



The 1st International Conference on Local Resource Exploitation

www.lorexp.org / info@lorexp.org
REF: LOREXP_2021_A1242 Pages: 532–546



Détermination et modélisation des propriétés thermodynamiques du gombo (*Abelmoschus esculentus* L. Moench) et du poivron vert doux (*Capsicum annum* L. Moench)

Determination and modelling thermodynamic properties of okra (*Abelmoschus esculentus* L. Moench) and Sweet Green Pepper (*Capsicum annum* L. Moench)

Simplice Dapabko¹, Yvette Jiokap Nono^{1,*}, Waste Arebga², César Kapseu³, Jean-Rodolphe Puiggali²

¹ Laboratoire d'Analyses, Simulation et Essais (LASE), Département de Génie Chimique et Environnement, IUT, Université de Ngaoundéré-CAMEROUN, B.P. 455.

² I2M (Trefle department), Arts and Crafts ParisTech, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence Cedex.

³ Department of Process Engineering, ENSAI, P.O. Box 455 University of Ngaoundere, Cameroon.

* Corresponding author: jiokapnonoy@yahoo.fr, (237) 675 006 441

RÉSUMÉ :

L'objectif de ce travail a consisté à déterminer les propriétés thermodynamiques du gombo et du poivron vert. Une approche thermodynamique a été utilisée pour interpréter les données expérimentales des isothermes de désorption du gombo et du poivron obtenues à 30, 40, 50 et 60 °C. Celles-ci ont été utilisées pour déterminer les propriétés thermodynamiques telles que la chaleur isostérique de sorption, l'entropie de sorption, l'enthalpie intégrale nette et l'entropie intégrale lesquels ont permis de comprendre les propriétés de l'eau et calculer les besoins énergétiques. La chaleur isostérique nette de sorption et l'entropie différentielle ont été déterminées en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron. Elles ont permis d'étudier la théorie de compensation enthalpie-entropie. Toutes les propriétés thermodynamiques étudiées ont augmenté significativement avec la diminution de la teneur en eau d'équilibre. La théorie de la compensation enthalpie-entropie s'est avérée valide puisque la relation entre l'enthalpie et l'entropie a été linéaire. Cette théorie a montré que le mécanisme de sorption impliqué est enthalpiquement dépendant. La valeur de l'énergie libre de Gibbs a été positive et la température harmonique a différé de la température isocinétique indiquant un processus non spontané de la désorption du gombo et du poivron. La variation exponentielle de l'entropie différentielle avec la teneur en eau d'équilibre a été semblable à celle de l'enthalpie différentielle. La pression d'étalement du gombo, comme celle du poivron a augmenté avec l'augmentation de l'activité de l'eau, et diminué avec l'augmentation de la température.

Mots clés : Enthalpie de sorption, Entropie de sorption, Enthalpie intégrale, Entropie intégrale, Énergie libre, Modélisation.

ABSTRACT:

The objective of this work was to determine the thermodynamic properties of okra and green pepper. A thermodynamic approach was used to interpret the experimental data of the desorption isotherms of okra and green pepper, obtained at 30, 40, 50 and 60 °C. These were used to determine thermodynamic properties such as isosteric heat of sorption, entropy of sorption, net integral enthalpy and integral entropy which made it possible to understand the properties of water and calculate the energetic requirements. Net isosteric heat of sorption and differential entropy were determined using the Clausius-Clapeyron equation. They made it possible to study the theory of enthalpy-entropy compensation. All of the thermodynamic properties studied increased significantly with decreasing equilibrium water content. The enthalpy-entropy compensation theory has been shown to be valid since the relationship between enthalpy and entropy has been linear. This theory showed that the sorption mechanism involved is enthalpically dependent. The Gibbs free energy value was positive and the harmonic temperature differed from the isokinetic temperature indicating a non-spontaneous process of desorption of okra and green pepper. The exponential change in differential entropy with equilibrium water content was similar to that in differential enthalpy. The spreading pressure of okra, like that of green pepper, increased with increasing water activity, and decreased with increasing temperature.

Keywords: Sorption enthalpy, Sorption entropy, Integral enthalpy, Integral entropy, Free energy, Modelization.

1. INTRODUCTION

Le gombo (*Abelmoschus esculentus* L. Moench) et le poivron vert (*Capsicum annum* L. Moench) sont des cultures légumineuses cultivées dans les régions tropicales, subtropicales et chaudes du monde. Ces fruits sont riches en fibres, protéines, acides aminés essentiels et sont une bonne source de minéraux pour l'alimentation humaine (Ca, Na, Cu, Mn, Zn, Mg, P, Fe et K) et une bonne source de provitamine A, vitamines B, C et E (Kemmene Dapabko et al., 2021 ; Petropoulos et al., 2018 ; Muneerappa, 2018 ; Dhruve et al., 2015 ; Kouassi et al., 2013). Leur disponibilité dans le temps et l'espace est limitée par leur teneur en eau très élevée qui contribue à générer des pertes post-récoltes importantes. De toutes les méthodes de conservation, le séchage par convection reste la plus utilisée pour le traitement post-récolte des fruits aidant à réduire les pertes. Toutefois, la conception de systèmes de séchage et de stockage efficaces des fruits et légumes nécessite une connaissance de leurs besoins énergétiques, de l'état de l'eau et de son mode de sorption (Aviara et Ajibola 2002).

La thermodynamique est une approche utilisée dans les études d'isotherme de sorption pour comprendre les propriétés de l'eau et calculer les besoins énergétiques associés au transfert de chaleur et de matière dans les systèmes biologiques (Fasina et al. 1997 ; Rizvi et Benado. 1983). En effet, les propriétés thermodynamiques sont essentielles à la conception et à l'optimisation des opérations unitaires, telles que le séchage et l'hydratation. D'autre part, la connaissance de ces propriétés aide à comprendre et à interpréter les mécanismes de sorption et les interactions matériau biologique-eau (Hill et Rizvi, 1982 ; Rizvi, 1986 ; Tsami, 1991). Ces propriétés donnent également un aperçu de la microstructure associée à l'interface matériau biologique-eau (Rizvi, 1986). Ainsi, les courbes d'isothermes de sorption couplées aux propriétés thermodynamiques contribuent à déterminer le point final auquel les aliments doivent être déshydratés afin d'obtenir un produit stable avec une teneur en eau optimale, et la quantité minimale d'énergie nécessaire pour enlever une quantité donnée d'eau du matériau biologique. Pour mieux comprendre l'interprétation des résultats expérimentaux conformément aux théories, les fonctions thermodynamiques sont calculées (Iglesias et al. 1976). Les fonctions thermodynamiques les plus utilisées dans l'analyse du comportement de sorption des systèmes biologiques sont l'enthalpie différentielle, l'entropie différentielle, l'enthalpie intégrale et l'entropie intégrale. Ces fonctions thermodynamiques ont été modélisées en fonction de la teneur en humidité et la plupart des auteurs ont trouvé des lois de comportement de forme exponentiel (Kiranoudis et al., 1993 ; Tolaba et al., 1997).

