

Modélisation des isothermes de sorption des feuilles de marjolaine

A. Benhamou ^{1*}, M. Kouhila ², B. Zeghamati ³ et B. Benyoucef ⁴

¹ Laboratoire de Dynamique des Moteurs et Vibroacoustique
Université M'Hammed Bouguerra, Boumerdès, Algérie

² Laboratoire d'Energie Solaire et Plantes Médicinales
Ecole Normale Supérieure, B.P. 2400, Marrakech, Maroc

³ Laboratoire de Mathématique, Physique et Systèmes, Université de Perpignan
52, Avenue Paul Alduy, Perpignan, France

⁴ Unité de Recherche en Matériaux et Energies Renouvelables
Université Abou Bakr Belkaïd, Tlemcen, Algérie

(reçu le 10 Janvier 2010 – accepté le 25 Mai 2010)

Résumé - Les teneurs en eau d'équilibre de désorption et d'adsorption des feuilles de marjolaine (*Origanum majorana*) ont été déterminées à 30, 40, et 50 °C par la méthode gravimétrique statique. L'équilibre a été obtenu après 12 jours pour la désorption et 9 jours pour l'adsorption. L'effet d'hystérésis thermique est observé dans la gamme des températures testées. Pour la modélisation des isothermes de sorption, et pour la prédiction du comportement hygroscopique lors du stockage ou du séchage, quatre modèles mathématiques ont été utilisés. Le modèle de Peleg à quatre paramètres optimise le lissage des points expérimentaux dans un domaine des activités de l'eau assez important. Des changements relativement importants se font sentir dans les propriétés thermodynamiques de la marjolaine en termes d'enthalpie différentielle et d'entropie. Toutefois, ces derniers se compensent et il est possible qu'ils soient principalement le résultat de différences dans la structure de l'eau autour de la périphérie de la plante et du site qui se combine, tant avant qu'après la sorption.

Abstract - The moisture contents of balance of desorption and of adsorption of the leaves of marjoram (*Oregano marjoram*), were determined to 30, 40, and 50 °C by the static gravimetric method. The balance was obtained after 12 days for desorption and 9 days for the adsorption. The effect of thermal hysteresis is observed in the range of the tested temperatures. For the modeling of the isotherms of sorption, and for the prediction of the hygroscopic behavior, during the storage or during the drying, four mathematical models were used. The model of Peleg in four parameters optimizes the smoothing of the experimental points in a rather important domain of the activities of the water. Relatively important changes are felt in the thermodynamics properties of the marjoram in terms of differential enthalpy and entropy. However, these last ones counterbalance and it is possible that they are mainly the result of differences in the structure of the water around the suburb of the plant and the site which harmonizes, so much before than after the sorption.

Mots clés: Marjolaine - Equilibre hygroscopique - Chaleur de sorption –Entropie de sorption - Isothermes de Sorption - Stockage.

1. INTRODUCTION

L'origan est originaire du bassin méditerranéen et sa cousine la marjolaine vient du sud-ouest de l'Asie. Actuellement, ils sont tous deux cultivés dans de nombreux pays.

* benhamouamina@gmail.com

Symbole de bonheur et de joie, les jeunes mariés grecs en portent des couronnes tressées. La marjolaine est utilisée surtout comme parfum, désinfectant et conservateur. Des recherches récentes ont démontré ses vertus thérapeutiques et de ses propriétés, à savoir: antiseptique, vasodilatatrice, antirhumatismale, expectorante, antalgique et calmante [1-3].

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 [4].

Cette courbe exprime:

- *en ordonnée*: la teneur en eau d'équilibre du produit, exprimée en kg d'eau par kg de matière sèche (% MS),
- *en abscisse*: soit la concentration en vapeur d'eau de l'atmosphère en équilibre avec le produit, exprimée en humidité relative d'équilibre (HR_{eq}), soit l'activité de l'eau dans le produit (a_w).

Devant la complexité des phénomènes intervenant lors de la sorption de l'eau, quatre modèles mathématiques reposant sur des bases plus ou moins physiques ont été testés. Il s'agit de trois modèles à trois paramètres (BET modifié, Halsey modifié et GAB) et un modèle avec quatre paramètres (Peleg).

L'utilisation d'un modèle convenable pour l'analyse de données expérimentales est une étape essentielle dans les études de conception et d'optimisation d'une unité de séchage. Les produits agroalimentaires sont des mélanges chimiques complexes où les réactions de concurrence obscurcissent souvent l'équilibre de sorption. Une théorie prometteuse qui a été largement appliquée pour étudier les phénomènes physico-chimiques [5-7] est la théorie de compensation enthalpie-entropie. Cette théorie approuve que la compensation résulte des changements naturels de l'interaction entre le corps dissous et le dissolvant causant la réaction et que le rapport entre l'enthalpie et l'entropie soit linéaire [8].

Les objectifs de notre travail sont les suivants:

- o déterminer les isothermes de sorption de la marjolaine pour optimiser les conditions hygroscopiques d'équilibre en vue d'une valorisation et une meilleure conservation durant l'opération de stockage,
- o déterminer un modèle de transfert d'eau adéquat et reposant sur une comparaison entre des profils de teneur en eau calculés et mesurés [9, 10].
- o étudier et calculer les propriétés thermodynamiques de la marjolaine.

