

ISOTHERMES DE SORPTION : MODELES ET DETERMINATION

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	1
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	5
3.1 Méthode gravimétrique	5
3.2 Méthode dynamique	6
3.2.1 Principe de mesure	6
3.2.2 Modélisation	8
3.2.3 Limites de la méthode	10
BIBLIOGRAPHIE	11
ANNEXE A1 : Activité de l'eau de certains produits	12
ANNEXE A2 : Programme MATLAB pour l'estimation des paramètres du modèle GAB	13
ANNEXE A3 : Activité de l'eau de solutions salines saturées	15

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

$$X = \frac{m_e}{m_s}$$

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

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

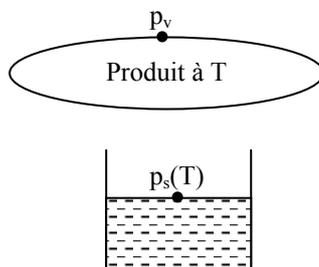
Les deux grandeurs sont liées par les relations :

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

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.

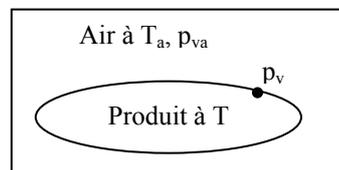
1.2 Activité de l'eau

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.



$$a_w = \frac{p_v}{p_s(T)}$$

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).

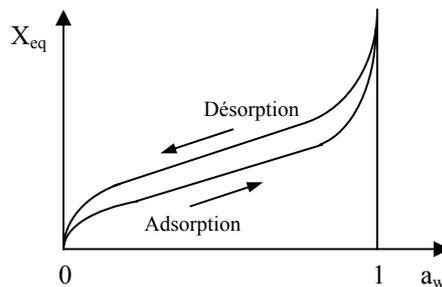
2 ISOTHERMES DE SORPTION

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 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.



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.

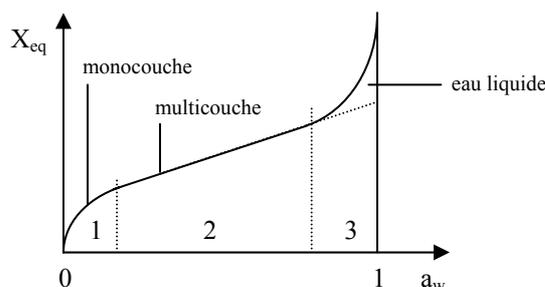
Remarques :

- Il a été montré que certains produits présentent des isothermes d'adsorption différentes selon la méthode utilisée pour déshydrater 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 :



- **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 et 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.

Les modèles proposés :

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

Teneur en eau de transition X_{12}

Elle se déduit par application d'une méthode d'estimation de paramètres à partir une courbe expérimentale pour trouver les paramètres (dont X_{12}) de la formule de BET (pour la zone 1) ou de GAB, voir exemple en annexe A2.

Surface de la monocouche

La détermination de la teneur en eau de transition X_{12} permet de calculer la surface de la monocouche en supposant que celle-ci est recouverte de molécules d'eau alignées. Cette surface totale peut se calculer par :

$$S_m = \frac{\sqrt{3} \sqrt[3]{2}}{2} \left(\frac{6,023 \cdot 10^{23}}{M \rho^2} \right)^{1/3} X_{12}$$

Avec :	S_m	Aire de la monocouche ou surface spécifique
	M	Masse moléculaire de l'adsorbat
	ρ	Masse volumique de l'adsorbat
	X_{12}	Teneur en eau à la transition entre les zones 1 et 2

Dans le cas de l'eau elle s'écrit :

$$S_m = 3516 X_{12}$$

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

Epaisseur de la couche d'eau adsorbée

En faisant l'hypothèse qu'à la limite de la zone d'hygroscopicité (transition entre les zones 2 et 3) toute l'eau adsorbée recouvre uniformément les parois du produit de surface spécifique S , on peut calculer une valeur approchée de l'épaisseur (en Å) de la couche d'eau adsorbée par :

$$e = 3,45 \frac{X_{23}}{X_{12}}$$

3 METROLOGIE

3.1 Méthode gravimétrique

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 suspendu dans un récipient étanche à l'intérieur duquel une solution maintient une humidité relative constante. 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 1 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 A3 . Le choix des concentrations en acide sulfurique s'effectue en fonction des données fournies dans le tableau 2.

