

Détermination des isothermes de sorption de l'eau des abricots et raisins

Gonzalo Miranda¹, Àngel Berna^{1,*}, Antoni Femenia², José Fernández-Salguero³, Antonio Mulet⁴

¹ Universitat de València, Dept. Enginyeria Química, Burjassot, Espagne

² Universitat de les Illes Balears, Dept. Química, Palma de Mallorca, Espagne

³ Universidad de Córdoba, Dept. Bromatología y Tecnología de Alimentos, Córdoba, Espagne

⁴ Universitat Politècnica de València, Dept. Tecnología dels Aliments, València, Espagne

* Auteur correspondant : e-mail: Angel.Berna@uv.es

Révisé et accepté le 20 octobre 2011 / Disponible sur Internet le 26 décembre 2011

Résumé

Les isothermes de sorption constituent une source d'information importante pour établir la stabilité des produits alimentaires et ses conditions de conservation. Le but de ce travail est la détermination des isothermes de sorption des abricots et du raisin au cours de l'opération de séchage. Dans le cas des abricots, on a aussi analysé l'influence sur les isothermes de leur stade de maturité. À partir des données expérimentales des isothermes d'équilibre on a calculé les paramètres du modèle GAB, montrant une bonne concordance. Les isothermes obtenues pour les deux degrés de maturité d'abricot étudiés sont très similaires. D'autre part, les isothermes obtenues pour les abricots d'indice de maturité moyenne et les raisins sont pratiquement superposées.

Abstract

Sorption isotherms determination of apricots and raisins. Sorption isotherms are an important information source in order to establish the stability of food products and their storage conditions. This work addresses the sorption isotherms determination of apricots and raisins. In the case of apricots, the influence of the maturity index (acidity index) on isotherms has been analysed. GAB parameters have been determined from the experimental equilibrium isotherm data, showing a good correlation between experimental and predicted values. The isotherms obtained for the two maturity index studied are very similar. On the other hand, the isotherms of intermediate maturity apricots and raisins are almost superposable.

Mots clés: séchage, isotherme de sorption, abricot, raisin, activité de l'eau

Key words: drying, sorption isotherm, apricot, raisin, water activity

Introduction

L'eau intervient dans de nombreuses réactions d'altération des aliments, comme réactif ou comme produit de réaction [1]. Ces réactions, telles que celles de Maillard, produisent des composés qui modifient les caractéristiques des aliments.

Les isothermes de sorption représentent la relation entre la teneur en eau d'un aliment et l'activité de l'eau, à une température constante [2]. Etant donné que la technique la plus utilisée pour préserver la qualité des aliments est la réduction de l'activité de l'eau jusqu'aux niveaux suffisamment bas, l'obtention de l'isotherme de sorption est essentielle pour déterminer le niveau d'humidité à partir duquel on inhibe la croissance microbienne et la production de mycotoxines pendant la conservation [3]. En outre, de nombreuses propriétés physico-chimiques de détérioration, telles que la texture, la couleur, les processus d'oxydation et la valeur nutritive, sont plus fonction de l'activité de l'eau que de la teneur en eau. La détermination des isothermes de sorption est un moyen indispensable pour la prédiction du transfert d'eau à travers d'un film perméable d'emballage pour denrées alimentaires [4].

Une expression analytique pour les isothermes, d'application générale à différents produits et températures, aiderait à prédire la vie utile d'un produit déshydraté conservé dans un emballage de perméabilité connue [5]. Le choix de méthode de régression est étudié par Samaniego-Esquerro et al. [6]. Les isothermes de sorption des fruits secs présentent souvent le phénomène de l'hystérésis, c'est-à-dire, que pour un produit donné et pour une température déterminée, la courbe d'isotherme d'adsorption est décalée par rapport à celle de désorption car le séchage entraîne des modifications de structure et de porosité irréversibles.

