

ISOTHERMES DE SORPTION : MODELES ET DETERMINATION

SOMMAIRE

1	DEFINITIONS	2
1.1	Teneur en eau	2
1.2	Activité de l'eau	2
2	ISOTHERMES DE SORPTION	3
2.1	Définition	3
2.2	Formes et modèles des isothermes de sorption	3
3	METROLOGIE	8
3.1	Méthode gravimétrique (Eau)	8
3.2	Méthode dynamique (Azote)	10
3.2.1	Principe de mesure	10
3.2.2	Modélisation	11
	BIBLIOGRAPHIE	14
	ANNEXE A1 : ACTIVITE DE L'EAU DE CERTAINS PRODUITS	15
	ANNEXE A2 : ACTIVITE DE L'EAU DE SOLUTIONS SALINES SATUREES	16

1 DEFINITIONS

1.1 Teneur en eau

Tout produit qu'il soit d'origine végétale, animale ou minérale contient de l'eau, on peut donc distinguer dans tout produit de masse totale m :

- Une masse m_e d'eau
- La masse restante $m_s = m - m_e$ appelée masse anhydre ou masse sèche.

Comme pour l'air humide, on définit l'humidité ou teneur en eau du produit (en base sèche) par :

$$X = \frac{m_e}{m_s} \quad (1)$$

L'humidité d'un produit peut aussi être définie par la teneur en eau en base humide

$$X_h = \frac{m_e}{m}$$

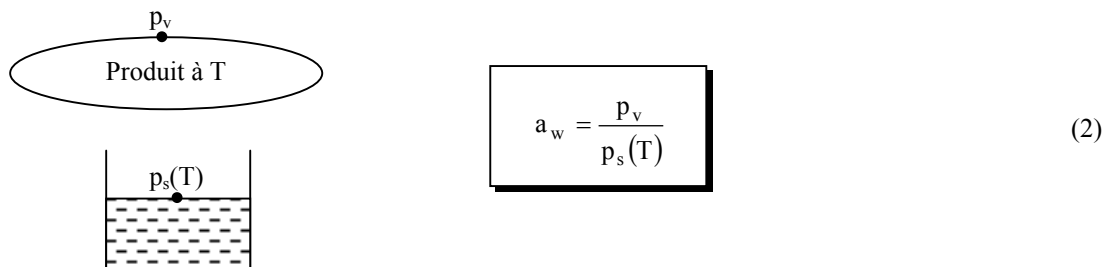
Les deux grandeurs sont liées par les relations :

$$X = \frac{X_h}{1 - X_h} \quad \text{et} \quad X_h = \frac{X}{1 + X}$$

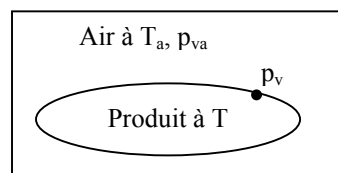
On utilise plus souvent la teneur en eau base sèche, lorsque l'on parlera de teneur en eau sans autre précision il s'agira donc de cette dernière.

1.2 Activité de l'eau

L'activité de l'eau dans un produit est le rapport entre la pression de vapeur d'eau p_v à la surface du produit et la pression de vapeur d'eau pure $p_s(T)$ à la température T du produit.



Considérons maintenant un produit et un air en équilibre l'un avec l'autre, p_v , T , p_{va} et T_a étant respectivement les pressions de vapeur d'eau et les températures du produit et de l'air :



L'équilibre impose : $T = T_a$ (pas de transfert de chaleur) et $p_v = p_{va}$ (pas de transfert de masse). Or l'humidité relative HR_a de l'air s'écrit : $HR_a = \frac{p_{va}}{p_s(T_a)}$ d'où l'on déduit : $Hr_a = a_w$. L'activité de l'eau dans un produit

est donc aussi l'humidité relative d'un air en équilibre avec le produit. L'intérêt de cette grandeur est qu'elle varie faiblement avec la température alors que la pression de vapeur d'eau p_v varie fortement.

Par ailleurs, pour qu'un produit alimentaire puisse se conserver, son activité doit en général être abaissée en-dessous de 0,6, seuil en-dessous duquel les moisissures ne peuvent plus se développer (cf. annexe A1).

2 ISOTHERMES DE SORPTION

2.1 Définition

L'activité a_w de l'eau dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau X et de sa température T . La courbe représentant pour une température T donnée la teneur en eau X d'un produit en fonction de la valeur de l'activité de l'eau a_w ou de l'humidité relative de l'air en équilibre HR est appelée :

- Isotherme d'adsorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec.
- Isotherme de désorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit saturé en eau.

Les deux courbes sont en général différentes (cf. figure 1) car le séchage d'un produit (passage de $a_w = 1$ à $a_w < 0,6$) entraîne des modifications de structure et de porosité irréversibles.

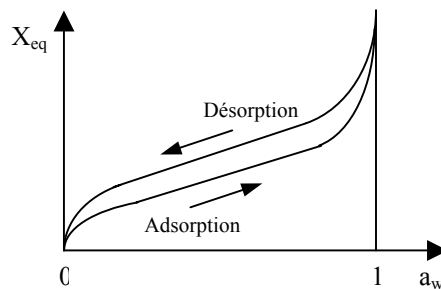


Figure 1 : Allure générale des isothermes de sorption

La connaissance de l'isotherme de désorption est particulièrement importante en vue du séchage d'un produit par entraînement : produit placé dans un courant d'air chaud et sec à T_a , HR_a . La connaissance de l'isotherme de désorption permet de calculer la teneur en eau d'équilibre X_{eq} du produit avec l'air de séchage qui est la limite vers laquelle va tendre la teneur en eau X du produit en fin de séchage. La valeur de X_{eq} est un paramètre qui apparaît en particulier dans les modèles permettant de prévoir l'évolution de la teneur en eau d'un produit au cours de son séchage.

