



HAL
open science

Etude des migrations de l'eau et du chlorure de sodium dans des gels alimentaires : influence de la composition du gel et du procédé appliqué

Nourhène Boudhrioua

► **To cite this version:**

Nourhène Boudhrioua. Etude des migrations de l'eau et du chlorure de sodium dans des gels alimentaires : influence de la composition du gel et du procédé appliqué. Sciences de l'ingénieur [physics]. ENSIA (AgroParisTech), 2004. Français. NNT : 2004EIAA0136 . pastel-00003704

HAL Id: pastel-00003704

<https://pastel.hal.science/pastel-00003704>

Submitted on 2 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES AGRICOLES ET
ALIMENTAIRES DE MASSY**



Ecole Doctorale ABIÉS

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et alimentaires de Massy

Discipline : **Génie des Procédés**

présentée et soutenue publiquement par

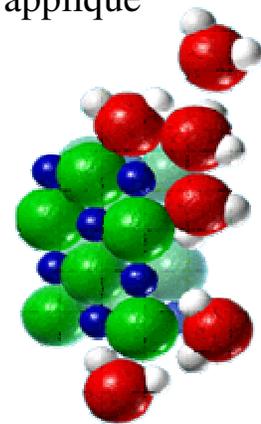
Nourhène BOUDHRIOUA

le 23 janvier 2004

**Etude des migrations de l'eau et du chlorure de sodium dans
des gels alimentaires**

Influence de la composition du gel et du procédé appliqué

Directeur de thèse
M. Jean-Dominique DAUDIN



Jury

M. Reza DJELVEH, Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand	Rapporteur
M. Nabil KECHAOU, Maître de conférence, Docteur d'état, ENIS, Tunisie	Rapporteur
Mme Michèle MARIN, Professeur, INA-PG	Examinateur
M. Jean-Dominique DAUDIN, Directeur de recherche, INRA, Theix	Examinateur
Mme Catherine BONAZZI, Chargée de recherche, INRA, Massy	Examinateur
Mme Camille MICHON, Maître de conférence, ENSIA, Massy	Invité

© UMLV

A Papa Ahmed et Maman Majida,

A Nizar, Naoufel, Ilyès et Oussama,

A Nawrès,

Et à tous ceux qui me sont chers, ils se reconnaîtront...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de Génie Industriel Alimentaire à l'ENSIA de Massy, sous la direction de Monsieur Jean-Dominique DAUDIN (Directeur de recherche à l'INRA, à Theix, Station de recherche sur la viande) et suivi par Madame Catherine BONAZZI (chargée de recherche INRA à l'ENSIA, Massy). Je tiens à les remercier pour le soutien qu'ils m'ont témoigné et la confiance qu'ils m'ont accordée. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jean-Dominique DAUDIN pour le temps qu'il m'a consacré malgré son emploi du temps très chargé. Je remercie Madame Catherine BONAZZI pour le temps qu'elle a pu m'accorder même pendant son congé de maternité.

Je tiens à exprimer toute mon estime à Monsieur Gilles TRYSTRAM pour m'avoir accueillie au sein de son équipe depuis mon stage de fin d'étude d'ingénieur en février 1999, et qui m'a soutenue et encouragée durant ces années.

Je remercie Monsieur Philippe BOHUON pour avoir accepté que nous adaptions son modèle de transfert de matière à notre étude. Je tiens à exprimer mes très sincères remerciements et ma vive reconnaissance à Monsieur Bertrand BROYART pour sa contribution en matière de modélisation, sa disponibilité et le temps qu'il m'a consacré tout au long de ce travail malgré son année sabbatique au Canada.

Mes très sincères remerciements s'adressent aux rapporteurs, Messieurs Reza DJELVEH (Professeur à l'Université Blaise Pascal) et Nabil KECHAOU (Maître de conférence à l'ENIS de Sfax) qui ont accepté de juger ce travail ainsi qu'à Madame Michèle MARIN (Professeur, à l'INA-PG) qui a accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie Madame Camille MICHON de sa contribution, pendant ma première année de thèse, au choix et à la fabrication des gels modèles et pour m'avoir mise en contact avec la société SKW qui a accepté de nous fournir gratuitement un lot homogène de gélatine pour effectuer cette étude. Je la remercie également pour avoir accepté de participer au jury chargé d'examiner mon travail.

Je voudrais également remercier les personnes de l'UR Génie des Procédés de l'INRA de Theix qui m'ont fourni des isothermes de sorption des gels plus ou moins salés, Alain SOMMIER qui m'a aidée à concevoir la cellule de séchage et Robert SAWKA qui l'a ensuite construite, ainsi que tous ceux du département GIA qui m'ont épaulée tout au long de ma thèse.

Je remercie Sophie et Michel LACROIX pour avoir relu une grande partie de ce mémoire dans des délais exceptionnels.

Merci aussi à Monique BELGOME pour m'avoir soutenue, merci d'avoir été à mes côtés tout au long de ces années !

Je remercie enfin tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Nomenclature et abréviations

Scalaire

a_i	Activité du soluté i	sans dimension
a_w	Activité de l'eau	sans dimension
C_{vsurf}	Concentration en vapeur à la surface du gel	kg.m^{-3}
C_{va}	Concentration en vapeur dans l'air de séchage	kg.m^{-3}
C	Concentration du constituant i	kg.m^{-3}
D_i	Diffusivité apparente du constituant i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{ij}	Diffusivité mutuelle du constituant i dans le solvant j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{ij}^∞	Diffusivité mutuelle à dilution infinie	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{auto}	Coefficient d'autodiffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ERM	Ecart relatif moyen entre les profils expérimentaux et calculés	$\text{kg.kg}^{-1} \text{GA}^{-1}$
J	Densité de flux massique d'eau	$\text{kg eau} .\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
k	Coefficient de transfert de matière (vapeur) externe	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$\text{Joule}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
k_m	Coefficient de transfert de matière (vapeur) externe	$\text{kg}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
M_w	Masse molaire de l'eau = 18,01	kg.kmol^{-1}
P_{sat}	Pression de vapeur saturante	Pa
P_a	Pression partielle de vapeur dans l'air de séchage	Pa
R	Constante universelle des gaz parfaits (= 8314,3)	$\text{J.kmole}^{-1}.\text{K}^{-1}$
r	Rayon	m
t	Temps	s
T_p	Température du produit	°C
T_a	Température de l'air de séchage	°C
T_h	Température humide de l'air	°C
T_r	Température de rosée	°C
V_a	Vitesse de l'air de séchage	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
X_i	Concentration molaire du soluté	mol/l
Δx	Epaisseur d'une tranche	m
x	Coordonnée eulérienne	m
$\Delta \zeta$	Epaisseur de matière sèche	m_{MS}
ζ	Longueur de matière sèche	m_{MS}
$\Delta \xi$	Epaisseur du gel anhydre	m_{GA}
ξ	Coordonnée lagrangienne	m_{GA}

η	Variable de Boltzmann	$m_{MS} \cdot s^{-1/2}$
η'	Variable de Boltzmann en coordonnée eulérienne	$m_{humide} \cdot s^{-1/2}$
$D_{eau}^0, n_{eau}, O_{23}, k, k'$	Paramètres relatifs à la loi de variation de la diffusivité apparente de l'eau	
λ, λ_{13}	Paramètres relatifs à la loi de variation de la diffusivité apparente du sel	
ρ	Masse volumique d'un constituant dans le milieu	$kg \cdot m^{-3}_{Total}$
ρ^0	Masse volumique spécifique d'un constituant	$kg \cdot m^{-3}_{const.}$
Ψ	Fraction volumique d'un constituant	$m^3 \cdot m^{-3}_{Total}$
μ	Viscosité	Pa.s

Fractions massiques

X_i^{MS}	Fraction massique d'un constituant i rapportée à la matière sèche	$kg \cdot kg^{-1}_{MS}$
X_i^{GA}	Fraction massique d'un constituant i rapportée au gel anhydre	$kg \cdot kg^{-1}_{GA}$
$X_{Cl^-}^{Eau}$	Fraction massique des ions chlorures rapportée à l'eau	$kg \cdot Cl^- \cdot kg^{-1}_{Eau}$
ω_i	Fraction massique d'un constituant rapportée au produit (total)	$kg \cdot kg^{-1}_{Total}$
$\Delta\omega_{0i}$	Différence initiale des fractions massiques d'un constituant i entre les deux gels accolés	$kg \cdot kg^{-1}_{Total}$

Vecteurs

\vec{J}^S	Densité de flux massique d'une espèce dans un repère se déplaçant à la vitesse du squelette solide	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
\vec{J}^*	Densité de flux massique d'une espèce dans un repère se déplaçant à la vitesse barycentrique massique du milieu	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
\vec{N}	Densité de flux massique d'une espèce dans un repère stationnaire	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
\vec{v}	Vitesse d'une espèce dans un repère stationnaire	$m \cdot s^{-1}$
\vec{v}^*	Vitesse barycentrique massique du milieu	$m \cdot s^{-1}$

Indices

0	Initial
max	maximal
surf	Surface
Visée	Visée
Mesurée	Mesurée

Notations et Abréviations

A	Amidon
A/G	Ratio Amidon / gélatine
Cal	Calculé
Err	Erreur
erf	Fonction erreur
erfc	1-erf
Exp	Expérimental
Norm.	Normalisé
RN	Réseau de neurones
Sys.	Système
TD	Traitement Direct
G	Gélatine
MS	Matière sèche (MS) = Sel (1) + Gel anhydre (3)
GA	Gel Anhydre
Tot.	Total

Dénomination des expériences

CAn	Cylindres de deux gels accolés ne contenant pas de sel
CASn	Cylindres de deux gels accolés : Gel 1 formulé sans sel et Gel 2 formulé avec du sel
HF	Haute densité de flux d'eau
MF	Moyenne densité de flux d'eau
BF	Basse densité de flux d'eau
C00	Composition initiale 00
C01	Composition initiale 01
C02	Composition initiale 02

Indices pour la modélisation des transferts

Afin de simplifier l'écriture des équations dans le modèle de séchage, nous avons pris la convention suivante :

1	Sel
2	Eau
3	Gel anhydre (GA)
4	Total = Sel (1) + Eau (2)+ Gel anhydre (3)

SOMMAIRE

NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

Scalaires	4
Fractions massiques.....	5
Vecteurs	5
Indices	5
Notations et Abréviations.....	6
Dénomination des expériences.....	6
Indices pour la modélisation des transferts.....	6
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	13
1.1 L'EAU ET LES SOLUTES DANS LES PRODUITS ALIMENTAIRES.....	13
1.1.1 La liaison de l'eau aux produits	13
1.1.2 Notion de transition vitreuse	19
1.1.3 Potentiel chimique.....	19
1.1.4 Activité de l'eau	20
1.1.5 Courbes de sorption.....	22
1.2 MIGRATION DE L'EAU ET DES SOLUTES	27
1.2.1 Coefficient d'autodiffusion	27
1.2.2 Migration en milieu liquide : diffusivité mutuelle.....	27
1.2.3 Migration de l'eau dans les solides : diffusivité apparente.....	30
1.2.4 Conclusion	31
1.2.5 Méthodes de détermination de la diffusivité apparente	31
1.2.6 Effet de différents paramètres sur la diffusivité apparente	41
1.2.7 Analyse des valeurs publiées sur la diffusivité apparente de l'eau et du NaCl	47
1.2.8 Conclusion	49
1.3 PRODUITS ET PROCEDES CONCERNES PAR LES MIGRATIONS D'EAU ET DE SOLUTES.....	50
1.3.1 Produits	50
1.3.2 Procédés	53
1.3.3 Estimation des densités de flux d'eau générées selon les produits et les procédés	57
1.3.4 Conclusion	58
2 MATERIELS ET METHODES.....	62
2.1 FABRICATION ET ANALYSE DES GELS	62

2.1.1	Choix des gels	62
2.1.2	Préparation des gels.....	66
2.1.3	Suivi de l'évolution des gels	67
2.1.4	Mesure des isothermes de sorption des gels de gélatine.....	69
2.2	SYSTEMES DE GENERATION D'UN FLUX DE MATIERE	69
2.2.1	Intérêt des trois systèmes étudiés	69
2.2.2	Cylindres accolés	70
2.2.3	Salage à sec	71
2.2.4	Cellule de séchage.....	71
2.3	MESURE DES PROFILS DE TENEURS EN EAU ET EN NaCl.....	75
2.3.1	Découpe	75
2.3.2	Analyses	76
2.3.3	Reconstitution des profils.....	77
2.4	ESTIMATIONS DES DIFFUSIVITES APPARENTES	78
2.4.1	Traitement direct des profils : Solution de la seconde loi de Fick avec D_i variable	78
2.4.2	Estimation de la diffusivité apparente par identification.....	86
2.5	MODELISATION DES TRANSFERTS DE L'EAU ET DU SEL ET IDENTIFICATION DES DIFFUSIVITES APPARENTES	88
2.5.1	Modélisation des transports d'eau et de solutés dans un produit solide en déshydratation	88
2.5.2	Application du modèle aux expériences de séchage par air chaud.....	89
3	RESULTATS ET DISCUSSION	99
3.1	ETUDE PRELIMINAIRE	99
3.1.1	Suivi de l'évolution des gels	99
3.1.2	Validation de la cellule de séchage	101
3.1.3	Vérification de la régularité de la découpe.....	104
3.1.4	Vérification de l'homogénéité de la distribution initiale du sel et évaluation de son taux de récupération	105
3.2	EXEMPLES DE PROFILS EXPERIMENTAUX	105
3.2.1	Courbes types et répétabilité des profils.....	106
3.2.2	Effet de la composition du gel anhydre	107
3.2.3	Effet de la différence initiale de teneur en substance diffusante	107
3.2.4	Analyse des profils obtenus par séchage	108
3.2.5	Comparaison des allures des profils de teneur en sel obtenus par les différents systèmes	111
3.3	VALIDATION DE LA METHODE DE DETERMINATION DIRECTE DE LA DIFFUSIVITE APPARENTE	113
3.3.1	Regroupement des profils expérimentaux en une courbe maître.....	113
3.3.2	Recherche d'un traitement des courbes maîtres	116
3.3.3	Application de la méthode aux profils de teneur en eau obtenus par séchage.....	119
3.3.4	Vérifications préliminaires	121
3.4	EFFETS DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA VARIATION DE LA DIFFUSIVITE APPARENTE	124

3.4.1	Composition du gel anhydre	124
3.4.2	Température du produit	126
3.4.3	Teneur en eau initiale	127
3.4.4	Réhydratation / déshydratation.....	128
3.4.5	Cas du salage.....	130
3.4.6	Intensité du séchage	131
3.5	IDENTIFICATION DES DIFFUSIVITES APPARENTES EN UTILISANT UNE METHODE ANALYTIQUE.....	133
3.6	MODELISATION DES TRANSFERTS D’EAU ET DE SEL DANS LES GELS DE GELATINE AU COURS DU SECHAGE.....	134
3.6.1	Isothermes de sorption de la gélatine	134
3.6.2	Discussion sur les lois de variation des diffusivités apparentes de l’eau et du sel	136
3.6.3	Identification des paramètres et simulation des profils	141
3.6.4	Conclusion	146

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Introduction générale

Les transferts d'eau et de solutés sont omniprésents dans les procédés de conservation et de transformation des produits alimentaires solides (séchage, déshydratation osmotique, salage, affinage du fromage...). Ces transferts contrôlent les évolutions microbiologiques et biochimiques qui elles-mêmes déterminent la stabilité et les qualités organoleptiques (arôme, couleur, texture) des produits finis. Les mécanismes physiques qui contrôlent ces transferts de matière sont divers ; ils dépendent des produits, notamment de la structure et de la composition, mais aussi probablement des procédés utilisés pour générer ces transferts. Dans un souci de simplification, ces transferts sont cependant le plus souvent modélisés par les lois de Fick qui supposent un mécanisme purement diffusif : la densité de flux de la molécule diffusante est proportionnelle à son gradient de concentration dans le produit, multipliée par un coefficient de proportionnalité appelée « diffusivité apparente ». La diffusivité apparente est en fait une propriété du matériau qui traduit la facilité avec laquelle la molécule diffusante est transportée dans le milieu.

Les valeurs des diffusivités apparentes de l'eau et des solutés dans les produits alimentaires rapportées dans la littérature sont très variables.

L'origine de cette variabilité vient, bien sûr, des différences de composition et de structure des matrices solides. Il est généralement admis qu'elle vient aussi de leur niveau d'hydratation et de la température. Par exemple, Zogzas *et al.* (1996) ont montré, par une étude statistique effectuée sur 1773 valeurs de la diffusivité apparente de l'eau dans des produits alimentaires, que 95% des données analysées varient de 10^{-12} à 10^{-6} m²/s pour une gamme de teneurs en eau allant de 0,01 à 15 kg eau / kg de matière sèche et une température variant de 10 à 200°C.

Deux autres causes peuvent expliquer la variabilité, ou plutôt l'incohérence constatée entre les valeurs publiées pour « un même produit » : (1) les techniques expérimentales utilisées pour générer les transferts sont différentes et (2) les traitements mathématiques qui sont appliqués aux mesures pour calculer la diffusivité apparente et qui reposent sur des modèles de transfert en plus ou moins bonne adéquation avec les expériences.

Dans certains travaux de nature théorique (Chausi, 2000), des modèles macroscopiques décrivant la migration d'eau et des solutés dans les produits solides ont été construits à partir d'une formalisation mathématique des mécanismes physiques susceptibles d'intervenir à l'échelle microscopique. Cependant, outre la complexité de ces modèles, il apparaît dans les équations de nombreux paramètres qui ont une signification physique, mais dont la valeur est difficilement accessible expérimentalement. Ce problème est d'autant plus crucial avec les produits alimentaires que la diversité de leur structure et de leur composition ne permet pas d'avoir une approche facilement généralisable.

Notre étude s'appuie sur le concept de la diffusivité apparente d'eau et de substances diffusantes (solutés) et cherche à cerner ses limites en :

- expérimentant sur des gels de gélatine et des gels mixtes, afin de contrôler leur compositions et pouvoir ainsi s'affranchir de la variabilité de la matière première ;
- mettant en œuvre plusieurs dispositifs expérimentaux qui permettent de générer différemment des transferts d'eau et de sel tout en maintenant une température du gel constante afin de s'affranchir des transferts de chaleur et d'étudier la variation de la diffusivité apparente en fonction de la concentration de la substance diffusante uniquement. Ces dispositifs permettent aussi de générer des transferts d'eau et de sel semblables à ceux que l'on peut rencontrer dans certains procédés de transformation ;
- utilisant des techniques de mesure simples (découpe / analyse) permettant d'évaluer les diffusivités apparentes dans diverses situations à partir de l'évolution des profils de concentration. Ces profils sont traités de différentes façons pour obtenir des diffusivités apparentes. La principale méthode utilisée est basée sur la 2^{nde} loi de Fick et permet de déterminer la variation de la diffusivité apparente en fonction de la concentration de substance diffusante sans *a priori* sur la forme de la fonction. Les résultats des diffusivités apparentes obtenues par cette méthode sont comparés d'une part à ceux obtenus en appliquant une solution analytique de la seconde loi de Fick avec une diffusivité apparente constante et, d'autre part, à ceux obtenus par identification en utilisant un modèle de séchage (modèle purement diffusif adapté de celui de Bohuon, 1995).

Ce modèle est aussi utilisé pour décrire les transferts d'eau et de sel à différentes intensités de séchage dans des gels de gélatine de différentes compositions initiales (eau / sel / gel anhydre).

1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. 1. L'EAU ET LES SOLUTES DANS LES PRODUITS ALIMENTAIRES

1. 1. 1 La liaison de l'eau aux produits

Les liaisons eau - matériau peuvent être de nature chimique ou physique (Figure 1-1). Au sein d'un même matériau peuvent coexister différents types de liaisons chimiques mettant en jeu des énergies de liaison qui varient proportionnellement à l'inverse de la sixième puissance des distances entre atomes. Ces liaisons peuvent devenir très importantes dans la dernière couche monomoléculaire d'eau au contact de la matrice solide. On distingue les liaisons chimiques de haute énergie telles que les liaisons covalentes et de basse énergie telles que les liaisons hydrogène (≈ 2 à 19 kcal / mole) et les interactions hydrophiles et hydrophobes (≈ 40 à 200 kcal / mole).

Les liaisons physiques de capillarité sont des liaisons de basse énergie ($\approx 0,3$ kcal / mole). Elles sont présentes essentiellement dans les produits poreux tels que les produits biologiques (Simatos et Le Meste, 1990; Mc Minn et Magee, 1999).

L'intensité et la nature des liaisons entre l'eau et la matrice solide varient considérablement selon les produits et selon leur structure et leur composition. Toutefois, les auteurs distinguent souvent deux populations d'eau dans un produit : une fraction fortement liée à la matrice solide appelée «eau liée» et une fraction d'eau transférable, plus accessible et disponible pour participer aux propriétés fonctionnelles dans le milieu, appelée «eau libre». L'eau « libre » peut être retenue par des forces de capillarité et des forces osmotiques et sa migration peut donc être freinée. En fonction de son utilisation pratique, l'eau « liée » peut être définie de différentes façons (Hardy, 1984):

- En lyophilisation : l'eau liée correspond à l'eau non congelée à $T < -40^{\circ}\text{C}$;
- En industrie des produits laitiers : l'eau liée correspond à la fraction qui n'est pas utilisable comme solvant pour un soluté de faible masse moléculaire (NaCl, glucides).

- Pour les procédés de déshydratation et de conservation des aliments solides : l'eau liée correspond à la teneur en eau résiduelle obtenue après une déshydratation poussée du produit.

Les liaisons entre l'eau et la matrice et par conséquent les fractions d'eau liée et d'eau libre peuvent être modifiées par l'ajout de solutés dans le produit (saumurage, salage, affinage...) et par l'enlèvement d'eau du produit par une opération de déshydratation (séchage, cuisson...).

Les liaisons eau – matériau seront examinées dans des milieux de complexité croissante allant des solutions idéales aux gels. Nous focaliserons l'étude dans la troisième partie de cette synthèse bibliographique sur les liaisons entre l'eau, le chlorure de sodium (NaCl) et les produits carnés et le fromage, deux exemples de produits alimentaires concernés par les migrations eau / sel.

1.1.1.1 L'eau et les solutés en milieu liquide

L'eau pure

La molécule d'eau a une structure dipolaire tétraédrique constituée d'un atome d'oxygène au centre, de deux atomes d'hydrogène et des deux doublets électroniques de l'atome d'oxygène. Cette structure permet à l'eau de former des liaisons hydrogène, de nature électrostatique entre un atome électronégatif (anion) et un atome d'hydrogène. Une molécule d'eau peut former donc au plus quatre liaisons hydrogène : deux avec les doublets électroniques et deux avec les deux atomes d'hydrogène (Figure 1-2a). L'affinité entre les molécules d'eau permet de constituer un réseau tétraédrique de molécules liées par des liaisons hydrogène. Cette structure n'est pas figée et varie au cours du temps. La durée de vie moyenne d'une liaison hydrogène dans un site donné est de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s). Deux théories sont proposées dans la littérature pour décrire la structure de l'eau liquide. L'une suppose que les molécules d'eau forment *un continuum* dans lequel toutes les liaisons hydrogène sont établies, l'autre suppose que les molécules d'eau constituent un *mélange d'agrégats* (clusters) et de molécules seules reliées par des liaisons hydrogène (Figure 1-2b et Figure 1-2c).

Eau - solutés

La présence d'un soluté (substance soluble) dans l'eau, qu'il soit hydrophile ou hydrophobe, perturbe l'organisation tridimensionnelle de l'eau. Des interactions électrostatiques s'établissent entre les molécules d'eau et le soluté. Nous nous contentons de présenter ici les interactions binaires en milieu aqueux entre l'eau et les ingrédients les plus utilisés dans les IAA, tels que les ions, les glucides et les protéines.

Les interactions solutés – eau se traduisent par des phénomènes d'hydratation qui correspondent à la quantité d'eau adsorbée par le soluté (Diaz *et al.*, 1993). Les interactions solutés - eau entraînent une déviation des propriétés thermodynamiques de la solution par rapport au comportement idéal de l'eau pure. Cette déviation dépend de la taille et de la polarité du soluté, de son hydratation et des interactions moléculaires entre les molécules de soluté d'une part et entre le soluté et l'eau d'autre part.

Eau -glucide

Les interactions eau - glucide dépendent de la symétrie du cycle, de l'espace entre les groupements OH et de leur orientation. Les groupements OH équatoriaux sont préférentiellement hydratés. Par conséquent, lorsque la solution est un mélange de stéréoisomères, la conformation pour laquelle le nombre de groupements OH équatoriaux est le plus élevé est favorisée. Une couche d'hydratation, constituée de trois ou quatre molécules d'eau, s'associe respectivement aux isomères α et β du glucose. La durée de vie des molécules d'eau dans cette couche est relativement grande. Elle est de l'ordre de quelques micro-secondes au lieu de quelques picosecondes dans l'eau pure à 25°C (Franks, 1984).

Eau – sels

La dissolution d'un sel dans l'eau s'accompagne de la destruction de la structure cristalline du sel et de la dissociation des ions. Des couches d'hydratation se forment autour de chaque ion. L'hydratation ionique se caractérise par la présence de couches d'hydratation primaire et secondaire. Les propriétés de l'eau dans les couches d'hydratation sont différentes de celles de l'eau pure : sa densité est modifiée et sa constante diélectrique est diminuée. L'interaction entre l'ion et l'eau dépend de la taille et de la charge de l'ion. Les molécules d'eau dans la couche d'hydratation primaire s'associent à l'ion et se déplacent avec lui, constituant ainsi une entité cinétique eau - ion (Conway, 1981). L'hydratation secondaire concerne un plus grand nombre de molécules d'eau (Figure 1-3a). Ces

molécules sont influencées par la présence de l'ion, mais ne se déplacent pas avec lui. La durée de vie d'une molécule d'eau dans la couche d'hydratation primaire est parfois très augmentée par rapport à la durée de vie moyenne d'une molécule d'eau dans un site donné à l'état pur (1 picoseconde à 25°C). Elle est de 25000, 10 et 5 picosecondes respectivement dans les couches d'hydratation des ions Mn^{2+} , Na^+ et Cl^- . Les ions peuvent provoquer la désorganisation de la structure de l'eau et augmenter la fluidité de la solution en diminuant sa viscosité (effet structure breaker) comme c'est le cas des ions césium et iodure. Certains ions tels que le lithium (Li^+) et le fluorure (F^-) favorisent l'organisation de la structure de l'eau et augmentent ainsi la viscosité de la solution (effet structure maker) (Conway, 1981). Certains ions, tels que l'ion chlorure (Cl^-), sont neutres. En revanche, le cation sodium (Na^+) associé modifie les propriétés macroscopiques de la solution en terme de viscosité, puisque la viscosité d'une solution de NaCl augmente avec la concentration en sel. L'effet du sel sur la solution aqueuse est observé pour des basses concentrations variant de 0,01 à 1 molaire. Rappelons qu'une solution de chlorure de sodium est saturée à 20°C pour une molalité de 6.

Les anions mobilisent plus de molécules d'eau que les cations. En effet, vu la structure des molécules d'eau, les atomes d'hydrogène sont plus disponibles que les atomes d'oxygène pour établir des liaisons hydrogène avec les anions.

Eau – soluté apolaire

Les solutés apolaires ne détruisent pas la cohésion entre les molécules d'eau. En effet, les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau sont plus fortes que les interactions entre les molécules d'eau et les solutés apolaires (interaction entre dipôle permanent et dipôle induit). Les interactions soluté – soluté sont donc favorisées par rapport au contact soluté – eau. Le modèle le plus réaliste proposé pour décrire l'organisation des molécules d'eau autour des solutés apolaires est le modèle des *clathrates* (Franks, 1984). Les *clathrates* sont des cages polyédriques formées par des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène autour d'un soluté apolaire (Figure 1-3b). Chaque molécule d'eau est tétracoordonnée. La géométrie des cages s'adapte aux caractéristiques structurales du soluté apolaire.

La présence d'un soluté apolaire engendre une diminution de la mobilité des molécules d'eau. Cet effet diminue lorsque la concentration en soluté apolaire augmente puisque les

molécules apolaires s'associent par des interactions hydrophobes afin de minimiser le contact avec l'eau.

Eau - protéines

Les molécules d'eau interagissent de façon privilégiée avec les résidus chargés et avec les résidus polaires des protéines et contribuent à la stabilité de la structure protéique. Elles sont localisées soit en surface des protéines, soit dans les cavités internes des molécules protéiques ou encore associées à des ions métalliques liés à la protéine. La conformation moyenne qu'adopte une protéine en solution aqueuse est le résultat des interactions qui s'établissent entre les groupements ionisés ou polaires des molécules protéiques et des interactions qui s'établissent entre les groupements de la protéine et l'eau.

L'hydratation des protéines par l'eau leur permet d'assurer des propriétés fonctionnelles dans les milieux biologiques (activité enzymatique) ou dans les produits alimentaires (stabilisation, gélification...).

1.1.1.2 L'eau dans un gel

La gélification s'obtient par la formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes de macromolécules en solution. Ce réseau est formé grâce à des interactions plus ou moins fortes entre les chaînes, que l'on peut qualifier de jonctions macromoléculaires. On distingue les gels de nature physique et les gels chimiques. Les gels physiques sont d'origine animale (comme la gélatine) ou végétale (amidon, agar, carraghénanes). Ils sont caractérisés par des liaisons physiques et chimiques de faibles énergies (liaisons hydrogène, de Van der Waals). Les gels chimiques sont synthétisés par polymérisation d'unités de molécules appelées monomères, en présence d'agent réticulant. Ils sont caractérisés par des liaisons covalentes, ce qui leur confère un caractère irréversible. Ils sont moins utilisés en raison de leur toxicité et surtout de la difficulté de leur manipulation (Do-Amaral Sobral, 1992).

Dans un gel, la majeure partie de l'eau est retenue par des forces physiques faibles, telles que les forces de capillarité et les forces osmotiques. Il est généralement admis que l'aptitude d'un gel à retenir l'eau dépend de la conformation du réseau tridimensionnel formé par les macromolécules. L'eau et les solutés de petite taille restent très mobiles dans

les gels très hydratés. Les propriétés thermodynamiques de l'eau sont alors similaires à celles d'une solution aqueuse de même composition (Muhr et Blanshard, 1982; Mc Minn et Magee, 1999).

Les systèmes modèles gélifiés de type polymère-eau ont une composition moins complexe que celle des produits alimentaires et qui peut être variable et contrôlable. Ils peuvent donc être utilisés pour étudier les transferts d'eau et de substances diffusantes de faibles masses moléculaires.

Gel glucidique

Le gel glucidique est composé d'un réseau de macromolécules interconnectées et rempli d'eau. Les ponts intra et intermoléculaires sont des liaisons hydrogène ou des liaisons ioniques (Simatos et Le Meste, 1990).

Des mesures de temps de relaxation de protons réalisées par imagerie RMN sur des gels pectiques montrent que la couche d'hydratation la plus proche de la pectine a une mobilité réduite. Les couches d'hydratation adjacentes sont plus mobiles et la vitesse de migration des protons augmente lorsque les molécules d'eau s'éloignent des macromolécules. La migration des protons est sensible à la rigidification des chaînes polysaccharidiques accompagnant la gélification. Cependant toutes les molécules d'eau restent libres de se déplacer entre les différentes zones du gel, de la même façon que dans une solution (Kerr et Wickers, 2000).

Gel protéique

On distingue généralement 3 à 6 populations d'eau dans un gel protéique. Le modèle le plus simple considère trois types de populations semblables à celles que l'on définit généralement pour un produit solide : (1) une première population qui comporte l'eau de constitution ou de structure qui correspond à l'eau ayant établie des liaisons hydrogène avec la protéine. Cette population ne constitue qu'environ 1% de l'eau totale ; (2) une deuxième population qui est composée de l'eau interfaciale qui correspond à l'eau organisée en couches autour de la protéine ; (3) la troisième population est constituée de l'eau emprisonnée dans le gel protéique par des forces physiques faibles, telles que des forces de capillarité et des forces osmotiques. La structure de cette eau est proche de celle de l'eau pure, elle est dite « eau libre » (Le Meste *et al.*, 2001).

L'état et l'intensité de liaison de l'eau à la matrice peuvent être caractérisés par certaines grandeurs thermodynamiques et dynamiques. Les grandeurs thermodynamiques telles que l'activité de l'eau et le potentiel chimique caractérisent d'un point de vue énergétique l'état de l'eau dans un système. Tandis que les propriétés dynamiques telle que la diffusivité de matière caractérisent la résistance du milieu au déplacement des substances diffusantes.

Ces deux types de grandeurs sont fondamentalement différents mais ils dépendent tous les deux de la teneur en eau dans le milieu.

1. 1. 2. Notion de transition vitreuse

Les produits peuvent présenter une structure cristalline ou amorphe (caoutchoutique ou vitreuse). Le changement du domaine caoutchoutique vers le domaine vitreux constitue une transition, particulière aux polymères amorphes, appelée *transition vitreuse*. Cette transition présente un caractère cinétique et est caractérisée, pour une composition donnée, par une température dite de transition vitreuse (T_g) : au dessous de la température de transition vitreuse le polymère est vitreux, au dessus, il est caoutchoutique (Figure 1-4). Dans la zone de transition vitreuse plusieurs propriétés physiques (mécaniques (Boudhrioua *et al.*, 2002), électriques et thermodynamiques) liées à l'eau subissent un changement considérable, voire brutal. Le passage au domaine vitreux est associé à une augmentation élevée de la viscosité du matériau (10^{12} Pa.s). Le matériau devient rigide ce qui ralentit considérablement le transport de matière (Simatos et Le Meste, 1990).

1. 1. 3. Potentiel chimique

Le potentiel chimique (μ_i) d'un composé i est défini comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre (G) du système quand le nombre de molécules (n_i) de composé i varie, la température (T), la pression (P) et le nombre total de molécules (n_j) restant constants :

$$\left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i \quad (1)$$

Si ce composé est l'eau d'une solution, et si l'on fait passer la fraction molaire de l'eau de la valeur correspondant à un état de référence X_w^0 (eau pure dans les conditions de température et de pression du système) à une valeur X_w , la variation d'enthalpie libre correspondante s'écrit :

$$\Delta G = \mu_w - \mu_w^0 \quad (2)$$

Dans le cas d'une solution où la concentration en solutés fait apparaître des interactions soluté – solvant significatives par rapport aux solutions diluées et dans le cas d'un produit solide faisant apparaître des interactions eau – soluté - matrice solide, on démontre que le potentiel chimique s'exprime en fonction de l'activité de l'eau dans un milieu à l'aide de la relation :

$$\Delta G = \mu_w - \mu_w^0 = RT \ln a_w \quad (3)$$

1.1.4. Activité de l'eau

1.1.1.4.1. Définition

Cas d'un milieu liquide

L'activité de l'eau (a_w) d'une solution aqueuse homogène est définie par le rapport de la pression de vapeur de l'eau dans la solution (P) et la pression de vapeur de l'eau pure (P_0) à la même température:

$$a_w = \frac{P(T)}{P_0(T)} \quad (4)$$

Cette notion suppose que l'eau liquide est en équilibre thermodynamique avec sa vapeur et assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait.

Un des intérêts de cette notion réside dans le fait que si P et P_0 sont tous deux très fortement dépendants de la température, leur rapport l'est beaucoup moins. L'activité de l'eau d'une solution pour laquelle il est possible de définir une fraction molaire de l'eau X_w s'exprime comme le produit de cette fraction molaire et du coefficient d'activité (γ_w) de l'eau dans la solution (Simatos et Le Meste, 1990) :

$$a_w = \gamma_w X_w \quad (5)$$

Cas d'un produit solide

Dans le cas des produits solides, l'activité de l'eau rend compte globalement de l'intensité avec laquelle l'eau est associée à l'ensemble des autres constituants du produit. Elle

renseigne sur la quantité d'eau accessible ou disponible pour participer à des propriétés fonctionnelles dans le milieu (Labuza et Curtis, 1979; Labuza et Rey, 1981).

Pour mesurer l'activité de l'eau d'un produit, on attend que la pression de vapeur de l'eau dans le produit, placé dans une enceinte à température et humidité relative contrôlées, soit en équilibre thermodynamique avec la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air. Cet équilibre se traduit par :

- l'égalité des potentiels chimiques de toute substance capable de diffuser, quelle que soit la région du produit considérée ;
- l'égalité des potentiels chimiques des constituants volatils dans le solide et dans l'atmosphère en contact avec le produit;
- l'état physique de plus faible énergie libre.

Dans les produits alimentaires, l'activité de l'eau peut être nettement inférieure à 1. En effet, elle est diminuée par la présence de corps solubles dissous qui diminuent la pression de vapeur de l'eau. L'eau peut s'adsorber sur les groupements hydrophiles de la matière sèche du produit en formant des couches successives de moins en moins solidement retenues. Dans certains produits, peuvent apparaître des cristaux dont l'eau d'hydratation ne possède qu'une faible pression de vapeur (Bimbenet et Loncin, 1995).

1.1.4.2. Méthodes de mesure

L'activité de l'eau peut être déterminée par des méthodes directes (manométriques), qui consistent à mesurer la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère en équilibre avec le produit, ou par des méthodes indirectes, pour lesquelles la variable mesurée est corrélée à la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère (humidité relative, température de rosée...). Les principes des différentes méthodes ainsi qu'une analyse critique des avantages et inconvénients de chaque méthode sont largement disponibles dans la littérature (Labuza *et al.*, 1976; Multon *et al.*, 1980; Morin, 1983; Baucour, 2000).

La méthode la plus appropriée à la mesure de l' a_w des produits alimentaires solides est la méthode gravimétrique. Elle consiste à mettre le produit en équilibre avec l'atmosphère d'une micro-enceinte à température constante contrôlée. Lorsque l'équilibre entre la pression de vapeur d'eau dans le produit et la pression partielle de vapeur d'eau de

l'enceinte est effectivement réalisé, le potentiel chimique de l'eau est identique dans le gaz et dans le produit. L'activité de l'eau est déterminée par la relation :

$$a_w = \frac{\text{HRE}(\%)}{100} \quad (6)$$

avec HRE (%) : humidité relative à l'équilibre

1.1.5 Courbes de sorption

1.1.5.1. Définition

L'isotherme de sorption d'un produit est la courbe qui relie l'activité de l'eau à la teneur en eau, à une température donnée. Cette relation renseigne sur le comportement hygroscopique du produit. La détermination des isothermes de sorption peut s'effectuer soit par hydratation d'un produit préalablement déshydraté, soit par déshydratation du produit. On parle alors d'isotherme d'adsorption ou de désorption.

1.1.5.2. Typologie

Brunauer *et al.* (1938) distinguent cinq allures d'isothermes en se basant sur l'étude d'adsorption des gaz sur différents substrats solides par des liaisons de Van der Waals (Figure 1-5). Ils montrent que la plupart des produits alimentaires présentent un comportement de type II ou III. Ces deux derniers types d'isothermes se caractérisent par un comportement asymptotique dans le domaine des hautes a_w dans lequel l'eau se comporte comme de l'eau pure.

Pour les isothermes de type II, trois régions (A, B, C) sont classiquement distinguées (Figure 1-5). Elles sont associées à des interactions eau - matrice solide plus ou moins fortes. La zone A correspond au domaine d'activité de l'eau inférieure à 0,2. Cette zone correspond à l'eau de la première couche adsorbée sur la matrice solide. L'eau est fortement liée au produit par des liaisons hydrogène et des liaisons hydrophobes. Elle est incongelable et non disponible pour les réactions biochimiques. La zone B correspond au domaine d'activité de l'eau entre 0,2 et 0,7. Elle correspond à l'eau des couches successives qui est en interaction avec l'eau de la monocouche par des liaisons hydrogène. La zone C correspond au domaine de hautes activités ($a_w > 0,7$). Elle correspond à l'eau

retenue par capillarité dans les pores du substrat. Les interactions eau - substrat sont négligeables, l'eau est accessible et ses propriétés sont proches de celles de l'eau pure.

1.1.5.3. Phénomène d'hystérésis

Pour de nombreux produits, les isothermes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas. Le taux d'humidité d'équilibre est plus fort en désorption qu'en adsorption. Cette non concordance des isothermes est appelée phénomène d'hystérésis. La variation de teneur en eau correspondante peut engendrer une variation importante de la stabilité du produit (Mc Minn et Magee, 1999). La figure 1-6 montre ce phénomène sur l'isotherme de sorption de l'amidon de blé gélatinisé à 20°C ; il apparaît pour des teneurs en eau inférieures à 0,275 kg eau / kg de matière sèche et des activités de l'eau inférieures à 0,9 (Van der Berg, 1991). Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le phénomène d'hystérésis dans les produits poreux. Ce phénomène serait associé au bouchage par coalescence des pores lors de l'adsorption. Ainsi les pores internes resteraient vides (ou semi-vides), ce qui expliquerait les faibles taux d'humidité observés. Dans les systèmes solvant / polymères déformables, non poreux, l'hystérésis est associé au phénomène de relaxation moléculaire, qui correspond à des mouvements stochastiques browniens des chaînes de polymère en solution. En effet, l'hystérésis s'observe dans le domaine où le réarrangement des chaînes de polymère est plus lent et la fermeture de l'hystérésis se trouve dans la région de transition vitreuse. Ainsi quand l'eau pénètre dans le polymère lors de l'absorption, les molécules d'eau sont dispersées de façon homogène dans la matrice de polymère. Tandis que lors de la désorption, qui se passe lentement, un surplus d'eau peut subsister dans les pores du produit. Ceci expliquerait les plus importantes valeurs du taux d'humidité lors de la désorption. La figure 1-7 montre les isothermes de sorption de gels de polyacrylamide obtenus à 25, 40, 55 et 74°C (Do-Amaral Sobral, 1992). Nous observons que les isothermes sont de type sigmoïde, comme c'est le cas généralement pour les produits biologiques. La région hygroscopique est située en dessous de 50% de taux d'humidité, correspondant à des activités de l'eau inférieures à 0,9. La fermeture de l'hystérésis entre l'absorption et la désorption correspond à la transition vitreuse du polymère située à une teneur en eau inférieure à 50% et une température inférieure à 74°C. La figure 1-8 montre la variation de la température de transition vitreuse du gel du polyacrylamide en fonction de la teneur en eau. Elle permet de vérifier que les couples (température, teneur en eau)

correspondants à la fermeture de l'hystérésis des isothermes de sorption sur la figure 1-7 sont bien situés dans la zone de transition vitreuse (Figure 1-8)

1.1.5.4. Effets des solutés solubles

Les produits riches en solutés solubles dans l'eau (sels, glucides) présentent plutôt des isothermes de type III. Ces isothermes se caractérisent par des faibles teneurs en eau aux basses activités et une forte augmentation des teneurs en eau à haute activité de l'eau. Les systèmes riches en amidon sont caractérisés par des isothermes de type II. Ils acquièrent un comportement de type III lorsqu'on leur rajoute de glucose (Mc Minn et Magee, 1999). La modification des isothermes de sorption des produits sucrés semble être liée à l'état physique du glucide dans le produit. En effet, un sucre à l'état cristallin montre une capacité de sorption d'eau extrêmement faible aux basses humidités relatives. La courbe de sorption est décalée vers les hautes humidités lorsque le glucide est en solution. Un même glucide sous forme amorphe (poudre issue de séchage, lyophilisation) donne une courbe sigmoïde à faible humidité relative. Les glucides facilement cristallisables montrent une rupture de la courbe de sorption avec une brusque diminution des quantités d'eau adsorbées, révélant la cristallisation du produit (Bussière et Serpelloni, 1985). La figure 1-9, illustre, dans le cas de produits de confiserie, la différence de comportement selon l'état de cristallisation des glucides.

Comaposada *et al.* (2000a; 2000b) ont étudié l'effet du salage sur les isothermes de sorption d'un muscle (Gluteus) de porc. La figure 1-10 montre les isothermes de sorption obtenus à 26°C pour des teneurs en NaCl variant de 0 à 0,45 kg / kg de viande anhydre. On observe un effet significatif de la teneur en sel uniquement à partir des activités de l'eau supérieures à 0,755. En effet, à une activité de l'eau fixée, la teneur en eau augmente avec la teneur en NaCl. L'auteur attribue ces observations aux différents comportements du chlorure de sodium (NaCl) dans le milieu de part et d'autre du point de saturation de la solution saline dans la viande. Rappelons qu'une solution eau - NaCl est saturée à 25°C pour une fraction molaire de 6 mole de NaCl / kg eau, ce qui correspond à une activité de l'eau de 0,75. La figure 1-10 montre que la viande à 26°C est saturée en sel pour une activité de l'eau d'environ 0,755. Pour les activités de l'eau inférieures à 0,755, le chlorure de sodium (NaCl) est sous forme cristallisée. Par conséquent, il interagit peu ou pas avec l'eau. Au delà du point de saturation ($a_w > 0,755$), le sel interagit avec l'eau et les autres constituants de la viande. Cette dernière devient plus hygroscopique du fait de l'adsorption

du sel, ses propriétés de sorption sont modifiées et sa teneur en eau à l'équilibre augmente. La figure 1-11 montre les isothermes de désorption de mélanges de chlorure de sodium et de para-caséine (protéine du lait et du caillé de fromage). La para-caséine montre un comportement semblable à celui de la viande vis-à-vis de l'ajout de sel. Il est bien connu que les propriétés de sorption du fromage sont largement modifiées par la présence du sel. Ainsi, à une activité de l'eau de 0,9, une quantité d'eau d'environ 0,8 g /g de protéine est adsorbée sur un fromage non salé et 1,25 g /g de protéine est adsorbée sur le même fromage contenant 1 à 2 % de sel (Hardy, 1984). Il faut noter que le sel a lui-même un pouvoir de sorption de l'eau très élevé et qu'il peut aussi se lier aux protéines.

Les mécanismes qui expliquent l'effet de la composition du produit sur son isotherme de sorption sont encore mal connus. A l'issue des observations précédentes, il nous paraît plausible de proposer l'explication suivante :

A hautes humidités relatives, nous pouvons assimiler le produit salé à un système eau – soluté dans lequel l'abaissement de l'activité de l'eau du mélange est contrôlé principalement par la concentration en soluté. En revanche, à basses humidités relatives, le soluté est inerte : le sel est cristallisé (produits salés) et les glucides sont sous forme cristalline (produits sucrés). Le système eau – soluté – matière sèche se comporte donc comme s'il était sans soluté. Par conséquent, son isotherme de sorption peut être décrite par celle du produit sans soluté. Cette représentation simplifiée des phénomènes ne doit pas cacher la présence d'autres facteurs secondaires tels que l'adsorption d'ions sur les protéines, la fixation d'une partie de l'eau par le soluté et les interactions possibles entre les solutés, les solutés et la matrice solide et entre les solutés et l'eau.

1.1.5.5. Effets de la température et de la pression

L'influence de la pression sur l'activité de l'eau dans un produit est très faible dans le domaine usuel de pressions. En revanche, une augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de l'activité de l'eau à teneur en eau constante, selon l'équation de Clausius et Clapeyron (7). Les isothermes de sorption sont donc décalées vers les hautes activités à hautes températures (Figure 1-12).

$$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_x = -\frac{\Delta H_s}{R} \quad (7)$$

où a_w , T , R et ΔH_s sont respectivement l'activité de l'eau, la température, la constante des gaz parfaits et la variation d'enthalpie nette de sorption qui correspond à la différence entre la chaleur latente de condensation de l'eau (L_c) et l'enthalpie totale de sorption.

Lorsque la variation d'enthalpie nette de sorption ΔH_s est négligeable sur une plage de température (T_1 , T_2), la connaissance de la variation d'enthalpie nette de sorption en fonction de la teneur en eau dans un produit aux deux températures T_1 et T_2 données permet de déduire l'isotherme de sorption du même produit à des températures intermédiaires en utilisant la relation (Chirife et Iglesias, 1992) :

$$\ln\left(\frac{a_{w1}}{a_{w2}}\right) = -\frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (8)$$

1.1.5.6. Applications pratiques

L'isotherme de sorption présente divers intérêts pratiques et technologiques. Elle renseigne sur la stabilité d'un produit alimentaire de teneur en eau donnée et sur l'intensité des liaisons de l'eau à la matrice.

Les isothermes de sorption sont nécessaires à la modélisation mathématique des transferts de matière. Plus de soixante-quinze modèles sont proposés dans la littérature pour représenter mathématiquement et prédire les isothermes de sorption des différents produits alimentaires. Baucour (2000) présente une liste non exhaustive de dix huit modèles parmi les plus utilisés. Le modèle de GAB est considéré comme le modèle de référence. Il est applicable sur une large gamme d'activités d'eau (jusqu'à 0,94). Il permet de décrire les isothermes de sorption de nombreux produits.

Après avoir décrit les liaisons entre l'eau et le matériau et examiné certaines grandeurs liées à l'eau dans un produit telles que l'activité de l'eau et les isothermes de sorption, nous examinerons maintenant la migration de l'eau et des solutés dans les produits.

1.2. MIGRATION DE L'EAU ET DES SOLUTES

Dans un solide, la répartition non-homogène de l'eau (ou de toute substance) dans l'espace provoque un gradient de concentration à l'origine d'un transport de matière par diffusion. Celui-ci est caractérisé par une « marche au hasard » des molécules depuis les régions de forte concentration vers les régions de faible concentration. Le carré de la distance parcourue est en moyenne proportionnel au temps nécessaire.

La première loi de Fick exprime que la quantité de matière diffusante qui traverse l'unité de surface par unité de temps dans la direction considérée est proportionnelle au gradient de la grandeur diffusante. Le facteur de proportionnalité est appelé diffusivité.

La migration peut être induite par la présence d'un gradient de potentiel (concentration, potentiel chimique) préexistant dans le milieu (stockage) ou provoqué par un procédé de transformation.

1.2.1. Coefficient d'autodiffusion

Dans un système de composition chimique uniforme, sans gradient de concentration, ni de température, ni de pression, le coefficient d'autodiffusion d'une molécule (D_{auto}), se trouvant initialement à la position r_0 , est relié à la distribution de probabilité conditionnelle, $P(r/r_0, t)$, de la trouver à la position r_t après un temps t (Cussler, 1989). Il peut être calculé à partir de l'équation d'Einstein (Figure 1-13):

$$D_{\text{auto}} = \frac{r^2}{6t} \text{ où } r^2 = (r_t - r_0)^2 \quad (9)$$

Le coefficient d'autodiffusion sert de référence à plusieurs théories moléculaires. Il est mesuré à l'aide de traceurs radio-isotopiques ou par résonance magnétique nucléaire à gradient de champ. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau à 20°C est de l'ordre de $2,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cussler, 1989).

1.2.2. Migration en milieu liquide : diffusivité mutuelle

La migration en milieu liquide est principalement décrite par deux théories. L'une est basée sur l'hydrodynamique : on considère l'eau comme un continuum dans lequel se déplacent des sphères de solutés. La diffusivité est déterminée par l'équation de Stokes – Einstein. La deuxième assimile l'eau à un réseau quasi – cristallin et la diffusivité est

déterminée comme dans un produit solide en appliquant les lois de Fick. La diffusivité d'un constituant i dans le milieu liquide 2 (ici l'eau), notée D_{i2} , est dite *mutuelle de i dans 2*.

1.2.2.1. Equation de Stokes – Einstein

Dans les solutions diluées, lorsque le soluté a un volume moléculaire important, environ cinq fois plus élevé que celui du solvant, la diffusivité est inversement proportionnelle à la viscosité de la solution. Elle est déterminée à partir de la relation :

$$D_{i2} = \frac{k_B T}{6\mu R_0} \quad (10)$$

où k_B , T , μ et R_0 sont respectivement la constante de Boltzmann (Joule.mole⁻¹. K⁻¹), la température (K), la viscosité de la solution (Pa.s) et le rayon de soluté (m).

Lorsque le volume moléculaire de soluté est faible et pour les solutions concentrées en solutés, la relation précédente est généralement modifiée pour tenir compte des interactions soluté – soluté et soluté – eau (Cussler, 1989). La diffusivité du constituant i s'écrit alors en fonction de son potentiel chimique et peut être déterminée par la relation :

$$D_{i2} = D_{i2}^{\infty} \left(1 + \frac{\partial a_i}{\partial X_i} \right) \left(\frac{\mu_0}{\mu} \right) \quad (11)$$

où D_{i2} , D_{i2}^{∞} , a_i et X_i , μ et μ_0 sont respectivement la diffusivité mutuelle, la diffusivité à dilution infinie (m²/s), l'activité (-), la concentration molaire de soluté (mol/l) et la viscosité de la solution et de l'eau à la même température. Le facteur de correction $\frac{\partial a_i}{\partial X_i}$

caractérise les interactions soluté – eau. Il peut être positif ou négatif selon la concentration en soluté. Les interactions soluté – eau se traduisent généralement par l'hydratation de soluté qui se caractérise par un nombre d'hydratation : nombre de molécules d'eau associées au soluté.

1.2.2.2. Lois de Fick

Les 1^{ère} et 2^{ème} lois de Fick expriment, dans un milieu isotrope, immobile et à volume constant, la quantité de matière diffusante par unité de temps et de surface en fonction du gradient de concentration et de la diffusivité de la substance diffusante (Crank, 1979).

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle en régime permanent, lorsque la diffusivité est constante et lorsque le mouvement d'ensemble du milieu est faible, la 1^{ère} loi de Fick s'écrit :

$$\vec{J} = D_{i2} \vec{\nabla} y_i \quad (12)$$

où J , D_{i2} , y_i sont respectivement le flux de matière de constituant i relatif à une vitesse moyenne définie soit par rapport à la vitesse moyenne de la masse ou du volume, la diffusivité mutuelle du constituant i dans la solution et une mesure appropriée de la concentration.