2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

2.1 Matériel et mode opératoire

Les procédures d'obtention des isothermes de sorption de l'eau des produits agroalimentaire sont décrites en détail par plusieurs auteurs [11, 12]. Parmi ces

procédures, on utilise soit des méthodes dynamiques où l'échantillon est placé dans un courant de gaz, de température et d'humidité maintenues constantes, sans agitation d'air, soit des procédures statiques où l'échantillon à adsorber ou à désorber, est placé dans des enceintes contenant des solutions de sels saturées et maintenues à température et à humidité relative constantes, jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Pour déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption de la marjolaine, nous avons opté pour la méthode des solutions salines saturées. 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, ($\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$), K_2CO_3 , NaNO_3 , KCl et ($\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$). Ces solutions sont préparées dans des bocaux hermétiques et sont maintenues isothermes dans une étuve régulée en température [13, 14]. L'échantillon est suspendu dans le bocal, au-dessus des sels, (Fig. 1) et reste donc dans une ambiance stabilisée en température et en hygrométrie.

Le problème essentiel des mesures effectuées par cette méthode statistique est que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est très long. La vitesse de diffusion de la vapeur d'eau est un facteur limitant [15]. Mais cette méthode présente notamment l'avantage de permettre d'obtenir de façon continue toutes les valeurs de l'humidité relative entre 5 et 90 % [16, 17].

Tableau 1: Valeurs standards des activités de l'eau des solutions salines utilisées

	KOH	$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	K_2CO_3	NaNO_3	KCl	$\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
30 °C	0,738	0,3238	0,4317	0,7275	0,8362	0,8980
40 °C	0,626	0,3159	0,4230	0,7100	0,8232	0,8910
50 °C	0,572	0,3054	0,4091	0,6904	0,8120	0,8823

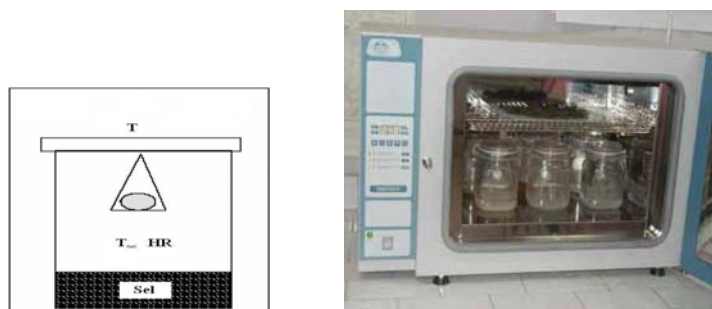


Fig. 1: Dispositif expérimental pour la mesure des isothermes de sorption

On effectue régulièrement la pesée de l'échantillon, jusqu'à ce que le poids mesuré ne varie plus. On atteint alors l'équilibre hygroscopique.

On détermine l'extrait sec de l'échantillon. On connaît alors, pour une hygrométrie donnée, la teneur en eau de l'échantillon.

Si l'échantillon placé dans l'enceinte est humide, on obtient la courbe de désorption, c'est-à-dire que l'échantillon perd de l'eau pour atteindre l'équilibre.

Par contre, si l'échantillon est sec initialement, on obtient une courbe d'adsorption. Les figures 2 et 3 illustrent ces résultats.

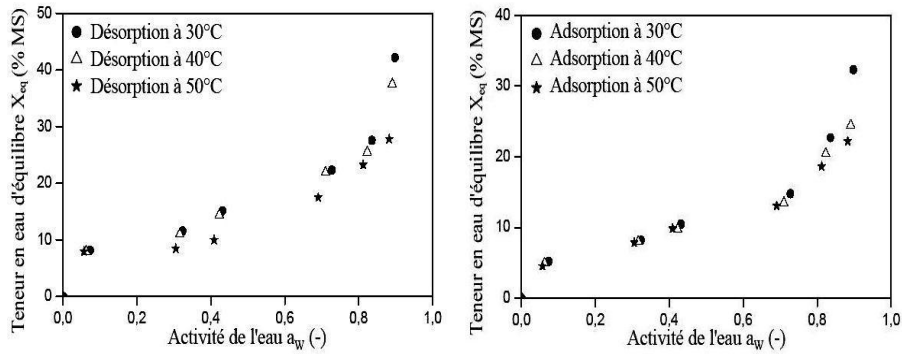


Fig. 2: Isothermes de désorption et d'adsorption dans le système marjolaine/eau

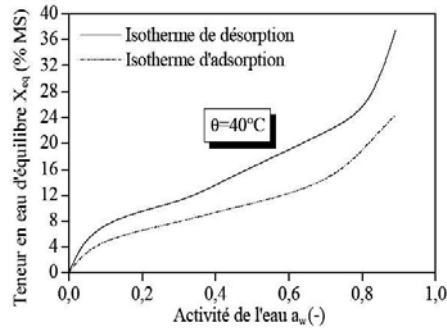


Fig. 3: Hystérésis de sorption observé pour les feuilles de marjolaine

2.2 Critères statistiques de choix des modèles décrivant les isothermes de sorption

De nombreuses équations ont été proposées pour modéliser les isothermes de sorption. Certaines se basent sur un modèle théorique d'adsorption, alors que d'autres sont de nature empirique. Un inconvénient de ces relations est qu'elles ne sont pas applicables sur toute la gamme des humidités relatives.