Remarques :

- Il a été montré que certains produits présentent des isothermes d'adsorption différentes selon la méthode utilisée pour dégazer le produit avant de démarrer l'adsorption, on ne peut donc plus parler dans ce cas de l'isotherme (unique) d'adsorption mais spécifier en plus le mode de déshydratation utilisé.
- Les isothermes de désorption peuvent également présenter une variabilité selon le mode de préparation ou de fabrication du produit s'il n'est pas naturel ou selon le degré de maturité ou l'espèce du produit s'il s'agit d'un produit végétal. Dans ce dernier cas, les variations sont toutefois peu importantes.

2.2 Formes et modèles des isothermes de sorption

Forme générale des isothermes

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit :

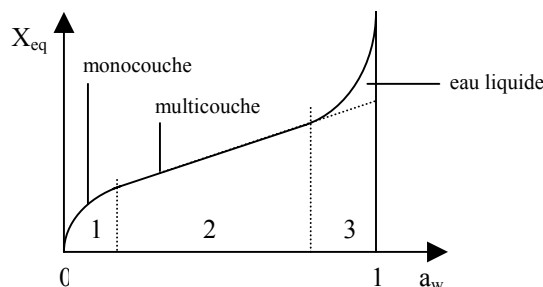


Figure 2 : Différentes zones des isothermes de sorption

- **Zone 1** : Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit.
Elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.
- **Zone 2** : Adsorption des molécules sur la monocouche initiale.
L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.
- **Zone 3** : Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau.
L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau microcapillaire constitue une phase continue.

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité (cf. figure 3).

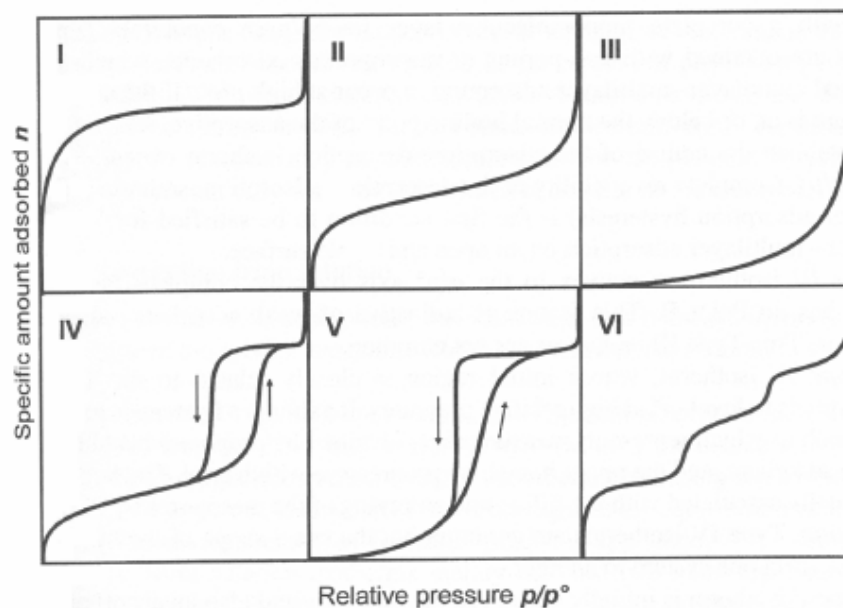


Figure 3 : Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC

- Type I : Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_s , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- Type III : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux : gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- Type IV : L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- Type V : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- Type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement de manière rigoureuse à l'un des types précités. Il faut donc interpréter chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour interpréter une isotherme expérimentale.

Tableau 1 : Modèles pour les isothermes de sorption

Auteurs	Modèle	Paramètres	Domaine
Langmuir	$X = X_{12} \frac{C HR}{1 + C HR} \quad (3)$	C X ₁₂	Zone 1
Brunauer Emmet Teller (BET)	$X = X_{12} \frac{C HR}{1 - HR} \frac{1 - (n + 1) HR^n + n HR^{n+1}}{1 + (C - 1) HR - C HR^{n+1}} \quad (4)$	C X ₁₂ n nombre de couches	Zone 2
	$\frac{HR}{(1 - HR) X} = \frac{1}{C X_{12}} + \frac{C - 1}{C X_{12}} HR \quad (5)$	C X ₁₂ n=1, HR ² négligé	Zone 1
Guggenheim Anderson Boer (GAB)	$X = \frac{X_{12} HR C K}{(1 - HR K)(1 + HR C K - HR K)} \quad (6)$	$C = C_0 \exp\left(\frac{H_1 - H_m}{RT}\right)$ $K = K_0 \exp\left(\frac{H_1 - H_q}{RT}\right)$ X ₁₂	Courbe complète
Harkings	$HR = \exp\left(k - \frac{n}{X^2}\right) \quad (7)$	k n	Courbe complète
Smith	$HR = 1 - \exp\left(\frac{k - X}{n}\right) \quad (8)$	k n	Courbe complète
Henderson	$HR = 1 - \exp[-A (T + B) X^C] \quad (9)$	A, B, C	Courbe complète
Oswin	$HR = \left[1 + \left(\frac{A + BT}{X}\right)^C\right]^{-1} \quad (10)$	A B C	Courbe complète
Chung	$HR = \exp\left[\left(\frac{k}{RT}\right) \exp(-n X)\right] \quad (11)$	k n	Courbe complète

Signification physique des paramètres :

- X₁₂ Teneur en eau à la transition entre les zones 1 et 2 (saturation de la monocouche)
- n Nombre de couches
- H₁ Chaleur de condensation de l'eau pure
- H_m Chaleur de sorption totale de la première couche
- H_q Chaleur de sorption totale des multicouches

Caractéristiques physiques déductibles des isothermes :

Teneur en eau de transition X₁₂

Elle se déduit par application d'une méthode d'estimation de paramètres à partir une courbe expérimentale pour trouver les paramètres (dont X₁₂) de la formule de BET qui est la mieux adaptée entre HR = 0,1 et HR = 0,35, voir exemple en annexe A2.