Le tableau 1-1 montre les diffusivités mutuelles de certains ions dans l'eau déterminées à 25°C par l'équation de Stokes–Einstein (Cussler, 1989). Nous observons que la diffusivité mutuelle dans l'eau varie selon les ions. En solution aqueuse, la diffusivité de l'ion potassium est plus élevée que celle de l'ion lithium (tableau 1-1), malgré le fait qu'à l'état solide la taille de l'ion potassium est plus grande que celle de l'ion lithium. Cette observation a été attribuée à l'état d'hydratation de l'ion qui est moins important dans le cas de l'ion potassium. Nous observons également que la diffusivité de l'ion chlorure est supérieure à celle de l'ion sodium ($2,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $1,34 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Les deux ions ont cependant la même charge et ils sont présents localement dans la solution à la même concentration. Cet écart ne peut pas être attribué à la différence de taille entre les deux ions, qui est plus élevée dans le cas de l'ion chlorure mais à l'état d'hydratation des deux ions. Une analyse des transferts d'ions chlorure et sodium, à l'aide de la 1^{ère} loi de Fick et de l'équation de Stokes-Einstein, pour tenir compte de la viscosité de la solution et des forces électrostatiques, montre que les deux ions migrent avec le même flux et que leur migration peut être décrite par une diffusivité égale à la moyenne arithmétique des diffusivités des deux ions, égale à $1,612 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cussler, 1989).

1.2.3. Migration de l'eau dans les solides : diffusivité apparente

Dans un produit solide, l'eau peut migrer sous forme liquide ou vapeur. Il existe plusieurs théories qui décrivent les mécanismes mis en jeu lors de la migration de la vapeur d'eau (loi de Stefan, loi de Knudsen) et de l'eau liquide dans les produits poreux (loi de Poiseuille, loi de Darcy) (Wolff, 1988). Malgré la diversité des produits et des transferts mis en jeu, le transfert de matière dans les produits alimentaires solides est souvent décrit comme un phénomène purement diffusif en utilisant les 1^{ère} et 2^{ème} lois Fick avec une *diffusivité apparente*, coefficient global regroupant l'ensemble des phénomènes.

Lois de Fick

Lorsque les conditions de Fick sont vérifiées (produit isotrope, immobile, et à volume constant) et lorsque les migrations sont unidirectionnelles, la diffusivité apparente d'une substance peut être déterminée en appliquant, selon les conditions d'expérience la 1^{ère} (régime permanent (13)) ou la 2^{ème} (régime transitoire (14)) loi de Fick :

$$J = -D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (13)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14)$$

La 2^{ème} loi est généralement modifiée pour tenir compte de certains paramètres, tels que la tortuosité ou la variation de volume du produit.

Potentiel chimique

Dans certains systèmes biologiques, la migration de soluté est décrite à l'aide d'une diffusivité thermodynamique (D_T) fonction de gradient de potentiel chimique de soluté (Saravacos et Maroulis, 2001). Elle est reliée à la diffusivité apparente par la relation :

$$D_i = D_T \left(\frac{\partial a_i}{\partial X_i} \right) \quad (15)$$

où a_i (-) est l'activité de soluté à la concentration molaire X_i (mol/l).

1.2.4. Conclusion

Le coefficient d'autodiffusion nous sert de référence. Il représente la mobilité maximale que peut avoir la substance diffusante dans le milieu. Nous pouvons considérer que la diffusivité mutuelle, qui caractérise les transferts en milieu liquide, est une mesure du coefficient d'autodiffusion affecté des interactions soluté-soluté et soluté-solvant. De même, la diffusivité apparente peut être considérée comme étant une mesure de la diffusivité mutuelle affectée des interactions matrice solide - solution.

Notons que la diffusivité à laquelle on s'intéresse dans ce travail caractérise une migration globale de la substance diffusante et englobe les différents mécanismes mis en jeu.

1.2.5. Méthodes de détermination de la diffusivité apparente

1.2.5.1. Application directe des lois de Fick

Les méthodes de détermination de la diffusivité apparente reposent sur un couple expérience / traitement des données. Les données expérimentales (teneurs moyennes ou locales) sont obtenues en réalisant un dispositif expérimental qui permet de générer un flux de substance diffusante dans le milieu dans des conditions contrôlées. Un traitement mathématique des données expérimentales reposant sur un modèle basé sur les lois de Fick, en principe cohérent avec les conditions expérimentales imposées à l'échantillon, permet de calculer la diffusivité apparente.

Selon les expériences réalisées, on peut mesurer un flux moyen, *via* par exemple la mesure de la variation de masse durant une cinétique de séchage (pour l'eau), ou un flux local de la substance diffusante (eau et / ou soluté), en utilisant une méthode destructive de découpe, suivie de l'analyse de la teneur de la substance diffusante. Des méthodes non destructives, telles que la mesure par imagerie RMN (Dincer et Dost, 1995; Traore *et al.*, 1997; Hills, 1999), peuvent être utilisées pour mesurer les profils de teneurs en eau. Les principes, les conditions d'application, ainsi que l'analyse critique des avantages et inconvénients des différentes méthodes de mesure de la diffusivité apparente sont disponibles dans la littérature (Cussler, 1989; Gekas, 1992; Doulia *et al.*, 2000; Boudhrioua *et al.*, 2003). Nous présentons ici les trois types de méthodes les plus utilisées (Figure 1-14). La méthode de perméation (1) est applicable à la mesure de la diffusivité apparente de l'eau et des solutés de faibles masses moléculaires. Les méthodes de mesure du flux d'eau moyen (2) à l'aide de méthodes gravimétriques (cinétiques de sorption / désorption dans une enceinte

climatisée ou cinétique de séchage) permettent de mesurer la diffusivité apparente de l'eau. La méthode de mesure de profils de concentration d'une (des) substance(s) diffusante(s) au cours d'une expérience de déshydratation ou de réhydratation (3) permet de mesurer la diffusivité apparente de l'eau et / ou de solutés.

Nous ne présentons ici que les équations de transfert relatives à une migration unidirectionnelle selon un axe (Ox).

Perméation

Régime permanent

Cette méthode peut être appliquée à la mesure de la diffusivité apparente de l'eau ou d'un soluté à travers un film fin (échantillon). Elle consiste à placer un échantillon d'épaisseur L entre deux compartiments agités à concentrations différentes (Figure 1-15a) maintenus à température constante. L'ensemble est communément appelé cellule de diffusion. Après un certain temps, un régime permanent s'établit. Lorsque la diffusivité est constante, un gradient de concentration linéaire se développe dans l'échantillon et les surfaces de l'échantillon s'équilibrent avec les concentrations appliquées. La première loi de Fick appliquée à un film d'épaisseur L s'écrit (Crank, 1979) :

$$J = D_i \frac{C_1 - C_2}{L} = \left(\frac{V}{S} \right) \frac{dC_2}{dt} \quad (16)$$

où J (kg.m⁻².s⁻¹) est le flux de la substance diffusante généré dans l'échantillon, C₁ et C₂ (kg / m³) sont les concentrations aux deux surfaces du film, V le volume du réservoir et S la surface de l'échantillon en contact avec le réservoir.

Djelveh et Gros (1988) et Djelveh *et al.* (1989) ont mis au point une cellule de diffusion pour déterminer les diffusivités de solutés (Na⁺ et Cl⁻) à travers des gels et des produits carnés. Le produit (1) est fixé à l'aide d'un support entre deux compartiments agités (2). Le suivi de l'évolution de la concentration en sel du compartiment le moins concentré en fonction du temps permet de déterminer la diffusivité apparente du chlorure de sodium dans le produit (Figure 1-15b).

Phase d'établissement du régime permanent

Cette méthode peut être utilisée pour déterminer la diffusivité apparente d'une substance diffusante dans la phase transitoire qui précède l'établissement du régime permanent. On applique à l'une des surfaces du film une concentration C_1 et on impose à l'autre surface du film une concentration nulle. Après un temps t , un régime permanent est établi et lorsque la diffusivité apparente de la substance diffusante est constante, la solution analytique de la seconde de Fick s'écrit :

$$J_t = \frac{D_i C_1}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D_i} \right) \quad (17)$$

Avec J_t la quantité de la substance diffusante (kg/m^2).

La diffusivité apparente peut être déduite de la valeur de t lorsque la droite de variation de quantité de la substance en fonction de temps $J_t = f(t)$ coupe l'axe des abscisses (Figure 1-16).

La méthode de perméation permet une détermination rapide de la diffusivité apparente. Elle nécessite une faible quantité de matière première. Cependant les diffusivités apparentes sont souvent liées à la mise en œuvre expérimentale. En effet, il est difficile de mettre en place et de maintenir un régime permanent à travers l'échantillon. L'échantillon doit être homogène et il faut fixer parfaitement les deux côtés de l'échantillon pour assurer une perméation homogène dans toute la surface. Lorsque l'échantillon n'est pas assez rigide il peut être intercalé entre des films de cellulose dont la résistance au transfert de matière est déjà connue. La précision de l'évaluation de la diffusivité apparente de l'échantillon dépend de la précision de la mesure de l'épaisseur de l'échantillon, de la régularité et de la constance au cours du temps de cette épaisseur.

Cinétiques de sorption / désorption

Techniques de mesures

Cinétiques de sorption dans une enceinte climatisée

Cette méthode consiste à générer un flux d'eau dans le produit en le réhydratant ou en le déshydratant. L'échantillon de géométrie bien définie est suspendu dans une enceinte climatisée dont l'atmosphère est contrôlée (température et humidité relative constantes). La

masse de l'échantillon est mesurée à des intervalles de temps réguliers jusqu'à l'équilibre (masse d'échantillon constante). On détermine alors la prise d'eau dans le cas d'une cinétique de sorption et la perte d'eau dans le cas d'une cinétique de désorption (Figure 1-17).

Il existe des appareils automatisés qui permettent l'obtention de cinétiques successives de sorption ou de désorption en faisant varier l'humidité relative par paliers (Do-Amaral Sobral, 1992; Guillard, 2003a). Ces appareils permettent des mesures précises et fines de la variation de la masse du produit ($\pm 0,1$ mg) en utilisant des microbalances (Figure 1-18a). Ils sont cependant limités en humidité relative ($0 < HR < 97\%$). Baucour (2000) a mis au point un appareil de mesure des isothermes de sorption basé sur une méthode gravimétrique dynamique avec un contrôle de l'humidité relative par la pression (Figure 1-19). Des échantillons de $1 \times 25 \times 10$ mm ($\approx 0,13$ g de produit) sont placés dans 10 cellules de mesure balayées par un courant d'air calibré en humidité relative. Le courant d'air est saturé au travers d'une colonne d'eau et ensuite détendu dans les différentes cellules avec un pas d'humidité relative de l'ordre de 1%, soit un pas d'activité de l'eau de 0,01. Ce système utilisant plusieurs cellules de mesure et de faibles masses d'échantillon, permet d'obtenir rapidement (24 heures) et avec une bonne précision, plusieurs points de l'isotherme de sorption dans le domaine des hautes activités ($0,84 < a_w < 1$).

Cinétiques de séchage

Le séchage n'est qu'un cas particulier de désorption, souvent dans des conditions de température d'air élevée et de température de produit non contrôlée, réalisée sur un échantillon de taille beaucoup plus importante. La perte de masse de l'échantillon est mesurée au cours d'un séchage dans des conditions opératoires contrôlées (température, vitesse et humidité relative de l'air). La période de séchage à vitesse décroissante, durant laquelle la vitesse de séchage est contrôlée par le transport de matière interne, est utilisée pour déterminer la diffusivité apparente.

Traitement des données expérimentales : calcul de la diffusivité apparente

Dans le cas d'une plaque infinie, si le transfert de matière est unidirectionnel, qu'il n'y a pas changement de volume, que la diffusivité apparente est constante, que la teneur en eau initiale est homogène dans le produit et que la résistance au transfert de matière externe est négligeable, ce qui signifie que la teneur en eau à la surface à t_0 change brutalement et se

maintient égale à une teneur constante durant l'expérience, la variation de la teneur en eau moyenne X_i^{MS} , mesurée dans une expérience de séchage, de sorption ou de désorption dans une enceinte climatisée en fonction du temps, est donnée par la solution analytique de la 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{X_i^{MS} - X_0^{MS}}{X_e^{MS} - X_0^{MS}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_i t}{L^2}\right] \quad (18a)$$

où $(X_i^{MS} - X_0^{MS})$ est la variation de teneur en eau totale au temps t et $(X_e^{MS} - X_0^{MS})$ est la variation de teneur en eau totale à l'équilibre, X_i^{MS} (kg eau / kg MS) est la teneur en eau au temps t, X_e^{MS} (kg eau / kg MS) est la teneur en eau à l'équilibre, X_0^{MS} (kg / kg MS) est la teneur en eau initiale et L est la demi épaisseur de la plaque.

Lorsque le temps t est suffisamment grand, tous les termes de la série sont négligeables devant le premier et on obtient :

$$\text{Ln}\left(\frac{X_e^{MS} - X_i^{MS}}{X_e^{MS} - X_0^{MS}}\right) = \text{Ln}\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D_i t}{L^2} \quad (18b)$$

La diffusivité apparente est déterminée à partir de la pente $(\frac{\pi^2 D_i}{L^2})$ de la courbe de variation du logarithme de la teneur en eau réduite en fonction du temps :

$$\text{Ln}\left(\frac{X_e^{MS} - X_i^{MS}}{X_e^{MS} - X_0^{MS}}\right) = f(t).$$

D'autres solutions sont déterminées pour des géométries cylindriques ou sphériques (Crank, 1979).

La diffusivité apparente peut être déterminée à partir de la cinétique de sorption ou de désorption à $t_{\frac{1}{2}}$ correspondant au temps de demi équilibre. Pour une plaque, l'équation

(18b) s'écrit dans le cas de la désorption, pour $X_i^{MS} = \frac{X_e^{MS}}{2}$:

$$D_{i(s)} = 0,049 \frac{L^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (18c)$$

Labuza (1968) a utilisé les méthodes de sorption / désorption dans une enceinte climatisée pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau respectivement dans des films de chocolat et des grains d'amidon. L'auteur observe que les diffusivités mesurées en sorption sont légèrement supérieures à celle mesurées en désorption.

Les isothermes de sorption et de désorption d'un même produit peuvent être utilisées pour déterminer une diffusivité apparente moyenne plus représentative du matériau en faisant la moyenne arithmétique des diffusivités apparentes mesurées en sorption $D_{i(s)}$ et en désorption $D_{i(d)}$:

$$\bar{D}_i = \frac{1}{2} (D_{i(s)} + D_{i(d)}) \quad (18d)$$

La méthode de mesure des cinétiques de sorption ou de désorption par paliers successifs d'humidité relative permet d'étudier la diffusivité apparente de l'eau zone par zone alors que la méthode intégrale est peu exploitable physiquement. On détermine ainsi la variation de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la teneur en eau. Cette méthode a été utilisée par Do-Amaral Sobral (1992) et Guillard (2003) pour déterminer la variation de la diffusivité de l'eau en fonction de la teneur en eau respectivement dans un gel de polyacrylamide et dans des produits composites à base céréalière (agar / génoise) (Figure 1-18b). Il est important de noter que cette méthode suppose une résistance au transfert de matière externe négligeable, ce qui n'est pas toujours vérifié expérimentalement. Dans le cas de cinétiques de sorption ou de désorption dans une enceinte climatisée, l'utilisation d'un système d'agitation permet de réduire la résistance externe au transfert de matière. Dans le cas des expériences de séchage, le produit se déforme et la diffusivité apparente de l'eau dépend fortement de la variation teneur en eau du produit. La diffusivité peut être déterminée par ajustement de la cinétique de séchage avec la cinétique prédite par un modèle de diffusion fickienne qui tient compte de la déformation du produit et de la variation de la diffusivité.

Méthode de mesure de(s) profil(s) de concentration

Des migrations eau et / ou eau - soluté peuvent être générées dans un produit par différents systèmes expérimentaux. Le(s) profil(s) de teneur des substances diffusantes obtenus peuvent être mesurés et exploités pour déterminer les diffusivités apparentes. On parle de méthode des courbes concentration-distance qui expriment la variation de la teneur de la

substance diffusante en fonction de la distance dans un produit durant un transfert unidirectionnel en régime transitoire à différents temps d'expérience.

Les profils peuvent être obtenus en utilisant deux cylindres semi-infinis de produit de mêmes dimensions (rayon et longueur) (cylindres accolés). Un cylindre de produit contenant initialement une concentration uniforme de substance diffusante (C_0) est mis en contact avec un cylindre de produit sans soluté ou à concentration plus faible ($C_1 < C_0$). La migration se déroule essentiellement dans la direction de l'axe principal des deux cylindres (Figure 1-20a).

Les profils peuvent être aussi obtenus en générant des migrations de matière unidirectionnelles dans un produit, par séchage par exemple (Figure 1-20b). Dans ce dernier cas, le modèle d'interprétation utilisé pour estimer la diffusivité apparente doit tenir compte du transfert de chaleur dans le produit.

Après une période de temps t , le profil de concentration de la substance diffusante peut être déterminé par la découpe des cylindres de produit en tranches et l'analyse dans chaque tranche de la teneur en soluté et / ou de la teneur en eau. La méthode des cylindres accolés a été utilisée pour déterminer la diffusivité apparente du chlorure de sodium dans des gels d'agar et dans des fromages (Gros et Rûegg, 1987) et des substances diffusantes (isopropanol, acide palmitique..) dans des produits modèles (Naesens *et al.*, 1981).

Afin d'éviter le côté fastidieux des analyses et l'aspect destructif de la découpe, d'autres méthodes se basant sur des mesures spectroscopiques telles que l'imagerie RMN ; ont été utilisées pour mesurer des profils de teneur en eau.

La méthode des courbes concentration - distance permet une meilleure estimation de la variation de la diffusivité apparente en fonction de la teneur en substance diffusante car elle est plus sensible à la relation $D_i=f(C_i)$ que le flux moyen mesuré sur une cinétique de séchage. Cette méthode est généralement réalisée pour des températures de produit constantes et basses ($< 25^\circ\text{C}$) pour lesquelles la déformation du produit est négligeable. La difficulté de cette méthode est liée à la perte d'eau par évaporation lors de la découpe des produits très humides et de la difficulté de découper des tranches de produit orthogonales à la direction de migration, surtout lorsque les produits sont déformables.

Diffusivité apparente constante

Lorsque la diffusivité apparente de la substance diffusante peut être considérée constante et les concentrations au fond des deux cylindres de produit (C_0) et à l'interface (C_{surf}) sont maintenues constantes, la solution analytique de la 2^{ème} loi de Fick, pour un milieu semi-infini, s'écrit (Crank, 1979):

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_{\text{surf}} - C_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_i t}}\right) \quad (19)$$

où $x(m)$ est la distance à partir de l'interface entre les deux cylindres, $t (s)$ est le temps auquel le profil est mesuré, $C_t (kg/m^3)$ est la teneur de la substance diffusante dans la tranche au temps t , $C_0 (kg/m^3)$ est la teneur initiale, C_{surf} est la teneur à l'équilibre de la substance diffusante à la surface d'échange en kg/m^3 (l'interface des deux cylindres accolés ou la surface du cylindre exposée à l'air du séchage) et erf est la fonction d'erreur ($\text{erfc} = 1 - \text{erf}$).

Diffusivité apparente variable

Pour une diffusivité apparente variable avec la teneur en substance diffusante et lorsque la teneur en substance diffusante est initialement constante et homogène dans le produit (conditions de Fick), la variation de la diffusivité apparente en fonction de la teneur de la substance diffusante $D_i=f(C_i)$ peut être évaluée à l'aide de la seconde loi de Fick et qui peut s'écrire (Crank, 1979):

$$D_i(C_i) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC_i} \Big|_{c=c_i} \right) \times \left(\int_{c_0}^{c_i} x dC_i \right) \quad (20)$$

La variation de $D_i=f(C_i)$ est donc obtenue par application répétitive de la relation précédente à chaque point de profil C_i sans fixer *a priori* la forme de la fonction f .

Boltzmann (Gummerson *et al.*, 1979; McCarthy et Perez, 1989) montre que, dans les conditions de Fick précédemment décrites, si la teneur de la substance diffusante au fond du produit reste constante durant toute l'expérience et si la teneur à la surface d'échange change brutalement au début de l'expérience et se maintient ensuite constante, on peut regrouper les profils obtenus à différents temps d'expérience en une seule courbe, appelée

courbe maître, $C=f(\eta')$ en appliquant la transformation $\eta'=\frac{x}{2\sqrt{t}}$. On démontre que la diffusivité apparente peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$D_i(C_i) = -2 \times \left(\frac{d\eta'}{dC_i} \Big|_{c=c_i} \right) \times \left(\int_{C_0}^{C_i} \eta' dC_i \right) \quad (21)$$

où $\eta'=\frac{x}{2\sqrt{t}}$ est la variable de Boltzmann et C la teneur en substance diffusante en kg/m^3

Ruiz-Cabrera (1999) a adapté cette relation pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau dans la gélatine en tenant compte de la rétraction du matériau. L'auteur exprime les profils de teneur en eau ($C = f(x, t)$) en coordonnées lagrangiennes reliées au gel anhydre ($X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}} = (\xi, t)$) en utilisant la relation suivante :

$$\Delta\xi_i = \frac{\Delta x_i}{1 + \varepsilon X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}}} \quad (22a)$$

où $\Delta\xi_i$ et Δx_i sont respectivement les épaisseurs des tranches du gel anhydre et humide, $X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}}$ est la teneur en eau exprimée en $\text{kg} / \text{kg GA}$ et $\varepsilon = \frac{\rho_{\text{GA}}}{\rho_{\text{eau}}}$ (-) est le coefficient de variation volumique, ρ_{GA} et ρ_{eau} sont respectivement les masses volumiques de la gélatine anhydre et de l'eau. Le coefficient de rétraction (ε) suppose que le changement de volume est uniquement fonction de la quantité d'eau perdue par le matériau. Il a montré que, sous certaines conditions, la diffusivité apparente de l'eau peut être déterminée par la relation :

$$D_{\text{Eau}}(X_{\text{Eau}i}) = -2 \times \left(\frac{\partial \eta^{\text{GA}}}{\partial X_{\text{Eau}}^{\text{GA}}} \Big|_{X_{\text{Eau}}^{\text{GA}}=X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}}} \right) \times \left(\int_{X_{\text{Eau}0}^{\text{GA}}}^{X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}}} \eta^{\text{GA}} \partial X_{\text{Eau}}^{\text{GA}} \right) \times (1 + \varepsilon X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}})^2 \quad (23a)$$

où $X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}}$ et $X_{\text{Eau}0}^{\text{GA}}$ sont respectivement les teneurs en eau initiale et au temps t, exprimées en $\text{kg} / \text{kg GA}$ et $\eta_i = \frac{\xi_i}{2\sqrt{t}}$, la variable de Boltzmann.

Le terme $(1 + \varepsilon X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}})^2$ permet d'exprimer la diffusivité apparente de l'eau en coordonnées eulériennes.

La valeur de D_i est déterminée pour toutes les concentrations de la courbe maître ou du profil de concentration $X_{\text{Eau}i}^{\text{GA}} = f(\eta_i)$ par utilisation répétitive de l'équation (21) (sans prise en compte de la rétraction), ou de l'équation (23a) (prise en compte de la rétraction).

1.2.5.2. Identification

La diffusivité apparente peut être calculée par identification. Il s'agit de faire coïncider les résultats d'un modèle censé représenter les phénomènes mis en jeu avec les mesures expérimentales en ajustant la valeur de la diffusivité apparente ou les paramètres de sa loi de variation. La loi de variation de la diffusivité apparente est dans ce cas fixée *a priori*. Les paramètres identifiés englobent l'effet de l'ensemble des phénomènes qui interviennent au cours de l'expérience.

Zogzas *et al.* (1996) ont fait un récapitulatif des lois empiriques qu'ils ont recensées dans la littérature pour représenter la diffusivité apparente en fonction de la teneur en eau, de la température et de la porosité du matériau. Ces lois font intervenir trois à sept paramètres selon les méthodes et les produits utilisés. Les résultats obtenus doivent être utilisés avec prudence car ils dépendent d'une part des conditions expérimentales souvent décrites de façon incomplète et, d'autre part, de la capacité du modèle utilisé à prendre en compte les phénomènes mis en jeu pendant le transfert.

Les modèles les plus utilisés sont basés sur la 2^{ème} loi de Fick. L'équation différentielle de second ordre de la teneur de la substance diffusante, fonction de l'espace et du temps, est résolue mathématiquement. La résolution de cette équation par une méthode analytique ou numérique permet d'obtenir l'évolution de la teneur en eau moyenne du produit ou celle du profil de la substance diffusante au sein du produit en fonction de la distance et du temps.

Résolution analytique

La solution analytique de la seconde loi de Fick correspond à une résolution mathématique dans un cadre théorique simplificateur : un transport unidirectionnel dans un échantillon de géométrie définie, des conditions limites classiques (flux nul au fond du produit, flux fixé par une condition limite à la surface d'échange) et une diffusivité apparente constante ou

qui varie de façon linéaire, puissance ou exponentielle en fonction de la teneur en eau. En général la diffusivité apparente est déduite d'une cinétique de séchage en ajustant les données expérimentales à celles calculées par la solution analytique de la loi de Fick.

Résolution numérique

Il n'existe pas de solution analytique qui permette de résoudre la seconde loi de Fick avec une diffusivité variable fonction de différents facteurs pouvant influencer les transferts tels que la teneur en eau, la température et la variation de volume de produit. De nombreux auteurs ont développé des modèles plus complexes basés sur la 2^{ème} loi de Fick et prenant en compte l'influence des différents paramètres afin de procéder à une identification plus satisfaisante de la diffusivité de l'eau ou de sa loi de variation. Les fonctions différentielles de la seconde loi de Fick sont transformées en différences finies par un développement en série de Taylor (Ozisik, 1999). L'équation obtenue est programmable et résolue de manière itérative. Les solutions numériques sont plus aptes à simuler les expériences de séchage ou de migration dans des produits complexes puisqu'elles permettent de tenir compte des différents facteurs influençant la diffusivité.

Cette méthode est généralement utilisée pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau dans des produits modèles et des produits alimentaires déshydratés par séchage en imposant *a priori* une loi de variation de la diffusivité apparente de l'eau. Ripoche (1995) et Kechaou (1989) ont utilisé cette méthode pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau dans des gels de gélatine en tenant compte de la rétraction du gel et de l'évolution de sa température. Wang et Correia (1998) et Zogzas et Maroulis (1996) ont utilisé cette méthode pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau au cours du séchage respectivement du muscle de saumon et des fruits et légumes (pomme, pomme de terre, carottes). Guillard (2003) a déterminé par identification les paramètres de la loi de variation de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la teneur en eau dans des produits modèles à base céréalière, en ajustant les profils de teneur en eau obtenus par découpe aux profils prédits par un modèle basé sur la 2^{ème} loi de Fick.

1.2.6. Effet de différents paramètres sur la diffusivité apparente

Les produits alimentaires sont déformables et hétérogènes. Certains produits tels que les produits carnés, les fruits et légumes peuvent subir des modifications biochimiques

associées à la maturation. Les effets de certains paramètres liés au produit et au procédé sur la diffusivité apparente sont résumés brièvement ci-dessous.

1.2.6.1. Température

L'augmentation de la température du produit favorise le transfert de matière et augmente donc la valeur de la diffusivité apparente.

Dans les produits non poreux, la variation de la diffusivité apparente en fonction de la température est souvent décrite par une fonction de type Arrhenius (Zogzas *et al.*, 1996) :

$$D_i = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (24a)$$

D_0 : Facteur d'Arrhenius (m^2/s)

E_0 : Energie d'activation (kJ/ mole)

R : Constante des gaz parfaits ($kJ.mole^{-1}.K^{-1}$)

T : Température absolue (K)

Dans les produits poreux pour lesquels la diffusivité de la vapeur d'eau est prédominante, la diffusivité apparente est proportionnelle à la température à la puissance 3/2 (Saravacos et Maroulis, 2001).

Geurts *et al.* (1974) ont montré que la diffusivité apparente du sel dans un fromage augmente de 50% pour une élévation de température de 12,5 à 25°C. Or la diffusivité du sel dans l'eau augmente seulement de 20% dans cette gamme de température. Les auteurs supposent que l'augmentation de la température engendre une augmentation de la fraction d'eau libre dans le fromage et de la distance entre les globules protéiques. Par conséquent, le transfert de sel est favorisé par la diminution de la viscosité de la solution et la tortuosité du fromage.

Une augmentation excessive de la température induit, dans certains produits comme les fruits et légumes, des transformations de structure, telles que le développement de la porosité, le croûtage, voire l'endommagement de la paroi cellulaire. Ces modifications induites par l'élévation de la température du produit influencent très certainement les

transferts de matière. L'utilisation d'une loi de type Arrhenius pour décrire la variation de la diffusivité apparente en fonction de la température doit être appliquée avec précautions puisque plusieurs facteurs peuvent interférer.

1.2.6.2. Teneur en substance diffusante

Plusieurs types de fonctions ont été proposés dans la littérature pour décrire la variation de la diffusivité apparente de l'eau ou d'une substance diffusante dans un produit solide (gels, produits alimentaires). Les relations empiriques les plus utilisées sont récapitulées dans le tableau 1-2.

Migration de l'eau

La diffusivité apparente de l'eau est souvent considérée comme une fonction de la teneur en eau, notamment en séchage. Dans ces cas, les lois puissance et exponentielles sont généralement utilisées pour décrire la diffusivité apparente de l'eau dans les produits solides en déshydratation. Cette variation peut être prise en compte en faisant varier le facteur d'Arrhenius (D_0) et/ou l'énergie d'activation (E_0) dans la relation (24a) en fonction de la teneur en eau.

De nombreux modèles paramétriques et empiriques reliant la diffusivité apparente de l'eau à la teneur en eau et à la température sont proposés dans la littérature. Maroulis et Kiranoudis (1995) présentent une liste de dix huit modèles à deux ou quatre paramètres reliant la diffusivité apparente de l'eau à la teneur en eau et à la température dans plusieurs produits alimentaires solides (fruits, légumes, produits céréaliers). La variation de D_0 en fonction de la teneur en eau est le plus souvent exprimée par la relation :

$$D_0(X_i^{MS}) = D_1 \exp\left(-\frac{E(X_i^{MS})}{X_i^{MS}}\right) + D_2 \quad (24b)$$

Les paramètres D_1 , D_2 et $E(X_i^{MS})$ sont estimés à partir des données expérimentales. D_2 est le facteur d'Arrhenius qui est égal à D_0 lorsque le produit est complètement sec et à $(D_1 + D_2)$ lorsque la teneur en eau (X_i^{MS}) tend vers l'infini, $E(X_i^{MS})$ est l'énergie d'activation qui est fonction de la teneur en eau du produit.

Migration de solutés et migrations concomitantes de l'eau / soluté(s)

Des lois linéaires reliant la diffusivité apparente (D_i) du constituant au sein des produits modèles (gels) à la diffusivité mutuelle soluté (1) - eau (2) à dilution infinie dans la phase liquide (D_{M12}) et à la fraction massique du produit anhydre (3) (ω_3) ont été utilisées par de nombreux auteurs pour décrire les transferts d'eau et d'ions (Na^+ , Cl^- , Zn^{2+} , Ce^{2+}) dans des gels d'agar (Slade *et al.*, 1966; Langdon et Thomas, 1971; Patil et Adhyapak, 1981) et de glucose dans des gels de carraghénanes et de gélatine (Hendricks et Vanden Abeele, 1986; Hendricks *et al.*, 1987).

Bohuon (1995) a utilisé un système d'équations linéaires pour décrire les variations des diffusivités apparentes de l'eau et de solutés (sel, saccharose) dans des gels (gélatine / iota carraghénane) au cours des opérations de déshydratation et imprégnation par immersion (migrations concomitantes eau / soluté(s)).

1.2.6.3. Effets d'obstruction et de tortuosité

Dans les produits solides, la matière sèche constitue un obstacle au transfert de matière. On parle d'obstruction et de tortuosité. La diffusivité apparente d'une substance diffusante mesurée dans les produits solides est généralement inférieure à celle mesurée dans l'eau pure. Dans certains produits alimentaires, la diffusivité apparente de l'eau peut atteindre $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Gekas, 2000). Elle est 2000 fois plus faible que la diffusivité de l'eau pure ($\approx 2,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). La diffusivité apparente du NaCl dans les muscles de viandes qui n'ont subi aucun traitement est de l'ordre de $2,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, tandis que la diffusivité mutuelle du sel dans l'eau est 10 fois plus élevée ($\approx 1,61 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Le chemin réel parcouru par une molécule dans un produit hétérogène est rallongé du fait de la tortuosité (τ) de la matière sèche qui dépend de la proportion de volume occupé par le liquide dans le produit (Saravacos et Maroulis, 2001). La diffusivité apparente de la substance diffusante (D_i) est alors exprimée en fonction de la tortuosité (τ) et la fraction du volume libre dans le

$$\text{produit } (\epsilon_v) \left(D_i = f \left(\frac{\epsilon_v}{\tau} \right) \right).$$

Le facteur de tortuosité (τ) est exprimé par le rapport entre la longueur moyenne du chemin parcouru par une molécule et la distance normale traversée par la solution dans le milieu. Il est donc supérieur à 1 et peut varier selon les produits entre 2 et 10.

Le phénomène d'obstruction est souvent associé au phénomène d'hydratation qui caractérise la quantité d'eau adsorbée sur la matière sèche (les polymères et les solutés) et qui n'est pas disponible pour le transfert de matière. L'état d'hydratation d'un produit peut être décrit qualitativement à partir d'une courbe de sorption.

1.2.6.4. Variation du volume

Le volume total d'un produit structuré (polymère, fruit ou légume...) peut être considéré comme étant la somme des volumes partiels de la matière sèche (MS) et de l'eau. Le transfert de matière s'effectue uniquement dans la fraction de volume libre du matériau. Les produits alimentaires, à l'exception des produits rigides très secs, sont déformables. Ils se rétractent en se déshydratant et gonflent en se réhydratant. Le coefficient de rétraction (ϵ) a été introduit par la plupart des auteurs pour tenir compte de la variation de volume au cours du séchage (Kechaou, 1989; Zogzas *et al.*, 1996). Le volume spécifique du produit peut alors être considéré comme une fonction linéaire de la teneur en eau et peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$\bar{V} = \frac{1 + \epsilon X^{MS}}{\rho_{MS}} \quad (25)$$

où $\epsilon = \frac{\rho_{MS}}{\rho_{eau}}$: le coefficient de rétraction (-) ; \bar{V} : le volume spécifique (m^3/kg) ; X^{MS} : teneur en eau (kg eau/kg MS) et ρ_{MS} et ρ_{eau} sont respectivement les masses volumiques de la matière sèche et de l'eau (kg/m^3).

1.2.6.5. Matière grasse

Bohuon (1995) et Dihui et Juming (2000), montrent respectivement que la diffusivité apparente de l'eau mesurée dans des muscles de poisson et la diffusivité apparente du chlorure de sodium mesurée dans les produits carnés diminuent avec l'augmentation de la teneur en lipides. Les auteurs supposent que l'encombrement des lipides augmente la tortuosité du produit, ce qui ralentit les transferts.

1.2.6.6. pH

Riuz-Cabrera (1999), montre que la diffusivité apparente de l'eau mesurée dans un gel de gélatine (type A, gélatine acide en général issue de la peau de porc) à 17°C de teneur en

eau variant de 1,5 à 4,5 kg eau / kg MS, est nettement plus élevée à pH = 6, intermédiaire à pH = 4 et minimale à pH = 8. L'auteur attribue ces observations à l'écart entre le pH du gel et celui du point isoélectrique qui est d'environ 6 pour la gélatine (type A). Cet écart rend compte de la liaison de l'eau aux protéines qui diminue progressivement en suivant l'ordre suivant basique, acide et neutre. Certains auteurs montrent que la variation de pH de 4,7 à 5,7 a peu d'effet sur la diffusivité apparente du sel dans les fromage (Fox, 1963; Geurts *et al.*, 1974).

1.2.6.7. Transition vitreuse

Le passage du produit par la température de transition vitreuse modifie considérablement les transferts. Do-Amaral Sobral (1992), a montré sur un gel de polyacrylamide que le passage à l'état vitreux se traduit par une diminution drastique de la diffusivité apparente de l'eau, qui décroît ensuite avec la diminution de la teneur en eau (Figure 1-21). A l'état vitreux, le volume libre est faible, la viscosité du milieu est très élevée et la diffusion est nettement ralentie. Au delà de la température de transition vitreuse, la viscosité chute et la diffusivité apparente augmente.

1.2.6.8. Action entre les paramètres

Les effets des différents paramètres (température, composition, rétraction...) sur la diffusivité apparente se conjuguent généralement au cours de procédés de transformation des produits alimentaires. L'interaction des solutés avec l'eau et la matrice solide peut engendrer l'apparition de phénomènes secondaires, tels que l'hydratation de la matrice et des solutés, qui modifient en retour le transfert d'eau et des solutés. Il est donc très difficile d'identifier séparément la contribution de chaque paramètre et l'influence des interactions sur la diffusivité apparente.

Les études de Geurts *et al.* (1974) illustrent bien cette difficulté. Ces auteurs ont développé une approche théorique pour expliquer la diminution de la valeur de diffusivité apparente du sel dans le fromage par rapport à celle mesurée dans l'eau. La diffusivité apparente moyenne du NaCl dans le fromage déterminée à partir de la solution analytique de Fick en utilisant les cylindres accolés (équation 21) est de l'ordre de $1,16 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 12,5°C. La diffusivité mutuelle NaCl - eau à la même température est 10 fois plus élevée ($\approx 1,16 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Les auteurs considèrent le fromage comme un ensemble de particules sphériques de protéines et de matière grasse entre lesquelles se trouve la solution aqueuse de

lactosérum. Ils attribuent la diminution de la diffusivité apparente du sel à la tortuosité de la matière sèche (protéines et matière grasse) et à l'augmentation de la viscosité de la solution aqueuse due à la présence de sel. Ils expriment la diffusivité apparente du sel par la relation suivante :

$$D_i \approx \frac{0,8D_{12}S}{\lambda_v \lambda_c \eta_{rel}} \quad (26)$$

D_i et D_{12} sont respectivement la diffusivité apparente du NaCl dans le fromage et la diffusivité mutuelle NaCl-eau ; λ_v et λ_c sont les facteurs de tortuosité dus respectivement à la matière grasse et à la matrice protéique, η_{rel} est la viscosité de la solution aqueuse

dans le fromage relative à celle de l'eau et $S = \frac{1}{K \left(\frac{r}{R} \right)}$ exprime un effet de tamis de la

matrice où r est le rayon de la substance diffusante, R la distance entre les particules protéiques et K le facteur de réduction de la diffusivité apparente dû à l'effet tamis de la matrice.

Certains auteurs ont élaboré des modèles mécanistiques aussi complets que possible à partir d'une mise en équation de tous les phénomènes locaux à une échelle microscopique, puis d'une intégration volumique jusqu'à une échelle macroscopique, dans le but de définir une relation théorique entre les diffusivités apparentes et les diffusivités mutuelles. Chauvi (2000) a ainsi identifié, à l'aide d'un seul paramètre, la « gêne engendrée » par la phase solide sur la diffusion de l'eau et du glucose lors de la déshydratation osmotique d'un gel d'agar. L'auteur considère le produit comme étant un ensemble de matière sèche dans laquelle migre une solution aqueuse contenant les solutés solubles (glucose). Il montre que le composant le plus lourd (le plus encombrant stériquement) est plus freiné par la matrice solide.

1.2.7. Analyse des valeurs publiées sur la diffusivité apparente de l'eau et du NaCl

Les valeurs de diffusivité apparente de l'eau et des solutés disponibles dans la littérature sont très variables. Zogzas *et al.* (1996) ont effectué une étude statistique des valeurs de diffusivité apparente de l'eau dans les produits alimentaires publiées par différents auteurs (différentes méthodes expérimentales et de traitement des données). Ils montrent que la diffusivité apparente moyenne de l'eau varie de 10^{-12} à 10^{-8} m²/s pour 92% des valeurs

analysées avec une distribution normale centrée sur $7,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \pm 14\%$. La variabilité des valeurs obtenues est due non seulement à la variabilité des produits (composition, structure), mais aussi aux méthodes de mesure et de traitement des données.

Zogzas *et al.* (1996) montrent également, en prenant l'exemple du maïs, que la valeur de la diffusivité apparente de l'eau déterminée par différents auteurs en utilisant différentes méthodes varie de 5×10^{-12} à $8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. La figure 1-22 permet également de montrer que le sens de variation de la diffusivité apparente de l'eau avec la teneur en eau varie selon les auteurs.

Dans le cadre d'un projet européen portant sur l'étude de la diffusion du chlorure de sodium dans des gels d'agar et dans du fromage (Gros et Rûegg, 1987), des profils de teneur en sel ont été réalisés dans sept laboratoires en utilisant le système des cylindres accolés et la méthode de découpe. La teneur en sel a été mesurée par différentes techniques de dosage (potentiométrique, chimique au HgCl_2 ...). La diffusivité apparente moyenne du sel a été ensuite déterminée par application directe d'une solution analytique de la 2^{nde} loi de Fick (21) et par ajustement d'un ou de trois paramètres de manière à minimiser la somme des carrés des écarts entre les profils expérimentaux et les profils prédits par la solution analytique (21). La répétabilité et la reproductibilité des mesures variaient de 10 à 14%. La valeur de la diffusivité apparente du sel obtenue dans les gels d'Agar (3% d'agar et 1% de NaCl) à 25°C était de l'ordre de $1,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \pm 10\%$. Cette valeur est légèrement inférieure à la diffusivité mutuelle sel - eau ($1,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une solution de 10 g/l de NaCl). La diffusivité apparente du sel mesurée dans le fromage variait de 0,8 à $2,18 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \pm 14\%$.

La très large majorité des travaux consacrés à l'évaluation de la diffusivité apparente de l'eau dans les produits alimentaires repose sur la mesure du flux d'eau généré dans le produit lors d'une expérience de séchage. La diffusivité apparente, ou la fonction de cette variable avec la teneur en eau et la température, est ensuite ajustée pour que le flux calculé par un modèle mathématique décrivant le séchage soit égal au flux mesuré.

Zogzas et Maroulis (1996) ont utilisé quatre modèles pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau dans certains fruits et légumes (pomme de terre, pomme et carotte) en ajustant les courbes de séchage de ces différents produits aux courbes prédites par les quatre modèles suivants :

- Deux modèles basés sur une résolution numérique de la 2^{ème} équation de Fick et prenant en compte la rétraction, l'un avec une diffusivité apparente constante et l'autre avec une diffusivité apparente variable,
- Deux modèles basés sur une résolution analytique sans considérer la rétraction, l'un avec une diffusivité apparente constante et l'autre avec une diffusivité apparente variable.

Les résultats obtenus pour un même type de produit varient selon le modèle utilisé. La figure 1-23 montre la variation de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la teneur en eau dans les pommes de terre séchées à 65°C. La diffusivité apparente de l'eau varie de 0,4 à $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une gamme de teneur en eau variant de 0 à 5 kg eau / kg de matière sèche. Le sens de variation de la diffusivité apparente de l'eau varie selon le modèle utilisé. La forme du modèle retenu pour identifier la valeur de la diffusivité apparente influence fortement donc le résultat obtenu. Une solution numérique semble plus appropriée puisqu'elle permet de prendre en compte les différents facteurs influençant le transfert. Les auteurs montrent que le modèle résolu numériquement avec une diffusivité apparente variable en prenant en compte la rétraction a le mieux simulé les résultats expérimentaux.

1.2.8. Conclusion

Il n'existe pas de méthode standard pour évaluer la diffusivité apparente de l'eau ou d'un soluté dans un solide alimentaire. Une valeur moyenne de diffusivité apparente peut être suffisante pour des calculs en ingénierie (flux moyens ...). En revanche, une connaissance plus précise de la variation de la diffusivité apparente en fonction de la teneur en substance diffusante semble le plus souvent nécessaire pour l'étude des transferts de matière et des propriétés induites dans les produits alimentaires. Les méthodes de détermination de la diffusivité apparente sont basées sur les lois de Fick. Les conditions d'application de ces lois ne sont pas strictement vérifiées pour les produits alimentaires poreux et déformables. Les dispositifs expérimentaux sont parfois adaptés pour satisfaire ces conditions. On peut citer à titre d'exemple l'approche originale de Ruiz-Cabrera (1999) qui propose l'identification de la loi de variation de la diffusivité apparente de l'eau sans fixer *a priori* la forme de la fonction, en tenant compte de la rétraction du produit et en se basant sur une analyse théorique de la 2^{nde} loi de Fick selon Boltzmann (équation 23a). Rappelons que le

modèle d'interprétation de transfert d'eau proposé, suppose plusieurs hypothèses et notamment une température du produit homogène et une teneur en eau maintenue constante à la surface du produit pendant l'expérience. Si l'auteur a réussi à mettre au point un dispositif expérimental permettant de vérifier l'homogénéité de la température dans le cas du séchage d'un gel de gélatine, il a également montré que la condition qui consiste à fixer une teneur en eau constante à la surface n'est vérifiée qu'après 3 heures de séchage à une densité de flux d'eau évaporée de l'ordre de $30 \text{ kg eau.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

1.3. PRODUITS ET PROCÉDES CONCERNES PAR LES MIGRATIONS D'EAU ET DE SOLUTES

Les transferts d'eau et de solutés dans les produits et les interactions de l'eau avec les solutés et la matrice solide conditionnent la structure, la texture et la stabilisation des systèmes alimentaires. Les solutés peuvent être ajoutés au produit par immersion en solution concentrée (déshydratation osmotique, saumurage), par injection directe dans le produit ou par mise au contact du produit avec des solutés anhydres (salage à sec, affinage). Certains produits contiennent aussi initialement des solutés solubles susceptibles de migrer dans l'eau (fromages, produits de charcuterie).

Nous présentons ici brièvement différents cas de transfert d'eau et de sel dans certains des procédés et des produits les plus concernés par les migrations eau - sel en IAA. Nous citons quelques exemples de modifications des produits, qu'elles soient désirables ou non, qui sont associées à ces transferts.

1.3.1. Produits

D'une manière générale, on peut distinguer quatre types de produits selon leur teneur en eau et l'activité de celle-ci et selon la complexité de leurs structures :

Type 1 : les produits liquides, tels que les jus, et les gels alimentaires qui sont caractérisés par une structure simple dans laquelle la quantité d'eau transférable est élevée (teneur en eau $> 90\%$, $0,9 < a_w < 1$)

Type 2 : les produits à structure poreuse rigide, tels que les céréales et les biscuits, qui sont caractérisés par une teneur en eau réduite (teneur en eau $< 20\%$, $a_w < 0,6$). L'eau peut être transférée dans le produit sous forme liquide ou vapeur.

Type 3 : les produits frais et humides à structure poreuse, tels que les fruits, les légumes, les poissons et les produits carnés frais, qui peuvent contenir jusqu'à 90% d'eau et dont l' a_w varie de 0,6 à 0,99.

Type 4 : les fromages et certains produits carnés, tels que le jambon et le saucisson sec. Ces produits ont des teneurs en eau intermédiaires ($\omega_{eau0} \approx 0,2$ à 0,5 kg eau / kg total) et leur a_w varie entre 0,6 et 0,9. Ils sont le siège d'activités enzymatiques et bactériennes qui peuvent modifier la liaison de l'eau à la matrice et la répartition des solutés solubles (sels, acides, glucides) dans le produit.

1.3.1.1. L'eau et le sel dans les produits carnés

Composition

Le muscle de viande fraîche contient en moyenne 75% de son volume total d'eau, 16 à 22% de protéines (actine et myosine), 1 à 13% de lipides, 1 à 2% de glucide et environ 1% de sels minéraux. L'eau est localisée principalement dans les interstices des myofibrilles d'actine et de myosine. Les chaînes de myosine présentent des séquences d'acides aminés variables. Les caractéristiques d'hydrophobicité et la charge électrostatique globale des protéines déterminent leur structure, leur solubilité et leur stabilité. Les protéines contribuent par leurs pouvoirs émulsifiant, moussant et gélifiant aux propriétés organoleptiques des viandes fraîches et transformées (Girard, 1988).

Rôle du chlorure de sodium

Rôle bactériostatique

Le sel utilisé à des fractions massiques de l'ordre de 0,1 kg / kg total freine le développement de nombreuses bactéries. A des concentrations de 0,5 kg / kg total, il stoppe les germes anaérobiques uniquement. Autrefois, les produits carnés salés finis pouvaient contenir 0,07 à 0,08 kg de sel / kg total. L'évolution du goût des consommateurs et les allégations de santé ont fait ramener les doses utilisées en dessous 0,03 kg / kg total, d'où la nécessité de compléter l'effet bactériostatique du sel par une autre opération (froid, séchage,...).

Agent de sapidité

Le sel apporte son goût salé qui est dû à l'ion chlorure, le cation sodium ayant son effet principal sur la capacité à stimuler les récepteurs. Le complexe protéine - sel est stable à froid, mais il est détruit par chauffage. Le goût salé du produit est attribué aux ions chlorures non associés aux protéines. Ceci explique qu'à même teneur en sel, un produit cru paraisse moins salé qu'un produit cuit. Le gras paraît toujours moins salé en raison de sa faible teneur en eau, peu de sel y pénètre (Girard, 1988).

Influence sur le pouvoir de rétention d'eau de la viande

L'addition de sel à une viande crue, aux doses habituelles, abaisse le pH des protéines de 0,2 unités environ et l'amène donc aux environ 5,0. De ce fait, dans les conditions pratiques de fabrication des produits carnés (pH variant de 5,5 à 6), l'ajout du sel favorise l'adsorption d'eau sur les protéines et augmente leur pouvoir de rétention d'eau (Durand et Vendevre, 1980; Girard, 1988).

Action sur les protéines et les lipides

Par augmentation de la force ionique, le sel augmente la solubilité des protéines musculaires favorisant ainsi l'expression de leurs propriétés technologiques (pouvoir émulsifiant, liant...). Le sel favorise l'oxydation et le rancissement des lipides à basses activités de l'eau ($a_w \approx 0,2$), ce qui constitue donc un rôle néfaste.

1.3.1.2. L'eau et le sel dans les fromages

Composition

Les fromages sont des produits complexes formés essentiellement de protéines (micelles de caséines), de matière grasse et de lactosérum. Le lactosérum est constitué d'eau et de substances solubles (calcium, magnésium, phosphate inorganique, citrate, acides, lactose, protéines globulaires...). Certains auteurs considèrent le fromage comme un arrangement des grains de caillé entre lesquels se trouve une quantité plus au moins importante de lactosérum (Geurts *et al.*, 1974). L'eau constitue 32 à 82% en base humide des fromages. La figure 1-24 permet de positionner sur un diagramme des teneurs en eau en fonction de l'activité de l'eau, un grand nombre des fromages et de distinguer les grandes catégories de produits. Hardy (1984), montre qu'un fromage tel qu'un camembert présente, en sortie de

saumure saturée, une activité de l'eau de surface proche de 0,75 alors que le cœur est à 0,97. La texture, la saveur et l'arôme du produit sont étroitement liés à la composition (teneurs en eau, protéines, matière grasse, minéraux) et au pH ainsi qu'aux conditions de la fabrication (Eck, 1984).

Rôle du chlorure de sodium

L'incorporation du chlorure de sodium dans le fromage joue un rôle déterminant dans la fabrication du produit fini. En effet, il complète l'égouttage du fromage en favorisant le drainage de la phase aqueuse libre de la pâte. Il modifie l'hydratation des protéines et intervient par conséquent dans la formation de la croûte. Il agit soit directement, soit par l'activité de l'eau interposée, sur le développement des micro-organismes et l'activité des enzymes et, de ce fait, agit sur la phase d'affinage dans son ensemble. Il apporte également son goût qui apparaît au cours de la maturation du fromage.

De grandes variations dans la teneur en sel des fromages peuvent être enregistrées selon le type de pâte et les impératifs de leur conservation. C'est ainsi que les fromages consommés en l'état présentent pour la plupart des teneurs en sel de l'ordre de 1 à 2% (0,01 à 0,02 kg/kg total). Par contre, certains fromages conservés en saumure ont des teneurs beaucoup plus élevées variant de 8 (emmental) à 15% (Domiat) (Eck, 1984).

Ces deux exemples illustrent bien l'influence de l'eau et du chlorure de sodium sur les propriétés organoleptiques et microbiologiques du produit fini. Il est donc nécessaire de maîtriser la disponibilité et la répartition de ces substances au sein du produit au cours de sa transformation afin de contrôler les transferts de matière croisés mis en jeu.

1.3.2. Procédés

Les fromages et les produits carnés sont deux exemples de produits pour lesquels l'ajout de sel est une étape déterminante du procédé de transformation qui permet de conférer sa typicité au produit final. Une quantité de sel inférieure à 1% existe initialement dans le produit et une quantité variant de 1 à 15% selon les produits est ajoutée lors du salage. L'incorporation de sel aux produits est associée à divers ingrédients ou additifs tels que les nitrites, nitrates, polyphosphates, acide ascorbique ou glucides dans le cas des produits carnés, plus des micro-organismes dans le cas du fromage.

L'étape de salage est généralement suivie d'un séchage à basse température (5 à 20°C) pour stabiliser le produit et assurer une distribution homogène de l'eau et du sel. Ces différentes opérations doivent être maîtrisées pour éviter les défauts de fabrication tels que l'apparition de mauvais goût, une texture ramollie ou le croûtage de la surface du produit. La plupart des auteurs s'accordent à affirmer que l'action du sel est liée à sa concentration dans la phase aqueuse du produit (Fox, 1963; Geurts *et al.*, 1974). En revanche, les mécanismes qui contrôlent les migrations eau - sel dans le produit et, notamment, durant une expérience de séchage, sont mal connus.

1.3.2.1. Déshydratation par le séchage et par la cuisson : solutés in situ

Le séchage convectif est une opération de déshydratation pendant laquelle l'eau migre sous forme liquide dans le produit pour s'évaporer à la surface au contact de l'air de séchage. L'objectif essentiel du séchage est de stabiliser les produits alimentaires en diminuant leur activité de l'eau tout en essayant de préserver les propriétés du produit frais (couleur, flaveur et texture). Le séchage des produits carnés salés s'effectue à basse température et sur de longues durées pendant lesquelles le produit mature. Dans certains cas, un séchage en conditions variables en température et en humidité est nécessaire pour contrôler l'activité microbienne qui assure la typicité du produit final. Le séchage engendre généralement une concentration du sel dans les régions sèches du produit ce qui nécessite un temps de repos assez long pour obtenir une répartition homogène des teneurs en eau et en sel. Les transferts d'eau et de sel doivent être maîtrisés pour obtenir une qualité optimale et un coût de traitement réduit.

