09098	10,26548	10,8119	8,75474
	$n1$	5,12308	3,94464	4,21493	3,96041
	$n2$	0,27673	0,21687	0,83634	0,87384
	R^2	0,98614	0,98703	0,99784	0,99884
	χ^2	3,77464	4,09667	0,45834	0,16853

Tableau 4. Estimation des Paramètre de modèle de GAB (régression non linéaire directe)

Isothermes de sorption	X_m	C_0	ΔH_C	K_0	ΔH_K	R^2	χ^2
			$[J. mol^{-1}]$		$[J. mol^{-1}]$		
<i>Désorption</i>	11.30	2.28×10^{-4}	2.22×10^7	1.122	-3.75×10^4	0,982	2,439
<i>Adsorption</i>	9.58	1.75×10^{-4}	2.33×10^7	1.22	-5.35×10^5	0,991	1,938

Le calcul d'erreur est nécessaire dans l'ajustement des données expérimentales afin d'évaluer l'équation d'isotherme de sorption. Dans ce travail, le coefficient de détermination (R^2) et la statistique du test ki-carrée (χ^2) réduite ont été effectuées pour tous les modèles d'isothermes de sorption. L'avantage d'utiliser le test du ki-carrée (χ^2) est de comparer toutes les isothermes de sorption à la même abscisse et en ordonnée [39]. La statistique du test ki-carrée (χ^2) réduite est essentiellement la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par le calcul à partir des modèles, chaque différence au carré divisée par les données correspondantes calculées à partir des modèles. Ceci peut être représenté mathématiquement comme suite [20] :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{eq_{exp,i}} - X_{eq_{pré,i}})^2}{\sum_{i=1}^N (\overline{X_{eq_exp}} - X_{eq_{exp,i}})^2} \quad (31)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{eq_{exp,i}} - X_{eq_{pré,i}})^2}{N - n} \quad (32)$$

avec :

$$\overline{X_{eq_exp}} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{eq_{exp,i}}}{N}$$

ou X_{eq_exp} est la teneur en eau d'équilibre expérimentale, $X_{eq_pré}$ est la teneur en eau d'équilibre prédite, N le nombre de points expérimentaux.

Les valeurs $\chi^2 = 0$ et $R^2 = 1$ correspondent à un ajustement parfait, le modèle présentant la plus basse valeur de χ^2 et la plus haute valeur de R^2 a été identifiée comme étant le modèle le plus approprié pour décrire les isothermes de sorption des figues [21-25]. Parmi les modèles étudiés, le modèle de Peleg donne la plus haute valeur de coefficient de détermination R^2 et la plus basse valeur de test ki-carrée χ^2 pour l'isotherme d'adsorption et de désorption (Fig. 1). De ce fait, il est considéré le meilleur modèle pour le lissage des données expérimentales des isothermes d'adsorption et de désorption de la figue dans tout le domaine de température étudié, température entre 15 et 60°C.

3.2 Isothermes de sorption

Pour chaque valeur d'activité d'eau, une isotherme de sorption indique la teneur en eau du produit, à une température constante donnée. La détermination des isothermes de sorption constitue une étape incontournable dans les opérations de séchage et de conservation de la figue.

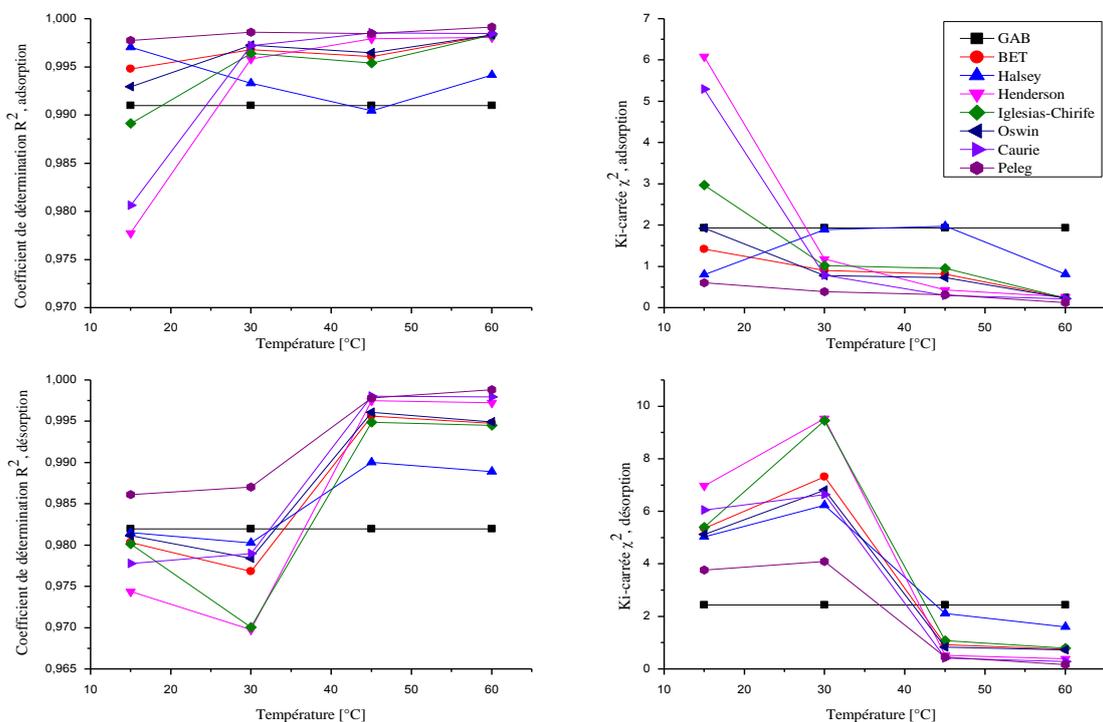


Fig. 1. Comparaison entre les degrés d'ajustement des modèles analysés

Les figures 1(a) et 1(b)) présentes les résultats expérimentaux pour 15, 30, 45 et 60 °C en adsorption et désorption respectivement ainsi que les courbes de lissage de modèle de Peleg. On observe que les courbes théoriques de lissage présentes également une allure sigmoïdale comme la plupart des produits biologiques, particulièrement les produits à forte teneur en sucre.

