

Adsorption de la vapeur d'eau par les dattes tunisiennes

S HAMDI
École supérieure des industries
alimentaires (ESIA)
58, rue Alain-Savary
1003 Tunis
Tunisie

Reçu le 29 décembre 1993
Accepté le 17 février 1995

Adsorption de la vapeur d'eau par les dattes tunisiennes.

RÉSUMÉ

La sorption de la vapeur d'eau par les dattes est un facteur qui influe sur les conditions de stockage de ces fruits. Afin de mieux contrôler ce métabolisme, les isothermes d'adsorption, spécifiques de différentes températures (2, 21 et 35 °C), ont été tracés pour les variétés Deglet Nour et Kenta de Gabès. Celle de la désorption a été obtenue à une température de 21 °C pour la Deglet Nour. Les énergies d'activation, lors de l'adsorption, ont été estimées à 14,55 et 8,314 J/mol respectivement pour Deglet Nour et Kenta. Un modèle de sorption adapté au cas des dattes est proposé ; par rapport au modèle du BET, il permet une meilleure estimation de la teneur en eau adsorbée par ces fruits.

Water vapour adsorption by Tunisian dates.

ABSTRACT

Water vapour sorption is an important storage factor for dates. Adsorption isotherms were plotted at various temperatures (2, 21 and 35 °C) for two date varieties (Deglet Nour and Kenta de Gabès) with the aim of improving control of this metabolic activity. A desorption isotherm was also plotted at 21 °C for cv Deglet Nour. Activation energies during adsorption were estimated at 14.55 J/mol and 8.314 J/mol for cvs Deglet Nour and Kenta, respectively. A sorption model for dates is described. This model provides a better estimate of moisture uptake by dates than the BET model.

Adsorción del vapor de agua por los dátiles tunecinos.

RESUMEN

La sorción del vapor de agua por los dátiles es un factor que influye sobre las condiciones de almacenamiento de estas frutas. Para mejor controlar este metabolismo, los isoterms de adsorción, específicos de diferentes temperaturas (2, 21 y 35 °C), fueron trazados para las variedades Deglet Nour y Kenta de Gabès. La de la desorción se obtuvo a una temperatura de 21 °C para la Deglet Nour. Las energías de activación, durante la adsorción, fueron estimadas a 14,55 y 8,314 J/mol respectivamente para Deglet Nour y Kenta. Se propone un modelo de sorción adaptado al caso de los dátiles ; comparado con el modelo del BET, permite una mejor estimación del tenor en agua adsorbada por esas frutas.

Fruits, 1996, vol 51, p 179-184
© Elsevier, Paris

MOTS CLÉS

Datte, stockage, vapeur d'eau, adsorption, désorption.

KEYWORDS

Dates, storage, water vapour, adsorption, desorption.

PALABRAS CLAVES

Dátil, almacenamiento, vapor de agua, adsorción, desorción.

● introduction

La Tunisie exporte en moyenne 20 000 t/an de dattes, dont 25 % sont commercialisées sous une forme conditionnée. Le stockage des dattes, avant conditionnement, entraîne soit une perte, soit un gain d'eau dans le fruit. Pour un meilleur contrôle des conditions d'entreposage, il est donc nécessaire de mieux connaître les mécanismes d'échanges d'eau entre les dattes et leur milieu environnant.

Les dattes sèches entreposées dans des conditions d'hygrométrie élevée fixent de la vapeur d'eau par échange avec ce milieu. Dans le cas inverse, les dattes molles, maintenues dans un endroit de stockage à hygrométrie plus basse que celle de la pulpe, perdent de l'eau au profit du milieu environnant. L'échange d'eau dans un sens ou dans l'autre est régi par un équilibre du système dattes - milieu environnant. Cet équilibre est conditionné par la température et l'hygrométrie du milieu de stockage. La mesure de cet équilibre est connue sous le nom d'isotherme de sorption.

Pour une conservation optimale, le taux d'humidité des dattes doit donc être en équilibre avec celui du milieu d'entreposage. La connaissance des isothermes de sorption permet aux industriels de prévoir la valeur de l'activité de l'eau d'équilibre des dattes et donc la qualité du produit, quelles que soient les conditions de température et d'humidité du local d'entreposage, car l'activité de l'eau est directement reliée à la vitesse de détérioration de ce produit.