Dans ce travail, nous avons étudié en détail quatre modèles mathématiques utilisés par plusieurs auteurs [17-19] pour l'ajustement et la modélisation des isothermes de sorption des produits étudiés. Le **Tableau 2** regroupe les modèles utilisés et leurs équations.

Le principe de la méthode des moindres carrés est appliqué à des modèles non linéaires par rapport aux paramètres à identifier. Le coefficient de corrélation (r) reste le premier critère d'ajustement.

La méthode de résolution utilisée dans ce travail est l'algorithme de Levenberg-Marquardt avec le logiciel CurveExpert 3.1 et le logiciel Origine 6.0. Ces logiciels proposent comme critères d'ajustement et de choix du modèle adéquat, le calcul de l'écart type de X_{eq} autour de la ligne d'ajustement, appelée l'erreur type d'estimation (ESH), et l'erreur relative moyenne (EMR). Ces paramètres statistiques sont définis comme suit.

Tableau 2: Modèles mathématiques utilisés

Nom du modèle	Expression du modèle	Ref.
BET modifié	$X_{eq} = \frac{(A + B.\theta).C.a_w}{(1 - a_w) \times [1 - a_w + C.a_w]}$	[35]
Halsey modifié	$a_w = \exp \left[\frac{-\exp(A + B.\theta)}{X_{eq}^C} \right]$	[36]
GAB	$X_{eq} = \frac{A.B.C.a_w}{(1 - B.a_w) \times [1 - B.a_w + B.a_w]}$ $B = B_0 \exp(h_1 / (RT)), C = C_0 \exp(h_2 / (RT))$	[37]
Peleg	$X_{eq} = A.(a_w)^C + B.(a_w)^D$	[38]

$$r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(X_{eqi,pre} - \overline{X_{eqi,exp}} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \left(X_{eqi,exp} - \overline{X_{eqi,exp}} \right)^2}} \quad (1)$$

La teneur en eau moyenne expérimentale est définie par: $\overline{X_{eqi,exp}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{eqi,exp}$

$$ESH = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre} \right)^2}{d_f}} \quad (2)$$

$$EMR = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre}}{X_{eqi,exp}} \right| \quad (3)$$

Avec:

$X_{eqi,exp}$: $i^{ème}$ teneur en eau expérimentale d'équilibre (% MS), $X_{eqi,pre}$: $i^{ème}$ teneur en eau prédite d'équilibre (% MS), N : Nombre de points expérimentaux, {dans notre cas, (N=6)}, d_f : Degré de liberté de la régression du modèle, { $d_f = N - n$ }, N : Nombre de variables de chaque modèle.

Pour identifier les paramètres du modèle et savoir si les résidus entre les valeurs calculées avec le modèle et celles de l'expérience sont minimales, on procède au calcul de l'erreur résiduelle, définie par:

$$e_i = X_{eqi,exp} - X_{eqi,pre} \quad (4)$$

2.3 Chaleur isostérique ou enthalpie différentielle de sorption

La chaleur isostérique de sorption peut être calculée à partir d'une relation dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron {(Eq. 5)}, [20-23]. 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.

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} = - \frac{Q_{st} - L_v}{R} = \frac{-q_{st}}{R} \quad (5)$$

Où: 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, X_{eq} (kg/mol); T 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.

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.

Le calcul de q_{st} peut se faire en exploitant les courbes isothermes de sorption obtenues à différentes températures. La valeur de q_{st} augmente généralement à mesure que le degré de déshydratation avance. La chaleur isostérique se calcule par la relation:

$$Q_{st} = q_{st} + L_v \quad (6)$$

2.4 Théorie de compensation enthalpie-entropie

L'entropie différentielle peut être calculée à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz {(Eq. (7))} où l'énergie libre de Gibbs est calculée par l'équation (8) [24].

$$\Delta S = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (7)$$

$$\Delta G = RT \times \ln(a_w) \quad (8)$$

En substituant l'équation (8) dans l'équation (7) et en arrangeant le résultat, nous obtenons:

$$\ln(a_w) = \frac{-q_{st}}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

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

$$q_{st} = T_\beta \cdot \Delta S + \Delta G_\beta \quad (10)$$

La température isocinétique, T_β , représente la température à laquelle toutes les réactions de la série procèdent au même taux et l'énergie libre à la température, T_β , ΔG_β fournit un critère pour évaluer si le processus de la sorption d'eau est spontanée ($-\Delta G_\beta$) ou non ($+\Delta G_\beta$).