L'équation de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) est le modèle le plus largement utilisé par les laboratoires de recherche en sciences alimentaires européens [7]. L'équation est applicable pour les activités de l'eau comprises entre 0,05 et 0,95 et peut être formulée comme suit [8] :

$$X_e = \frac{X_m C K a_w}{[(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]} \quad (1)$$

où X_e est la teneur en eau à l'équilibre (g d'eau/g matière sèche), X_m est la teneur en eau de la couche monomoléculaire (g d'eau/g matière sèche), a_w est l'activité de l'eau, C est la constante de Guggenheim en relation avec la chaleur de sorption de la monocouche et K est le facteur de correction des propriétés des molécules des multicouches.

Plusieurs travaux de recherche ont décrit la détermination des isothermes de désorption et d'adsorption en utilisant des hygromètres [2, 8, 9]. Cependant dans la littérature on ne trouve pas des données des isothermes de désorption au cours du séchage des fruits en tenant compte de la variation de la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau. Ainsi, l'objectif de ce travail est d'établir des isothermes de désorption des abricots de la variété "Canino" à deux stades de maturité et du raisin de la variété "Moscatel romano" au cours du séchage en utilisant l'appareil Novasina Thermoconstanter (modèle TH/RTD 200).

Matériaux et Méthodologie

Matière première

L'étude a été réalisée sur des abricots (*Prunus armeniaca*, variété Canino) à deux degrés de maturité et du raisin (*Vitis vinifera*, variété Moscatel Romano), provenant respectivement de Valencia et Alicante (Espagne).

Les oreillons des abricots subissent un trempage dans une solution de méta bisulfite de potassium (3 %) pendant 35 min à 45°C et pendant 5 min dans une solution d'acide acétique (1 %) à 25°C [10]. Le raisin subit un blanchiment à 100°C pendant 20 s dans une solution d'hydroxyde de sodium (0,6 %). Après le blanchiment, les échantillons sont immergés dans l'eau à 25°C pendant 5 min, ensuite dans une solution d'acide acétique (1 %) à 25°C pendant 5 min.

Après ces prétraitements, les abricots et le raisin sont déshydratés dans un séchoir pilote équipé de six plateaux métalliques de 1,6 m² chacun. Les échantillons sont

déposés sur les plateaux en une seule couche. La vitesse de l'air a été de 5 m/s. La température du séchage est réglée à 50°C pour les abricots et à 40°C pour le raisin.

Méthodes analytiques

Les isothermes de désorption sont déterminées en mesurant l'activité de l'eau et la teneur en eau des échantillons, au cours du séchage. La relation entre la teneur en eau et l'activité de l'eau, à température constante, est décrite par l'isotherme de désorption.

L'activité de l'eau des échantillons a été mesurée à 25°C en utilisant l'instrument Novasina Thermoconstanter (modèle TH/RTD 200). Cet appareil est composé d'un régulateur de température dans l'intervalle 0°C-50°C, d'un capteur BSK et d'un émetteur RTD 200. Les valeurs de l'humidité relative sont comprises entre 0,05 et 1. Cet appareil mesure l'activité de l'eau par une cellule électrolytique résistive et la température par l'infrarouge. Lorsque l'échantillon est en équilibre avec l'air à température et humidité relative données, l'appareil convertit les différentes informations en une valeur de l'activité de l'eau. Au préalable l'appareil est calibré en utilisant des solutions salines saturées standard. Pour chaque échantillon, les analyses sont effectuées en duplicata.

La teneur en eau est déterminée par la méthode AOAC, dans une étuve sous vide [11]. Le principe de la détermination de l'acidité réside dans la neutralisation par de la soude des acides contenus dans le jus du produit. Dans un bécher, on verse 10 ml de jus ainsi que 20 à 30 ml d'eau déminéralisée; on ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré (phénolphtaléine) et puis on verse progressivement la soude 0,1 N jusqu'à obtenir une coloration rose. Toutes les déterminations de la teneur en eau et de l'acidité étaient effectuées en triplicata.

Détermination des paramètres (X_m , C et K) de l'équation de GAB

Les isothermes de sorption sont déterminées en mesurant l'activité de l'eau à 25°C et la teneur en eau des fruits déshydratés au cours du séchage. A partir des données expérimentales, les paramètres (X_m , C et K) du modèle GAB sont calculés en utilisant la méthode d'optimisation Newton multivariable de subroutine Solver du programme Microsoft Excel [12], dont l'objectif est de minimiser la somme des carrés des résidus.