En Tunisie, après leur récolte, les dattes sont généralement stockées en chambre froide à 2 °C, où elles demeurent jusqu'à leur commercialisation. Cependant, en cas de stockage de courte durée, les fruits sont entreposés à la température ambiante, environ 21 °C dans le nord du pays et 35 °C dans le sud.

Pour déterminer les isothermes d'adsorption de l'eau par les dattes ainsi que leurs énergies d'activation dans ces conditions spécifiques de stockage tunisiennes, des expérimentations ont été entreprises aux trois températures de référence : 2 °C, 21 °C et 35 °C. Cet article permet de présenter la synthèse des résultats obtenus.

● matériels et méthodes

Deux variétés de dattes ont été testées, la Deglet Nour qui a une valeur marchande élevée et la Kenta de Gabès réputée pour son conditionnement difficile.

Pour mesurer la quantité d'eau adsorbée, les échantillons de dattes ont été préalablement déshydratés par emploi d'anhydride phosphorique (P₂O₅). Pour cela, les fruits ont été maintenus à température ambiante, dans un dessiccateur, en présence d'une quantité suffisante de produit ; la perte de poids des dattes a été suivie par pesées successives jusqu'à ce que, toute la quantité d'eau libre présente dans le fruit ayant été adsorbée par P₂O₅, ce poids se stabilise. Cette dessiccation est douce, ne dénature pas le fruit et permet d'obtenir des résultats fiables.

Deux échantillons déshydratés de chacune des variétés testées ont alors été placés en dessiccateur contenant une solution saline saturée donnée permettant d'assurer, dans l'enceinte, un taux d'humidité relative connu et constant à une température donnée.

Les échantillons ont alors été pesés tous les 2 jours. Lorsque les différences de poids observées d'une mesure à la suivante se sont révélées négligeables (n'excédant pas 0,1 mg), l'échantillon de dattes a été considéré comme parvenu à un équilibre avec le milieu environnant.

Les diverses solutions salines utilisées, présentées dans le tableau I, ont été choisies de façon à pouvoir contrôler une large gamme de l'activité de l'eau entre la datte et son environnement.

Les températures utilisées, 2 °C, 21 °C et 35 °C, ont été obtenues :

- en réfrigérateur (2 °C) ;
- à l'air ambiant du laboratoire mesuré par un thermohygrographe (21 °C) ;
- en étuve à température réglable (35 °C).

Tableau I
Solutions salines saturées utilisées pour contrôler le taux d'humidité relative des enceintes de stockage.

<i>Solution saline</i>	<i>Taux d'humidité relative obtenue dans l'enceinte</i>
Hydroxyde de sodium (NaOH)	8 %
Acétate de potassium (KCH ₃ CO ₂)	20 %
Carbonate de potassium (K ₂ CO ₃)	45 %
Iodate de potassium (KI)	70 %
Chlorure de potassium (KCl)	87 %

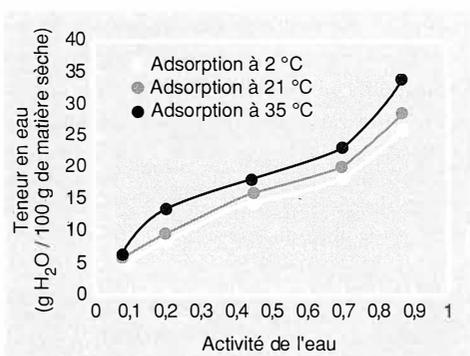


Figure 1
Teneur en eau à l'équilibre (g d'eau/100 g de matière sèche) de dattes sèches de la variété Deglet Nour, en fonction de différentes températures et de taux d'humidité relative croissants du local de stockage.

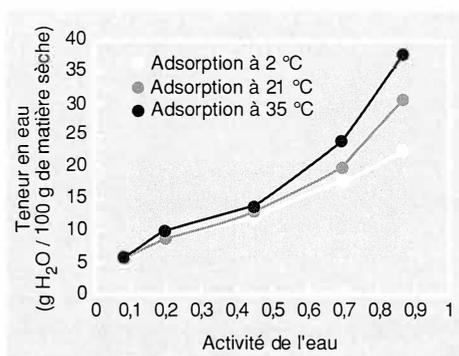


Figure 2
Teneur en eau à l'équilibre (g d'eau/100 g de matière sèche) de dattes de la variété Kenta de Gabès, en fonction de différentes températures et de taux d'humidité relative croissants du local de stockage.