La chaleur différentielle de sorption, souvent appelée chaleur isostérique de sorption Q_{st} est utilisée comme indicateur de l'état de l'eau adsorbée qui est une mesure de la stabilité physique, chimique et microbienne des matériaux biologiques en stockage (Fasina et al. 1997 ; Labuza, 1968). Chaleur isostérique de sorption est définie comme étant la chaleur totale de sorption dans les aliments moins la chaleur de la vaporisation de l'eau, à la température du système (Tsami et al., 1990). La chaleur d'adsorption est l'énergie libérée par un matériau biologique pendant l'adsorption, et la chaleur de désorption est l'énergie nécessaire pour briser les forces intermoléculaires entre les molécules de vapeur d'eau et la surface adsorbante (Rizvi, 1995). Ainsi, la chaleur de sorption est considérée comme indicatrice des forces attrayantes intermoléculaires entre les sites de sorption et la vapeur d'eau (Wang et Brennan, 1991). La variation de la chaleur isostérique de sorption avec la teneur en humidité de l'échantillon indique la disponibilité des sites polaires à la vapeur d'eau pendant la désorption/adsorption (Kumar et al., 2005). L'entropie différentielle ΔS d'un matériau est proportionnelle au nombre de sites de sorption disponibles à un niveau d'énergie spécifique (Madamba et al., 1996). Rizvi et Benado (1983) ont calculé l'entropie différentielle pour le grain de sorgho et ont constaté que l'entropie différentielle est très faible à une faible teneur en eau, mais augmente rapidement au fur et mesure que l'eau couvre la surface. Tolaba et al. (1997) ont signalé une tendance similaire pour la variation différentielle de l'entropie avec la teneur en humidité des céréales et des féculents. Deux autres paramètres utilisés pour expliquer les modes de sorption de l'eau par les aliments sont l'entropie intégrale ΔS_{eq} et l'enthalpie intégrale

q_{eq} . Ces quantités intégrales sont utiles dans l'interprétation des phénomènes physiques associés aux molécules sorbées. L'entropie intégrale ΔS_{eq} décrit le degré de désordre et le caractère aléatoire du mouvement des molécules d'eau (Mazza et LeMaguer, 1978 ; Fasina et al., 1999), et a été employée pour expliquer des modes de sorption d'humidité par des matériaux biologiques (Babbitt, 1942). L'enthalpie intégrale nette, ou chaleur nette d'équilibre de la sorption q_{eq} , représente la force des liaisons eau-solide (Fasina et al., 1999) et est calculée d'une manière similaire à la chaleur différentielle de sorption (chaleur isostérique de sorption), mais à la pression constante d'étalement (Benado et Rizvi, 1985). Des différents travaux sur les propriétés thermodynamiques, il est noté que la procédure pour calculer l'enthalpie intégrale et l'entropie intégrale de sorption est plus difficile que celle utilisée pour calculer les paramètres différentiels. En effet, le calcul des paramètres intégraux implique l'estimation graphique ou numérique de la pression d'étalement. Cette pression d'étalement également appelée excès d'énergie libre en surface, peut être considérée comme la différence de tension superficielle des sites de sorption nus avec des molécules adsorbées. Bien que la pression d'étalement et la pression de vapeur aient des propriétés semblables, elles ne sont pas thermodynamiquement équivalentes (Babbitt, 1977 ; Tolaba et al., 1995, Fasina et al., 1999). Le concept de la pression d'étalement et sa dépendance à l'activité de l'eau et à la température, est un outil utile pour l'interprétation des données de la cinétique de sorption. L'un des premiers auteurs à utiliser ce concept a été Babbitt (1950) qui a émis l'hypothèse que la force motrice responsable de la diffusion chez les solides poreux était la pression de d'étalement (spreading pressure). Stamm (1964) a fait référence à la pression d'étalement comme l'énergie de surface libre de l'adsorption. Tolaba et al. (1995) ont évalué la pression de d'étalement des céréales et des féculents. Ils ont observé une relation non linéaire entre la pression d'étalement et l'activité de l'eau. Fasina et al. (1999) ont observé que la température avait peu d'incidence sur les valeurs de pression d'étalement des graines de gari et de harigo dans l'aire de répartition 40 à 70°C. Aviara et Ajibola (2002), cependant, a constaté que la pression de d'étalement du manioc diminuait avec l'augmentation de la température et augmentait avec l'augmentation de l'activité de l'eau.

La théorie de la compensation enthalpie-entropie a été largement considérée comme une théorie prometteuse pour illustrer le comportement de sorption de l'eau des aliments déshydratés (Beristain et al., 1996 ; Madamba et al., 1996). La théorie isocinétique est un outil important pour reconnaître différents mécanismes de sorption de l'eau dans des conditions variables, qu'ils soient régis principalement par l'enthalpie ou l'entropie ou par les deux. Ferro-Frotan et al. (1982) ont signalé une relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie pour la sorption d'eau des aliments.

Les propriétés thermodynamiques de certains fruits et légumes sont mal connues. C'est le cas des variétés de gombo et de poivron du Cameroun qui sont abondamment produits et consommés sous plusieurs formes (AGRISTAT, 2012). Etant donné que l'architecture texturale des produits végétaux est complexe et variable avec la plante cette étude a pour objectif de déterminer les propriétés thermodynamiques (chaleur isostérique, enthalpie intégrale, entropie différentielle et entropie intégrale) pour l'isothermes de désorption du gombo et du poivron afin de mieux comprendre les mécanismes de sorption de ces produits.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Propriétés thermodynamiques

Les données qui ont permis de déterminer les propriétés thermodynamiques du gombo et du poivron sont celles des travaux de Kemmene Dapabko et al. (2021).

2.1.1. Chaleur isostérique nette

La chaleur isostérique de sorption a été calculée à partir de la relation dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron (Hossain et al., 2001 ; Labuza et al., 1985 and Tsami, 1995) (équation 1).

$$\left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{X_{eq}} = -\frac{Q_{st}-L_v}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (1)$$

Où : Q_{st} est la chaleur isostérique de sorption (kJ/mol) ; q_{st} est la chaleur isostérique nette de sorption (kJ/mol), X_{eq} est la teneur en eau d'équilibre, (kg/mol) ; T est la température absolue (K) ; R est la constante des gaz parfaits (8,3145 J/mol.K), tandis que L_v représente la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure (43,53 kJ/mol) à 35 °C.

L'intégration de l'équation 1 donne l'équation 2 suivante :

$$-\ln(a_w) = \frac{q_{st}}{R} \times \frac{1}{T} - C \quad (2)$$

Avec C une constante.

Sur la base de l'équation 2, la chaleur isostérique nette de désorption est calculée à partir des isothermes de désorption qui correspond à la courbe donnant $-\ln(a_w)$ en fonction de $1/T$ à une teneur en eau d'équilibre constante selon l'équation. Cette procédure est répétée pour différentes valeurs de la teneur en humidité d'équilibre déterminée par le meilleur modèle de sorption d'ajustement pour déterminer son effet sur la chaleur isostérique nette de sorption. Pour la détermination des propriétés thermodynamiques du gombo, le modèle de Peleg a été utilisé et pour celle du poivron celui de GAB a été utilisé. Les expressions sont données par les équations 3 et 4 respectivement :

$$X_{eq} = k_1 \cdot (a_w)^{k_2} + k_3 \cdot (a_w)^{k_4} \quad (4)$$

$$X_{eq} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot a_w}{(1 - k_2 \cdot a_w) \cdot (1 - k_2 \cdot a_w + k_2 \cdot k_3 \cdot a_w)} \quad (3)$$

Où k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont les constantes des modèles.

