JITH 2017
18èmes Journées Internationales de Thermique (JITH 2017)
Monastir (Tunisie), 25 - 27 Octobre 2017

# Isothermes de désorption et propriétés thermodynamiques du laurier noble (Laurus Nobilis)

Ahlem Soltani, Sofien Azzouz, Afif Elcafsi
Laboratoire d'Energétique et des transferts thermique et Massique. Faculté des sciences de Tunis- Université de Tunis El Manar, Campus Universitaire de Tunis, 2092, Manar II, Tunis, Tunisie.
***Soltaniahlem25@gmail.com***
Soufien.Azzouz@fst.rnu.tn

**Résumé :** Les isothermes de désorption constituent une source d'information importante pour établir la stabilité des plantes aromatiques et médicinales et leurs conditions de conservation. L'objectif de ce travail consiste à déterminer les isothermes de désorption des plantes aromatiques et médicinales, en particulier laurier noble (Laurus Nobilis) aux températures 50°C, 60°C et 70°C, en utilisant la méthode gravimétrique statique pour un intervalle d'activité d'eau variant de 0.053 à 0.882. Les courbes expérimentales des isothermes de désorption obtenues sont ensuite approchées par des modèles empiriques et la chaleur de désorption a été déterminée par l'application de l'équation de Clausius Clapeyron aux données d'équilibres prédites par le modèle le plus approchée.

**Mots clés** :
Laurier noble, Isothermes de désorption, modèle de Peleg, Chaleur isostérique, Modélisation mathématique

## 1. Introduction:

Laurus nobilis L., membre de la famille des lauracées qui renferme 32 genres et environ 2000-2500 espèces. Laurus, nom latin, d'origine celte qui veut dire « toujours vert » allusion au feuillage persistant de la plante [32]. Le laurier noble, arbre ou arbuste vivace de 2 à 6m de haut, il peut atteindre 15m dans les régions chaudes, leur plantation s'effectue au printemps et en automne en bouturage ou marcottage sur un sol riche et drainé. Cet arbre est à tige droite et grise dans sa partie basse, verte dans le haut, appartient à la famille des lauracées. Ces feuilles sont persistants, vert foncé, brillant sur le dessus, coriace, aromatique et alternes lancéolées à marge lisse légèrement ondulées.
L'Organisation mondiale de la Santé estime que 80% de la population mondiale utilise les plantes médicinales comme médicaments d'une certaine façon. Selon cette demande croissante pour les espèces médicinales, La bonne connaissance du caractère hygroscopique d'un matériau est une des clés de la bonne appréciation des processus de séchage. En effet, un matériau est séché pour être ensuite utilisé pour une application particulière nécessitant généralement une teneur en eau précise liée à la stabilité du produit. Dans le domaine hygroscopique, où l'eau qui se déplace n'est plus qu'eau liée ou vapeur d'eau, il existe une relation macroscopique entre la teneur en eau d'équilibre du produit et le milieu environnant.
L'isotherme de sorption lie la teneur en eau d'équilibre, pour une température donnée, et l'humidité relative de l'environnement entourant le produit. Elle est caractéristique des nombreuses interactions entre le squelette solide et les molécules d'eau qui ont lieu à l'échelle microscopique [1].
L'objectif de ce travail est de déterminer les isothermes de sorption du laurier noble pour optimiser les conditions hygroscopiques d'équilibre en vue d'une valorisation et une meilleure conservation durant l'opération de stockage, d'autre part d'étudier et calculer les propriétés thermodynamiques de cette plante aromatique.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Protocole experimental

La détermination des isothermes de désorption des feuilles du laurier noble (Laurus nobilis) a été effectuée avec la méthode gravimétrique statique. Cette méthode assure la régularisation de l'humidité par contact avec des solutions salines aqueuses au-dessus desquelles la pression de vapeur d'eau, à température donnée, est parfaitement connue. Diverses solutions salines saturées sont préparées (Tableau 1): la gamme obtenue permet

d'obtenir les teneurs en eau sur l'ensemble de la gamme d'hygrométrie. Les solutions de sels saturés utilisées sont: KOH, LiCl, $MgCl_2$, $K_2CO_3$, NaBr, NaNO3, NaCl, KCl et $BaCl_2$. Ces solutions sont préparées dans des bocaux hermétiques et sont maintenues isothermes dans une étuve régulée en température. L'échantillon est suspendu dans le bocal, au-dessus des sels, **(**Figure 1) et reste donc dans une ambiance stabilisée en température et en hygrométrie.
La figure 4.1 présente le schéma du dispositif expérimental utilisé. Il se compose d'une étuve remplie de neuf bocaux contenant chacun une solution saline différente.
Pour neuf valeurs d'humidité relative, les expériences de désorption menées ont été réalisées à trois températures différentes : 50, 60 et 70°C.
Les feuilles de laurier noble fraiche destinées au processus de désorption sont découpées en forme rectangulaire (4cm*2cm) sont suspendues en neuf bocaux.
Les échantillons sont introduits dans les bocaux, les neufs bocaux sont ensuite placés dans une étuve réglée à la valeur de la température souhaitée, jusqu'à de l'équilibre thermodynamique entre l'échantillon et son milieu environnant, de manière à ce que la masse de chaque échantillon réside constante.