La chaleur isostérique nette de sorption n'est autre que le coefficient directeur de la courbe $\ln(a_w)$ en fonction de $(1/T)$ pour une humidité du produit constante à R près. L'entropie différentielle, quant à elle, représente l'intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées à R près.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Isothermes de sorption de la marjolaine

L'équilibre hygroscopique des feuilles de marjolaine est atteint au bout de 12 jours pour la désorption et au bout de 9 jours pour l'adsorption. Les teneurs en eau d'équilibre X_{eq} sont groupés dans le **Tableau 3** pour trois températures 30 °C, 40 °C et 50 °C.

Tableau 3: Valeurs des équilibres de sorption des feuilles de marjolaine (30 °C, 40 °C, 50 °C)

30 °C			40 °C			50 °C		
a_w	des	ads	a_w	des	ads	a_w	des	ads
0.0738	8.1146	5.1724	0.0626	7.9254	4.9550	0.0572	7.9137	4.5455
0.3238	11.5556	8.2040	0.3159	10.9474	7.9812	0.3054	8.4211	7.8603
0.4317	15.1163	10.4803	0.4230	14.3737	9.7614	0.4091	9.9567	9.8684
0.7275	22.3256	14.7826	0.7100	21.9027	13.4694	0.6904	17.5055	13.0435
0.8362	27.5610	22.7074	0.8232	25.5000	20.4255	0.8120	23.2558	18.6441
0.8980	42.2222	32.3113	0.8910	37.5000	24.4444	0.8823	27.8075	22.1739

Les isothermes de désorption et d'adsorption expérimentales sont présentées en figure 2. Elles ont une allure sigmoïdale (isotherme de type II), ceci est en concordance avec le comportement des autres produits agroalimentaires et plantes médicinales et aromatiques [25-27].

Les courbes expérimentales obtenues montrent que pour une même activité de l'eau, la teneur en eau d'équilibre augmente quand la température diminue. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [17, 28-30].

Les isothermes d'adsorption et de désorption à 40°C des feuilles de marjolaine s'accompagnent d'un phénomène d'hystérésis plus marqué (Fig. 3). Ce phénomène s'explique en considérant que les pores de structures rigides sont liés avec le milieu ambiant par capillarité.

Lors de l'adsorption, les capillaires fins désorbent l'eau puisque le milieu ambiant a une humidité relative plus grande que celle des pores. Quand la pression partielle de la vapeur d'air devient supérieure à celle du liquide dans les capillaires, l'humidité change à l'intérieur des pores [31].

3.2 Modélisation des isothermes de sorption des feuilles de marjolaine

Les courbes de sorption expérimentales et modélisées par les équations utilisés, sont illustrées par les figures 4 et 5. Une simple analyse des quatre modèles statistiques montre que le modèle de Peleg à 4 paramètres est le plus approprié pour décrire les isothermes de sorption de marjolaine.

Ce modèle présente les coefficients de corrélation 'r' les plus élevés et des erreurs d'estimation ESH et EMR les plus faibles.

Les **Tableaux 4** et 5 présentent les paramètres statistiques et les coefficients des modèles utilisés.

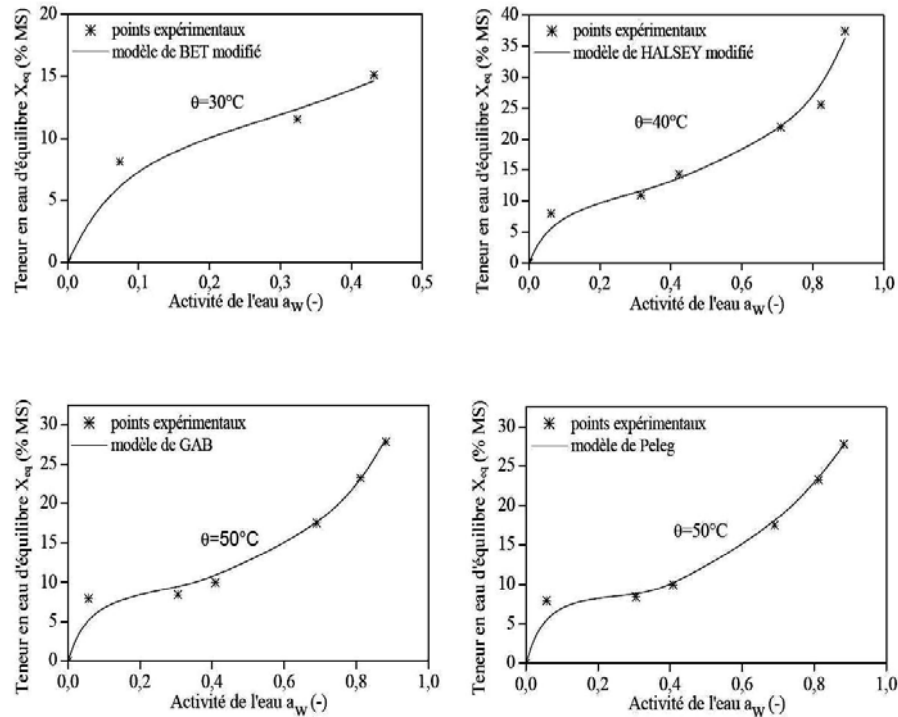


Fig. 4: Isothermes de désorption des feuilles de la marjolaine décrites par quatre modèles