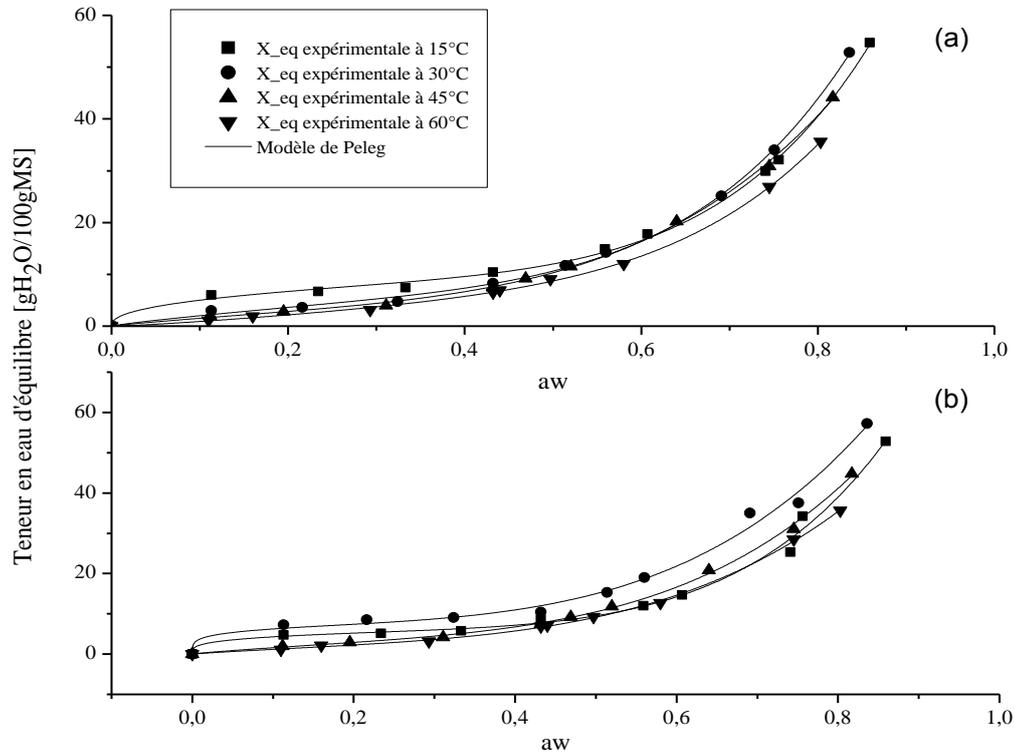


Fig. 2. Courbes expérimentales et prédites par le modèle de Peleg des isothermes d'adsorption (a) et de désorption (b) de la figure

La teneur en eau d'équilibre augmente également avec l'augmentation de l'activité de l'eau pour toutes les températures. Il est largement admis qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la teneur en eau d'équilibre à une activité de l'eau constante [40]. Ce comportement peut être attribué à l'état d'excitation des molécules. À des températures élevées, les molécules sont dans un état d'excitation accrue, leur distance intermoléculaire augmente et les forces d'attraction entre eux diminuent [45]. Alors que Mazza et LeMaguer (1980) [46] a suggéré que l'augmentation de la température provoque des changements physiques et chimiques dans le produit qui peut réduire le nombre de sites actifs pour la liaison de l'eau. La dépendance de la température avec la teneur en eau d'équilibre a un rôle important d'incidence concrète sur les réactions chimiques et microbiologiques associés à la détérioration [47]. A la même teneur en humidité, des températures plus élevées entraînent une plus grande activité de

l'eau et par conséquent un taux de détérioration plus rapide [4]. Cela a été observé jusqu'à une activité de l'eau de l'ordre de 0,5 à 0,7. Dans cette région, les courbes se croisent. Pour une activité de l'eau supérieure à 0,7 il y a une inversion dû à l'effet de la température (soit teneur en eau d'équilibre augmente avec l'augmentation de la température). Dans certains cas, tels que les produits riches en sucre comme les fruits, il y a un effet d'inversion. Cela est dû à l'augmentation de la solubilité de sucres qui réduit la mobilité de l'eau. Ce point d'inversion dépend de la composition de l'aliment et de la solubilité des sucres [41, 42]. Pour les produits à faible teneur en sucre comme la pomme [43] et l'ananas [44], les courbes ne se croisent pas. La surface spécifique ou l'aire massique de la figue entre la température de 15 à 60 °C est présentée dans le tableau 5. Il a été estimé en utilisant l'équation (15) et les teneurs en eau de la monocouche de la figue est obtenue par le modèle GAB et de BET. Les valeurs calculées de la surface spécifique de la figue sont comparables avec les résultats obtenus par [48] et [4] pour d'autres produits alimentaires.

Tableau 5. Surface spécifique de la figue évaluée par modèle de GAB et de BET

	Surface spécifique $S [m^2 \cdot g^{-1}]$				
	BET				GAB
	15 °C	30 °C	45 °C	60 °C	15-60 °C
Adsorption	282.51	356.93	343.65	313.39	338.17
Désorption	287.33	350.92	346.97	312.42	398.89

3.3 Chaleur isostérique de sorption (Enthalpie Différentielle)

Il résulte de l'équation (17) que la chaleur nette isostérique de sorption peut être obtenue à partir de la pente de la courbe représentant $\ln(a_w)$ en fonction de $1/T$ à une teneur en eau X constante (Fig. 3). Pour construire cette figure, les valeurs de a_w à différentes températures sont nécessaires pour une teneur en eau constante. Néanmoins, les données de sorption n'ont pas été déterminées à teneur en eau constante. Par conséquent, la procédure suivante a été appliquée. Les données expérimentales de sorption ont été utilisées autant que possible, à partir du point le plus bas des données expérimentales. Depuis l'un des points de teneur en eau des données disponibles étaient pour une seule température, les données à d'autres températures ont été obtenues en appliquant les paramètres de modèle de GAB dans la forme transformée de modèle de GAB $a_w = f(X, T)$ [49] :

$$a_w = \left[2 + (X_m/X_{eq} - 1)C - \left\{ (2 + (X_m/X_{eq} - 1)C)^2 - 4(1 - C) \right\}^{1/2} \right] / [2K(1 - C)] \quad (33)$$

Une analyse des moindres carrés est réalisée pour obtenir la pente de la courbe $\ln(a_w)$ en fonction de $1/T$ à une teneur en eau X constante en utilisant le programme OriginPro9.