● résultats et discussion

Les teneurs en eau à l'équilibre mesurées, pour les dattes de chacune des variétés Neglet Nour et Kenta de Gabès, en fonction des trois températures testées et de différents taux d'humidité relative réalisés dans l'enceinte de stockage, ont été présentées sur les figures 1 et 2.

Ces figures sont caractéristiques de la représentation d'isothermes de sorption. Les courbes sont différentes d'une température de stockage à l'autre, ce qui confirme des résultats déjà obtenus par SELOT et al (1991) à partir d'une étude plus générale sur la sorption de la vapeur d'eau par les produits alimentaires.

Les isothermes d'adsorption sont représentées suivant le modèle du BET (BRUNEAUER et al, 1938) défini par la formule :

$$\frac{a_w}{M(1-a_w)} = \frac{1}{M_0 C} + \frac{a_w(C-1)}{M_0 C} \quad (1)$$

où a_w est l'activité de l'eau, M_0 est la teneur en eau correspondant à la couche monomoléculaire (g d'eau /100 g de matière sèche), M la teneur en eau d'équilibre (g d'eau /100 g de matière sèche), et C est la constante d'Arrhénius qui est fonction de la température.

Si l'équation (1) est reportée sur un graphique ayant pour ordonnée $a_w/M(1-a_w)$ (soit la valeur du BET) et pour abscisse l'activité de l'eau a_w , on obtient une droite ayant pour ordonnée à l'origine $1/M_0 C$ et pour pente $(C-1)/M_0 C$: les figures 3

et 4 représentent de tels graphiques, permettant donc le calcul des constantes M_0 et C du BET pour les dattes des variétés Deglet Nour (fig 3) et Kenta (fig 4). Ces valeurs, reportées sur le tableau II, varient en fonction de la température et de la variété étudiée.

Pour la variété Deglet Nour, les valeurs de la couche monomoléculaire (M_0) se révèlent être plus élevées que les valeurs correspondantes calculées pour la Kenta ; pour la constante d'Arrhénius, en revanche, ces valeurs sont plus importantes, à température égale, pour la variété Kenta que pour la Deglet Nour.

La comparaison de la représentation de la courbe d'adsorption obtenue à partir du modèle de BET, et de celle tracée à partir des valeurs expérimentales, présentée sur la figure 5 pour les dattes de la variété Neglet Nour, et sur la figure 6 pour la Kenta, montre que ce modèle peut prédire correctement les valeurs expérimentales pour des activités de l'eau inférieures à 0,5. Au-delà de ce seuil, le modèle de BET diverge sensiblement des valeurs réellement mesurées.

Cette observation a conduit à rechercher un autre modèle, plus apte à prédire les valeurs effectives d'activité de l'eau pour les variétés de dattes étudiées. Ce travail s'est appuyé sur une étude statistique. Le modèle alors défini, initialement complexe, a été modifié afin d'être facilement utilisable. Il est représenté par la formule :

$$M = a_w (95 + 2,75 T) (0,54 - a_w + 0,74 a_w^2) \quad (2)$$

Figure 3

Graphe de l'équation :

$$\frac{a_w}{M(1-a_w)} = \frac{1}{M_0 C} + \frac{a_w(C-1)}{M_0 C}$$

permettant le calcul des constantes du BET, dans le cas des dattes de la variété Deglet Nour

[a_w : activité de l'eau ;

M_0 : teneur en eau correspondant à la couche monomoléculaire (g d'eau / 100 g de matière sèche) ;

M : teneur en eau d'équilibre (g d'eau / 100 g de matière sèche) ; C : constante d'Arrhénius].