Résultats et discussions

Les deux degrés de maturité des abricots sont fixés en fonction de l'acidité avant séchage: les échantillons à maturité optimale ont une acidité exprimée en acide malique de 88+8 mg/g (par rapport à la matière sèche) et les abricots à maturité moyenne ont une acidité de 110+10 mg/g. Le raisin a une acidité exprimée en acide tartrique de 13+2 mg/g MS.

Le Tableau 1 présente les valeurs des paramètres X_m , C et K calculées par l'équation de GAB aux deux stades de maturité d'abricots étudiés. Dans ce tableau on observe que les paramètres identifiés pour les deux degrés de maturité sont très similaires.

Cela peut être lié au fait qu'il s'agit de fruits d'une même variété, récoltés dans la même région et la même époque de l'année et qui diffèrent seulement dans le degré de maturité. D'autre part, on vérifie que les paramètres sont comparables à ceux rapportés par la littérature. Les différences pourraient être attribuables au fait qu'il s'agit de différentes variétés d'abricot et différentes zones de culture.

Sur le Tableau 2, on montre les valeurs des paramètres identifiés avec l'équation de GAB pour les raisins, par l'application du modèle aux résultats expérimentaux, ainsi que les valeurs trouvées dans la littérature. On constate que les résultats obtenus dans ce travail sont comparables à la moyenne des deux valeurs de la bibliographie. Les différences peuvent être liées au fait que l'origine est différente ainsi que les variétés considérées.

Tableau 1. Valeurs des paramètres déterminées par l'équation de GAB pour les abricots

GAB	X_m (g d'eau/g MS)	C	K
Ce travail (a) maturité optimale	0,089	1,500	0,999
Ce travail (a) maturité moyenne	0,100	1,402	0,992
Samaniego-Esguerra et al. [6] (b)	0,116	1,150	0,960
Ayranci et al. [13] (c)	0,100	2,443	0,943

(a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 20°C.

Tableau 2. Valeurs des paramètres de l'équation de GAB pour le raisin

GAB	X_m (g d'eau/g MS)	C	K
Ce travail (a)	0,085	2,423	1,003
Ayranci et al. [13] (b)	0,100	3,076	0,947
Saravacos et al. [14] (c)	0,077	1,454	1,091

(a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 20°C.

Les isothermes de désorption des abricots de la variété "Canino" à 25°C aux deux stades de maturité (optimale et moyenne) et celles du raisin de la variété "Moscatel romano" sont présentées respectivement sur les Figures 1, 2 et 3. Chaque point des trois courbes est la moyenne de trois valeurs. La forme des courbes est spécifique aux fruits secs riches en sucres qui adsorbent relativement peu d'eau aux faibles activités de l'eau et des quantités plus importantes pour les activités de l'eau élevée. Les isothermes du raisin de la variété étudiée à 25°C sont en accord avec celles du raisin de la variété "Sultana" [14].

La Figure 1 représente les points expérimentaux des isothermes des abricots de maturité optimale et moyenne à 25°C, ainsi que ceux déterminés à partir de l'équation de GAB.