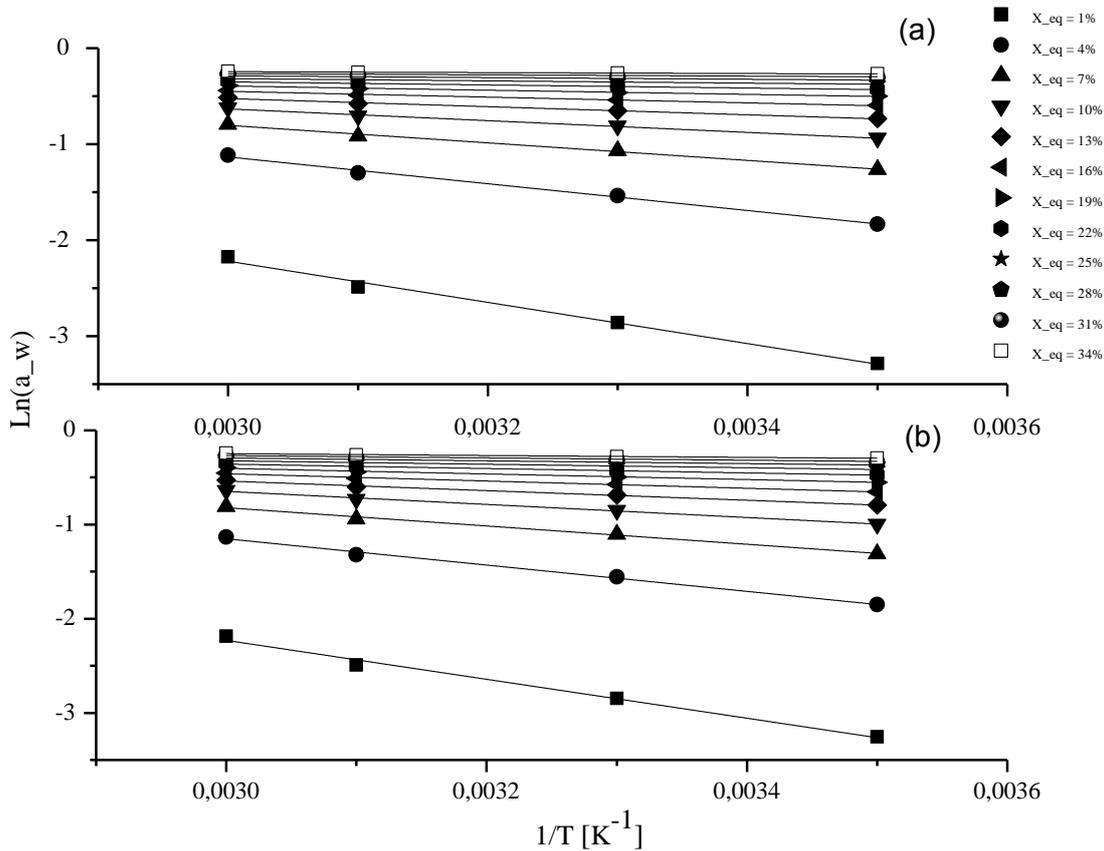


Fig. 3. Isostères d’adsorption (a) et de désorption (b) pour da figue.

On constate un parfait accord du profil avec les résultats obtenus par [50-53]. De la pente des isostères et pour chaque teneur en eau X , on peut déduire la chaleur isostérique correspondante et tracer la courbe $Q_{st} = f(X_{eq})$ (Fig. 4). Cette figure représente la chaleur isostérique nette de sorption de la figue en fonction de la teneur en eau entre 15 et 60°C et les courbes de corrélation correspondantes. La courbe de la chaleur isostérique nette de désorption est supérieure à celle d’adsorption (Fig. 4), ceci indique que l’énergie nécessaire dans le processus de désorption est supérieure à celle d’adsorption, [53-56]. On observe également une augmentation de la chaleur nette de sorption, au fur et à mesure que le degré de déshydratation augmente. Cela due à l’existence des sites polaires fortement actifs dans le produit qui sont couverts de molécule d’eau formant la couche moléculaire [56]. La régression non linéaire a été employée pour

évaluer les paramètres de l'équation empirique (18) avec le procédé de Levenberg-Marquardt en utilisant le programme OriginPro9 (Tableau 6).

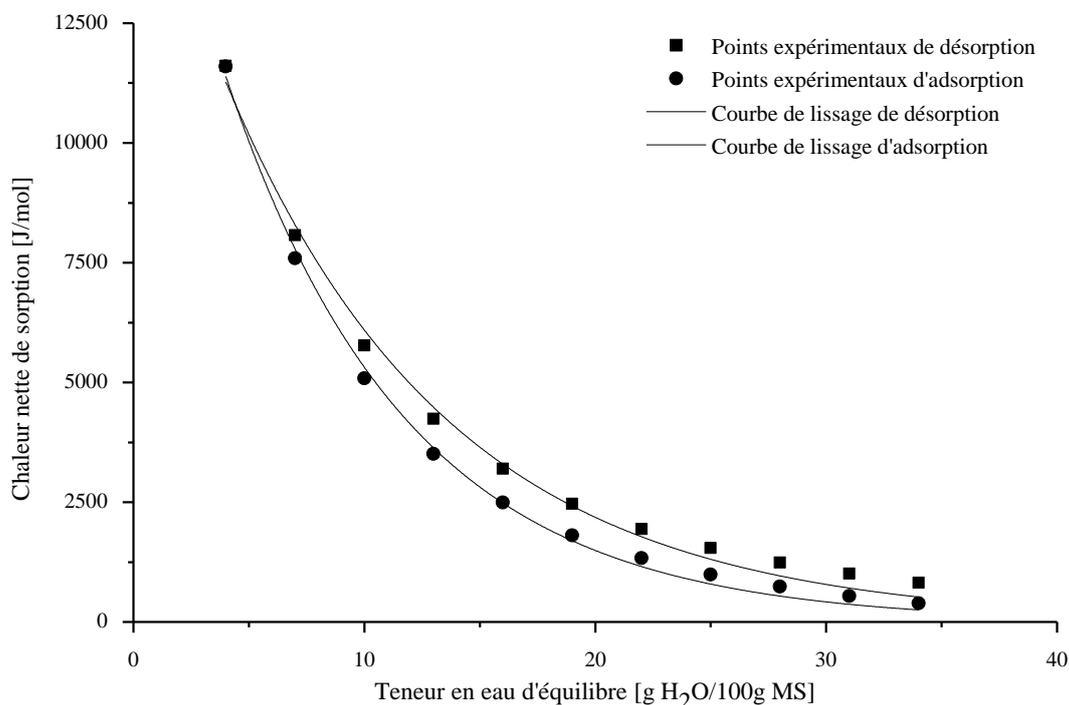


Fig. 4. Chaleur isostérique nette de sorption de la figue en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

Tableau 6. Estimation des Paramètre de l'équation empirique (18) pour la figue

Isothermes de sorption	q_0	X_0	R^2
	[KJ.mol ⁻¹]	[gH ₂ O/100 g MS]	
Désorption	16,99	9,75	0,994
Adsorption	18,94	7,87	0,997

3.4 Entropie de sorption (Entropie Différentielle)

La figure 5 montre la variation d'entropie différentielle de la figue en fonction de la teneur en eau, avec une tendance similaire à la chaleur isostérique de sorption. Sur la base de second principe de la thermodynamique, un processus est réversible lorsque la somme de toutes les variations d'entropie pour tous les sous-systèmes dans un processus est constante. Le processus d'adsorption et de désorption de la figue est clairement irréversible car l'entropie du système ne peut qu'augmenter. Une entropie presque constante peut être observée à teneur en eau plus élevée suggérant que la sorption est réversible jusqu'à une teneur en eau critique est atteinte.

Un modèle exponentiel similaire à l'équation (18) a été ajusté aux données expérimentales, et il est indiqué ci-dessous :

$$\Delta S = \Delta S_0 \cdot \exp\left(\frac{-X}{X_0}\right) \quad (34)$$

Les valeurs de ΔH_{is} et ΔS pour l'adsorption et la désorption, à des teneurs en eau donnée, ont été calculés par régression linéaire en utilisant l'équation (24). On a supposé que, à un taux de teneur en eau, ΔH_{is} et ΔS ne varie pas avec la température.