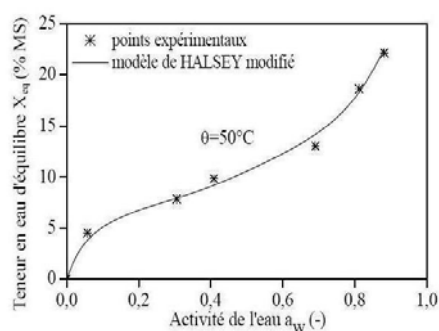
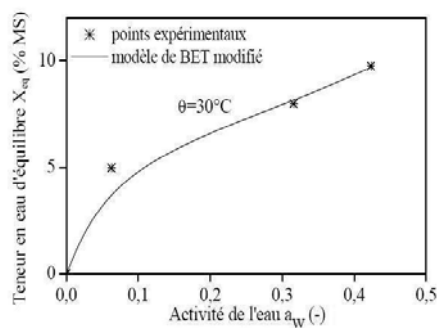
Tableau 4: Constantes des modèles issues des isothermes de désorption de la marjolaine

	BET modifié	Halsey modifié	GAB	Peleg
A	-10.2872	8.5432	0.8563	29.0603
B	0.6237	-0.0864	$4.64 \cdot 10^9$	7.45
C	95.6	2.0179	6.9052	2.8873
D				0.2145

B_0			0.403	
C_0			$2.2000 \cdot 10^{-3}$	
h_1			2021.1579	
h_2			77148.8598	
r	1	0.9917	0.9847	0.9999
EMR (%)	3.2280	5.7505	7.0279	0.8173
ESH	0.4671	1.8126	2.8163	0.1703

Tableau 5: Constantes des modèles issues des isothermes d'adsorption de la marjolaine

	BET modifié	Halsey modifié	GAB	Peleg
A	-16.6456	8.5432	0.8563	29.0603
B	0.5588	-0.0864	$4.64 \cdot 10^9$	7.45
C	$6.46 \cdot 10^1$	2.1483	5.1616	0.3878
D				9.3078
B_0			0.1961	
C_0			10.7	
h_1			3913.852	
h_2			47425.8467	
r	1	0.9946	0.9936	0.9993
EMR (%)	0.7055	5.9779	7.98	2.8719
ESH	0.0682	0.8913	1.4879	0.5081



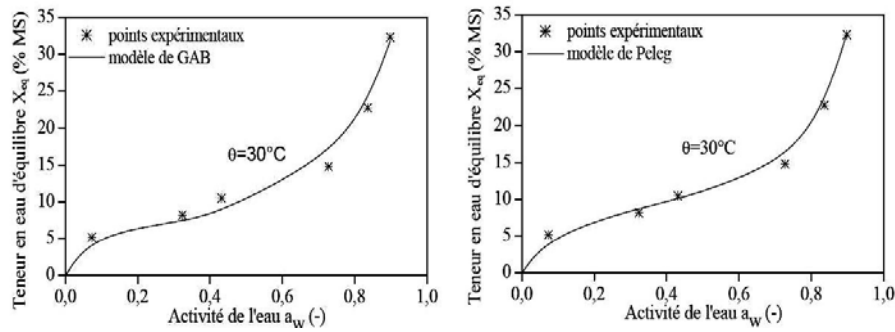


Fig. 5: Isothermes d'adsorption des feuilles de marjolaine décrites par quatre modèles

3.3 Propriétés thermodynamiques des feuilles de marjolaine

La chaleur isostérique peut être calculée à partir des isostères de sorption, données par l'équation (5), pour une teneur en eau d'équilibre constante. La figure 6 présente les chaleurs isostériques d'adsorption et de désorption de la marjolaine à des températures variant entre 30 et 50°C.

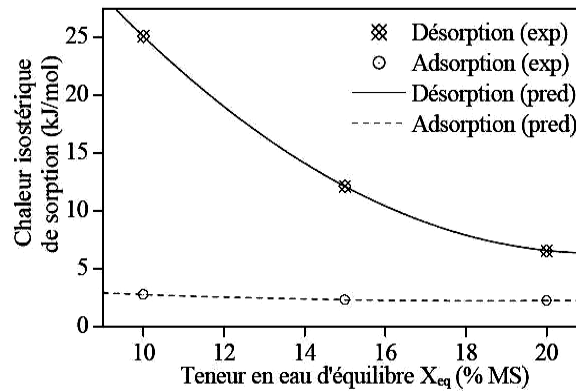


Fig. 6: Chaleurs isostériques d'adsorption et de désorption des feuilles de marjolaine en fonction de la teneur en eau d'équilibre

Cette courbe 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 de vaporisation de l'eau pour des teneurs en eau élevées [32].