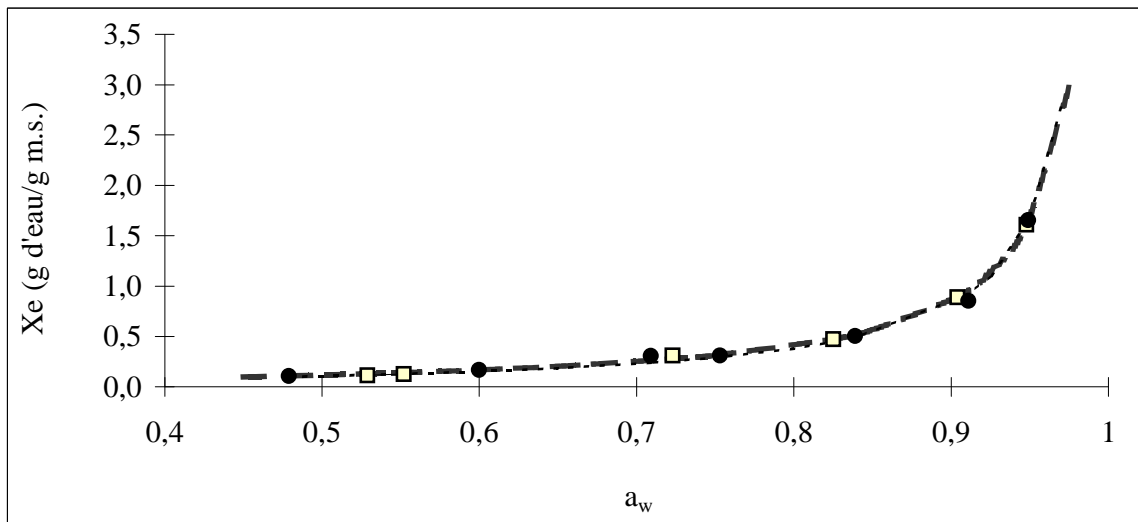


Figure 1. Isothermes des abricots de maturité optimale (• points expérimentaux, ----- modèle GAB) et des abricots de maturité moyenne (■ points expérimentaux, — modèle GAB) à 25°C.

On vérifie que les courbes des isothermes des abricots séchés aux deux stades de maturité sont pratiquement superposées. Ce résultat révèle que l'indice de maturité n'a pas a priori d'effets significatifs sur la désorption de l'eau des abricots au cours du séchage. Sur la Figure 2, on représente les points expérimentaux de l'isotherme de sorption du raisin à 25°C, ainsi que celle calculée par l'équation de GAB.

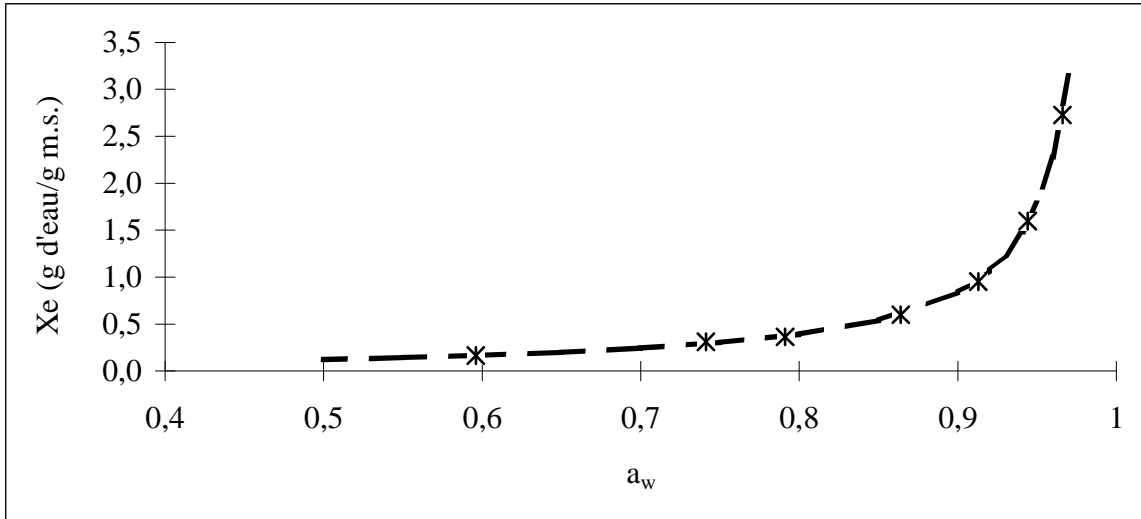


Figure 2. Isotherme de sorption du raisin à 25°C (* points expérimentaux, ----- modèle GAB).

Sur la Figure 3, on représente les isothermes des abricots de maturité moyenne et du raisin à 25°C. Cette figure montre les points expérimentaux et les courbes calculées par l'équation de GAB.