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 correspondant 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.

Méthode des solutions salines concentrées :

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

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

Tableau 1 : Valeur de HR (%) en fonction de la nature du sel et de la température.

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

Avec :

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

Tableau 2 : Valeurs des coefficients a₁ et a₂ pour le calcul de HR avec des solutions d'acide sulfurique.

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

3.2 Méthode dynamique

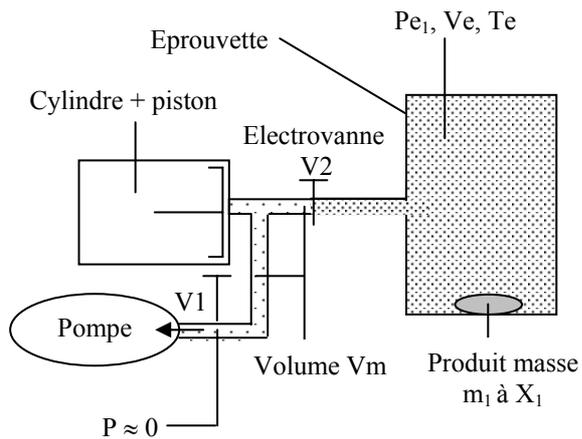
3.2.1 Principe de mesure

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 :

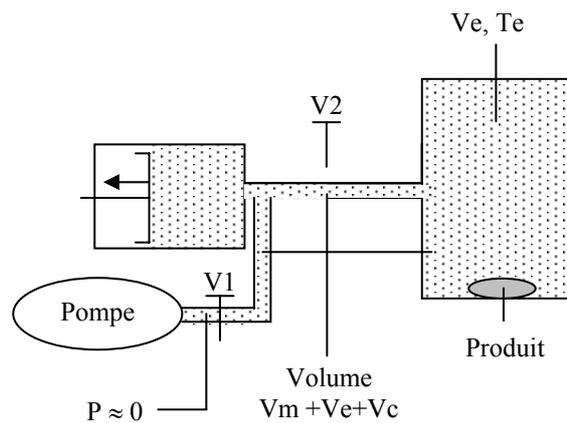
- Adsorption : on place dans l'éprouvette un échantillon sec de masse connue, on injecte un volume connu de vapeur d'eau à une température et à une pression contrôlée et connue, on attend l'équilibre avant de relever la pression Pe dans l'éprouvette.
- Désorption : l'échantillon étant saturé, on prélève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

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

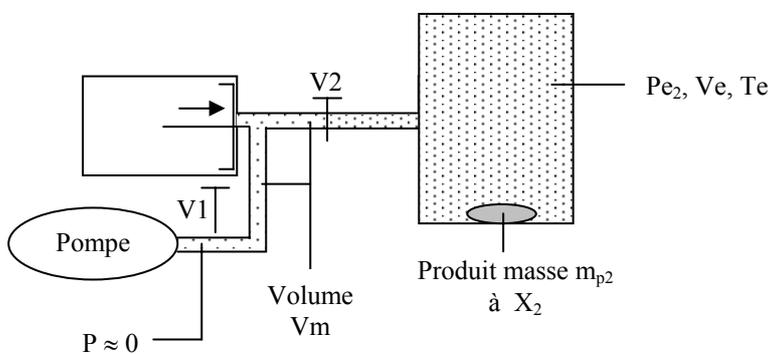
- la variation totale de masse d'eau dans le système entre deux injections ou retraits de volumes,
- la variation de masse de vapeur d'eau dans l'éprouvette,
et d'en déduire la variation de la masse d'eau contenue dans l'échantillon et de remonter ainsi à la variation de sa teneur en eau. Les schémas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