L'énergie nécessaire au processus de désorption est supérieure à l'énergie nécessaire au phénomène d'adsorption. Des résultats similaires sont cités par d'autres auteurs [17, 30, 33, 34]. Les valeurs obtenues expérimentalement ont été corrélées avec satisfaction par les relations polynomiales suivantes:

$$q_{st}(\text{des}) = 73.2788 - 6.3017 X_{eq} + 0.1483 X_{eq}^2$$

$$q_{st}(\text{des}) \text{ exprimée en (kJ/mol)} \quad r = 1$$

$$q_{st}(\text{ads}) = 4.8074 - 0.2756 X_{eq} + 0.0074 X_{eq}^2$$

$$q_{st}(\text{ads}) \text{ exprimée en (kJ/mol)} \quad r = 1$$

L'entropie différentielle de sorption est calculée à partir de l'équation (9). La méthode d'optimisation non linéaire basée sur l'algorithme de Marquardt - Levenberg est appliquée pour calculer l'entropie différentielle de sorption de la marjolaine.

L'entropie différentielle n'est autre que l'intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées à R près. La figure 7 présente les entropies différentielles d'adsorption et de désorption de la marjolaine pour les températures 30, 40 et 50°C.

Les valeurs obtenues expérimentalement sont corrélées, avec un coefficient de corrélation voisin de l'unité, par les polynômes suivants:

$$\Delta S(\text{des}) = 206.5612 - 18.0066 X_{eq} + 0.4280 X_{eq}^2$$

$$\Delta S(\text{des}) \text{ exprimée en (J/mol.K)} \quad r = 1$$

$$\Delta S(\text{ads}) = 13.4062 - 0.6431 X_{eq} + 0.0124 X_{eq}^2$$

$$\Delta S(\text{ads}) \text{ exprimée en (J/mol.K)} \quad r = 1$$

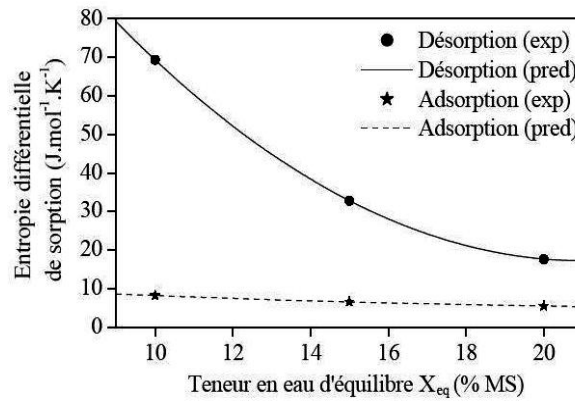


Fig. 7: Entropies différentielles d'adsorption et de désorption des feuilles de la marjolaine en fonction de la teneur en eau d'équilibre

3.4 Théorie de compensation

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.

La figure 8 met en évidence cette théorie de compensation pour des feuilles de marjolaine. Selon cette théorie, le rapport linéaire entre l'enthalpie et l'entropie pour une réaction spécifique est donné par l'équation (10).

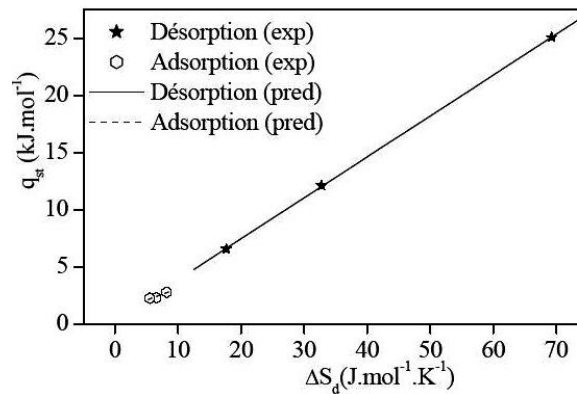


Fig. 8: Théorie de compensation enthalpie/entropie des feuilles de marjolaine

La température isocinétique, T_β représente la température à laquelle toutes les réactions de la série procèdent au même taux et l'énergie libre à la température T_β , ΔG_β fournit un critère pour évaluer si le processus de la sorption d'eau est spontané ($-\Delta G_\beta$) ou non ($+\Delta G_\beta$). Les valeurs obtenues expérimentalement pour des feuilles de marjolaine sont :

$$T_\beta = 357.84 \text{ K} \quad (\text{désorption})$$

$$T_\beta = 204.99 \text{ K} \quad (\text{adsorption})$$

$$\Delta G_\beta = 320.14 \text{ J/mol} \quad (\text{désorption})$$

$$\Delta G_\beta = 1076.12 \text{ J/mol} \quad (\text{désorption})$$

4. CONCLUSION

Les courbes d'adsorption et de désorption des feuilles de marjolaine ont été déterminées expérimentalement pour trois températures (30, 40 et 50 °C).

Ces courbes sont décrites par quatre modèles mathématiques. On remarque que les courbes prédites par le modèle de Peleg coïncident avec les points expérimentaux dans le domaine d'activités allant de 0 à 0,9. Le modèle de BET décrit aussi les isothermes de sorption des feuilles de marjolaine pour des activités de l'eau inférieures à 0,5.

Le phénomène d'hystérésis thermique, qui montre l'effet de mémoire des produits végétaux et agroalimentaires sur leurs propriétés hygroscopiques, a été observé pour les feuilles de marjolaine. La nature de l'interaction eau-produit est mise en évidence dans l'enthalpie différentielle de sorption.

La courbe de la compensation entre l'enthalpie et l'entropie montre que la partie linéaire se corrèle bien pour la sorption d'eau de marjolaine, et que l'adsorption et la désorption de l'eau sont irréversibles, et que tous les deux sont des mécanismes d'entraînement enthalpiques.