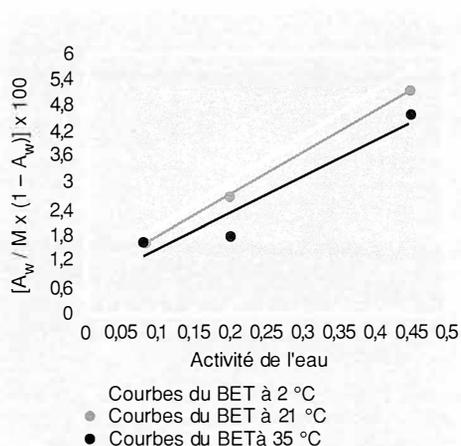


Figure 4

Graphe de l'équation

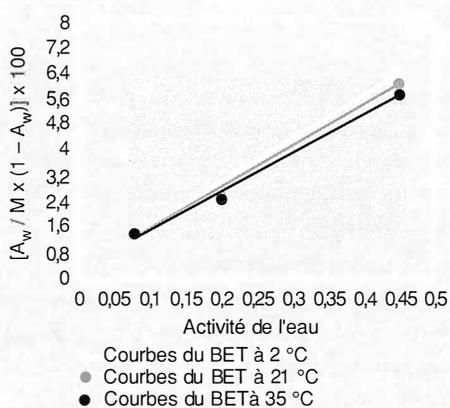
$$\frac{a_w}{M(1-a_w)} = \frac{1}{M_0 C} + \frac{a_w(C-1)}{M_0 C}$$

permettant le calcul des constantes du BET, dans le cas des dattes de la variété Kenta de Gabès

[a_w : activité de l'eau ;

M_0 : teneur en eau correspondant à la couche monomoléculaire (g d'eau / 100 g de matière sèche) ;

M : teneur en eau d'équilibre (g d'eau / 100 g de matière sèche) ; C : constante d'Arrhénius].



où M est la teneur en eau (g d'eau / 100 g de matière sèche), T est la température en °C, et a_w est l'activité de l'eau.

Sur les figures 5 et 6, pour les valeurs de l'activité de l'eau supérieures à 0,5, la courbe tracée à partir

de cette équation (2) rend davantage compte des valeurs de l'adsorption observée expérimentalement, que ne le fait le modèle du BET. Cette observation va dans le sens des résultats obtenus par WANG et BRENNAN (1991) sur l'étude de l'adsorption de la vapeur d'eau par les pommes de terre.

La divergence observée entre les courbes expérimentales et celles du modèle BET serait essentiellement due à la forme infinie de la formulation mathématique de ce modèle, à l'approche de la saturation de l'activité de l'eau, ou au changement de nature de l'eau adsorbée qui devient, alors, plutôt, une eau condensée.

L'utilisation du modèle du BET a permis d'évaluer l'énergie d'activation de l'adsorption par les dattes en utilisant l'équation d'Arrhenius :

$$C = C_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

qui peut s'écrire :