Figure 1 : Dispositif de réalisation des isothermes de désorption

Le tableau n°1, regroupe les activités de l'eau pour les différentes solutions considérées en fonction de la température.

| sels | $a_w$ (50°C) | $a_w$ (60°C) | $a_w$ (70°C) |
|---|---|---|---|
| KOH | 0.057 | 0.055 | 0.053 |
| LiCl | 0.111 | 0.11 | 0.108 |
| $MgCl_2$ | 0.304 | 0.295 | 0.288 |
| $K_2CO_3$ | 0.427 | 0.421 | 0.416 |
| NaBr | 0.512 | 0.491 | 0.473 |
| $NaNO_3$ | 0.588 | 0.565 | 0.544 |
| NaCl | 0.718 | 0.703 | 0.689 |
| KCl | 0.777 | 0.751 | 0.727 |
| $BaCl_2$ | 0.882 | 0.872 | 0.863 |

Tableau 1 : Activité de l'eau en fonction de la température

La mesure de l'humidité est réalisée par pesée des échantillons à l'aide d'une balance de précision de 0.001g. En pratique, l'équilibre est atteint après ***dix jours*** de la date de mise des échantillons dans l'étuve pour la désorption.
Selon la norme ASTM D2016 – 74, la méthode gravimétrique statique consiste à remet les échantillons dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures afin de déterminer la masse sèche des échantillons.
La teneur en eau d'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$X_{éq} = \frac{M_{éq} - M_s}{M_S} \quad (1)$$

**2.2 Les modèles mathématiques**

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles mathématiques sous forme empirique et semi empirique pour décrire la relation graphique entre la teneur en eau d'équilibre, l'humidité relative d'équilibre et la température. Dans ce travail, nous avons choisi quatre modèles pour le lissage des données expérimentales (tableau 2).

| Noms des modèles | Equation | Zone de validation |
|---|---|---|
| Kuhn (1964) | $X_{éq} = \frac{a}{ln\,(a_w)} + b$ | Zone 2 |
| Chung-Pfost (1967) | $X_{éq} = \frac{1}{b}\,(ln\,(a) - ln\,(-a_w))$ | Courbe complète |
| Dent (1977) | $X_{éq} = \frac{a_w}{a.{a_w}^2 + b.a_w + c}$ | Courbe complète |
| Peleg (1993) | $X_{éq} = a.{a_w}^{k_1} + b.{a_w}^{k_2}$ | Courbe complète |

Tableau 2 : Modèles des isothermes de sorption

### 2.3 Chaleur isostérique

La chaleur isostérique de sorption peut être calculée à partir d'une relation dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron équation (2) [2,3]. Cette relation nécessite de déterminer les isothermes à différentes températures afin de calculer la variation logarithmique de l'humidité relative en fonction de l'inverse de la température, pour une teneur en eau d'équilibre fixée. Cependant, à partir des équations modifiées, il est possible d'obtenir l'expression analytique de la chaleur de sorption. Cette approche suppose que la chaleur isostérique ne varie pas avec la température.

$$\frac{\partial \ln\,(a_w)}{\partial(\frac{1}{T})} = \frac{-Q_{st} - L_V}{R} = \frac{-q_{st,n}}{R} \qquad (2)$$

## 3. Résultats et discussions

### 3.1 Isotherme de désorption

La figure 2 représente la distribution des points expérimentaux relatifs aux isothermes de désorption du laurier noble pour les trois températures étudiées. Ces courbes présentent une allure sigmoïdale indiquant les trois zones de liaison de l'eau. Elles sont de types II, caractéristique des produits agroalimentaires, aromatiques et médicinaux. L'examen des quatre isothermes obtenues montre que pour une même activité de l'eau l'augmentation de la température provoque une réduction de la teneur en eau d'équilibre [4,5].