Surface spécifique SS

La détermination de la teneur en eau de transition X₁₂ permet de calculer la surface de la monocouche en supposant que celle-ci est recouverte de molécules d'eau alignées. On considérera également que les molécules sont sphériques et empilées dans les couches suivantes de la manière la plus compacte possible, soit un empilement cubique à faces centrées selon la « conjecture de Kepler » (1611!).

Calcul du diamètre d_m d'une molécule

Soit ρ la masse volumique de l'adsorbat, $\rho = \frac{m}{V_0} = \frac{\text{masse de la molécule d'adsorbat}}{\text{volume occupé par la molécule}}$

$$V_0 = \frac{m}{\rho} = \frac{M}{\rho \cdot N_{\text{avo}}} = \text{Volume de la molécule} + \text{Volume du vide intermoléculaire}$$

et V_m le volume de la molécule donné par : $V_m = \frac{\pi d_m^3}{6}$

La valeur du rapport $f = \frac{V_m}{V_0}$ pour l'empilement empilement cubique à faces centrées a été établie par Kepler

(1611 !) et vaut $\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$

On en déduit :

$$d_m = \left(\frac{6 V_m}{\pi} \right)^{1/3} = \left(\frac{6 f M}{\pi \rho N_{\text{avo}}} \right)^{1/3} \quad (12)$$

Calcul de la surface projetée S_m occupée par chaque molécule

La surface qu'occupe une molécule correspond à la surface d'un cercle S_c de diamètre d_m (diamètre de la molécule) ajoutée à la surface intermoléculaire S_i .

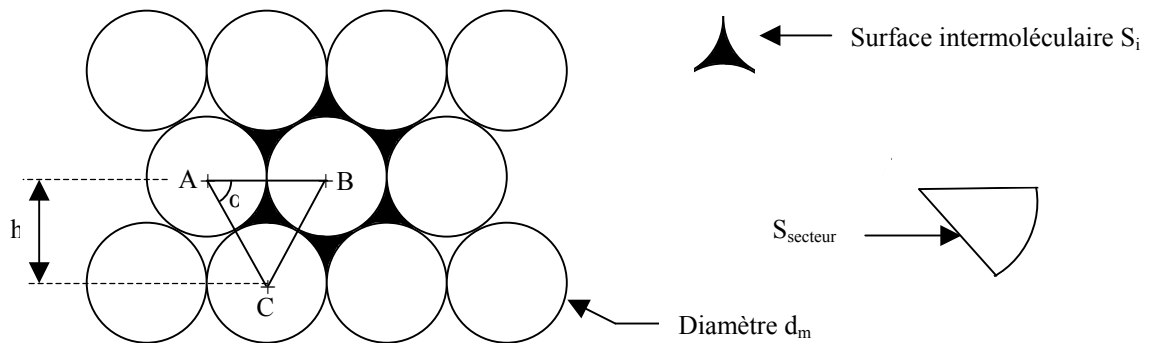


Figure 4 : Agencement des molécules sur la surface du solide

On cherche à déterminer l'aire de la partie hachurée S_i et pour cela il suffit de connaître l'aire du triangle ABC S_{triangle} ainsi que l'aire du secteur d'un cercle S_{secteur} :

$$S_{\text{triangle}} = \frac{d_m h}{2} = \frac{d_m^2 \sqrt{3}}{4}$$

$$S_{\text{secteur}} = \frac{\pi \cdot d_m^2}{4} \cdot \frac{\alpha}{2\pi} \quad \text{avec} \quad \alpha = \pi/3 \quad \text{d'où} : \quad S_{\text{secteur}} = \frac{\pi \cdot d_m^2}{24}$$

Compte-tenu de la disposition des molécules, S_m s'écrit : $S_m = S_c + 6 S_i/3$

$$\text{Avec} \quad S_i = S_{\text{triangle}} - 3 S_{\text{secteur}} \quad \text{soit} : \quad S_i = \frac{\sqrt{3}}{4} d_m^2 - \frac{\pi}{8} d_m^2$$

$$d'o\grave{u} : S_m = \frac{\pi}{4} d_m^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} d_m^2 - \frac{\pi}{4} d_m^2 = \frac{\sqrt{3}}{2} d_m^2$$

Calcul de la surface spécifique SS : surface de la monocouche par gramme de matière sèche

Soit X_m la masse d'adsorbat par gramme de matière sèche et N_m le nombre de molécules d'adsorbat par gramme de matière sèche, N_m s'écrit :

$$N_m = X_m \frac{N_{avo}}{M}$$

Où N_{avo} Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 M Masse molaire de l'adsorbat ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$d'o\grave{u} : SS = S_m N_m = \frac{\sqrt{3}}{2} d_m^2 X_{12} \frac{N_{avo}}{M}$$

Soit finalement :

$$SS = \frac{\sqrt{3} \sqrt[3]{2}}{2} \left(\frac{N_{avo}}{M \rho^2} \right)^{\frac{1}{3}} X_{12} \quad (13)$$

Dans le cas de l'eau elle s'écrit :

$$SS = 3516 X_{12} \quad (14)$$

Avec : SS Aire de la monocouche ou surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
 X_{12} Teneur en eau à la transition entre les zones 1 et 2 ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Surface spécifique des mésopores : Méthode « t »

On distingue dans un milieu poreux plusieurs types de pores :

- Les micropores de largeur inférieure à 2nm
- Les mésopores de largeur comprise entre 2 et 50nm
- Les macropores de largeur supérieure à 50 nm.