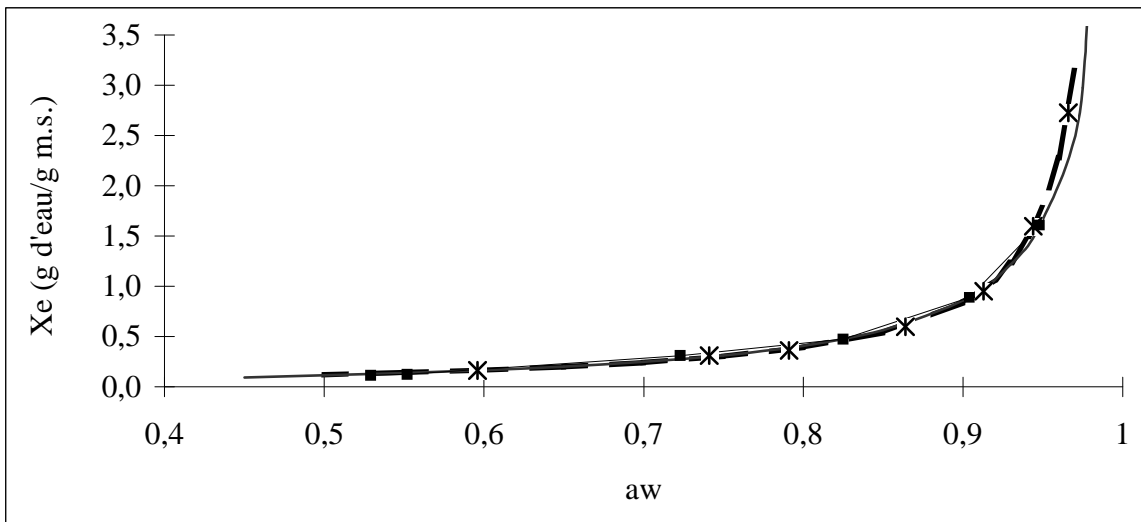


Figure 3. Isothermes des abricots de maturité moyenne (■ points expérimentaux, — modèle GAB) et du raisin (* points expérimentaux, ----- modèle GAB) à 25°C.

Le fait que les isothermes soient pratiquement superposées pourrait être expliqué parce qu'il s'agit des fruits très similaires, avec une haute activité de l'eau et teneur en sucre. Selon leur teneur en sucre, les fruits peuvent être classés en trois groupes [15] > 30 % de glucose libre (dattes, raisin, figues, pruneaux, abricots, fraise, etc), de 15 à 30 % (ananas, groseilles, etc) et < 15 % (mangue, goyave, etc). Les abricots et raisin présentent le comportement type III, typique des produits à teneur élevée en sucre: une augmentation lente de la teneur en eau à l'équilibre lorsque l'activité de l'eau est basse et une forte augmentation lorsque l'activité de l'eau est élevée, par l'effet des interactions soluté-solvant associé à la dissolution des sucres [16].

Étant donné que dans certains appareils on peut calculer la teneur en eau à partir des courbes d'équilibre, il est intéressant d'examiner ce point. Les Figures 4 - 6, montrent une comparaison entre les résultats expérimentaux de la teneur en eau et les résultats calculés avec l'isotherme pour les abricots de maturité optimale ainsi que maturité moyenne et le raisin, respectivement. Dans les trois cas, les points expérimentaux sont

alignés sur la droite du lissage et ceci est confirmé par les valeurs élevées de la variance expliquée, toujours supérieure à 99 %.