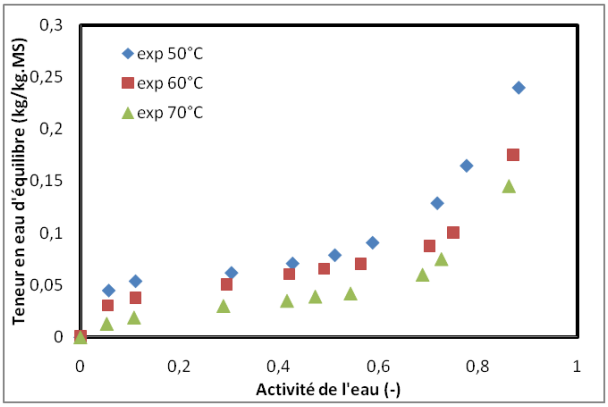


Figure 2 : Isothermes de désorption déterminées à trois températures différentes

### 3.2 Modélisation des isothermes de désorption

Le traitement des résultats expérimentaux s'est fait par la méthode de la régression non-linéaire en utilisant un logiciel « Curve Expert 1.4 ». Le tableau 3 représente les paramètres et les critères de jugement relatifs aux différents modèles appliqués à chaque température.

Le coefficient de corrélation ($R^2$) est l'un des premiers critères permettant de prévoir la meilleure équation décrivant les courbes de séchage. En plus du coefficient de corrélation $R^2$, la moyenne des carrés des écarts entre les données expérimentales et calculées $\chi^2$ a été également utilisée pour vérifier le meilleur lissage des points expérimentaux.

Les expressions mathématiques de ces deux paramètres sont :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(XR_{i\,exp} - XR_{i\,pre})^2}{\sum_{i=1}^{n}(\overline{XR} - XR_{i\,pre})^2} \quad (3)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{1}^{n}(XR_{i\,exp} - XR_{i\,pre})^2}{N - z} \quad (4)$$

| Modèles | T° (C) | Paramètres | | Critères de comparaison | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $R^2$ | $\chi^2$ |
| | 50°C | a=0,3098<br>c=0,0758 | b=4,9431<br>d=0,1710 | 0,99957199 | 0,00235750 |
| Peleg | 60°C | a= 0,3188<br>c= 0,0818 | b=8,6894<br>d=0,3608 | 0,99962771 | 0,001150499 |
| | 70°C | a=0,2819<br>c=0,0517 | b=7,2584<br>d=0,4548 | 0,99944573 | 0,00168980 |
| | 50°C | a=-21,5243<br>c=-0,0399 | b=23,1628 | 0,99824157 | 0,00460274 |
| Dent | 60°C | a=-28,1085<br>c=0,1155 | b=30,2130 | 0,99238067 | 0,00620404 |
| | 70°C | a= -47,4194<br>c=1,3537 | b=46,2631 | 0,99841772 | 0,00260564 |
| | 50°C | a=-0,0261<br>b=0,0426 | | 0,99085998 | 0,00918726 |
| Kuhn | 60°C | a=-0,0197<br>b=0,0318 | | 0,99453159 | 0,0486864 |
| | 70°C | a=-0,0198<br>b=0,0104 | | 0,99770793 | 0,00290294 |
| | 50°C | a=1,3495<br>b=11,0058 | | 0,97743706 | 0,01438601 |
| Chung Pfost | 60°C | a=1,4166<br>b=15,3898 | | 0,9712057 | 0,01110659 |
| | 70°C | a=1,0537<br>b=16,1518 | | 0,96325635 | 0,01152225 |

Tableau 3 : Présentation des différents paramètres des modèles relatifs aux isothermes de désorption

Les isothermes sont lissées par quatre modèles. En se basant sur les deux critères de choix (coefficient de corrélation maximal et erreur standard minimal), le modèle de Peleg a fournie le meilleur ajustement aux isothermes, a été retenu. Ce modèle est largement utilisé pour prédire et analyser les isothermes de désorption des produits agroalimentaires et les plantes aromatiques et médicinales **[4, 6]**, il est connu par sa fiable description de ces derniers. En effet, il représente la valeur de $\chi$-carrée réduite la plus faible et le coefficient de corrélation le plus élevé en comparaison avec les autres modèles testés.
La figure 3 représente les trois isothermes de désorption lissées avec le modèle de Peleg.