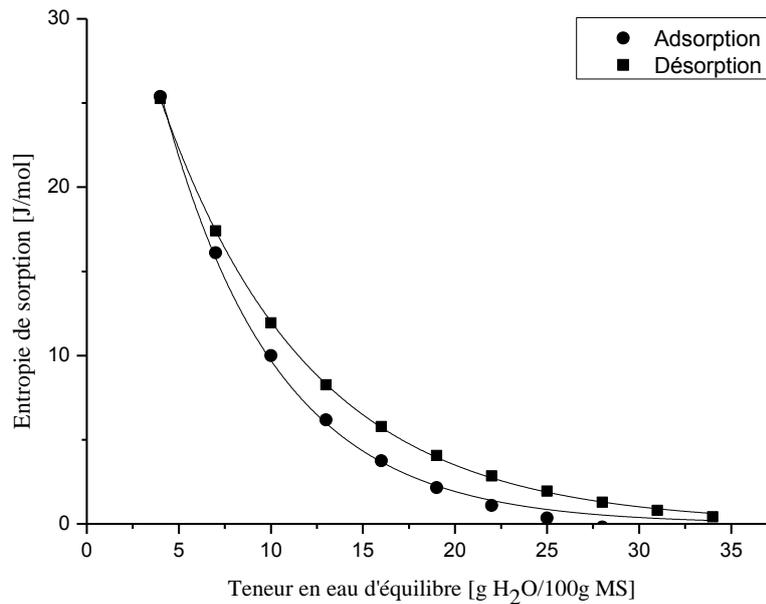


Fig. 5. Entropie de sorption de la figue en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

Tableau 7. Estimation des Paramètre de l'équation empirique (34) pour la figue

Isothermes de sorption	q_0 [KJ.mol ⁻¹]	X_0 [gH ₂ O/100 g MS]	R^2
Désorption	41.35	8.09	0,999
Adsorption	49.01	6,18	0,995

3.5 Théorie de compensation enthalpie-entropie

La Théorie de compensation enthalpie-entropie est utilisée pour évaluer les phénomènes physiques et chimiques telles que les réactions de sorption. Ferro-Fontan et al. [57] ont suggéré l'existence d'une relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie de sorption de l'eau dans certains

aliments, ce qui est confirmé par plusieurs autres auteurs [32] et [58-61]. La figure 6 montre une relation linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.993$ pour l'adsorption et $R^2 = 0.990$ pour la désorption, ce qui indique que la compensation existe. Les paramètres T_β et ΔG_β (Eq. (24)) sont évalués à partir des données par régression linéaire (Tableau 8). Les températures isocinétiques de la sorption de la figue sont en accord avec les valeurs déclarées par [62] pour la sorption de la prune, températures isocinétiques de sorption du prune égale à 452,3 K (adsorption) et 453,8 K (désorption) pour la peau et 471,9 K (adsorption) et 473,1 K (désorption) pour la pulpe. La confirmation de l'application de la théorie de la compensation est assurée par le calcul de la température moyenne harmonique T_{hm} qui est égale à 309.74 K, elle est différente de manière significative aux valeurs de T_β (tableau 8). La variation d'énergie libre à cette Température ΔG_β fournit un critère pour savoir si le processus de sorption d'eau est un processus spontané ($-\Delta G_\beta$) ou non spontané ($+\Delta G_\beta$) [63]. L'examen des valeurs de ΔG_β présenté dans le tableau 8, indique que le processus de sorption de la figue est non spontané, nécessitant un apport d'énergie pour pouvoir se réaliser. McMinn et al. (2007) [64], Idlimam et al (2008) [65] et Cladera-Olivera et al. (2009) [66] ont également trouvé un processus de sorption non-spontané.

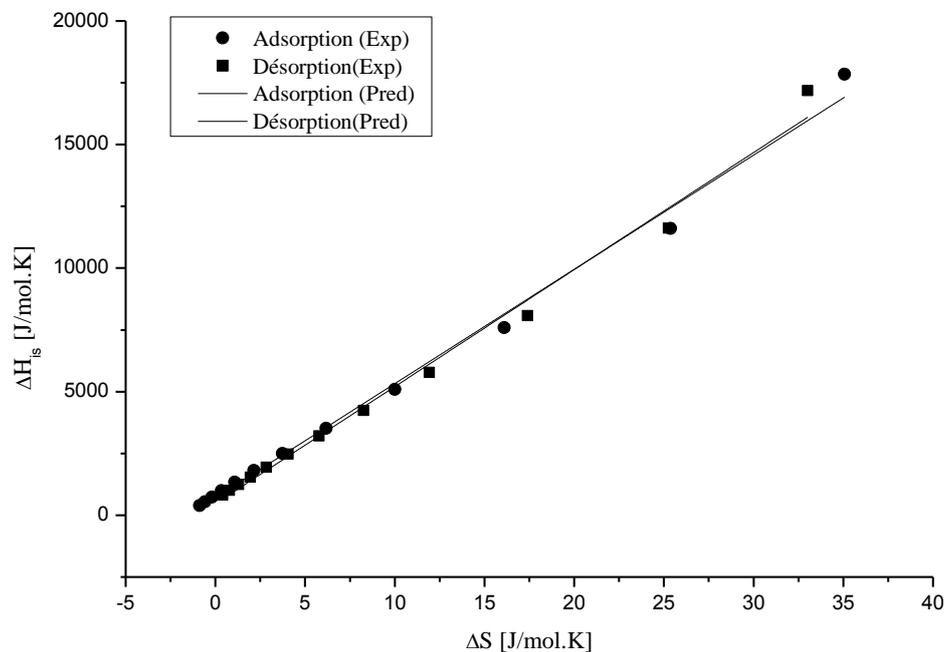


Fig. 6. Relation d'adsorption et de désorption pour la figue

Tableau 8 : Estimation des paramètres de l'équation empirique (24) pour la figure

Isothermes de sorption	T_{β} [K]	ΔG_{β} [J.mol ⁻¹]	R^2
Désorption	473,76	465,66	0,990
Adsorption	462,37	701,98	0,993

3.6 Pression d'étalement

Les valeurs de pression d'étalement (π) ont été évaluées en utilisant l'expression analytique (Eq. (28)). Les constantes (C, K) dans l'équation (28) ont été déterminées à partir du modèle de GAB. La pression d'étalement de la figure a été démontrée dans les figures. (7(a) et 7(b)) pour l'adsorption et la désorption respectivement. Ces résultats montrent que la pression d'étalement augmente également avec l'augmentation de l'activité de l'eau pour toutes les températures. Il est largement admis qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la pression d'étalement à une activité de l'eau constante.