Etat d'équilibre 1: produit de masse m_{p1} à X_1

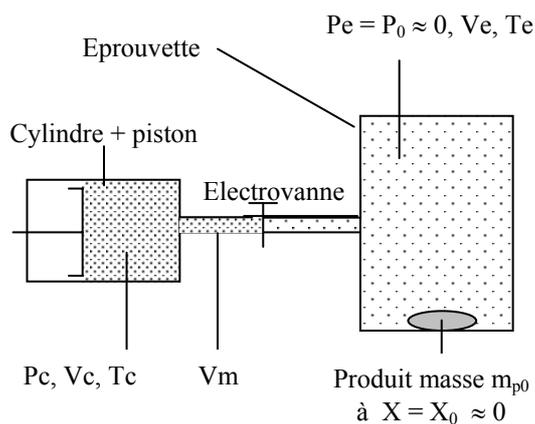


Fermeture de V1, retrait du piston et ouverture de V2

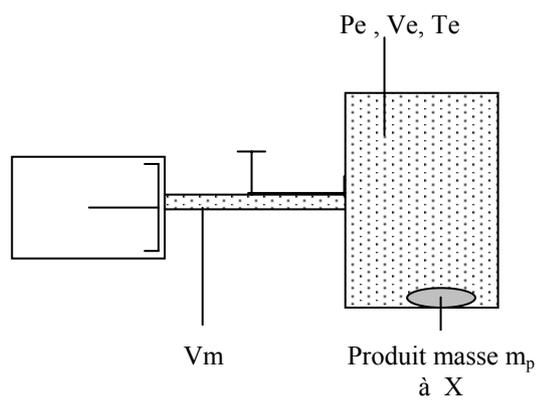


Attente de l'équilibre, relevé de Pe_2 puis fermeture de V2, ouverture de V1 et poussée du piston

Schématisation de la phase de désorption



Etat initial : Produit sec, $Pe \approx 0$



Après N injections d'un volume V_c de vapeur d'eau à P_c, T_c

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 :

$$N m_{in} + m_{ve0} + m_{ep0} = m_{veN} + m_{epN} \quad (1)$$

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 :

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

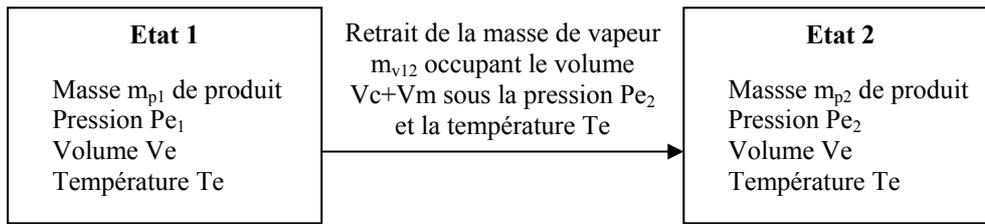
En négligeant la masse d'eau m_{pe0} contenue dans le produit à l'état initial.

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, réglée 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 d'eau.
- La température Tc 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 Te : calculable par la pression de saturation atteinte dans l'éprouvette quand une injection de vapeur ne fait plus augmenter Pe.
- La masse initiale m_{p0} du produit : déterminée par une pesée précise (1 mg) après dessiccation et avant introduction dans l'éprouvette.
- Le volume (Ve+Vm) 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 de la manière suivante :



On peut donc écrire :

$$m_1 = m_2 + \frac{Pe_2 (Ve + Vm)}{r Te}$$

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 :

$$m_N = m_f + \frac{(Ve + Vm)}{r Te} \sum_{i=1}^N Pe_i$$

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 ($m_s \approx m_f$).

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 :

$$m_{in} = \frac{Pc (Vc + Vm)}{\frac{R}{M} Tc}$$

Où : Vc Volume du piston
 Vm Volume mort
 Tc Température du piston (K)
 Pc Pression de charge

Détermination du volume (Ve +Vm)

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 :

$$N m_{in} + \frac{Pe_0 (Ve + Vm)}{r Te} = \frac{Pe (Ve + Vm)}{r Te}$$

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).

