

ISOTHERME D'ADSORPTION D'EAU DES FEVES DE CACAO (*THEOBROMA CACAO L.*) MARCHAND

Kakou Kouassi Ernest

Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèses des Energies Nouvelles
(LAPISEN) Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny
Yamoussoukro, République de Côte d'Ivoire
Laboratoire de Biotechnologies, UFR Biosciences,
Université Félix Houphouët-Boigny Abidjan, République de Côte d'Ivoire

Akme Djédjro Clément

Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèses des Energies Nouvelles
(LAPISEN) Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny
Yamoussoukro, République de Côte d'Ivoire.

Abouo N'Guessan Verdier

Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèses des Energies Nouvelles
(LAPISEN) Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny
Yamoussoukro, République de Côte d'Ivoire.

Laboratoire de Biocatalyse et des Bioprocédés de l'Université Nangui
Abrogoua, Abidjan, République de Côte d'Ivoire

Assidjo Nougou Emmanuel

Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèses des Energies Nouvelles
(LAPISEN) Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny
Yamoussoukro, République de Côte d'Ivoire

Niamké Lamine Sébastien

Laboratoire de Biotechnologies, UFR Biosciences, Université Félix
Houphouët-Boigny Abidjan, République de Côte d'Ivoire

Abstract

This study presents the water adsorption isotherms of fermented cocoa beans obtained by drying natural sun. They were determined at 20, 30 and 40 ° C by the static gravimetric method. Equilibrium is obtained after 33 days for the final point. Mathematical models commonly used in the literature to describe the food products have helped explain the hygroscopic behavior during conservation. The regression analysis was performed under the Excel 2013 software, using the non-linear solver GRG algorithm in order to determine the coefficients models. The Guggenheim-Anderson-de Boer

model (GAB) of three parameters showed good agreement with the experimental data ($r = 0.995, 0.998$ and 0.999 respectively for 20, 30 and 40 ° C). The water content of the monomolecular layer is 2.42 and 2.28% at 20 ° C, 2.19 and 2.12% at 30 ° C, 1.99 and 1.90% at 40 ° C for BET and GAB models, respectively. The isosteric heat of net adsorption tends to zero for higher water content (0.053 KJ / mol to 9.28% water). The linearity between enthalpy (net isosteric heat) and differential adsorption entropy shows them compensation.

Keywords: Cocoa beans, isotherm adsorption, Mathematical models, Isosteric heat of adsorption, differential adsorption entropy

Introduction

La connaissance de l'activité de l'eau est d'un intérêt considérable en technologie alimentaire. En effet, l'activité thermodynamique de l'eau conditionne la vitesse et l'intensité des réactions chimiques (oxydation, réaction de Maillard), des réactions enzymatiques, le développement et la physiologie des micro-organismes et modifie la plupart des propriétés rhéologiques, mécaniques et organoleptiques (Multon, 1982 ; Boudhrioua, 2004 ; Nursten, 2005).

Les isothermes de sorption, sont des courbes qui présentent pour une température T donnée, la teneur en eau d'équilibre X_{eq} d'un produit en fonction de la valeur de l'activité de l'eau A_w ou l'humidité relative de l'air en équilibre HRE avec le produit (Labuza, 1970 ; Faiveley, 2003; Jannot, 2008). Lorsqu'elles sont déterminées à partir d'un produit humide on parle d'isothermes de désorption ; par contre si le produit est sec on parle d'isothermes d'adsorption.

Dans le cas d'une opération de stockage ou de conservation, l'isotherme a pour rôle d'indiquer la nature hygroscopique d'un produit, ce qui permet de prévoir l'influence de la variation de l'humidité relative de l'ambiance de stockage sur la stabilité hygroscopique du produit, et de faire une estimation de la quantité d'eau qui serait adsorbée en fonction du temps de stockage. Ainsi, on pourra prédire la durée de conservation du produit dans une ambiance donnée. (Oteng-Gyang, 1982 ; Da-Wen Sun Woods, 1994 ; Ahouannou *et al.*, 2010).

Pour les fèves sèches de cacao, le risque de reprise d'humidité pour un stockage de longue durée est très élevé du fait du climat chaud et humide des pays producteurs notamment la Côte d'Ivoire (Barel & Irié Bi, 1988). Dans la littérature, les études réalisées sur les isothermes d'adsorption des fèves de cacao sont très rares ou portées sur des fèves séchées à l'étuve. La connaissance parfaite des isothermes d'adsorption s'impose alors pour les fèves de cacao séchées dans les conditions des producteurs.

Cette étude expose les résultats des isothermes d'adsorption à trois températures (20 °C, 30 °C et 40 °C). Afin d'interpréter les courbes d'adsorption obtenues, des modèles décrites dans la littérature ont été utilisés pour l'ajustement et la modélisation des isothermes d'adsorption des fèves de cacao. Enfin, la chaleur isostérique et l'entropie différentielle d'adsorption ont également été déterminées. La chaleur isostérique nette représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat, c'est-à-dire la chaleur supplémentaire à la chaleur de vaporisation de l'eau pure qu'il faudrait fournir au produit pour le déshydrater (Benhamou *et al.*, 2010).