$$\ln(C) = \ln(C_0) - \frac{\Delta H}{RT}$$

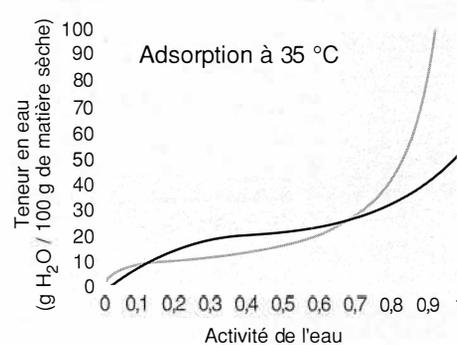
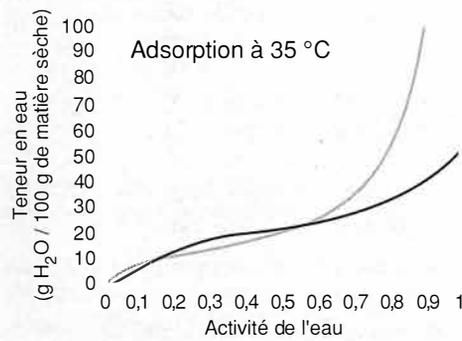
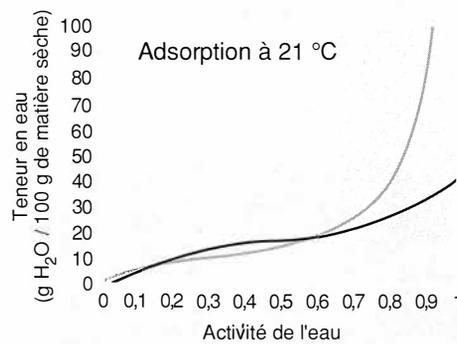
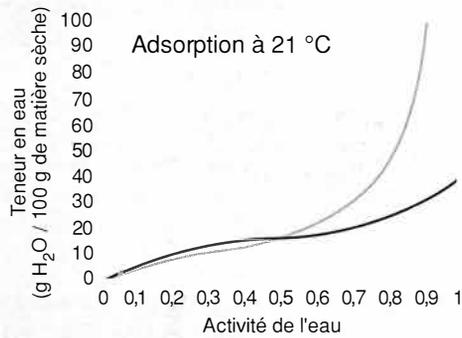
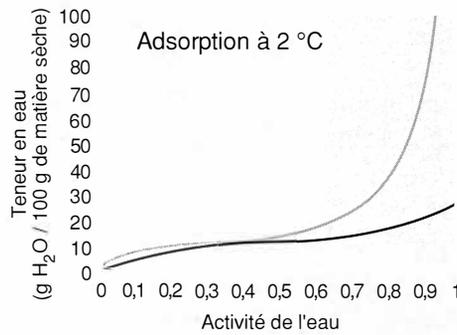
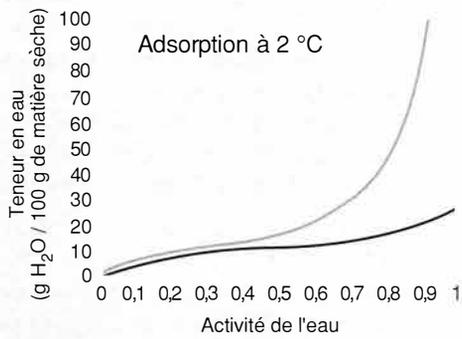
La droite correspondante (fig 7) a pour pente le rapport de l'énergie d'activation (ΔH) divisé par le produit de la constante des gaz R par la température T . La mesure de cette valeur permet donc de calculer l'énergie d'activation de chaque variété.

Ce calcul a conduit aux valeurs de 14,550 J/mol pour la Deglet Nour et 8,314 J/mol pour la Kenta. La différence d'énergie d'activation entre ces deux variétés s'explique par la nature des sucres présents dans leurs fruits. En effet, la Kenta est une variété à sucres invertis (glucose et fructose), alors que la Deglet Nour est une variété à saccharose. L'inversion du saccharose, en présence d'eau, en glucose

Tableau II

Valeurs estimées des constantes M_0 [teneur en eau correspondant à la couche monomoléculaire (g d'eau/100 g de matière sèche)] et C (constante d'Arrhénius) de l'équation du BET, modèle de représentation des isothermes d'adsorption, pour les variétés Deglet Nour et Kenta de Gabès en Tunisie, en fonction de différentes températures de stockage.

	2° C		21° C		35° C	
	Deglet Nour	Kenta	Deglet Nour	Kenta	Deglet Nour	Kenta
M_0	8,99	7,18	9,70	7,70	10,69	8,25
C	11,96	39,06	12,34	47,52	24,09	58,49



Valeurs expérimentales
— Modèle de BET
— Modèle proposé

Valeurs expérimentales
— Modèle de BET
— Modèle proposé

Figure 5
Courbes d'adsorption de l'eau par les dattes sèches de la variété Deglet Nour, en fonction de valeurs croissantes de l'activité de l'eau à différentes températures de stockage.

Figure 6
Courbes d'adsorption de l'eau par les dattes sèches de la variété Kenta de Gabès, en fonction de valeurs croissantes d'activité de l'eau à différentes températures de stockage.

et fructose, pourrait être la cause de l'augmentation de l'énergie d'activation de la Deglet Nour par rapport à celle de la Kenta.

La désorption de l'eau par les dattes de la variété Deglet Nour a été déterminée à la température de 21 °C (fig 8) ; elle présente un hystérésis caractéristique des produits alimentaires.

La désorption par la Kenta n'a pu être étudiée du fait de la contamination du lot de dattes réservé à cette expérimentation.

La nature des sucres (glucose et fructose), présents dans les fruits de cette variété, pourrait être particulièrement favorable au développement des micro-organismes.