De la pente des isostères et pour chaque teneur en eau X_{eq} , la chaleur isostérique nette correspondante a été déduite et la courbe $q_{st} = f(X_{eq})$ a été tracée et modélisée en utilisant une fonction exponentielle.

2.1.2. Entropie différentielle de sorption

L'entropie différentielle de sorption est associée au nombre de sites de sorption disponibles à un niveau d'énergie spécifique (Madamba et al., 1996). La variation de l'entropie différentielle (ΔS) de sorption a été calculée à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz (McMinn et Magee, 2003) (équations 5, 6 et 7) :

$$\Delta S = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (5)$$

Où ΔG est l'énergie libre de Gibbs et est calculée comme suit :

$$\Delta G = -RT \ln(a_w) \quad (6)$$

Insérons l'équation (6) dans l'équation. (5), nous obtenons :

$$\ln(a_w) = -\frac{q_{st}}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

L'entropie différentielle a été calculée à partir de l'équation 7 en traçant $\ln(a_w)$ par rapport à $1/T$, pour une valeur donnée de X_{eq} , puis en déterminant la pente ($-q_{st} / R$) et l'ordonnée à l'origine ($\Delta S / R$). Après détermination de ΔS la courbe $q_{st} = f(X_{eq})$ a été tracée et modélisé en utilisant une fonction exponentielle.

2.1.3. Théorie de compensation enthalpie-entropie

La théorie de la compensation enthalpie-entropie a été exprimée par la relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie donnée par la relation suivante (Equation 8) (Madamba et al., 1996).

$$q_{st} = T_{\beta}\Delta S + \Delta G_{\beta} \quad (8)$$

Avec : T_{β} est la température isocinétique pour laquelle toutes les vitesses de réactions de la série s'effectuent à la même vitesse ; 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 spontané ($-\Delta G$) ou non ($+\Delta G$). T_{β} et ΔG_{β} sont obtenues en traçant la courbe $q_{st} = f(\Delta S)$.

Pour corroborer la théorie de la compensation, un test d'analyse statistique a été proposé (Krug et al., 1976). Ceci implique une comparaison de la température isocinétique (T_{β}) avec la température moyenne harmonique (T_{hm}) donnée par l'équation 9.

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i}\right)} \quad (9)$$

La théorie de la compensation ne s'applique que si $T_{\beta} \neq T_{hm}$. Si $T_{\beta} > T_{hm}$, le processus de sorption est entraîné par l'enthalpie, si non le processus est considéré comme contrôlé par l'entropie.

2.1.4. Pression d'étalement

La pression de propagation (π), encore appelée potentiel de surface, est la force appliquée dans le plan de surface perpendiculairement à chaque longueur d'unité de bord pour empêcher la surface de se propager. Cette pression est définie comme l'augmentation de la tension de surface des sites de sorption nues en raison des molécules sorbées et considérée comme l'énergie de surface libre d'adsorption (Fasina et al., 1999). La pression d'étalement a été calculée en utilisant une procédure analytique décrite par Iglesias et al. (1976) suivant l'équation 10.

$$\pi = \frac{K_B T}{A_{H_2O}} \int_0^{a_w} \frac{\theta}{a_w} da_w \quad (10)$$

Avec θ la teneur en eau réduite ; K_B est la constante de Boltzmann ($K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) ; A_{H_2O} est la surface d'une molécule d'eau ($1,06 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$) et π est la pression d'étalement (J.m^{-2}).

$$\theta = \frac{X_{eq}}{X_0} \quad (11)$$

La valeur de $a_w = 0$ entrainera une indétermination de l'équation 10. Par conséquent, la pression d'étalement a été calculée en intégrant le modèle GAB dans l'équation 10. Le modèle GAB présente une relation empirique entre a_w et X_{eq} (équation 3). En substituant la forme linéarisée de l'équation 3 dans l'équation 10, l'intégration donne la pression d'étalement à différentes températures (équation 12) :

$$\pi = \frac{K_B T}{A_{H_2O}} \ln \left(\frac{1+k_2 \cdot a_w(k_3-1)}{1-k_2 \cdot a_w} \right) \quad (12)$$

Pour chaque température, on trace la pression d'étalement en fonction de l'activité de l'eau et on obtient les isothermes de pression d'étalement, desquelles on détermine l'enthalpie intégrale nette et l'entropie intégrale nette.

2.1.5. Enthalpie et entropie intégrale nette

L'enthalpie intégrale nette (q_{in}) a été déterminée de manière similaire à la chaleur isostérique mais à une pression d'étalement constante (Rizvi, 1986) (équation 13).

$$\left[\frac{d \ln(a_w)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\pi} = - \frac{q_{in}}{R} \quad (13)$$

De la pente du tracé de $\ln(a_w)$ en fonction de $1/T$ et pour chaque pression d'étalement, l'enthalpie intégrale nette correspondante a été déduite et la courbe $q_{in} = f(\pi)$ a été tracée modélisée en utilisant une fonction exponentielle.

L'entropie intégrale nette (ΔS_{in}), qui décrit le degré de désordre, est un paramètre qui permet de quantifier la mobilité des molécules d'eau adsorbées et la détermination de l'enthalpie intégrale est nécessaire dans un processus de sorption (Fasina et al., 1999).

L'entropie intégrale nette (ΔS_{in}) a été calculée selon l'équation 14 (Toğrul et Arslan, 2006) :

$$\Delta S_{in} = - \frac{q_{in}}{T} - R \ln(a_w^*) \quad (14)$$

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

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Chaleur isostérique nette et entropie différentielle

La Figure 1 présente les isostères de désorption du gombo et du poivron à différentes valeurs de teneur en eau d'équilibre. Chaque droite correspond à une teneur en eau d'équilibre. De chaque droite, la pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine donnent accès respectivement, à la chaleur isostérique nette et à l'entropie différentielle du gombo et du poivron. Celles-ci sont présentées sur la Figure 2.