1. Matériel et Méthodes

1.1 Matériel biologique

Le matériel biologique est composé d'un mélange de fèves de cacao achetées chez trois (3) producteurs de Yobouekro, village situé sur l'axe Yamoussoukro-Bouaflé. Ces fèves ont été fermentées sous feuilles de bananiers pendant six (6) jours puis séchées cinq (5) jours au soleil sur aire cimentée.

1.2 Description du dispositif expérimentale

La méthode gravimétrique statique a été utilisée pour la détermination des isothermes d'adsorption des fèves sèches de cacao (Wolf *et al.*, 1985). Dans huit (8) bocal hermétiques contenant des solutions d'acides sulfuriques (Tableau I) à des concentrations croissantes, on introduit 5 g de poudre de fèves de cacao, pesés dans des coupelles inoxydables. Le broyage de l'échantillon permet, lorsque la porosité naturelle de celui permet la libre circulation des molécules d'eau (cas de la plupart produit alimentaires), d'accélérer les échanges, sans modifier le point final d'équilibre. Les échantillons sont stabilisés en température et en hygrométrie dans une étuve à 20, 30 et 40 °C (Figure 1). Ces températures ont été choisies car la variation moyenne de la température en Côte d'Ivoire se situe entre 18 et 37 °C (Anonyme 1, 2008). Les échantillons ont été pesés à intervalle régulier de 72 h jusqu'à ce que la masse ne varie plus, ils sont alors supposé en équilibre avec l'air ambiant à (T, HR). On considère que l'équilibre est atteint lorsque la variation de masse entre deux mesures successives est inférieure ou égale à 0,001g. Connaissant les masses humides, les masses sèches sont alors obtenues en plaçant les échantillons à l'étuve à 103 °C ± 2 °C pendant 16 heures. Ainsi, la teneur en eau d'équilibre X_{eq} est déduite des formules suivantes. Les couples (A_w , X_{eq}) fournissent les points de l'isotherme d'adsorption.

$$X_i = \frac{M_i - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{et} \quad X_{eq} = \frac{M}{M_i} (X_i + 100) - 100 \quad (1)$$

M_i : masse du produit à l’instant initial (g), M : masse du produit à l’instant t (g), M_s : masse sèche du produit (g), X_i : teneur en eau du produit à l’instant initial (% g ms) X_{eq} : teneur en eau d’équilibre du produit (% ms)

Tableau I : Valeurs standards des A_w des solutions d’acides sulfuriques

Acide sulfurique (%)	20	30	40	50	60	70	80	90
Aw (20 °C)	0,8782	0,7528	0,5674	0,3536	0,1637	0,4120	0,0480	0,0030
Aw (30 °C)	0,87380	0,74790	0,5656	0,3551	0,1700	0,4520	0,0580	0,0040
Aw (40 °C)	0,87850	0,7537	0,5748	0,3669	0,1780	0,4970	0,0690	0,0050



Figure 1: Dispositif expérimentale pour la détermination des isothermes d’adsorption

1.3 Modélisation des isothermes

Afin d’interpréter les courbes de sorption obtenues, huit (8) modèles décrites dans la littérature ont été utilisés pour l’ajustement et la modélisation des isothermes d’adsorption des fèves de cacao (Tableau II).

Tableau II : Modèles mathématiques utilisés

Nom du modèle	Modèle	Domaine
BET (1938)	$X_{eq} = X_0 C A_w / [(1 - A_w)(1 + (C - 1)A_w)]$ (3)	0,05 < A_w < 0,35
Oswin (1946)	$X_{eq} = A \left[\frac{A_w}{1 - A_w} \right]^B$ (4)	0,05 < A_w < 0,90
Hasley (Rahman, 1995)	$X = X_0 \left(- \frac{A}{RT \ln A_w} \right)^{1/B}$ (5)	0,05 < A_w < 0,80
Chung & Pfof (1967)	$X_{eq} = \frac{1}{B} [Ln(A - Ln(-Ln(A_w)))]$ (6)	0,20 < A_w < 0,90
GAB (1966)	$X_{eq} = \frac{X_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$ $C = c_0 \exp \left[\frac{H_m - H_n}{RT} \right]$	0,05 < A_w < 0,95
Smith (1947)	$X_{eq} = A + B \log(1 - a_w)$ (8)	0,50 < A_w < 0,95
Henderson (1952)	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-A} \right]^{1/B}$ (9)	0,50 < A_w < 0,95
Harkins & Jura (1944)	$X_{eq} = \left[\frac{-B}{\ln(a_w) - A} \right]^{1/2}$ (10)	0,5 < A_w

1.4 Détermination des paramètres (X_0 , A, B et C)

Les paramètres X_0 , A, B et C, des différents modèles ont été déterminés par identification aux courbes expérimentales d'adsorption, en minimisant la somme des Ecarts Quadratique Moyenne (EQM).

$$EQM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre}|^2 \quad (11)$$

Avec :

$X_{eqi,exp}$: $i^{ième}$ teneur en eau expérimentale d'équilibre (% ms : matière sèche), $X_{eqi,pre}$: $i^{ième}$ teneur en eau prédite d'équilibre (% ms), N : Nombre de points expérimentaux.