On considère en général que les pores sont cylindriques de rayon r_p .

L'estimation de la surface spécifique correspondant aux mésopores repose sur les travaux de De Boer qui fait les hypothèses suivantes :

- Les pores sont cylindriques
- La couche adsorbée à la surface d'un mésopore a la densité de l'eau liquide
- Chaque couche moléculaire possède la même épaisseur e
- L'épaisseur t de la couche multimoléculaire à la surface des mésopores ne dépend que du rapport de saturation p/p_s mais ne dépend ni de la nature du milieu poreux ni du diamètre des pores. De Boer a établi les valeurs de cette épaisseur en fonction de p/p_s , ces valeurs sont données dans le tableau 2.

L'équation la plus utilisée pour calculer cette épaisseur t est celle de Harkings et Jura qui en donne une bonne représentation pour $p/p_s < 0,8$ [Rouquerol et al, 2003] :

$$t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log \left(\frac{p}{p_s} \right)} \right)^{0,5} \quad (15)$$

Tableau 2 : Epaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de p_v/p_s selon De Boer

p_v/p_s	t (nm)	p_v/p_s	t (nm)	p_v/p_s	t (nm)	p_v/p_s	t (nm)
0,08	0,351	0,32	0,514	0,56	0,699	0,80	1,057
0,10	0,368	0,34	0,527	0,58	0,717	0,82	1,117
0,12	0,383	0,36	0,541	0,60	0,736	0,84	1,189
0,14	0,397	0,38	0,556	0,62	0,756	0,86	1,275
0,16	0,410	0,40	0,571	0,64	0,777	0,88	1,382
0,18	0,423	0,42	0,586	0,66	0,802	0,90	1,494
0,20	0,436	0,44	0,602	0,68	0,826	0,92	1,60
0,22	0,449	0,46	0,618	0,70	0,857	0,94	1,75
0,24	0,462	0,48	0,634	0,72	0,891	0,96	1,98
0,26	0,475	0,50	0,650	0,74	0,927	0,98	2,29
0,28	0,488	0,52	0,666	0,76	0,965		
0,30	0,501	0,54	0,682	0,78	1,007		

Le tracé du graphe n_a/m_s en fonction de t (calculé par l'équation de Harkings par exemple) présente en général une partie linéaire au milieu de la courbe. La pente k de cette partie permet d'estimer la surface des mésopores par :

$$S_{\text{mésopores}} = \frac{k M}{\rho_l} \quad (16)$$

Où : n_a Nombre de moles adsorbées
 m_s Masse d'adsorbant
M Masse molaire du corps adsorbé
 ρ_l Masse volumique du liquide

La non-linéarité du début de la courbe s'explique par l'adsorption dans les micropores. La non-linéarité de la fin de la courbe s'explique par la condensation capillaire (eau liquide).

La différence entre la surface spécifique SS et la surface des mésopores calculée par la relation donne une estimation de la surface des micropores.

3 METROLOGIE

3.1 Méthode gravimétrique (Eau)

Le principe d'obtention d'un point de l'isotherme est le suivant : on place un échantillon du produit dans une enceinte maintenue à température T et à humidité relative HR de l'air constante. L'échantillon est pesé à intervalle régulier jusqu'à ce que sa masse ne varie plus, il est alors en équilibre avec l'air à (T, HR). Connaissant sa masse humide, il suffit alors de déterminer sa masse sèche pour en déduire sa teneur en eau X, le couple (HR, X) fournit un point de l'isotherme de sorption ou de désorption.

Le produit est placé dans un récipient étanche à l'intérieur duquel une solution maintient une humidité relative constante (cf. figure 5). Cette solution peut être une solution saline saturée en sel ou une solution d'acide sulfurique de concentration fixée. La température est maintenue constante en plaçant les récipients dans une enceinte thermostatée. On utilise autant de sels ou de concentration différents (et donc de récipients) que l'on veut obtenir de points sur l'isotherme. Le tableau 2 indique les humidités relatives de l'air au-dessus des solutions salines saturées (à 25°C) préconisées pour la mise en œuvre de la méthode des sels, un tableau plus complet en donnant les valeurs pour diverses températures est présenté en annexe A2. Le choix des concentrations en acide sulfurique s'effectue en fonction des données fournies dans le tableau 3.

Cette méthode est très longue : l'équilibre air/produit n'est parfois atteint qu'après plusieurs semaines, elle ne convient donc pas à la détermination des points de l'isotherme correspondants aux valeurs élevées de HR pour des produits biologiques qui subiraient des dégradations dues aux moisissures avant que l'équilibre ne soit

atteint. La cinétique peut toutefois être accélérée de manière importante en créant un vide dans les récipients ce qui peut alors étendre le champ d'application de la méthode en réduisant la durée de la mesure.