Il ressort de la Figure 1 que la chaleur isostérique augmente avec la diminution de la teneur en eau d'équilibre, ce qui serait lié au fait qu'au premier stade de la sorption (faible teneur en humidité), il existe des sites polaires très actifs à la surface du matériau alimentaire, qui sont recouverts de molécules d'eau pour former une couche monomoléculaire. Cette figure montre également que la chaleur isostérique de désorption du poivron est plus élevée que celle du gombo pour une même valeur de teneur en eau d'équilibre. Ce résultat suggère une présence plus importante de sites polaires à la surface du poivron que sur celle du gombo et donc, une énergie de liaison entre les molécules d'eau et la surface, plus élevée. Des évolutions similaires de la chaleur isostérique en fonction de la teneur en eau d'équilibre ont été rapportées dans la bibliographie. C'est le cas de Fakhfakh et al. (2017) ; Goneli et al. (2010) et Al-Muhtaseb et al. (2004) respectivement sur le manioc, la poudre d'amidon de pomme de terre et les grains de gombo. Les valeurs obtenues expérimentalement ont été corrélées avec satisfaction aux relations exponentielles suivantes (équations 15 et 16) :

$$\text{Pour le gombo : } q_s = 47122 \cdot \exp(0,0001012 \cdot X_{eq}^{-3,3927}) \quad \text{avec } R^2 = 0,996 \text{ et } R^2_{ajusté} = 0,996 \quad (15)$$

$$\text{Pour le poivron : } q_s = 42354 \cdot \exp(0,026662 \cdot X_{eq}^{-1,57}) \quad \text{avec } R^2 = 1 \text{ et } R^2_{ajusté} = 1 \quad (16)$$

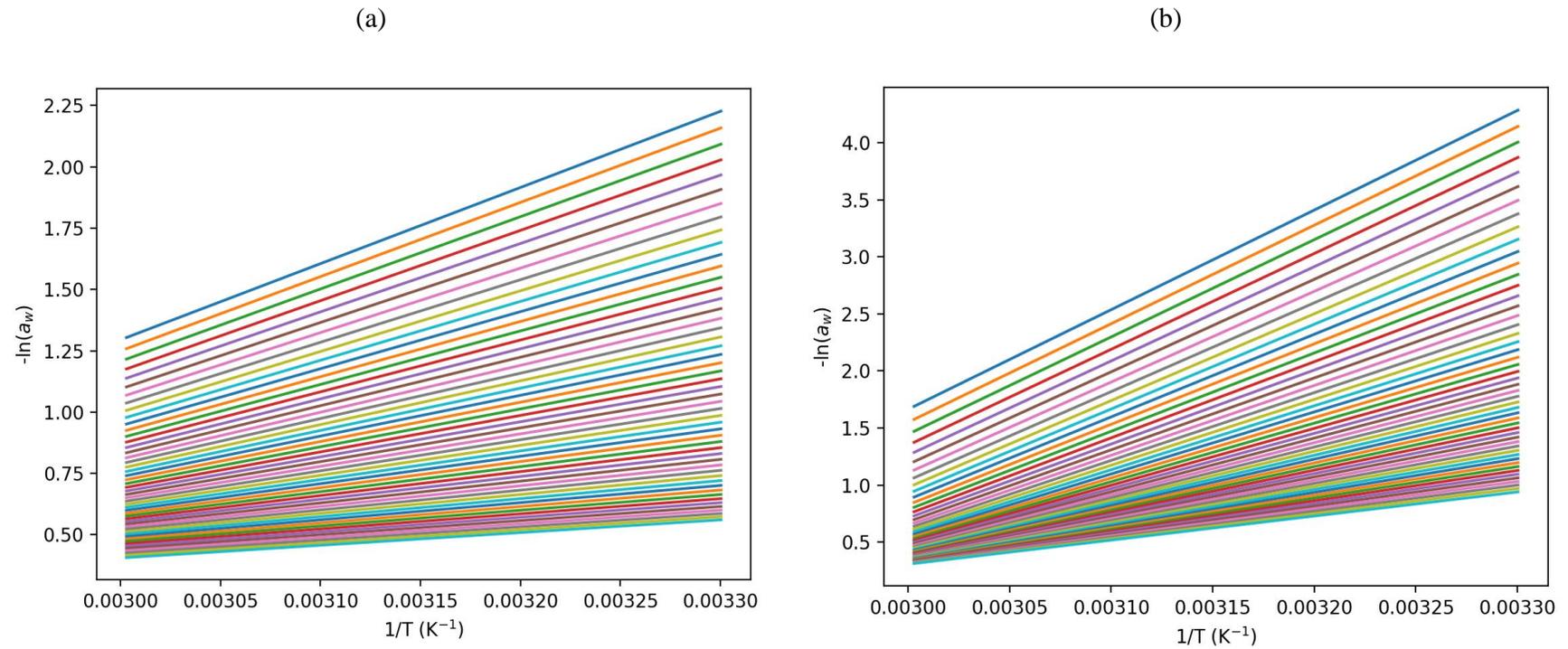


Figure 1 : Isostères de désorption du gombo (a) et du poivron (b) à différentes valeurs de teneur en eau d'équilibre.

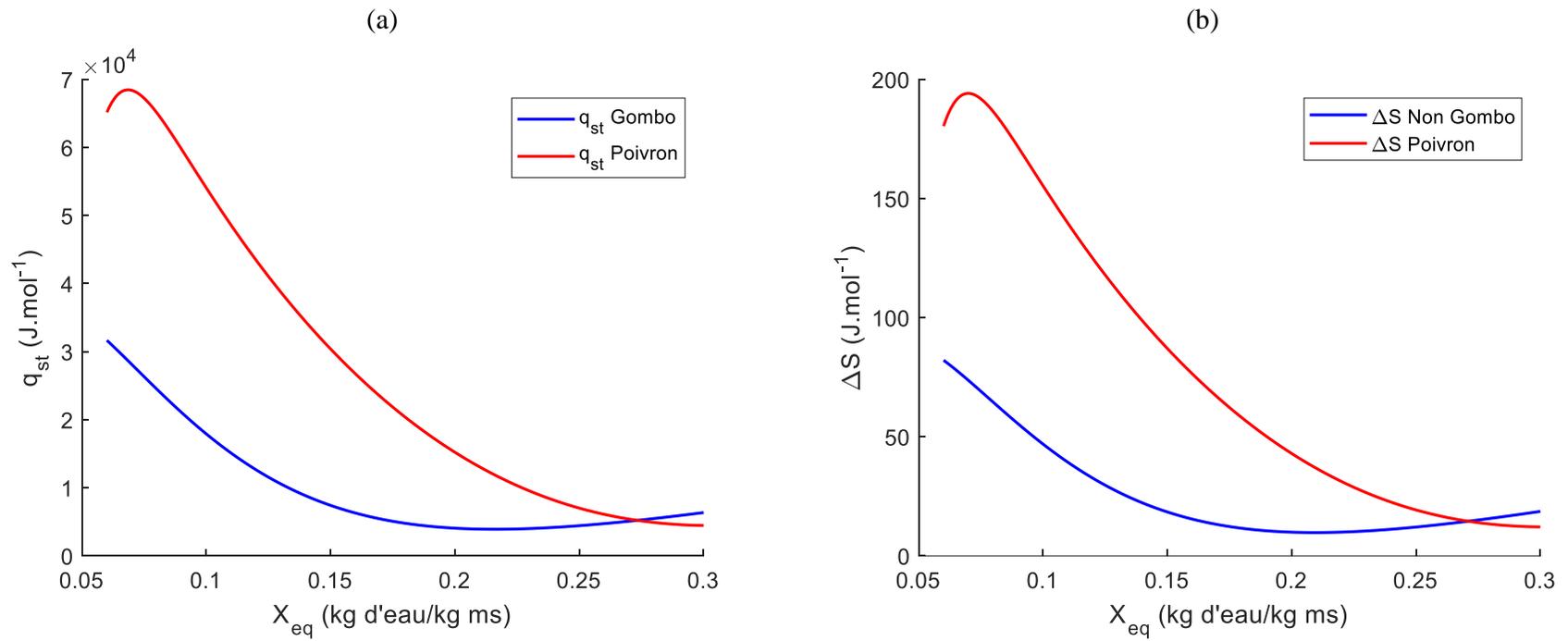


Figure 2 : Chaleur isostérique nette de désorption (a) et Entropie différentielle de désorption (b) du gombo et du poivron