1.5 Chaleur isostérique ou enthalpie différentielle de sorption

La chaleur isostérique est calculée à partir d'une relation dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron {Eq. (11)}, (Tsami, 1991; Rizvi, 1995) :

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} = -\frac{Q_{st} - L_v}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (12)$$

Q_{st} est la chaleur isostérique de sorption, (KJ/mol); q_{st} est la chaleur isostérique nette de sorption à la teneur en eau d'équilibre (KJ/mol), X_{eq} (kg/mol); T la température absolue, (K); R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K); tandis que L_v représente la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure (43,53 KJ/mol) à 35 °C.

La chaleur isostérique nette représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat, c'est-à-dire la chaleur supplémentaire à la chaleur de vaporisation de l'eau pure qu'il faudrait fournir au produit pour le déshydrater. La chaleur isostérique nette d'adsorption est calculée à partir des isostères, d'adsorption c'est-à-dire la courbe donnant $-\ln(A_w)$ en fonction de $1/T$ à une teneur en eau constante à R près selon l'équation {Eq. (12)} (Benhamou, 2010). La chaleur isostérique nette de sorption n'est autre que la pente de la courbe. De la pente des isostères et pour chaque teneur en eau X_{eq} , on peut déduire la chaleur isostérique nette correspondante et tracer la courbe $q_{st} = f(X_{eq})$. La chaleur isostérique se calcule par la relation:

$$Q_{st} = q_{st} + L_v \quad (13)$$

1.6 Théorie de compensation enthalpie-entropie

La chaleur et l'entropie différentielle de sorption sont liées par l'équation Eq. (14) (Rizvi, 1995 ; Aguerre *et al.*, 1986 ; Beristain,1996).

$$\ln(A_w) = -\frac{q_{st}}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

L'entropie différentielle de sorption n'est autre l'ordonnée à l'origine des différentes droites des isostères obtenues précédemment. De l'ordonnée à l'origine et pour chaque teneur en eau X_{eq} , on peut déduire l'entropie différentielle de sorption correspondante et tracer la courbe $\Delta S = f(X_{eq})$.

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

$$q_{st} = T_{\beta} \cdot \Delta S + \Delta G_{\beta} \tag{15}$$

T_{β} , est la température isocinétique pour laquelle toutes les réactions de la série procèdent au même taux. ΔG_{β} , est l'énergie libre à la température, T_{β} , qui fournit un critère pour évaluer si le processus de sorption d'eau est spontanée ($-\Delta G$) ou non ($+\Delta G$). T_{β} et ΔG_{β} sont obtenues en traçant la courbe $q_{st} = f(\Delta S)$.

1.7 Analyses statistiques

La modélisation des isothermes d'adsorption exige les méthodes statistiques d'analyse de régression et de corrélation. L'analyse de la régression a été réalisée, sous le logiciel Excel 2013, en utilisant l'algorithme GRG non linéaire du solveur. Le coefficient de corrélation (r) a été le premier critère de sélection de la meilleure équation pour décrire les courbes d'adsorption (Inci & Dursun, 2003). En plus de r , les calculs des valeurs d'EMR (Erreur Moyenne Relative), EST (Erreur Standard de la Teneur en eau) et e_i (Erreur résiduelle) ont permis de justifier le choix du modèle (Sun & Woods, 1994, Aérévalo-Pinedo *et al.*, 2004). L' e_i permet de savoir si les résidus entre les valeurs prédites avec le modèle et celles de l'expérience sont minimales. Le meilleur modèle est celui qui présente la plus grande valeur de r et les plus petites valeurs d'EMR, EST et e_i (Benhamou *et al.*, 2010).

$$r = \frac{\sum(X_{eqi,exp} - \bar{X}_{eqi,exp})(X_{eqi,pre} - \bar{X}_{eqi,pre})}{\sqrt{\sum(X_{eqi,exp} - \bar{X}_{eqi,exp})^2 \sum(X_{eqi,pre} - \bar{X}_{eqi,pre})^2}} \tag{16}$$

$$EMR = \frac{100}{N} \sum_1^N \left| \frac{X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre}}{X_{eqi,pre}} \right| \tag{17}$$

$$EST = \sqrt{\frac{\sum(X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre})^2}{df}} \tag{18}$$

$$e_i = X_{eqi,pre} - X_{eqi,exp} \tag{19}$$

Avec :

$X_{eqi,exp}$: $i^{ième}$ teneur en eau expérimentale d'équilibre (% ms),

$\bar{X}_{eqi,exp} = \frac{1}{N} \sum_1^N X_{eqi,exp}$: teneur en eau moyenne expérimentale, $X_{eqi,pre}$:

$i^{ième}$ teneur en eau prédite d'équilibre (% ms), $\bar{X}_{eqi,pre} = \frac{1}{N} \sum_1^N X_{eqi,pre}$:

teneur en eau moyenne prédite, N: Nombre de points expérimentaux, d_f : degré de liberté de la régression du modèle $d_f = N - n$, n : Nombre de variable de chaque modèle.

2. Résultats

2.1 Représentation graphique

L'équilibre hygroscopique de la poudre de cacao est atteint au bout de 33 jours pour les derniers points de la courbe. La figure 2 présente les courbes d'isothermes d'adsorption des fèves cacao à 20 °C, 30 °C et 40 °C. Elles ont une allure sigmoïdale de type II. Les isothermes d'adsorption obtenues à des températures élevées sont en dessous de celles obtenues à faibles températures. En effet, la teneur en eau à l'équilibre du produit diminue avec l'augmentation de la température, à une même activité de l'eau.