Certains auteurs ont mis en évidence un transfert de sel de la surface vers l'intérieur du produit dans les cas de séchages à faible intensité (Wang et Sastry, 1993; Wang et Correia, 1998). Au contraire, d'autres auteurs (Bimbenet *et al.*, 1970) ont observé une accumulation des solutés à la surface des produits, mais dans des produits soumis à des conditions de séchage plus intenses. Cette dernière observation a été attribuée, selon les auteurs, soit à un entraînement des solutés par l'eau migrant vers la surface, soit à une simple concentration des solutés par évaporation de l'eau à la surface du produit.

La cuisson est le plus souvent appliquée aux viandes et produits carnés (jambon sec par exemple) en phase ultime de préparation. Cette opération fait intervenir des réactions physiques, chimiques et biochimiques qui ont des conséquences sur les propriétés et la

qualité du produit. Lors de la cuisson, on observe généralement une modification de la structure des protéines, une perte de pouvoir de rétention d'eau et une augmentation du pH de la viande. Certains auteurs supposent que la perte de pouvoir de rétention d'eau est due à la modification des liaisons eau – constituants de la viande tandis que d'autres auteurs attribuent cette perte à des modifications des tissus lors de chauffage (Dufour et Renou, 2001).

1.3.2.2. Exemples de procédés de formulation : solutés ajoutés

Déshydratation osmotique

La déshydratation osmotique consiste à immerger un produit dans une solution binaire (eau - sel) ou ternaire (eau - sel- glucides) concentrée. La perte d'eau du produit vers la solution s'accompagne de l'imprégnation du produit en solutés. Certaines substances solubles (acides, minéraux) sont entraînées avec l'eau vers la solution.

La déshydratation osmotique permet l'incorporation contrôlée de solutés de formulation dans des produits faiblement ou moyennement déshydratés en jouant sur les concentrations des solutés de faibles masses moléculaires ayant des finalités fonctionnelles ou organoleptiques (sels, sucres, agents épaississants ...). Cette opération est généralement suivie d'un séchage pour stabiliser le produit.

Au cours de cette opération, on observe l'apparition d'une couche sèche à la surface du produit. La formation de croûte accentue le gradient de concentration d'eau interne et favorise la déshydratation. En revanche, elle freine l'imprégnation du produit en solutés de masses molaires élevées et engendre une hétérogénéité de la texture finale.

Saumurage du fromage et des produits carnés

Les flux de matière mis en jeu lors du salage et du saumurage sont semblables à ceux décrits en déshydratation osmotique. Il se produit des flux croisés d'eau et de sel auxquels s'ajoute un flux d'entraînement convectif des substances solubles (acide lactique, minéraux) du fond vers la surface du produit.

Harfouch (1990) a étudié par pénétrométrie l'évolution de la texture du fromage en fonction du temps de saumurage, de la pénétration en sel et de la perte en eau. L'auteur observe que le sel influence les propriétés viscoélastiques des grains de caillé et les

propriétés visqueuses du lactosérum. L'incorporation du sel provoque la diminution de la fraction d'eau liée à la para-caséine, ce qui conduit à la réduction de son volume. L'auteur distingue deux phases caractérisant le comportement du fromage lors de son saumurage. Une première phase de perte en eau et de masse de l'ordre de quelques jours (contraction), suivie d'une stabilisation, voire même, sous certaines conditions, d'une reprise de l'eau (gonflement).

L'auteur suppose que le sel affecte la phase solide continue du fromage, les liaisons de l'eau avec les constituants de cette phase et l'état d'hydratation du produit final. Il attribue le gonflement du produit à la formation d'un complexe entre le chlorure de sodium et les protéines. Ce complexe sel - protéines provoque une diminution apparente de la concentration en sel dans la phase aqueuse du fromage. Un mouvement supplémentaire des ions sodium et chlorures se produit de la saumure vers le fromage. La diffusion du sel dans le fromage provoque une diffusion inverse de la phase aqueuse. Par conséquent, la teneur en eau diminue (contraction du fromage) et provoque une migration de l'eau de la saumure vers le fromage favorisant son gonflement.

Le saumurage est également utilisé en salaison pour la fabrication de jambons cuits. Il permet d'augmenter le pouvoir de rétention d'eau dans le produit, de favoriser la conservation et de contribuer à la formation d'une saveur spécifique. Pour une valeur de pH supérieure à 5, une partie des ions chlorures se lie aux filaments et accroît leur charge négative. Ils augmentent les forces de répulsion entre les filaments et induisent le gonflement des myofibrilles (Dufour et Renou, 2001).

Maturation du fromage

Au début de l'affinage, le produit continue à perdre de l'eau par égouttage. Ensuite il se déshydrate par évaporation de l'eau à la surface tandis que le sel migre des couches externes concentrées en sel vers les régions internes moins riches en sel. Les transferts d'eau et du sel mis en jeu lors de l'affinage conditionnent les activités enzymatiques et bactériennes qui déterminent l'évolution des propriétés organoleptiques (saveur, texture, couleur) du produit. Au début de l'affinage du fromage, 97% du lactose est consommé par les bactéries qui contribuent ensuite à la protéolyse. L'activité protéolytique est fortement influencée par l'activité de l'eau, la concentration en sel et le développement de la microflore lactique à activité protéolytique (*Penicillium Caseicolum*). Une faible variation

du taux de sel peut entraîner des changements dans la composition et les proportions des peptides formés et se traduit par l'apparition de saveurs indésirables (Baldwin et Wiles, 1996). Certains auteurs (Knox, 1978; Godinho et Fox, 1981; Morris et Guinee, 1985) considèrent que le taux $\left(\frac{\text{NaCl}}{\text{Eau}}\right)$ est un paramètre clé de l'opération de l'affinage. Un taux optimal favorise le développement bactérien, ce qui accélère le métabolisme du lactose et déclenche la protéolyse. Un taux élevé de $\left(\frac{\text{NaCl}}{\text{Eau}}\right)$ retarde la croissance bactérienne, ainsi que les réactions de métabolisme de lactose et des protéines. Tandis qu'un taux très faible de $\left(\frac{\text{NaCl}}{\text{Eau}}\right)$ engendre une protéolyse excessive. Le produit final acquiert alors des saveurs indésirables et une texture ramollie. Une distribution uniforme du sel dans le produit permet un affinage rapide et uniforme. Les durées d'affinage sont variables selon les fromages et les types de salage. Elles peuvent être de l'ordre de 10 jours (Limburger), de 8 à 10 semaines (Gouda, Parmesan) ou de plusieurs mois (cheddar).

1.3.3. Estimation des densités de flux d'eau générées selon les produits et les procédés

Nous avons estimé, à partir de certains travaux publiés, les densités de flux d'eau générées selon les procédés précédemment décrits. Cette étude nous a permis de distinguer les ordres de grandeur des densités de flux d'eau générées selon les procédés, afin de pouvoir se placer, dans nos expériences, dans un domaine de densité de flux défini et contrôlable et d'examiner dans quelles conditions les mécanismes «d'entraînement du sel par l'eau» ou de «diffusion eau-sel» sont prédominants.

Pour faciliter la comparaison des densités de flux selon les procédés, nous avons choisi d'estimer les densités de flux d'eau initiales générées dans les produits ($\text{kg eau} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces densités de flux ont été calculées à partir de données disponibles : courbes de vitesse de déshydratation (séchage, cuisson) ou courbes de perte en eau (affinage, salage à sec, saumurage, friture) et caractéristiques des produits (teneur en matière sèche, surface d'échange) (Figure 1-25).

La figure 1-26 représente la variation des densités de flux d'eau estimées selon les procédés en fonction de la température de produit. Ce paramètre nous a paru plus pertinent pour discriminer les procédés que la teneur en eau. Pour les procédés de séchage, de

cuisson et de friture (Raoult et Graille, 1997; Broyart, 1998), les températures des produits n'étaient pas spécifiées par les auteurs. Nous avons estimé que la température de produit atteignait rapidement celle de l'ambiance (température de l'air en séchage, du four en cuisson et de l'huile en friture). Nous observons que la densité de flux d'eau générée dans le produit est d'autant plus élevée que la température du produit est élevée. On distingue trois groupes de procédés selon les densités de flux d'eau générées :

1) Des procédés à faible densité de flux tels que l'affinage (10^{-6} et 10^{-7} kg eau.m⁻².s⁻¹). L'affinage est réalisé à basse température (variant entre 5 et 15°C) pour des produits à teneur en eau initiale élevée (> 0,6 kg eau / kg total)

2) Des procédés à densité de flux intermédiaire tels que la déshydratation osmotique (10^{-3} à 10^{-5} kg eau.m⁻².s⁻¹). Ces opérations sont réalisées généralement à des températures intermédiaires (10 – 30°C) pour des produits à haute teneur en eau initiale (0,6 à 0,8 kg eau / kg total)

3) Des procédés à densité de flux élevée tels que la friture et la cuisson (10^{-2} à 10^{-3} kg eau.m⁻².s⁻¹). La cuisson et la friture sont appliquées à haute température (>160°C) quelle que soit la teneur en eau initiale de produit.

En revanche, le séchage convectif permet de balayer un large domaine de densités de flux d'eau variant de 10^{-6} à 10^{-3} kg eau.m⁻².s⁻¹, selon les températures utilisées (10 à 120°C). Il est appliqué à une large gamme de produits (fruits et légumes, céréales, viandes...).

1.3.4. Conclusion

Les migrations d'eau et de solutés solubles (sels, acides...) sont omniprésentes dans les procédés de transformation et de conservation. Elles varient en intensité et en sens selon les procédés et selon la nature des produits. En effet, ces procédés traitent des produits de formulations initiales très variées. Ils mettent en jeu le plus souvent des transferts croisés de matière et des transferts couplés chaleur / matière qui engendrent des modifications de la composition et de la structure du produit. Les migrations d'eau et des solutés sont sans doute à leur tour affectées par ces changements.

Dans certains cas, le flux d'eau sortant croise le flux des solutés entrant dans le produit (salage, saumurage, déshydratation osmotique). Dans d'autres cas (friture, cuisson,

séchage), le flux d'eau est couplé à un flux de chaleur dans le produit et entre le produit et l'ambiance. Lors de la cuisson des produits poreux, l'eau peut migrer dans le produit à l'état vapeur et sous forme liquide. La maturation de certains produits illustre bien la complexité des phénomènes de transfert d'eau et de sel mis en jeu.

La répartition et la disponibilité des substances diffusantes déterminent les propriétés du produit fini, d'où la nécessité de maîtriser leurs migrations. La détermination des diffusivités apparentes est nécessaire pour contrôler ces transferts. Les données disponibles dans la littérature sont très variables en raison de la diversité des produits et des procédés d'une part et des méthodes expérimentales et de traitement de données d'autre part. Ces méthodes sont applicables dans des conditions strictes et nécessitent souvent plusieurs hypothèses (transfert unidirectionnel, produit de composition initiale uniforme, volume constant...), ce qui rend difficile leur application à différentes situations expérimentales proches des procédés de transformation des produits alimentaires. Il serait donc intéressant de pouvoir déterminer rapidement, avec une méthode expérimentale simple et transposable à diverses situations expérimentales, les diffusivités apparentes de l'eau et des substances diffusantes. L'utilisation d'un produit modèle dont la formulation initiale est contrôlable doit permettre d'examiner en faisant varier la composition du produit, l'influence des différents ingrédients sur la diffusivité apparente. L'analyse des travaux disponibles concernant les migrations croisées eau / soluté en séchage et l'analyse des flux d'eau générés selon les procédés suggèrent que les mécanismes qui contribuent à la migration des solutés (diffusion croisée, entraînement des solutés par l'eau) dépendent de l'intensité de la déshydratation appliquée. Afin de mieux comprendre la contribution des différents mécanismes au transfert, il paraît nécessaire de concevoir un système expérimental permettant de générer des flux de déshydratation variables et contrôlables, tout en maintenant la température du produit constante afin de s'affranchir des transferts couplés de matière et de chaleur.

Questions soulevées et principaux points de l'étude

De nombreux phénomènes interviennent dans la migration de l'eau et des solutés dans les produits alimentaires. La résultante de ces phénomènes détermine les valeurs des diffusivités apparentes qui permettent de simuler les transferts de matière au moyen de la loi de Fick. Un large consensus se dégage de la littérature pour admettre qu'une diffusivité apparente peut dépendre de la teneur en substance diffusante. Toutefois, pour « un même produit », les valeurs publiées peuvent être très différentes selon les hypothèses formulées lors du traitement des données. La question centrale de ce travail est donc de savoir comment déterminer une diffusivité apparente avec une méthode expérimentale simple et un traitement des données reposant sur un minimum d'hypothèses.

Le chlorure de sodium (NaCl) est l'un des ingrédients les plus utilisés dans les produits alimentaires. Ceci peut jouer sur les transferts d'eau et de sel lors des opérations telles que la déshydratation par immersion, le salage à sec, le saumurage et l'affinage. La répartition des charges positives et négatives portées par les molécules composant les aliments (protéines, lipides, glucides) peut être modifiée par la présence des ions Na^+ et Cl^- . D'où notre deuxième question : la composition de la matrice solide (protéique, polysaccharidique) influence-t-elle sur le transport d'eau et de NaCl?

Si les mécanismes qui contrôlent le transfert d'eau sont bien répertoriés, ceux qui contrôlent les transferts couplés eau / soluté le sont moins. Notre troisième question est donc : les phénomènes de transport dépendent-ils de la densité de flux d'eau générée en surface du produit?

Trois dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour générer des migrations d'eau ou d'eau / sel dans les gels maintenus à température constante (10 et 20°C) pour ne pas avoir à considérer le transfert de chaleur lors du traitement des données :

- Système de cylindres accolés
- Salage à sec
- Séchage par air chaud

Ces dispositifs permettent de générer dans le produit différentes densités de flux d'eau et de sel semblables à celles que l'on peut rencontrer dans certaines opérations de conservation et de transformation. Les cylindres accolés et le salage à sec permettent d'étudier les migrations de l'eau et du sel à une densité de flux d'eau faible (cylindres accolés) ou moyenne (salage à sec) dans des conditions expérimentales simples.

Une cellule de séchage par air chaud a également été mise au point pour déshydrater les gels à différentes intensités de séchage, tout en maintenant la température des gels constante et uniforme.

Pour déterminer les diffusivités apparentes de l'eau et du sel, les profils de teneurs en eau et en sel obtenus par les différents systèmes expérimentaux ont été traités en appliquant une formulation tirée de la 2^{de} loi de Fick. Ce traitement a pour avantage déterminant de pouvoir extraire directement du profil mesuré la relation entre la diffusivité variable et la teneur en substance diffusante sans avoir à définir *a priori* la forme de cette relation.

En complément de cette étude, un modèle mathématique déjà existant dans le cadre d'une étude sur la déshydratation osmotique (Bohuon, 1995), a été adapté à notre situation expérimentale, pour modéliser les transferts d'eau et de sel durant le séchage et identifier des diffusivités apparentes.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. FABRICATION ET ANALYSE DES GELS

2.1.1. Choix des gels

Les valeurs des diffusivités apparentes de l'eau et des solutés rapportées dans la littérature varient selon les produits. La diffusivité apparente de l'eau par exemple, mesurée à température ambiante dans des produits frais qui n'ont subi aucun traitement thermique, ni chimique, varie de $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (produits végétaux) à $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (produits céréaliers) (Doulia *et al.*, 2000). Cette variabilité entre les produits peut être attribuée à la diversité de leurs structures physiques et de leurs compositions chimiques.

Le chlorure de sodium est présent dans de nombreux aliments, il est couramment utilisé dans les procédés de formulation / déshydratation des produits alimentaires d'origine animale tels que la déshydratation osmotique, le salage à sec et le saumurage. La teneur en sel dans certaines charcuteries sèches peut atteindre 10% (kg / 100 kg du produit total) (Durand et Vendevre, 1980).

L'un des objectifs de ce travail est d'étudier l'effet de la composition de la matière sèche sur les transferts d'eau et de chlorure de sodium. La variation de la composition implique en fait, indirectement, une variation de l'ensemble des caractéristiques physiques et chimiques qui influent sur les transferts et qui ont été répertoriés dans l'analyse bibliographique ; certains concernent la structure (obstruction, tortuosité...), d'autres les liaisons chimiques faibles avec les substances diffusantes. Afin de s'affranchir de la variabilité de la matière première et d'éviter les transferts induits éventuellement par les solutés propres des produits, les gels sont souvent utilisés comme produits modèles pour étudier le transfert de matière.

Dans un premier temps, nous n'avons pas considéré les lipides et restreint l'investigation à des compositions protéines - glucides.

Parmi les gels les plus utilisés dans la littérature pour l'étude des transferts d'eau et des solutés (substances solubles dans l'eau), on distingue les gels de nature physique ou chimique. Ces gels sont caractérisés par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogène,

de Van der Waals) regroupées sur une certaine longueur de chaîne appelée zone de jonction. Ces zones de jonctions sont réversibles. Le gel peut revenir à l'état sol (liquide) suite au changement d'un paramètre physique (la température, par exemple) ou chimique (la concentration en solvant). Ces gels ne peuvent être utilisés pour l'étude des transferts de matière qu'à des conditions strictes de température et de concentration pour éviter le passage gel-sol au cours de l'expérience de déshydratation. La température de transition sol – gel de la gélatine 60 Bloom par exemple est respectivement de 27 et 32°C pour des gels de gélatine de teneur en eau de 90 et 70% (Ripoche, 1995). Le gel d'amidon est thermorésistant, mais il présente la perte d'eau du gel par synérèse.

Les carraghénanes et l'agar sont capables de donner des gels élastiques dont la structure et la stabilité sont sensibles aux éléments minéraux (nature, concentration). Le iota-carraghénane, par exemple, est un polysaccharide sulfaté dont la température de transition sol-gel dépend fortement de la concentration ionique. Elle est de 40, 60 et 85°C pour les gels à concentrations respectives en NaCl de 0,1 ; 0,2 et 0,3 mol/l (Michon, 1995).

Nous avons choisi d'étudier les transferts d'eau et de sel dans un gel mixte d'amidon / gélatine afin de pouvoir faire varier la formulation initiale du gel, et assurer une fabrication répétable. Parmi les gels glucidiques, l'amidon permet de s'affranchir au mieux de l'effet ionique sur la structure initiale et le comportement rhéologique alors que le gel de gélatine est très sensible à l'histoire thermique. Le gel d'amidon est plus thermorésistant que la gélatine pure tandis que le gel de gélatine gonfle indéfiniment et pompe l'eau libérée par l'amidon lors de la synérèse. Ceci permet de constituer un mélange avec deux composants différents à la fois par leur composition chimique et *a priori* par l'effet que peut provoquer un ajout conséquent de NaCl. Nous cherchons à savoir si les différences de structure des gels d'amidon et de gélatine affectent différemment les transferts d'eau et de sel.

Une étude préliminaire a été effectuée pour choisir les ratios amidon / gélatine (A/G) pour lesquels le gel était homogène (pas de séparation de phases) et la perte d'eau par synérèse du gel d'amidon était négligeable durant le temps de la mesure.

2.1.1.1. La gélatine

Structure chimique

La gélatine est une protéine d'origine animale obtenue par hydrolyse partielle du collagène. La fabrication de la gélatine consiste à hydrolyser de façon contrôlée la structure organisée du collagène pour obtenir de la gélatine soluble (Bell, 1989). Deux types de gélatines sont distingués : celle dite de classe A, obtenue par traitement acide (peaux et osséine de porc) et celle dite de classe B, obtenue par traitement alcalin (peaux et osséine ovins et bovins).

La structure protéique est une séquence de type (glycine – X – Y)_n, les acides aminés X et Y étant majoritairement de la proline (≈ 30%) et de l'hydroxyproline (≈ 25%) (figure 2-1).

Gélification

A température inférieure à la température de transition sol - gel, un réseau tridimensionnel se forme lentement dont la stabilité dépend de la température. Des zones de jonction lient les macromolécules avec ou sans eau entre les groupements CO et NH par des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals.

Un refroidissement lent favorise la formation de nombreuses régions de triples hélices ordonnées avec des liaisons faibles entre les protéines enchevêtrées. A l'inverse, un refroidissement rapide entraîne la formation de réseaux grossiers avec moins de régions de triples hélices et probablement plus d'enchevêtrements.

2.1.1.2. L'amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. Il se trouve sous forme de petits grains ou granules dans les feuilles, les tiges, les racines, les grains, les fruits...

Structure

A l'état natif, l'amidon se présente sous la forme de granules semi – cristallins dont la taille (1 – 100 µm) et la morphologie (sphérique, lenticulaire, polyédrique) dépendent de l'origine botanique. Ces granules sont caractérisés par un phénomène de biréfringence : en lumière polarisée, on observe une croix noire appelée « croix de Malte ».

L'amidon est constitué d'une fraction glucidique majoritaire (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%) constituée de lipides (0,5 – 1,2%) (des triglycérides, des glycolipides et des phospholipides), d'une fraction azotée et de matières minérales (0,1 – 0,6%) (phosphore).

La fraction glucidique est un mélange de deux polymères, l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est un polymère essentiellement linéaire (figure 2-2) constitué d'unités α - D-glucose liées par des liaisons de type α (1 \rightarrow 4). L'amylopectine est un polymère hautement ramifié, constitué d'unités α - D-glucose liées par des liaisons de type α (1 \rightarrow 4) et α (1 \rightarrow 6). Ces dernières représentent environ 5 à 6% du nombre total de liaisons et sont à l'origine des ramifications tous les 20 résidus environ (figure 2-3) (Buleon *et al.*, 1990).

Transformations hydrothermiques

A température ambiante, les grains d'amidon natifs sont majoritairement insolubles dans l'eau. En présence d'un excès d'eau (> 60% en masse humide) et soumis à une température supérieure à 60°C, l'amidon gélatinise. Au cours du refroidissement, l'amidon gélatinisé forme un gel (figure 2-4).

La gélatinisation

La gélatinisation correspond au gonflement des grains, à la solubilisation irréversible du contenu granulaire et à la perte de la structure semi – cristalline du grain d'amidon. Ces changements concernent dans un premier temps les régions amorphes, plus accessibles à l'eau, et dans un deuxième temps les zones cristallines. Les granules perdent leur biréfringence traduisant une dispersion des régions ordonnées. Cette perte de la structure semi- cristalline du grain d'amidon s'accompagne d'une dispersion des molécules hors du granule d'autant plus facile que les granules sont endommagés. L'amylopectine reste principalement à l'intérieur des grains endommagés, formant une phase discontinue, alors que les molécules d'amylose diffusent à l'extérieur des granules formant une phase discontinue (figure 2-4). Ceci se traduit par l'augmentation de la viscosité de la suspension d'amidon, formant un empois constitué de granules endommagés en suspension et de macromolécules solubilisées.

La gélification

Au cours du refroidissement d'une suspension suffisamment concentrée (> 6% d'amidon) en amidon gélatinisé, on observe une agrégation des polysaccharides solubilisés ou partiellement solubilisés (essentiellement l'amylose). Le matériau évolue d'une pâte viscoélastique vers un gel élastique au fur et à mesure de l'agrégation de l'amylose.

La rétrogradation

Lors de la rétrogradation, l'amidon passe d'un état amorphe à un état semi-cristallin plus stable dû essentiellement aux molécules d'amylopectine, qui réduit la mobilité d'une partie des molécules d'eau en les incorporant dans la structure cristalline. La réapparition des cristaux s'accompagne globalement d'une perte de la capacité de l'amidon à se lier à l'eau. Une quantité d'eau est alors relarguée et forme une phase séparée, phénomène connu sous le nom de synérèse (Buleon *et al.*, 1990).

2.1.2. Préparation des gels

Des lots homogènes d'amidon de maïs¹ (25% amylose, 75% amylopectine), de gélatine² (60 ou 175 Bloom, type A, peau porcine, Annexe 2-1) et de chlorure de sodium³ ont été utilisés pour la fabrication des gels.

Les gels sont préparés dans un viscoamylographe (Brabender type VA1, Duisburg, Germany) (figure 2-5). Cet appareil permet d'imposer des conditions de fabrication répétables, notamment l'agitation et l'évolution de la température, et de contrôler la viscosité. La dispersion d'amidon est versée dans le mélangeur (1). Le palpeur (2) est inséré pour assurer l'homogénéisation de la solution au cours de la préparation. Un chauffage radiant (3) est contrôlé par un thermomètre à contact (4) pour augmenter la température de la solution de 1,5°C par minute. Le mélangeur est mis en rotation continue à une vitesse de 70 rot / min par le moteur de commande (5). Le couple de rotation créé est directement lié à la viscosité de la solution, exprimée en unités Brabender (UB). Il est enregistré à l'aide d'un système de mesure (6) sur le papier diagramme. L'amylogramme (7) obtenu permet de contrôler la répétabilité de la fabrication du gel.

¹ Amidon de maïs, Acros organics, New Jersey, USA : 1 - 800 - Acros-01;

² Gélatine fournie par SKW (annexe 2 -1) ;

³ Sodium cristallisé, pureté 99%, Fisher Scientific.

Des essais préliminaires de fabrication de gels d'amidon et d'amidon / gélatine montrent des amylogrammes en deux paliers qui correspondent à la présence de deux populations de grains d'amidon de maïs. Les deux populations gélatisent après une durée de préparation du gel d'une heure et demie. Afin de réduire le temps de préparation et d'éviter une éventuelle dégradation de la gélatine à 80°C, température nécessaire pour la gélatinisation de l'amidon, nous avons choisi de fixer l'arrêt de la gélatinisation au premier palier (figure 2-6), ce qui correspond à un temps de préparation du gel d'environ 67 minutes.

Le protocole de préparation des gels est le suivant :

- dissolution du chlorure de sodium (NaCl) dans l'eau distillée (pour les gels formulés initialement avec du sel),
- dispersion des poudres d'amidon et / ou de gélatine dans l'eau distillée à 25°C ;
- chauffage jusqu'à 80°C à une vitesse de 1,5°C/ min ;
- cisaillement pendant 30 minutes à 80°C à 75 rot/min ;

Une quantité de 1000 ppm de sorbate de potassium ($C_6H_7KO_2$), agent conservateur, est ajoutée à la solution à 80°C pour éviter des développements microbiens dans les gels durant les expériences de longue durée (jusqu'à 5 semaines dans les cylindres accolés).

Des systèmes de gélatine (G), d'amidon (A) et d'amidon / gélatine ($A/G = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5$ et 10) ont été fabriqués selon ce protocole. Les solutions obtenues sont versées dans des cylindres de Plexiglas® ($L = 55 \text{ mm} \times d = 25 \text{ mm}$), fermés par des bouchons en Téflon pour éviter toute déshydratation. Ils sont stockés pendant 24 heures à 5°C avant d'être utilisés.

2.1.3. Suivi de l'évolution des gels

Une étude préliminaire a été effectuée pour déterminer la durée maximale de conservation des gels durant laquelle ils évoluent très peu et peuvent être considérés comme stables. Trois indicateurs ont été retenus : la perte de masse (m_t/m_0), l'homogénéité (mesure dans un Turbiscan de la lumière rétrodiffusée et de la lumière transmise) et le module d'Young des gels (E). Leurs évolutions ont été suivies pendant deux semaines de stockage à 5, puis à 20°C. La mesure de la perte de masse a été effectuée pour évaluer la perte d'eau par synérèse des gels d'amidon. La mesure au Turbiscan a été effectuée pour vérifier

l'homogénéité de la distribution de l'amidon et de la gélatine dans le gel. La mesure du module d'Young permet d'évaluer l'élasticité du gel qui renseigne sur l'évolution de l'organisation du gel au cours du temps (Ripoche, 1995).

2.1.3.1. Mesure du module d'Young

L'évolution de l'élasticité des gels au cours du stockage a été suivie par pénétrométrie à l'aide d'un analyseur de texture TAXT2i (XT RAD, Scable Micro Système) connecté à un système d'acquisition de données et équipé d'un capteur de force de 25 kg. Un cylindre en Plexiglas® (d = 25 mm) se déplaçant à une vitesse de 0,2 mm.s⁻¹ pénètre une distance de 2 mm dans un échantillon (L = 55 mm × d= 25 mm). La force (F) est enregistrée en fonction du temps (figure 2-7). Le module d'Young (E) est calculé à partir de la relation :

$$E(\text{Pa}) = \frac{F}{S \times \frac{\Delta H}{H_0}} \quad (27)$$

où :

F : Force mesurée par le capteur de force (N)

H₀ : Hauteur initiale du gel (m)

ΔH : Distance parcourue par le piston dans le gel (m)

$\frac{\Delta H}{H_0}$: Déformation appliquée (-)

S : Section du gel (m²)

2.1.3.2. Mesure de l'homogénéité des gels

La mesure par le Turbiscan a été utilisée pour examiner l'homogénéité de la distribution de l'amidon et de la gélatine dans le gel le long du tube et de son évolution au cours du temps. La mesure est basée sur la diffusion multiple de la lumière. Elle permet une analyse microscopique de l'homogénéité d'un gel transparent. Un rayon lumineux monochromatique (860 nm) balaye verticalement un échantillon contenu dans un tube à essai fermé par un bouchon vissé (figure 2-8). On mesure l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière rétrodiffusée par l'échantillon à l'aide des capteurs

d'intensité lumineuse situés dans des fentes de réception. L'appareil permet de mesurer chaque 30 secondes les pourcentages de l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière rétrodiffusée par l'échantillon. Ces pourcentages sont calculés par rapport à une référence interne de l'appareil. La sensibilité de l'appareil est de 0,5%.

2.1.4. Mesure des isothermes de sorption des gels de gélatine

Les isothermes de sorption des gels de gélatine ont été mesurés à l'INRA - centre de Theix (Station de recherche sur la viande) pour des a_w comprises entre 0,84 et 1 à l'aide d'une méthode gravimétrique dynamique avec un contrôle de l'humidité relative par la pression (Baucour, 2000, page 24). Les isothermes de sorption des gels de gélatine ont été réalisés à 9 et 18°C pour une composition en NaCl variant de 0 à 0,45 kg de NaCl / kg GA et une teneur en eau variant de 0 à 6 kg d'eau / kg GA.

2.2. SYSTÈMES DE GÉNÉRATION D'UN FLUX DE MATIÈRE

2.2.1. Intérêt des trois systèmes étudiés

Nous avons choisi d'étudier le phénomène de diffusion de l'eau et du chlorure de sodium dans les gels à l'aide de la méthode des courbes concentration – distance évoquée dans la partie bibliographique. Celle-ci consiste à générer une migration des substances diffusantes (soluté et / ou eau) dans un échantillon en imposant à sa surface une concentration différente de la valeur initiale. Le profil expérimental de(s) concentration(s) mesurée(s) est ensuite exploité pour déterminer la diffusivité apparente à l'aide d'un traitement mathématique s'appuyant sur un modèle censé représenter les phénomènes.

Trois systèmes ont été utilisés pour générer des migrations d'eau ou d'eau et de sel dans des gels. Ces systèmes permettent d'appliquer différents niveaux de densité de flux d'eau dans les gels et d'imposer des sens de migration de sel et / ou d'eau comparables à ceux que l'on peut rencontrer en pratique dans les produits alimentaires.

Le système des cylindres accolés a été utilisé pour étudier dans des conditions expérimentales maîtrisées et simples les migrations eau et eau / sel dans deux compartiments ayant une composition gélatine / amidon identique. Les densités de flux d'eau générées par ce système sont cependant faibles et du même ordre de grandeur que celles observées lors de l'affinage d'un fromage ($\approx 10^{-6}$ à 10^{-7} kg eau.m⁻².s⁻¹).

Le salage à sec permet de générer des densités de flux d'eau et des sens de transfert d'eau et de sel comparables à ceux observés en saumurage et en déshydratation osmotique en milieu binaire (solution saturée en sel). Il consiste à appliquer directement une solution ayant une concentration saturée en sel à la surface du produit et, l'excès de sel permet de la maintenir saturée durant l'expérience. Il se produit ainsi une migration croisée de l'eau et du sel avec une perte d'eau à la surface du produit et un enrichissement en sel de la surface vers le fond du produit.

La cellule de séchage permet d'imposer une large gamme de densités de flux d'eau semblables à celles que l'on peut rencontrer dans les différents procédés de déshydratation des produits alimentaires. Un système expérimental a été mis au point ; il présente l'originalité de maintenir constante la température du produit et d'étudier l'effet de l'intensité du séchage sur le transfert de sel. L'intérêt de maintenir la température du produit constante durant l'expérience de séchage est d'éviter la variation de température qui apparaît habituellement dans le produit au cours du séchage. Le transfert de matière est donc étudié en fonction des concentration(s) en substance(s) diffusante(s) indépendamment du couplage avec le transfert de chaleur.

2.2.2. Cylindres accolés

Les surfaces de deux gels (55 mm × 25 mm), ayant la même composition en polymère (gélatine ou amidon / gélatine avec A/G = 1 ou A/G = 4) et contenant initialement des concentrations différentes en sel ou en eau (ω_{0i}) sont d'abord lissées pour assurer un contact parfait entre les deux gels en faisant en sorte que la surface soit orthogonale à la direction de migration (axe longitudinal du cylindre), puis mises en contact. Les deux extrémités opposées des cylindres contenant les deux gels accolés sont fermées par des bouchons en Téflon pour éviter toute déshydratation, puis l'ensemble est placé dans un tube en verre (135×55 mm) fermé par un bouchon vissé. Le tout est mis dans une étuve régulée en température à 10 ou 20°C (figure 2-9). Le transfert de la substance diffusante (sel et / ou eau) est monodirectionnel et se fait selon la direction de l'axe principal des deux cylindres.

Deux types d'expériences ont été réalisés pour :

- obtenir des profils de teneur en eau dans des gels ne contenant pas de sel : le gel 1 est formulé avec une teneur en eau supérieure à celle du gel 2 ; il se déshydrate alors que le gel 2 se réhydrate. L'ensemble des expériences est listé dans le tableau

2-1, par convention ces expériences seront notées CAn (n étant le numéro de l'essai indiqué dans le tableau 2-1)

- obtenir des profils de teneur en NaCl et en eau : le gel 2 est formulé initialement avec du sel ; il se réhydrate et se dessale alors que le gel 1 ne contenant pas initialement de sel se déshydrate et s'imprègne en sel. L'ensemble des expériences est listé dans le tableau 2-2, par convention ces expériences seront notées CASn (n étant le numéro de l'essai indiqué dans le tableau 2-2)

Chaque profil correspondant à une condition expérimentale donnée est répété deux ou trois fois. Certains profils (expériences CA1 et CAS7) ont été répétés cinq fois pour évaluer l'erreur expérimentale en évaluant un écart type normalisé par rapport à la teneur moyenne de la substance diffusante.

2.2.3. Salage à sec

Un tube en verre à fond plat (130 × 35 mm) est rempli avec du chlorure de sodium anhydre sur une épaisseur suffisante pour avoir un excès de sel pendant la durée de l'essai. Au-dessus de cette couche de sel est placé un cylindre de gel de gélatine (55 mm × 25 mm), ayant une teneur en eau initiale de 5,4 ou de 9,6 kg eau / kg GA. L'autre extrémité du cylindre est fermée par un bouchon en Téflon pour éviter toute déshydratation. L'ensemble est fermé par un bouchon vissé et mis dans une étuve pendant 3 ou 6 heures à 10°C (figure 2-10). Chaque expérience de salage à sec est répétée deux ou trois fois. Nous avons choisi de placer le gel verticalement au-dessus du sel anhydre pour éviter l'écoulement d'une solution saturée en sel entre le bord du cylindre de Plexiglass® et le gel, et donc assurer un transfert monodirectionnel selon l'axe longitudinal du cylindre.

2.2.4. Cellule de séchage

2.2.4.1. Evolution de la température du produit au cours du séchage

Théoriquement la température d'un produit évolue en trois phases au cours de son séchage par air chaud (figure 2-11). Au début du séchage dans une première période de mise en température, la température du produit (T_p) augmente ou diminue rapidement pour atteindre la température de bulbe humide de l'air (T_h). Ensuite elle demeure constante tant que la pression de vapeur à la surface du produit est égale à la pression de vapeur saturante à la température de surface. Cette période correspond à l'état stationnaire pendant laquelle

toute l'énergie apportée par l'air sert à évaporer l'eau ($a_{w\text{ surf}} = 1$). Puis, pendant la période dite à allure décroissante, la température du produit augmente et tend vers celle de l'air ; ceci est dû à la diminution de l'activité de l'eau à la surface du produit, provoquée par le fait que la migration de l'eau de l'intérieur du produit vers la surface ne compense plus l'évaporation de l'eau en surface. Dans le cas des produits biologiques, on observe le plus souvent uniquement cette dernière phase : la température du produit augmente dès le début de séchage vers celle de l'air sans palier à la température humide.

Dans tous les cas une expérience de séchage implique une variation de la température du produit qui doit être prise en compte dans le traitement des données destiné à estimer la diffusivité apparente d'une substance diffusante. Afin d'éliminer cette difficulté nous avons élaboré un système permettant de maintenir la température de l'échantillon homogène et constante dans le temps. Ceci suppose, bien sûr, de fixer une température de l'échantillon à une valeur qui n'est pas trop éloignée de la température d'équilibre afin de limiter la quantité de chaleur à apporter, ou à enlever, à l'échantillon.

2.2.4.2. Faisabilité des expériences de séchage

La figure 2-12 représente sur un diagramme de l'air humide, l'évolution de la surface du produit, ou plutôt de l'air qui serait en équilibre avec cette surface, et qui aurait donc la même température (T_p) et une humidité relative égale à l'activité de l'eau de surface. La ligne 1 correspond à la phase 3 d'un séchage isenthalpique en partant d'un produit ayant une activité de l'eau égale à 1. Les lignes a, b et c correspondent aux cas d'un séchage effectué avec un échantillon maintenu respectivement à la température humide de l'air, à la température de l'air et à une température basse.

Les expériences de séchage ont été effectuées en sortie d'une boucle ouverte dans une cellule en aluminium (420 mm × 80 mm) contenant 7 cylindres (55 mm × 25 mm) de gel de gélatine. Le nombre et les dimensions des cylindres et ceux de la cellule ont été fixés pour avoir d'une part un nombre d'échantillons suffisant pour effectuer des profils de teneur en eau et en sel à deux ou trois temps de séchage (deux ou trois cylindres sont analysés à chaque prélèvement) et pour assurer d'autre part une thermostatation rapide des échantillons.

La figure 2-13 montre le système construit pour maintenir la température des échantillons constante au cours du séchage. La température des gels est maintenue constante par circulation d'eau réfrigérée arrivant d'un cryothermostat (Thermostat Phoenix, P1 C25P) dans la double enveloppe en aluminium à l'intérieur de laquelle sont placés verticalement les cylindres de gel (figure 2-13 a). La surface supérieure des gels est exposée à un air contrôlé en température ($20 < T_a < 40^{\circ}\text{C}$) et en vitesse ($0,6 < V_a < 2,9 \text{ m.s}^{-1}$). Les extrémités opposées sont protégées par des bouchons en Téflon pour éviter toute déshydratation. La température de rosée de l'air a été mesurée à l'aide d'un hygromètre à miroir refroidi (Hygro M4/E4, General Eastern Instruments).

L'homogénéité des vitesses d'air au dessus des 7 cylindres a été testée en utilisant un anémomètre. Des grilles et un bourrage métallique ont dû être placés entre l'arrivée de l'air et les cylindres de gels pour obtenir une vitesse homogène au-dessus des échantillons (figure 2-13 a).

Des thermocouples fins (type K, diamètre = 0,5 mm) ont été étalonnés entre 0 (en utilisant de l'eau glacée) et 100°C à l'aide d'un système d'étalonnage de chaîne de mesure. Lors des expériences préliminaires, l'homogénéité de la température au sein du même gel a été ensuite vérifiée en plaçant 3 thermocouples à différentes profondeurs (à proximité de la surface, à mi-hauteur et au fond du gel) dans l'échantillon. L'uniformité des températures dans les 7 gels a été vérifiée en plaçant un thermocouple à mi hauteur dans chaque gel. Pendant les expériences, un seul thermocouple a été placé à mi-hauteur dans les cylindres numéros 5 et 7 (figure 2-13a) afin de vérifier la stabilité de la température du gel au cours du séchage.

2.2.4.3. Contrôle de l'intensité de séchage

À différents temps de séchage, les cylindres de gel sont pesés, puis découpés en tranches pour mesurer les profils de teneurs en eau et en sel. Les densités de flux d'eau mesurées et visées sont calculées comme suit:

$$J_{\text{Mesurée}} = \frac{m_0 - m_t}{t \times S} \quad (28)$$

$J_{\text{Mesurée}}$ correspond à la densité de flux d'eau moyenne éliminée entre le début de l'essai et le moment du prélèvement.

$$J_{\text{visée}} = k_m \times (a_{\text{w surf}} P_{\text{sat}}(T_{\text{surf}}) - P_a) \quad (29)$$

où :

$J_{\text{Visée}}$: Densité de flux d'eau visée ($a_{\text{w},s} = 1$) ($\text{kg eau.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

$J_{\text{Mesurée}}$: Densité de flux d'eau mesurée ($\text{kg eau.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

m_t : Masse du cylindre au temps t (kg)

m_0 : Masse initiale du cylindre (kg)

t : Temps (s)

S : Section du cylindre de gel (m^2)

k_m : Coefficient du transfert de matière externe ($\text{kg eau.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)

$P_{\text{sat}}(T_{\text{surf}})$: Pression de vapeur saturante à la température de surface du gel (Pa)

P_a : Pression de vapeur dans l'air (Pa)

$a_{\text{w surf}}$: Activité de l'eau à la surface du gel (-)

La densité de flux d'eau évaporée visée qui correspond à la valeur maximale est calculée en utilisant l'équation (29) en considérant l'activité de l'eau à la surface des gels égale à 1 ($a_{\text{w surf}} = 1$). La pression de vapeur dans l'air (P_a) est calculée à partir de la température de rosée (Nadeau et Puiggali, 1995) (Annexe 2-2). La pression de vapeur saturante à la température de surface du gel ($P_{\text{sat}}(T_{\text{surf}})$) est fixée en maintenant la température du gel constante par thermostatisation.

Le coefficient de transfert de matière externe (k_m) a été mesuré dans les conditions propres à nos essais avec des cylindres de plâtre mouillés, en utilisant une méthode psychrométrique basée sur la mesure de la perte de masse et de la température de surface durant un régime permanent de séchage (Daudin *et al.*, 1992). Tant que l'activité de l'eau de surface reste égale à 1, on peut appliquer l'équation 29, qui donne :

$$k_m = \frac{J_{\text{Mesurée}}}{P_{\text{sat}}(T_{\text{surf}}) - P_a}$$

k_m a été ainsi déterminée pour différentes vitesses d'air variant de 0,6 à 2,9 m.s⁻¹.

Le coefficient de transfert de matière externe (k_m) est utilisé pour calculer la gamme des densités de flux évaporatoire que l'on peut obtenir en utilisant la cellule de séchage (équation 29). Ce coefficient est également utilisé pour déterminer la condition limite convective à la surface du gel exposée à l'air de séchage dans le modèle décrivant les transferts d'eau et de sel dans le gel au cours du séchage.

Au cours d'une expérience, l'intensité de séchage est obtenue en réglant la vitesse et la température de l'air (V_a , T_a) et la température de produit (T_p), la température de rosée (T_r) étant fonction des conditions atmosphériques. Les expériences de séchage ont été définies pour avoir trois niveaux d'intensités de séchage (élevé ≈ 300 ou 400×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹, moyen $\approx 100 \times 10^{-6}$ kg eau.m⁻².s⁻¹ et faible $\approx 30 \times 10^{-6}$ kg eau.m⁻².s⁻¹). Les expériences de séchage ont été réalisées en utilisant un gel de gélatine 60 Bloom formulé ou non avec du chlorure de sodium. Elles sont listées dans le tableau 2-3. Par convention ces expériences seront notées : HF, MF, BF, MF sans sel 1 et MF sans sel 2. L'intensité de séchage maximale atteinte est limitée par la température de transition gel - sol du gel de gélatine (T_p maximale = 23°C pour un gel à 9,6 kg / kg GA) et pour les valeurs faibles par la vitesse et la température d'air minimales que l'on peut appliquer ($V_{a \text{ min}} = 0,5$ m/s ; $T_{a \text{ min}} = 26^\circ\text{C}$).

Il fallait maintenir une température du produit au-dessous de la température de transition gel-sol du gel. Nous avons donc travaillé avec une gamme de température de gel allant de 10 à 23°C et à une température d'air maximale de 30°C. De plus, dans tous les cas, pour ne pas avoir une condensation d'eau sur le gel, la température du produit devait être supérieure à la température de rosée de l'air.

2.3. MESURE DES PROFILS DE TENEURS EN EAU ET EN NaCl

2.3.1. Découpe

Les profils de teneur en eau ou les profils de teneur en eau et en NaCl générés dans la direction de l'axe longitudinal du cylindre sont déterminés par découpe des gels après un temps t , de l'ordre de quelques heures lors des expériences de séchage, ou de quelques jours lors des expériences avec les cylindres accolés.

La figure 2-14 montre le système à piston mis au point pour assurer la régularité de la découpe et faire en sorte que les tranches soient orthogonales à la direction de migration.

Une tige filetée M6 (d = 6 mm) à pas de 100 (1 mm) permet de pousser à chaque rotation le gel de 1 mm. L'échantillon est découpé en 10 tranches de 1 mm, près de l'interface, puis en 5 tranches de 5 mm d'épaisseur vers le fond où les teneurs en eau et en chlorure de sodium (NaCl) sont susceptibles de varier moins fortement. Les teneurs en eau et / ou en sel sont ensuite mesurées dans chaque tranche. Dans le cas particulier du salage à sec, la première tranche n'est pas utilisée pour l'analyse en raison de la difficulté de séparer le sel adhérent à la surface.

Deux ou trois cylindres sont utilisés pour la détermination d'un profil dans chaque condition expérimentale. Les gels qui ne sont pas analysés immédiatement après prélèvement sont enveloppés dans du Parafilm® et sont stockés pendant 30 minutes au maximum à 5°C.

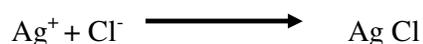
2.3.2. Analyses

Pour la mesure des profils de teneur en eau et en sel dans les gels salés (migration eau / sel), une quantité d'environ 0,1 g de chaque tranche de gel est prélevée et pesée avec précision pour l'analyse de la teneur en ions chlorures. Le reste de la tranche est utilisé pour mesurer la teneur en eau. Dans le cas d'une migration d'eau seulement (gels formulés sans sel), la totalité de la tranche est utilisée pour la mesure de la teneur en eau.

2.3.2.1. Teneur en chlorures

La teneur en NaCl est déterminée par la mesure de la teneur en ions chlorures (Cl⁻) en utilisant une titration potentiométrique (Chloruremètre, Corning 926) et en faisant l'hypothèse d'une migration analogue des ions Na⁺ et Cl⁻.

Le principe de la mesure consiste à précipiter les ions chlorures contenus dans l'échantillon sous forme de chlorure d'argent selon la réaction :



La quantité d'ions d'argent (Ag⁺) générés par application d'un courant constant entre les deux électrodes d'argent du Chloruremètre est égale à la quantité d'ions chlorures contenus dans l'échantillon.

La quantité de gel prélevée (≈ 0,1 g) est placée dans un tube Eppendorf® dans lequel est ajouté un volume de 1,5 ml d'eau distillée. L'ensemble est chauffé à 80°C pendant 5 min.

Une étape supplémentaire de centrifugation de la solution pendant 10 min à 1300 tour/min à 25°C s'est avérée nécessaire pour l'extraction du sel des gels mixtes d'amidon / gélatine. Un prélèvement de 0,5 ml de la solution surnageante est utilisé pour le dosage des ions chlorures au Chloruremètre.

2.3.2.2. Teneur en eau

La teneur en eau est déterminée après déshydratation de l'échantillon de gel pendant 24 heures dans une étuve à 105°C.

2.3.3. Reconstitution des profils

Les profils de teneur en eau et en chlorures sont d'abord représentés, en coordonnées eulériennes (x en mm), en fonction de la distance par rapport à la surface où l'on impose un changement. Les valeurs moyennes mesurées dans la tranche i sont affectées au point médian de la tranche en admettant une variation linéaire dans celle-ci. La valeur mesurée dans la première tranche de la surface du gel est donc affectée à l'abscisse $x = 0,5$ mm. Puis de proche en proche, la valeur mesurée dans une tranche i est affectée à l'abscisse

$x_i = x_{i-1} + \frac{\Delta x_{i-1}}{2} + \frac{\Delta x_i}{2}$. La figure 2-15 illustre cette procédure.

Pour l'eau, deux types de profils ont été obtenus :

- Des profils montrant une diminution de la teneur en eau vers la surface du produit (cas des gels déshydratés par le système des cylindres accolés et par séchage).
- Des profils montrant une augmentation de la teneur en eau vers la surface du produit (cas des gels réhydratés par le système des cylindres accolés).

Dans le cas des profils obtenus par le système des cylindres accolés pour lequel les deux types de profils (déshydratation / réhydratation) sont représentés sur la même figure, les abscisses négatives ($x < 0$) sont affectées au gel déshydraté (gel 1) et les abscisses positives ($x > 0$) sont affectées au gel réhydraté (gel2).

Une convention semblable a été adoptée dans le cas des profils de teneur en sel obtenus par le système des cylindres accolés. Les deux types de profils (dessalage / imprégnation en sel) sont représentés sur la même figure, les abscisses négatives ($x < 0$) sont affectées

au gel qui s'enrichit en sel (gel en imprégnation) et les abscisses positives ($x > 0$) sont affectées au gel qui perd du sel (gel en dessalage).

2.4. ESTIMATIONS DES DIFFUSIVITÉS APPARENTES

2.4.1. Traitement direct des profils : Solution de la seconde loi de Fick avec D_i variable

C'est la principale méthode utilisée dans ce travail pour déterminer la diffusivité apparente. Elle consiste à appliquer un traitement mathématique aux profils de façon à évaluer la relation entre la diffusivité apparente d'une substance diffusante et sa concentration locale sans fixer *a priori* la forme de la relation. Ce traitement repose sur la transformation de Boltzmann dont les conditions d'application ont été récapitulées par Ruiz–Cabrera (1999) pour un milieu déformable :

- Le transfert de la substance diffusante et la rétraction du produit sont unidirectionnels,
- La température du produit est constante, cela signifie que le transfert de chaleur à l'intérieur du gel peut être négligé,
- La concentration initiale de la substance diffusante est uniforme dans le produit,
- Le milieu est semi – infini. Les conditions et les durées des expériences doivent être telles que la concentration de la substance diffusante dans la partie opposée à la surface d'échange demeure constante à $t \geq 0$,
- La concentration de la substance diffusante à la surface d'échange du produit change brutalement à t_0 et se maintient à une valeur constante durant toute la durée de l'expérience,

La migration de l'eau est observée par rapport à la matière sèche. Pour le sel, la référence est le gel humide car la migration des ions s'opère dans l'eau. Cette méthode d'estimation des diffusivités apparentes sera appelée dans la suite du document : « méthode de traitement direct ».

2.4.1.1. Traitement des profils de teneur en eau

Transformation en longueur solide

Cas de migration d'eau uniquement

Afin de tenir compte de la variation volumique d'un gel formulé initialement sans sel par rétraction ou gonflement, les profils de teneur en eau sont transformés dans un repère lié au gel anhydre qui est indéformable (coordonnées lagrangiennes (ξ)) (Kechaou, 1989 ; Ruiz-Cabrera, 1999).

Les profils de teneur en eau tracés en coordonnées humides (x en mm) sont transformés en coordonnées lagrangiennes en utilisant la relation :

$$\Delta\xi_i = \frac{\Delta x_i}{1 + \varepsilon X_{\text{Eau } i}^{\text{GA}}} \quad (22a)$$

où $\Delta\xi_i$ et Δx_i sont respectivement les épaisseurs des tranches du gel anhydre et humide,

$X_{\text{Eau } i}^{\text{GA}}$ est la teneur en eau exprimée en kg / kg GA et $\varepsilon = \frac{\rho_{\text{GA}}}{\rho_{\text{eau}}}$ (-) est le coefficient de

variation volumique. Les masses volumiques ρ_{GA} et ρ_{eau} sont respectivement les masses volumiques du gel anhydre et de l'eau.

Ce coefficient suppose que le changement de volume local correspond uniquement à la variation de la quantité de l'eau dans le matériau. Nous considérons donc le même coefficient de variation de volume dans le cas de gel en déshydratation et en réhydratation.

Comme pour la représentation en coordonnées eulériennes, la teneur en eau moyenne de la tranche i est affectée au point médian de la tranche. Puis de proche en proche, la teneur en eau mesurée dans une tranche i est affectée à l'abscisse solide de gel anhydre (GA) :

$$\xi_i = \xi_{i-1} + \frac{\Delta\xi_{i-1}}{2} + \frac{\Delta\xi_i}{2} \quad (\text{figure 2-15}).$$

Cas des migrations concomitantes de l'eau et du sel

Dans le cas des gels contenant du sel, la variation du volume est due à la migration d'eau mais aussi à la variation de volume provoquée par la migration de sel dans le gel. Le

coefficient de variation de volume dans l'équation (22a) varie donc localement en fonction de la teneur en sel. Or les conditions d'application de cette équation nécessitent un coefficient de rétraction constant. Une étude préliminaire montre que la variation de volume due à la migration du sel a peu d'effet sur les profils et les diffusivités apparentes de l'eau déterminées en considérant un coefficient de rétraction variable dans chaque

tranche i en utilisant la relation : $\varepsilon = \frac{\rho_{MS}}{\rho_{eau}}$ avec $\rho_{MSi} = \frac{1}{\frac{X_{GAi}^{MS}}{\rho_{GA}} + \frac{X_{Seli}^{MS}}{\rho_{Sel}}}$

où X_{GAi}^{MS} et X_{Seli}^{MS} sont respectivement les fractions massiques du gel anhydre et du sel dans chaque tranche par rapport à la matière sèche, et ρ_{GA} et ρ_{Sel} sont respectivement les masses volumiques du gel anhydre et du sel.