La Figure 2, qui présente la variation de l'entropie différentielle de désorption du gombo et du poivron en fonction de la teneur en eau d'équilibre, montre que l'entropie différentielle diminue avec l'augmentation de la teneur en humidité à l'équilibre, tendant à devenir constant à des valeurs élevées de la teneur en eau d'équilibre. Les résultats montrent la forte dépendance de l'entropie différentielle à la teneur en eau d'équilibre avec une tendance exponentielle similaire à celle de la chaleur isostérique nette. Ce comportement indique que les molécules d'eau sont mobiles pendant la désorption. Cette évolution est similaire à celles observées par Fakhfakh et al. (2017) ; Goneli et al. (2010) ; Kaya et Kahyaoglu (2005) et Al-Muhtaseb et al. (2004). Tout comme pour la chaleur isostérique, les valeurs obtenues expérimentalement ont été corrélées avec satisfaction par les relations exponentielles suivantes (équations 17 et 18) :

Pour le gombo : $\Delta S = 7,7552 \cdot \exp (0,032329 \cdot X_{eq}^{-1,7298})$ avec $R^2=0,997$ et $R^2_{ajusté}=0,997$. (17)

Pour le poivron : $\Delta S = 1,1146 \cdot \exp (1,6442 \cdot X_{eq}^{-0,50449})$ avec $R^2=0,998$ et $R^2_{ajusté}=0,998$. (18)

3.2. Théorie de compensation enthalpie-entropie

La Figure 3 présente la relation entre l'enthalpie et l'entropie de sorption. La relation obtenue est linéaire et permet d'avoir accès à la température isocinétique T_β et à l'énergie libre ΔG_β . Ces grandeurs ont été calculées par régression linéaire et les résultats sont présentés par les équations 19 et 20, respectivement pour le gombo et le poivron.

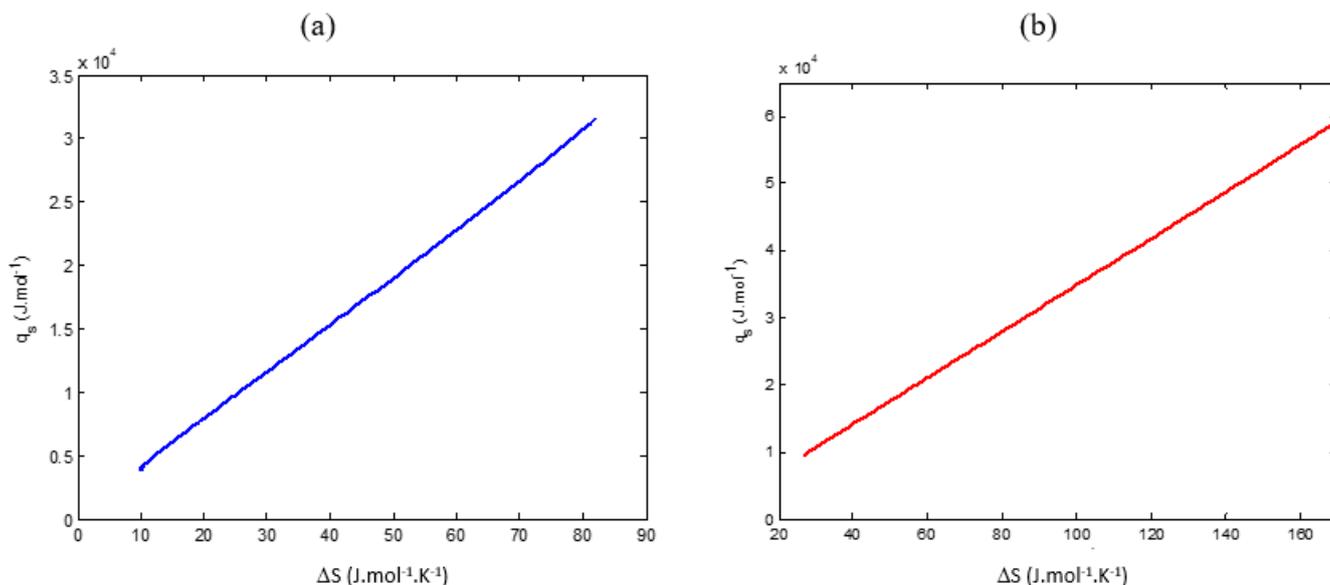


Figure 3 : Relation entre enthalpie-entropie de sorption du gombo (a) et du poivron (b).

$$q_s = 349,807 * \Delta S + 58,308 \quad R^2 = 1 \quad (19)$$

$$q_s = 376,777 * \Delta S + 344,686 \quad R^2 = 1 \quad (20)$$

Ce processus de compensation enthalpie-entropie manifeste thermodynamiquement la structuration-déstructuration de l'eau. La linéarité du graphique de compensation enthalpie-entropie suggère donc que le phénomène de désorption du gombo et du poivron suit un seul mécanisme dans toute la gamme des teneurs en eau étudiées. Pour le gombo, la température isocinétique est $T_\beta = 349,8$ K et l'énergie libre $\Delta G_\beta = 3,24$ kJ/kg. Tandis que pour le poivron, la température isocinétique est $T_\beta = 376,8$ K et l'énergie libre $\Delta G_\beta = 19,15$ kJ/kg. Les valeurs positives de l'énergie libre (+ ΔG) du gombo et du poivron montrent que le processus de désorption n'est pas spontané. La température moyenne

harmonique obtenue à partir de l'équation (9) et pour les quatre températures des isothermes (30, 40, 50 et 60 °C) est $T_{hm} = 317,8$ K. Cette valeur étant inférieure à la température isocinétique T_{β} de chacun des légumes, on en déduit que les processus de désorption du gombo et du poivron sont entraînés par l'enthalpie. Le mécanisme suggère également que la microstructure du gombo et du poivron restera stable dans toute la plage de températures de 30 à 60 °C. Ces évolutions sont similaires à celles obtenues par Goneli et al. (2013), Simal et al. (2007) et Kaya & Kahyaoglu (2005).

3.3. Pression d'étalement

Les valeurs de pression d'étalement du gombo et du poivron sont présentées respectivement dans les tableaux 1 et 2 et la Figure 4 présente les évolutions respectives. Les valeurs des constantes du modèle de GAB à différentes températures et pour le gombo et le poivron, sont tirés des travaux de Kemmene Dapabko et al. (2021). Ces résultats montrent que pour les deux légumes, pour une température donnée, la pression d'étalement croit avec l'augmentation de l'activité de l'eau. Par contre, pour une activité de l'eau donnée, la pression d'étalement, pour le gombo décroît avec l'augmentation de la température, tandis que pour le poivron, cette pression présente un maximum. Les évolutions obtenues sur le gombo sont similaires à celles observées par Al-Muhtaseb et al. (2004).