Figure 7
Calcul de l'énergie d'activation pour les dattes des deux variétés Deglet Nour et Kenta par mesure des pentes de droites tracées à partir de l'équation d'Arrhénius.

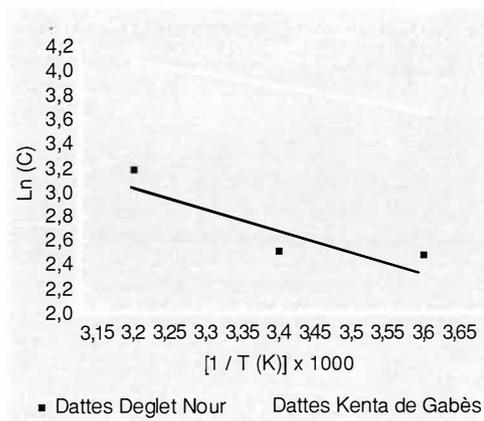
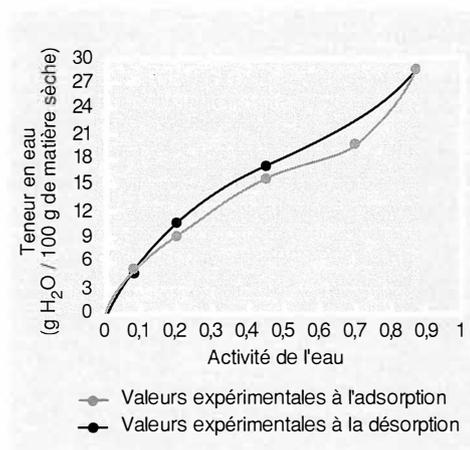


Figure 8
Courbes d'adsorption et de désorption des dattes de la variété Deglet Nour, stockées à 21 °C, en fonction de valeurs croissantes d'activité de l'eau ; ces courbes sont caractéristiques de la représentation d'un phénomène d'hystérésis.



● conclusion

L'adsorption de vapeur d'eau a été étudiée à différentes températures pour les dattes des variétés Deglet Nour et Kenta, pour mesurer les échanges d'eau qui s'instaurent entre ces fruits et le milieu environnant pendant la période de stockage avant conditionnement. Cette étude a été accompagnée du calcul de l'énergie d'activation.

La comparaison des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau, tracées à partir de données expérimentales, et des courbes obtenues en appliquant

le modèle théorique du BET, a montré les limites de ce modèle, peu représentatif des mouvements d'eau effectivement réalisés pour des activités d'eau supérieures à 0,5. Un nouveau modèle a alors été défini, mieux adapté à l'évolution de la teneur en eau de la datte, qui permet aux industriels concernés de prédire avec davantage de précisions certains paramètres de conservation de cette espèce en entrepôts.

Sur une surface inerte, l'énergie d'activation correspondant à la condensation de l'eau est de l'ordre de 45 J/mol (HAMDI et al, 1987), alors que, sur la surface des dattes de la variété Deglet Nour, cette valeur n'a été que de 14,55 J/mol. Pour la Kenta, cette valeur a été encore plus basse (8,31 J/mol). Cette différence entre variétés serait à attribuer, presque essentiellement, à la nature différente des sucres rencontrés dans les fruits de la Deglet Nour et de la Kenta.

La courbe de désorption à 21 °C, tracée pour la variété Deglet Nour, est conforme à toutes les recherches antérieures, qui montrent l'existence d'un hystérésis caractéristique des produits alimentaires.

● références

- Bruneauer S, Emmet PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Am Chem Soc J* 60, 309-319
- Hamdi S, Hamdi M (1991) Adsorption de la phosphine par les dattes fumiguées. *Fruits* 46 (5), 581-585
- Hamdi S, Eckhoff SR, Spillman CK (1987) Sorption Isotherms and activation energies of water vapor by limestone rocks. *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers. ASAL* 30 (1), 238-240
- Selot A, Bera MB, Mukherjee S, Keshervani GP, Sharma YK (1991) Moisture adsorption isotherm, fractionation of bound water and storage of coriander and seed powder. *J Food Sci Technol* 28 (4), 216-221
- Wang N, Brennan JC (1991) Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *J Food Engin* 17 (5), 269-287