Par la suite, nous avons donc supposé que la variation de ce coefficient est due uniquement à la variation du volume d'eau. Le coefficient de rétraction est exprimé à l'aide de la composition initiale de la matière sèche du gel (gel anhydre et sel) supposée invariable localement dans les tranches en utilisant la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\rho_{MS}}{\rho_{eau}} \text{ avec } \rho_{MS0} = \frac{1}{\frac{X_{GA0}^{MS}}{\rho_{GA}} + \frac{X_{Sel0}^{MS}}{\rho_{Sel}}}$$

L'équation (22a) s'écrit :

$$\Delta\zeta_i = \frac{\Delta x_i}{1 + \varepsilon X_{Eau i}^{MS}} \tag{22b}$$

où $\Delta\zeta_i$ et Δx_i sont respectivement les pas de longueur de matière sèche (m de MS) et humide, $X_{Eau i}^{MS}$ est la teneur en eau exprimée en kg / kg MS et $\varepsilon = \frac{\rho_{MS}}{\rho_{eau}}$ est le coefficient de variation du volume (-).

L'équation (22a) utilisée pour décrire le transfert d'eau dans un gel ne contenant pas de sel en longueur du gel anhydre indéformable est parfaitement juste. En effet, la variation de volume est due dans ce cas uniquement à la variation locale de la quantité d'eau et elle est constante. En revanche, l'adaptation de cette équation pour décrire le transfert d'eau dans

un gel salé en longueur de matière sèche (22b) est une approximation du fait que la variation du volume provoquée par la migration locale du sel n'est pas finalement prise en compte ; elle revient à choisir une valeur constante de ρ_{MS} . La sensibilité des estimations de la diffusivité apparente d'eau due à cette valeur a été évaluée.

Notons par ailleurs que l'adaptation proposée en utilisant l'équation (22b) permet de garder la cohérence des dimensions des longueurs (m de MS) et des teneurs (kg / kg MS).

Regroupement des profils et détermination de la diffusivité apparente

Les profils de teneur en eau tracés en fonction des longueurs du gel anhydre ou en longueur de matière sèche sont ensuite exprimés en fonction des variables de Boltzmann

respectives $\eta_i^{GA} = \frac{\xi_i}{2\sqrt{t}}$ (m GA.s^{-1/2}) et $\eta_i^{MS} = \frac{\zeta_i}{2\sqrt{t}}$ (m MS.s^{-1/2}). L'expression des profils en

fonction d'une seule variable fonction de l'espace et du temps permet sous certaines conditions de regrouper les profils obtenus à différents temps d'expérience $X = f(x, t)$ en une courbe maître $X = f(\eta)$. La diffusivité apparente de l'eau est par la suite déterminée à partir de la courbe maître en utilisant respectivement les relations suivantes pour les gels ne contenant pas de sel et ceux contenant du sel :

$$D_{Eau}(X_{Eau i}) = -2 \times \left(\frac{\partial \eta^{GA}}{\partial X_{Eau}^{GA}} \Big|_{X_{Eau}^{GA} = X_{Eau i}^{GA}} \right) \times \left(\int_{X_{Eau 0}^{GA}}^{X_{Eau i}^{GA}} \eta^{GA} \partial X_{Eau}^{GA} \right) \times (1 + \varepsilon X_{Eau i}^{GA})^2 \quad (23a)$$

où $X_{Eau 0}^{GA}$ et $X_{Eau i}^{GA}$ sont respectivement les teneurs en eau initiale et au temps t exprimées en

kg / kg GA et $\varepsilon = \frac{\rho_{GA}}{\rho_{eau}}$ est le coefficient de variation volumique (-)

$$D_{Eau}(X_{Eau i}) = -2 \times \left(\frac{\partial \eta^{MS}}{\partial X_{Eau}^{MS}} \Big|_{X_{Eau}^{MS} = X_{Eau i}^{MS}} \right) \times \left(\int_{X_{Eau 0}^{MS}}^{X_{Eau i}^{MS}} \eta^{MS} \partial X_{Eau}^{MS} \right) \times (1 + \varepsilon X_{Eau i}^{MS})^2 \quad (23b)$$

$X_{Eau 0}^{MS}$ et $X_{Eau i}^{MS}$ sont respectivement les teneurs en eau initiale et au temps t exprimées en

kg / kg MS et $\varepsilon = \frac{\rho_{MS}}{\rho_{eau}}$ est le coefficient de variation du volume (-).

Le terme $(1 + \varepsilon X_i)^2$ permet d'exprimer la diffusivité apparente de l'eau dans le système de coordonnées eulériennes (x) et de comparer ainsi les valeurs obtenues à celles de la littérature.

La diffusivité apparente de l'eau est obtenue en appliquant les équations précédentes en chaque point du profil de teneur en eau. La méthode permet donc de déterminer la variation de $D_i = f(X_i)$ sans fixer *a priori* la forme de la fonction f.

Si l'on trace X en fonction de η , $\left. \frac{\partial \eta}{\partial X} \right|_{X=X_i}$ est l'inverse de la pente au point i de la courbe

maître et $\int_{X_0}^{X_i} \eta \partial X$ correspond aux aires grisées à gauche (cas de déshydratation) ou à droite

(cas de réhydratation) de la courbe entre la teneur en eau initiale et la teneur en une position donnée du profil (figure 2-16).

Les équations (23a) et (23b) permettent de comparer les résultats de la diffusivité apparente de l'eau dans les gels salés à celles obtenues dans les gels ne contenant pas de sel. L'équation (23b) n'a jamais été utilisée à notre connaissance pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau dans un produit solide contenant des solutés. Néanmoins, l'hypothèse consistant à négliger la variation de volume liée à la migration locale des solutés est implicite dans tous les travaux relatifs aux transferts d'eau dans des produits solides, alors que ces derniers contiennent souvent des solutés susceptibles de migrer, notamment en séchage. Le transfert d'eau est habituellement décrit dans un repère lié à la matière sèche et la teneur en eau est exprimée en kg / kg de matière sèche. Notons par ailleurs que la prise en compte de la variation de volume provoquée par les solutés nécessiterait :

- Une identification de tous les solutés susceptibles de migrer dans le produit,
- Une connaissance des concentrations locales de chaque soluté dans le produit,
- La masse volumique de chaque constituant à l'état anhydre,

ce qui nécessite une mise en oeuvre de méthodes analytiques variées et fastidieuses difficilement applicables aux produits alimentaires.

2.4.1.2. Traitement des profils de teneur en sel

Représentation des profils

Les ions chlorures et sodium sont solubles dans l'eau et se déplacent dans la phase aqueuse du gel. Nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale ou de la littérature concernant la quantité d'ions qui peut éventuellement se lier à la gélatine et à l'amidon.

Nous avons choisi de représenter les profils de teneur en sel uniquement par rapport au gel humide, en coordonnées eulériennes (x en mm). La teneur en sel est exprimée en kg d'ions chlorures / kg eau ($X_{Cl^-}^{Eau}$).

Dans le cas du séchage, les profils de teneur en sel sont exprimés par rapport à l'eau du gel ($X_{Cl^-}^{Eau}$ en kg d'ions chlorures / kg eau) ou par rapport au gel anhydre ($X_{Cl^-}^{GA}$ en kg d'ions chlorures / kg gel anhydre) afin d'analyser qualitativement la contribution des flux diffusifs et d'entraînement à la migration du sel dans le gel.

Détermination de la diffusivité apparente du sel

On vérifie que les migrations eau / sel générées dans les gels par les cylindres accolés (CAN et CASn) et le salage à sec respectent les conditions de Boltzmann (page 68).

Nous avons choisi d'exprimer la teneur en sel par rapport à l'eau du gel et de déterminer la diffusivité apparente du sel sans tenir compte de la rétraction du gel. Ceci se justifie car le flux d'eau échangé entre les deux cylindres de gel est faible et engendre donc peu de déformation. A l'inverse, la migration du sel générée dans les gels par séchage ne respecte pas du tout la stabilisation rapide de la teneur en sel à la surface d'échange du gel. Les profils de teneur en sel ne peuvent donc pas être traités par cette méthode. En séchage, les diffusivités apparentes du sel seront déterminées par identification en utilisant le modèle du séchage. Dans tous les autres cas, les profils de teneur en sel sont exprimés à l'aide de la

variable de Boltzmann suivante : $\eta'_i = \frac{x_i}{2\sqrt{t}}$ et la diffusivité apparente du sel est déterminée en appliquant l'équation (21) à la courbe maître.

$$D_{Cl^-} \left(X_{Cl^-}^{Eau} \right) = -2 \times \left(\frac{\partial \eta'_i}{\partial X_{Cl^-}^{Eau}} \Big|_{X_{Cl^-}^{Eau} = X_{Cl^-}^{Eau,0}} \right) \times \left(\int_{X_{Cl^-}^{Eau,0}}^{X_{Cl^-}^{Eau}} \eta'_i \partial X_{Cl^-}^{Eau} \right) \quad (21)$$

$X_{Cl_0^-}^{Eau}$ et $X_{Cl^-}^{Eau}$ sont respectivement les teneurs en chlorures initiales et au temps t , exprimées en kg d'ions chlorures / kg eau.

L'homogénéité des dimensions des longueurs et des teneurs dans l'équation précédente nécessite par ailleurs d'exprimer la teneur en sel en kg d'ions chlorures / kg total. Nous avons vérifié qu'un traitement effectué en exprimant la teneur en sel en kg d'ions chlorures / kg eau ou en kg d'ions chlorures / kg total n'avait pas d'influence sur la diffusivité apparente du sel estimée.

2.4.1.3. Lissage des profils de teneurs en eau et en sel

La diffusivité apparente peut être déterminée en calculant numériquement les termes correspondant aux termes « intégral » et « dérivée » précédemment décrits. L'aire est calculée par la méthode des trapèzes et la pente par une approximation de Taylor. Mais

d'une part, le calcul de la dérivée (inverse de la pente) $\left(\frac{\partial \eta}{\partial X} \Big|_{X=X_i} \right)$ est très sensible aux faibles erreurs expérimentales et d'autre part, le calcul de l'aire $\left(\int_{X_0}^{X_i} \eta \partial X \right)$ est d'autant meilleur que le nombre de points expérimentaux est grand.

Un traitement numérique peut être appliqué directement aux profils expérimentaux obtenus avec des techniques capables de fournir un nombre élevé de points expérimentaux, telles que l'imagerie RMN, (Hills, 1999) ou la radiographie de neutrons (Ketelaars, 1992). Le nombre de points expérimentaux que nous obtenons par la méthode de découpe n'étant pas suffisant pour calculer D_i avec cette méthode, nous avons été amenés à lisser les profils obtenus. Deux types de lissages ont été effectués :

- Le premier utilise une fonction exponentielle ; mais nous avons constaté que sa forme détermine celle de la relation $D=f(X)$. Il a été utilisé afin d'apprécier l'impact d'un lissage *a priori* sur les diffusivités apparentes estimées.
- Le deuxième utilise un réseau de neurones qui présente l'avantage déterminant de ne pas introduire *a priori* dans le traitement une forme à la relation $D=f(X)$. Il a donc été finalement systématiquement utilisé pour traiter les profils mesurés.

Lissage par une fonction exponentielle

Les profils qui montrent une diminution de la teneur en substance diffusante vers la surface du produit (cas des profils de teneur en eau obtenus dans les gels en déshydratation et des profils de teneur en sel obtenus dans les gels en dessalage), sont lissés par une fonction exponentielle de type : $X_i = X_0(1 - a_1 \exp(b_1 \eta_i))$ avec $a_1 > 0$ et $b_1 < 0$.

Les profils qui présentent une augmentation en teneur en substance diffusante vers la surface du produit (cas des gels en réhydratation pour l'eau ou en salage pour le sel), sont lissés par une fonction exponentielle de type : $X_i = X_0(1 + a_2 \exp(b_2 \eta_i))$ avec $a_2 < 0$ et $b_2 > 0$.

X_i est ici la teneur en substance diffusante : eau (en kg / kg MS) ou sel (en kg d'ions chlorures / kg eau) et $\eta_i = \eta_i' = \frac{X_i}{2\sqrt{t}}$ pour les profils de teneur en sel et $\eta_i^{MS} = \frac{\zeta_i}{2\sqrt{t}}$ pour les profils de teneur en eau.

Les expressions des inverses des pentes $\left(\frac{\partial \eta}{\partial X} \Big|_{X=X_i} \right)$ et des aires $\left(\int_{X_0}^{X_i} \eta \partial X \right)$ sont déterminées par dérivation et intégration des relations suivantes (Annexe 2-3a):

$\eta_i = A_1 + B_1 \text{Ln} \left(1 - \frac{X_i}{X_0} \right)$ pour les profils de type 1 (cas des gels en déshydratation pour

l'eau ou en dessalage pour le sel), et $\eta_i = A_2 + B_2 \text{Ln} \left(\frac{X_i}{X_0} - 1 \right)$ pour les profils de type 2

(cas des gels en réhydratation pour l'eau ou en salage pour le sel), où $B_1 = \frac{1}{b_1}$;

$$A_1 = \frac{1}{b_1} \text{Ln} \frac{1}{a_1}; B_2 = \frac{1}{b_2} \text{ et } A_2 = \frac{1}{b_2} \text{Ln} \frac{1}{a_2}$$

Les paramètres A_1 , B_1 , A_2 et B_2 sont ajustés en minimisant la somme des carrés des écarts entre les profils expérimentaux et les profils lissés.

Lissage par un réseau de neurones

Un modèle neuronal à trois couches constitué d'une couche d'entrée, une couche cachée (fonction d'activation tangente hyperbolique : \tanh) et une couche de sortie (fonction d'activation linéaire) avec circulation de l'information de type feedforward développé par Trelea (1999), a été utilisé pour décrire la valeur de la concentration (neurone de sortie) en fonction de l'abscisse (x (m), η ou η' (m.s⁻¹)) (neurone d'entrée) (figure 2-17).

Les paramètres du modèle neuronal convergent lorsque l'erreur résiduelle moyenne entre le profil expérimental et simulé est minimale et qu'elle est du même ordre que celle de l'erreur expérimentale.

En général, le lissage est appliqué au nuage de points constituant une courbe maître (90 à 130 points). La courbe maître comporte les répétitions (2 ou 3 profils pour un temps donné) et les différents temps d'analyse (2 ou 3 temps) correspondant à un essai. Parfois le lissage a été appliqué à un seul profil obtenu à un temps donné.

L'utilisation d'un réseau de neurones à 7 paramètres, en utilisant deux neurones dans la couche cachée, a permis une bonne prédiction des profils expérimentaux. Les diffusivités apparentes « expérimentales » sont déterminées en appliquant, selon les expériences, les équations (23a) et (23b) pour l'eau et l'équation (21) pour le sel (figure 2-18). Les expressions de l'aire et de la pente sont déterminées par dérivation et intégration de la fonction de lissage neuronale (Annexe 2-3b).

2.4.2. Estimation de la diffusivité apparente par identification

Le principe de l'estimation consiste à calculer des profils au moyen d'un modèle et à rechercher les valeurs des diffusivités apparentes qui permettent d'ajuster au mieux les profils expérimentaux.

Deux modèles ont été utilisés. L'un est élémentaire et suppose de nombreuses hypothèses (solution analytique de la seconde loi de Fick). L'autre, plus complet, tient compte de la déformation locale et il permet d'intégrer des relations décrivant les variations des diffusivités apparentes en fonction de la composition du gel. Les relations $D=f(X)$ sont donc fixées au préalable et les paramètres correspondants sont ajustés en minimisant la somme des carrés des écarts entre les profils expérimentaux et prédits.

Les diffusivités apparentes de l'eau et du sel prédites par ces modèles ont été comparées aux diffusivités apparentes « expérimentales » déterminées en appliquant le traitement mathématique direct aux profils expérimentaux.

A titre de comparaison, les diffusivités apparentes ont été aussi estimées pour certaines expériences en utilisant la solution analytique de la seconde loi de Fick (modèle élémentaire) car ce traitement a été fréquemment utilisé dans la littérature, même s'il fait l'hypothèse d'une diffusivité apparente constante :

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_{\text{surf}} - C_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_i t}}\right) \quad (19)$$

où C_0 , C_{surf} et $C_{(x,t)}$ sont respectivement les teneurs en substance diffusante (kg / m^3) initiale, à la surface et en un point x du produit au temps t .

Cette équation a été appliquée aux profils expérimentaux de teneurs en eau des deux expériences de séchage (BFC02 et MFC02) et aux profils expérimentaux de teneurs en eau et en sel des essais CA4, CAS6, CAS7 et de salage à sec. On vérifie que l'hypothèse de stabilisation de la teneur en substance diffusante à la surface du produit est respectée pour ces expériences. La diffusivité apparente moyenne est déterminée en minimisant la somme des carrés des écarts entre les profils expérimentaux et simulés à l'aide de cette équation. L'algorithme de résolution utilisé sous Matlab® est basé sur la méthode de Simplex (*fminsearch*).

Pour le cas des cylindres accolés (CAn et CASn), on suppose que la teneur en substance diffusante à la surface des gels accolés correspond à la moyenne des teneurs initiales (C_1 et C_0) dans les deux gels soit :

$$C_{\text{surf}} = \frac{C_1 + C_0}{2}.$$

Dans le cas du salage à sec, le gel est mis directement au contact du NaCl anhydre, la teneur en sel à la surface du gel est celle d'une solution saline saturée en NaCl soit :

$C_{\text{surf}} = 6$ molalité (mole NaCl / kg eau) ou encore 0,35 kg NaCl / kg eau ce qui correspond à une teneur en chlorure de 0,21 kg / kg eau. La teneur en eau en surface du gel déshydraté par salage à sec ou par séchage par air chaud est déterminée à l'aide de l'isotherme de sorption du gel de gélatine.

2.5. MODÉLISATION DES TRANSFERTS DE L'EAU ET DU SEL ET IDENTIFICATION DES DIFFUSIVITÉS APPARENTES

Les teneurs en eau et en sel dans l'échantillon (gel de gélatine 60 Bloom) sont exprimées dans le modèle en fractions massiques rapportées au gel anhydre (GA). La teneur en eau est exprimée en kg eau / kg GA et la teneur en sel est exprimée en kg NaCl / kg GA. Elle est calculée à partir de la concentration en ions chlorures en admettant qu'un ion Na⁺ est systématiquement associé à un ion Cl⁻.

2.5.1. Modélisation des transports d'eau et de solutés dans un produit solide en déshydratation

Dans le cadre d'une étude sur la déshydratation osmotique de gels de gélatine / carraghénane et de muscles de poisson en milieu binaire (eau, NaCl) et ternaire (eau, NaCl, saccharose), Bohuon (1995) a proposé un modèle décrivant les transferts internes de matière (eau, NaCl et saccharose). Le produit est considéré comme la superposition de deux milieux continus : un gel anhydre, constitué du réseau de polymère, et une phase liquide binaire (eau, NaCl) ou ternaire (eau, NaCl, saccharose) emprisonnée dans les mailles de ce réseau. Le système étudié est donc un mélange biphasique et ternaire (déshydratation osmotique en milieu binaire) ou quaternaire (déshydratation osmotique en milieu ternaire). Ce milieu est délimité par une frontière mobile au niveau de laquelle un équilibre s'instaure entre le produit et la solution concentrée. A l'intérieur de ce milieu, les constituants diffusent les uns par rapport aux autres et tendent vers un état d'équilibre thermodynamique. L'eau migre de l'intérieur du produit vers la solution et les solutés migrent de la solution saturée vers le produit. Lors de la migration de l'eau, les éléments de la matière solide se resserrent. Lors du développement du modèle mathématique par Bohuon (1995), les équations décrivant les phénomènes de transports de matière sont écrits dans un repère fixe attaché au gel anhydre pour tenir compte de la rétraction du produit.

La formulation mathématique du modèle se présente sous la forme de deux (transferts en milieu binaire) ou trois (transferts en milieu ternaire) équations aux dérivées partielles couplées (pour l'eau et le(s) soluté(s)) et d'un jeu de conditions limites et initiales. Dans le cas d'un transfert en milieu binaire (eau / NaCl), les variations des diffusivités apparentes de l'eau et des solutés sont prises en compte en introduisant des relations linéaires, proposées dans la littérature, reliant ces diffusivités apparentes, la diffusivité mutuelle des

substances diffusantes (eau –NaCl) ou (eau – saccharose) et la fraction massique en gel anhydre. Le système d'équations utilisé pour décrire les diffusivités apparentes de l'eau et du sel en milieu binaire est :

$$D_{\text{eau}} = D_{M12} (1 - O_{23} \omega_3) \quad \text{Sys. I. 1}$$

$$D_{\text{sel}} = D_{M12} (1 - \lambda_{13} \omega_3) \quad \text{Sys. I. 2}$$

où ω_3 désigne la fraction massique du gel anhydre (kg gélatine / kg gel total) à un temps t quelconque : $\omega_3 = 1 / (1 + (X_{\text{eau}})_t + (X_{\text{sel}})_t)$ et D_{M12} la diffusivité mutuelle à dilution infinie des substances eau-NaCl (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Afin de représenter l'effet éventuel de la matrice solide sur le transfert des substances diffusantes, deux paramètres λ_{13} et O_{23} aux valeurs *a priori* inconnues ont été introduites dans le système d'équations précédent. Leurs valeurs ont été identifiées en minimisant la somme des carrés des écarts entre profils prédits et expérimentaux. Ce système d'équations sera nommé dans la suite du document « système d'équations I » (Sys. I)

Les diffusivités apparentes de l'eau (D_{eau}) et du sel (D_{sel}) seront désignées dans les équations du modèle par les notations de Bohuon (1995), soit D_{A1}^* pour le sel et D_{A2}^* pour l'eau.

2.5.2. Application du modèle aux expériences de séchage par air chaud

Nous avons repris le modèle précédent en l'adaptant à l'étude des transferts de NaCl et d'eau dans un gel au cours d'un séchage convectif à température du gel constante. Différents systèmes d'équations reliant les valeurs de diffusivités apparentes de l'eau et du sel à la composition du gel ont été testés. Les effets de l'intensité de séchage et de la composition du gel (teneur en eau, en sel et du gel anhydre initiales) sur les transferts d'eau et du sel ont été ensuite examinés. Seules les étapes principales du développement du modèle mathématique sont présentées dans les paragraphes qui suivent. Les démonstrations complètes sont présentées en annexe 2-4.

2.5.2.1. Hypothèses

Le milieu est considéré comme la superposition de deux milieux continus : le gel anhydre (réseau de polymère) et une phase liquide binaire (eau, sel) emprisonnée dans les mailles

du réseau. Le système est donc biphasique et ternaire. Les hypothèses formulées par Bohuon (1995) sont :

H1 : Le milieu est à température uniforme et ne donne lieu à aucune réaction chimique,

H2 : L'état thermodynamique du système est indépendant de son état de contrainte mécanique,

H3 : Les transferts de matière dans la phase liquide peuvent être décrits par la loi phénoménologique de Fick,

H4 : Le gel anhydre est doué d'un comportement élastique linéaire isotrope,

H5 : Le volume occupé par le mélange ternaire est égal à la somme des volumes occupés par chaque constituant pris isolément (pas de volume d'excès),

2.5.2.2. Equations de conservation de la matière

Les trois constituants (i) du milieu (chlorure de sodium (1), eau (2) et gélatine (3)) vérifient l'équation de conservation de la masse (Bird *et al.*, 1960) :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_i \vec{v}_i) = 0 \quad (30)$$

où ρ_i désigne la masse volumique partielle du constituant i (kg.m^{-3}) et \vec{v}_i la vitesse de l'espèce i (m.s^{-1}) exprimée dans un repère stationnaire.

En introduisant la vitesse du gel anhydre \vec{v}_3 (m.s^{-1}) et la fraction massique du constituant i ($X_i = \rho_i / \rho_3$) rapportée à la masse volumique du gel anhydre (ρ_3 en kg.m^{-3}), l'équation (30) peut s'écrire sous la forme (31a) :

$$\rho_3 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \vec{v}_3 \cdot \vec{\nabla} X_i \right) = -\vec{\nabla} \cdot (\rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}_3)) \quad (31a)$$

Le membre de gauche fait apparaître la dérivée particulière de X_i à la vitesse du gel anhydre \vec{v}_3 et le membre de droite fait apparaître la densité de flux du constituant i exprimée par rapport au repère lié au gel anhydre, notée J_i^S ($\text{kg.m}^{-2} \text{s}^{-1}$). L'équation de continuité de l'espèce i s'écrit donc :

$$\rho_3 \frac{D^s X_i}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i^s \quad (31b)$$

où $\frac{D^s}{Dt}$ désigne la dérivée particulaire d'une variable quelconque à la vitesse du gel anhydre.

2.5.2.3. Expression des densités de flux massiques

Les équations de transport sont obtenues en écrivant que la densité de flux massique du constituant i , dans un repère se déplaçant à la vitesse barycentrique massique du milieu ternaire \vec{v}^* des différents constituants, est égale à la différence entre la densité de flux massique (exprimée dans un repère fixe) \vec{N}_i et la densité de flux de transport convectif de l'espèce i (Bird *et al.*, 1960) : $\left[\vec{N}_i - \omega_i \sum_{j=1}^n \vec{N}_j = \vec{J}_i^* \right]$.

Pour un système ternaire constitué de gélatine (3), d'eau (2) et de chlorure de sodium (1), la densité de flux massique \vec{J}_i^* ($\text{kg.m}^{-2} \text{s}^{-1}$) du constituant i exprimée dans un repère fixe s'écrit :

$$\vec{N}_i = \vec{J}_i^* + \rho_i \vec{v}^* \quad (32)$$

Les expressions des densités de flux massiques de sel \vec{J}_1^s et d'eau \vec{J}_2^s dans un repère attaché au gel anhydre (se déplaçant à la vitesse \vec{v}_3) s'écrivent :

$$\begin{cases} \vec{J}_1^s = \rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_3) \\ \vec{J}_2^s = \rho_2 (\vec{v}_2 - \vec{v}_3) \end{cases} \quad (33)$$

Par combinaison des équations (32) et (33) et de l'équation de continuité (31b) on obtient les expressions suivantes des équations de conservation de l'eau et du sel (cf. annexe 2-4 pour démonstration détaillée) :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_1 \right) &= -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{J}_1^* + X_1 \left(\vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* \right) \right) & \text{a} \\ \rho_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_2 \right) &= -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{J}_2^* + X_2 \left(\vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* \right) \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

2.5.2.4. Explicitation des mécanismes de transfert de masse

L'hypothèse *H3* permet de formuler la relation phénoménologique de Fick reliant la densité de flux massique \vec{J}_i^* dans le repère se déplaçant à la vitesse barycentrique massique du milieu et les potentiels d'échanges $\vec{\nabla} \omega_i$ (Bird *et al.*, 1960) :

$$\vec{J}_i^* = -\rho D_{Ai}^* \vec{\nabla} \omega_i \quad (35a)$$

L'application de la relation précédente au système ternaire : sel (1), eau (2) et gel anhydre (3) permet d'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_1^* &= -\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 & \text{a} \\ \vec{J}_2^* &= -\rho D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 & \text{b} \\ \vec{J}_3^* &= -\vec{J}_1^* - \vec{J}_2^* & \text{c} \end{aligned} \right\} \quad (35b)$$

où ρ désigne la masse volumique du gel (kg.m^{-3}) et D_{A1}^* et D_{A2}^* désignent respectivement les diffusivités apparentes du NaCl et de l'eau ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

2.5.2.5. Mise en forme des équations

Par utilisation des équations (35a) et (35b) dans les équations de conservation (34a) et (34b) on obtient :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_1 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 \left(D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 \right) \right) & \text{a} \\ \rho_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_2 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 + \rho X_2 \left(D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 \right) \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

En explicitant les fractions massiques en fonction des masses volumiques des constituants i et du gel anhydre ($X_i = \frac{\rho_i}{\rho_3}$) et par additivité des masses volumiques ($\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3$), le système d'équations (34a) et (34b) est reformulé selon :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} + \vec{v}_3 \cdot \vec{\nabla} X_1 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1 + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \vec{\nabla} \omega_2 \right) & \text{a} \\ \rho_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} + \vec{v}_3 \cdot \vec{\nabla} X_2 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A2}^* \vec{\nabla} X_2 + \rho X_2 (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \vec{\nabla} \omega_1 \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

L'expression des membres de gauche de (37a) et (37b) en fonction des dérivées particulières de X_1 et X_2 à la vitesse du gel anhydre, appelée dérivée matérielle, donne :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \frac{D^s X_1}{Dt} &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1 + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \vec{\nabla} \omega_2 \right) & \text{a} \\ \rho_3 \frac{D^s X_2}{Dt} &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A2}^* \vec{\nabla} X_2 + \rho X_2 (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \vec{\nabla} \omega_1 \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

2.5.2.6. Changement de variable

Les transferts d'eau et du sel dans le milieu biphasique ternaire (gel anhydre + eau + sel) sont supposés monodirectionnels. Ils sont assimilés à des transferts intervenant dans un système de coordonnées rectangulaires. Soit x la coordonnée d'espace dans ce système (coordonnée eulérienne), l'application du système d'équations (38) au cas particulier des transferts d'eau et du sel au sein du gel donne :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{D^s X_1}{Dt} \right)^{x,t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_3 D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial x} \right)^{x,t} + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial x} \right)^{x,t} \right) & \text{a} \\ \rho_3 \left(\frac{D^s X_2}{Dt} \right)^{x,t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_3 D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial x} \right)^{x,t} + \rho X_2 (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial x} \right)^{x,t} \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Dans le système d'équations (39), les coordonnées eulériennes (x, t) d'un point du gel anhydre varient avec le temps. La réécriture du système précédent dans un repère lié au gel anhydre dans un système de coordonnées lagrangiennes (ξ, t) permet d'étudier les transferts d'eau et du sel par rapport à un référentiel fixe. La masse du gel anhydre (sans

sel et sans eau) est identique à tout instant dans les deux repères, la relation entre dx et $d\xi$ s'écrit donc :

$$\rho_3 dx = \rho_3^0 d\xi$$

Ce changement de variable conduit aux équations :

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{D^s}{Dt} \right)^{x,t} = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^{\xi,t} \quad \text{a} \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^{x,t} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^t \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} = \frac{\rho_3}{\rho_3^0} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \quad \text{b} \end{array} \right\} \quad (40)$$

La démonstration reportée dans l'annexe 2-4 montre que l'application des équations (40a) et (40b) au système d'équations (39) mène à :

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} \right)^{\xi,t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Psi_3^2 \left(D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_1}{\omega_3} (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} \quad \text{a} \\ \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} \right)^{\xi,t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Psi_3^2 \left(D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_2}{\omega_3} (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} \quad \text{b} \end{array} \right\} \quad (41)$$

$$\text{où } \Psi_3 = \frac{1}{1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_1} X_1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_2} X_2} \text{ et } \omega_k = \frac{\rho_k}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3} = \frac{X_k}{1 + X_1 + X_2}$$

Le système d'équations aux dérivées partielles (41) décrit l'évolution au cours du temps et dans l'espace des fractions massiques de sel (1) et d'eau (2) rapportées à la masse du gel anhydre dans un repère lié au gel anhydre.

2.5.2.7. Ecriture des conditions initiales et limites

Conditions initiales

Les concentrations en eau et en sel dans le gel sont supposées uniformes à l'instant initial, d'où les équations (42a) et (42b) :

$$X_1 = X_1^{t=0} \text{ pour } t = 0 \text{ et } \xi \in [0 \ \xi_{\max}] \quad (42a)$$

$$X_2 = X_2^{t=0} \text{ pour } t = 0 \text{ et } \xi \in [0 \ \xi_{\max}] \quad (42b)$$

Conditions limites

Le cylindre de gel est séché à température constante. Les conditions limites sont écrites dans le système de coordonnées lagrangiennes. La multiplication des membres de droite et de gauche de l'équation (41a) et (41b) par ρ_3^0 donne le système d'équations (43) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\rho_3^0 X_1)}{\partial t} \right)^{\xi,t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_3^0 \Psi_3^2 \left(D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_1}{\omega_3} (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} \\ \left(\frac{\partial(\rho_3^0 X_2)}{\partial t} \right)^{\xi,t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_3^0 \Psi_3^2 \left(D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_2}{\omega_3} (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} \end{aligned} \quad (43)$$

où ρ_3^0 désigne la masse volumique intrinsèque du gel anhydre (en kg de gel anhydre par m³ de gel anhydre). Les membres de gauche des équations précédentes désignent deux termes d'accumulation respectivement en kg de sel par m³ de matière sèche (bilan sel) et en kg d'eau par m³ de matière sèche (bilan eau). Les membres de droite font maintenant apparaître les divergents des densités de flux massiques d'eau et de sel dans le système de coordonnées Lagrangiennes en tout point du milieu. D'où l'écriture des conditions aux limites :

Pour le sel

La densité de flux de sel au fond ($\xi = 0$) et à la surface du gel séchée ($\xi = \xi_{\max}$) est nulle, d'où les équations (44a) et (44b) :

$$\rho_3^0 \Psi_3^2 \left(D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi=0,t} + \frac{X_1}{\omega_3} (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi=0,t} \right) = 0 \quad (44a),$$

$$\rho_3^0 \Psi_3^2 \left(D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi=\xi_{\max},t} + \frac{X_1}{\omega_3} (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi=\xi_{\max},t} \right) = 0 \quad (44b),$$

Pour l'eau,

La densité de flux d'eau au fond du gel ($\xi = 0$) est nulle, d'où l'équation (45a) :

$$\rho_3^0 \Psi_3^2 \left(D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial \xi} \right)^{\xi=0,t} + \frac{X_2}{\omega_3} (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi} \right)^{\xi=0,t} \right) = 0 \quad (45a),$$

La densité de flux d'eau à la surface du gel ($\xi = \xi_{\max}$) est égale au flux évaporé, d'où l'équation (45b) :

$$-\rho_3^0 \Psi_3^2 \left(D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial \xi} \right)^{\xi=\xi_{\max},t} + \frac{X_2}{\omega_3} (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi} \right)^{\xi=\xi_{\max},t} \right) = k (C_{\text{vsurf}} - C_{\text{va}}) \quad (45b),$$

Où C_{vsurf} et C_{va} désignent respectivement la concentration en vapeur d'eau à la surface du gel et dans l'air de séchage. La concentration en vapeur d'eau à la surface du gel est calculée en supposant une mise instantanée à l'équilibre de l'eau liquide à la surface du gel avec la vapeur d'eau au voisinage immédiat de la surface du gel soit :

$$C_{\text{vsurf}} = \left(\frac{M_w}{R T} \right) [a_w (X_1, X_2, T)] [P_{\text{vsat}} (T)] \text{ ou encore}$$

$$-\rho_3^0 \Psi_3^2 \left(D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial \xi} \right)^{\xi=\xi_{\max},t} + \frac{X_2}{\omega_3} (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi} \right)^{\xi=\xi_{\max},t} \right) =$$

$$\frac{k M_w}{R} \left(\frac{a_w P_{\text{vsat}}}{T} - \frac{P_{\text{va}}}{T_a} \right) \quad (45c)$$

Le coefficient de transfert de matière externe k (en m.s^{-1}) présent dans (45c) est calculé en fonction de la vitesse d'air V_a (m.s^{-1}) à partir de la corrélation établie en utilisant les mesures expérimentales des coefficients de transfert de matière externes à différentes vitesses d'air au cours du séchage de cylindres de plâtre suffisamment mouillés.

L'activité de l'eau à la surface du gel est déterminée à l'aide d'un modèle de sorption établi à partir des données expérimentales de sorption des gels de gélatine salés à 18°C .

2.5.2.8. Lois de variation des diffusivités apparentes en fonction de la composition du gel

Les transports d'eau et de NaCl s'opèrent dans la phase liquide. Ils peuvent cependant être affectés éventuellement de façon différente, par la présence du gel anhydre. L'étude bibliographique a permis de répertorier de nombreux phénomènes évoqués pour

interpréter ce phénomène. En particulier, Couzatz-Reynes (1958) propose plusieurs mécanismes qui peuvent expliquer les différences entre les diffusivités apparentes d'un constituant dans le gel protéique et la diffusivité mutuelle :

- une augmentation du parcours de transport due à la tortuosité du gel,
- une modification de la viscosité de la solution interstitielle dans laquelle le transport s'effectue et qui est susceptible de contenir des fragments solubles d'agents gélifiants,
- effet stérique appelé souvent « effet tamis » directement lié aux diamètres relatifs des pores du gel et des constituants transportés,

Une action plus directe du gel, qui n'est pas électriquement, ni chimiquement neutre (effet de NaCl sur les protéines), un ion pouvant par exemple au cours de son transport subir une immobilisation passagère au voisinage d'une charge de signe opposé.

Les lois de variation de la diffusivité apparente les plus utilisées dans la littérature pour décrire la migration d'eau ou de solutés dans un produit ont été récapitulées dans le tableau 1-2 (page 33). Ces lois sont linéaires pour le soluté, linéaire, exponentielle ou puissance pour l'eau. Dans cette étude, différents systèmes d'équations à deux ou plusieurs paramètres ont été testés. Ces paramètres ont été identifiés, selon le système d'équations utilisé, par confrontation des prédictions du modèle aux résultats expérimentaux.

2.5.2.9. Résolution numérique et identification des paramètres

Le système d'équations (41a), (41b) et les quatre conditions limites associées (équations (44a), (44b) (45a) et (45c)) est résolu numériquement. Le milieu est tout d'abord discrétisé en 71 points de discrétisation équidistants et séparés d'une distance $\Delta\xi$. Ce nombre de points de discrétisation a été fixé de façon à obtenir un compromis entre la précision des prédictions du modèle et la rapidité des calculs. Les dérivées spatiales par rapport à la coordonnée lagrangienne ξ sont alors discrétisées. Consécutivement à cette discrétisation spatiale, les équations (41a) et (41b) et les conditions limites associées prennent la forme d'un système de 142 équations différentielles ordinaires (EDO) couplées (deux équations par point de discrétisation spatiale, une pour le sel et la seconde pour l'eau). Ce système d'EDO et les conditions initiales associées est alors résolu par utilisation d'un algorithme dédié préprogrammé et présent dans le logiciel de calcul numérique Matlab®. Cet algorithme est particulièrement adapté aux systèmes d'EDO dit « stiffs ». Dans le cas des

systemes dits « stiffs », l'algorithme de résolution utilise un pas d'intégration temporel adaptatif et dont la valeur dépend des cinétiques de variation des inconnues du système. Il permet de gérer les problèmes de convergence et de minimiser le temps de calcul dans le cas des systèmes d'EDO où une ou plusieurs des inconnues du système sont susceptibles de varier relativement rapidement par rapport au temps d'intégration (on pense aux concentrations en eau dans la zone voisine de la surface du produit en début de séchage) et une ou plusieurs autres inconnues du système sont susceptibles de varier très lentement par rapport au temps d'intégration (on pense aux concentrations en eau et en sel au cœur du produit). L'algorithme de résolution sous sa forme programmée (nommé *ode15s* dans le logiciel Matlab®) est un algorithme de résolution à pas multiples basé sur les formules de différentiation numériques (NDFs, numerical differentiation formulas). Le lecteur curieux est renvoyé à la notice d'utilisation du logiciel Matlab® (Mokhtari et Mesbah, 1997) ainsi qu'aux écrits suivants : Shampine (1994), Shampine et Reichlet (1997) et Shampine *et al.* (1999).

Lors des essais d'identification des paramètres inconnus du modèle, un algorithme de minimisation appliqué au résultat d'une fonction scalaire (ERM : erreur relative moyenne dont la nature sera précisée plus loin) et préprogrammé dans le logiciel de calcul numérique Matlab® sera utilisé (nommé *fminsearch* dans le logiciel Matlab®). Cet algorithme utilise la méthode de Simplex. Le lecteur curieux est renvoyé à la notice d'utilisation du logiciel Matlab® (The MathWorks, Mokhtari et Mesbah, 1997) ainsi qu'aux écrits de Lagarias *et al.* (1998).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. ETUDE PRÉLIMINAIRE

3.1.1. Suivi de l'évolution des gels

L'évolution de l'homogénéité des gels d'amidon / gélatine a été suivie pendant deux semaines de stockage à 5 et 20°C à l'aide du Turbiscan MA 1000 (Formulation, France). Les gels d'amidon / gélatine étant très turbides, la valeur de l'intensité de la lumière transmise est très basse. Elle montre aussi peu de variations dans le temps. L'intensité de la lumière rétro-diffusée a donc été retenue pour l'analyse de l'homogénéité des gels. La figure 3-1 montre l'évolution de l'intensité de la lumière rétrodiffusée par les gels d'amidon / gélatine de composition A/G = 0,1 (Figure 3-1a) et A/G = 2 (Figure 3-1b) en fonction de la hauteur du tube à différents temps de stockage à 5°C.

Les mesures effectuées sur un gel A/G = 0,1 après 30 minutes de conservation du gel montrent un changement de pente des courbes marqué à 45 mm de hauteur. Ceci correspond à une séparation des phases liée à un phénomène d'exclusion du volume : la phase riche en amidon se trouve au fond, la phase riche en gélatine au-dessus. Les portions de courbes correspondant à la phase riche en gélatine sont très bruitées, ce qui indique l'hétérogénéité de cette phase. Les gels d'amidon / gélatine de ratios A/G inférieurs ou égaux à 0,5 et supérieurs ou égaux à 10 montrent également une séparation des phases au cours du stockage à 5°C.

La figure 3-1b montre, au contraire, des courbes sans changement brusque de niveau de la lumière rétrodiffusée mesurées dans le gel A/G = 2 après 30 minutes à 5°C indiquant l'homogénéité macroscopique de la distribution de la gélatine dans l'amidon. Le pourcentage de la lumière rétrodiffusée augmente de 5 à 13%, indiquant une structuration du gel au cours du temps. L'augmentation de l'intensité de la lumière rétrodiffusée est liée soit à l'augmentation du nombre « d'objets » formant le gel, soit à une diminution de leur taille. Les courbes enregistrées ne montrent aucune rupture de pente. Ces dernières sont peu bruitées. Les mêmes observations ont été faites pour les gels de gélatine pure et les gels d'amidon / gélatine de ratios A/G égaux à 1 ; 3 et 4. Les gels de gélatine et d'amidon /

gélatine ($A/G = 1 ; 2 ; 3$ et 4) ont été retenus pour effectuer le suivi de l'évolution du module d'Young et de la perte de la masse au cours du temps.

La figure 3-2 montre l'évolution du module d'Young des gels d'amidon, de gélatine (60 Bloom) et d'amidon / gélatine, pour des ratios A/G égaux à $1 ; 2$ et 4 , qui a été mesuré en fonction du temps de stockage à 5°C (24 à 144 heures), puis à 20°C . Le module d'Young dans le gel d'amidon augmente au cours d'un stockage à 5°C pour atteindre une valeur de 5×10^4 Pa et il se maintient ensuite constant durant sa conservation à 20°C . Le module d'Young dans le gel de gélatine atteint $\approx 10 \times 10^4$ Pa au bout de 72 heures de stockage à 5°C . Il diminue légèrement à 9×10^4 Pa après passage à 20°C et demeure ensuite constant. Le module d'Young des gels d'amidon / gélatine ($A/G = 1$ et $A/G = 4$) atteint un maximum au moment du passage de 5 à 20°C . Il diminue après l'entreposage des gels à 20°C , puis se stabilise. Tous ces gels (gélatine, amidon, $A/G = 1, 2$ et 4) sont des bons candidats pour notre étude puisqu'ils présentent une stabilité du module d'Young au cours du temps après mise à 20°C . L'évolution de la variation relative de la masse (m_j/m_0) de ces gels a été suivie pendant plusieurs jours pour sélectionner ceux qui présentent une perte de masse négligeable.

La figure 3-3 montre l'évolution de la variation relative de la masse (m_j/m_0) des différents gels ($A/G = 1 ; 2$ et 4 , amidon, gélatine) de teneur en eau initiale égale à $0,9$ kg eau / kg total en fonction du temps de stockage à 5 et 20°C . La perte de masse du gel d'amidon pur obtenue après une semaine de stockage est de 16% . Le gel d'amidon n'est pas stable en raison du phénomène de synérèse qui correspond au relarguage progressif de l'eau du gel. Par contre, la perte de masse du gel de gélatine et d'amidon / gélatine ($A/G = 1 ; 2$ et 4) est négligeable. A l'échelle macroscopique, on peut en conclure que pour ces gels le phénomène de synérèse est négligeable dans les conditions étudiées. On peut néanmoins supposer que dans ces proportions de mélanges amidon / gélatine, le réseau de gélatine joue un rôle «d'éponge» et qu'il est capable d'absorber l'eau émise par synérèse par le gel d'amidon.

Les gels d'amidon / gélatine $A/G = 1$ et $A/G = 4$ et le gel de gélatine ont été retenus en raison de leur stabilité au cours du temps pour les trois grandeurs examinées afin d'étudier l'influence de la composition de la matière sèche sur les transferts d'eau et de chlorure de sodium en utilisant le système des cylindres accolés.

3.1.2. Validation de la cellule de séchage

3.1.2.1. Homogénéité et stabilité de la température du gel

La variation de la température mesurée à l'aide de thermocouples fins (type K, $d = 0,5$ mm) à différentes hauteurs d'un cylindre de gel (au fond, à mi-hauteur et au voisinage de la surface) est de l'ordre de $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$ lorsque l'on maintient par refroidissement le gel à une température inférieure à la température humide de l'air ($T_p < T_h$), et de l'ordre de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ dans le cas inverse ($T_p > T_h$). La température du gel peut donc être considérée comme uniforme.

Nous avons ensuite vérifié l'homogénéité de la température d'un cylindre à un autre. La température a été mesurée à mi-hauteur dans les 7 gels placés dans la cellule de séchage pendant 7 heures de séchage à $T_a = 32^{\circ}\text{C}$ et $V_a = 0,5$ m/s (Tableau 3-1). Deux expériences de séchage ont été réalisées en régulant la température du produit à des valeurs très différentes. Pendant la première expérience de séchage, la température du produit avait une valeur inférieure à la température humide de l'air ($T_h = 16,5^{\circ}\text{C}$), le système étant refroidi avec de l'eau à 8°C . Pendant l'autre expérience, le produit était au contraire stabilisé à une température supérieure à la température humide de l'air avec une eau chauffée à $27,7^{\circ}\text{C}$. Le tableau 3-1 montre les valeurs moyennes et les écarts types des températures mesurées à mi-hauteur dans chacun des 7 cylindres au cours du séchage (homogénéité des T_p lors d'une expérience). La température du gel est maintenue constante et égale à $10,3 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ (pour une température de l'eau de 8°C) ou à $27,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ (pour une température de l'eau de $27,7^{\circ}\text{C}$) durant 7 heures de séchage à température d'air de 32°C . Ces résultats démontrent que la température des gels peut être maintenue uniforme et stable durant l'expérience de séchage grâce au système de régulation de température mis au point. Par la suite, nous avons systématiquement vérifié la stabilité de la température des gels durant les expériences de séchage en suivant uniquement l'évolution de la température mesurée à mi-hauteur dans les cylindres de gel numéros 5 et 7 (Figure 2-13a).

Le système développé permet de découpler les transferts de matière et de chaleur au cours d'une expérience. On peut ainsi étudier les transferts d'eau et de chlorure de sodium sans générer de gradient de température dans le produit, contrairement à ce que l'on observe habituellement au cours d'un séchage classique par air chaud. Cette condition est

nécessaire pour pouvoir déterminer la variation de la diffusivité apparente en fonction de la teneur de la substance diffusante à partir de son profil de concentration.

3.1.2.2. Homogénéité des vitesses d'air

La figure 3-4 montre l'homogénéité des vitesses d'air mesurées au-dessus des sept cylindres dans la gamme de vitesses étudiée (0,6 à 2,9 m/s). L'écart type de la vitesse d'air moyenne mesurée au-dessus de chaque cylindre de la cellule de séchage est de 0,04 m/s pour la vitesse d'air variant de 0,6 à 2,6 m/s et de 0,08 m/s pour une vitesse de 2,9 m/s.

3.1.2.3. Détermination du coefficient d'échange de matière externe

Le coefficient d'échange de matière externe (k_m) est mesuré, en fonction de la vitesse de l'air (m/s), en utilisant des cylindres de plâtre, à l'aide d'une méthode psychrométrique basée sur la mesure de la perte de masse et de la température de surface durant un régime permanent de séchage. La figure 3-5 montre les valeurs obtenues expérimentalement en appliquant l'équation (29) et la droite de régression reliant les valeurs obtenues à la vitesse de l'air (m/s). La variabilité de la valeur de k_m entre les 7 cylindres est de l'ordre de 5 à 7 %, ce qui cumule l'effet de la position des gels dans la cellule de séchage et l'erreur de détermination de k_m . La valeur de k_m augmente linéairement de $1,3 \times 10^{-7} \pm 0,07$ à $2,9 \times 10^{-7} \pm 0,05$ ($\text{kg eau} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) pour les vitesses d'air respectives de 0,6 et de 2,9 m/s. Le coefficient d'échange de matière externe mesurée (k_m) est exprimé en $\text{kg eau} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Le même coefficient, utilisé dans l'équation 45c, peut être exprimé en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (k). La conversion d'une unité à l'autre se fait par la relation suivante :

$$k = k_m \times \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{eau}}} \times \frac{P_a}{\rho_{\text{air}}} \quad (46)$$

$$\text{où } k_m = 10^{-7} (0,72 V_a + 0,9) \text{ et } \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{eau}}} \times \frac{P_a}{\rho_{\text{air}}} \approx 1,32 \times 10^5$$

$$M_{\text{eau}} : \text{Masse molaire de l'eau} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{air}} : \text{Masse molaire de l'air} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P_a : \text{Pression atmosphérique} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\rho_a : \text{Masse volumique de l'air} = 1,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

Ce coefficient k est utilisé d'une part pour estimer les intensités de séchage que l'on peut atteindre en utilisant la cellule de séchage, et d'autre part pour déterminer la condition limite convective (équation 45c) dans le modèle de séchage.

3.1.2.4. Comparaison des densités de flux d'eau

La figure 3-6 montre une comparaison entre les valeurs des densités de flux d'eau évaporées calculées à partir des valeurs expérimentales publiées : déshydratation osmotique (Bohuon, 1995), séchage par air chaud (Ruiz-Cabrera, 1999), maturation du fromage (Kay et Heeschen, 1981) et les valeurs des densités de flux d'eau générées par les 3 systèmes utilisés dans cette étude (cylindres accolés, salage à sec, valeurs mesurées et visées des intensités de séchage atteignables en utilisant la cellule de séchage). Le tableau 3-2 présente les densités de flux d'eau visées et mesurées pour les différentes expériences de séchage. Les densités de flux d'eau calculées en utilisant l'équation (29) varient de 1×10^{-6} à plus de 500×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹ selon la vitesse et la température de rosée de l'air.

Les valeurs expérimentales (équation (29)) de densités de flux d'eau évaporée correspondent à des valeurs moyennes sur une période de temps assez longue : 1 à 6 heures pour les expériences à hautes intensités de séchage et 3h à 3 jours pour les expériences à basses et moyennes intensités de séchage. Les valeurs mesurées varient de 30×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹ ($V_a = 0,6$ m/s et $T_p = 9,5 \pm 1$ °C) à 280×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹ ($V_a = 2,6$ m/s et $T_p = 21 \pm 1$ °C) pour les premiers temps d'analyse et diminuent ensuite au cours du séchage. Ces valeurs sont souvent inférieures aux valeurs de densité de flux prédites. Ceci est dû au fait que la valeur d'activité de l'eau à la surface des gels est probablement toujours inférieure à 1 suite à la déshydratation de la surface et à l'incorporation de sel dans la formulation initiale du gel, alors qu'elle est prise égale à 1 dans le calcul des valeurs prédites à l'aide de l'équation 29. L'écart entre les densités de flux d'eau visées et mesurées est dû aussi à la variation de la température de rosée qui n'était pas régulée durant l'expérience et pouvait atteindre dans certains cas $\approx \pm 3$ °C. Par exemple, la densité de flux calculée avec une $a_{\text{wsurf}} = 1$ pour une expérience à haute densité de flux (HF) ($T_p = 22$ °C et $V_a = 2,6$ m/s) pour une température de rosée de 9,5 est de 400×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹. Une variation de la température de rosée de ± 3 °C engendre dans ce cas une variation de la densité de flux d'eau calculée de $\pm 20\%$: elle est égale à 328×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹ pour $T_r = 6,5$ °C et à 460×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹ pour $T_r = 12,5$ °C. Même si les densités de flux

mesurées sont systématiquement inférieures à celles que l'on vise, ce système nous permet de générer des intensités de séchage avec des valeurs de densités de flux d'eau élevées, moyennes et basses, ce qui est l'un des objectifs pour lesquels cette cellule a été conçue.

La cellule de séchage, le salage à sec et les cylindres accolés (CA_n et CAS_n) permettent de générer des densités de flux d'eau respectivement dans les gammes de 30 à 280×10⁻⁶ kg eau.m⁻².s⁻¹, de l'ordre de 25×10⁻⁶ kg eau.m⁻².s⁻¹ et de 0,03 à 7×10⁻⁶ kg eau.m⁻².s⁻¹. Ces trois systèmes permettent donc de générer des densités de flux d'eau semblables respectivement aux opérations de séchage (Ruiz-Cabrera, 1999), de déshydratation osmotique (Bohuon, 1995) et d'affinage de fromage (Kay et Heeschen, 1981).