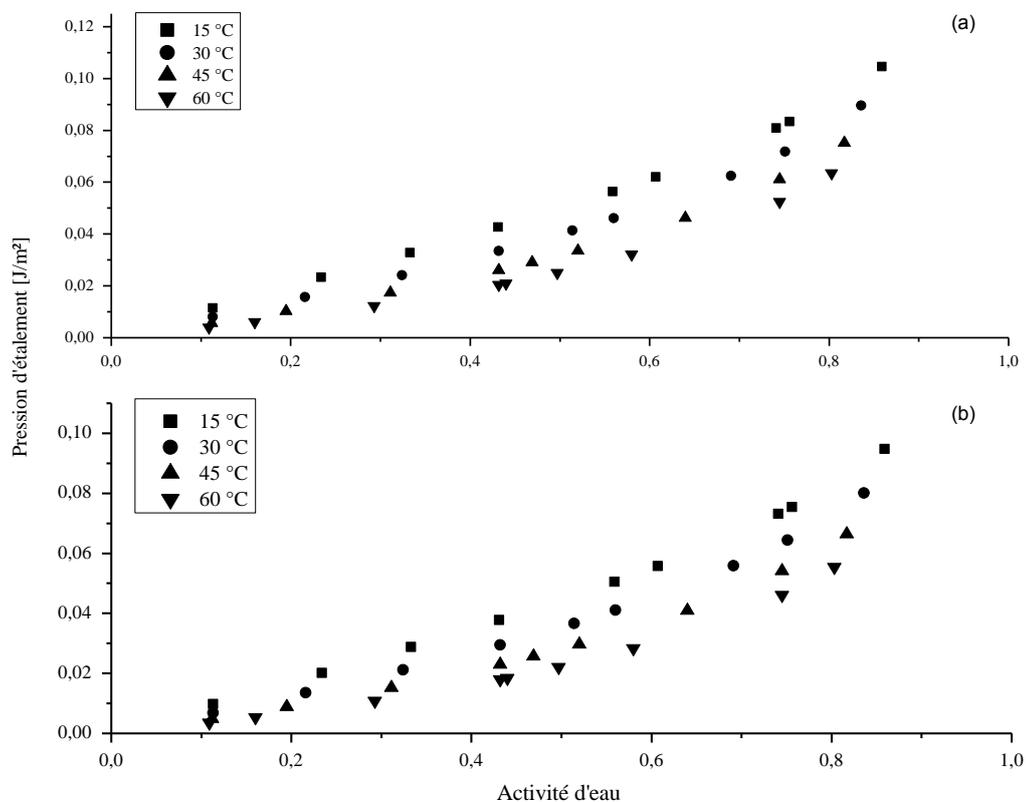


Fig. 7. Pression d'étalement des isothermes d'adsorption (a) et de désorption (b) de la figure pour différentes températures.

Les tendances des pressions d'étalements en fonction de l'activité de l'eau et de la température pour l'adsorption et la désorption étaient similaires à celles déterminées par Aviara et Ajibola (2002) [33] pour les graines de melon et de manioc, McMinn et Magee (2003) [59] pour la pomme de terre et Kamran et al (2012) [16] pour les Pépins de Raisin. La figure 8 montre les isobares d'étalement à une vaste gamme de température.

3.7 Enthalpie et entropie intégrales de sorption

L'enthalpie intégrale nette ΔH_{in} d'adsorption et de désorption de l'eau dans la figure a été obtenue par ajustement pour chaque pression d'étalement (Eq. (29)). Elle est déterminée de façon similaire à la chaleur isostérique, mais à une pression d'étalement constante au lieu de la teneur en eau constante. La variation d'enthalpie intégrale nette avec la teneur en eau de la figure est indiquée sur la Fig. 9. Cette figure montre que l'enthalpie intégrale nette diminue avec l'augmentation de la teneur en humidité. Ce comportement thermodynamique est indiqué par l'emplacement d'eau liée et la mesure dans laquelle l'interaction solide-eau est supérieure à celle entre les molécules d'eau [64].