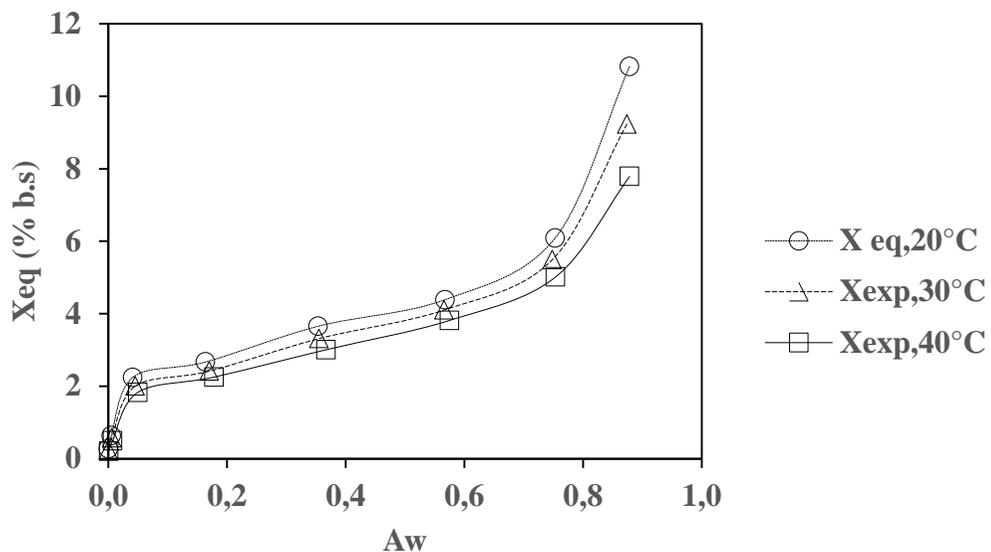


Figure 2 : Isothermes d'adsorption expérimentales à différentes températures de fèves de cacao séchées naturellement

2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Le tableau III présente les paramètres des modèles utilisés et les critères de choix statistiques. Les coefficients de corrélation r sont tous élevés pour les différentes températures. Ils varient de 0,949 à 0,998 pour 20 °C, de 0,981 à 0,999 pour 30 °C et de 0,975 à 0,999 pour 40 °C. Une diminution des paramètres des modèles est observée avec l'augmentation de la température sauf les modèles de Chung & Pfoest et de Smith où les paramètres évoluent inversement. Ainsi, les teneurs en eau de la monocouche des modèles de BET et de GAB sont dépendantes de la température avec des valeurs relativement très proches (respectivement 2,42 et 2,28 % à 20 °C, 2,19 et 2,12 % à 30 °C, 1,99 et 1,90 % à 40 °C pour BET et GAB).

L'analyse statistique des huit modèles montre que le modèle de GAB à trois paramètres présente les coefficients de corrélation 'r'

les élevés (0,998 et 0,999 respectivement pour 20 et 30 °C) à l'exception de 40 °C ou c'est le modèle de Halsey qui a un 'r' plus élevés (0,999). Par contre pour les trois températures (20, 30 et 40 °C) c'est le modèle de Halsey qui présente des erreurs d'estimation de EQM, EMT et EST les plus faibles. Par ailleurs les valeurs des erreurs d'estimation d'EQM, EMT et EST du modèle de GAB sont relativement proches de celles de Halsey. Ainsi, le modèle de GAB semble être le plus approprié pour décrire les isothermes d'adsorption des fèves sèches de cacao. La figure 3 présente les courbes d'isothermes d'adsorption expérimentales et prédite, des fèves cacao séchées naturellement, pour le modèle de GAB ainsi que les résidus afférents. L'analyse des résidus représentés montre que leur valeur est faible et que leur répartition semble relativement aléatoire. Ceci valide à la fois la méthode d'estimation et le modèle retenu.

Tableau III : Valeurs des paramètres estimés et critères de choix statistique

Modèles	Paramètres	20	30	40
BET	X0	2,420	2,193	2,193
	C	98,194	80,891	80,891
	r	0,994	0,994	0,993
	EQM	0,023	0,016	0,017
	EMR	22,273	21,230	22,683
	EST	0,194	0,165	0,169
GAB	X0	2,282	2,124	2,124
	C	16380,243	77801,239	77801,239
	K	0,898	0,881	0,881
	r	0,998	0,999	0,999
	EQM	0,034	0,015	0,015
	EMR	3,010	2,713	2,713
	EST	0,290	0,193	0,193
Chung et pfost	A	2,394	2,688	3,144
	B	0,293	0,349	0,432
	r	0,949	0,959	0,975
	EQM	0,776	0,420	0,163
	EMR	15,420	12,306	8,441
	EST	1,245	0,916	0,571
Harking and Jura	A	10,929	5,376	0,102
	B	15,829	11,736	7,702
	r	0,988	0,991	0,997
	EQM	0,173	0,089	0,018
	EMR	6,199	4,962	2,515
	EST	0,720	0,515	0,234
Henderson	A	0,243	0,221	0,193
	B	0,915	1,017	1,177
	r	0,983	0,981	0,986
	EQM	0,260	0,176	0,080
	EMR	197,946	198,629	199,210
	EST	0,884	0,726	0,491
Smith	A	-0,344	0,269	0,871
	B	-5,142	-4,206	-3,209