Les densités de flux d'eau générées par Ruiz-Cabrera (1999) au cours du séchage d'un gel de gélatine maintenu à température constante se placent dans la gamme des moyennes et basses densités de flux d'eau (30 à 100×10⁻⁶ kg eau.m⁻².s⁻¹). L'auteur a montré à l'aide des images RMN, que dans ces conditions, la teneur en eau à la surface du gel se stabilise au bout de trois heures de séchage. Les densités de flux d'eau initiales générées dans nos expériences sont supérieures ou égales à 30×10⁻⁶ kg eau.m⁻².s⁻¹. Nous pouvons donc considérer que la condition de stabilisation de la teneur en eau à la surface du gel est atteinte au bout de 3 heures de séchage. Ceci nous permet de déterminer la diffusivité apparente de l'eau à partir du traitement mathématique direct des profils de teneurs en eau obtenus dans les différentes expériences de séchage.

3.1.3. Vérification de la régularité de la découpe

Les figures 3-7, 3-8a et 3-8b montrent une comparaison des profils de teneur en eau tracés en fonction des abscisses « supposées » et mesurées. L'abscisse « supposée » correspond à un pas de découpe (Δx_i) déterminé par un nombre entier de tours de la vis, soit 1 mm dans les dix premières tranches à partir de la surface et 5 mm par la suite. L'abscisse mesurée est déterminée en calculant l'épaisseur (Δx_i) de la tranche en fonction de la masse (m_i), de la section (S) et la masse volumique (ρ) du gel ($\Delta x_i = \frac{m_i}{S\rho}$).

Les figures 3-7, 3-8a et 3-8b correspondent respectivement aux expériences CA4 (gels de gélatine accolés, $t = 3$ jours, $T_p = 20^\circ\text{C}$), MF sans sell (gel de gélatine ne contenant pas de

sel séché à moyenne intensité de séchage, $t = 6$ et 10 heures) et MFC02 (gel de gélatine salé séché à moyenne intensité de séchage, $t = 3$ heures et 3 jours).

Les profils tracés en fonction de l'abscisse « supposée » et mesurée se superposent parfaitement pour les expériences CA4 et MF sans sel 1. Un faible écart est observé entre les profils obtenus dans les gels salés et séchés à moyenne intensité de séchage. Cet écart peut être négligé puisqu'il est inférieur à l'erreur expérimentale (9%). Ceci confirme la régularité de la découpe des gels et nous permet de tracer par la suite les profils en fonction de l'abscisse « supposée ».

3.1.4. Vérification de l'homogénéité de la distribution initiale du sel et évaluation de son taux de récupération

Des gels de gélatine et d'amidon / gélatine ($A/G = 1$ et 4) ont été formulés avec des teneurs en NaCl variant de 2,2 à 6,2%. Les ions chlorures ont été immédiatement dosés pour vérifier l'homogénéité de leur distribution initiale dans le gel et pour déterminer le taux de récupération (TR) par le protocole d'analyse. Ce taux est évalué par le rapport des concentrations en chlorures utilisées pour formuler le gel et celles obtenues par dosage.

La figure 3-9 montre l'homogénéité de la distribution de la teneur en ions chlorures dans un gel formulé initialement avec $\omega_{\text{NaCl}} = 0,062$ kg NaCl / kg total. Le taux de récupération de sel déterminé dans chaque tranche pour les différentes compositions en NaCl (0,022 à 0,062 kg NaCl / kg total) est toujours supérieur à 96%. La procédure d'extraction du sel et la méthode d'analyse des ions chlorures sont donc considérées satisfaisantes.

3.2. EXEMPLES DE PROFILS EXPÉRIMENTAUX

Le gel est constitué d'une matrice anhydre (le polymère : gélatine et / ou amidon), d'eau et des ions chlorures (Cl^-) et sodium (Na^+) pour les gels salés. Dans le cas des gels salés pendant la formulation, la matière sèche obtenue après déshydratation à l'étuve (à 105 °C) est constituée du gel anhydre (GA) et des ions. Nous exprimerons la teneur en eau en kg eau / kg MS ($X_{\text{Eau}}^{\text{MS}}$). Le transport des ions chlorures et sodium s'effectue dans la phase aqueuse du gel (solution binaire eau – sel). Nous avons donc choisi, comme cela est fait habituellement, de représenter les profils de teneur en sel en exprimant la teneur en ions chlorures (ion dosé) en kg Cl^- / kg eau ($X_{\text{Cl}^-}^{\text{Eau}}$).

Dans le cas du séchage, les profils de teneur en sel sont exprimés par rapport à l'eau ($X_{Cl^-}^{Eau}$ en kg / kg eau) ou par rapport au gel anhydre ($X_{Cl^-}^{GA}$ en kg / kg gel anhydre) afin d'analyser qualitativement la contribution des flux diffusifs et d'entraînement à la migration du sel dans le gel.

Les profils expérimentaux réalisés dans ce travail caractérisent la migration des ions chlorures (ions dosés). Les observations de Geurts *et al.* (1974) sur le saumurage du fromage permettent d'admettre que le transport du NaCl peut être caractérisé en analysant les profils de teneur en ions chlorures et en faisant l'hypothèse d'une migration analogue des ions Na^+ et Cl^- ; cela reste cependant une approximation.

3.2.1. Courbes types et répétabilité des profils

La figure 3-10 montre les profils moyens de teneur en eau et en chlorures obtenus avec les cylindres accolés (CAS 6, $\Delta\omega_{NaCl} = 0,032$ kg NaCl / kg total ; $T_p = 10^\circ C$, $t = 3$ heures) sur 5 répétitions. L'écart type normalisé varie de 1 à 5 % (pour l'eau) et de 1 à 6% (pour le sel) (Tableau 3-3).

La figure 3-11 et la figure 3-12 montrent respectivement les profils de teneur en eau et en chlorures obtenus après 6 heures à haute intensité de séchage (HFC01, $\omega_{NaCl} = 0,032$ kg NaCl / kg total ; $\omega_{eau} = 0,876$ kg eau / kg total) et 3 heures de salage à sec à $10^\circ C$ d'un gel de gélatine de teneur initiale en eau égale à 0,876 kg eau / kg total (5,4 kg eau / kg MS). Les écarts-types normalisés sont généralement plus élevés vers la surface d'échange du gel. Ils varient respectivement pour les profils de teneurs en eau et en sel de 1 à 9% et de 1 à 15 % (séchage) et de 1 à 6% et de 1 à 10% (salage à sec).

Ceux obtenus dans le système des cylindres accolés sont plus faibles que ceux obtenus par salage à sec et par séchage. Ceci est dû au dessèchement rapide de la surface du gel séché qui rend difficile la découpe des premières tranches. En salage à sec, les profils de teneurs en eau (Figure 3-12) et en sel sont décalés d'un millimètre puisque les teneurs n'ont pas été mesurées dans le premier mm, en raison de l'impossibilité d'éliminer le sel adhérent en surface.

Les domaines de variation des écarts-types normalisés calculés sur les profils des teneurs en eau et en sel répétés 3 et 5 fois pour différentes expériences sont récapitulés dans le

tableau 3-3. Par la suite, chaque profil correspondant à une condition expérimentale donnée est représenté par la moyenne des mesures effectuées sur 2 ou 3 cylindres de gel.

3.2.2. Effet de la composition du gel anhydre

La figure 3-13 montre les profils de teneur en eau obtenus après 3 jours à 20°C dans des cylindres de gels accolés ne contenant pas de sel : gels d'amidon / gélatine A/G = 1 (CA8) et A/G = 4 (CA7) et de gélatine 60 Bloom (CA1) et 175 Bloom (CA6). Ces profils ne permettent pas de faire qualitativement une distinction sur la base d'une différence de force de gel (60 ou 175 Bloom) et du ratio d'amidon / gélatine (A/G = 1 et A/G = 4).

Les figure 3-14 a et la figure 3-14b montrent les profils de teneur en eau et en sel obtenus à 10°C dans des gels accolés en imposant une différence initiale de teneur en sel égale à 0,062 kg NaCl / kg total : gels de gélatine (CAS7) et d'amidon / gélatine A/G = 1 (CAS5) et A/G = 4 (CAS4). Les écarts observés entre les profils de teneur en eau obtenus dans les gels de gélatine et d'amidon / gélatine sont du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale (1 à 5%). Les profils de teneur en sel obtenus dans les gels correspondants se superposent. Les quantités de sel et d'eau échangées entre les deux gels de gélatine et d'amidon / gélatine accolés sont identiques (Tableau 3-4). Ces observations confirment *a posteriori* que la perte d'eau par synérèse des gels d'amidon / gélatine est négligeable dans les conditions des expériences examinées (durées des expériences : $t_{\max} = 3$ j à 10°C).

3.2.3. Effet de la différence initiale de teneur en substance diffusante

La figure 3-15 montre les profils de teneur en chlorures et en eau obtenus après 3 heures en utilisant le système des cylindres accolés pour des gels de gélatine à différence de teneur en sel initiale de 0,032 et de 0,062 kg NaCl / kg total (CAS6 et CAS7, $T_p = 10^\circ\text{C}$). Les quantités d'eau et de sel échangées entre les deux gels sont d'autant plus élevées que la différence initiale de teneur en eau et en sel est élevée (Tableau 3-4). On vérifie également que pour un essai donné, la quantité d'eau perdue par le gel qui se déshydrate est environ égale à celle absorbée par le gel qui se réhydrate. De même, la quantité des chlorures perdue par le gel qui est dessalé et celle absorbée par le gel qui s'imprègne en sel sont approximativement identiques (Tableau 3-4).

3.2.4. Analyse des profils obtenus par séchage

Afin d'analyser qualitativement la contribution du flux diffusif et de flux d'entraînement à la migration du sel dans le gel au cours du séchage, on se place d'abord dans le référentiel de longueur « humide » x (mm) pour comparer nos résultats à ceux de la littérature (Bimbenet *et al.*, 1970 ; Daudin *et al.*, 1992). Les profils de teneur en sel sont exprimés par rapport à l'eau ($X_{Cl^-}^{Eau}$ en kg d'ions chlorures / kg eau) ou par rapport au gel anhydre ($X_{Cl^-}^{GA}$ en kg d'ions chlorures / kg gel anhydre).

La figure 3-16 montre les profils de teneur en sel exprimés soit par rapport à l'eau, soit par rapport au gel anhydre obtenus dans des gels de gélatine formulés avec 0,062 kg NaCl / kg total à différents temps et intensités initiales de séchage (basses : BFC02 = 30×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹, moyenne : MFC02 = 60×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹ et haute : HFC02 = 280×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹).

La teneur en sel augmente régulièrement vers la surface du gel exposée à l'air de séchage lorsqu'elle est exprimée par rapport à l'eau (Figure 3-16a). En revanche, elle diminue vers la surface lorsqu'elle est exprimée par rapport au gel anhydre (Figure 3-16b). Si l'on analyse un profil de teneur en sel donné exprimé en base humide (Figure 3-16a), nous

observons que le gradient de teneur en sel $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ en un point i est toujours négatif. Selon

la 1^{ère} loi de Fick, le flux de sel : $J = -D \times \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ est donc dirigé vers l'intérieur du gel.

Le sel migre donc globalement de la surface vers l'intérieur du gel tandis que l'eau migre du fond du gel pour s'évaporer à la surface.

Le sel est soluble dans l'eau et il se déplace dans la phase aqueuse du gel (solution binaire eau – sel). Deux phénomènes peuvent contribuer à sa migration :

- sa diffusion vers l'intérieur du gel en raison de sa concentration à la surface sèche du gel exposée à l'air chaud,
- son entraînement vers la surface par le flux convectif apparent de la solution aqueuse (eau / sel) dans le sens contraire au flux diffusif de sel.

L'entraînement du sel par l'eau vers la surface peut être modifié par la variation de l'intensité du séchage et de la teneur initiale en sel dans le gel. Nous avons donc examiné l'effet de l'intensité de séchage et de la teneur initiale en sel sur le transfert du sel dans le gel de gélatine.

La figure 3-17 montre les profils de teneur en sel, exprimée en base anhydre normalisée par rapport à la teneur initiale, ainsi que les profils de teneur en eau correspondants obtenus dans les gels de gélatine formulés initialement avec 0,032 et 0,062 kg NaCl / kg total et séchés à haute et basse intensités de séchage (BF et HF). Les profils de teneurs en eau montrent une diminution de la teneur en eau vers la surface. Les profils de teneurs en sel permettent de distinguer 3 zones:

Zone a : dans les premiers millimètres proches de la surface (x_0, x_i) : la teneur en sel est

nettement inférieure à la teneur initiale dans le gel $\left(\frac{X_{Cl_i}^{GA}}{X_{Cl_0}^{GA}} < 1 \right)$.

Zone b : dans la zone (x_i, x_i'') : la teneur en sel est supérieure à la teneur initiale $\left(\frac{X_{Cl_i}^{GA}}{X_{Cl_0}^{GA}} > 1 \right)$.

Elle atteint un maximum au point x_i' ; la teneur en sel augmente de 20% par rapport à la teneur initiale pour les profils obtenus après 6 heures de séchage à hautes intensités de séchage (HFC01 et HFC02). Elle augmente de 40% pour les profils obtenus après 3 jours de séchage à moyennes intensités de séchage (MFC01 : résultat non présenté).

Zone c : la teneur en sel diminue ensuite jusqu'à atteindre la teneur en sel initiale au fond de l'échantillon.

La diminution de la teneur en sel (base anhydre) vers la surface du gel par rapport à la valeur initiale (zone a) confirme le départ du sel de cette zone vers le fond du gel. Le sel migre des régions les plus concentrées en sel (base humide), à proximité de la surface, vers les régions les moins concentrées en sel (au fond du gel).

L'augmentation de la teneur en sel (zone b (x_i, x_i'')) au delà de la teneur initiale dans le gel peut être attribuée à une accumulation du sel dans les zones à proximité de la surface (x_i, x_i'') due à sa diffusion vers l'intérieur du gel. Elle compense logiquement la diminution de la teneur en sel (base anhydre) à la surface.

Les profils de teneur en sel exprimés en base anhydre obtenus pour les différentes intensités de séchage montrent que l'abscisse du point x_i (zone b) se déplace vers la surface soumise au séchage quand l'intensité de séchage augmente sans toutefois l'atteindre.

Les travaux de Bimbenet *et al.* (1970) concernant les migrations de glucose et d'alanine au cours du séchage par air chaud ($T_a = 120^\circ\text{C}$, température des films non contrôlée) d'un empilement de films de cellulose imprégnés par une solution aqueuse d'alanine / glucose (0 à 5 molaire) montrent l'accumulation des solutés (glucose et alanine) à la surface du produit après 1, 3 et 5 heures de séchage (Figure 3-18). Les auteurs interprètent cela par le fait que les solutés (glucose et alanine) sont transportés par l'eau liquide en direction de la surface et qu'ils se déposent à l'endroit où l'eau s'évapore. Ils estiment aussi que la diffusion des solutés dans le sens contraire à leur entraînement par l'eau est limitée par les faibles diffusivités apparentes du glucose et de l'alanine du fait de leurs grandes masses moléculaires. L'entraînement des solutés glucose et alanine par l'eau semble, dans ce cas, le mécanisme du transfert prédominant. Il est sans doute favorisé par la structure poreuse de la cellulose et par les conditions très intenses de séchage ($\approx 10^3 \times 10^{-6} \text{ kg eau} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) plus que 3 fois plus élevée que la valeur maximale que nous avons pu imposer dans la cellule de séchage.

La figure 3-19 permet d'examiner l'effet de l'intensité de séchage appliquée sur les profils de teneur en eau (Figure 3-19a) et en sel (Figure 3-19b). Elle montre les profils de teneur en sel et en eau obtenus dans des gels de gélatine formulés avec du sel 0,062 kg NaCl / kg total respectivement après 3 heures du séchage à haute (HF) et moyenne (MF) intensités et après 3 jours de séchage à moyenne (MF) et basse (BF) intensités. La diminution de la teneur en eau à la surface du gel est d'autant plus accentuée que l'intensité évaporatoire est élevée, impliquant ainsi une plus forte concentration en sel ($X_{\text{Cl}^-}^{\text{Eau}}$) à la surface.

La comparaison à 3 heures entre les expériences à moyenne et haute intensités de séchage n'est pas évidente, puisque la diminution de la teneur en eau ne concerne que les 4 premiers millimètres de gel. On observe toutefois une forte concentration de la teneur en chlorures à moyenne intensité de séchage. Après 3 jours de séchage à basse et moyenne intensités, les profils de teneur en eau sont peu différents vers la surface. Le profil de teneur en chlorure obtenu à moyenne intensité de séchage montre une plus forte concentration vers la surface que celui obtenu à basse intensité de séchage. Ceci résulte

soit d'une plus forte concentration du sel à la surface, due à un départ d'eau plus élevé, soit à l'entraînement du sel par l'eau vers la surface.

La figure 3-20 montre une comparaison des profils de teneur en chlorures exprimés par rapport à l'eau (BFC02 ; MFC02 ; t = 3 jours) expérimentaux et calculés en considérant

uniquement la concentration des chlorures dans l'eau, soit :
$$\left(X_{Cl^-}^{eau}\right)_{x,t} = \frac{\left(X_{Cl^-}^{GA}\right)_{x_1,t_0}}{\left(X_{Cl^-}^{eau}\right)_{x_1,t_1}}$$

Les profils de teneur en sel calculés montrent une plus forte concentration des chlorures vers la surface que celle observée sur le profil expérimental. Si l'entraînement du sel par l'eau vers la surface est prédominant, la teneur en sel en surface (kg chlorures / kg eau) due à la concentration du sel dans l'eau doit être plus basse que la teneur expérimentale.

La variation de deux paramètres (intensité de séchage , teneur initiale en sel) susceptibles de modifier le phénomène d'entraînement n'a pas permis de mettre en évidence une augmentation de la teneur en sel (base anhydre) à la surface qui serait due à l'entraînement du sel par l'eau. On en conclut que s'il y a de l'entraînement, celui-ci est très nettement compensé par la diffusion.

3.2.5. Comparaison des allures des profils de teneur en sel obtenus par les différents systèmes

Afin de discuter les mécanismes possibles qui contrôlent le transfert du sel dans un gel au cours du séchage, les allures des profils de teneurs en sel obtenus par séchage par air chaud, par salage à sec et par le système des cylindres accolés sont récapitulées sur la figure 3-21.

Les allures des profils expérimentaux de la teneur en sel et en eau obtenus par les cylindres accolés mettent en évidence un départ du sel et une réhydratation du gel le plus sec (gel1 formulé initialement avec du sel) et une imprégnation en sel et une déshydratation du gel le plus humide (gel2 formulé initialement sans sel) (Figure 3-21a). Ce dernier peut être assimilé au gel qui se déshydrate tout en s'imprégnant en sel par salage à sec. La différence entre les deux systèmes vient simplement du fait que la variation de teneur en sel imposée à la surface au temps t = 0 est beaucoup moins élevée dans le cas des gels accolés.

Dans le cas du séchage, le gel se déshydrate par évaporation de l'eau à la surface du gel. Le sel se concentre à la surface exposée à l'air de séchage et migre par diffusion en fonction du gradient de concentration vers le fond du gel.

En plus de la diffusion croisée eau / sel, le sel est susceptible d'être entraîné par l'eau vers la surface du gel bien que l'analyse faite dans le paragraphe précédent n'ait pas montrée une accumulation du sel à la surface due à son entraînement par l'eau. Dans le cas du séchage, les densités de flux d'eau évaporée qui ont été mesurées varient de 20 à 280×10^{-6} kg eau.m⁻²s⁻¹. Celles générées dans le cas du salage à sec ($\approx 25 \times 10^{-6}$ kg eau.m⁻²s⁻¹) sont donc inférieures ou égales ; c'est le cas notamment des expériences à basses intensités de séchage (BFC01 et BFC02). Par comparaison, le système des cylindres accolés met en jeu des densités de flux d'eau très inférieures ($\approx 0,1$ à 7×10^{-6} kg eau.m⁻²s⁻¹). Il n'était pas possible d'augmenter ces valeurs en augmentant la teneur en sel dans le gel 2 car ce dernier perdait alors sa consistance et sa structure gélifiée.

Les profils de teneur en sel (base anhydre) obtenus dans le gel salé déshydraté par mise en contact avec un gel plus sec ne montrent en aucun cas une allure en 3 zones (figure 21c). Les profils de teneur en sel (base anhydre) obtenus dans le cas du salage à sec montrent une augmentation de la teneur en sel à la surface qui est due essentiellement à la diffusion croisée eau / sel. En effet, la mise du gel au contact du sel anhydre engendre une perte d'eau et une accumulation du sel (base anhydre) à la surface puisque ce dernier pénètre de la surface au contact avec le gel vers le fond du gel (figure 21b).

Des transports de sel de la surface asséchée du produit vers l'intérieur ont été déjà observés au cours du séchage de produits alimentaires à faibles intensités (Zorrilla et Rubiolo, 1994b; Zorrilla et Rubiolo, 1994a).

La figure 3-22 montre les profils de teneur en eau et en sel obtenus dans des saucissons après 2, 14 et 32 jours de séchage à 10°C ($\approx 10 \times 10^{-6}$ kg eau.m⁻²s⁻¹) (Daudin *et al.*, 1992). Les profils de teneur en sel (base humide) montrent une nette augmentation de la teneur en sel vers la surface du produit. Le mécanisme qui prédomine dans le transfert de sel dans ces conditions est la diffusion des régions à proximité de la surface vers les régions internes du produit ; comme le produit n'est pas un milieu semi infini, il se produit sur une longue période une augmentation progressive de la teneur en sel au centre qui est mise en évidence dans le référentiel de base anhydre bien que la résolution spatiale soit bien moins

bonne que dans nos essais. On note également une zone b à 2 et 14 jours de séchage. Ces résultats sont semblables à ceux que nous avons obtenus par séchage des gels de gélatine à basse intensité.

La figure 3-23 montre les profils de teneur en sel, exprimés en base anhydre et en base humide, obtenus dans des cylindres de tissus musculaires (jambon) lors du salage à sec à 9°C pendant 1, 7 et 14 jours (Daudin, 2002). Nous observons, là encore, une augmentation de la teneur en sel (base humide) à la surface du produit après 1 et 7 jours de salage. Le profil de teneur en sel (base humide) obtenu après 14 jours de salage à sec montre une légère diminution de la teneur en sel vers la surface et l'apparition d'une zone b sur le profil exprimé en base anhydre. La teneur en sel (base anhydre) en surface diminue régulièrement en fonction du temps ; cette dernière observation est probablement due à une dilution de la solution saline par l'eau extraite de la viande. Le gradient de teneur en sel est alors faible tandis que le gradient de teneur en eau correspondant est encore marqué. La diffusion du sel de la surface du produit vers l'intérieur du gel est donc ralentie, mais le produit continue à perdre de l'eau.

3.3. VALIDATION DE LA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DIRECTE DE LA DIFFUSIVITÉ APPARENTE

3.3.1. Regroupement des profils expérimentaux en une courbe maître

Rappelons que l'application de la transformation de Boltzmann aux profils expérimentaux pour la détermination de la diffusivité apparente d'une substance diffusante suppose la vérification des conditions suivantes :

- Le transfert de la substance diffusante et la rétraction du produit sont unidirectionnels (a),
- La température du produit est constante (b),
- La teneur initiale de la substance diffusante est uniforme dans le produit (c),
- Le milieu est semi infini (d),
- La concentration de la substance diffusante à la surface d'échange du produit change brutalement à t_0 et se maintient à une valeur constante durant toute la durée de l'expérience (e).

Nous examinons d'abord que ces conditions ont été respectées dans les essais effectués avec les trois systèmes expérimentaux : séchage à air, salage à sec, cylindres accolés. Ensuite nous commentons quelques exemples de courbes maîtres expérimentales.

3.3.1.1. Vérification des conditions de Boltzmann

Le transfert de la substance diffusante se fait selon l'axe longitudinal du cylindre de gel. Des analyses préliminaires ont montré que les répartitions de teneurs en sel et en eau à un temps donné dans une tranche du gel étaient homogènes. Le transfert orthogonal à la direction principale de migration est donc négligeable (a). La température du produit est maintenue constante pendant l'expérience (b). La distribution initiale dans le gel de la substance diffusante est homogène (c). L'homogénéité de la distribution initiale de la teneur en sel dans un gel de gélatine formulé initialement a été également vérifiée (Figure 3-9).

Nous avons fixé les durées des expériences de façon à ce que les teneurs en eau et en sel au fond du gel demeurent constantes (d). Cette condition a été vérifiée systématiquement sauf pour un profil obtenu après 12 jours dans les gels de gélatine accolés (CAS7). Ce dernier n'a pu être exploité pour déterminer la diffusivité apparente selon Boltzmann.

Les conditions (a), (b), (c) et (d) sont donc vérifiées dans les trois systèmes étudiés (cylindres accolés, salage à sec et séchage). Le cylindre de gel peut être considéré homogène et semi infini.

On vérifie que dans les cylindres accolés, la teneur initiale de la substance diffusante à la surface des deux gels accolés se met rapidement à une valeur « dite d'équilibre » :

$$X_{\text{surf}}(t) \approx \frac{X_{01} + X_{02}}{2} ; \text{ où } X_{01} \text{ et } X_{02} \text{ sont les teneurs initiales de la substance diffusante}$$

dans les gels 1 et 2. Les valeurs de teneur en eau et en sel calculées à l'aide de la relation précédente et celles obtenues par extrapolation du profil à l'interface ($x = 0$) sont récapitulées dans le tableau 3-5. La condition (e) est donc vérifiée pour les migrations d'eau et de sel dans le système des cylindres accolées. Elle est en principe également respectée dans le cas du salage à sec puisqu'on impose à la surface du gel une solution saturée en sel. La figure 3-24 montre le profil expérimental de teneur en chlorures obtenu après 6 heures d'un gel de gélatine ($\omega_{\text{eau}} = 0,842 \text{ kg eau / kg total}$; $T_p = 10^\circ\text{C}$) et extrapolé

à la surface ($x = 0$). La teneur en chlorures à la surface est environ celle d'une solution saturée en NaCl ($X_{Cl^-}^{Eau} = 0,213 \text{ kg Cl}^- / \text{kg eau}$).

Nous admettons que la condition (e) est aussi respectée pour l'eau dans nos expériences de séchage (densités de flux d'eau évaporées variant de 30 à $300 \times 10^{-6} \text{ kg eau.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; durées variant de 1 heures à 3 jours), et ceci en se basant sur les résultats de Ruiz-Cabrera (1999) qui a montré à l'aide de mesures RMN que la teneur en eau à la surface d'un gel de gélatine pure se stabilise au bout de trois heures de séchage à basse intensité ($30 \times 10^{-6} \text{ kg eau.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). En revanche, nous ne disposons d'aucune preuve expérimentale concernant l'évolution de la teneur en sel à la surface ($x = 0$). Les profils de teneurs en sel ($\text{kg Cl}^- / \text{kg eau}$) obtenus pour les différentes expériences de séchage montrent une augmentation progressive de la teneur en sel vers la surface du gel (figure 3-16a). Nous considérons que la condition (e) n'est pas vérifiée pour le sel. Par conséquent, les profils correspondants ne seront pas traités en exploitant les profils par le traitement direct.

3.3.1.2. Exemples de courbes maîtres

La figure 3-25a montre les profils de teneur en eau en fonction de la « longueur humide », obtenus dans des gels de gélatine accolés à 3, 7 et 14 jours ($\Delta\omega_{0\text{eau}} = 0,093 \text{ kg eau} / 100 \text{ kg total}$, CA4, $T_p = 20^\circ\text{C}$). Les trois profils coupent l'interface des deux gels pour une teneur en eau moyenne de l'ordre $6,45 \text{ kg eau} / \text{kg MS}$ qui correspond à la moyenne des teneurs en eau initiales dans les deux gels. Les mêmes profils tracés en fonction de la variable de Boltzmann ($\eta_i = \frac{\xi_i}{2\sqrt{t}}$) (Figure 3-25b) sont regroupés en une courbe maître.

La figure 3-26 montre le regroupement des profils de teneur en eau et en sel obtenus après 3 heures et 3 jours dans les gels de gélatine salés (CAS8 ; $T_p = 20^\circ\text{C}$; $\Delta\omega_{0\text{NaCl}} = 6,2 \text{ kg NaCl} / 100 \text{ kg total}$). Après 3 heures, la teneur en sel à la surface des deux gels atteint une valeur d'équilibre égale à $\approx 2,1 \pm 0,1 \text{ kg chlorures} / 100 \text{ kg eau}$ et elle demeure relativement constante durant la durée de l'expérience. On vérifie que cette valeur correspond approximativement à la valeur de la teneur en chlorures « supposée » en surface : $X_{Cl_{\text{surf}}}^{Eau} = \frac{1}{2} (X_{Cl_0}^{Eau}(\text{gel1}) + X_{Cl_0}^{Eau}(\text{gel2}))$, soit : $X_{Cl_{\text{surf}}}^{Eau} = 2,24 \text{ kg chlorures} / 100 \text{ kg eau}$. Le tableau 3- 5 récapitule les valeurs des teneurs en eau et en chlorures calculées en

extrapolant le profil en surface et « supposées » pour les essais CAS6, CAS7 et CAS8. Cette hypothèse a été vérifiée pour les différents essais CAn et CASn.

La figure 3-27a et la figure 3-28a montrent les profils de teneur en eau, représentés en « longueur humide » obtenus, à différents temps d'analyse dans des gels de gélatine sans sel (Figure 3-27a) et des gels de gélatine salés (Figure 3-28a) et séchés à différentes intensités de séchage. Le regroupement satisfaisant des courbes maîtres (Figure 3-27b et Figure 3-28b) pour chacune des conditions expérimentales confirme *a posteriori* l'hypothèse que la teneur en eau à la surface s'est stabilisée rapidement pour les différentes conditions de séchage examinées.

La migration de l'eau générée dans les gels par les trois systèmes vérifient les cinq conditions de Boltzmann. Les profils de teneurs en eau obtenus dans les trois systèmes à une condition opératoire donnée se regroupent en une courbe maître. Celle-ci est exploitée pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau en tenant compte de la rétraction du gel en appliquant les équations (23a) (migration eau) et (23b) (migrations concomitantes eau et sel).

Les profils de teneurs en sel obtenus par les cylindres accolés et par salage à sec vérifient également les conditions de Boltzmann. La diffusivité apparente du sel dans ces systèmes est déterminée à partir des courbes maîtres ou d'un profil de teneur en sel en négligeant la rétraction du gel (équation 21).

3.2. Recherche d'un traitement des courbes maîtres

Il faut au préalable remarquer que l'allure plate des profils expérimentaux aux extrémités des gels limite l'exploitation mathématique des points des profils proches de la teneur initiale en appliquant les équations (23a), (23b) et (21).

En effet, lorsque la teneur tend vers la valeur initiale, le premier terme des équations qui correspond à l'inverse de la pente tend vers l'infini. Les valeurs de diffusivité apparente obtenues pour les points proches des teneurs initiales ne peuvent donc pas être retenues. De plus le calcul de l'inverse de la pente est très sensible aux erreurs expérimentales. Le nombre de points expérimentaux obtenus par la méthode de découpe n'étant pas suffisant pour appliquer les équations (23a), (23b) et (21) directement aux courbes maîtres, nous avons donc été amenés à lisser les courbes maîtres.

Afin d'évaluer l'impact de l'étape de lissage des données expérimentales sur les résultats obtenus, nous avons testé dans un premier temps la méthode sur des profils simulés en supposant une diffusivité apparente constante. Nous avons appliqué ensuite la méthode à un profil de teneur en eau constitué de 150 points mesuré par Ruiz-Cabrera (1999) par imagerie RMN avec une résolution spatiale de 49 μm , soit 150 points sur 7,5 cm. L'estimation de la diffusivité apparente de l'eau obtenue après lissage par la méthode de réseau de neurones a été comparée à celle obtenue en évaluant les deux termes de l'équation (23a) par un calcul numérique.

Par la suite, afin de déterminer le nombre de points nécessaires pour la détermination de la diffusivité apparente, nous avons appliqué le lissage par un réseau de neurones au profil précédent (profil à 150 points) en enlevant des points jusqu'à ce que le résultat de diffusivité apparente devienne insatisfaisant par comparaison avec le résultat obtenu en utilisant les 150 points.

3.3.2.1. Génération des profils avec une diffusivité apparente constante

Des profils de teneur en eau ont été générés à l'aide d'une solution analytique de la 2^{ème} loi de Fick proposée par Crank (1979) pour un milieu semi infini et une diffusivité apparente constante (équation (19)).

Les profils ont été simulés en prenant arbitrairement une diffusivité apparente de l'eau égale à $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les temps 3, 10 et 20 heures et deux conditions initiales suivantes : $C_0 = 800 \text{ kg eau}/\text{m}^3$ et $C_{\text{surf}} = 0 \text{ kg eau}/\text{m}^3$ (simulation du cas du gel en déshydratation) ou $C_{\text{surf}} = 800 \text{ kg eau}/\text{m}^3$ et $C_0 = 100 \text{ kg eau}/\text{m}^3$ (simulation du cas du gel en réhydratation).

La figure 3-29 montre les courbes maîtres issues des simulations et des lissages obtenus soit par le réseau de neurones, soit par une fonction exponentielle. Les variations respectives de l'aire et de l'inverse de la pente utilisées pour le calcul de la diffusivité apparente sont illustrées par la figure 3-30. Le lissage des points simulés par la fonction exponentielle est moins bon qu'avec le réseau de neurones, notamment pour les points proches de la surface.

La figure 3-31 montre les estimations des diffusivités apparentes selon la technique de lissage appliquée. Elles sont comparées aux valeurs des diffusivités apparentes obtenues par application de l'équation (23a) sans lissage, en calculant l'aire par la méthode des

trapèzes et la pente par une approximation de Taylor. Ce traitement numérique était applicable grâce au grand nombre de points générés mathématiquement.

Le calcul numérique de la diffusivité apparente à partir du profil non lissé permet de bien retrouver une valeur constante égale à 10^{-10} m²/s, aussi bien en déshydratation qu'en réhydratation sur la totalité de la gamme de teneurs en eau si l'on excepte les points proches de la teneur en eau initiale.

La variation de la diffusivité apparente déterminée à partir du profil lissé par une fonction exponentielle indique une variation considérable avec la teneur en eau de part et d'autre de la valeur constante de 10^{-10} m²/s. Cette déviation est due uniquement à l'étape de lissage du profil. Les variations de la diffusivité apparente que l'on pourrait observer sur un cas réel, pour lequel l'ordre de grandeur et le sens de variation de la diffusivité apparente sont inconnus, risquent donc d'être fortement biaisées.

La diffusivité apparente déterminée à partir du profil lissé par le réseau de neurones est constante sur une large gamme de teneurs en eau. L'estimation est un peu surestimée aux deux extrémités de la gamme de teneurs en eau en particulier quand X tend vers X_0 . Néanmoins, le traitement a alors l'énorme avantage de ne pas introduire de forme *a priori* à la relation $D = f(X)$ en choisissant une fonction de lissage.

3.3.2.2. Validation sur un cas avec une diffusivité apparente variable

La figure 3-32 compare les estimations des diffusivités apparentes de l'eau obtenues après lissage par un réseau de neurones et celles estimées par Ruiz-Cabrera (1999). Les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul se superposent sur la totalité de la gamme de teneurs en eau étudiée, à l'exception des points proches de la teneur initiale pour lesquels le calcul après lissage n'est plus applicable ; cela vient du fait que dans cette gamme, la moindre erreur de lissage peut affecter fortement l'estimation des termes intégral et dérivée. Cette superposition des résultats valide la méthode de lissage par le réseau de neurones pour le cas d'une diffusivité apparente variable. Le nombre de points pour lequel les valeurs de la diffusivité apparente sont exploitables est d'environ 100 (2/3 du profil).

3.3.2.3. Recherche du nombre de points nécessaires pour l'obtention de la diffusivité apparente à partir d'un profil

La figure 3-33 montre les profils de teneur en eau constitués de 14, 10, 8 et 7 points obtenus à partir du profil constitué de 150 points. La teneur en eau en un point i du profil retenu est calculée en faisant la moyenne des teneurs en eau mesurées aux points situés de part et d'autre du point retenu sur des tranches d'épaisseurs croissantes : 10 points correspondent à une tranche d'environ 0,75 mm et 7 points à une tranche d'environ 1,1 mm. Les 5 profils se superposent parfaitement. Ceci confirme d'une certaine façon que la variation de la teneur en eau est approximativement linéaire dans une tranche ; c'est intéressant, dans notre étude pour laquelle nous ne disposons que d'une mesure moyenne de la teneur en eau tous les millimètres.

Les résultats des diffusivités apparentes de l'eau correspondants aux profils constitués de 14, 10, 8 et 7 points sont montrés dans la figure 3-34. Les diffusivités apparentes déterminées à partir des profils à 14 et 10 points se superposent avec celle déterminée à partir des 150 points. Notons que la partie du traitement, délimitée par la ligne en pointillé, qui ne peut pas être retenue, n'augmente pas avec la réduction du nombre de points. En revanche, une certaine déviation est observée pour les profils à 8 et 7 points. A l'issue de cette investigation, nous pouvons considérer qu'un profil comportant 10 points de mesure, avec au moins 7 points dans la partie du profil présentant une variation de la teneur en eau, suffit pour la détermination de la diffusivité apparente en appliquant un lissage par un réseau de neurones. Notons par ailleurs qu'une bonne précision des mesures est nécessaire pour traiter le profil par cette méthode, d'où la nécessité d'avoir 2 ou 3 répétitions pour un profil donné.

3.3.3. Application de la méthode aux profils de teneur en eau obtenus par séchage

La figure 3-35 montre les résultats du lissage de la courbe maître qui correspond au regroupement de 7 profils de teneur en eau obtenu par séchage d'un gel de gélatine (MF sans sel 1) à $t = 3$ heures (2 répétitions) ; $t = 6$ heures (2 répétitions) et $t = 10$ heures (3 répétitions), soit un nombre total de 105 points. L'écart-type de prédiction du modèle neuronal ($\pm 3\%$) est du même ordre de grandeur que l'erreur des mesures estimée à partir des répétitions.

La figure 3-36 montre la variation de la diffusivité apparente de l'eau estimée en utilisant séparément les profils moyens obtenus à 3 heures, à 6 heures, à 10 heures et la courbe maître correspondante. Les diffusivités apparentes obtenues en traitant la courbe maître et le profil à 10 heures se superposent. En revanche, celles estimées à partir des profils à 3 ou 6 heures montrent un écart par rapport aux valeurs tirées de la courbe maître comparable à celui observé lorsque l'on traite un profil constitué de 7 ou 8 points (figure 3-34). Les profils obtenus par séchage sont assez pentus près de la surface et le nombre de points exploitables est inférieur à 7. Le profil n'est donc pas suffisant pour déterminer la diffusivité apparente. Il serait probablement possible de traiter uniquement un profil après un temps suffisamment long, mais il est plus prudent d'avoir plusieurs temps d'analyse pour traiter une courbe maître comportant les différents temps et répétitions pour une expérience donnée.

La figure 3-37 compare les variations de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la teneur en eau dans un même matériau, le gel de gélatine, séché en utilisant différentes méthodes expérimentales et de traitement des données. Les résultats obtenus dans ce travail (MF sans sel 1 ; $T_p = 20^\circ\text{C}$, intensité de séchage $\approx 60 \times 10^{-6} \text{ kg eau.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sont comparés à ceux obtenus, d'une part, par Ruiz-Cabrera (1999) en appliquant un traitement numérique directement aux profils de teneur en eau mesurés par imagerie RMN, et d'autre part, par Kechaou (1989), par identification en ajustant les cinétiques expérimentales de séchage et celles prédites par un modèle décrivant les transferts d'eau et de chaleur dans le gel.

Les trois méthodes tiennent compte de la rétraction du gel de gélatine et supposent que la diminution du volume local correspond uniquement à la perte d'eau.

Nos résultats ont été obtenus en utilisant une méthode destructive mais simple : la découpe, et le traitement des profils par un réseau de neurones. Ils sont en cohérence avec ceux obtenus par Ruiz-Cabrera (1999) ($\approx 3 \times 10^{-11}$ à $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) et légèrement supérieurs à ceux obtenus par Kechaou (1989). La diffusivité apparente dépend fortement de la teneur en eau initiale du gel et elle diminue de 5×10^{-10} à $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ avec la teneur en eau dans le gel qui se déshydrate. Le sens de variation de la diffusivité apparente de l'eau obtenu par Kechaou (1989) est sans doute dû la forme exponentielle de la loi de variation de la diffusivité apparente $D = f(X, T)$ imposée dans le modèle de séchage.

Si l'on compare maintenant les valeurs de diffusivité apparente pour les teneurs en eau proches de la teneur en eau initiale obtenues dans ce travail et celles obtenues par Ruiz-Cabrera (1999), nous observons un écart dû sans doute à la méthode de calcul. Dans cette étude, l'étape de lissage limite l'exploitation mathématique de la partie du profil où les valeurs mesurées sont proches de la teneur en eau initiale puisque nous avons éliminé tous les points pour lesquels on observe une très forte variation de la diffusivité alors que la teneur en eau correspondante varie peu, tandis que l'application de l'équation (23a) suite à un traitement numérique des profils expérimentaux obtenus par imagerie RMN permet d'exploiter ces points expérimentaux.

3.3.4. Vérifications préliminaires

3.3.4.1. Incidence de l'approximation d'un coefficient de variation volumique constant

Rappelons que pour déterminer la diffusivité apparente de l'eau dans les gels salés nous avons considéré un coefficient de variation du volume ε constant, fonction de la composition initiale en gel anhydre et en sel (équation 22b). Ceci revient à négliger la variation de volume due à la migration du sel dans le gel. Afin d'évaluer l'impact d'une telle approximation sur les résultats des diffusivités apparentes de l'eau, nous avons d'abord estimé le domaine de variation de ε dans nos expériences et examiné par la suite l'effet de la valeur moyenne considérée dans les calculs sur celui des profils de teneur en eau en coordonnées lagrangiennes et sur l'estimation des diffusivités apparentes d'eau correspondantes.

Le tableau 3-6 montre les plages de variation de $\varepsilon(x)$ provoquée par les migrations de l'eau et du sel dans des gels par rapport au coefficient de variation volumique (ε) dû uniquement à la migration d'eau pour différentes expériences (CAS7 gels en imprégnation ou en dessalage, salage à sec et séchage).

Ce coefficient varie +0,3 à +5,4 % dans le gel qui s'imprègnent en sel et de - 0,3 à - 5,2% dans le gel en dessalage, de -9,8 à +3,1 % en séchage et atteint 23% en salage à sec. Les figures 3-38a et 38b montrent respectivement les profils de teneur en eau calculés en coordonnées lagrangiennes pour des gels de gélatine accolés (CAS7, $t = 3$ heures; $T_p = 10^\circ\text{C}$) et salés à sec ($t = 6$ heures) en considérant ou non une variation de $\pm 7\%$ du coefficient de variation volumique moyen de 1608 kg/m^3 (CAS7) et une variation de +10 et

+ 20% du coefficient de variation volumique moyen de 1380 kg/m^3 (salage à sec). La figure 3-39a montre la diffusivité apparente d'eau évaluée à partir des profils de teneur en eau de la figure 38a (CAS7). La figure 39b montre les diffusivités apparentes d'eau évaluées à partir du profil obtenu en salage à sec en considérant ou non une variation de +10 et 20% du coefficient de variation volumique moyen de 1380 kg/m^3 .

Dans les cas des cylindres accolés les variations des diffusivités apparentes de l'eau dans les gels qui s'imprègnent en sel sont inférieures à 15% (CAS7) pour une variation de ϵ de $\pm 7\%$. En salage à sec qui représente un cas limite, l'augmentation de ϵ de +10 et +20% implique respectivement une surestimation des diffusivités apparentes d'eau de 16 et 25%. Ces incertitudes sont acceptables compte tenu des sources d'erreurs dues à la méthode de lissage par le réseau de neurones (+17 à +20%). Par la suite, la diffusivité apparente de l'eau dans les gels salés est calculée en utilisant l'équation 23b et en considérant un coefficient de variation volumique moyen calculé par l'équation 22b.

3.3.4.2. Evaluation de la diffusivité apparente des chlorures en exprimant les teneurs par rapport à l'eau ou par rapport au gel humide

Les figures 3-40a et 3-40b comparent les diffusivités apparentes des ions chlorures estimées dans les gels accolés (CAS7) et en salage à sec, en exprimant les profils de teneur en chlorures soit par rapport à l'eau, soit par rapport au gel total (eau + matière sèche). Ceci n'a quasiment pas d'effet sur les diffusivités apparentes des chlorures. Seule une faible surestimation de la diffusivité apparente à la surface des gels salés à sec peut être constatée. Compte tenu de ces vérifications, nous évaluerons par la suite la diffusivité apparente des chlorures en exprimant les teneurs en sel par rapport à l'eau.

3.3.4.3. Applications de la méthode de traitement direct des profils à quelques exemples de la littérature

La méthode exploitant le lissage par un réseau de neurones a été appliquée à 5 exemples de mesures par découpe dans plusieurs produits pris dans la littérature :

- Un profil de teneur en eau obtenu dans un produit poreux : la génoise (Guillard, 2003b),

- Un profil de teneur en eau obtenu dans un spaghetti au cours du séchage (Andrieu *et al.*, 1988),
- Un profil de teneur en NaCl obtenu dans un gel d'agar (Gros et Rûegg, 1987),
- Deux profils de teneur en NaCl obtenus dans des fromages (Geurts *et al.*, 1974; Gros et Rûegg, 1987).

Les conditions d'expérience et les méthodes de traitement des profils utilisées par les auteurs sont résumés dans le tableau 3-7.

La figure 3-41 et la figure 3-42 montrent respectivement le résultat du lissage du profil de teneur en eau dans la génoise en cours de réhydratation (teneur en eau variant de 0,39 à 1,55 kg eau / kg MS ; t = 720 heures à 20°C) et la variation de la diffusivité apparente d'eau correspondante. La diffusivité apparente calculée très simplement par la méthode de traitement direct suit globalement la même allure que la fonction de la diffusivité apparente déterminée par identification avec un modèle décrivant les transferts d'eau.

Les figures 3-43a et 43b montrent respectivement les profils de teneur en eau mesurés dans les spaghettis en séchage (t = 6 et 12j à 40°C) représentés en fonction de x (mm) et de la variable de Boltzmann ($m \cdot s^{-1/2}$). Dans ce cas, la transformation de Boltzmann était nécessaire pour traiter « une courbe maître » puisque le nombre de points mesurés pour chaque profil était insuffisant (7 points à 6j et 7 points à 12j). La figure 3-44 montre toutefois que la diffusivité apparente de l'eau déterminée en appliquant la méthode de traitement direct à la courbe maître est en parfait accord avec celle déterminée par identification en utilisant un modèle décrivant les transferts dans le produit. Cet exemple montre l'importance d'avoir des mesures vers les basses teneurs en eau.

Les figures 3-45a, 3-45b et 3-45c montrent respectivement les étapes de lissage des profils de teneur en NaCl mesurés dans le gel d'agar et les fromages. Les figures 3-46a, 3-46b et 3-46c montrent une comparaison des diffusivités apparentes du NaCl correspondantes obtenues par les différents auteurs en appliquant une solution analytique et en supposant la diffusivité apparente constante et celles obtenues par la méthode de réseau de neurones. Les diffusivités apparentes du sel dans l'agar et les fromages déterminées par la méthode de traitement direct sont respectivement de $1,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et de $1,4$ à $1,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Elles

sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par les différents auteurs en appliquant une solution analytique de la seconde loi de Fick.

La cohérence des résultats des diffusivités apparentes obtenues par la méthode de traitement direct avec celles obtenues par différents auteurs montre l'aptitude de notre méthode à estimer la diffusivité apparente d'un soluté quelconque dans un produit solide à partir de son profil de concentration dans le produit.

3.4. EFFETS DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES SUR LA VARIATION DE LA DIFFUSIVITÉ APPARENTE

Les ordres de grandeur et le sens de variation des valeurs des diffusivités apparentes de l'eau et du sel estimées dans les gels en utilisant les différents systèmes expérimentaux (cylindres accolés salage à sec, séchage par air chaud) sont récapitulées dans le tableau 3-8a (diffusivités apparentes de l'eau) et le tableau 3-8b (diffusivités apparentes du sel).

3.4.1. Composition du gel anhydre

3.4.1.1. Gels formulés sans sel

La figure 3-47 montre les variations de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la teneur en eau à 20°C mesurées dans des gels ne contenant pas de sel, d'amidon / gélatine A/G = 1 (CA8) et A/G = 4 (CA7) et de gélatine 60 Bloom (CA1) et 175 Bloom (CA6).

Compte tenu de la variation ($\approx +17$ et $+20\%$) que peut induire le lissage par un réseau de neurones sur la valeur de la diffusivité apparente pour les teneurs proches de la valeur initiale et à la surface du gel (Figure 3-31), nous pouvons considérer que les diffusivités apparentes de l'eau obtenues dans les gels de gélatine et d'amidon / gélatine de même teneur initiale en eau, sont du même ordre de grandeur.

La diffusivité apparente de l'eau a tendance à diminuer de 1×10^{-10} à 4×10^{-11} m²/s dans les gels qui sèchent sur une plage de teneur en eau variant de 9,2 à 7,5 kg eau / kg GA (gélatine pure) et de 9,2 à 8,2 kg eau / kg GA (A/G = 1 et A/G = 4). Elle augmente de 2×10^{-11} à 7×10^{-10} m²/s dans les gels qui se réhydratent sur une plage de teneur en eau variant de 5,8 à 7,2 kg eau / kg de GA. La composition du gel anhydre (ratios A/G = 1 et 4) et la force du gel (60 et 175 Bloom) n'ont apparemment pas d'effet notable sur la diffusivité apparente de l'eau dans les conditions expérimentales examinées.

3.4.1.2. Gels salés

Les figures 3-48a et 3-48b montrent respectivement les résultats des diffusivités apparentes de l'eau et des chlorures à 10°C dans les gels salés de gélatine (CAS7) et d'amidon / gélatine A/G = 1 (CAS5) et A/G = 4 (CAS4) dans le cas d'une différence initiale de teneur en sel égale à 0,062 kg NaCl / kg total. Les diffusivités apparentes d'eau obtenues dans les gels de gélatine et d'amidon / gélatine en dessalage / réhydratation et en imprégnation / déshydratation sont du même ordre de grandeur. Elles varient de 4 à 8×10^{-10} m²/s dans les gels de gélatine et d'amidon / gélatine qui se réhydratent et s'appauvrissent en sel (teneur en eau variant de 5,2 à 7,2 kg eau / kg MS (Figure 3-48a) et teneur en sel variant de 4 à 2 kg de chlorure/100 kg eau (Figure 3-48b)). Elles varient de 6×10^{-10} à 1×10^{-9} m²/s dans les gels qui sèchent et s'enrichissent en sel (teneur en eau variant de 9,2 à 7,2 kg eau / kg MS et teneur en sel variant de 0 à 2 kg de chlorure / 100 kg eau).

Les diffusivités apparentes des ions chlorures varient de 3 à 7×10^{-10} m²/s (gels qui se réhydratent et s'appauvrissent en sel) et de 4 à 7×10^{-10} m²/s (gels qui sèchent et s'enrichissent en sel).

Nous pouvons considérer que les diffusivités apparentes de l'eau et des chlorures mesurées dans les gels salés de gélatine et d'amidon / gélatine sont relativement constantes. La composition du gel anhydre (rapport amidon/ gélatine, gélatine) n'a pas d'effet significatif sur les migrations de l'eau et du sel dans les conditions expérimentales de température (10 et 20°C), de concentrations (0 à 6,2% de NaCl) et de densité flux d'eau ($\approx 0,1$ à 7×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹) examinées.

La diffusivité apparente de l'eau mesurée par différents auteurs, selon différentes méthodes de mesures et de traitement des données dans des gels de gélatine et d'amidon sont montrées respectivement dans les tableaux 3-9a et 3-9b. Les diffusivités apparentes de l'eau dépendent des teneurs en eau initiales et de la température. Celles mesurées dans les gels de gélatine à des températures de 5 et 30°C varient de 7×10^{-12} à $2,1 \times 10^{-10}$ m²/s (Tableau 3-9a). Celles mesurées dans des gels d'amidon à température de 30 et 60°C varient de $2,4 \times 10^{-12}$ à 2×10^{-10} m²/s (Tableau 3-9b). Les valeurs obtenues à 5 et 30°C dans les gels humides (0,85 et 0,96 kg eau / kg total) sont cohérentes avec nos résultats mesurés à 10 et 20°C.

La valeur de la diffusivité apparente du NaCl mesurée dans les gels à 3% d'agar par Gros et Rûegg (1987) en utilisant le système des cylindres accolés est de $1,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C (Figure 3-46a). Elle est deux fois plus élevée que celle mesurée dans les gels de gélatine et d'amidon / gélatine (10% de gel anhydre). Cet écart peut être attribué au fait que la migration du sel est ralentie dans les gels plus riches en matière sèche (ici la gélatine et l'amidon).

3.4.2. Température du produit

La figure 3-49 montre les profils de teneur en eau obtenus dans les gels de gélatine accolés ne contenant pas de sel après 14 jours à 10 et 20°C (CA3 et CA4 ; $\Delta\omega_{0\text{eau}} = 0,093 \text{ kg eau / kg total}$). Les profils de teneur en eau obtenus dans le gel en déshydratation ou en réhydratation sont d'autant plus marqués à l'interface des deux gels que la température du gel est élevée. La figure 3-50 montre les profils de teneur en eau et en chlorures obtenus dans les gels de gélatine salés à 10 et 20°C (CAS7 et CAS8 ; $\Delta\omega_{0\text{NaCl}} = 0,062 \text{ kg NaCl / kg total}$; $t = 3 \text{ heures et 3 jours}$). L'effet de la température sur les profils est plus marqué à 3 jours.

La figures 3-51 montre les résultats des diffusivités apparentes de l'eau correspondant aux profils obtenus dans les gels de gélatine ne contenant pas de sel (CA3 et CA4). Les diffusivités apparentes de l'eau mesurées à 20°C sont 2 à 3 fois plus élevées que celles mesurées dans les mêmes gels à 10°C . Elles varient de 5×10^{-11} à $9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ dans les gels à 20°C et de $2,5 \times 10^{-11}$ à $7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ dans les gels à 10°C .