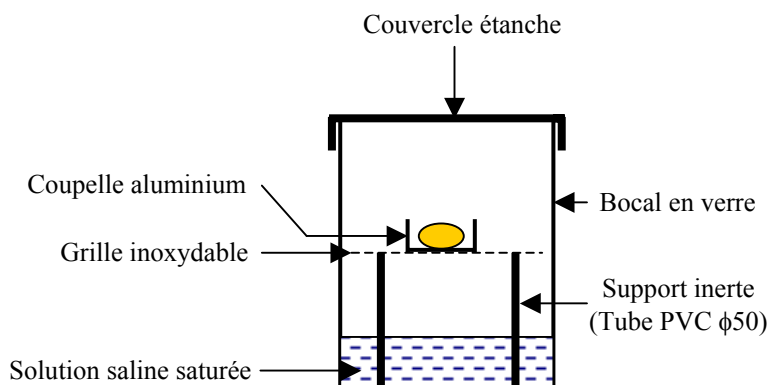


Figure 5 : Schéma d'un montage expérimental type pour la méthode des solutions salines.

Méthode des solutions salines concentrées :

$$p_v = HR p_{\text{sat}}(T)$$

Tableau 2 : Valeur de HR (%) en fonction de la nature du sel et de la température.

LiBr	LiCl	KCH ₃ O	KF	MgCl ₂	KCO ₃
6,4	11,3	22,5	30,9	32,8	43,2
NaBr	CuCl ₂	CoCl ₂	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
57,6	68,5	64,9	75,3	84,3	97,3

Méthode des solutions d'acide sulfurique :

$$\log \left[\frac{p_v}{p_{\text{sat}}(T)} \right] = \left(a_1 - \frac{a_2}{T} \right) + \frac{1}{\log[p_{\text{sat}}(T)]}$$

où : T en K
 p_v, p_{sat} en Pa

Tableau 3: Valeurs des coefficients a_1 et a_2 pour le calcul de HR avec des solutions d'acide sulfurique.

T (°C)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
a_1	8,925	8,922	8,864	8,84	8,832	8,841	9,032	9,293	9,265	9,79
a_2	2,259	2,268	2,271	2,299	2,357	2,457	2,688	3,040	3,390	9,880

Et : $\log_{10} [p_{\text{sat}}(T)] = 20,3182 - \frac{2795}{T} - 3,868 \log_{10}(T)$ en mmHg avec $223 \text{ K} < T < 473 \text{ K}$

3.2 Méthode dynamique (Azote)

3.2.1 Principe de mesure

L'appareil est principalement constitué d'un cylindre calibré dans lequel évolue un piston et d'une éprouvette dans laquelle on place l'échantillon dont on veut mesurer la courbe de sorption. On peut déterminer deux types d'isothermes :

- Adsorption : on place dans l'éprouvette un échantillon sec de masse connue, on injecte un volume connu de vapeur d'eau à une température et à une pression contrôlée et connue, on attend l'équilibre avant de relever la pression P_e dans l'éprouvette.
- Désorption : l'échantillon étant saturé, on prélève un volume connu de vapeur d'eau dans l'éprouvette et on attend l'équilibre avant de relever la pression P_e dans l'éprouvette.

Dans les deux cas, la connaissance des valeurs des pressions, des volumes et des températures permet de calculer :

- la variation totale de masse d'eau dans le système entre deux injections ou retraits de volumes,
 - la variation de masse de vapeur d'eau dans l'éprouvette,
- et d'en déduire la variation de la masse d'eau contenue dans l'échantillon et de remonter ainsi à la variation de sa teneur en eau. Les figure 6 et 7 illustrent le principe de la méthode.