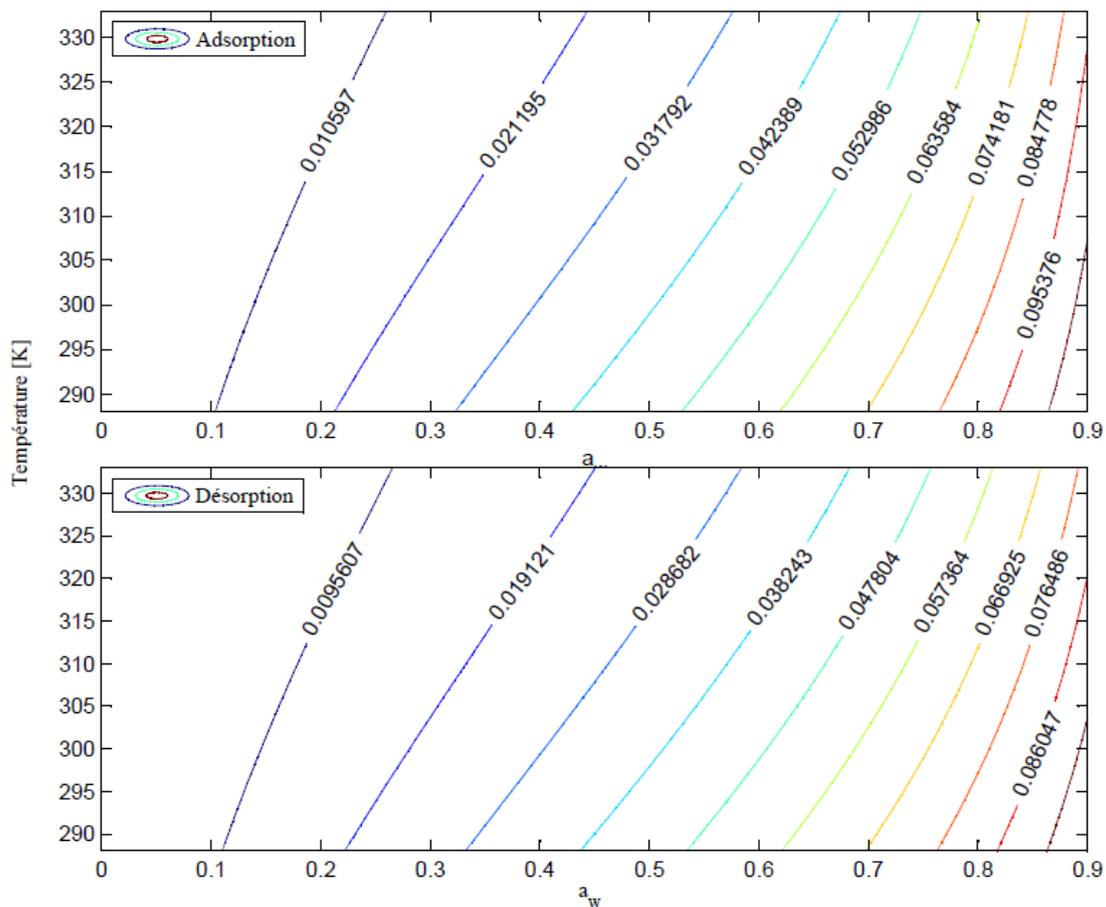


Fig. 8. Champ des isobares d'étalement de la figure

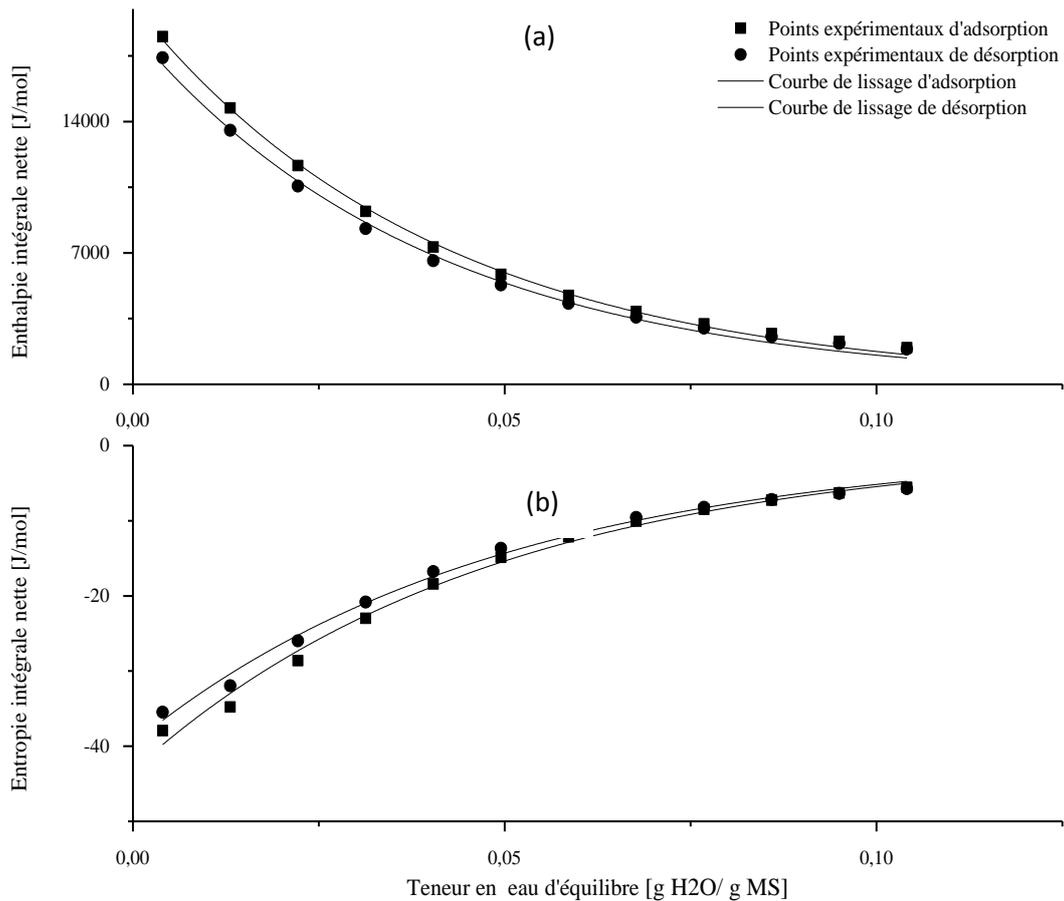


Fig. 9. a) Enthalpie et b) Entropie intégrales nette de sorption de la figue en fonction de la teneur en eau d'équilibre

A faible teneurs en eau, les grandes valeurs d'enthalpie ont indiqué la couverture des sites de liaison les plus forts et les plus grandes interactions eau-solides, comme l'eau a été adsorbée sur les endroits les plus accessibles à la surface extérieure du matériau. La diminution ultérieure d'enthalpie intégrale nette indique la couverture des zones moins favorables et la formation de la multicouche. Bien que l'enthalpie d'adsorption intégrante diffère considérablement de l'enthalpie intégrante de désorption en amplitude, les enthalpies intégrantes de l'adsorption et la désorption sont qualitativement similaires en ce qui concerne leur fonctionnalité avec la teneur en eau. L'enthalpie intégrale nette de l'adsorption est plus élevée que pour la désorption, Dans ce cas la rupture de la chaîne, ou gonflement irréversible, peut-être l'explication d'un tel comportement [70]. En outre l'entropie intégrante nette a été calculée en appliquant l'équation. (30). La variation d'entropie intégrante nette avec la teneur en eau pour la figue est représentée sur la figure. 10. L'entropie intégrante nette était en valeur négative et augmente avec la teneur en eau. Comme la teneur en humidité atteint l'état de saturation, l'entropie intégrante nette

tend vers l'entropie de l'eau libre (0J/mole. K). Rizvi et Benado (1983) [70] a expliqué que dans les aliments, il y a deux contributions entropiques opposées sur l'adsorption de vapeur d'eau, une perte d'entropie de la localisation de l'eau et une augmentation de l'entropie due à la transformation structurelle résultant de solubilisation et de gonflement. Iglesias et al. (1976) a attribué les valeurs de l'entropie négative de l'existence d'adsorption chimique et / ou modifications structurelles de l'adsorbant [72]. Des tendances similaires ont été observées par [68-71]. Un modèle exponentiel similaire à l'équation (18) a été ajusté aux données expérimentales, et il est indiqué comme : ΔH_{in}

$$\Delta H_{in} = \Delta H_{in_0} \cdot \exp\left(\frac{-X}{X_0}\right) \tag{35}$$

$$\Delta S_{in} = \Delta S_{in_0} \cdot \exp\left(\frac{-X}{X_0}\right) \tag{36}$$

Les paramètres de ces dernières équations sont présentés dans les tableaux 9 et 10.

Tableau 9. Estimation des Paramètre de l'équation empirique (35) pour la figue

Isothermes de sorption	ΔH_{in_0} [KJ.mol ⁻¹]	X_0 [gH ₂ O/100 g MS]	R ²
Désorption	18,83	4,01	0,996
Adsorption	20,24	4,08	0,998

Tableau 10. Estimation des Paramètre de l'équation empirique (36) pour la figue

Isothermes de sorption	ΔS_{in_0} [J.mol ⁻¹]	X_0 [gH ₂ O/g MS]	R ²
Désorption	-39,66	0,049	0,993
Adsorption	-43,22	0,048	0,992

4. Conclusions

La modélisation des isothermes de sorption d'eau entre 15 et 60 °C a été réalisée en utilisant les modèles de GAB, BET, Halsey, Henderson, Iglesias–Chirife, Oswin, Caurie, Smith et Peleg. Le modèle de Peleg s'est avérée être le meilleur modèle pour prédire les données de sorption de la figue dans tout le domaine de température étudié entre 15 et 60 °C.

La teneur en eau à l'équilibre diminuait avec l'augmentation de la température jusqu'à une activité de l'eau $a_w = 0.8$, à cette valeur d'activité d'eau les courbes se croisent et donnent une inversion dû à l'effet de la température.

La chaleur isostérique de sorption de la figue diminuait avec l'augmentation de la teneur en eau. Un modèle exponentiel s'est avéré représenter suffisamment la relation entre la chaleur isostérique nette de sorption et la teneur en eau à l'équilibre.

La compensation enthalpie-entropie ou la théorie isocinétique pourraient être appliquées avec succès à la sorption d'eau par la figue et suggèrent que ce processus pourrait se produire par des mécanismes contrôlés par l'enthalpie.

La pression d'étalement augmente également avec l'augmentation de l'activité de l'eau pour toutes les températures.

L'enthalpie intégrale nette diminue avec l'augmentation de la teneur en humidité. Tandis que l'enthalpie intégrale nette de l'adsorption est plus élevée que pour la désorption. En outre l'entropie intégrante nette était en valeur négative et augmente avec la teneur en eau.