Les figures 3-52a et 3-52b montrent respectivement les variations des diffusivités apparentes de l'eau et des chlorures obtenues à 10 et 20°C dans des gels de gélatine salés (CAS7 et CAS8 ; $\Delta\omega_{0\text{NaCl}} = 0,062 \text{ kg NaCl / kg total}$). Les diffusivités apparentes de l'eau mesurées à 10 et 20°C sont du même ordre de grandeur. L'effet de la température (10 et 20°C) sur la diffusivité apparente de l'eau est masqué par la présence de sel. Les diffusivités apparentes de l'eau sont nettement plus élevées que dans le cas d'un transfert d'eau en l'absence de sel (Figure 3-51). Elles varient de 6×10^{-10} à $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ dans la gamme de teneurs en eau allant de 5,5 à 9,2 kg eau / kg MS (Figure 3-52a) et de teneurs en sel variant de 0 à 4 kg de chlorures / 100 kg eau (Figure 3-52b). La diffusivité apparente des chlorures est 1,6 à 2,5 fois plus grande à 20°C qu'à 10°C . Les diffusivités apparentes de l'eau et du sel sont relativement constantes. Elles tendent vers des valeurs semblables à

l'interface entre les deux gels de $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (diffusivité apparente de l'eau à 10 et 20°C) et de 6×10^{-10} (à 10°C) et $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (à 20°C) (diffusivité apparente des chlorures) pour les teneurs en eau et en chlorures respectives de $\approx 7,2 \text{ kg eau / kg GA}$ et de $\approx 2 \text{ kg chlorure / 100 kg eau}$ (teneurs à l'interface des deux gels accolés).

3.4.3. Teneur en eau initiale

La figure 3-53 montre la variation de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la teneur en eau obtenue à 10°C dans les gels de gélatine ne contenant pas de sel. La différence initiale de teneur en eau entre les gels 1 et 2 était de 0,06 ; 0,093 et 0,132 kg eau / kg total (CA2, CA3, et CA5). La diffusivité apparente de l'eau diminue nettement dans les gels qui sèchent de 9×10^{-11} à $1,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, alors qu'elle augmente dans les gels qui se réhydratent de 2×10^{-11} à $7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces résultats montrent une nouvelle fois que la diffusivité apparente de l'eau mesurée dans un gel en déshydratation dépend de la teneur en eau initiale du gel et donc vraisemblablement de la structure initiale du réseau protéique formé.

Ruiz-Cabrera (1999) a montré que la diffusivité apparente de l'eau mesurée dans un gel de gélatine pure de teneur en eau initiale de 3 kg eau / kg GA est 10 fois plus élevée que celle mesurée dans un gel de gélatine préparé de la même façon à une teneur en eau de 5 kg eau/kg de gel anhydre et amené par séchage à la teneur en eau précédente. Deux hypothèses ont été proposées par l'auteur pour expliquer cette observation :

- (1) une concentration des espèces chimiques qui pourrait affecter la liaison eau / gélatine,
- (2) une organisation différente du réseau protéique pendant la gélification : les volumes élémentaires constitués par le réseau protéique qui emprisonnent l'eau sont d'autant plus nombreux que la teneur en eau initiale du gel est élevée. Le tassement de ces volumes au cours du séchage entraîne une diminution de la diffusivité apparente et cette diminution est d'autant plus marquée que le volume initial est petit.

La gélatine anhydre contient environ $\approx 350 \text{ ppm}$ d'ions chlorures et des traces d'éléments minéraux, dans un gel à 50 ou 80% d'eau. Ces teneurs sont faibles et n'ont probablement pas d'effet sur la liaison eau / gélatine. Par conséquent, la première hypothèse nous semble

peu probable. En revanche, l'effet du tassement des volumes élémentaires du réseau protéique au cours du séchage sur le transfert d'eau est bien connu dans la littérature sous les termes de tortuosité et d'obstruction de la matière sèche du produit.

Labuza et Curtis (1979) ont déterminé la diffusivité apparente à température ambiante d'une solution colorée d'amarante dans des gels de gélatine, d'agar et de carraghénanes. Les gels de différents teneurs en eau initiales sont couverts d'une couche de la solution colorée d'amarante (≈ 4 ml). Le profil de coloration dans le gel est mesuré au temps t . La diffusivité apparente moyenne de la substance colorée est déterminée en appliquant l'équation (21) à la surface du profil.

La figure 3-54 regroupe les valeurs moyennes des diffusivités apparentes d'amarante obtenues dans des gels de gélatine, d'agar et de carraghénanes. La diffusivité apparente d'amarante mesurée dans le gel de gélatine diminue avec la teneur en eau initiale. La diffusivité apparente la plus faible est obtenue dans le gel le plus concentré en gélatine. Elle est de $7,6 \times 10^{-12}$ m²/s et de 2×10^{-12} m²/s dans les gels de fractions massiques initiales en gélatine respectives de 10% et de 60%.

Les auteurs attribuent la diminution de la diffusivité apparente au fait que contrairement à un gel plus humide, le réseau protéique dans les gels les plus secs est caractérisé par une structure plus dense contenant de nombreuses jonctions hélicoïdales qui ralentissent le transport d'amarante dans le gel. Un effet semblable a été également observé pour les gels d'agar et de carraghénanes. Les diffusivités apparentes d'amarante mesurées dans les gels de gélatine sont 100 fois plus faibles que celles mesurées dans les gels d'agar et de carraghénanes. Les structures des trois gels et les liaisons colorant / polymère sont probablement différentes. Ces liaisons sont sans doute modifiées par l'humidité initiale du gel qui est plus élevée pour les gels d'agar et de carraghénanes.

3.4.4. Réhydratation / déshydratation

Si l'on compare sur la figure 3-53 les diffusivités apparentes de l'eau obtenues en réhydratation et en déshydratation pour des gels de gélatine, nous observons que la diffusivité apparente de l'eau diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en eau dans les gels qui se réhydratent tandis qu'elle diminue avec la diminution de la teneur en eau dans les gels qui se déshydratent. Les diffusivités apparentes de l'eau mesurées en réhydratation dans des gels de gélatine de différents teneurs en eau initiales sont

ordonnées approximativement sur une même droite, ce qui n'est pas vrai pour le cas des gels en déshydratation pour lesquels les diffusivités dépendent de la teneur en eau initiale du gel. Ces observations nous amènent à supposer que les mécanismes contrôlant le transfert d'eau en réhydratation et en déshydratation sont différents.

La diminution de la diffusivité apparente de l'eau avec l'augmentation de la teneur en eau a été également observée par d'autres auteurs dans des produits secs tels que la génoise, de teneur en eau variant de 0,39 à 1,55 kg eau / kg MS (Guillard, 2003), et dans certains polymères chimiques en réhydratation pour des teneurs en eau inférieures à 0,0012 kg / kg MS (polyéthylène, polydiméthylsiloxane) (Barrie et Platt, 1963). Elle est généralement attribuée à la variation de porosité de ces produits. Certains auteurs supposent que les pores se remplissent d'eau suite à la réhydratation du produit. Par conséquent, la diffusivité apparente de l'eau liée essentiellement à la migration de la vapeur d'eau dans les pores diminue. D'autres auteurs supposent que la réhydratation de certains polymères provoque la formation d'agrégats de molécules de vapeur d'eau ou « clusters ». Ces derniers immobilisent les molécules d'eau, modifient les propriétés viscoélastiques du polymère et provoquent la diminution de la diffusivité apparente de l'eau (Barrie et Platt, 1963).

Dans notre cas, la diffusion gazeuse est un phénomène négligeable, mais le gel doit se dilater en se réhydratant ; la capacité du gel à se réhydrater est sans doute limitée par la résistance du gel protéique à l'étirement. Il faudrait mettre en relation ce phénomène avec les propriétés viscoélastiques et la teneur en eau initiale du gel.

En déshydratation, on observe que la diffusivité apparente de l'eau dépend de la teneur en eau initiale et qu'elle diminue avec la diminution de la teneur en eau et ceci quel que soit le procédé de déshydratation appliqué : mise en contact avec un gel plus humide ne contenant pas initialement de sel ou séchage. La structure du produit au début et à la fin de sa déshydratation n'est sans doute pas la même. La diffusivité apparente est dans ce cas une mesure qui reflète la modification de la structure du produit. Cette modification dépend probablement de la structure initiale du gel et de la vitesse avec laquelle l'eau est enlevée.

Cette interprétation laisse d'ailleurs supposer que deux « mêmes » produits agricoles, qui peuvent présenter une variabilité de structure, risquent d'avoir un comportement peu répétable vis à vis du transfert d'eau.

3.4.5. Cas du salage

3.4.5.1. Diffusivité apparente de l'eau

La figure 3-55 montre une comparaison des variations des diffusivités apparentes de l'eau mesurées à 10°C dans les gels de gélatine salés par mise en contact avec un gel plus sec contenant initialement du sel (CAS6 et CAS7 ; $\Delta\omega_{\text{NaCl}} = 0,032$ et $0,062$ kg NaCl / kg total), par salage à sec (contact avec du NaCl anhydre) et par séchage à air chaud à basses intensités de séchage (BFC01 et BFC02, $\omega_{\text{NaCl}} = 0,032$ et $0,062$ kg NaCl / kg total). Les valeurs des diffusivités apparentes de l'eau obtenues dans les gels salés sont indépendantes du mode d'apport du sel et varient de 4×10^{-10} à 1×10^{-9} m²/s. Elles sont relativement constantes dans les gels accolés. Elles diminuent légèrement en salage à sec, de 8×10^{-10} à 4×10^{-10} m²/s. En revanche, celles obtenues en séchage sont initialement proches des diffusivités apparentes de l'eau obtenues pour le salage à sec et les cylindres accolés, mais diminuent ensuite rapidement de 4×10^{-10} à 1×10^{-11} m²/s avec la diminution de la teneur en eau.

La figure 3-56 montre une comparaison des résultats des diffusivités apparentes de l'eau mesurées à 20°C dans les gels de gélatine pure (sans sel) déshydratés par mise en contact avec un gel plus sec (CA4), les gels de gélatine salés (CAS8) avec celles identifiées par Bohuon (1995) pour des gels de carraghénanes / gélatine à 10°C en utilisant un modèle décrivant les transferts internes d'eau et de NaCl en déshydratation osmotique. La diffusivité apparente de l'eau dans les gels carraghénanes / gélatine salés par imprégnation sont initialement du même ordre de grandeur que celles mesurées dans la gélatine salée. La diffusivité apparente de l'eau mesurée dans les gels de gélatine contenant du sel est 10 fois plus élevée que celle mesurée dans les mêmes gels ne contenant pas de sel. Le transfert d'eau est favorisé par la présence de sel. Cette observation peut être expliquée par le fait que la migration de l'eau est déterminée par la perte en eau par déshydratation à laquelle s'ajoute la migration binaire eau-sel. Cette hypothèse doit être confirmée par une analyse des calculs par simulation effectués avec un modèle décrivant les transferts d'eau et de sel mis en jeu.

3.4.5.2. Diffusivité apparente du sel

La figure 3-57 montre une comparaison des variations des diffusivités apparentes des chlorures mesurées à 10°C dans les gels de gélatine salés par salage à sec ou par mise en

contact avec un gel contenant du sel (CAS7) et celles identifiées par Bohuon (1995) pour des gels de carraghénanes / gélatine à 10°C en utilisant un modèle décrivant les transferts internes d'eau et de NaCl. La diffusivité apparente de sel dans les gels carraghénanes / gélatine salés par imprégnation sont initialement du même ordre de grandeur que celles mesurées dans la gélatine salée. Elle diminue ensuite avec la teneur en chlorures. Les diffusivités apparentes des chlorures mesurées dans les gels de gélatine accolés varient de 4 à 7×10^{-10} m²/s. Elles sont supérieures à celles estimées dans les gels déshydratés par salage à sec (2 à 6×10^{-10} m²/s). La diffusivité apparente des chlorures mesurée par les différents systèmes est inférieure à la diffusivité mutuelle eau-NaCl qui est égale à $1,04 \times 10^{-9}$ m²/s à 10°C. On peut admettre, en première approximation, que la diffusivité apparente des chlorures est constante sur la gamme des teneurs en eau et en chlorures examinée (9,6 à 2 kg eau / kg MS et 0 à 11 kg de chlorures / 100 kg eau, soit une molalité de NaCl égale à 3 dans la phase liquide du gel).

Il est bien connu que les diffusivités apparentes du sel les plus élevées sont mesurées dans les fromages les plus humides (Wiles et Baldwin, 1996). La figure 3-58 montre les valeurs moyennes des diffusivités apparentes du sel obtenues par différents auteurs dans des fromages de différentes teneur en eau. Elles diminuent de 2,7 à $1,5 \times 10^{-10}$ m²/s pour des fromages à teneur en eau variant de 52 à 38%. Ces valeurs sont très inférieures à nos résultats obtenus dans les gels de gélatine et d'amidon de teneur en eau initiale variant de 84 à 90% (4 à 7×10^{-10} m²/s).

Ceci est cohérent avec l'écart observé entre nos résultats sur les gels de gélatine et d'amidon et ceux obtenus par d'autres auteurs pour les gels d'agar (0,96 kg eau/kg total). Ces observations suggèrent que, contrairement à l'eau, la diffusivité apparente du sel ne dépend pas de la teneur en sel (substance diffusante) dans le produit, mais plutôt de son humidité initiale.

3.4.6. Intensité du séchage

La figure 3-59 compare la variation de la diffusivité apparente de l'eau dans les gels de gélatine ne contenant pas de sel pour les essais CA4 (cylindres accolés) et MF sans sel 1 (séchage) à 20°C. La diffusivité apparente de l'eau mesurée dans le gel séché avec une densité de flux d'eau évaporée de 60×10^{-6} kg eau.m⁻².s⁻¹ diminue de $2,5 \times 10^{-10}$ à 3×10^{-11} m²/s avec la diminution de la teneur en eau de 9,6 à 6 kg eau / kg GA. Celle mesurée dans

les gels accolés est moins élevée initialement et varie moins fortement avec la teneur en eau. Les écarts observés peuvent être dus à l'intensité de déshydratation appliquée : en séchage, elle est 60 à 600 fois plus élevée que dans le cas des cylindres accolés (60×10^{-6} contre $0,1$ à 1×10^{-6} kg eau.m⁻²s⁻¹). La vitesse avec laquelle le gel est déshydraté modifie probablement différemment l'organisation du réseau protéique pendant sa déformation et affecte le transfert de l'eau dans le gel.

Les variations des diffusivités apparentes de l'eau mesurées dans les gels de teneur en sel initiale égales à 0,032 et 0,062 kg NaCl / kg total (soit 0,33 et 0,64 kg NaCl / kg GA) et séchés à basse (≈ 20 à 30×10^{-6} kg eau.m⁻²s⁻¹), moyenne ($\approx 100 \times 10^{-6}$ kg eau.m⁻²s⁻¹) et haute ($\approx 300 \times 10^{-6}$ kg eau.m⁻²s⁻¹) intensités de séchage sont regroupées dans la figure 3-60. La diffusivité apparente de l'eau diminue très fortement avec la diminution de la teneur en eau au cours du séchage et elle dépend de la teneur initiale en sel.

Si l'on compare les résultats des essais MF sans sel 1, MFC01 et MFC02, on constate que la diffusivité apparente de l'eau augmente avec l'ajout de sel. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu dans les cylindres accolés (CAn et CASn).

Quelle que soit la teneur initiale en sel, la diffusivité apparente de l'eau estimée à haute et moyenne intensité de séchage est 2,5 fois plus élevée que celle mesurée dans les mêmes gels séchés à basse intensité de séchage. Pour une même teneur en eau, la diffusivité apparente de l'eau augmente avec l'intensité de séchage. Or les diffusivités apparentes mesurées à haute et moyenne intensité de séchage correspondent à une température du gel de $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Celles mesurées à basse intensité de séchage correspondent à une température du gel de $9,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Si l'on admet que la température, sur cette plage, a un effet négligeable comme nous l'avons observé pour les gels accolés (CAS7 et CAS8), cette augmentation de la diffusivité apparente de l'eau dans les gels salés et déshydratés par séchage ne peut être due qu'à l'augmentation de l'intensité de séchage de 30×10^{-6} à 100 ou 300×10^{-6} kg eau.m⁻²s⁻¹.

La migration d'eau dans les gels de gélatine dépend de la composition initiale du gel (eau, présence ou non de sel). Elle est favorisée par la présence du sel et l'augmentation de la densité de flux d'eau générée à la surface du produit.

3.5. IDENTIFICATION DES DIFFUSIVITÉS APPARENTES EN UTILISANT UNE MÉTHODE ANALYTIQUE

Les diffusivités apparentes moyennes de l'eau relatives aux essais CA4, BFC02 et MFC02 et les diffusivité apparentes moyennes de l'eau et des chlorures des essais CAS6, CAS7 et de salage à sec ont été estimées en appliquant la solution analytique de la seconde loi de Fick (équation (19)) (qui suppose une diffusivité constante) aux profils expérimentaux de teneurs en eau et en chlorures correspondants. La diffusivité apparente moyenne est identifiée en minimisant la somme des carrés des écarts entre les profils expérimentaux et simulés à l'aide de cette équation.

La figure 3-61 montre les profils de teneurs en eau expérimentaux et ajustés pour les essais de séchage BFC02 et MFC02. La figure 3-62 montre les diffusivités apparentes de l'eau identifiées correspondantes. A titre de comparaison, ont été ajoutées les diffusivités apparentes de l'eau « expérimentales » déterminées par la méthode de traitement direct. Les valeurs identifiées sont égales à $1,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (BFC02) et $1,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (MFC02). Le mauvais ajustement des profils de teneur en eau à l'aide de l'équation (19) prouve que la diffusivité apparente de l'eau en séchage ne peut pas être considérée constante et qu'elle varie en fonction de la teneur en eau. Les diffusivités apparentes de l'eau « expérimentales » estimées par la méthode de traitement direct dépendaient de la teneur en eau initiale et diminuaient fortement de 7×10^{-10} à $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (MFC02) et de $2,5 \times 10^{-10}$ à $2,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (BFC02) avec la diminution de la teneur en eau.

Les figures 3-63 et 3-64 regroupent respectivement les diffusivités apparentes de l'eau et des chlorures obtenus en utilisant la solution analytique et la méthode de traitement direct des profils pour les cylindres accolés et le salage à sec. Les diffusivités apparentes de l'eau déterminées, pour les essais de salage à sec et CAS6, sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par la méthode de traitement direct. Parallèlement, les profils simulés par la solution analytique ajustent correctement les profils expérimentaux correspondants (figure 3-65 et Figure 3-66). Par contre, la diffusivité apparente de l'eau estimée par la méthode analytique pour l'essai CAS7 est légèrement supérieure à celle estimée par la méthode de traitement direct, ce qui correspond à un mauvais ajustement du profil expérimental correspondant (Figure 3-65). Les diffusivités apparentes des ions chlorures déterminées pour les essais CAS6 et CAS7 sont du même ordre de grandeur que celles déterminées précédemment par la méthode de traitement direct.

Une solution analytique permet d'estimer la valeur de la diffusivité apparente de la substance diffusante lorsque sa valeur est constante (cas des cylindres accolés CASn). En revanche, lorsque la diffusivité apparente varie en fonction de la teneur en substance diffusante (cas du séchage par exemple), et évolue différemment en déshydratation et réhydratation (cas des cylindres accolés des gels sans sel : CAn), la méthode analytique n'est pas adaptée. D'où l'intérêt de la méthode de traitement direct qui permet de déterminer $D_i = f(X)$ sans *a priori* sur la forme de f . De plus, cette méthode ne nécessite pas de connaître la valeur de la teneur de la substance diffusante en surface alors que la valeur de D_i identifiée par la méthode analytique dépend de cette mesure. Si l'on prend l'exemple du salage à sec et que l'on fixe la teneur en eau à la surface par rapport aux isothermes de sorption de la gélatine ($a_w = 0,75$), à une valeur égale à 0,26 (gélatine pure); 1 (gélatine à 0,25 kg NaCl / kg GA) et 1,88 kg eau / kg MS (gélatine à 0,45 kg NaCl / kg GA), la diffusivité apparente de l'eau calculée pour ces différentes valeurs est égale respectivement à 4,3 ; 4,9 et $5,8 \times 10^{-10}$ m²/s. La valeur de la diffusivité apparente de l'eau identifiée est donc sensible à la valeur de la teneur en eau en surface, ce qui constitue une source d'incertitude et illustre la limite de la méthode analytique.

3.6. MODÉLISATION DES TRANSFERTS D'EAU ET DE SEL DANS LES GELS DE GÉLATINE AU COURS DU SÉCHAGE

3.6.1. Isothermes de sorption de la gélatine

L'écriture de la condition limite associée au modèle de transfert d'eau en surface fait apparaître la loi de variation de l'activité de l'eau en fonction des teneurs en eau et en sel à la surface du gel à 10 et 20°C.

Dans le domaine des hautes activités de l'eau ($0,85 < a_w < 1$), les isothermes de sorption des gels de gélatine salés à 9 et 18°C montrent très peu de différences (résultats non présentés). Par conséquent, un seul modèle de sorption a été utilisé pour calculer l'activité de l'eau à la surface du gel à 10 et 20°C.

La figure 3-67 montre les isothermes de sorption des gels de gélatine salés obtenues dans le domaine d'activité de l'eau ($0,85 < a_w < 1$) à 18°C pour une gamme de teneurs en sel variant de 0,023 à 0,45 kg NaCl / kg GA. Cette gamme couvre bien la plage de teneurs en sel observée sur les profils des gels séchés (de 0,084 à 0,65 kg NaCl / kg GA) excepté pour quelques valeurs très élevées. Pour une valeur d'activité de l'eau donnée, l'ajout de sel

déplace les isothermes vers des valeurs de teneurs en eau à l'équilibre plus élevées. Ce comportement a également été observé pour des mélanges de caséines salées (Hardy, 1984) et des viandes salées (Comaposada *et al.*, 2000) comme déjà évoqué dans l'analyse bibliographique.

L'équation (47) est utilisée pour relier l'activité de l'eau aux teneurs en eau et en sel dans le gel. Les valeurs des paramètres inconnus de ce modèle ont été déterminées en minimisant la somme des carrés des écarts entre les valeurs calculées et les données expérimentales de la figure 3-67 dans le domaine des hautes activités de l'eau ($0,85 < a_w < 1$).

$$a_w = 1 - \frac{A X_{\text{sel}}^{\text{GA}} + B}{(X_{\text{eau}}^{\text{GA}})^2} - \frac{C X_{\text{sel}}^{\text{GA}} + D}{X_{\text{eau}}^{\text{GA}}} \quad (47)$$

où $X_{\text{sel}}^{\text{GA}}$ et $X_{\text{eau}}^{\text{GA}}$ sont exprimées respectivement en « kg de sel » et « kg d'eau » par « kg de gel anhydre », $A = 0,0481$, $B = 0,01338$, $C = 0,60448$ et $D = 0,01174$.

Nous ne disposons pas de valeurs de teneur en eau à l'équilibre pour des activités de l'eau inférieures à 0,85. Le modèle de sorption précédent sera donc complété en utilisant les isothermes obtenues sur un large domaine d'activité de l'eau par Comaposada *et al.* (2000) pour de la viande salée ($0,112 < a_w < 0,947$) et par Ripoche (1995) pour la gélatine pure ($0 < a_w < 0,972$).

La figure 3-68 montre une comparaison des données des isothermes de sorption de la viande salée à 26°C (Comaposada *et al.*, 2000a), de la gélatine pure (Ripoche, 1995) à 20°C et les courbes calculées par la corrélation précédente pour les gels de gélatine salés.

Deux domaines des isothermes de sorption de la viande salée peuvent être distingués de part et d'autre de l'activité de l'eau égale à 0,755, qui correspond à la valeur d'activité d'eau d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Pour une valeur d'activité d'eau donnée dans le domaine des activités élevées ($a_w > 0,755$), l'ajout de sel entraîne une augmentation de la valeur de la teneur en eau à l'équilibre comme observé pour les gels de gélatine salés. Dans le domaine des basses activités de l'eau ($a_w < 0,755$), les isothermes de sorption se superposent et ne semblent pas dépendre de la valeur de teneur en sel. Au point d' $a_w = 0,755$, à chaque valeur de teneur en sel est associée une valeur de teneur en eau à l'équilibre différente.

En termes d'interactions physico-chimiques entre le milieu étudié et l'eau qu'il contient, nous pouvons, en première approximation, considérer le système (gélatine / eau / NaCl) comme la superposition de deux milieux (eau / sel) et (eau / protéine). Aux hautes activités de l'eau ($a_w > 0,755$), le sel est soluble dans l'eau et l'allure de l'isotherme de sorption est influencée de façon significative par la valeur de teneur en sel. Aux basses valeurs d'activité d'eau ($a_w < 0,755$), une partie du sel est cristallisée et la valeur d'activité d'eau est contrôlée de façon prépondérante par la teneur en protéine anhydre.

En l'absence de données expérimentales précises sur l'ensemble du domaine et compte tenu des observations précédentes pour la viande salée et la gélatine pure, nous avons formulé le modèle de sorption suivant, afin de décrire les isothermes de sorption des gels de gélatine salés sur la totalité du domaine de l'activité de l'eau ($0 < a_w < 1$).

- Dans le domaine des hautes activités ($a_w > 0,755$), l'activité de l'eau est calculée par la corrélation (47),
- Lorsque l'activité de l'eau calculée à partir des teneurs en eau et en sel est inférieure ou égale à 0,755 alors que la teneur en eau est supérieure à 0,26 kg / kg GA, l'activité de l'eau est fixée à une valeur égale à 0,755,
- Dans le domaine des basses activités ($a_w < 0,755$) et tant que la teneur en eau est inférieure à 0,26 kg / kg GA (teneur en eau à l'équilibre d'une gélatine pure à activité de l'eau de 0,755), le modèle de GAB (Ripoche, 1995) est utilisé.

3.6.2. Discussion sur les lois de variation des diffusivités apparentes de l'eau et du sel

L'analyse bibliographique montre que, dans le cas de produits solides, des lois reliant linéairement (Hendricks et Vanden Abeele, 1986) ou selon une loi puissance (Muhr et Blanshard, 1982; Ketelaars, 1992), la valeur de la diffusivité apparente de l'eau à la fraction massique de gel anhydre sont couramment utilisées. Dans le cas d'une substance diffusante autre que l'eau, des lois reliant de façon linéaire la valeur de diffusivité apparente et la fraction massique de gel anhydre sont principalement utilisées (Hendricks *et al.*, 1987).

Des essais préliminaires de simulation avec le système d'équations I comprenant deux lois dites linéaires (Sys. I. 1 pour l'eau et Sys. I. 2 pour le sel) ont été réalisées pour les expériences de séchage des gels de gélatine formulés initialement sans sel (MF sans sel 1

et MF sans sel 2) et pour deux expériences de séchage à basses intensités de gels de gélatine salés (expériences BFC01, BFC02).

Système d'équations I

$$D_{\text{eau}} = D_{M12} (1 - O_{23} \omega_3) \quad \text{Sys. I. 1}$$

$$D_{\text{sel}} = D_{M12} (1 - \lambda_{13} \omega_3) \quad \text{Sys. I. 2}$$

où ω_3 désigne la fraction massique du gel anhydre (en kg gélatine / kg gel total) et D_{M12} désigne la valeur de la diffusivité mutuelle (sel - eau). L'influence de la molalité en sel de la solution binaire (sel - eau) sur D_{M12} est négligée. La valeur de D_{M12} est supposée constante pour une température donnée et égale à la valeur de la diffusivité mutuelle à dilution infinie soit D_{M12}^∞ . Cette dernière est égale respectivement à $1,041 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,406 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des températures de gel de 10°C et 20°C (Bohuon, 1995). Les valeurs des paramètres O_{23} et λ_{13} sont inconnues *a priori* et sont identifiées par confrontation des prédictions du modèle aux résultats expérimentaux.

Les essais de simulation préliminaires avec le système d'équations I ont montré que l'ajout d'un facteur pondérateur k ($k < 1$) dans la relation Sys. I. 1 était nécessaire pour pouvoir reproduire qualitativement l'allure des profils expérimentaux de teneur en eau dans le cas des expériences MF sans sel 1 et MF sans sel 2, et celle des profils expérimentaux des teneurs en eau et en sel dans le cas des expériences BFC01, BFC02. D'où l'ajout du paramètre k dans la relation Sys. II. 1 et la formulation du système d'équations II :

Système d'équations II

$$D_{\text{eau}} = k D_{M12} (1 - O_{23} \omega_3) \quad \text{Sys. II. 1}$$

$$D_{\text{sel}} = D_{M12} (1 - \lambda_{13} \omega_3) \quad \text{Sys. I. 2}$$

Le tableau 3-10 récapitule pour ce système II les valeurs des paramètres identifiés pour chacune des 4 expériences (MF sans sel 1, MF sans sel 2, BFC01 et BFC02) et les valeurs d'ERM normalisées associées. Les valeurs des paramètres identifiés pour les gels formulés initialement sans sel à une teneur en eau initiale de 9,5 kg / kg GA (MF sans sel 1) et de 5,5 kg / kg GA (MF sans sel 2) sont différents. Elles sont égales respectivement à ($O_{23} =$

4,9 et $k=0,123$) et ($O_{23} = 0,98$ et $k=0,33$) pour les expériences MF sans sel 1 et MF sans sel 2. Ceci suggère que la loi de variation de la diffusivité apparente de l'eau dépend de la teneur en eau initiale du gel. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus en appliquant un traitement direct aux profils expérimentaux de teneur en eau.

La figure 3-69 et la figure 3-70 montrent respectivement les profils de teneur en eau simulés et expérimentaux des expériences de séchage MF sans sel 1 et MF sans sel 2. Les profils calculés ajustent bien les profils expérimentaux. L'écart moyen normalisé par rapport à la teneur en eau initiale ($ERM_{Tot Norm}$), calculé en comparant les profils expérimentaux et simulés est égal à 2%.

La figure 3-71 montre la correspondance entre la teneur en eau expérimentale et la teneur en eau calculée pour ces deux expériences (MF sans sel 1 et MF sans sel 2) en utilisant le système d'équation II. La répartition des teneurs en eau calculées par rapport à la première bissectrice dans ce système de représentation indique la bonne qualité d'ajustement des profils expérimentaux sur la totalité de la plage de teneurs en eau étudiée.

Les résultats de simulation obtenus pour les gels salés séchés à basses intensités de séchage (expériences BFC01, BFC02) ne sont toutefois pas satisfaisants. L'utilisation de l'algorithme de minimisation mène à plusieurs jeux de paramètres (O_{23} , k , λ_{13}) dits optima pour chaque expérience selon le choix des valeurs initiales des paramètres O_{23} , k et λ_{13} . Deux exemples sont donnés dans le tableau 3-10 : les paramètres relatifs aux premiers optima sont aberrants puisqu'ils impliquent une augmentation de la valeur de la diffusivité apparente de l'eau liée à une augmentation de la fraction massique du gel anhydre ($O_{23} < 0$). L'ajustement des profils expérimentaux est de moins bonne qualité que dans le cas des gels formulés initialement sans sel ; l'écart moyen total normalisé est ici égal à 20%, soit dix fois plus grand que pour les expériences MF sans sel 1 et MF sans sel 2.

Une étude de sensibilité de l' ERM_{tot} à la valeur du paramètre λ_{13} a été menée par des calculs de simulation à l'aide du système d'équations II appliqué à l'expérience BFC01. Les valeurs des deux paramètres associés à la loi de variation de la diffusivité apparente de l'eau ont été fixées égales aux valeurs optimales des paramètres obtenues pour l'expérience de séchage du gel de même teneur en eau initiale (base anhydre), formulé initialement sans sel (MF sans sel 1), soit $O_{23} = 4,9$ et $k = 0,123$. La figure 3-72 montre la variation des écarts moyens normalisés relatifs à l'eau et au sel en fonction de la valeur du paramètre

λ_{13} . Les valeurs des écarts moyens normalisés relatifs à l'eau et au sel ne sont que peu, voire pas, influencées par la valeur du paramètre λ_{13} dans le domaine de variation exploré ($0,2 < \lambda_{13} < 4$).

Dans le but d'analyser les avantages et les inconvénients des systèmes « linéaire » et « puissance », la diffusivité apparente de l'eau est portée sur la figure 3-73 en fonction de la fraction massique de gel anhydre (ω_3) selon plusieurs cas de figure :

- les valeurs dites « expérimentales » qui sont obtenues en appliquant un traitement direct aux profils expérimentaux de teneur en eau dans le cas des expériences HFC02, MFC02, BFC02 et MF sans sel 2,
- des valeurs de diffusivité apparente calculées en utilisant la relation Sys II.1 du système d'équations II pour trois jeux de paramètres ($O_{23} = 1,86$ et $k = 0,03$), ($O_{23} = 1,86$ et $k = 0,1$) et ($O_{23} = 1,86$ et $k = 1$). Le paramètre O_{23} est fixé à une valeur égale à 1,86 qui correspond à l'optimum (avec $k = 1$), identifié par Bohuon (1995) pour des gels de gélatine / carraghénanes au cours de la déshydratation osmotique en solution saline saturée à 10°C. Différentes valeurs de k variant de 0,03 à 1 ont été testées pour cette même valeur de O_{23} ,
- des lissages des diffusivité apparentes « expérimentales » effectués avec une relation de type puissance $D_{\text{eau}} = k' \omega_3^{n_{\text{eau}}}$.

Bien que les lois linéaires (systèmes d'équations II) nous aient permis de bien ajuster les profils expérimentaux des expériences MF sans sel 1, MF sans sel 2, elles ne sont manifestement pas adaptées quand la fraction massique en gel anhydre (ω_3) est susceptible d'atteindre des valeurs élevées. En effet, les diffusivités apparentes de l'eau calculées par le système II pour des valeurs de ω_3 supérieure à $1/O_{23}$ sont négatives. Les relations linéaires du système d'équations II ne permettent donc pas de simuler les profils des expériences de séchage des gels salés à hautes et moyennes intensités pour lesquelles (ω_3) atteint des valeurs élevées dès les premières heures de séchage. Ce système d'équations a donc été rejeté.

La loi puissance ajuste correctement les valeurs des diffusivités apparentes dites « expérimentales » de l'eau sur une plus large gamme de fractions massiques du gel anhydre (ω_3). Elle a donc été retenue pour décrire la diffusivité apparente de l'eau.

Pour la diffusivité apparente du sel, une loi linéaire présente aussi l'inconvénient de donner des valeurs négatives. Les données disponibles dans la littérature, ainsi que nos résultats en salage et avec les cylindres accolés, suggèrent une diffusivité apparente du sel dans les produits solides constante et inférieure à la diffusivité mutuelle (sel –eau). Nous avons donc retenu la relation suivante pour décrire la variation de la diffusivité apparente du sel : $D_{sel} = \lambda D_{M12}$. On se propose donc maintenant d'étudier les potentialités d'utilisation du système d'équations III soit :

Systeme d'équations III

$$D_{eau} = k' \omega_3^{n_{eau}} \quad \text{Sys. III.1}$$

$$D_{sel} = \lambda D_{M12} \quad \text{Sys. III.2}$$

La figure 3-74 présente une série de courbes de contour de la fonction d'écart relatif moyen normalisé, calculées dans le cas de l'expérience de séchage (MF sans sel 1) par rapport aux valeurs des paramètres (n_{eau} et k') de la relation Sys. III.1. Les domaines de variations de ces paramètres sont respectivement de -3,5 à -1,5 (incrément de 0,1) pour n_{eau} et de $0,05 \cdot 10^{-3}$ à $0,25 \cdot 10^{-3}$ (incrément de 0,01) pour k' . Les paramètres n_{eau} et k' ne semblent pas indépendants puisque la zone des écarts minima ($ERM_{Tot Norm}$), hachurée en gris clair est très étendue et de forme elliptique. Les points extrêmes A et B appartiennent à la même zone d'écart relatif moyen et correspondent cependant à des valeurs de n_{eau} et de k' relativement différentes.

La figure 3-75 montre la variation de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la fraction massique du gel anhydre (ω_3) calculée par la relation Sys. III.1 pour différents couples de paramètres (n_{eau} , k'). Pour une composition initiale du gel donnée, par exemple $\omega_3 = 0,1$ sur la figure 3-75, et selon le couple de paramètres (n_{eau} , k'), les valeurs des diffusivités apparentes de l'eau peuvent être très différentes et même aberrantes (très élevées ou très basses). De plus, la valeur de la diffusivité apparente calculée pour une fraction massique du gel anhydre égale à ω_3 a une influence déterminante sur l'allure

globale de la relation, même pour des valeurs de n_{eau} et de k' relativement différentes, comme c'est le cas des points A et B de la figure 3-74. Par ailleurs la figure 3-73 montre bien que la diffusivité apparente initiale de l'eau dans un gel dépend de la fraction massique de gel anhydre au moment de la fabrication du gel. Dans un intérêt pratique, nous avons cherché à réduire le domaine de recherche des valeurs optimales de n_{eau} et de k' à une plage réaliste dans laquelle la diffusivité apparente de l'eau au temps initial (D_{eau}^0) n'est pas aberrante. Nous avons donc fixé une relation entre n_{eau} et k' *via* l'introduction dans la relation Sys. III.1 d'une diffusivité apparente initiale de l'eau D_{eau}^0 fonction de la composition initiale du gel (soit ω_{03}). Par définition D_{eau}^0 s'écrit : $D_{\text{eau}}^0 = k' \omega_{03}^{n_{\text{eau}}}$, d'où la relation :

$$D_{\text{eau}} = D_{\text{eau}}^0 \times \left(\frac{\omega_3}{\omega_{03}} \right)^{n_{\text{eau}}} \quad \text{Sys. IV. 1}$$

où ω_3 et ω_{03} , désignent respectivement les fractions massiques du gel anhydre (kg gélatine / kg gel total) à un temps t quelconque et au temps initial. Le paramètre D_{eau}^0 a une signification physique claire puisqu'il désigne la valeur initiale de la diffusivité apparente de l'eau pour une composition initiale du gel égale à ω_{03} . Le système d'équations IV est maintenant proposé.

Système d'équations IV

$$D_{\text{eau}} = D_{\text{eau}}^0 \times \left(\frac{\omega_3}{\omega_{03}} \right)^{n_{\text{eau}}} \quad \text{Sys. VI. 1}$$

$$D_{\text{sel}} = \lambda D_{M12} \quad \text{Sys III. 2}$$

3.6.3. Identification des paramètres et simulation des profils

Des calculs de simulation ont été réalisés à l'aide du système d'équations IV pour les 7 expériences de séchage des gels salés (expériences 3 à 9) et les deux expériences de séchage des gels formulés sans sel (MF sans sel 1 et MF sans sel 2), en posant dans ce cas $\lambda = 0$. Pour chacune des expériences, les valeurs des trois paramètres ($\lambda, D_{\text{eau}}^0, n_{\text{eau}}$) ont été

identifiées en minimisant l'écart moyen normalisé total ($ERM_{Tot Norm}$), calculé en comparant les profils expérimentaux et simulés de teneur en eau et en sel. Les profils expérimentaux et simulés, ainsi que les diffusivités apparentes correspondantes, ont été ensuite comparés. Le tableau 3-11 récapitule les valeurs des paramètres obtenus pour les différentes expériences.

La valeur de la diffusivité apparente de l'eau initiale (D_{eau}^0) varie de $0,188 \times 10^{-10}$ à 1×10^{-9} m^2/s . Elle est d'autant plus élevée que l'intensité du séchage est élevée. La valeur de l'exposant n_{eau} de la loi de variation de la diffusivité apparente de l'eau (relation Sys. IV.1), obtenue pour les différentes expériences de séchage à moyennes et hautes intensités est de l'ordre de -2,5. Le paramètre λ apparaissant dans la loi de diffusivité apparente du sel (relation Sys. IV.1) est toujours inférieur à 1 (expériences MF et HF). Il indique une diffusivité apparente du sel inférieure à la diffusivité mutuelle sel – eau.

Les calculs n'ont pas permis de reproduire de façon satisfaisante les résultats des deux expériences BFC01 et BFC02. La comparaison qualitative des profils calculés et mesurés était mauvaise et la valeur identifiée du paramètre n_{eau} est positive. Cette valeur implique une augmentation de la diffusivité apparente de l'eau avec la fraction massique du gel anhydre, ce qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux. Nous nous sommes donc focalisés sur les résultats obtenus à moyennes et hautes intensités de séchage pour analyser les transferts d'eau et de sel dans les gels.

Comparaison des profils simulés et expérimentaux

Le tableau 3-12 récapitule, pour les différentes expériences de séchage, les valeurs des écarts moyens normalisés totaux et celles des écarts normalisés relatives à l'eau et au sel et aux différents temps d'analyse. Ont été ajoutées, à titre comparatif, les erreurs expérimentales moyennes normalisées obtenues pour les différentes expériences.

L'ajustement des données expérimentales est globalement satisfaisant puisque pour une expérience donnée, l'écart moyen total est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale moyenne. Cet écart est de 2% pour les expériences de séchage des gels formulés initialement sans sel (MF sans sel 1 et MF sans sel 2). Il varie de 11 à 16 % pour les expériences de séchage des gels salés à moyennes et hautes intensités.

La figure 3-76 montre une comparaison des profils expérimentaux et simulés des teneurs en eau et en sel obtenus après 3, 6, 24 et 72 heures de séchage à moyenne intensité du gel de gélatine (expérience MFC01 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,43 \text{ kg / kg GA}$; $X_{0\text{sel}}^{\text{GA}} = 0,33 \text{ kg / kg GA}$).

Les profils de teneur en eau et en sel simulés ajustent de façon acceptable les profils expérimentaux. Les profils de teneur en eau montrent une diminution de la teneur en eau dans les 10 à 15 millimètres proches de la surface puis, en s'éloignant de la surface, une valeur de teneur en eau uniforme et égale à la valeur de teneur en eau initiale. L'allure des profils de teneur en sel calculés et leur évolution au cours du temps sont globalement en accord avec les mesures. Les profils de teneur en sel, exprimés en fraction massique (base anhydre), montrent une zone d'accumulation du sel à proximité de la surface du gel. Cette zone d'accumulation présente une valeur maximale supérieure de 14% à la teneur en sel initiale après 3 heures de séchage et plus de 20% à la fin de l'expérience. La teneur en sel diminue ensuite dans les 5 millimètres proches de la surface du gel exposée au séchage.

La figure 3-77 montre une comparaison des profils expérimentaux et simulés des teneurs en eau et en sel obtenus après 1, 3 et 6 heures de séchage à haute intensité du gel de gélatine (HFC02 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,15 \text{ kg / kg GA}$; $X_{0\text{sel}}^{\text{GA}} = 0,63 \text{ kg / kg GA}$).

L'augmentation de teneur en sel (base anhydre) dans les zones à proximité de la surface séchée est plus marquée que celle observée à moyenne intensité de séchage. Elle atteint 21% et 35% par rapport à la teneur en sel initiale après 3 et 6 heures de séchage. L'essentiel des transferts d'eau et de sel se produit uniquement dans les 8 premiers millimètres proches de la surface, sans doute parce que les temps d'observation sont plus courts que ceux à moyenne intensité (quelques heures contre quelques jours).

Les allures des profils de teneur en sel (base anhydre) calculés pour les différentes conditions opératoires (obtenues en variant l'intensité des flux et la teneur en sel initiale) (Annexe 3-1) sont similaires à celles obtenues pour les expériences précédemment décrites (MFC01 et HFC02). Elles ne montrent pas d'accumulation du sel (en présentant les teneurs en sel en fraction massique base gel anhydre) à la surface exposée au séchage. Ces observations suggèrent que dans les conditions opératoires examinées (densités de flux d'eau variant de 30 à $280 \times 10^{-6} \text{ kg eau m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $X_{0\text{sel}}^{\text{GA}}$ variant de 0,08 à 0,65 kg NaCl / kg GA), la diffusion du sel de la surface du gel vers le fond est un phénomène d'importance

relative, plus marquée que l'entraînement du sel vers la surface par l'eau. Bimbenet *et al.* (1970) ont montré l'accumulation des solutés (glucose et alanine) à la surface des films de cellulose séchés à des intensités de déshydratation beaucoup plus importantes ($\approx 10^{-3}$ kg eau $m^{-2}.s^{-1}$).

Le modèle a tendance à sous-estimer la teneur en eau expérimentale vers la surface pour les deux premiers temps du séchage (3 et 6 heures pour MFC01, cf. Figure 3-76 et 1 et 3 heures pour HFC02, cf. Figure 3-77). L'inverse est observé aux temps d'expérimentation plus élevés. Ceci peut être mis en correspondance avec le fait que le modèle surestime légèrement la densité du flux d'eau à la surface du gel au début de l'expérience et qu'il sous-estime cette variable en fin d'expérience comme le montre la comparaison des densités de flux d'eau calculées et expérimentales, récapitulées dans le tableau 3-13. Ces écarts sont très certainement liés aux hypothèses simplificatrices retenues lors de la formulation du modèle d'isotherme de sorption. Les mesures des isothermes de sorption des gels de gélatine salés devront être complétées au moins dans un domaine d'activité d'eau comprises entre 0,6 à 0,85 avant de reformuler une équation d'isotherme de sorption et conclure sur l'aptitude du modèle à prédire avec précision les teneurs en eau en surface.

Notons, par ailleurs que la correspondance des calculs avec les profils de teneur en sel expérimentaux est meilleure dans les premiers temps du séchage (3 et 24 heures pour MFC01, cf. Figure 3-76 et 1 et 3 heures pour HFC02, cf. Figure 3-77). La même observation a été faite pour toutes les conditions de séchage. Le tableau 3-12 montre que les écarts normalisés calculés pour les profils de teneur en sel obtenus dans les premiers temps de séchage sont plus bas que ceux obtenus à la fin du séchage (2 à 5% près). L'observation des profils de teneur en sel correspondant suggère que la diffusivité apparente du sel, supposée dans l'étude actuelle constante, varie en fonction de la composition du gel anhydre. En effet, une valeur de diffusivité apparente du sel plus basse que la valeur considérée constante dans les régions à proximité de la surface séchée, et plus élevée dans les zones humides au centre du produit permettrait très certainement un meilleur ajustement des profils expérimentaux.

La figure 3-78 montre une comparaison des profils de teneurs en eau et en sel expérimentaux et calculés pour l'expérience MFC01 ($X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,43$ kg / kg GA ; $X_{0\text{sel}}^{\text{GA}} = 0,33$ kg / kg GA) en fixant les valeurs de λ à 0,1; 0,15; 0,3 (valeur optimale) et 1. Les

valeurs des paramètres D_{eau}^0 et n_{eau} ont été maintenues égales aux valeurs optimales valant respectivement $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $-2,49$. Une valeur de λ inférieure ou égale à 0,3 permettrait un meilleur ajustement des profils de teneurs en sel expérimentaux dans les zones sèches proches de la surface du produit (les 5 premiers mm), tandis qu'une valeur de λ entre 0,3 et 1 ajusterait mieux les profils dans les zones les plus humides situées plus loin de la surface du produit. Notons par ailleurs que les profils de teneur en eau calculés sont également sensibles aux valeurs de λ et notamment le profil obtenu après 72 heures de séchage.

Comparaison des diffusivités apparentes identifiées et expérimentales

Les figures 3-79 et 3-80 montrent une comparaison des diffusivités apparentes de l'eau dites « expérimentales », obtenues en appliquant le traitement direct aux profils de teneur en eau expérimentaux, et celles identifiées en utilisant le modèle de séchage pour des gels de gélatine salés (Figure 3-79) et sans sel (Figure 3-80).

Les valeurs expérimentales et calculées pour les différentes conditions opératoires (formulation initiale du gel, intensité de séchage) sont très proches et leurs variations en fonction de la fraction massique du gel anhydre sont semblables.

La figure 3-81 montre une comparaison de la diffusivité apparente de l'eau calculée dans des gels de gélatine ayant la même teneur en eau initiale en base anhydre et formulés initialement avec du sel (MFC01 et MFC02) ou sans sel (MF sans sel 1) et séchés à moyennes intensités de séchage. Pour une fraction du gel anhydre donnée, la diffusivité apparente de l'eau obtenue dans les gels salés est plus élevée que celle obtenue dans le gel pur. Ce résultat est cohérent avec les résultats expérimentaux et suggère que le transport d'eau est favorisé dans les gels salés du fait qu'au simple transport diffusif de l'eau s'ajoute les phénomènes de transferts liés à la diffusion croisée (eau / sel), comme nous l'avons suggéré à l'issue de l'observation des résultats expérimentaux.

La valeurs des diffusivités apparentes du sel identifiées représentent uniquement 50% (MFC00, HFC01 et HFC02) et 30% (MFC01, MFC02) de la valeur de la diffusivité mutuelle (sel – eau). Les observations issues de la figure 3-78 concernant la sensibilité des profils de teneurs en eau et en sel à la valeur de λ , suggèrent d'affiner l'identification de ce paramètre en définissant d'autres critères d'optimisation.

3.6.4. Conclusion

Les simulations sont en accord avec l'allure générale des profils de teneur en sel expérimentaux exprimés en fraction massique (base anhydre). Les diffusivités apparentes de l'eau identifiées sont du même ordre de grandeur que les diffusivités apparentes de l'eau dites « expérimentales » obtenues en appliquant le traitement direct aux profils de teneur en eau expérimentaux. Elles montrent également que la diffusivité apparente de l'eau diminue avec l'augmentation de la fraction massique du gel anhydre. La concordance observée entre les valeurs de diffusivités apparentes dites « expérimentales » et les lois de diffusion apparente calculées par utilisation du modèle de transfert d'eau et de sel permet de valider les différentes hypothèses émises lors de la définition de ces deux modes - très différents - de traitement de l'information expérimentale disponible. Les deux méthodes d'estimation de la diffusivité apparente de l'eau tiennent compte de la rétraction du gel. La méthode de traitement direct est simple et rapide et ne fixe pas *a priori* d'allure de variation de la loi $D=f(X)$. Bien qu'elle nécessite un dispositif expérimental permettant d'assurer une stabilisation des valeurs de teneur en substance diffusante à la surface, elle ne nécessite pas la connaissance *a priori* de la loi de variation de la diffusivité apparente, contrairement à la méthode d'identification utilisant le modèle de transfert. La méthode d'identification permet d'estimer la diffusivité apparente des substances diffusantes pour lesquelles le traitement direct des profils n'est pas applicable. Le modèle ouvre la perspective d'analyser de façon plus approfondie les mécanismes qui contrôlent la migration du sel dans le produit. Ce modèle pourra être exploitée pour des conditions de déshydratation plus drastiques, ce qui pourrait être étudié en utilisant un produit thermorésistant, ou plus douces (cylindres accolés et salage à sec) moyennant quelques modifications (changement des conditions limites, amélioration de la loi de variation de la diffusivité apparente du sel).

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de tester le concept de « diffusivité apparente » en cherchant à la déterminer par une méthode simple et dans des situations expérimentales variées :

- (1) dans des gels de différentes compositions (ratio amidon/gélatine, teneur en eau initiale, teneur en sel),
- (2) dans des situations expérimentales mettant, éventuellement, en jeu des transferts croisés eau / sel semblables à ceux que l'on peut rencontrer dans certains procédés de transformation,
- (3) et en faisant varier l'intensité de déshydratation.

Trois dispositifs expérimentaux (cylindres accolés, salage à sec, cellule de séchage) ont donc été utilisés pour générer différemment des profils de teneurs en eau et en chlorure de sodium (NaCl) dans des gels ayant différentes teneurs initiales en eau et de teneurs initiales en sel variant de 0 à 0,65 kg NaCl / kg du gel anhydre et maintenus à température constante (10 et 20°C). Les profils expérimentaux de teneur en eau et en chlorures ont été déterminés par une méthode de découpe et analyse des teneurs en eau et en chlorures. Ils ont été utilisés pour déterminer les diffusivités apparentes de l'eau et des chlorures en appliquant un traitement direct des profils basé sur la seconde loi de Fick. Les profils expérimentaux obtenus par séchage ont été également utilisés pour identifier les diffusivités apparentes de l'eau et du sel en utilisant un modèle de séchage qui prend en compte la rétraction du gel.

La cellule de séchage mise au point présente l'originalité de maintenir la température du produit constante et uniforme, ce qui permet de s'affranchir de la variabilité de la température du produit et de déterminer la variation de la diffusivité apparente en fonction de la teneur de la substance diffusante $D=f(X)$ par un traitement direct. Elle permet également d'étudier les transferts croisés eau / sel sur une large gamme de densités de flux d'eau variant de 30×10^{-6} à 300×10^{-6} kg d'eau.m⁻².s⁻¹.

Le traitement direct des profils mesurés permet, avec un nombre limité de points de mesures, soit 10 points par profil dont au moins 7 dans la partie où la teneur en substance diffusante varie, de déterminer $D=f(X)$ sans *a priori* sur la forme de la relation. Ceci a été

rendu possible par un lissage préalable des mesures par un réseau de neurones ; contrairement à un lissage avec une fonction pré-définie, cette approche évite d'introduire une forme aux relations $D=f(X)$.

Cette méthode a été appliquée avec succès à nos essais. De plus quelques exemples, pris de la littérature, de profils de teneur en eau et en NaCl mesurés dans différents produits ont permis de retrouver très simplement et sans faire d'hypothèse les valeurs des diffusivités apparentes qui avaient été identifiées. Quelques limites doivent cependant être soulignées. Cette méthode est applicable uniquement aux produits solides ou pouvant être mis sous forme solide. Elle nécessite des conditions d'application strictes, notamment la stabilisation rapide de la teneur de la substance diffusante à la surface d'échange, ce qui limite son application à certaines situations expérimentales. La connaissance de la valeur de la teneur en substance diffusante en surface n'est cependant pas nécessaire pour déterminer la diffusivité apparente, contrairement aux méthodes par identification utilisant des solutions analytiques.