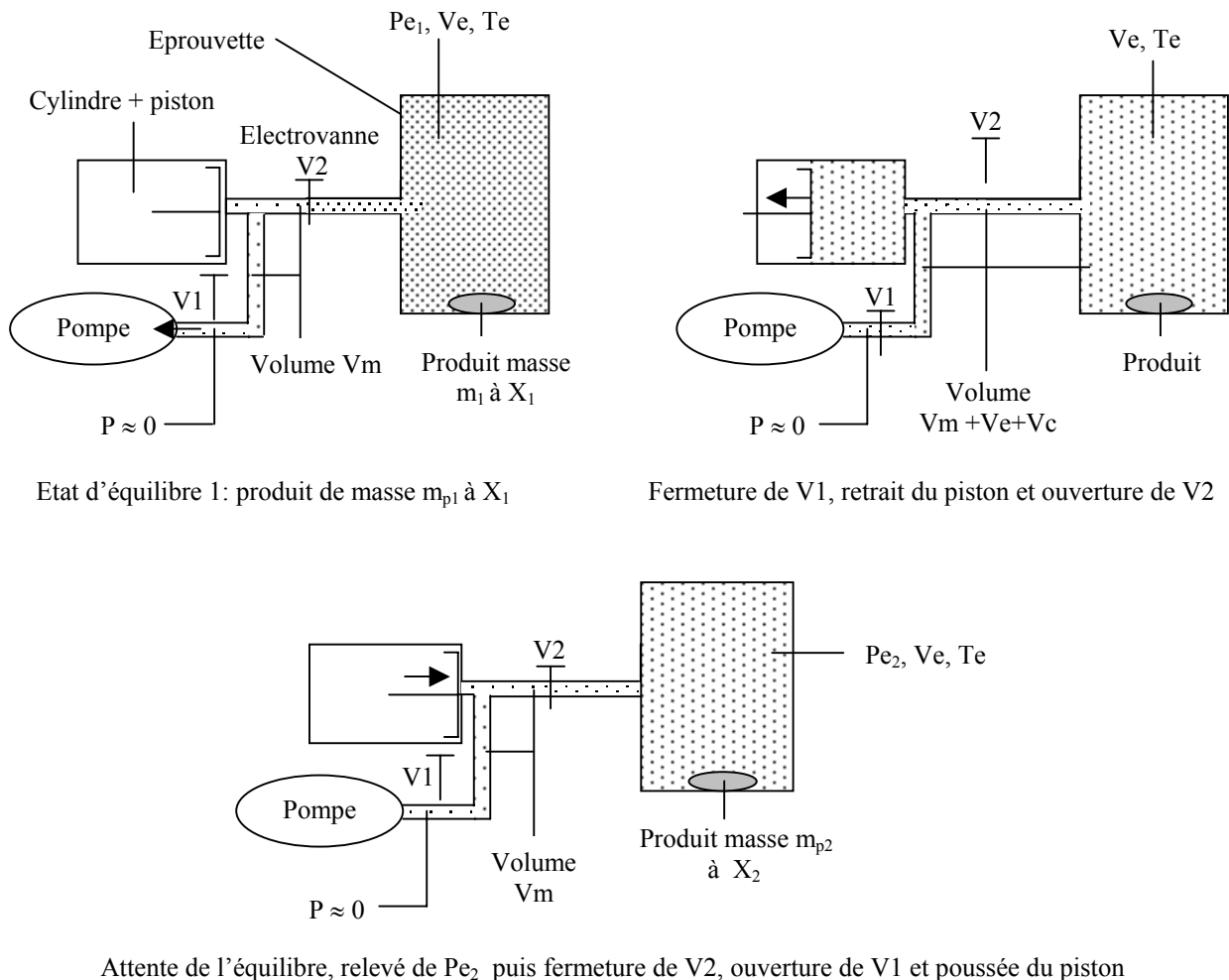


Figure 6 : Schématisation de la phase de désorption

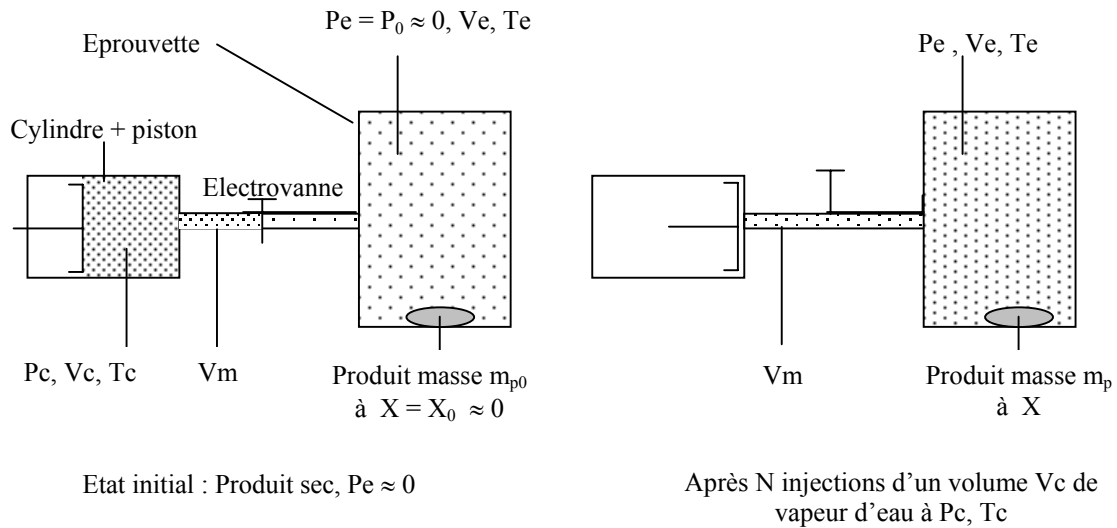


Figure 7 : Schématisation de la phase d'adsorption

3.2.2 Modélisation

Adsorption

La conservation de la masse de vapeur d'eau dans le système complet entre les deux états permet d'écrire :

$$N m_{in} + m_{ve0} + m_{ep0} = m_{veN} + m_{epN}$$

où :

- N Nombre d'injections.
- m_{in} Masse de vapeur d'eau injectée à chaque déplacement du piston.
- m_{ve0} Masse initiale de vapeur d'eau dans l'éprouvette.
- m_{ep0} Masse initiale d'eau contenue dans le produit.
- m_{veN} Masse de vapeur d'eau dans l'éprouvette après N injections.
- m_{epN} Masse d'eau dans le produit après N injections.

avec :

$$m_{veN} \approx \frac{Pe_N (Ve + Vm)}{r Te}$$

On en déduit la valeur de la teneur en eau base sèche du produit :

$$X_N = \frac{m_{epN}}{m_s} = \frac{N m_{in} + m_{ve0} - m_{veN} + m_{pe0}}{m_s} = \frac{N m_{in} + \frac{Pe_0 (Ve + Vm)}{r Te} - \frac{Pe_N (Ve + Vm)}{r Te} + m_{pe0}}{m_s}$$

Soit finalement :

$$X_N \approx \frac{N m_{in} + \frac{Pe_0 (Ve + Vm)}{r Te} - \frac{Pe_N (Ve + Vm)}{r Te}}{m_s}$$

En négligeant la masse d'eau m_{pe0} contenue dans le produit à l'état initial.

Pour appliquer cette formule qui fournit un couple de points (Pe, X) de la courbe de sorption pour chaque valeur d'équilibre de Pe , il faut connaître :

- La pression de charge Pc : choisie par l'utilisateur, régulée et mesurée en continu par l'appareil.
- La pression Pe_N (après N injections) mesurée par un capteur, affichée et enregistrée sur le PC d'acquisition.