Nomenclature

A_{H_2O}	L'aire d'une molécule d'eau ($1.06 \times 10^{-19} m^2$)	$[m^2]$	M_{H_2O}	Poids moléculaire d'eau ($18 g \cdot mol^{-1}$)	$[gmol^{-1}]$
a_w	Activité de l'eau	[-]	N	Nombre de points expérimentaux	[-]
C	Constante de Guggenheim reliant la monocouche à la chaleur de sorption	[-]	N_A	Nombre d'Avogadro ($6 \times 10^{23} molécules \cdot mol^{-1}$)	
C_0	Constante de type Arrhenius exprime la relation de C en Température T	[-]	q_0	Chaleur nette de sorption isostérique des premières molécules d'eau dans le produit	$[J/mol]$
ΔG	Énergie libre de Gibbs	$[J/mol]$	π	Pression d'étalement	$[Jm^{-2}]$
ΔG_β	Énergie libre à la température isocinétique	$[J/mol]$	Q_{st}	Énergie total nécessaire pour enlever de l'eau du produit alimentaire	$[J/mol]$
H_l	Chaleur de condensation	$[J/mol]$	R	Constante universelle des gaz parfaits ($8.314 J/mol K$)	$[J/mol K]$
H_L	Chaleur de sorption des molécules dans la première couche	$[J/mol]$	S	Surface spécifique	$[m^2 g^{-1}]$
H_m	Chaleur de sorption des molécules absorbées dans les multicouches	$[J/mol]$	ΔS	Entropie de sorption	$[J/K]$
ΔH_C	Différence en enthalpie entre la sorption de monocouche et celle de multicouche	$[J/mol]$	ΔS_{in}	Entropie intégrale de sorption	$[J/mol K]$

ΔH_K	Différence entre la chaleur de sorption des molécules absorbées dans les multicouches et la chaleur de condensation de l'eau	[J/mol]	T	Température absolue	[K]
ΔH_{is}	Chaleur nette isostérique de sorption	[J/mol]	T_β	Température isocinétique	[K]
ΔH_{in}	Enthalpie intégrale de sorption	[J/mol]	T_{hm}	Température moyenne harmonique	[K]
K	Facteur de correction des propriétés des molécules des multicouches	[-]	X	Teneur en eau à l'équilibre	[kg/kg MS]
K_0	Constante de type Arrhenius exprime la relation de K en Température T	[-]	X_{eq}	Teneur en eau à l'équilibre	[kg/kg MS]
K_B	Constant de Boltzmann's ($1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$)	$[JK^{-1}]$	X_m	Teneur en eau correspondant à la saturation de chaque site primaire d'absorption par une molécule d'eau (couche mono-moléculaire)	[kg/kg MS]

6. References

- [1] Flaishman MA, Rodov V, Stover E. The Fig: Botany, Horticulture and Breeding. *Hortic. Rev.* 2008; 34: 113:197.
- [2] FAO. 2011. Agricultural data. FAOSTAT.
- [3] Kaymak-Ertekin F, Gedik A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensm-Wiss u-Technol.* 2004; 37: 429–438-. doi: 10.1016/j.lwt.2003.10.012.
- [4] Koua BK, Ekoun Koffi PM, Gbaha P, Toure S. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). *J. Food Sci. Technol* 2012; 51: 1711-1723.
- [5] Beristain CI, Azuara E, Vernon-Carter EJ (2002) Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. *J Food Sci* 2002; 67: 206–211.
- [6] Pérez-Alonzo C, Beristain CI, Lobato-Calleros C, Rodriguez-Huezo ME, Vernon-Carter EJ. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *J Food Eng* 2006; 77: 753–760.
- [7] Domínguez IL, Azuara E, Vernon-Carter EJ, Beristain CI. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. *J. Food Eng* 2007; 81: 566–571.
- [8] Jangam SV and Mujumdar AS. Basic concepts and definitions, in *Drying of Foods*. Published in Singapore 2010; 1: 1-30.
- [9] Chirife J. and Iglesias HA. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1- a review. *J. Fd Technol* 1978; 13: 159-174.
- [10] Boquet R., Chirife J and Iglesias HA. Equations for fitting water sorption isotherms of foods II. Evaluation of various two-parameter models. *J. Fd Technol* 1978; 13: 319-327.

- [11] BOQUET R, Chirife J and Iglesias HA. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. III. Evaluation of various three-parameter models. *J. Fd Technol* 1979; 14: 527-534.
- [12] Vazquez G, Chenlo F, Moreira R. Sorption isotherms of lupine at different temperatures. *J. Food Eng* 2003; 60: 449-452.
- [13] Yazdani M, Sazandehchi P, Azizi M and Ghobadi P. Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio. *Eur Food Res Technol* 2006; 223: 577-584.
- [14] Al-Mahasneha MA, MM. Bani Amerb and T.M. Rababahc. Modeling moisture sorption isotherms in roasted green wheat using least square regression and neural-fuzzy techniques. *Food Bioprod. Process* 2012; 90: 165–170.
- [15] Rohvein C, Santalla E, Gely MC. Note: Estimation of Sorption Isotherm and the Heat of Sorption of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) Seeds. *Food Sci. Technol. Int* 2004; 10: 409.
- [16] Kamran MM., Karparvarfard SHA. Farahnaky and K. Jafarpour. Thermodynamic of Water Sorption of Grape Seed: Temperature Effect of Sorption Isotherms and Thermodynamic Characteristics. *Food Biophys* 2012; 11: 01.
- [17] Togrul H, Arslan N. Moisture sorption behaviour and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity. *Biosystems Eng* 2006; 95: 181–195.
- [18] Rosa GS, Moraes MA, Pinto LAA. Moisture sorption properties of chitosan. *LWT Food Sci. Technol* 2010; 43: 415–420.
- [19] Tsami E, Marinos-Kouris D and Maroulis ZB. Water Sorption Isotherms of Raisins, Currants, Figs, Prunes and Apricots. *J. Food Sci* 1990; 55: 1597.
- [20] Benseddik A, Azzi A, Zidoune MN, Allaf K. Mathematical empirical models of thin-layer airflow drying kinetics of pumpkin slice. *Eng. Agric. Environ. Food* 2018; 11: 220-231.
- [21] Singh KP, Mishra HN and Saha S. Sorption Isotherms of Barnyard Millet Grain and Kernel. *Food Bioprocess Technol* 2011; 4: 788–796.
- [22] Gabas AL, Telis-Romero J and Menegalli, FC. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technol* 1999; 17: 961-974.
- [23] Honorato CP, Vigneault C, Menegalli FC, de Castro LR and Cortez LAB.. Evaluation of sorption isotherm models for figs. *Canadian Biosyst. Eng* 2008; 50: 377-383.
- [24] Vega-Gálvez A, Palacios M, Lemus-Mondaca R, Passaro and C. Moisture sorption isotherms and isosteric heat determination in chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*). *Quim. Nova* 2008; 31: 1417-1421.
- [25] Ho YS, Chiu WT, Wang CC. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresour. Technol* 2005; 96: 1285–1291.
- [26] Quirijns EJ, Boxtel A JB, Loon W KP, Straten G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Sci Food Agric* 2005; 85: 1805–1814.
- [27] Ayranci E, Duman O. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30 °C. *J Food Eng* 2005; 70: 83–91.
- [28] Figura LO, Teixeira AA. *Food physics: Water Activity*. New York: Springer; 2007, p 1-39.
- [29] Hunter AJ. On the basic equation of sorption and the isosteric heat. *Wood Sci. Technol* 1991; 25: 99 –111.
- [30] Tsami E, Maroulis ZB, Morunos-Kouris D, Saravacos GD. Heat of sorption of water in dried fruits, *Int J Food Sci Technol* 1990; 25: 350–359.
- [31] Rosa GS, Moraes MA, Pinto LAA. Moisture sorption properties of chitosan. *LWT-Food Sci Technol* 2010 ; 43:415–420.
- [32] Madamba PS, Driscoll RH, Buckle K A. Enthalpy–entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *J. Food Eng* 1996; 28: 109–119.