Tableau 1 : Valeurs des pressions d'étalement du gombo aux activités de l'eau correspondant à différentes températures.

	Température (K)					Température (K)			
	303,15	313,15	323,15	333,15		303,15	313,15	323,15	333,15
Aw	0,082	0,063	0,057	0,055	Pression d'étalement (J/m ²)	0,067726	0,031134	0,017998	0,0093
	0,113	0,112	0,114	0,11		0,079540	0,046537	0,031636	0,017533
	0,225	0,216	0,216	0,216		0,108903	0,069914	0,050651	0,031416
	0,328	0,316	0,305	0,293		0,128291	0,086963	0,064239	0,040428
	0,43	0,422	0,422	0,45		0,144812	0,102427	0,079951	0,057242
	0,576	0,532	0,509	0,497		0,167313	0,117222	0,090836	0,062047
	0,685	0,68	0,655	0,633		0,185315	0,136957	0,108773	0,075792
	0,753	0,747	0,744	0,745		0,198173	0,146406	0,120111	0,087313
	0,843	0,823	0,812	0,803		0,219434	0,158028	0,129321	0,093503

Tableau 2 : Valeurs des pressions d'étalement du poivron aux activités de l'eau correspondant à différentes températures.

	Température (K)					Température (K)			
	303,15	313,15	323,15	333,15		303,15	313,15	323,15	333,15
Aw	0,082	0,063	0,057	0,055	Pression d'étalement (J/m ²)	0,05134854	0,098255	0,060746	0,03556
	0,113	0,112	0,114	0,11		0,06172243	0,121841	0,086721	0,056522
	0,225	0,216	0,216	0,216		0,08793728	0,151761	0,115374	0,083729
	0,328	0,316	0,305	0,293		0,10502743	0,171442	0,133462	0,09878
	0,43	0,422	0,422	0,45		0,11906508	0,188483	0,153317	0,124554
	0,576	0,532	0,509	0,497		0,13684181	0,204358	0,166857	0,131702
	0,685	0,68	0,655	0,633		0,14948076	0,225175	0,189546	0,15237
	0,753	0,747	0,744	0,745		0,15743287	0,235074	0,204643	0,170749
	0,843	0,823	0,812	0,803		0,16837765	0,24724	0,217739	0,181449

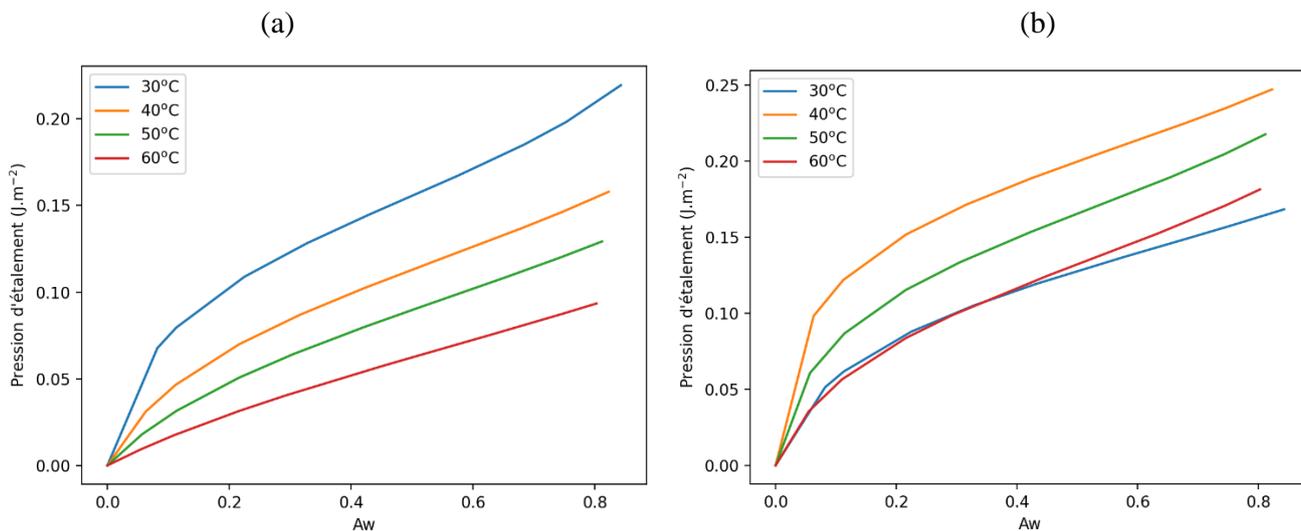


Figure 4 : Pression d'étalement du gombo (a) et du poivron (b) à différentes températures.

3.4. Enthalpie et entropie intégrale nette

Les Figure 5 (a) et (b) présentent les isostères de pression d'étalement du gombo et du poivron respectivement, permettant d'avoir accès aux enthalpies intégrales nettes de désorption et entropies intégrales de désorption du gombo et du poivron. Les droites obtenues sont de pentes d'autant plus grandes que la pression d'étalement est petite.

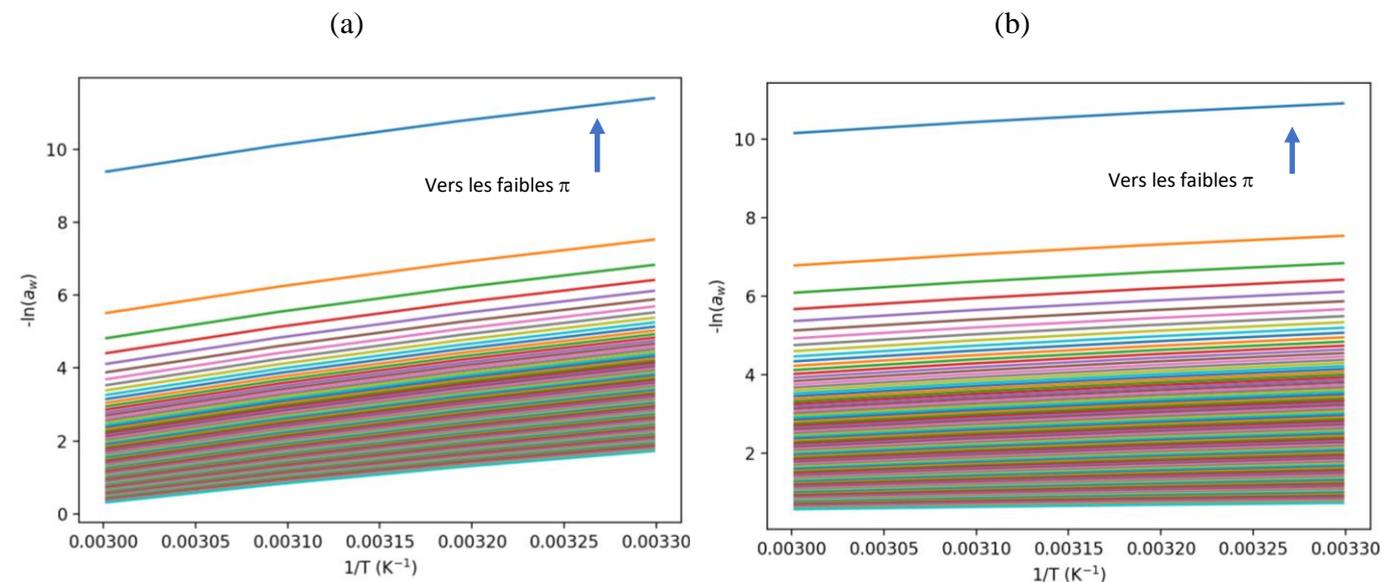


Figure 5 : Isostères de pression d'étalement du gombo (a) et du poivron (b) à différentes valeurs de pression d'étalement (π).