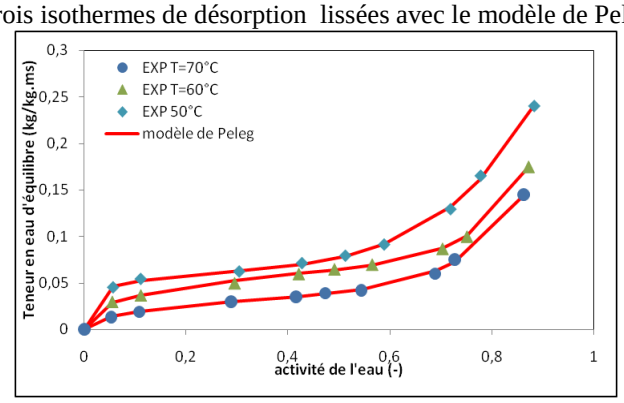


Figure 3 : Lissage des Courbes expérimentales des isothermes de désorption par le modèle de Peleg

### 3.3 Chaleur isostérique

La courbe (Figure 4) montre que la chaleur isostérique est plus importante pour les faibles valeurs de la teneur en eau, ce qui illustre la forte liaison de l'eau avec le substrat, et elle devient négligeable devant la chaleur latente pour les humidités élevées [7].

La chaleur isostérique nette de désorption de l'eau des feuilles de laurier noble ont été corrélées avec la teneur en eau d'équilibre du produit par les relations empiriques suivantes :

$q_{st,n}$(Désorption)=296,5-7409 $X_{éq}$+63402 $X_{éq}^2$- 18011 $X_{éq}^3$ (5)

Avec $R^2$= 0,992

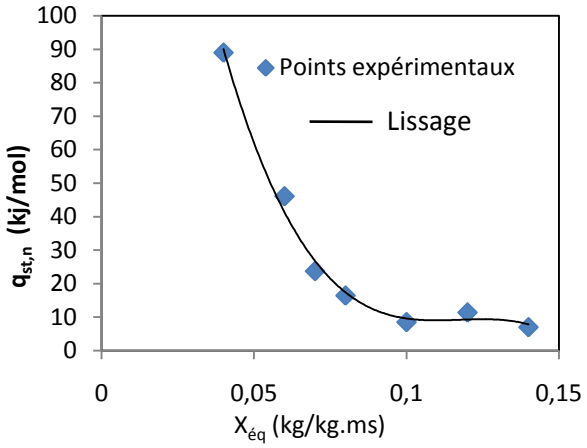


Figure 4: Chaleur isostérique de désorption des feuilles de laurier noble

## Conclusion

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que :

- les isothermes de désorption du laurier noble, déterminées par la méthode gravimétrique statique basée sur l'utilisation des solutions salines saturées pour fixer l'humidité relative ambiante, présentent une allure sigmoïdale et sont décrit le mieux par le modèle de Peleg.
- l'analyse de la courbe d'évolution de la chaleur nette de désorption est en fonction de la teneur en eau d'équilibre permet de constater que la chaleur nette de sorption est importante pour les faibles teneurs en eau. Le lissage de la chaleur nette isostérique en fonction du teneur en eau d'équilibre a donné un polynôme d'ordre 3.

**Nomenclature**

| | | | |
|---|---|---|---|
| $X_{éq}$ | teneur en eau d'équilibre, *kg/kg MS* | Qst | Chaleur isostérique nette de sorption (kJ/mol) |
| T | température, °C | $A_w$ | activité de l'eau |
| R | constant des gaz parfaits | | |

**Références**


[1] C.C. Chen and R.V. Morey, 'Comparison of Four ERH/EMC Equations', Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, Vol. 32, N°3, pp. 983 - 989, 1989.

[2] S. Lahsasni et al, Moisture adsorption-desorption isotherms of prickly pear cladode (Opuntia ficus indica) at different temperatures. Energy Conversion & management, vol. 44, pp. 923-936, 2003..

[2] S. Lahsasni, M. Kouhila , M. Mahrouz, A. Idlimam et A. Jamali, Thin layer convective solar drying of prickly pear peel (Opuntica ficus indica). Energy, 29, 211-224, 2004.

[3] A. Lamharrar et al, Détermination expérimentale des isothermes de sorption et de la chaleur isostérique des feuilles d'absinthe et de menthe pouliot. 13éme journée internationales de thermique 2007.

[4] A.Benhamou et al, Diffusivité hydrique et cinétique de séchage solaire en convection forcée des feuilles marjolaines. Revue des Energies Renouvelables Vol 11 N°1. 75-85,2008.
[6] S. Bennaceur., Etude des isothermes de sorption des feuilles de (Capparis Spinosa L.). 4éme Séminaire Magrébin sur les sciences et les technologies de séchage (SMSTS), 2013.
[7] H.G Kessler, 'Drying - Instantizing', In: Food Engineering and Dairy Technology (Verb AKessler, ed), Freising, pp. 320 – 321, 1981.