Ordre de grandeur des paramètres sur l'appareil Sorptomat 1900 :

$$m_{in} \approx 6,11 \cdot 10^{-7} \text{ kg}$$

$$(V_e + V_m) = 123 \text{ cm}^3$$

$$m_{ee0} = \frac{P_{e0} (V_e + V_m)}{r T_e} \approx 1,82 \cdot 10^{-8} \text{ kg}$$

$$m_{ee\max} = \frac{P_{sat}(T_e)(V_e + V_m)}{r T_e} \approx 2,42 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

3.2.3 Limites de la méthode

La masse totale M_{in} de vapeur d'eau à injecter pour saturer un échantillon de masse sèche m_s jusqu'à une teneur en eau finale X_f s'écrit : $M_{in} = m_s X - m_{ee\max}$

Le nombre d'injections nécessaire se calcule par :
$$N = \frac{m_s X_f - m_{ee\max}}{m_{in}} \approx \frac{m_s X_f}{m_{in}}$$

Si : $m_s = 0,1 \text{ g}$: $N = 166 X$
 $m_s = 0,5 \text{ g}$: $N = 833 X$

Conclusions :

- Ne pas introduire plus de 0,2 g.
- Cette méthode ne convient pas pour des produits à forte teneur en eau. Si l'on considère le cas de la banane pour laquelle $X_f > 300\%$, même si la masse n'est que de 0,1g (est ce représentatif d'un milieu hétérogène ?), il faudrait 500 injections pour atteindre la saturation !
- Toutefois cette méthode comparée à la méthode des solutions salines saturées permet d'obtenir davantage de points . Le risque est d'injecter un nouveau volume de vapeur avant que l'équilibre ne soit totalement atteint.

BIBLIOGRAPHIE

1. MUJUMDAR A. S., Handbook of industrial drying, Marcel Dekker, New-york, 1987.
2. NADEAU J.-P., PUIGGALI J.-R., Séchage : des processus physiques aux procédés industriels, 307p., Tec et Doc, Paris, 1995.
3. SKAAR C., Wood-water relations, Springer-Verlag, 1988.
4. 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.
5. MATHLOUTHI M., Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs, Food control, 12, pp. 409-417, 2001.
6. DELGADO A. E., SUN D. W., Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat, Journal of food engineering, 55, pp. 1-8, 2002.
7. 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.
8. 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.
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. 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.

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, flocons de maïs à 5% d'humidité.

ANNEXE A2 : Programme MATLAB pour l'estimation des paramètres du modèle GAB

% Estimation des paramètres du modèle GAB minimisant la somme des écarts quadratiques entre les courbes expérimentales et théoriques

%Données expérimentales

Xm=[0 6 6 10 13 16 20 28 30 32 37 43 48 61];

HR=[0 7 12 22 34 41 46 59 63 69 75 85 91 96];

HR=HR/100; Xm=Xm/100;

NT=13;% Nombre de points expérimentaux

X12min=0; X12max=.3; Cmin=0; Cmax=10; Kmin=0; Kmax=2; % Valeurs extremes des paramètres

dC=Cmax-Cmin; dK=Kmax-Kmin; dX12=X12max-X12min;

C=(Cmax+Cmin)/2; X12=(X12min+X12max)/2; K=(Kmax+Kmin)/2;

Cmin0=Cmin; Kmin0=Kmin; X12min0=X12min;

Cmax0=Cmax; Kmax0=Kmax; X12max0=X12max;