L'application de la méthode de traitement direct aux profils mesurés de teneur en eau et en chlorures montre que les diffusivités apparentes d'eau et des chlorures ne dépendent ni de la force du gel (Bloom), ni de la composition du gel anhydre (ratio amidon / gélatine).

La diffusivité apparente des chlorures est inférieure à la diffusivité mutuelle du sel dans l'eau. Elle est constante et ne dépend pas du mode d'apport du sel (imprégnation ou dessalage).

La diffusivité apparente de l'eau n'est pas constante et dépend de nombreux paramètres. En déshydratation, la diffusivité apparente de l'eau dépend de la teneur en eau initiale du gel et diminue avec la diminution de la teneur en eau ; on peut donc supposer qu'elle dépend de la structure initiale du gel qui peut être caractérisée par la composition initiale, les propriétés rhéologiques et l'histoire thermique du gel. Bien que nous n'ayons pas réalisé de mesures pour caractériser les structures des gels, ces observations suggèrent que la structure initiale générée lors de la fabrication affecte la relation entre diffusivité apparente de l'eau et teneur en eau. Ceci signifie en fait que la teneur en eau n'est qu'un moyen indirect de relier la diffusivité apparente à l'état du produit, d'où l'intérêt d'une méthode rapide et simple pour sa détermination. Plusieurs résultats confortent cette analyse :

La diminution de la diffusivité apparente en fonction de la teneur en eau est d'autant plus marquée que la densité de flux d'eau générée dans le gel est élevée. Cette observation, en accord avec d'autres travaux, peut être expliquée par le fait que la déshydratation du gel engendre un tassement de la matière sèche et une augmentation de la rigidité des chaînes, ce qui rallonge la trajectoire parcourue par l'eau dans la matrice solide « notion de tortuosité » et limite sa libre migration. Cette tortuosité pourrait dépendre de la rapidité avec laquelle le matériau se déforme.

En réhydratation des gels purs, la diffusivité apparente de l'eau diminue avec l'augmentation de la teneur en eau. Cette observation suppose que les mécanismes contrôlant le transfert d'eau en réhydratation et en déshydratation sont différents. La capacité du gel à se réhydrater est sans doute un phénomène qui dépend de ses propriétés rhéologiques.

L'ajout de chlorure de sodium dans les gels facilite nettement le transfert d'eau. La diffusivité apparente de l'eau dans un gel salé augmente d'un facteur 10 rapport à celle mesurée dans le même gel non salé à la même température. Les isothermes de sorption de la gélatine salée montrent que la liaison de l'eau est très fortement modifiée par la présence d'ions sodium et chlorures. Une interprétation complète demandera probablement de raisonner sur les profils d'activité de l'eau, ou de potentiel chimique de l'eau, quand les isothermes de sorption auront été complétées sur un domaine couvrant une large plage de valeurs de teneur en eau et en sel.

Il a été clairement démontré qu'un modèle de transfert d'eau simple, supposant une diffusivité apparente constante, ne permettait pas toujours de simuler de façon satisfaisante les profils mesurés. Des identifications avec ces modèles sont cependant intéressantes, en complément du traitement direct quand ce dernier laisse penser que la diffusivité est constante.

Le modèle de transferts couplés eau-sel qui tient compte de la rétraction en cours de séchage a permis de calculer des profils de teneur en eau et en sel, la plupart du temps en accord avec l'allure générale des profils expérimentaux. Il nécessite cependant d'identifier trois paramètres introduits dans les lois de diffusion ; la discussion relative à la loi de variation de la diffusivité apparente du sel a montré que ce travail doit être poursuivi pour améliorer l'accord entre les calculs et les mesures. La concordance observée entre les

valeurs de diffusivités apparentes dites « expérimentales » et les lois de diffusion apparente calculées par utilisation de ce modèle permet de valider les différentes hypothèses émises lors de la définition de ces deux modes - très différents - de traitement de l'information expérimentale disponible.

L'analyse qualitative des profils expérimentaux de teneur en sel obtenus en séchage et la formulation actuelle du modèle utilisé n'ont pas mis en évidence d'entraînement du sel vers la surface par l'eau. La diffusion du sel de la surface du gel exposée au séchage vers le fond semble le mécanisme prédominant.

Le modèle actuel pourra être utilisé pour simuler les transferts d'eau et de sel dans les systèmes de salage à sec et des cylindres accolés moyennant une modification de la condition limite. La comparaison des diffusivités identifiées dans ces deux systèmes viendra compléter nos premières analyses.

La cellule de séchage mise au point est utilisable pour générer des densités de flux d'eau plus élevées ; le plus simple serait d'augmenter la température des échantillons en sélectionnant un matériau thermorésistant. La démarche expérimentale et de traitement des profils élaborée au cours de ce travail peut être poursuivie pour étudier l'influence d'autres composants sur les transferts de matière, en particulier la matière grasse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Andrieu, J., Jallut, C., Stamatopoulos, A. A. et Zafiropoulos, M. (1988). *Identification of water apparent diffusivities for drying of corn based extruded pasta. Proceedings of 6th international drying symposium 5-8 September, Versailles*, 71-75.
- Baldwin, A. J. et Wiles, P. G. (1996). Dry salting of cheese Part II : Variability. *Food and bioproducts processing* **74** (C3), 133-139.
- Barrie, J. A. et Platt, B. (1963). The diffusion and clustering of water vapour in polymers. *Polymer* **4**, 303-313.
- Baucour, P. (2000). *Mesures des isothermes de sorption dans les hautes humidités. Modélisation du couplage transfert d'eau et croissance bactérienne en surface des viandes*. Thèse Sciences médicales. Clermont -Ferrand 2. 130 p.
- Bell, A. E. (1989). Gel structure and food biopolymer. In: *Water and food quality*. T. M. Hardman. London, Elsevier, 251-275.
- Bimbenet, J. J., Brusset, H. et Loncin, M. (1970). Effets de la présence de corps solubles sur la déshydratation des produits biologiques. *Industries alimentaires et agricoles* **87** (4), 385-391.
- Bimbenet, J. J. et Loncin, M. (1995). Bilans ponctuels dans un milieu continu. In: *Bases du génie des procédés alimentaires*. Masson. Paris, 151-170.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. et Lightfoot, E. W. (1960). Diffusivity and the mechanisms of mass transport. In: *Transport phenomena*. J. a. s. Jhon Willy, Inc. New York, 495-513.
- Bohuon, P. (1995). *Déshydratation - imprégnation par immersion en solutions ternaires : Etude des transports d'eau et de solutés sur gel et produits d'origine animale*. Thèse Génie des Procédés. Montpellier II. 216 p.
- Boudhrioua, N., Bonazzi, C. et Daudin, J. D. (2003). Estimation of moisture diffusivity in gelatin - starch gels using the time dependent concentration - distance curves at constant temperature. *Food chemistry* **82** (1), 139-149.
- Boudhrioua, N., Michon, C., Cuvelier, G. et Bonazzi, C. (2002). Influence of ripeness and air temperature on changes in banana texture during drying. *Journal of food engineering* **55** (2), 115-121.
- Broyart, B. (1998). *Modélisation des phénomènes de transferts et des modifications de qualités induites lors de la cuisson d'un biscuit sec en continu*. Thèse. Ecole nationale supérieure des industries agricoles et alimentaires de Massy, Massy. 199 p.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multi molecular layers. *Journal of the american society* **62**, 1723-1732.

- Buleon, A., Colonna, P. et Leloup, V. (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries alimentaires et agricoles* **107** (6), 515-532.
- Bussièrre, G. et Serpelloni, M. (1985). Confectionery and water activity determination of aw by calculation. In: *Properties of water in foods*. D. Simatos et J. L. Multon. Dordrecht, Martinus Nijhoff Pub, 627-645.
- Chausi, B. (2000). *Modélisation des phénomènes de transport en milieu déformable diphasique dont une phase est binaire*. Thèse Génie des Procédés. Université de Pau et des pays de l'Adour. 117 p.
- Chirife, J. et Iglesias, A. (1992). Estimation of the precision of isosteric heats of sorption determined from temperature dependence of food isotherms. *Lebensmittel wissenschaft und technologie* **25** (1), 83-84.
- Comaposada, J., Gou, P. et Arnau, J. (2000a). The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat science* **55** (3), 291-295.
- Comaposada, J., Gou, P., Pakowski, Z. et Arnau, J. (2000b). Desorption isotherms for pork meat at different NaCl contents and temperatures. *Drying technology* **18** (3), 723-746.
- Conway, B. E. (1981). *Ionic hydration in chemistry and biophysics*. Amsterdam, Elsevier scientific publishing company. 774 p.
- Crank, J. (1979). *The mathematics of diffusion*. Oxford, Clarendon press. 414 p.
- Crouzat-Reynes, G. (1958). *La diffusion des ions dans des gels. Application aux poly-électrolytes*. Thèse. Université de Montpellier II.
- Cussler, E. L. (1989). *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. Cambridge, Cambridge University Press. 525 p.
- Daudin, J. D. (2002). *Profils de teneurs en eau et en sel dans des jambons salés à sec à 9°C. (Communication personnelle)*
- Daudin, J. D., Kondjoyan, A. et Sirami, J. (1992). *Water and salt transfers analysis in drying of sausages. 38th International congree of meat science and technology, August 23-28, 1992, Clermont Ferrand. France*, 1199-1202.
- Diaz, G., Wolf, W., Kostaropoulos, A. E. et Spiess, W. E. L. (1993). Diffusion of low-molecular compounds in food model systems. *Journal of food processing and preservation* **17**, 437-454.
- Dihui, W. et Juming, T. (2000). Salt diffusivities and salt diffusion in farmed atlantic salmon muscle as influenced by rigor mortis. *Journal of food engineering* **43** (2), 115-123.
- Dincer, I. et Dost, S. (1995). An analytical model for moisture diffusion in solid object. *Drying technology* **13** (1/2), 425-435.

Djelveh, G. et Gros, J. B. (1988). Measurement of effective diffusivities of ionic and non ionic solutes through beef pork muscles using a diffusion cell. *Meat science* **23**, 11-20.

Djelveh, G., Gros, J. B. et Bories, B. (1989). An improvement of the cell diffusion method for the rapid determination of diffusion constants in gels or foods. *Journal of food science* **54** (1), 166-169.

Do-Amaral Sobral, P. J. (1992). *Diffusivité de l'eau dans le gel de poly-acrylamide - eau autour de la transition vitreuse*. Thèse Génie des Procédés. I. N. P. L, Nancy. 164 p.

Doulià, D., Tzia, K. et Gekas, V. (2000). A knowledge base for the apparent mass diffusion coefficient (DEFF) of foods. *International journal of food properties* **3** (1), 1-14.

Dufour, R. et Renou, J. P. (2001). Propriétés structurantes de l'eau dans les produits à structure cellulaire. Muscles, viandes et produits carnés. In: *L'eau dans les aliments*. D. Simatos. Paris, Techniques et documentation, Lavoisier, 159-188.

Durand, P. et Vendevre, J. L. (1980). Le sel. *Viandes et produits carnés* **1** (2), 22-29.

Eck, A. (1984). *Le fromage*. Paris, Technique et documentation, Lavoisier. 539 p.

Fox, P. F. (1963). Potentiometric determination of salt in cheese. *Journal of dairy science* **46** (744-745).

Franks, F. (1984). *Water royal society of chemistry*. London.

Gekas, V. (1992). *Transport phenomena of foods and biological materials*. Florida. 237 p.

Geurts, T. J., Walstra, P. et Mulder, H. (1974). Transport of salt and water during salting of cheese. I. Analysis of the processes involved. *Netherlands milk dairy journal* **28**, 102-129.

Girard, J. P. (1988). *Technologie de la viande et des produits carnés*. Paris, Technique et documentation, Lavoisier. 279 p.

Godinho, M. et Fox, P. F. (1981). Ripening of blue cheese: salt diffusion rates and mould growth. *Milchwissenschaft* **36** (6), 329-333.

Gros, J. B. et Rûegg, M. (1987). Determination of the apparent diffusion coefficient of sodium chloride in model foods and cheese. In: *Physical properties of foods, 2 COST 90 bis final seminar proceedings*. R. Jowitt, M. Escher, B. Kent, B. M. Mc Kenna et M. Roques. London, Elsevier Applied Science, 71-108.

Guillard, V. (2003a). *Characterization and modelling of moisture transfer in composite food constituted of fresh filling and cereal-based food. Barrier performance of edible films placed at the interface*. Thèse Science des aliments. Sciences et procédés biologiques et industriels. Université de Montpellier II. 192 p.

Guillard, V. (2003b). *Profils de teneur en eau simulés dans une génoise à 20°C. (Communication personnelle)*

- Gummerson, R. J., Hall, C., Hoff, W. D., Hawkes, R., Holland, G. N. et Moore, W. S. (1979). Unsaturated water flow within porous materials observed by NMR imaging. *Nature* **281**, 56-57.
- Hardy, J. (1984). L'activité de l'eau et le salage des fromages. In: *Le fromage*. E. A. Paris, Technique et documentation, Lavoisier, 37-61.
- Harfouch, M. (1990). *Etude expérimentale et modélisation des phénomènes de diffusion et de modification de texture des fromages de type feta conservés en saumure*. Thèse Sciences biologiques fondamentales et appliquées. Nancy I.
- Hendricks, M., Ooms, C., Engels C., Pottelbergh, E. V. et Tobback, P. (1987). Obstruction effect of carrageenan and gelatin on the diffusion of glucose. *Journal of food science* **52** (4), 1113-1114.
- Hendricks, M. et Vanden Abeele, C. (1986). Diffusion of glucose in carrageenan gels. *Journal of food science* **51** (6), 1544-1546.
- Hills, B. P. (1999). NMR study of water mobility in foods. In: *Water management in the design and distribution of quality foods (Isopow)*. Y. H. Ross, R. B. Leslie et P. J. Lill-Ford. USA, Technomic publishing Co, Inc, Lancaster, PA, 107-131.
- Kay, H. W. et Heeschen, W. (1981). Ripening of blue cheese: salt diffusion rates and mould growth. *Milchwissenschaft* **36** (6), 330-333.
- Kechaou, N. (1989). *Séchage des gels fortement déformables : Etude de la diffusion interne de l'eau et modélisation*. Thèse Génie des Procédés. Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy I. 189 p.
- Kerr, W. L. et Wickers, L. (2000). NMR proton relaxation measurements of water associated with high methoxy and low methoxy pectins. *Carbohydrate polymers* **42** (2), 133-141.
- Ketelaars, A. A. J. (1992). *Drying of deformable media Kinetics, shrinkage and stresses*. Thèse Génie des procédés. Technische universiteit eindhoven, Netherland. 106 p.
- Knox, J. (1978). The effects of salting on the composition and quality of Cheddar cheese. *International dairy industry* **43** (4), 31-35.
- Labuza, T. P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food technology* **22** (15/16), 17-24.
- Labuza, T. P., Acott, K., Tatini, S. R., Lee, R. Y., Flink, J. et CM Call, W. (1976). Water activity determination: a collaborative study of different methods. *Journal of food science* **41** (4), 910-917.
- Labuza, T. P. et Curtis, B. (1979). An analysis of water binding in gels. *Journal of food science* **44** (5), 1379-1385.

Labuza, T. P. et Rey, D. K. (1981). Characterization of the effect of solutes on the water - binding and gel strength properties of carrageenan. *Journal of food science* **46** (3), 786-789.

Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H. et Wright, P. E. (1998). Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal optimization* **9** (1), 112-147.

Langdon, A. G. et Thomas, C. H. (1971). Self - diffusion studies of gel hydration and the obstruction effect. *Journal of physical chemistry* **75** (2), 1821.

Le Meste, M., Roudaut, G., Chiotelli, E., Simatos, D. et Colas, B. (2001). Propriétés fonctionnelles de l'eau dans les aliments. *Industries alimentaires et agricoles* **11/8** (Mai), 21-28.

Maroulis, Z. B. et Kiranoudis, C. D. (1995). Heat and mass transfer modeling in air drying of foods. *Journal of food engineering* **26** (1), 113-130.

Mc Minn, W. A. M. et Magee, T. R. A. (1999). Principles, methods and applications of the convective drying of foodstuffs. *Food bioproducts processing* **77** (3), 175-193.

McCarthy, M. J. et Perez, J. (1989). *Measurement of effective moisture diffusivities using magnetic resonance imaging. Proceeding of the fifth international symposium on engineering and food, May 28 - June 3, Cologne, Germany, 473-480.*

Michon, C. (1995). *Etude des gels de gélatine, de iota-carraghénane et de leurs mélanges.* Thèse Sciences alimentaires. Ecole nationale supérieures des industries agricoles et alimentaires, Massy. 265 p.

Mokhtari, M. et Mesbah, A. (1997). *The MathWorks, Approcher et maîtriser Matlab.* Berlin, Springer, Verlay. 728 p.

Morin, P. (1983). Définition et mesure de l'activité de l'eau. I Fondements théoriques. *Lebensmittel wissenschaft und technology* **16**, 59 - 62.

Morris, H. A. et Guinee, T. P. (1985). Salt diffusion in Cheddar Cheese. *Journal of dairy science* **68** (8), 1851-1858.

Muhr, A. H. et Blanshard, M. V. J. (1982). Diffusion in gels. *Polymer* **23** (7), 1012-1025.

Multon, J. L., Savet, B. et Bizot, H. (1980). A fast method for measuring the activity of water in foods. *Lebensmittel wissenschaft und technology* **13** (5), 271-273.

Nadeau, J. P. et Puiggali, J. R. (1995). *Séchage des processus physiques aux procédés industriels.* Paris. 307 p.

Naesens, W., BresseLeers, G. et Tobback, P. (1981). A method for the determination of diffusion coefficients of food components in low and intermediate moisture system. *Journal of food science* **46** (5), 1446-1449.

- Ozisik, M. N. (1999). *Finite difference methods in heat transfer*. London, CRC Press. 412 p.
- Patil, S. F. et Adhyapak, N. G. (1981). Obstruction effect and self - diffusion of zinc ion in agar gel. *Indian journal of chemistry* **20** (A), 1079-1081.
- Raoult, A. L. et Graille, J. (1997). *La friture - Maîtrise du procédé et de la qualité des produits*. Paris, Groupe français de Génie des procédés. 158 p.
- Ripoche, A. (1995). *Contribution à l'étude de la diffusivité de l'eau dans des plaques de gélatine par modélisation des cinétiques de séchage*. France, Mémoire de DEA. Ecole nationale supérieure des industries agricoles et alimentaires de Massy, 1995.
- Ruiz-Cabrera, M. A. (1999). *Détermination de la relation entre la diffusivité de l'eau et la teneur en eau dans les matériaux déformables à partir d'images RMN - Elaboration de la méthode avec des gels de gélatine et transposition à la viande*. Thèse Génie des Procédés. Sciences biologiques fondamentales et appliquées, Clermont Ferrand 2. 122 p.
- Saravacos, G. et Maroulis, Z. B. (2001). *Transport properties of food*. New York, Marcel Dekker, Inc. 415 p.
- Shampine, L. F. (1994). *Numerical solution of ordinary differential equations*. New York. 484 p.
- Shampine, L. F. et Reichelt, M. W. (1997). The MATLAB ODE Suite. *SIAM Journal on scientific computing* **18** (1), 1-22.
- Shampine, L. F., Reichelt, M. W. et Kierzenka, J. A. (1999). Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink. *SIAM Review* **41** (3), 538-552.
- Simatos, D. et Le Meste, M. (1990). Eau et diffusion en milieu peu hydraté. In: *L'eau dans les procédés de transformation et de conservation des aliments*. M. Le Meste et B. Colas. Dijon, Ensba, 27-43.
- Slade, L. A., Cremers, A. E. et Thomas, C. H. (1966). The obstruction effect in the self - diffusion coefficient of sodium and cesium in agar gels. *The journal of physical chemistry* **70** (9), 2840-2844.
- Traore, A., Foucat, L., Ruiz - Cabrera, M. A., Daudin, J. D. et Renou, J. P. (1997). Water diffusion in biological products : measured by spectroscopy and NMR Imaging. *Analisis* **25** (1), 31-34.
- Trelea, I. (1999). *NND. Neuronal network toolbox for dynamic models. User guide. Internal documentation. (Communication personnelle)*
- Van der Berg, C. (1991). Food water relations: progress and integration, comments and thoughts. In: *Water relationships in foods*. L. H. et L. Sade. New York, Plenum press, 21-28.

- Wang, D. et Correia, L. R. (1998). Modelling of salt diffusion in Atlantic salmon muscle. *Canadian agricultural engineering* **40** (1), 29-34.
- Wang, W. C. et Sastry, S. K. (1993). Salt diffusion into vegetable tissue as a pre-treatment for ohmic heating: determination of parameters and mathematical model verification. *Journal of food engineering* **20** (4), 311-323.
- Wiles, P. G. et Baldwin, A. J. (1996). Dry salting of cheese Part: Diffusion. *Food and bioproducts processing* **74** (C4), 127-132.
- Wolff, E. (1988). *Cinétique et modélisation de la lyophilisation sous vide et de la lyophilisation à pression atmosphérique*. Thèse Doctorat d'état, Sciences appliquées. I. N. P., Toulouse. 320 p.
- Zogzas, N. P. et Maroulis, Z. B. (1996). Effective moisture diffusivity estimation from drying data. A comparison between various methods of analysis. *Drying technology* **14** (7/8), 1543-1573.
- Zogzas, N. P., Maroulis, Z. B. et Marinos-Kouris, D. (1996). Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying technology* **14** (10), 2225-2253.
- Zorrilla, S. E. et Rubiolo, A. C. (1994a). Fynbo cheese NaCl and KCl changes during ripening. *Journal of food science* **59** (5), 972-975.
- Zorrilla, S. E. et Rubiolo, A. C. (1994b). Modelling NaCl and KCl movement in Fynbo cheese salting. *Journal of food science* **59** (5), 976-980.

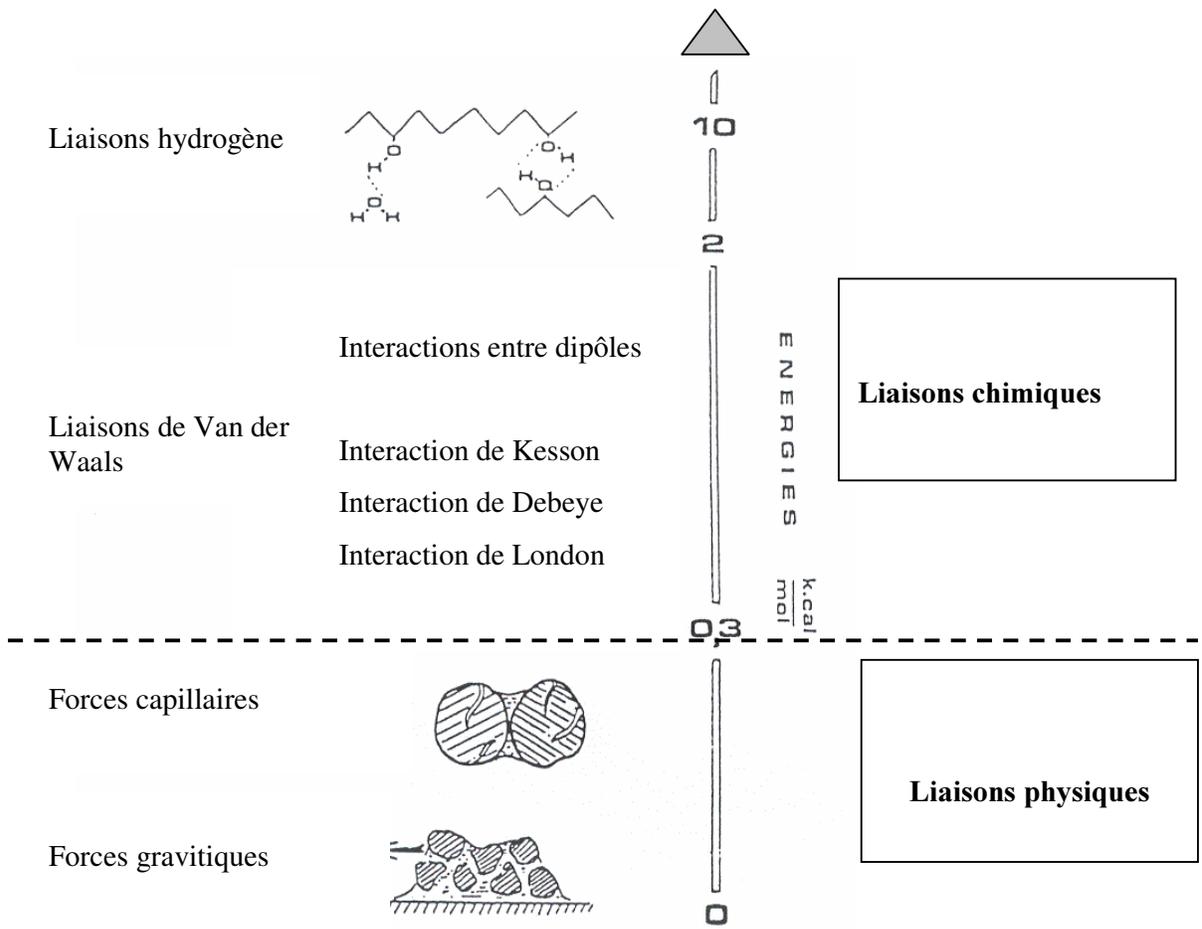


Figure 1-1. Différents types de liaisons de basse énergie qui interviennent entre l'eau et le produit (D'après Le Meste, 1990)

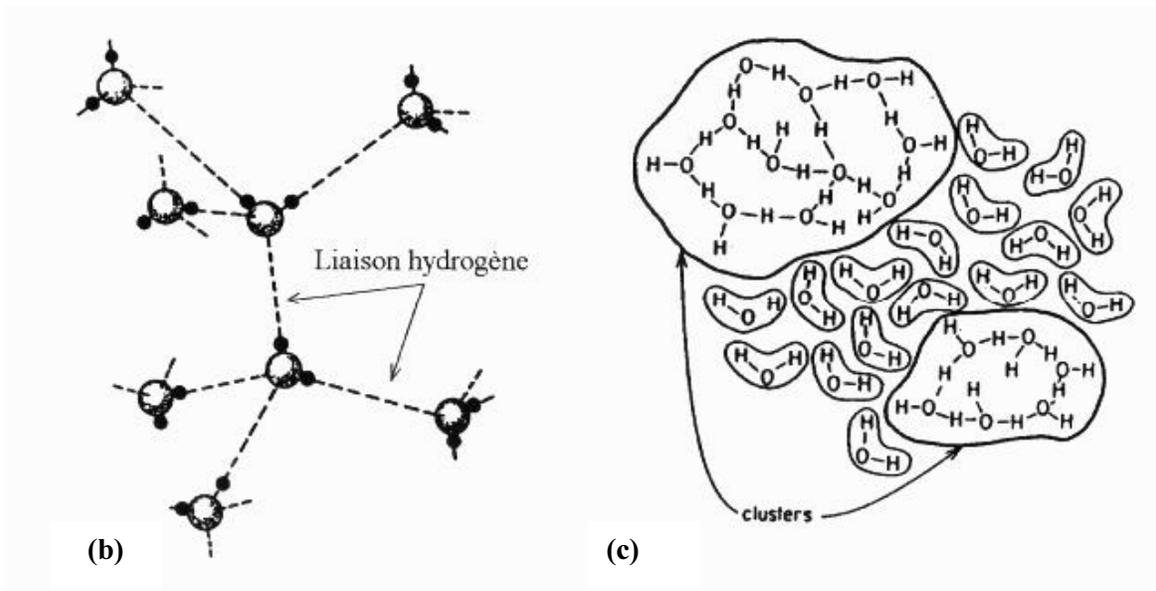
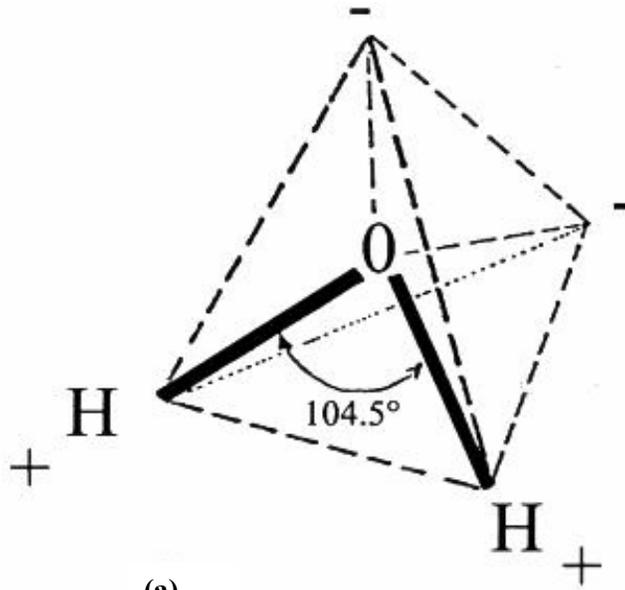


Figure 1-2. Structure tétraédrique de la molécule d'eau (a) et modèles décrivant la structure de l'eau liquide : continuum (b) et clusters (c) (D'après Fennema, 1976)

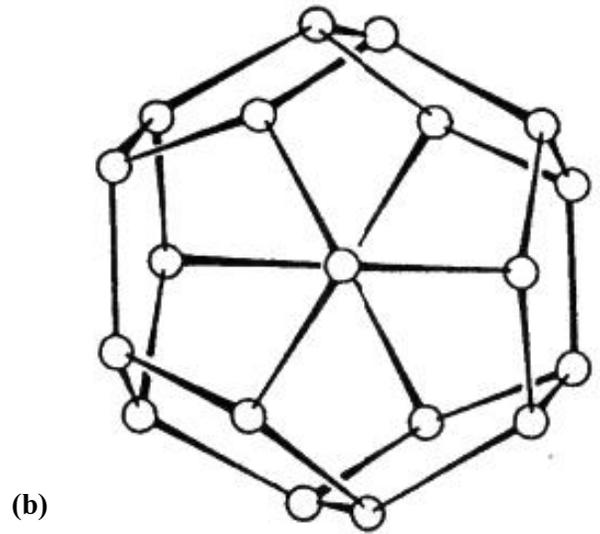
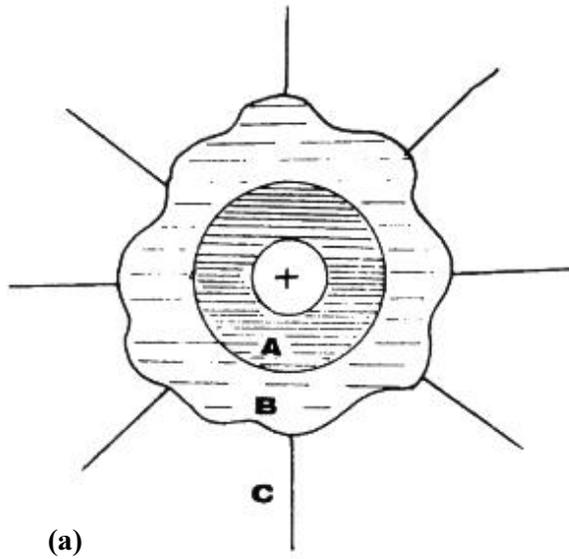


Figure 1-3. Représentation simplifiée de l'interaction ionique dans le cas d'un cation (a) et formation d'un clathrate lors d'une interaction hydrophobe (b) (Conway, 1981 ; Franks, 1984)

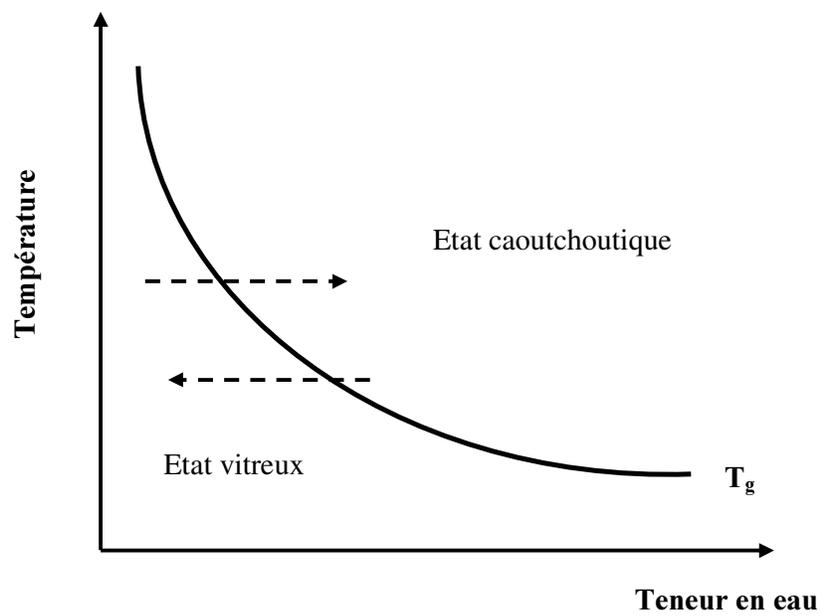


Figure 1-4. Trajectoire schématique du passage entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique d'un produit en fonction de sa teneur en eau

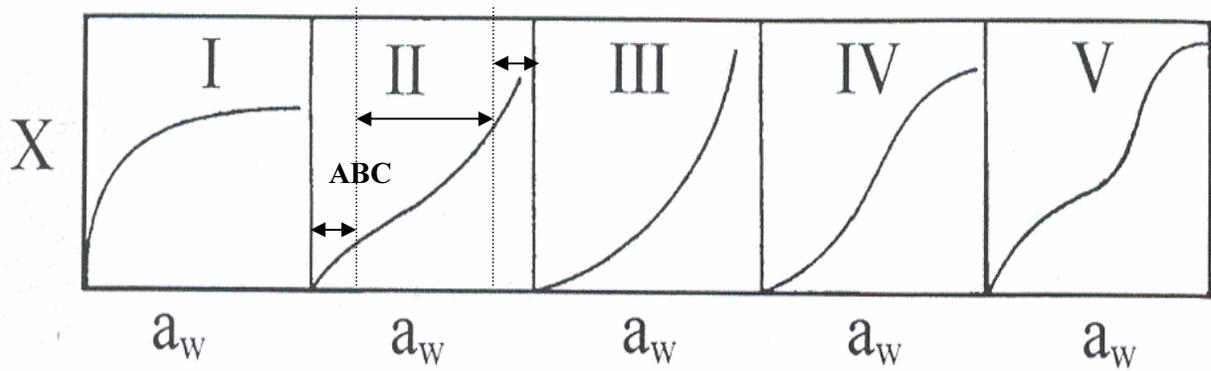


Figure 1-5. Les différents types des isothermes de sorption (Brunauer *et al.*, 1940). Distinction de 3 zones (A, B et C) sur l'isotherme de sorption de type II

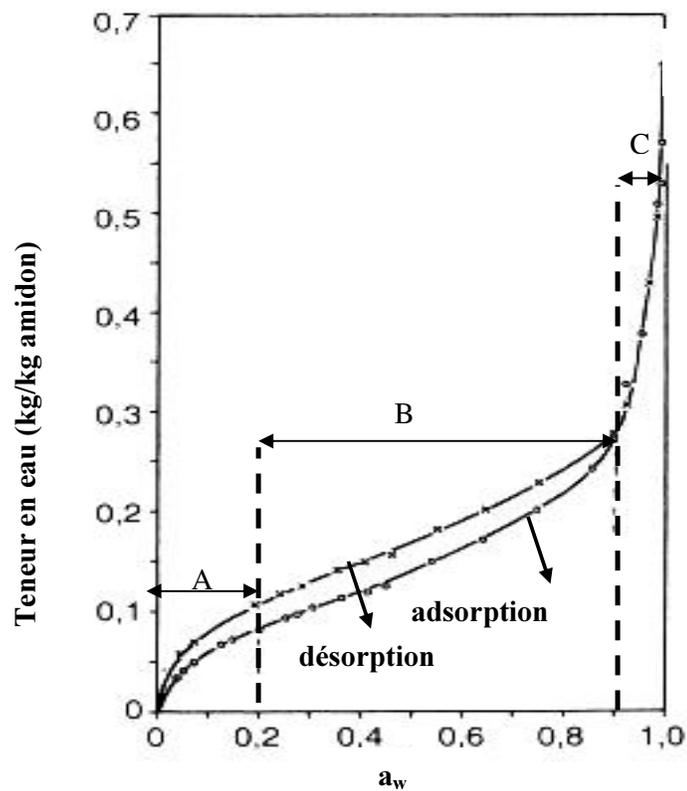


Figure 1-6. Isotherme de sorption d'amidon de blé gélatinisé et lyophilisé (D'après Van den Berg, 1991) à 20°C. Mise en évidence du phénomène d'hystérésis. Distinction des 3 zones (A, B et C)

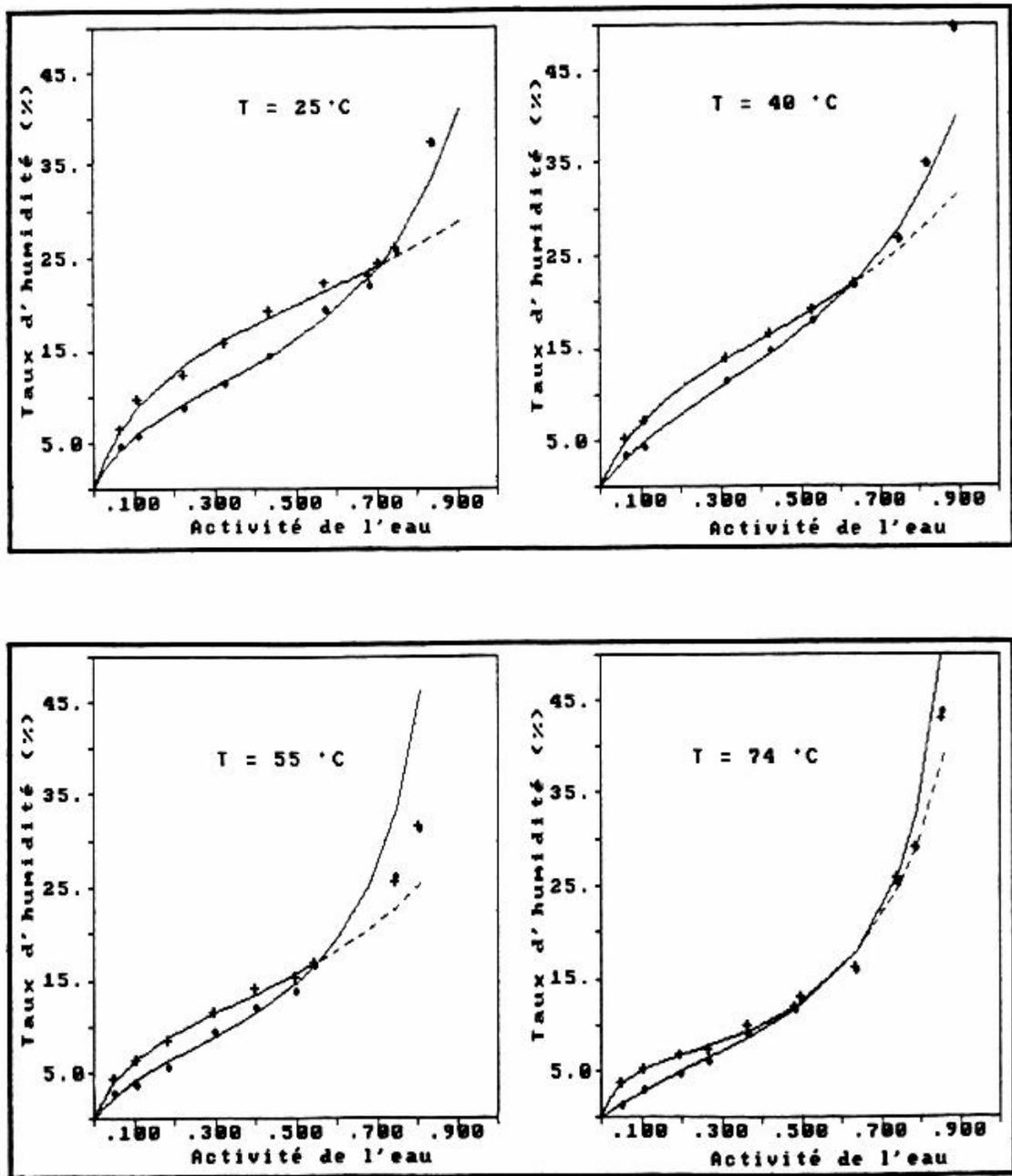


Figure 1-7. Phénomène d'hystérésis autour de la transition vitreuse dans le gel de polyacrylamide (Do-Amoral Sobral, 1992)

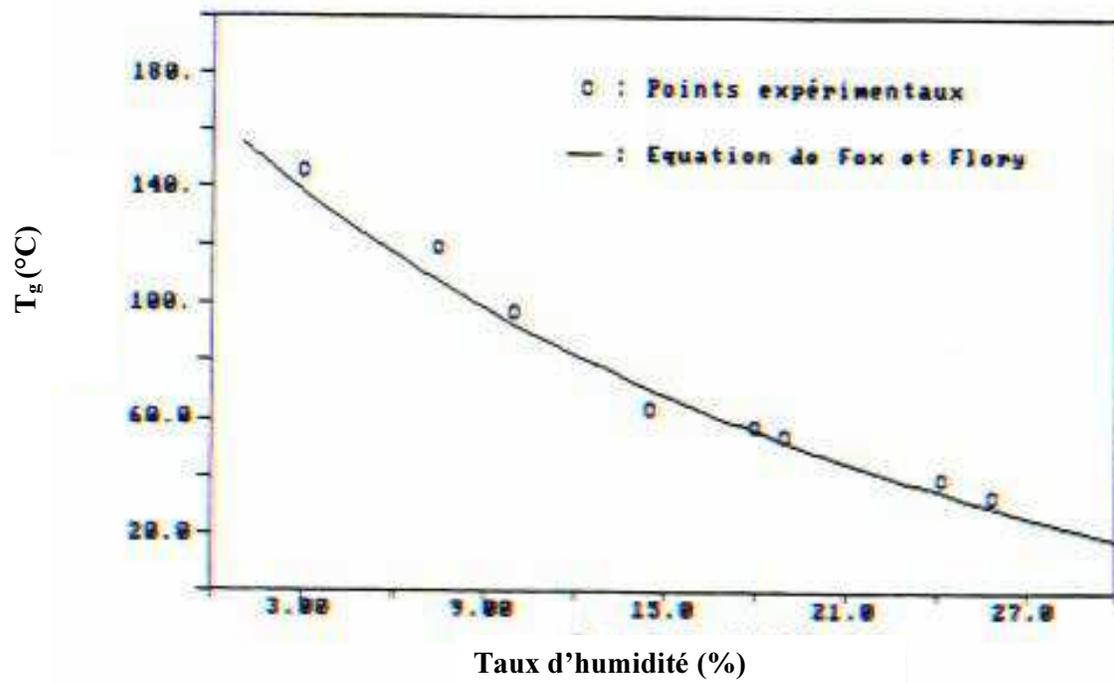


Figure 1-8. Variation de la température de transition vitreuse du gel de polyacrylamide en fonction de la teneur en eau (Do-Amoral Sobral, 1992)

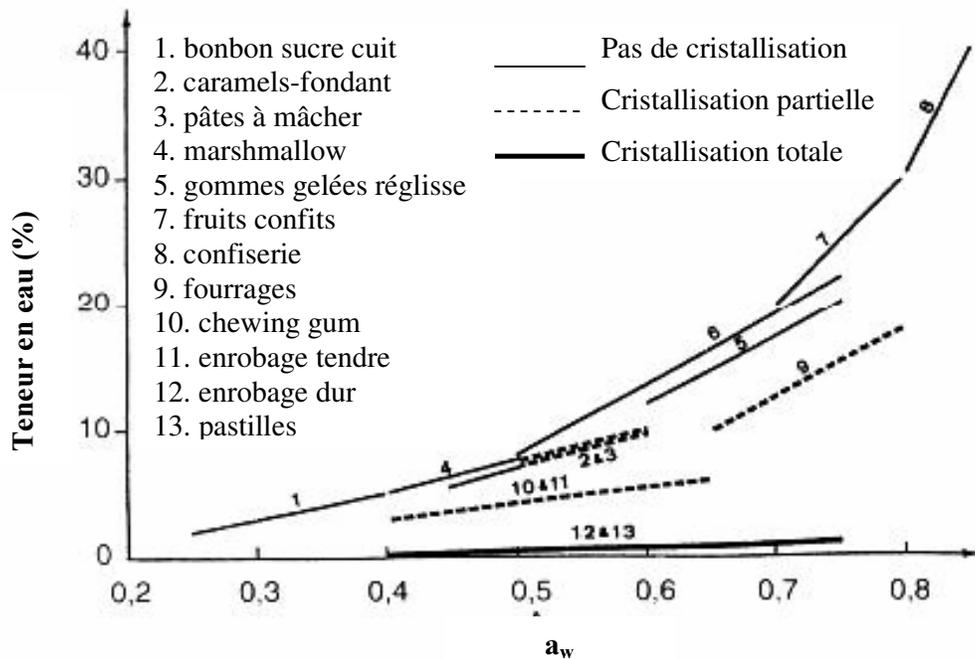


Figure 1-9. Relation entre la teneur en eau et l' a_w pour des produits de confiserie (D'après Bussiere et Serpelloni, 1985). Importance du niveau du cristallisation des sucres

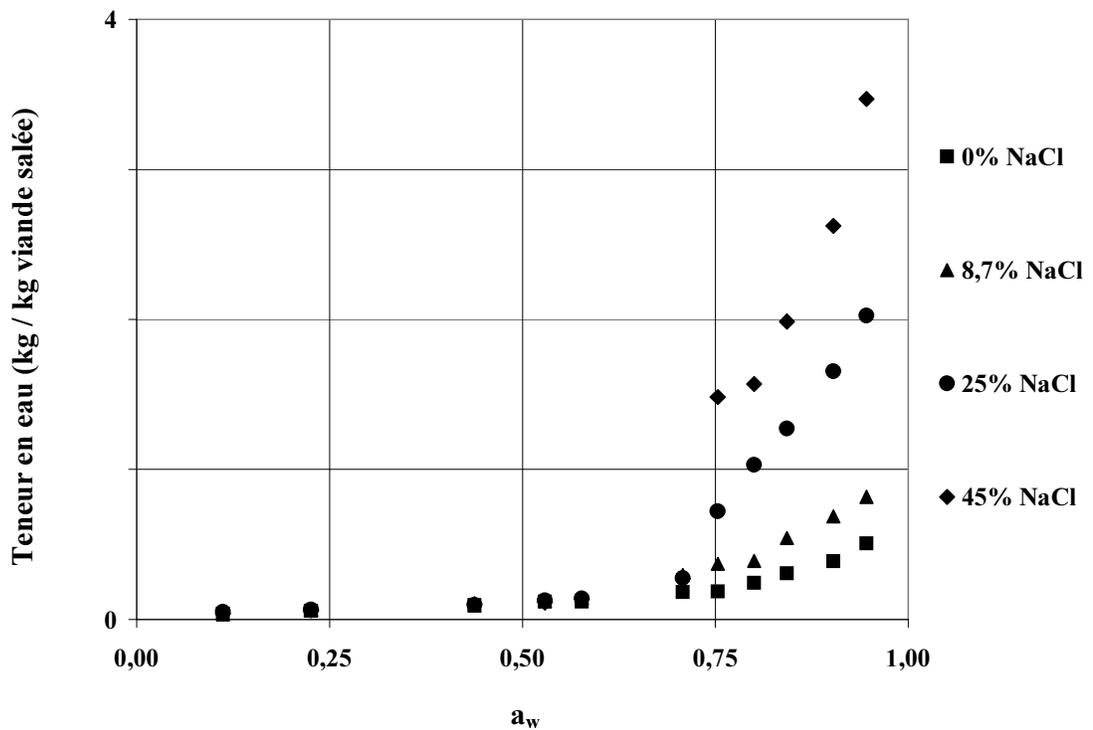


Figure 1-10. Isothermes de sorption à 26 °C d'un muscle de viande de porc, pour des teneurs en sel variant de 0 à 45 kg/ 100 kg de muscle anhydre sans sel (Comaposada *et al.*, 2000a et b)

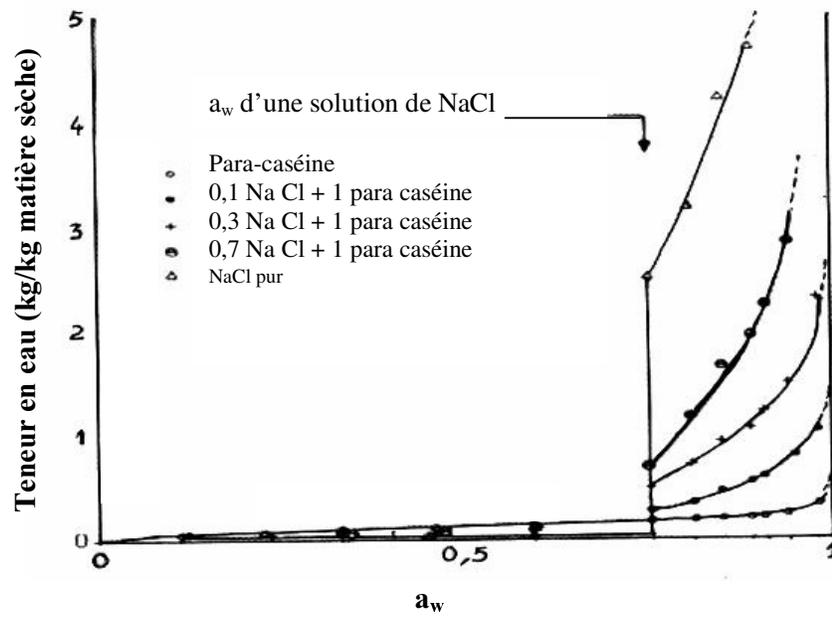


Figure 1-11. Isotherme de sorption de différents mélanges de para-caséine – sel à 20 °C (Hardy, 1984)

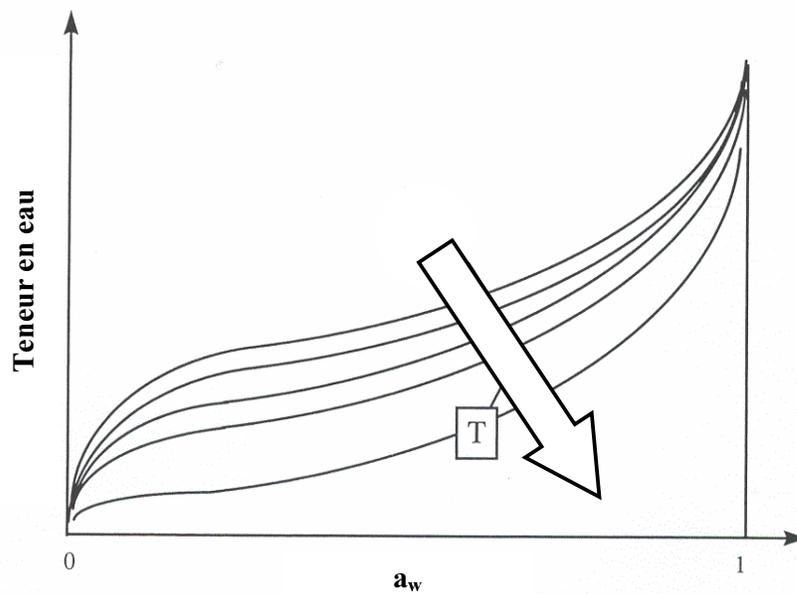


Figure 1-12. Effet de la température sur l'isotherme de sorption

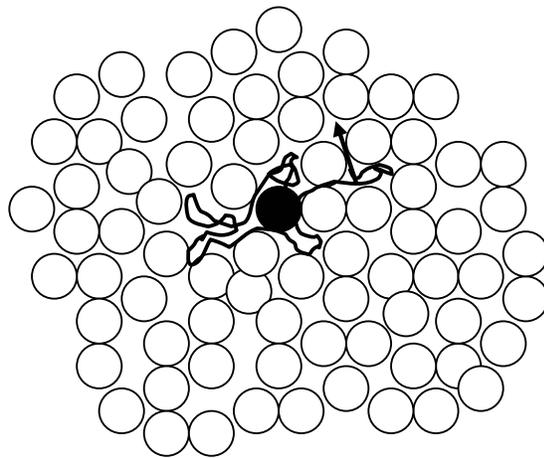
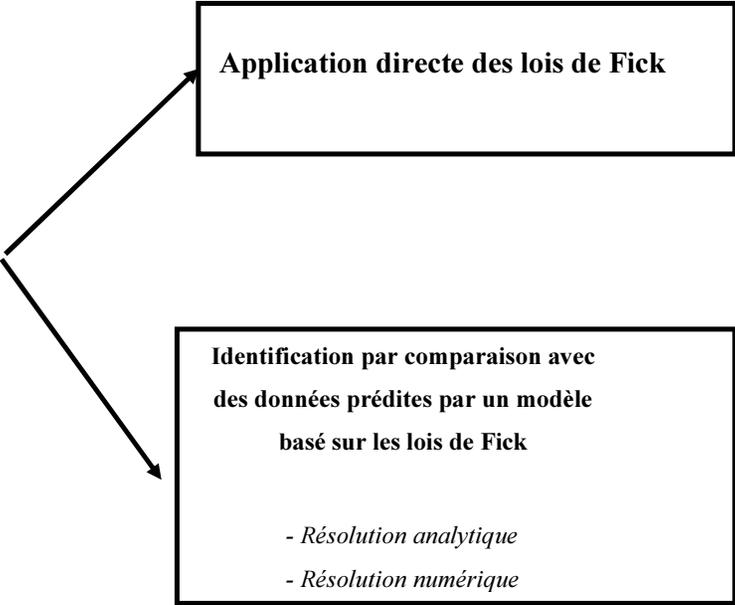


Figure 1-13. Description schématique de la mobilité moléculaire dans les liquides (Cussler, 1989)