NOMENCLATURE

A, B, C, D: Coefficients des modèles	X_{eq} : Teneur en eau d'équilibre (% MS)
ads : Adsorption	EMR : Erreur moyenne relative (%)
a_w : Activité de l'eau (-)	ESH : Erreur standart de l'humidité (%)
B_0 , C_0 , h_1 , h_2 : Coefficients de GAB	r : Coefficient de corrélation
MS : Matière sèche	T : Température absolue (K)
exp : Expérimentale	ΔS : Entropie de sorption (J/mol.K)
Pr ed : Prédite par le modèle	ΔG : Energie libre (J/mol)
des : Désorption	θ : Température (°C)

REFERENCES

- [1] S.G. Deans and K.P. Svoboda, 'The Antimicrobial Properties of Majoram (*Origanum majorana* L.) Volatile Oil', Flavour and Fragrance Journal, Vol. 5, N°3, pp. 187 - 190, 1990.
- [2] C. Busatta, R.S. Vidal, A.S. Popielski, A.J. Mossi, C. Dariva, M.R.A. Rodrigues, F.C. Corazza, M.L. Corazza, J. Vladimir Oliveira and R.L. Cansian, 'Application of *Origanum majorana* L. Essential Oil as an Antimicrobial Agent in Sausage', Food Microbiology, Vol. 25, N°1, pp. 207 - 211, 2008.
- [3] E. Vagi, E. Rapavi, M. Hadolin, K. Vasarhelyine Peredi, A. Balazs, A. Blazovics and B. Simandi, 'Phenolic and Triterpenoid Antioxidants from *Origanum majorana* L. Herb and Extracts Obtained with Different Solvents', Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 53, N°1, pp. 17 - 21, 2005.
- [4] 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.
- [5] J.E. Leffler, 'Concerning the Isokinetic Relationship', Nature, Vol. 205, pp. 1101 - 1102, 1965.
- [6] J. Heyrovsky, 'Determination of Isokinetic Temperature', Nature, Vol. 227, pp. 66 - 67, 1970.
- [7] R.J. Aguerre, C. Suarez and P.E. Viollaz, 'Enthalpy-Entropy Compensation in Sorption Phenomena: Application to the Prediction of the Effect of Temperature on Food Isotherms', Journal of Food Science, Vol. 51, N°6, pp. 1547 - 1549, 1986.
- [8] W.A.M. McMinn, A.H. Al-Muhtassib and T.R.A. Magee, 'Enthalpy-Entropy Compensation in Sorption Phenomena of Starch Materials', Food Research International, Vol. 38, N°5, pp. 505 - 510, 2003.
- [9] N. Arslan and H. Tog'ul, 'The Fitting of Various Models to Water Sorption Isotherms of Tea Stored in a Chamber under Controlled Temperature and Humidity', Journal of Stored Products Research, Vol. 42, N°2, pp. 112 - 135, 2006.

- [10] N. Arslan and H. Tog'ul, 'Modelling of Water Sorption Isotherms of Macaroni Stored in a Chamber under Controlled Humidity and Thermodynamic Approach', *Journal of Food Engineering*, Vol. 69, N°2, pp. 133 - 145, 2005.
- [11] S. Gal, 'The Need for, and Practical Applications of Sorption Data', In *Physical Properties of Foods -2*, Ed. R. Jowit et al., Elsevier Applied Physical Science, London and New York, pp. 13 - 25, 1987.
- [12] W. Wolf, W.E.L. Speiss and G. Jung, 'Standardization of Isotherm Measurements', in D. Simatos and J.L. Multon (Eds.), *Properties of Water in Foods*, Martinus Nijhoff Publishers, pp. 661 - 679, Dordrecht, The Netherlands, 1985.
- [13] H. Bizot et J.L. Multon, 'Méthode de Référence pour la Mesure de l'Activité de l'Eau dans les Produits Alimentaires', *Annales de Technologie Agricole*, Vol. 27, N°2, pp. 441 - 448, 1978.
- [14] L. Greenspan, 'Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions', *Journal of Research of the National Bureau of Standards, A, Physics and Chemistry*, Vol. 81A, N°1, pp. 89 - 96, 1977.
- [15] N. Kechaou, 'Etude Théorique et Expérimentale du Processus de Séchage de Produits Agro-Alimentaires', Thèse de Doctorat d'État, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 192 p., 2000.
- [16] S. Lahsasni, M. Kouhila, M. Mahrouz and M. Fliyou, 'Moisture Adsorption-Desorption Isotherms of Prickly Pear Cladode (*Opuntia Ficus Indica*) at Different Temperatures', *Energy Conversion and Management*, Vol. 44, N°6, pp. 923 - 936, 2003.
- [17] A. Idlimam, A. Lamharrar, N. Abdenouri, Kane C.S. Ethmane, S. Akkad, A. Jamali and M. Kouhila, 'Thermodynamic Properties and Moisture Sorption Isotherms of *Argania spinosa* and *Zygophyllum gaetulum*', *Journal of Agronomy*, Vol. 7, N°1, pp. 1 - 14, 2008.
- [18] S. Lahsasni, M. Kouhila and M. Mahrouz, 'Adsorption-Desorption Isotherms and Heat of Sorption of Prickly Pear Fruit (*Opuntia Ficus Indica*)', *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, N°2, pp. 249 - 261, 2004.
- [19] M. Kouhila, A. Belghit, M. Daguenet and B.C. Boutaleb, 'Experimental Determination Of The Sorption Isotherms Of Mint (*Mentha Viridis*), Sage (*Salvia Officinalis*) And Verbena (*Lippia citriodora*)', *Journal of Food Engineering*, Vol. 47, N°4, pp. 281 - 287, 2001.
- [20] M.D. Hossain, B.K. Bala, M.A. Hossain and M.R.A. Mondol, 'Sorption Isotherms and Heat of Sorption of Pineapple', *Journal of Food Engineering*, Vol. 48, N°2, pp. 103 - 107, 2001.
- [21] T.P. Labuza, A. Kaanane and J.Y. Chen, 'Effect of Temperature on the Moisture Sorption Isotherms and Water Activity Shift of Two Dehydrates Foods', *Journal of Food Science*, Vol. 50, pp. 385-391, 1985.
- [22] E. Tsami, 'Net Isosteric Heat of Sorption n Dried Fruits', *Journal of Food Engineering*, Vol. 14, N°4, pp. 327 - 335, 1991.
- [23] Z.N. Veltchev and N.D. Menkov, 'Desorption Isotherms of Apples at Several Temperatures', *Drying Technology*, Vol. 18, N°4-5, pp. 1127 - 1137, 2000.
- [24] C.I. Beristain, H.S. Garcia and E. Azuara, 'Enthalpy-Entropy Compensation in Food Vapour Adsorption', *Journal of Food Engineering*, Vol. 30, N°3-4, pp. 405 - 415, 1996.
- [25] H.A. Iglesias and J. Chirife, 'Water Sorption Parameters for Food and Food Components', *Handbook of food isotherms*, Academic Press, New York, 1982a.