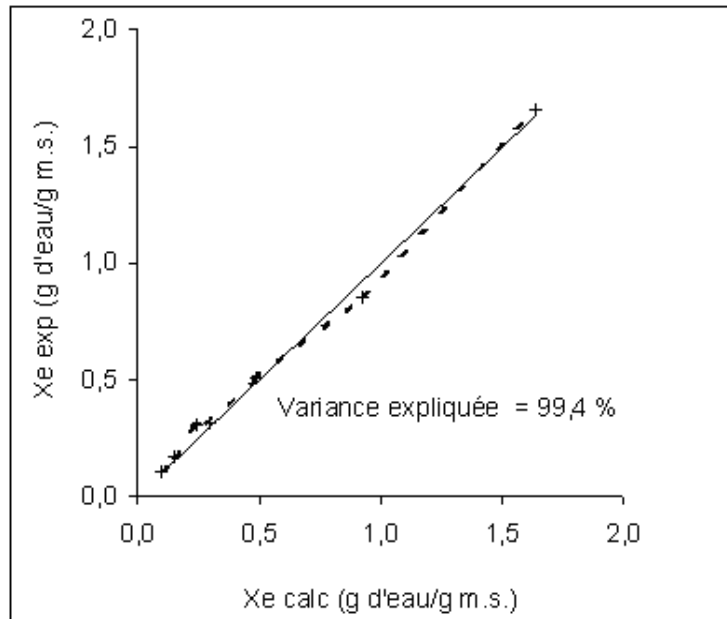


Figure 4. Résultats expérimentaux de la teneur en eau et résultats calculés avec l'isotherme pour les abricots de maturité optimale (- + -). Lissage linéaire (—).

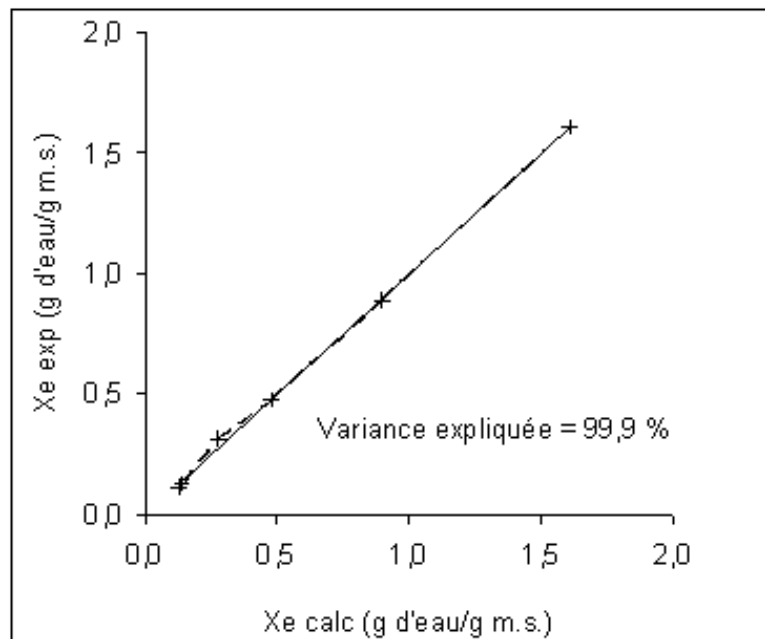


Figure 5. Résultats expérimentaux de la teneur en eau et résultats calculés avec l'isotherme pour les abricots de maturité moyenne (- + -). Lissage linéaire (—).

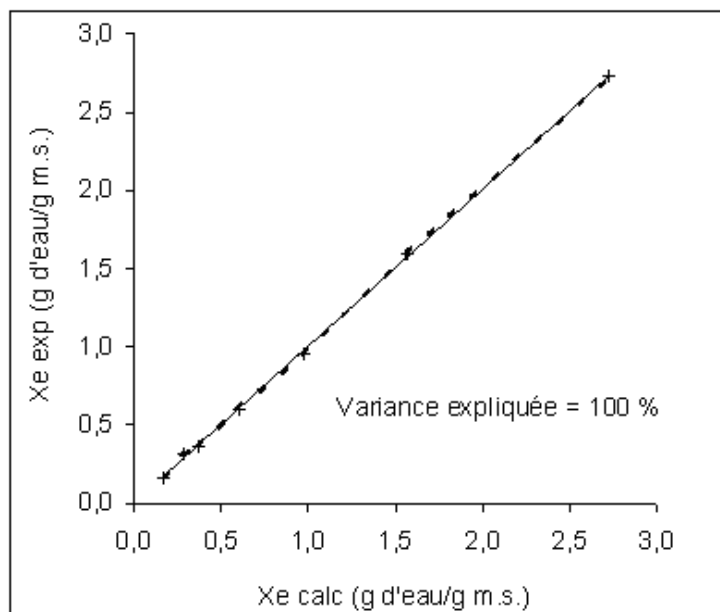


Figure 6. Résultats expérimentaux de la teneur en eau et résultats calculés avec l'isotherme pour raisin (- + -). Lissage linéaire (—).