	r	0,980	0,982	0,989
	EQM	0,287	0,169	0,063
	EMR	8,371	7,079	4,742
	EST	0,927	0,711	0,433
Hasley	A	4048,603	3818,631	3666,199
	B	2,340	2,319	2,343
	X0	2,848	2,660	2,470
	r	0,996	0,997	0,999
	EQM	0,013	0,008	0,003
	EMR	2,752	2,295	1,767
	EST	0,162	0,123	0,079
OSWIN modifié	A	4,215	3,883	3,535
	B	0,452	0,425	0,383
	r	0,979	0,984	0,991
	EQM	0,364	0,191	0,071
	EMR	12,926	9,918	6,497
	EST	0,779	0,564	0,342

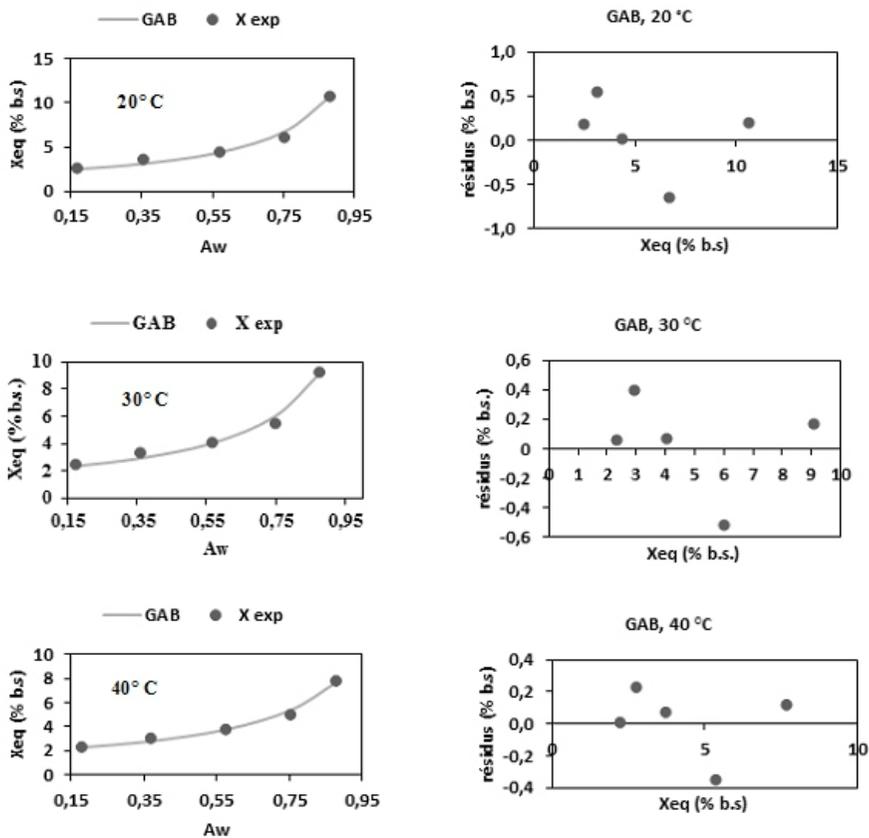


Figure 3: Modélisation des isothermes d'adsorption et résidus du modèle de GAB à 20°C, 30°C et 40°C

2.3 Propriété thermodynamiques

2.3.1 La chaleur isostérique nette et l'entropie différentielle

La chaleur isostérique nette (q_{st}) et l'entropie différentielle (ΔS) d'adsorption des fèves sèches de cacao a été calculée à partir des isostères d'adsorption. La figure 4 présente respectivement la chaleur isostérique nette (q_{st}) et l'entropie différentielle (ΔS) d'adsorption des fèves sèches de cacao à des températures variant entre 20 et 40 °C. Ces courbes montrent que pour des teneurs en eau élevées (>6%), la chaleur isostérique nette et l'entropie différentielle (ΔS) d'adsorption tendent vers zéro.

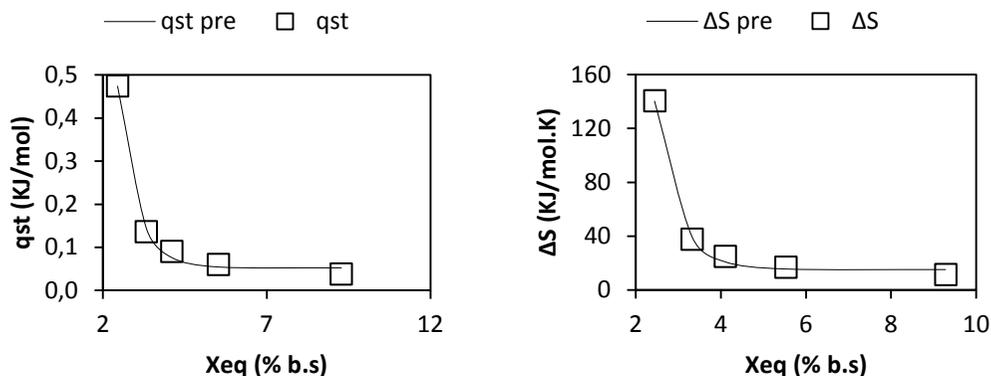


Figure 4 : Chaleur isostérique et Entropie différentielle d'adsorption des fèves sèches de cacao