La Figure 6 (a) présente l'évolution de l'enthalpie intégrale nette en fonction de la teneur en eau d'équilibre du gombo et du poivron. La teneur en eau d'équilibre est la moyenne des valeurs sur les quatre températures, correspondant à l'activité de l'eau pour le calcul de la pression d'étalement condensée. De cette figure, il ressort que l'enthalpie intégrale nette de désorption diminue avec l'augmentation de la teneur en humidité à l'équilibre. Ce résultat suggère qu'à de faibles teneurs en humidité d'équilibre, l'eau est adsorbée sur les endroits les plus accessibles et sur la surface

extérieure du solide. Cette évolution est similaire à celle obtenue par Al-Muhtaseb et al. (2004). À une teneur en humidité d'équilibre plus élevée, la diminution de l'enthalpie intégrale nette pourrait être attribuée à la formation de multiples couches d'eau absorbée. Donc, au fur et à mesure que les humidités du gombo et du poivron augmentent, les sites moins favorables sont recouverts d'eau et les multiples couches d'eau sorbée se forment sur ces sites. Les molécules d'eau deviennent plus résistantes aux particules par tension de surface que par l'adsorption chimique. Par conséquent, des forces de tension de surface plus faibles sont facilement brisées, ce qui se traduit par l'abaissement de l'enthalpie intégrale (Aviara et al., 2004).

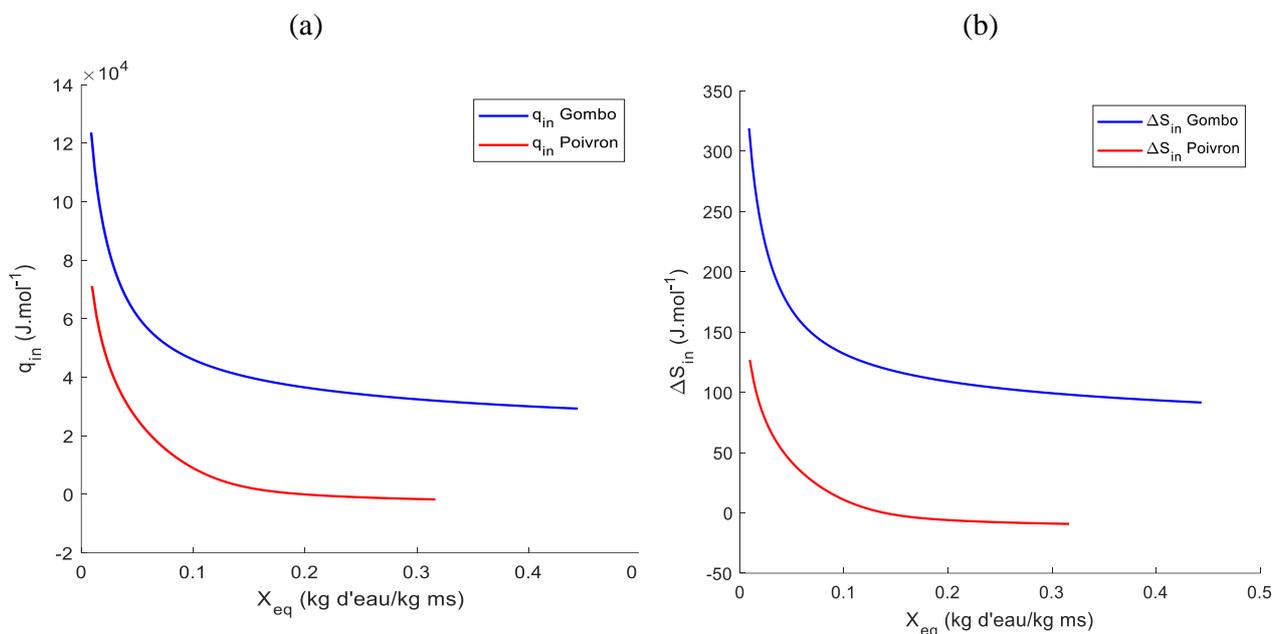


Figure 6 : Enthalpie intégrale nette de désorption (a) et entropie intégrale de désorption (b) du gombo et du poivron.

Les valeurs obtenues expérimentalement ont été corrélées avec satisfaction par les relations exponentielles suivantes (équations 21 et 22) :

Gombo : $q_{sin} = 0.21184 \exp(3.3551 7X_{eq}^{-0.53725})$ avec $R^2 = 0,975$ et $R^2_{ajusté} = 0,975$ (21)

Poivron : $q_{sin} = 0.21184 \exp(3.3551 7X_{eq}^{-0.53725})$ avec : $R^2 = 0,975$ et $R^2_{ajusté} = 0,975$ (22)

La variation de l'entropie intégrale nette avec la teneur en eau d'équilibre du gombo et du poivron est représentée sur la Figure 6 (b). De cette figure nous observons que l'entropie intégrale nette du gombo et du poivron croit avec la diminution de la teneur en eau d'équilibre. A des valeurs élevées en humidité, l'entropie est faible ce qui traduit un arrangement plus ordonné des molécules d'eau à l'intérieur du solide.

Pour toutes les valeurs de teneur en humidité à l'équilibre supérieures à 0,15 kg d'eau/kg MS, les valeurs d'entropie intégrale nette du poivron sont négatives. Des valeurs d'entropie intégrale nette négatives ont été attribuées à l'existence d'une adsorption chimique et/ou de modifications structurales de l'absorbant (Iglesias et al., 1976). Le fait que les valeurs d'entropie intégrale nette du poivron soient positives pour les teneurs en humidité à l'équilibre inférieures à 0,15 kg d'eau/kg MS indique une compensation thermodynamique entre l'enthalpie et l'entropie. Les

valeurs obtenues expérimentalement ont été corrélées avec satisfaction par les relations exponentielles données par les équations 23 et 24 respectivement pour le gombo et le poivron.

$$\Delta S_{in} = 138.72 \exp(0.0028032 X_{eq}^{-1.6782}) \quad \text{avec : } R^2 = 0,999 \text{ et } R^2_{ajusté} = 0,999 \quad (23)$$

$$\Delta S_{in} = 4.8368 \times 10^{-06} \exp(2.4478 X_{eq}^{-0.8338}) \quad \text{avec : } R^2 = 0,665 \text{ et } R^2_{ajusté} = 0,66. \quad (24)$$