- [26] M. Kouhila, A. Belghit et M. Daguenet, '*Approche Expérimentale des Isothermes de Sorption de la Menthe en vue d'un Séchage par Energie Solaire*', Revue des Energies Renouvelables, Vol. 2, N°1, pp. 61 - 68, 1999.
- [27] N.D. Menkov, H.M. Paskalev, D.I. Galyazkov and M. Kerezieva-Rakova, '*Applying the Linear Equation of Correlation of Brunauer-Emmet-Teller (BET)- Monolayer Moisture Content with Temperature*', Nahrung, Vol. 43, N°2, pp. 118-121, 1999.
- [28] M. Kouhila, N. Kechaou, M. Otmani, M. Fliyou and S. Lahsasni, '*Experimental Study of Sorption Isotherms and Drying Kinetics of Moroccan Eucalyptus Globulus*', Drying Technology, Vol. 20, N°10, pp. 2027 - 2039, 2002.
- [29] A. Belghit, M. Kouhila and B.C. Boutaleb, '*Experimental Study of Drying Kinetics By Forced Convection of Aromatic Plants*', Energy Conversion and Management, Vol. 41, N°12, pp. 1303 – 1321, 2000.
- [30] J. Stencl, '*Water Activity of Skimmed Milk Powder in the Temperature Range of 20-45 °C*', Acta veterinaria Brno, Vol. 68, N°3, pp. 209 - 215, 1999.
- [31] H.G. Kessler, '*Drying - Instantizing*', In: Food Engineering and Dairy Technology (Verb A Kessler, ed), Freising, pp. 320 – 321, 1981.
- [32] N. Wang and J.G. Brennan, '*Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Potatoes at Four Temperatures*', Journal of Food Engineering, Vol. 14, N°4, pp. 269 - 287, 1991.
- [33] W.A.M. Mc Minn and T.R.A. Magee, '*Thermodynamic Properties of Moisture Sorption of Potato*', Journal of Food Engineering, Vol. 60, N°2, pp. 157 – 165, 2003a.
- [34] S. Simal, A. Femenia, A. Castell-Palou and C. Rossello, '*Water Desorption Thermodynamic Properties of Pineapple*', Journal of Food Engineering, Vol. 80, N°4, pp.1293 - 1301, 2007.
- [35] S. Brunauer, P.H. Emmmett and E. Teiller, '*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*', Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, pp. 309 - 319, 1938.
- [36] H.A. Iglesias and J. Chirife, '*BET Monolayer Values in Dehydrated Foods and Food Components*', Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, Vol. 9, pp. 107 – 113, 1976c.
- [37] C. Van den Berg and S. Bruin, '*Water Activity and its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects*', In '*Water Activity: Influence on Food Quality*', L.B. Rockland and G.E. Stewart (Eds.), Academic Press, New York, pp. 45 - 58, 1981.
- [38] M. Peleg, '*Assessment of a Semi-Empirical Four Parameter General Model for Sigmoid Moisture Sorption Isotherms*', Journal of Food Process Engineering; Vol. 16, N°1, pp. 21 - 37, 1993.