% Estimation des paramètres X12, C et K

for u=1:8

 Ecartmin=10000;

 dX12=dX12/2; X12min=X12-dX12; X12max=X12+dX12;

 dC=dC/2; Cmin=C-dC; Cmax=C+dC;

 dK=dK/2; Kmin=K-dK; Kmax=K+dK;

 if Cmin<Cmin0

 Cmin=Cmin0;

 end

 if Cmax>Cmax0

 Cmax=Cmax0;

 end

 if X12min<X12min0

 X12min=X12min0;

 end

 if Kmax>Kmax0

 Kmax=Kmax0;

 end

 if Kmin<Kmin0

 Kmin=Kmin0;

 end

 if X12max>X12max0

 X12max=X12max0;

 end

% Calcul de Xc

for s=1:5

 K=Kmin+(s-1)*(Kmax-Kmin)*.25;

for l=1:5

 X12=X12min+(l-1)*.25*(X12max-X12min);

for m=1:5

 C=Cmin+(m-1)*.25*(Cmax-Cmin);

% Calcul de Xc

Xc(1)=0; HR(1)=0;

for k=1:NT;

 H=HR(k+1);

 Xc(k+1)=(X12*H*C*K)/(1-H*K)/(1+H*C*K-H*K);

end

% Fin du calcul de Xc

Ecart2=0;

for w=2:NT+1

 %Ecart2=Ecart2+(Xc(w)-Xm(w))^2;

end

if Ecart2<Ecartmin

 Ecartmin=Ecart2;

 lmin=l;

 mmin=m;

 smin=s;

```

end
end
end
end

X12=X12min+(lmin-1)*.25*(X12max-X12min)
C=Cmin+(mmin-1)*.25*(Cmax-Cmin)
K=Kmin+(smin-1)*(Kmax-Kmin)*.25

end
% Fin de l'estimation des paramètres

% Calcul de Xc avec les valeurs estimées
for k=1:NT;
    H=HR(k+1);
    Xc(k+1)=(X12*H*C*K)/(1-H*K)/(1+H*C*K-H*K);
end
% Fin du calcul de Xc

plot(HR(1:NT),Xc(1:NT),HR(1:NT),Xm(1:NT))

```

ANNEXE A3 : Activité de l'eau de solutions salines saturées

T (°C)	LiBr	KOH	LiCl	KCH3CO	KF	MgCl ₂	KCO ₃
0	7,8		11,2			33,7	43,1
5	7,4	14,3	11,3			33,6	43,1
10	7,1	12,3	11,3	23,4		33,5	43,1
15	6,9	10,7	11,3	23,4		33,3	43,2
20	6,6	9,3	11,3	23,1		33,1	43,2
25	6,4	8,2	11,3	22,5	30,9	32,8	43,2
30	6,2	7,4	11,3	21,6	27,3	32,4	43,2
35	6,0	6,7	11,3		24,6	32,1	
40	5,8	6,3	11,2		22,7	31,6	42,3
45	5,7	5,9	11,2		21,5	31,1	
50	5,5	5,7	11,1		20,8	30,5	45,6
55	5,4	5,6	11,0		20,6	29,9	
60	5,3	5,5	11,0		20,8	29,3	45,0
65	5,3	5,4	10,9		21,2	28,5	
70	5,2	5,3	10,8		21,7	27,8	
75	5,2		10,6		22,3	26,9	
80	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	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
0	60,3				75,5	88,6	98,8
5	58,9	63,5			75,7	87,7	98,5
10	57,4	62,2			75,7	86,8	98,2
15	55,9	60,7			75,6	85,9	97,9
20	54,4	59,1	68,4		75,5	85,1	97,6
25	52,9	57,6		64,9	75,3	84,3	97,3
30	51,4	56,0	68,6	61,8	75,1	83,6	97,0
35	49,9	54,6		58,6	74,9	83,0	96,7
40	48,4	53,2	68,0	55,5	74,7	82,3	96,4
45	46,9	52,0		52,6	74,5	81,7	96,1
50	45,4	50,9	65,5	50,0	74,4	81,2	95,8
55		50,2		48,0	74,4	80,7	
60		49,7	63,3	46,7	74,5	80,3	95,7
65		49,5		46,3	74,7	79,9	
70		49,7		47,0	75,1	79,5	
75		50,3		48,8	75,6	79,2	
80		51,4		52,0	76,3	78,9	
85						78,7	
90						78,5	