4. CONCLUSION

L'équation de Clausius – Clapeyron facilite une détermination satisfaisante des chaleurs isostériques de sorption, qui se sont avérées croître avec la diminution de la teneur en eau dans le cas du gombo et du poivron. Un modèle exponentiel s'est avéré adéquat pour représenter suffisamment la relation entre la chaleur isostérique nette, l'entropie différentielle, l'enthalpie intégrale et l'entropie intégrale de désorption et la teneur en eau d'équilibre. Nous avons remarqué de par cette étude que toutes les propriétés thermodynamiques diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau d'équilibre. L'enthalpie et l'entropie intégrale nette diminuent continuellement avec l'augmentation de la teneur en eau, mais à des valeurs hautes en humidité l'enthalpie et l'entropie sont négatives. La pression d'étalement croît avec l'augmentation de l'activité de l'eau, décroît avec l'augmentation de la température pour le cas du gombo et présente un maximum avec la température pour le cas du poivron. La corrélation entre la chaleur différentielle et l'entropie satisfait à la théorie de compensation enthalpie-entropie. Des valeurs positives pour l'énergie libre de Gibbs ont été rencontrées dans les conditions de l'étude. Il a été souligné que le processus de désorption est un processus non-spontané, nécessitant de l'énergie de l'environnement. Comme la température isocinétique est supérieure à la température moyenne harmonique, le processus de désorption du gombo et du poivron est contrôlé par des mécanismes enthalpiques.

5. CONFLITS D'INTÉRÊT

Les auteurs déclarent n'avoir aucun conflit d'intérêt.

6. REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France pour le soutien financier.

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- AGRISTAT, 2002. Annuaire des Statistiques du Secteur Agricole Campagnes Division des Études et Projets Agricoles Cellule des Enquêtes et Statistiques Yaoundé-Cameroun, P-120.
- AGRISTAT, 2012. Annuaire des Statistiques du Secteur Agricole Campagnes 2009 et 2010, Direction des Enquêtes et des Statistiques Agricoles, Yaoundé-Cameroun, p-123.
- Al-Muhtaseb A.H., McMinn W.A. and. Magee T. R., 2004. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, **62**(2), 135–142;
- Aviara A., & Ajibola O., 2002. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *Journal of Food Engineering*, **55**, 107–113.
- Babbitt, J.D., 1950. On the differential equations of diffusion. *Canadian Journal of Research*, **28**, 449–474.

- Beristain C.I., Garcia H. S. & Azuara E., 1996. Enthalpy–entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering*, **30**, 405–415.
- Dhruve J., Shukla M., Rutika S., Jignesh P. and Talati G., 2015. Contribution of okra (*Abelmoschus esculentus L.*) seeds towards the nutritional characterization. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, **4**(07), 1009–1023.
- Fakhfakh R., Mihoubi D. & Nabil Kechaou N., 2017. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of bovine leather. *Heat and Mass Transfer*, **54**(4), 1163–1176.
- Fasina O., Sokhansanj S., & Tyler R., 1997. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. *Drying Technology*, **15**, 1553–1570.
- Fasina, O., Ajibola, O., & Tyler, R., 1999. Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Process Engineering*, **22**, 405–418.
- Ferro-Frotan C., Chirife J., Sancho E., & Iglesias H.A., 1982. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, **47**, 1590–1594.
- Goneli A.D., Corrêa P. C., Oliveira G. H. and Afonso Junior P.C., 2013. Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. *LWT- Food Sci. Technol.* **50**, 386–391.
- Goneli D., Corrêa C., Oliveira G. and Botelho F., 2010. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. *American Society of Agricultural and Biological Engineers ISSN 2151–0032*, **53**(1), 191–197.
- Hill T.L. & Rizvi S.H., 1982. Thermodynamic parameters and storage stability of drum dried peanut flakes. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technology*, **15**(4), 185–90.
- Hossain M., Bala B., Hossain M., Mondol M., 2001. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. *J. Food. Eng.*, **48**, 103–107
- Iglesias A., & Chirife J., 1976. Isosteric heat of water vapour sorption on dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heat curves. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technology*, **9**, 116–122.
- Kaya S. and Kahyaoglu T., 2005. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather), *Journal of Food Engineering*, **71**(2005), 200–207.
- Kemmene Dapabko S., Jiokap Nono Y., Aregba A.W., Kapseu C., and Puiggali J.-R., 2021. Determination and Modeling Desorption Isotherms of Okra (*Abelmoschus esculentus L. Moench*) and Sweet Green Pepper (*Capsicum annum L. Moench*). *Journal of Biosystems Engineering*, **46**, 60–80.
- Kiranoudis, C.T., Tsami, E., Maroulis, Z.B., & Morunos-Kouris, D. (1993). Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *Journal of Food Engineering*, **20**, 55–74.
- Kouassi K., Djédjro A., N'Guessan A., Nogbou A., Lamine N., 2015. Isotherme d'absorption d'eau du gombo (*Theobroma cacao*) Marchand. *European Scientific Journal*. **11**(12), 355–370.
- Krug R., Hunter R. and Grieger R., 1976. Enthalpy–entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. *J. Phys. Chem.*, **80**(21), 2335–2341.
- Labuza T.P., 1968. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, **22**, 15–24.
- Labuza T., Kaanane A., and Chen J., 1985, Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, **50**, 385–391.
- Madamba P.S., Driscoll R. H., & Buckle K. A., 1996. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, **28**, 109–119.
- McMinn W. and Magee A., 2003. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, **60**(2), 157–165.
- Muneerappa S., 2018. A Review on Okra as an Antidiabetic, Antioxidant and An Excellent Energy Source. *Organic and Medicinal Chemistry International Journal*, **6**(1), 555679.

- Peleg M., 1993. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, **16**(1), 21–37
- Petropoulos S., Fernandes A., Barros L., Ferreira R., 2018, Chemical composition, nutritional value and antioxidant properties of Mediterranean okra genotypes in relation to harvest stage. *Food Chemistry*, **242**, 466–474.
- Rizvi S. H., & Benado A.L., 1983. Thermodynamic analysis of drying foods. *Food Technology*, **2**, 471–502.
- Rizvi S. H., 1986. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In *Engineering Properties of Foods*, ed. M. A. Rao & S. S. H. Rizvi. Marcel Dekker, New York, pp. 165–80.
- Simal S., Femenia A., Castell-Palou A. and Rossello C., 2007. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, **80**(2007), 1293–1301.
- Stamm A.J., 1964. Wood and cellulose science. New York: *The Ronald Press*.
- Toğrul H and Arslan N, 2007. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *J Stored Prod Res*, **43**, 252–264.
- Tolaba P., Suarez C. & Viollaz P., 1995. Spreading pressure— water activity and moisture relationships in starchy materials. *Drying Technology*, **13**, 2097–2111.
- Tsami E., 1991. Research Note: Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, **14**, 327–335.
- Tsami E., Maroulis B., Morunos-Kouris D., & Saravacos D., 1990. Heat of sorption of water in dried fruits. *International Journal of Food Science and Technology*, **25**, 350–359.
- Van D.B.C., Bruin S., 1981, Water activity and its estimation in foods systems: Theoretical aspects. In: *Water Activity: Influence on Food Quality* (eds L.R. Rockland and G.F. Stewart). Academic Press, New York.