- [33] Aviara NA, Ajibola OO, Dairo UO. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. *Biosyst. Eng* 2002; 83: 423–431.
- [34] Beristain CI, Garcia HS, Azuara E. Enthalpy-Entropy Compensation in Food Vapor Adsorption. *J. Food Eng* 1996; 30: 405–415.
- [35] Jean-Pierre Wauquier, Pierre Trambouze. *Le raffinage du pétrole: Procédés de séparation*. 1998 ; 2. Editions OPHRYS, Publications de l'Institut français du pétrole.
- [36] Lamy P. Mesure des aires massiques Par adsorption des gaz et Exploitation B.E.T. : méthode volumétrique. Groupe d'Étude des Modes Opératoires ; 2002.
- [37] Aviara NA, Ajibola OO. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *J. Food Eng* 2002; 55: 107–113.
- [38] Mazza G, Le Maguer M. Water sorption properties of yellow globe onion. *Canadian Inst. Food Sci. Tech* 1978; 11: 189-193.
- [39] Y.S. Ho. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* 2004; 42: 2113–2130.
- [40] Chen X. D. and A. S. Mujumdar. *Drying Technologies in Food Processing*. First edition Blackwell Publishing; 2008.
- [41] Tsami E, Marinos-Kouris D, Maroulis ZB. Water Sorption Isotherms of Raisins, Currants, Figs, Prunes and Apricots. *J. Food Sci* 1990; 55: 1597.
- [42] Gabas AL, Telis-Romero J, Menegalli FC. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technol* 1999; 17: 961-974.
- [43] Veltchev ZN, Menkov ND. Desorption isotherms of apples at several temperatures. *Drying Technol* 2000; 18: 1127-1 137.
- [44] Hossain MD, Bala BK, Hossain MA, Mondo MRA. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. *J. Food Eng* 2001; 48: 103-107.
- [45] Kaya A, Aydin O. An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves. *Energy Convers. Manage* 2009; 50: 118–124.
- [46] Mazza G, LeMaguer M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. *J Food Technol* 1980; 15: 181–194.
- [47] Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM, Magee TRA. Water sorption isotherms of starch powders. Part I: Mathematical description of experimental data. *J Food Eng* 2004; 61: 297–307.
- [48] Roberto JA, Suae C, Viollaz PE. Swelling and Pore Structure in Starchy Materials. *J. Food Eng* 1989 ; 9 : 71-80.
- [49] Maroulis ZB, Kiranoudis CT, Marinos-Kouris D. Heat and mass transfer modeling in air drying of foods. *J Food Eng* 1995; 26: 113–130.
- [50] Mujumdar AS. *Handbook of Industrial Drying*, Third Edition **Editor(s)**. National University of Singapore; 2006.
- [51] Stamatios JB, Belessiotis VG. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *J. Food Eng* 2004; 65: 449-458.
- [52] Talla A. Experimental Determination and Modelling of the Sorption Isotherms of Kilishi. *British Journal of Applied Science & Technology* 2012; 2: 379-389.
- [53] Siripatrawan U, Jantawat P. Determination of Moisture Sorption Isotherms of Jasmine Rice Crackers Using BET and GAB Models. *Food Sci Tech Int* 2006; 12: 459–465.
- [54] Nkouam GB. Conservation des fruits du karité (*Vitellaria paradoxa* Gaertn.) et de l'aiélé (*Canarium schweinfurthii* Engl.) : isothermes de sorption d'eau et extraction des matières grasses des fruits stockés. Doctorat/Ph.D en Génie de procédés. Université de Ngaoundere; 2007.
- [55] Kiranoudis CT, Maroulis ZB, Tsami E, Marinos-Kouris D. Equilibrium Moisture Content and Heat of Desorption of Some Vegetables. *J. Food Eng* 1993 ; 20: 55-74.
- [56] Tsami E. Net Isothermic Heat of Sorption in Dried Fruits. *J. Food Eng* 1991; 14: 327-335.

- [57] Ferro-Fontan C, Chirife J, Sancho E, Iglesias HA. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *J. Food Sci* 1982; 55: 475–477.
- [58] Zhipan G, Jichun Y, Leren T, Fanhan L, Ye Z. Mathematical modelling of water sorption isotherms and thermodynamic properties of wastewater sewage sludge. *Int. J. Low-Carbon Technol*, ctab029; 2021 <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctab029>.
- [59] McMinn, WAM, Magee TRA. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *J. Food Eng* 2003; 60: 157–165.
- [60] Fasina OO. Thermodynamic properties of sweet potato. *J. Food Eng* 2006; 75: 149–155.
- [61] Thys RCS, Noreña CPZ, Marczak LDF, Aires AG, Cladera-Olivera F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *J. Food Eng* 2010; 100: 468-473.
- [62] Gabas AL, Menegalli FC and Telis-Romero J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *J. Food Sci* 2000; 65: 680-684.
- [63] Apostolopoulos D, Gilbert S. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. *J. Food Sci* 1990; 55: 475–477.
- [64] McMinn WAM, McKee DJ, T Ronald and A. Magee. Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *J. Food Eng* 2007; 79: 481–493.
- [65] Idlimam A, Lamharrar A, Abdenouri N, Akkad S, Ethmane Kane CS, Jamali A, Kouhila M. ‘Thermodynamic Properties and Moisture Sorption Isotherms of *Argania spinosa* and *Zygophyllum gaetulum*’, *Journal of Agronomy* 2008; 7: 1 - 14.
- [66] Cladera-Olivera F, Marczak LDF, Norena CPZ, Pettermann AC. Modeling water adsorption isotherms of pinhao (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process. *J. Food Process Eng* 2009; 1745-4530.
- [67] Wang N, Brent-m JG. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Potatoes at Four Temperatures. *J. Food Eng* 1991; 14: 269-287.
- [68] Polatoglu B, Bese AV, Kaya M, Aktas N. Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food Bioprod. Process* 2011; 89: 449–456.
- [69] Arslan N, Togrul H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *J Food Eng* 2005; 69: 133–145.
- [70] Rizvi SSH, Benado AL. Thermodynamic analysis of drying foods. *Food Technol* 1983; 2: 471–502.
- [71] Tolaba MP, Suarez C, Viollaz P. Heats and entropies of sorption of cereal grains: A comparison between integral and differential quantities. *Drying Technol* 1997; 15: 137–150.
- [72] Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM, Magee TRA. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2. Thermodynamic characteristics. *J Food Eng* 2004; 62: 135–142.
- [73] Van den Berg C. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance. In D. Simatos, & J. L. Multon (Eds.), *Properties of water in foods*. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers; 1985, p. 119–135.
- [74] Brunauer S, Emmett, PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layer. *Journal of American Chemists Society* 1938; 60: 309–319.
- [75] Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics* 1948; 16: 931–937.
- [76] Henderson SM. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering* 1952; 33: 29–32.

- [77] Iglesias HA, Chirife J. An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J* 1978; 11: 12–15.
- [78] Oswin CR. The kinetics of packing life. III. The isotherm. *Journal of Chemical Industry* 1946; 65: 419–423.
- [79] Caurie MA. new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *J. Food Technol* 1970; 5: 301–307.
- [80] Smith SE. The sorption of water vapour by high polymers. *J. Am. Chem. Soc* 1947; 69: 646.
- [81] Peleg, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Process Eng* 1993; 16: 21-37.