Les données expérimentales de la chaleur isostérique nette (q_{st}) et l'entropie différentielle (ΔS) ont été corrélées avec satisfaction ($r = 0,998$) selon les relations suivantes :

$$q_{st} = 0,052 + 29,147 \text{Exp}(-1,733X_{eq}) \text{ (KJ/mol)}$$

$$\Delta S = 15,256 + 11782,956 \text{Exp}(-1,860X_{eq}) \text{ (J/mol)}$$

2.3.2 Théorie de compensation

La figure 5 présente la théorie de compensation enthalpie/entropie des fèves sèche de cacao. Cette courbe montre une linéarité entre enthalpie (chaleur isostérique nette) et entropie différentielle d'adsorption. La température isocinétique T_{β} , est de 0,0034 K et l'énergie libre ΔG_{β} est de 0,0046 J/mol.

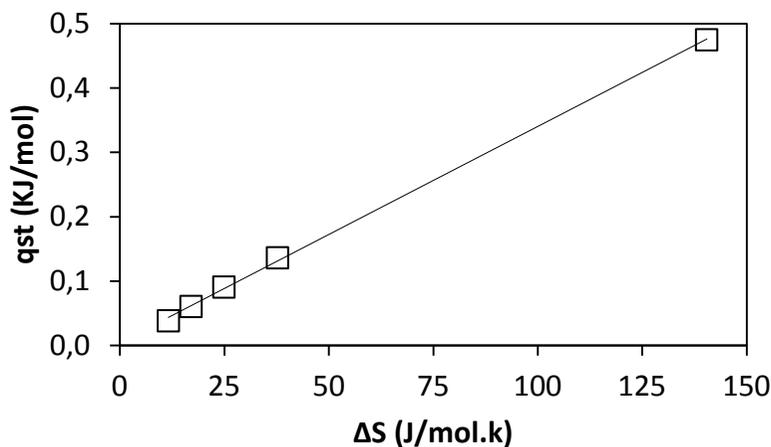


Figure 5 : Théorie de compensation enthalpie/entropie des fèves sèche de cacao

3. Discussion

Les valeurs du paramètre C de l'équation de GAB dans le tableau 4 permettent de caractériser les isothermes de sorption. Lorsque $C \leq 10$, l'isotherme est de type III alors pour $C \geq 10$, l'isotherme est de type II (Medeiros *et al.*, 2006). Dans cette étude les valeurs du paramètre C sont supérieures à 10 quelques soit la température (16380,243, 77801,239 et 95371492,711, respectivement pour 20, 30 et 40 °C). Ainsi, les isothermes obtenues sont de type II ayant donc une forme sigmoïdale. Cela implique une formation de monocouche, puis de multi-couche (Danion, 2004). Ce type d'isotherme est caractéristique du comportement hygroscopique de la plupart des produits alimentaires (Maskan & Göğüs, 1997 ; Roca *et al.*, 2008). Ces résultats des isothermes sont en concordance avec le comportement des produits biologiques (Iglesias & Chirife, 1982 ; Kechaou *et al.*, 1996 ; Menkov *et al.*, 1999 ; Koulia *et al.*, 2002 ; Lahsasni *et al.*, 2003).

Comme pour la plupart des travaux sur les isothermes décrites dans la littérature, la teneur en eau diminue avec l'augmentation de la température. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de l'agitation thermique. En effet, pour des températures élevées, l'état d'excitation des molécules d'eau est plus important, entraînant une diminution des forces d'attraction des molécules d'eau entre elles (Multon, 2002 ; Koulia *et al.*, 2002 ; Lahsasni *et al.*, 2003 ; Irzyniec & Klimczak, 2003).

La teneur en eau de la monocouche est particulièrement importante pour le stockage de longue durée du produit (Arévalo-Pinedo *et al.*, 2004). En effet, la perte de la qualité due aux réactions chimiques, pour la plupart des produits déshydratés, est négligeable en dessous de la valeur de la teneur en eau de la monocouche. Ainsi, les teneurs en eau de la monocouche (2,420, 2,193 et 1,988%, respectivement pour 20, 30 et 40 °C du modèle de BET)

obtenues permettent largement d'assurer une bonne conservation des fèves séchées naturellement.

L'analyse des critères de sélection, permet de dire que le modèle de GAB donne le meilleur ajustement. Ces résultats sont en concordance aux travaux réalisés sur les isothermes de désorption où le modèle de GAB simulait mieux, sur une large gamme d'activité de l'eau, les données expérimentales (Sandoval & Barreriro, 2002 ; Ahouannou *et al.*, 2010).

La chaleur isostérique nette et de l'entropie différentielle d'adsorption tendent vers zéro lorsque la teneur en eau des fèves augmente. Cela illustre la forte liaison de l'eau avec le substrat, la chaleur isostérique d'adsorption (Q_s) devient négligeable devant la chaleur latente pour des humidités élevées. L'existence de sites polaires de grande activité dans les fèves sèches qui sont couverts de molécules d'eau formant la couche monomoléculaire (Tasmi, 1991) pourraient expliquer ce fait. Selon d'autres auteurs (Boki *et al.*, 1990 ; Salgado *et al.*, 1994), ce phénomène dû au fait que dans un domaine très restreint d'humidité, quand la teneur en eau augmente, certains produits se gonflent et favorisent l'ouverture de nouveaux sites d'adsorption de fortes liaisons, ce qui augmente la chaleur isostérique.