Conclusions

À partir des données expérimentales des isothermes d'équilibre, on a identifié les paramètres du modèle GAB. Les isothermes obtenues pour les deux degrés de maturité d'abricots étudiés sont très similaires. Pour cela, on peut conclure que l'indice de maturité n'a pas a priori d'effets significatifs sur le processus de désorption de l'eau des abricots. De même, on peut constater que les paramètres sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs.

D'autre part, les isothermes obtenues pour les abricots et le raisin sont pratiquement superposées. Ceci peut être expliqué par le fait que les deux fruits sont très similaires, car les deux ont une activité de l'eau élevée et une haute teneur en sucres.

Les isothermes obtenues peuvent être utilisées aussi pour déterminer la teneur en eau de ces produits.

Références bibliographiques

1. Nursten H. The Maillard Reactions: In *Chemistry, Biochemistry and Implications*. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2005, 1-30.
2. Kouhila M., Belghit, A, Daguene, M. Approche Expérimentale des Courbes de Sorption de la Menthe en vue d'un Séchage par Energie Solaire. *Rev. Energ. Ren.*, **1999**, 2, 61-68.
3. Lemus R.A., Perez M, Andres A, Roco T, Tello C.M, Vega A. Kinetic study of dehydration and desorption isotherms of red alga *Gracilaria*. *LWT - Food Sci. Technol.*, **2008**, 41 (9), 1592-1599.
4. Azanha A.B., Faria J.A.F. Use of mathematical models for estimating the shelf-life of cornflakes in flexible packaging. *Pack. Technol. Sci.*, **2005**, 18 (4), 171-178.
5. Furmaniak S., Terzyk, AP, Golembiewski, R, Gauden P.A., Czepirski L. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. *Food Res. Int.*, **2009**, 42, 1203-1214.
6. Samaniego-Esguerra C.M., Boag I.F, Robertson, G.L. Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. *J. Food Engng.*, **1991**, 13, 115-133.

7. Wolf W., Speiss W.E.L, Jung G. Standardization of isotherm measurements (COST project 90 and 90 bis). In *Properties of water in foods in relation to quality and stability*. Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1985, 661-679.
8. Ferradji A., Matallah, M.A.A, Malek A. Conservation des Dattes 'Deglet Nour'. Isothermes d'adsorption à 25, 30 et 40 °C. *Rev. Energ. Ren., SMSTS'08 Alger*, 2008, 207-219.
9. Ferradji A., Malek A. Isothermes d'Adsorption des Abricots Secs à 25 °C et 45 °C. *Rev. Energ. Ren.*, **2005**, 8, 39-48.
10. Miranda G., Berna À., Salazar D., Mulet A. Sulphur dioxide evolution during dried apricot storage. *LWT - Food Sci. Technol.*, **2009**, 42 (2), 531-533.
11. AOAC. Official method of analysis of the Association of Official Analytical Chemist. AOAC International: Arlington (USA), N° 934.06, 1990.
12. Microsoft Excel, User's Guide. Microsoft Corporation, 2007.
13. Ayranci E., Ayranci G., Dogantan Z. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *J. Food Sci.*, **1990**, 55, 1591-1593, 1625.
14. Saravacos G.D., Tsiourvas D.A., Tsami E. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana raisins. *J. Food Sci.*, **1986**, 51, 381-383.
15. Myhara R.M., Sablani S. Unification of fruit water sorption isotherms using artificial neural networks. *Drying Technol.*, **2001**, 19 (8), 1543-1554.
16. Moraga G., Talens P., Moraga M.J., Martínez-Navarrete N. Implication of water activity and glass transition on the mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banana slices. *J. Food Eng.*, **2011**, 106, 212-219.