- La masse injectée m_{in} déterminée par mesure de la variation de masse d'un échantillon après injection d'un nombre fixé (et élevé) de volumes de vapeur.
- La température T_c à laquelle est chauffé le piston : calculable par la pression relevée au niveau du piston quand celui-ci est en contact avec de la vapeur saturée.
- La température T_e : calculable par la pression de saturation atteinte dans l'éprouvette quand une injection de vapeur ne fait plus augmenter P_e .
- La masse initiale m_{p0} du produit : déterminée par une pesée précise (1 mg) après dessiccation et avant introduction dans l'éprouvette.
- Le volume (V_e+V_m) de l'éprouvette et du volume mort : déterminés par une mesure effectuée éprouvette vide (pas d'échantillon). Cette mesure doit être effectuée pour chaque nouvelle éprouvette.

Désorption

L'évolution du système entre deux états d'équilibre successifs 1 et 2 peut être schématisée comme sur la figure 8.

On peut donc écrire :

$$m_1 = m_2 + \frac{P_{e2} (V_e + V_m)}{r T_e}$$

Connaissant la masse m_0 obtenue en fin de désorption, la masse m_N correspondant à la mesure effectuée N déplacements de piston avant la fin de la désorption s'écrit :

$$m_N = m_f + \frac{(V_e + V_m)}{r T_e} \sum_{i=1}^N P_{e_i}$$

La masse sèche m_s permettant de déterminer la teneur en eau peut être déterminée par dessiccation complète de l'échantillon de masse m_f obtenu en fin de désorption ($m_s \approx m_f$).

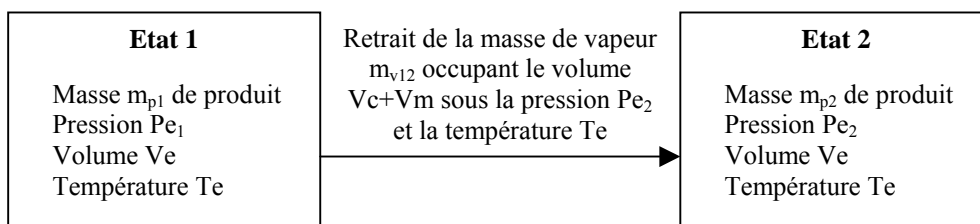


Figure 8 : Schématisation de l'évolution du système lors de la désorption

Détermination de la masse de vapeur injectée

On la détermine de la manière suivante : on prend un échantillon que l'on sèche complètement en le plaçant dans une éprouvette sous vide à 50°C pendant 24h, la masse sèche obtenue m_s doit être supérieure à 0,5g. L'éprouvette est ensuite montée sur l'appareil où on aura fait le vide dans les différents circuits. On règle la pression de charge à 32,5 Torr, le volume injecté sur 1 (volumes entiers) et le nombre de coups de pistons sur 100. Après injection et attente de l'équilibre, on ressort l'échantillon dont on détermine la masse finale m_f . On déduit la masse d'eau injectée sous la pression de 32,5 Torr par :

$$m_{in} = \frac{m_f - m_s}{100}$$

On renouvelle cette mesure 3 fois pour chaque pression de charge à laquelle on veut travailler et on conserve la moyenne comme valeur de m_{in} .

La valeur trouvée doit être proche de celle calculable à partir des données du constructeur en appliquant la formule :

$$m_{in} = \frac{P_c (V_c + V_m)}{\frac{R}{M} T_c}$$

Où : V_c Volume du piston
 V_m Volume mort
 T_c Température du piston (K)
 P_c Pression de charge

Détermination du volume ($V_e + V_m$)

Lors d'un essai à blanc (sans produit), on peut écrire après N déplacements du piston : $N m_{in} + m_{ee0} = m_{ve}$

D'où :

$$N m_{in} + \frac{P_{e0} (V_e + V_m)}{r T_e} = \frac{P_e (V_e + V_m)}{r T_e}$$

On en déduit la valeur de $V_e + V_m$:

$$V_e + V_m = \frac{N m_{in} T_e}{P_{eN} - P_{e0}}$$

On réalise donc un essai sans produit en injectant des volumes entiers de piston et on calcule le volume $V_e + V_m$ à partir du dernier couple de valeurs (P_e, V_e) relevé avant saturation (palier de pression).

BIBLIOGRAPHIE

1. AHOUANNOU C., JANNOT Y., LIPS B., LALLEMAND A., Caractérisation et modélisation du séchage de trois produits tropicaux : manioc, gingembre et gombo, *Science des aliments*, 20 (4/5), pp.413-432, 2000.
2. BELL, L.N., and LABUZA, T.P. 2000. "Practical Aspects of Moisture Sorption Isotherm Measurement and Use". 2nd Edition AACC Egan Press, Egan, MN.
3. DELGADO A. E., SUN D. W., Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat, *Journal of food engineering*, 55, pp. 1-8, 2002.
4. LASHANI S., KOUHILA M., MAHROUZ M., FLIYOU M., Moisture adsorption-desorption isotherms of prickly pear cladode (*Opuntia ficus indica*) at different temperatures, *Energy conversion and management*, 44, pp. 923-936, 2003.
5. MATHLOUTHI M., Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs, *Food control*, 12, pp. 409-417, 2001.
6. MERCIER Frédéric, Séchage de gel d'alumine : maîtrise de la texture de supports de catalyseurs, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1996.
7. MUJUMDAR A. S., Handbook of industrial drying, Marcel Dekker, New-York, 1987.
8. NADEAU J.-P., PUIGGALI J.-R., Séchage : des processus physiques aux procédés industriels, 307p., Tec et Doc, Paris, 1995.
9. PILLARD Wilfrid, Evolution des propriétés hydriques et rhéologiques d'un gel d'alumine au cours d'un processus de séchage isotherme, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 1997.
10. SKAAR C., Wood-water relations, Springer-Verlag, 1988.
11. TSAMI E., KROKIDA M. K., DROUZAS A. E., Effect of drying method on the sorption characteristics of model fruit powders, *Journal of food engineering*, (38), pp. 381-392, 1999.
12. ROUQUEROL Françoise, LUCIANI Lucien, LLEWELLYN Philip, DENOYEL Renaud, ROUQUEROL Jean, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'ingénieur*, P 1050, 2003.