Le processus de compensation enthalpie-entropie manifeste thermodynamiquement la structuration-déstructuration de l'eau. La connaissance du changement de la chaleur isostérique, et donc aussi du changement d'entropie différentielle, calculé à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz, est intéressante, car elle offre un niveau d'information supplémentaire pour caractériser l'association de deux molécules. Ainsi, la valeur positive de l'énergie libre ($+\Delta G$) montre que le processus d'adsorption n'est pas spontané (Benhamou *et al.*, 2010).

Conclusion

Les courbes d'adsorption des fèves sèches de cacao ont été déterminées expérimentalement pour trois températures (20, 30 et 40 °C) et sont de type II prouvant une forte hygroscopicité.

Les courbes théoriques obtenues coïncident bien avec les résultats expérimentaux. Le modèle de GAB permet de prévoir correctement le comportement hygroscopique de celles-ci. Une variation de la température dans la plage 20 et 40 °C entraîne une forte influence sur les courbes d'équilibre mais dans des proportions largement acceptables pour mieux conserver les fèves. La courbe de compensation entre l'enthalpie et l'entropie montre que la partie linéaire se corrèle bien pour l'adsorption d'eau des fèves sèches de cacao.

References:

- Ahouannou C., Jannot Y., Sanya E & Degan G. Détermination expérimentale et modélisation des isothermes de désorption de produits agricoles tropicaux, *Afri. Sc.*, 06,1 – 17, 2010.
- Akmel D. C. *Séchage solaire des fèves de cacao : étude expérimentale et modélisation de la cinétique de séchage*, Thèse de doctorat en Sciences et Technologies des Aliments, Université d'abobo-Adjamé, Abidjan, Cote d'Ivoire, 156p, 2010.
- Anderson R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 686-691, 1946.
- Anonyme (2008), Côte d'Ivoire, http://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%B4te_d'Ivoire 2008 Consulté le 30/03/2015.
- Benhamou A., Kouhila M., Zeghmati B. & Benyoucef B. Modélisation des isothermes des feuilles de marjolaine, *Rev. Energ. Ren.*, 13, 233-247, 2010.
- Bimbenet J. J., Duquenoy A. & Trystam G. *Génie des procédés alimentaires : Des bases aux applications*, RIA Editions, 2ème édition. Dunod, Paris 575p, 2007.
- Bizot, H. *Using the G.A.B model to construct sorption isotherms*, In J. Jowitt (Ed.), *Physical properties of foods*. New York: Elsevier, *Appl. Sc.*, pp. 43–54, 1984.
- Boki K., Ohno S., & Shinoda S. Moisture sorption characteristics of kudzu starch and sweet potato starch, *J. Food Sc.*, 53, 232-235, 1990.
- Boudhrioua N. *Etude des migrations de l'eau et du chlorure de sodium dans les gels alimentaires : influences de la composition du gel et du procédé appliqué*, Thèse de doctorat de Génie des procédés, Ecole Nationale Supérieure des industries Agricoles et Alimentaires de Massy, 157p, 2004.
- Brunauer S., Emmett P. H. & Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.
- Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.
- Cheftel J.C. & Cheftel H. *Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments*, vol 1, Chapitre 1, Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, pp 6-22, 303-332, 1984.
- Chirife J. & Iglesias H. B. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I, A review, *J. of Food Tech.*, 13, 159-174, 1978.
- Chung D. S. & Pfost H. B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II: development of the general isotherm equation, *Trans. of the Am. Soc. Agric. Eng.*, 10, 552-555, 1976.
- Da-Wen Sun Woods J. L. The selection of isotherm equations for wheat based on the fitting of available data, *J. stored Prod. Res.*, 30, 27-43, 1994.

- Faiveler M. *L'eau et la conservation des aliments*, Techniques de l'ingénieur, traité agroalimentaire, dossier F1011, 11P, URL:<http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispIntro.ASP?nGcmld=F1011>, 2003.
- Guggenheim E.A. *Applications of Statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, U.K., 186-206, 1966.
- Harking W. & Jura G. Surfaces of solids. XIII, A vapor method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and they are as occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1366-1381, 1944.
- Henderson S. M. A basic concept of equilibrium moisture, *Agric Engng*, 33, 29-32, 1952.
- Hill P. E. & Rivzi S. S. H. Thermodynamic parameters and storage stability of drum dried peanut flakes, *Lebensm-Wiss-Technol*, 15, 185-190, 1982.
- Iglesias H. A & chirife J. Water sorption parameters for food and food components, *Handbook of food isotherms*, Academic press, New York, 1982.
- Iglesias H. A. & chirife J. Isothermic heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part II: hysteresis and heat of sorption comparison with BET theory, *Lebensm-Wiss-Technol*, 9, pp.123-127, 1976.
- Iglesias H. A., Boquet R. & Chirife J. On the evaluation of BET constants from isotherm equation, *J. of Food Sc.*, 42, 1387-1389, 1977.
- Irzyniec R. & Klimczak J. Effect of temperature on sorption isotherms of bussels sprout, *Naahrung/Food*, 47, 24-27, 2003.
- Kouhila M., Kechaou N., Otmani M., Fliyou M. & Lahsasni S. Experimental Study of Sorption Isotherms and Drying Kinetics of Moroccan Eucalyptus Globulus, *Drying Tech.*, 20, 2027-2039, 2002.
- Labuza T. P., Casisil S. & Sinskey A. J. Stability of intermediate moisture foods.2. Microbiology, *J. Food Sc.*, 37, 160-166, 1972.
- Labuza T.P. Properties of water as related to the keeping quality of foods. Proc. SOS/70, *Int. Congr. Food. Sci. Technol.*, 3rd, p. 618-635, 1970.
- Labuza, T.P., Kaanane, A., & Chen, J.Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods, *J. of Food Sc.*, 50, 385-391, 1985.
- Lahsasni S., Kouhila M. & Fliyou M. Moisture adsorption-desorption isotherms of prickly pear cladode (*Opuntia ficus indica*) at different temperatures, *Energ. Conv. and Manag.*, 44, 923-936, 2003.
- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, *J. of Americ. Chem. Soc*, 40, 1361-1402, 1918.
- Mafart P. *Génie Industriel Alimentaire tome 1, Les procédés physiques de conservation*, Edition Lavoisier Tec et Doc, série APRIA, 295p, 1991.

- Medeiros M. L., Ayrosa A. M. I. B., Pitombo R. N. M. & Lannes S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products, *J. of Food Eng.*, 73, 402-406, 2006.
- Nadeau J. P. & Puiggali J. R. *Séchage : Des processus physiques aux procédés industriels*, Technique et Documentation, lavoisier, paris, 307p, 1995.
- Nkouan B .G. *Conservation des fruits du karate (Vitellaria paradoxa Gaertn.) et de l'aïélé (Canarium scheweinfurthii Engl.) : isothermes de sorption d'eau et extraction des matières grasses stockés*, Thèse de doctorat de Génie des procédés, Université de Ngaoundéré, 207p, 2007.
- Oswin C. R. The kinetic of package life III. The Isotherm, *J. Chem. Indust.*, 65, 419-421, 1946.
- Oteng-Gyang K. *Introduction à la microbiologie alimentaire dans les pays chauds*. Technique et Documentation. (Lavoisier), 52-63, 1982.
- Peleg, Assessment of semi-empirical four parameter general for sigmoid sorption isotherms, *J. of Food Proc. Eng.*, 16, 21-37, 1993.
- Pfost H. B., Maurer S. G., Chung D. S. & Milliken G. A. Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains, *Trans. of the Am. Soc. of Agr. Eng.*, 76, 3520-3532, 1976.
- Rahman S. *Food Properties Handbook*, chapter 1, CRC PRESS, New-York. <http://books.google.com/books?>, pp 23-46 (consulté le 20 août 2014), 1995.
- Rahman S. *Water activity and sorption properties of foods*. In: Rahman MS (Ed) *Food properties handbook*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, pp 1-86, 1995.
- Rizvi S. S. H. *Thermodynamic properties of foods in dehydration*. In: Rao MA, Rizvi SSH, editors, *Engineering Properties of Foods*, 3, New York: Marcel Dekker, pp. 133–214, 1995.
- Rizvi S. H. *Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration*. In M. A. RAO & S. S. H. RIZVI (eds), *Engineering Properties of Foods*, Chapter 2, Marcel Dekker, Inc, NewYork 10016, pp 140-164, 1986.
- Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyol R. & Rouquerol J. *Texture des matériaux pulvérisants et poreux*, Techniques de l'ingénieur, 1050p, 2003.
- Salgado M. A., Garcia M. A. & Waliszewski K. Modelling of water activity and enthalpy of water sorption in cassava chips, *Drying Tech.*, 12, 1743-1752, 1994.
- Sandoval A. J. & Barreriro J. A. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*), *J. of Food Eng.*, 51, 119-123, 2002.
- Sandoval A. J., & Borreiro J.A. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*), *J. Food. Eng.*, 51, 119-123, 2002.

- Saravacos G. D. *Mass Transfer properties of Foods*, In Rao M. A. & Rizvi S. S. H. (eds), *Engineering properties of Foods*, Marcel Dekker, New York, Chapter 2, pp 114-117, 1986.
- Smith S. E. The sorption of water vapour by high polymers, *J. Am Soc.*, 69, 646, 1947.
- Talib M., Daud W., & Ibrahim, M. Moisture desorption isotherms of cocoa beans, *Trans of the ASAE*, 38, 1153-1155, 1995.
- Timmermann E. O. A BET-like three sorption stage isotherm, *J. Chem Soc Faraday Trans.*, 85, 1631-1645, 1989.
- Tsami E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits, *J of Food Eng*, 14, 327-335, 1991.
- Wolf W., Speiss W. E. L. & Jung G. *Standardization of Isotherm measurements. In Properties of Water in Foods*, (D. Simatos and J. L. Multon, eds.), *Martinus Nijhoff pub.*, Nertherlands. pp. 661-679, 1985.
- Xiao D. C. A temperature dependence function of equilibrium sorption isotherms established by reaction engineering approach, *J. Food Eng.*, 37, 259-269, 1998.