ANNEXE A1 : Activité de l'eau de certains produits

Valeur de aw	Germes inhibés à la limite inférieure de chaque intervalle	Exemples d'aliments se situant dans l'intervalle correspondant de aw
1,00-0,95	Bacilles gram, spores bactériennes, quelques levures	Aliments contenant 40% en poids de saccharose ou 7% de sel : diverses saucisses cuites, miettes de pain.
0,95-0,91	La plupart des coques : lactobacille, forme végétatives de Bacillaceae ; quelques moisissures	Aliments à 5% de saccharose ou à 12% de NaCl : jambon cru sec, fromage type Hollande.
0,91-0,87	La plupart des levures	Aliments à 65% de saccharose (à saturation) ou à 15% de NaCl : saucisson sec, fromage type Hollande vieux
0,87-0,80	La plupart des moisissures ; Staph. Aureus	Farine, riz, légumes secs... renfermant 15 à 17% d'humidité ; cake, lait concentré sucré.
0,80-0,75	La plupart des bactéries halophiles	Aliments à 26% de NaCl ; pâte d'amande renfermant 15 à 17% d'humidité, confitures et marmelades.
0,75-0,65	Moisissures xérophiles	Flocons d'avoine renfermant 10% d'humidité.
0,65-0,60	Levures osmophiles	Fruits deshydratés renfermant 15 à 20% d'humidité ; caramels mous renfermant 10% d'humidité.
0,60-0,50		Pâtes alimentaires renfermant 12% d'humidité ; épices avec environ 10% d'humidité.
0,50-0,40		Œufs entiers en poudre renfermant 5% d'humidité.
0,40-0,30		Biscuits, chapelure, croûte de pain renfermant 3 à 5% d'humidité.
0,30-0,20		Lait entier en poudre à 2-3 % d'humidité, légumes deshydratés à 5% d'humidité, flacons de maïs à 5% d'humidité.

ANNEXE A2 : Activité de l'eau de solutions salines saturées

T (°C)	CeF	LiBr	KOH	LiCl	KCH ₃ CO	KF	MgCl ₂	K ₂ CO ₃
0		7,8		11,2			33,7	43,1
5	5,5	7,4	14,3	11,3			33,6	43,1
10	4,9	7,1	12,3	11,3	23,4		33,5	43,1
15	4,3	6,9	10,7	11,3	23,4		33,3	43,2
20	3,8	6,6	9,3	11,3	23,1		33,1	43,2
25	3,4	6,4	8,2	11,3	22,5	30,9	32,8	43,2
30	3,0	6,2	7,4	11,3	21,6	27,3	32,4	43,2
35	2,7	6,0	6,7	11,3		24,6	32,1	
40	2,4	5,8	6,3	11,2		22,7	31,6	42,3
45	2,2	5,7	5,9	11,2		21,5	31,1	
50	2,1	5,5	5,7	11,1		20,8	30,5	45,6
55	2,0	5,4	5,6	11,0		20,6	29,9	
60	2,0	5,3	5,5	11,0		20,8	29,3	45,0
65	2,1	5,3	5,4	10,9		21,2	28,5	
70	2,2	5,2	5,3	10,8		21,7	27,8	
75	2,4	5,2		10,6		22,3	26,9	
80	2,6	5,2		10,5		22,9	26,1	
85		5,2		10,4		23,2	25,1	
90		5,3		10,2		23,3	24,1	
95		5,3					23,1	
100		5,4					21,1	

T (°C)	Mg(NO ₃) ₂	NaBr	CuCl ₂	CoCl ₂	KI	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
0	60,3					75,5	88,6	98,8
5	58,9	63,5			73,3	75,7	87,7	98,5
10	57,4	62,2			72,11	75,7	86,8	98,2
15	55,9	60,7			70,98	75,6	85,9	97,9
20	54,4	59,1	68,4		69,9	75,5	85,1	97,6
25	52,9	57,6		64,9	68,86	75,3	84,3	97,3
30	51,4	56,0	68,6	61,8	67,89	75,1	83,6	97,0
35	49,9	54,6		58,6	66,96	74,9	83,0	96,7
40	48,4	53,2	68,0	55,5	66,09	74,7	82,3	96,4
45	46,9	52,0		52,6	65,26	74,5	81,7	96,1
50	45,4	50,9	65,5	50,0	64,49	74,4	81,2	95,8
55		50,2		48,0	63,78	74,4	80,7	
60		49,7	63,3	46,7	63,11	74,5	80,3	95,7
65		49,5		46,3	62,5	74,7	79,9	
70		49,7		47,0	61,93	75,1	79,5	
75		50,3		48,8	61,43	75,6	79,2	
80		51,4		52,0	60,97	76,3	78,9	
85					60,56		78,7	
90					60,21		78,5	