Méthodes expérimentales

Méthode de traitement des données

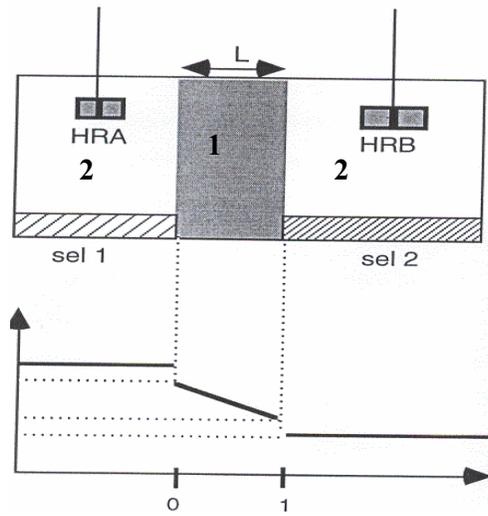


<i>Méthode</i>	<i>Loi de Fick</i>	<i>Substance diffusante</i>	
		<i>Eau</i>	<i>Soluté</i>
<p>1. Perméation</p> <p>Régime permanent Phase d'établissement du régime permanent</p>	<p>1ÈRE</p> <p>2^{ème}</p>	<p>+</p> <p>+</p>	<p>+</p> <p>+</p>
<p>2. Méthodes de Sorption / désorption</p> <p><i>Sorption / désorption dans une enceinte climatisée</i></p> <p><i>Une cinétique</i> <i>Plusieurs cinétiques</i></p> <p><i>Séchage</i></p>	<p>2^{ème}</p>	<p>+</p>	
<p>3. Courbes concentrations - distance</p> <p>Cylindres accolés <i>Déshydratation</i></p> <p>Réhydratation Séchage</p>	<p>2^{ème}</p>	<p>+</p>	<p>+</p>

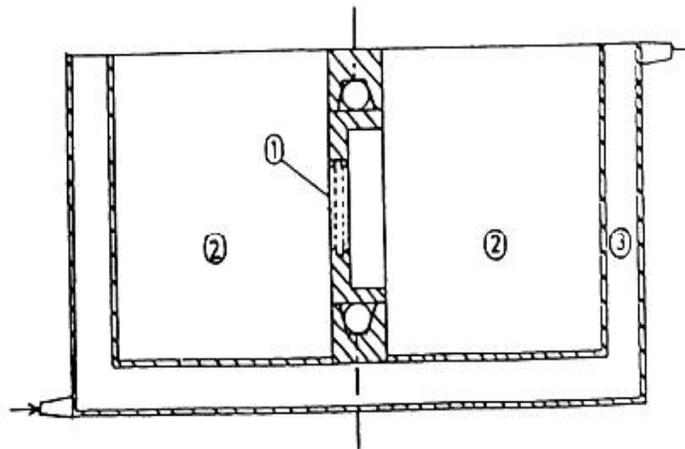
Figure 1-14. Méthodes de détermination de la diffusivité apparente

Tableau 1-1. Valeurs des diffusivités à dilution infinie de certains ions dans l'eau (Cussler, 1989)

Cation	$D \times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Anion	$D \times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
H ⁺	9,31	OH ⁻	5,28
Li ⁺	1,03	F ⁻	1,47
Na ⁺	1,33	Cl ⁻	2,03
K ⁺	1,96	Br ⁻	2,08
Rb ⁺	2,07	I ⁻	2,05
Cs ⁺	2,06	NO ³⁻	1,9
Ag ⁺	1,65	SO ₄ ²⁻	1,06
Ca ⁺	0,79	CO ₂ ³⁻	0,92
Mg ²⁺	0,71	Fe(CN) ₆ ³⁻	0,98



(a)



(b)

Djelveh et Gros, 1988; Djelveh *et al.*, 1989

- 1. Support du produit
- 2. Compartiments agités
- 3. Double enveloppe permettant de faire des mesures isothermes

Figure 1-15. Méthode de perméation. Cellule de diffusion

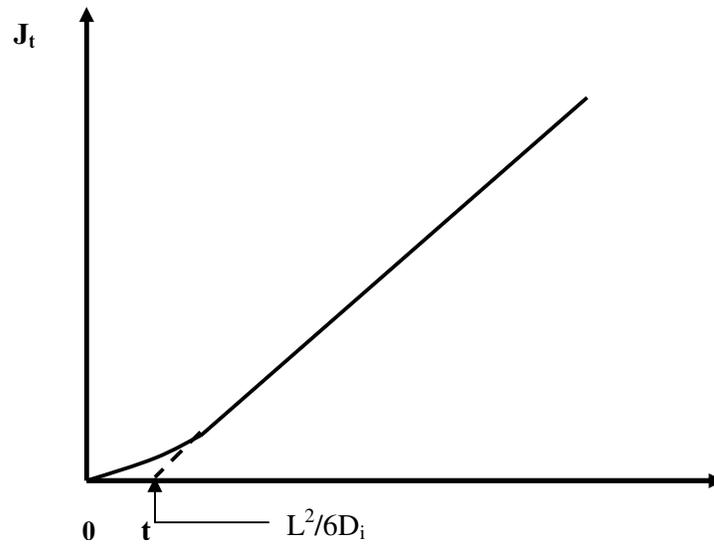


Figure 1-16. Méthode de perméation. Estimation de la diffusivité apparente à partir de la variation de la quantité de soluté $J_t = f(t)$

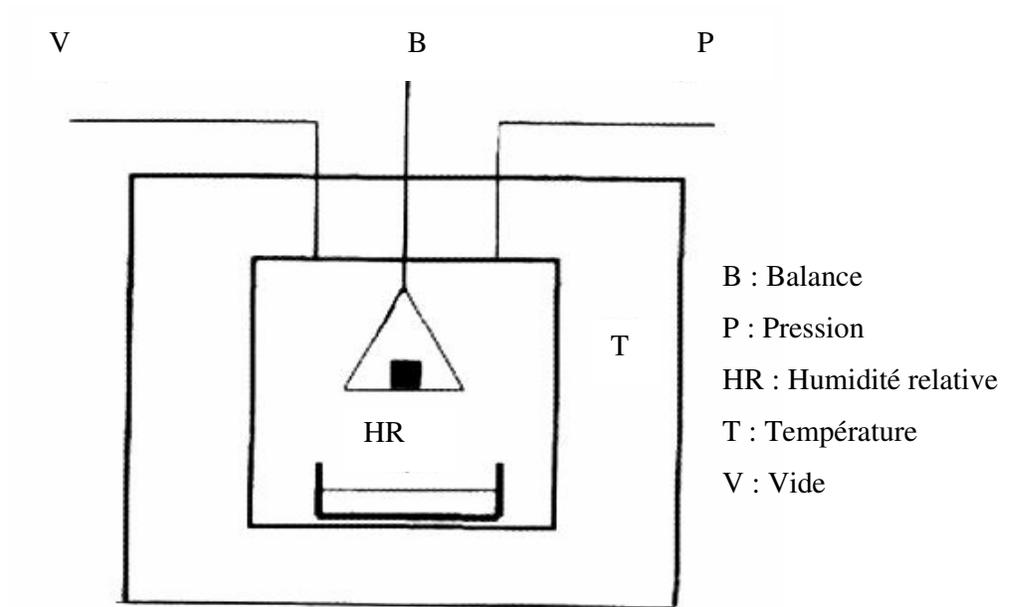


Figure 1-17. Méthode de sorption / désorption (Saravacos et Maroulis, 2001)

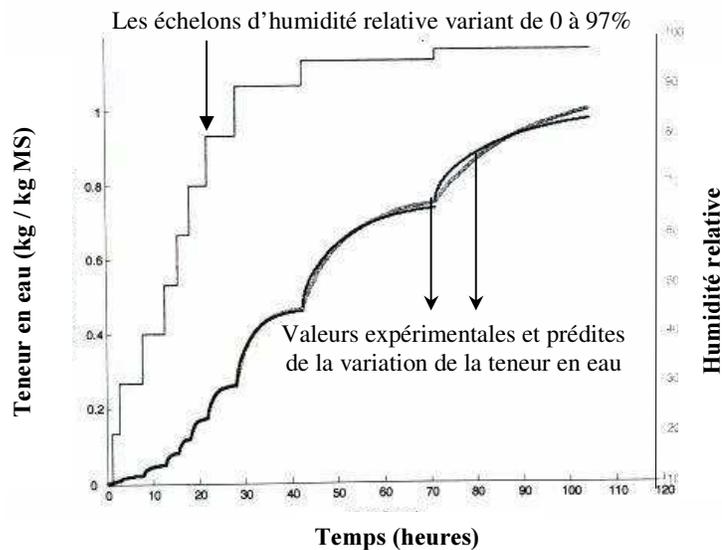
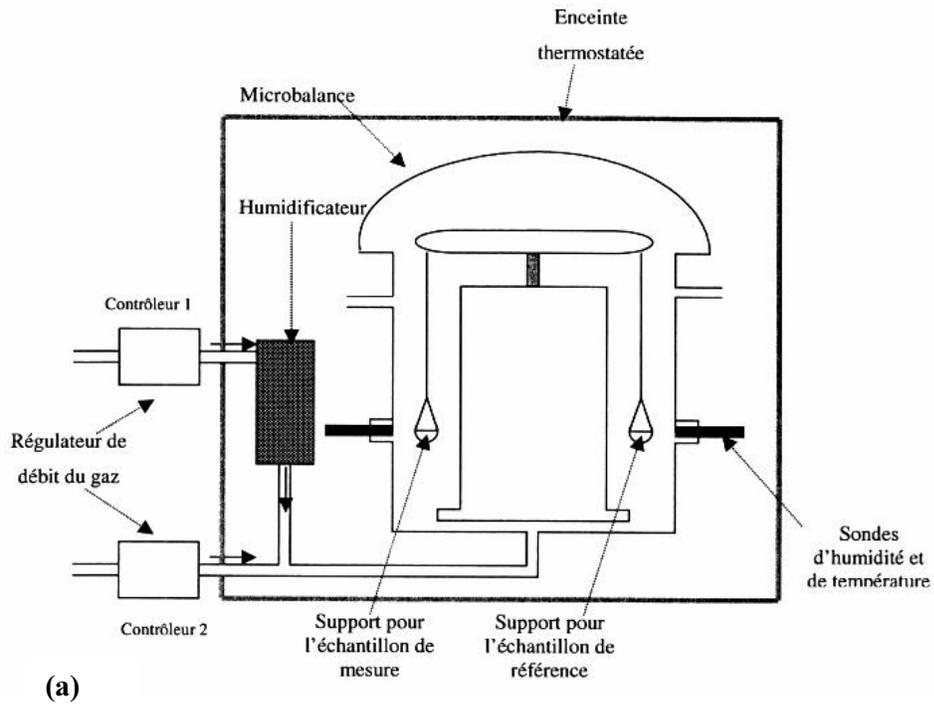


Figure 1-18. (a) Exemple de dispositif permettant de suivre la cinétique de sorption ou de désorption de l'eau dans un matériau. Représentation schématique du système DVS (Dynamic vapor System). (b) Cinétique de sorption d'une génoise à 20°C obtenue par le système DVS. (Guillard, 2003)

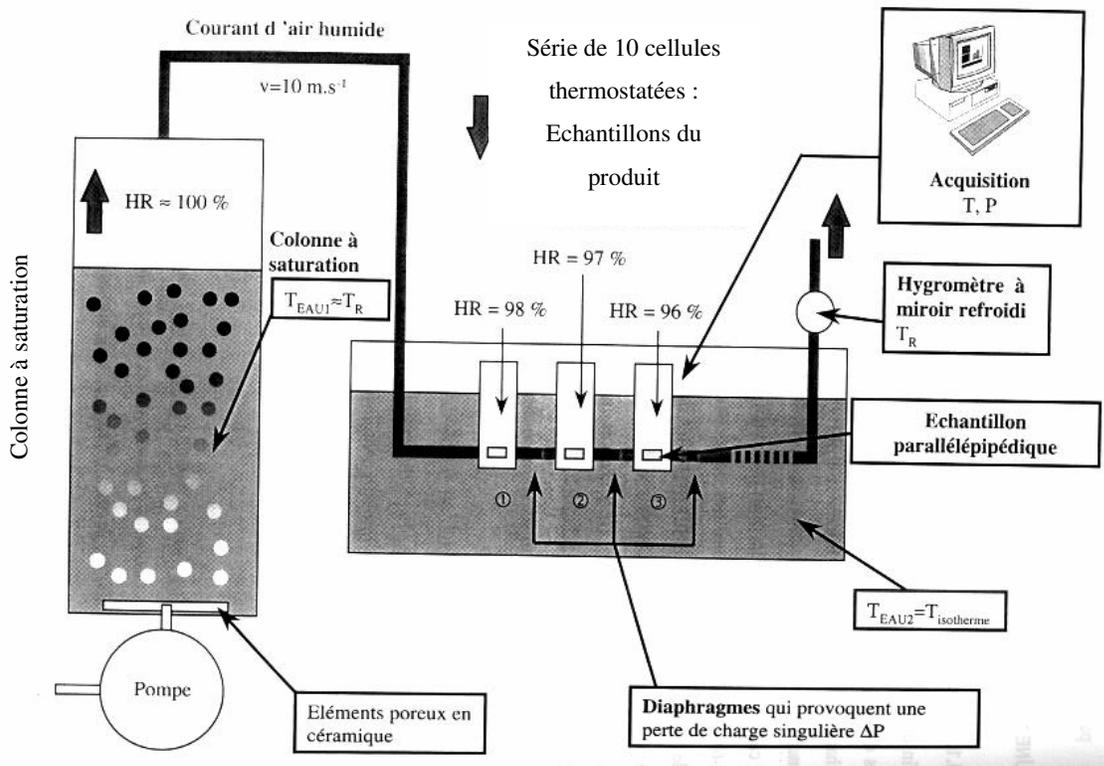
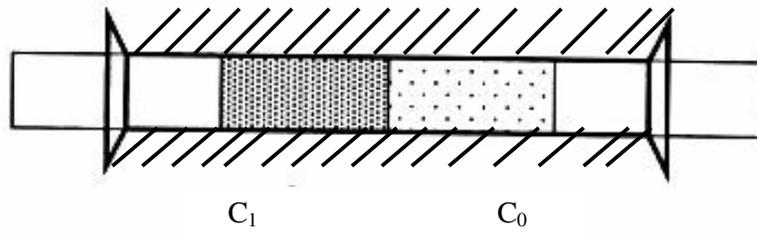
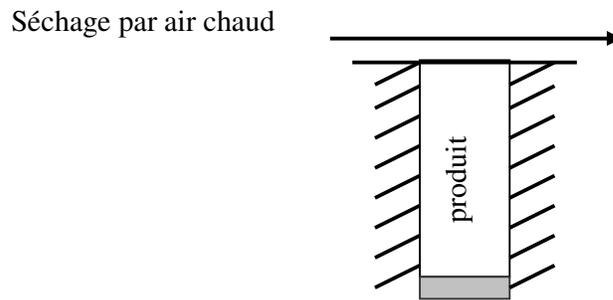


Figure 1-19. Schéma de l'appareil de mesure des isothermes de sorption mis au point par Baucour (2000)



(a) *Cylindres accolés*



(b) *Séchage mono-directionnel*

Figure 1-20. Méthode de mesure de profils de concentrations : *Cylindres accolés (a)* et *déshydratation par séchage (b)*

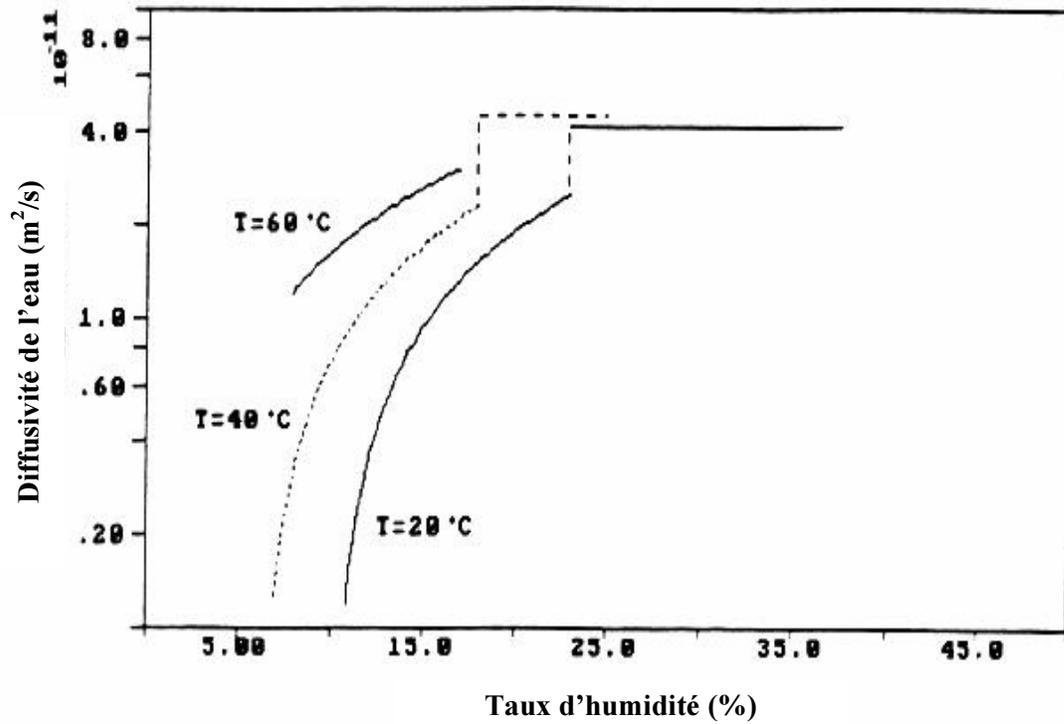


Figure 1-21. Comportement de la variation de la diffusivité apparente de l'eau en fonction de la teneur en eau dans le gel de polyacrylamide dans la région de la transition vitreuse (Do-Amaral Sorbal, 1992)

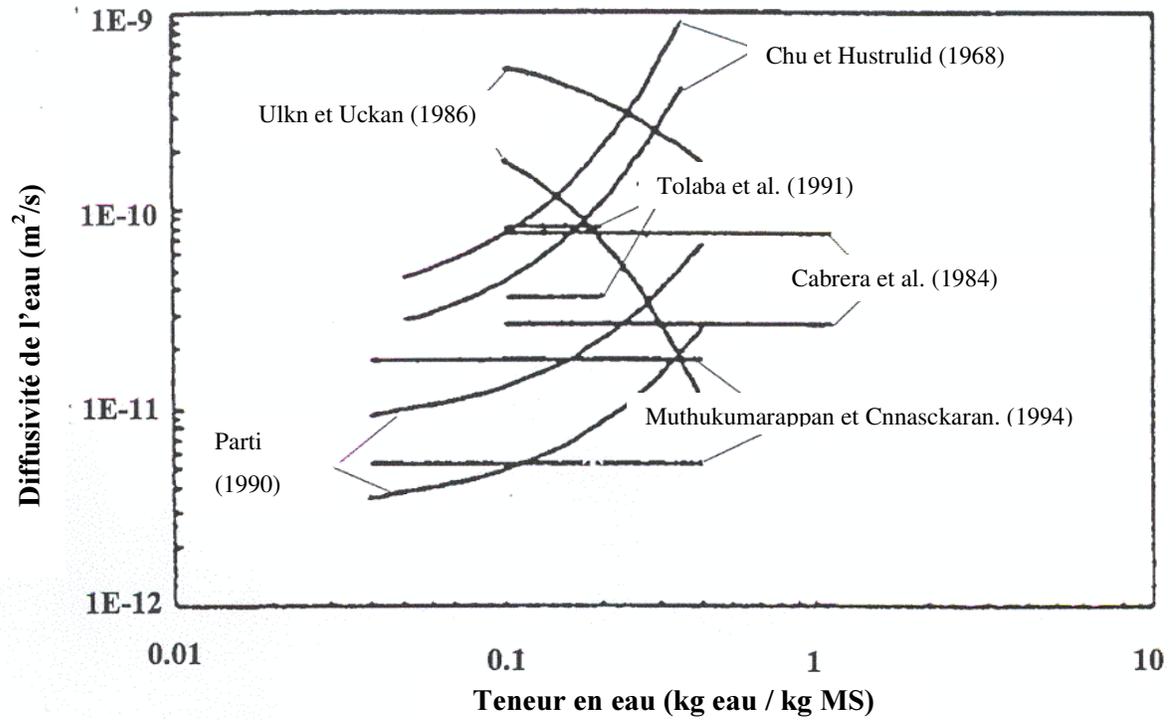


Figure 1-22. Variation de la diffusivité apparente de l'eau avec la teneur en eau dans le maïs déterminée par différents auteurs (Zogzas *et al.*, 1996)

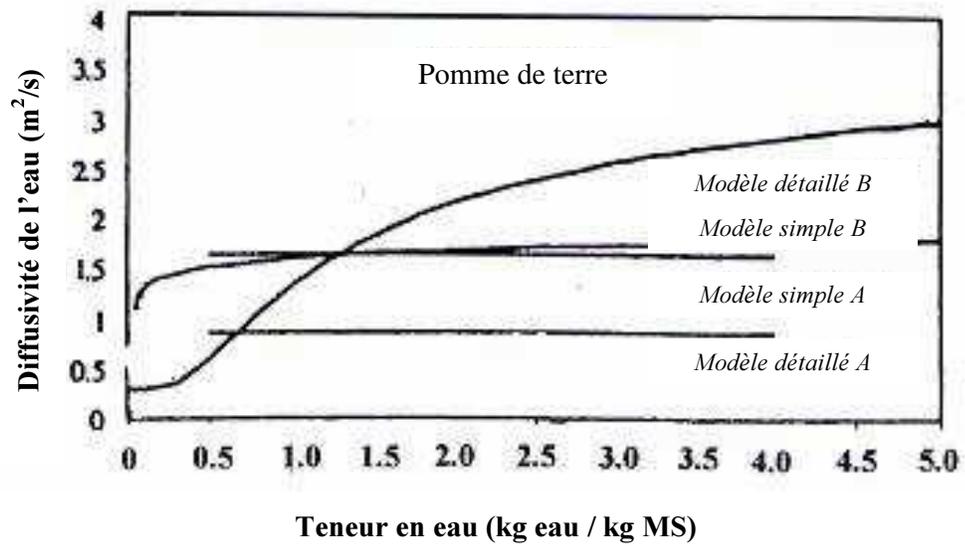


Figure 1-23. Identification de la diffusivité apparente de l'eau dans les pommes de terre séchées à 65°C (Zogzas et Maroulis, 1996)

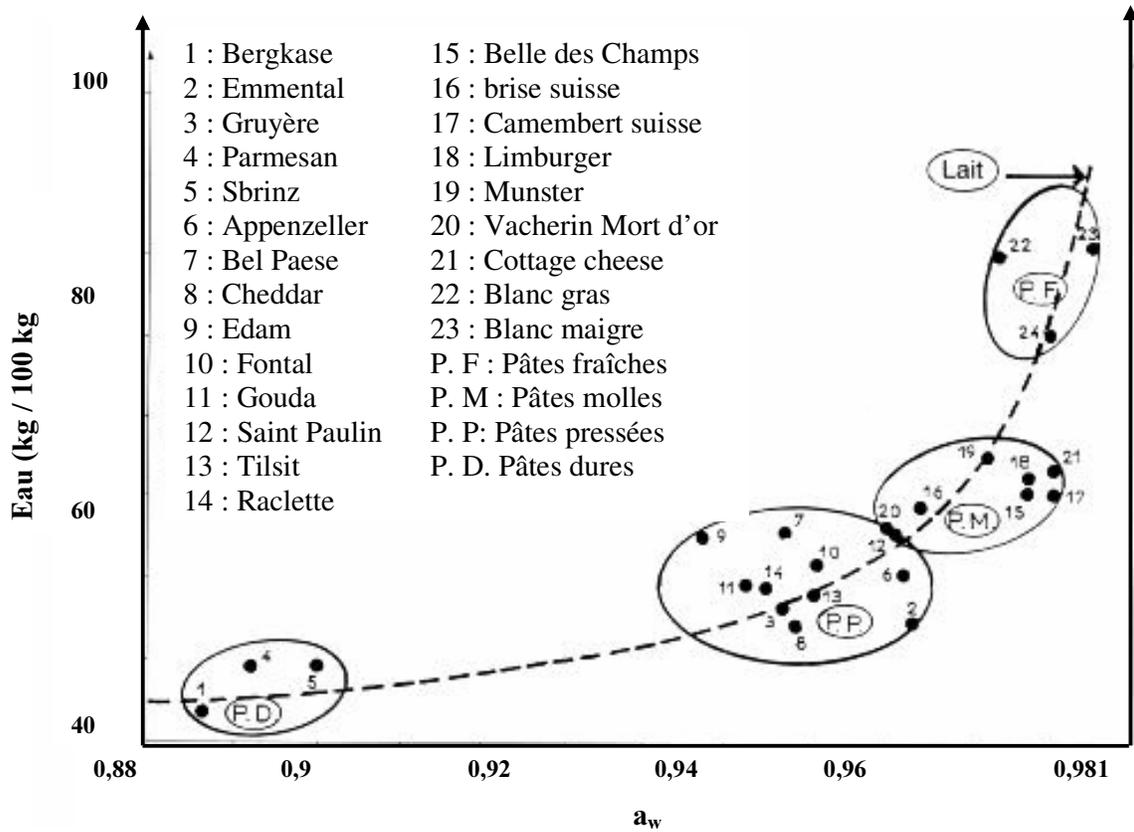
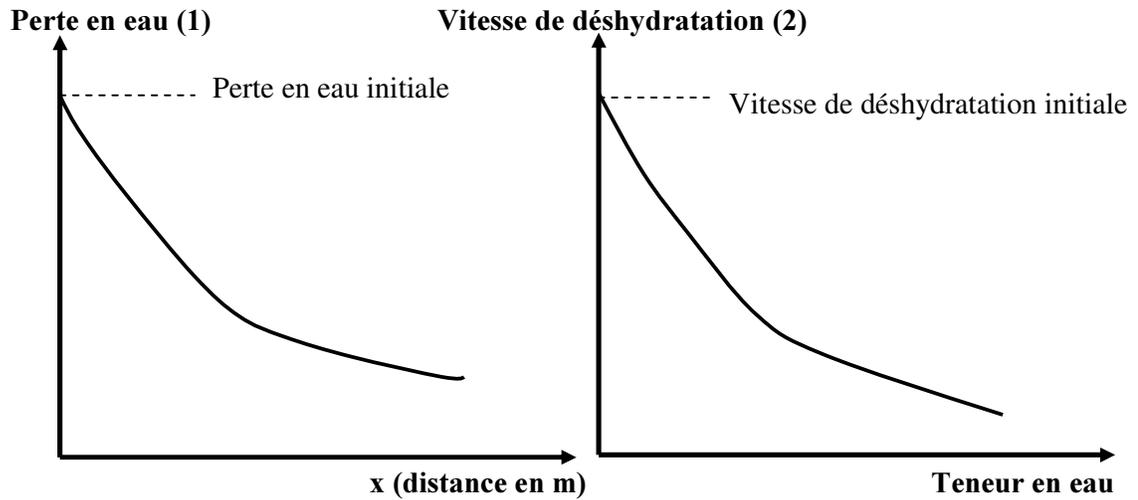


Figure 1-24. Positionnement des fromages sur un diagramme de variation de la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau (Hardy, 1984)

**Profil de teneur en eau (1) ou
Cinétique de déshydratation (2)**



Caractéristiques du produit :
Masse initiale, teneur en eau, masse volumique,
dimensions



$$\text{Densité de flux d'eau} [\text{kg eau} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = 100 \times \frac{\text{Perte en eau} \times m_0}{t \times S}$$

$$\text{Densité de flux d'eau} [\text{kg eau} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{\text{Vitesse de déshydratation} \times m_s}{S}$$

avec :

Vitesse de déshydratation [kg eau. kg de matière sèche⁻¹.m⁻².s⁻¹]

Perte en eau [kg eau / 100 kg]

m₀ [kg de produit] Masse initiale du produit

S [m²] Surface d'échange

t [s] Temps d'analyse

m_s [kg] Masse de matière sèche

Figure 1-25. Procédure d'estimation des densités de flux d'eau initiales générées dans les produits selon les procédés

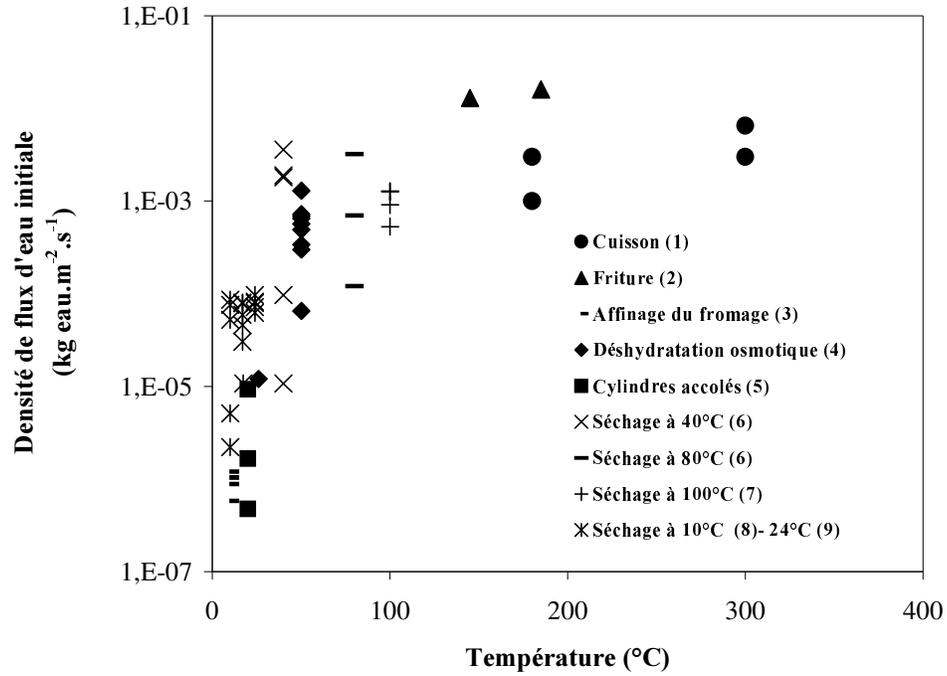


Figure 1-26. Variation des densités de flux d'eau générées en fonction de la température selon les procédés

1. Broyart (1998)
2. Raoult et Graille (1997)
3. Kay et Heeschen (1981)
4. Bohuon (1995)
5. Guillard, (2003)
6. Boudhrioua et al. (2002)
7. Bimbenet et al. (1970)
8. Daudin et al. (1992)
9. Ripoche et al. (1995)

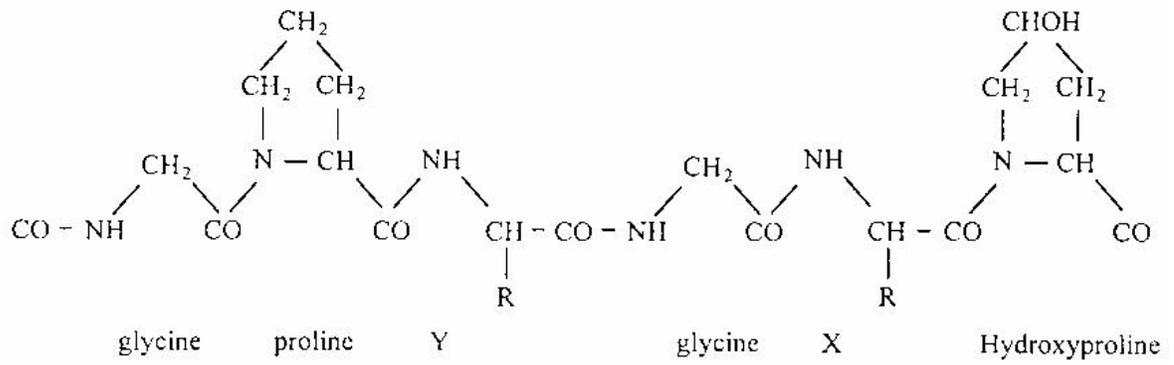


Figure 2-1. Structure chimique de la gélatine (Bell, 1989)

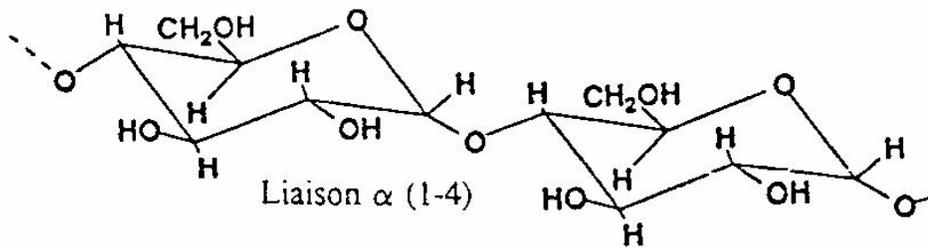


Figure 2-2. Structure chimique de l'amylose

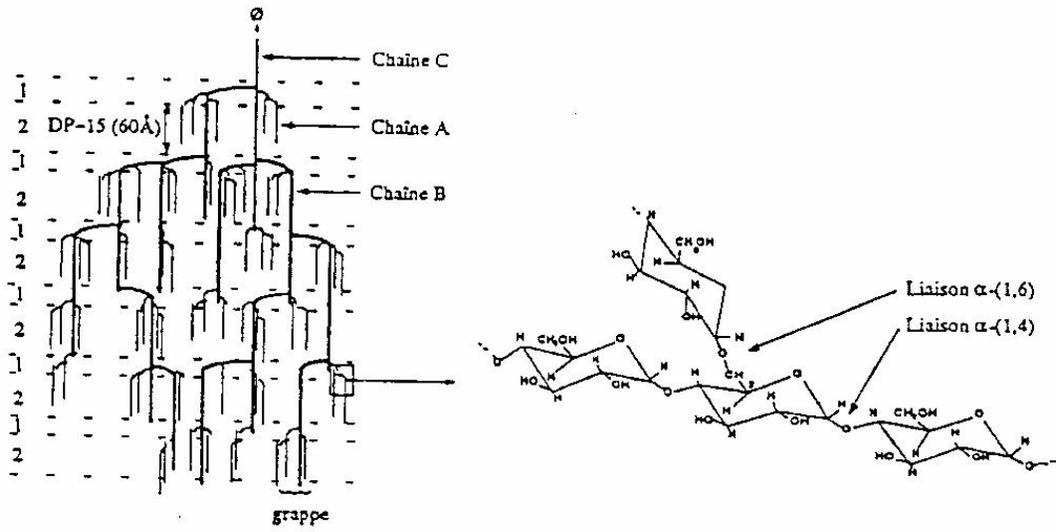


Figure 2-3. Structure chimique de l'amylopectine (Blueon *et al.*, 1990)

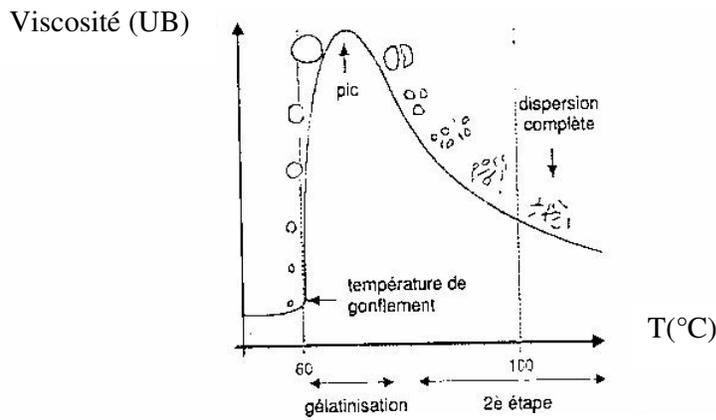
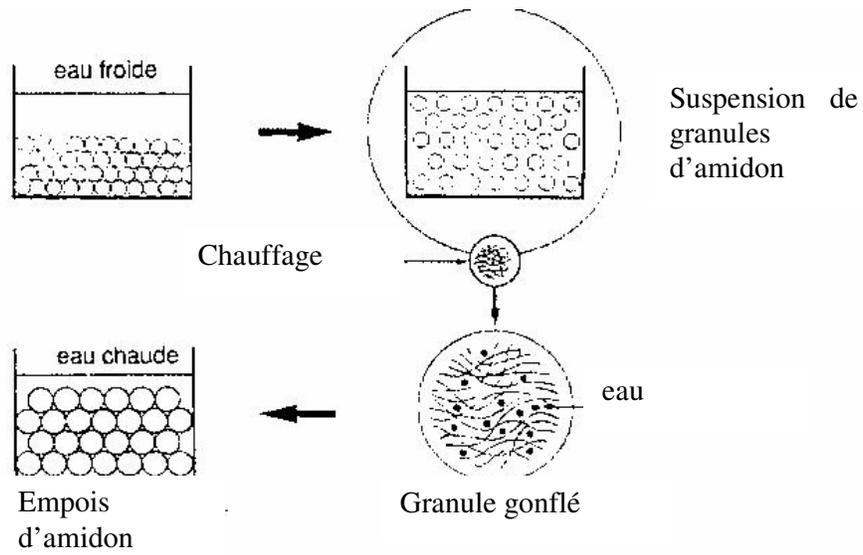
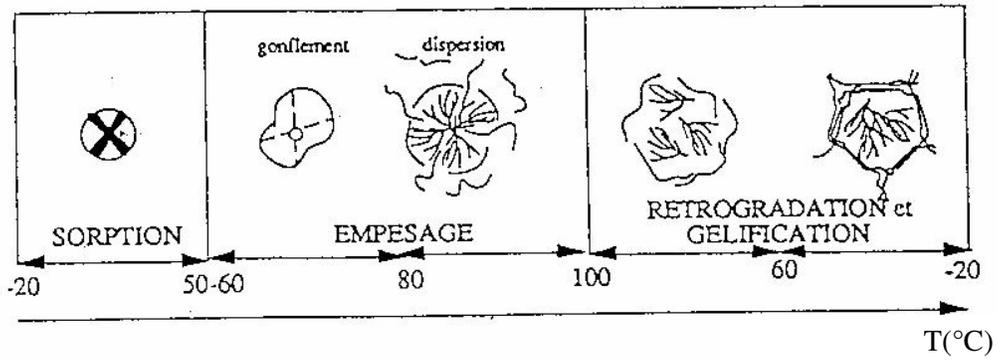


Figure 2-4. Transformations hydrothermiques de l'amidon (Blueon *et al.*, 1990)

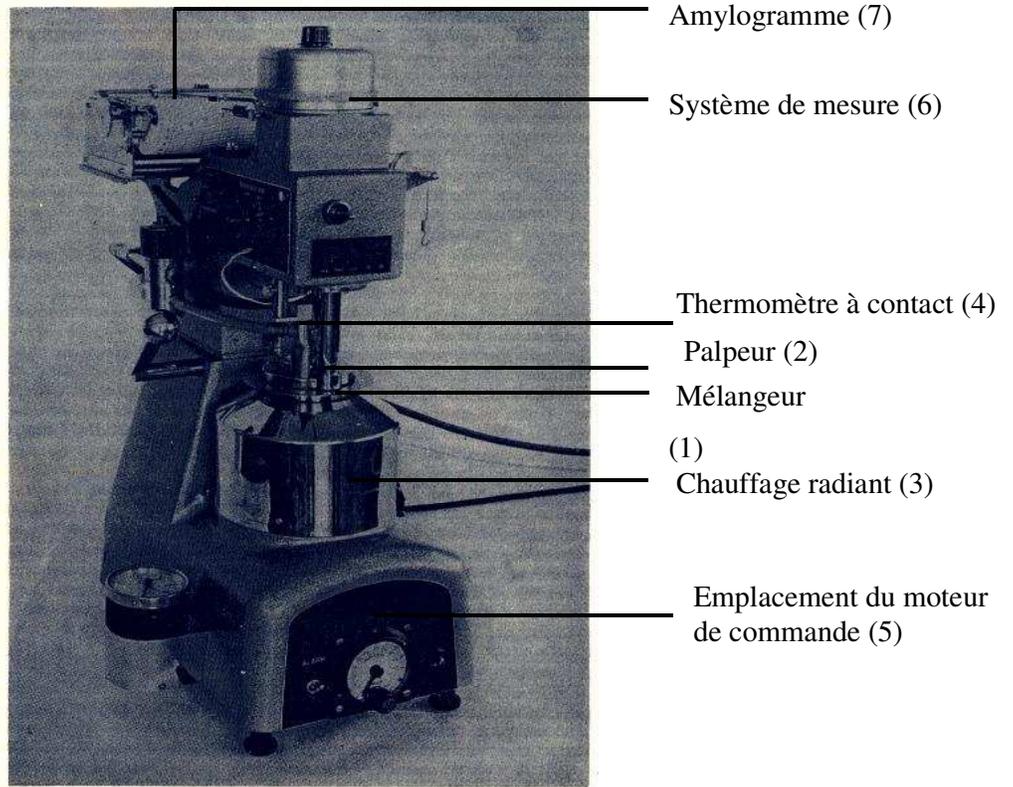


Figure 2-5. Description de viscoamylographe Brabender®, type VA1, Duisburg, Germany

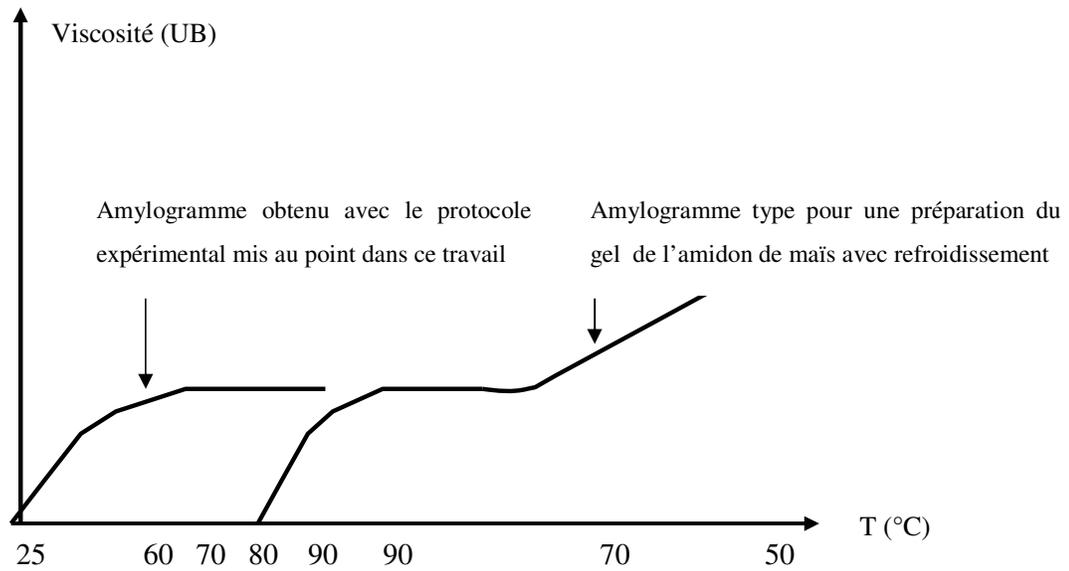


Figure 2-6. Comparaison de l'amylogramme d'amidon de maïs obtenu dans ce travail avec l'amylogramme type de l'amidon de maïs

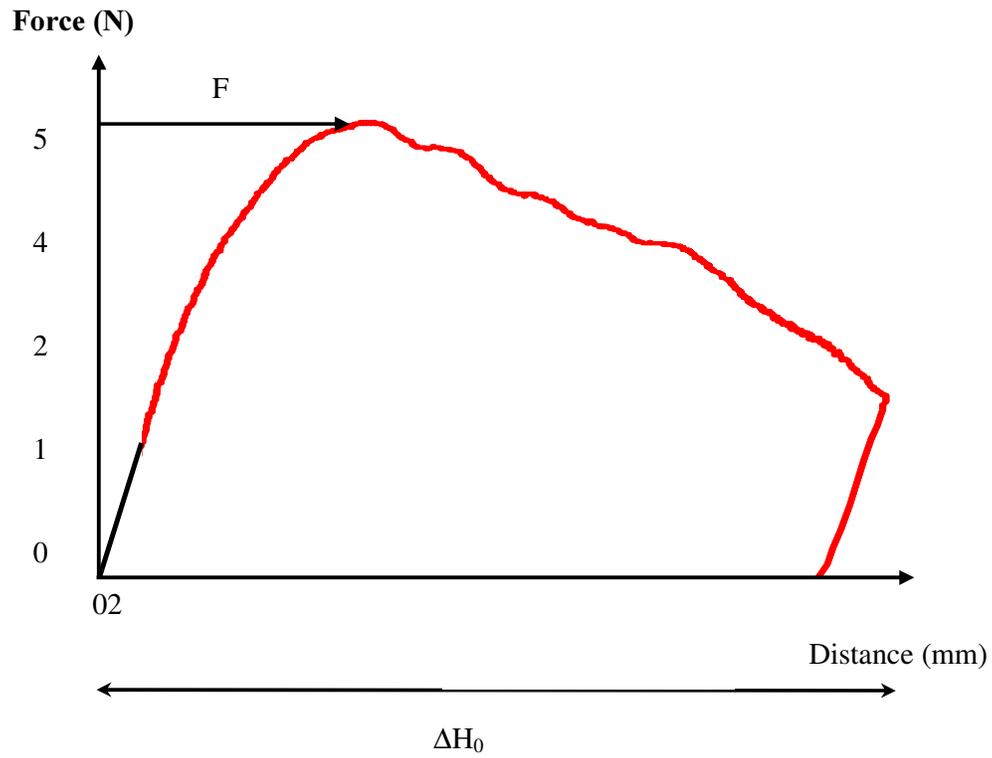


Figure 2-7. Courbe type enregistrée par le TAXT2 au cours des mesures en pénétrométrie sur des rondelles de banane (Boudhrioua *et al.*, 2002)

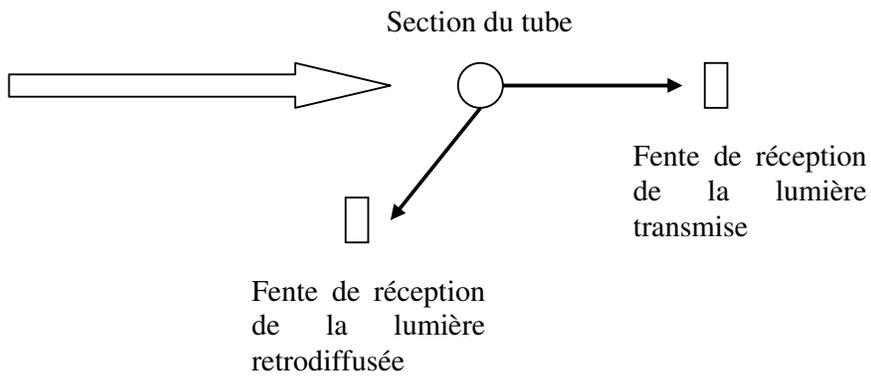
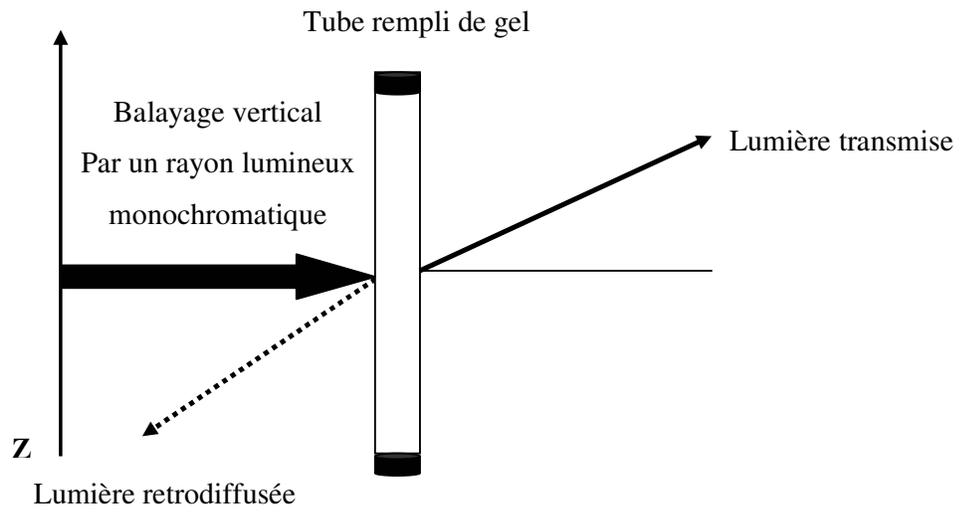
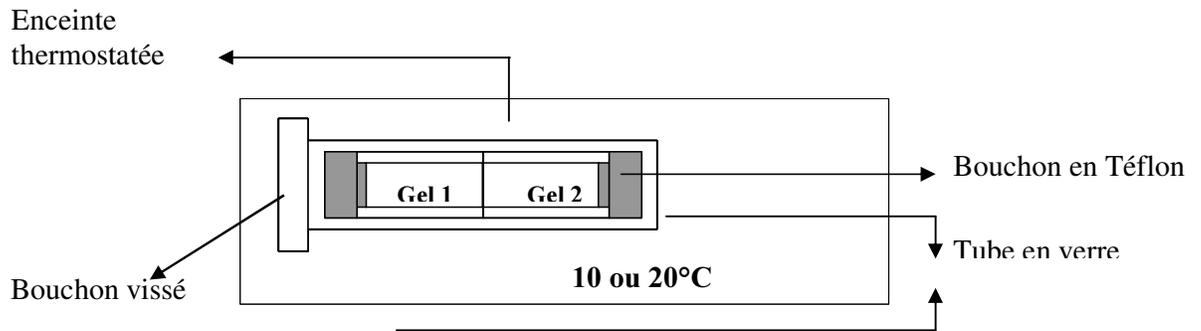


Figure 2-8. Mesure de l'homogénéité du gel au Turbiscan



Cylindres en Plexiglass®

Bouchon en Téflon

Figure 2-9. Système des cylindres accolés (essais CAN et CASn)

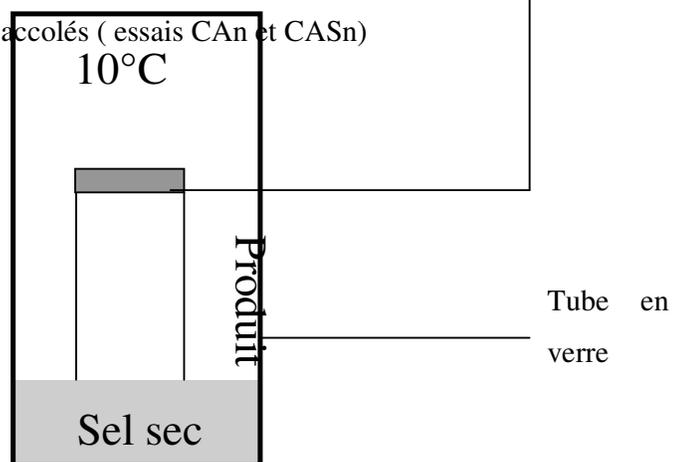


Figure 2-10. Système de salage à sec

Dimensions du tube en verre : 135 × 55 mm et celles des cylindres en Plexiglass® : 55 mm × 25 mm

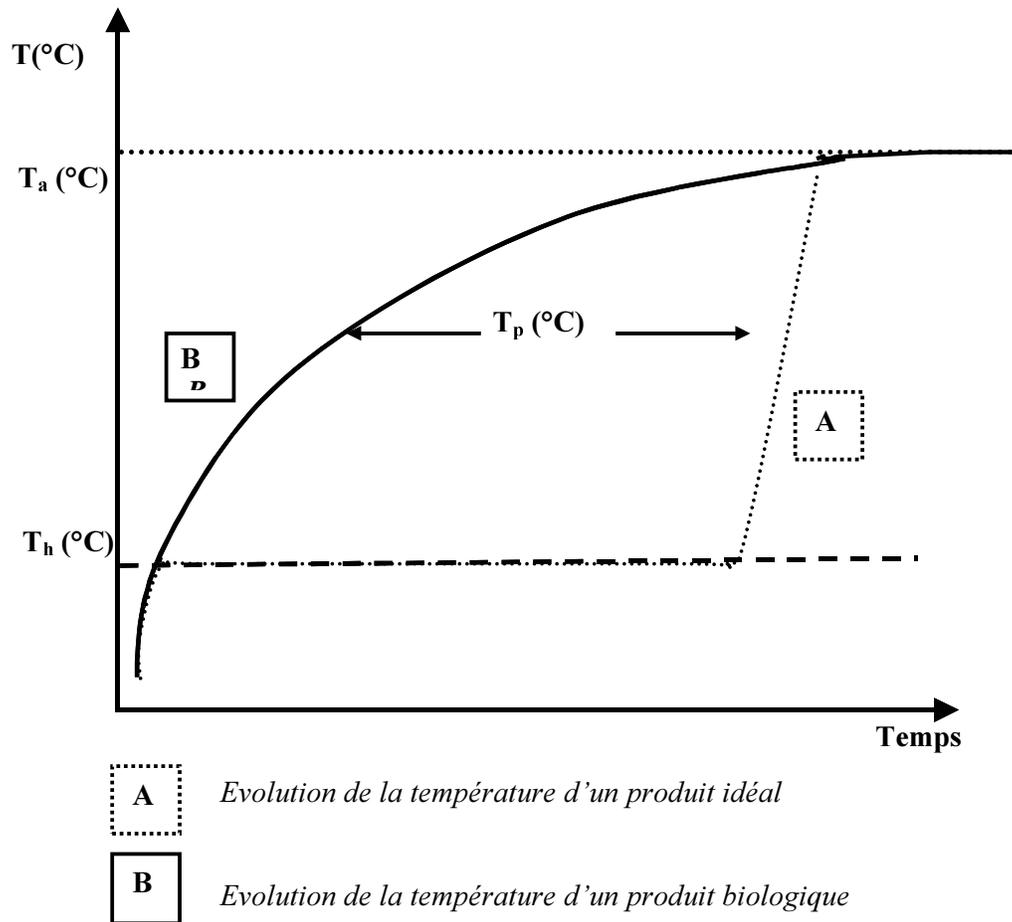
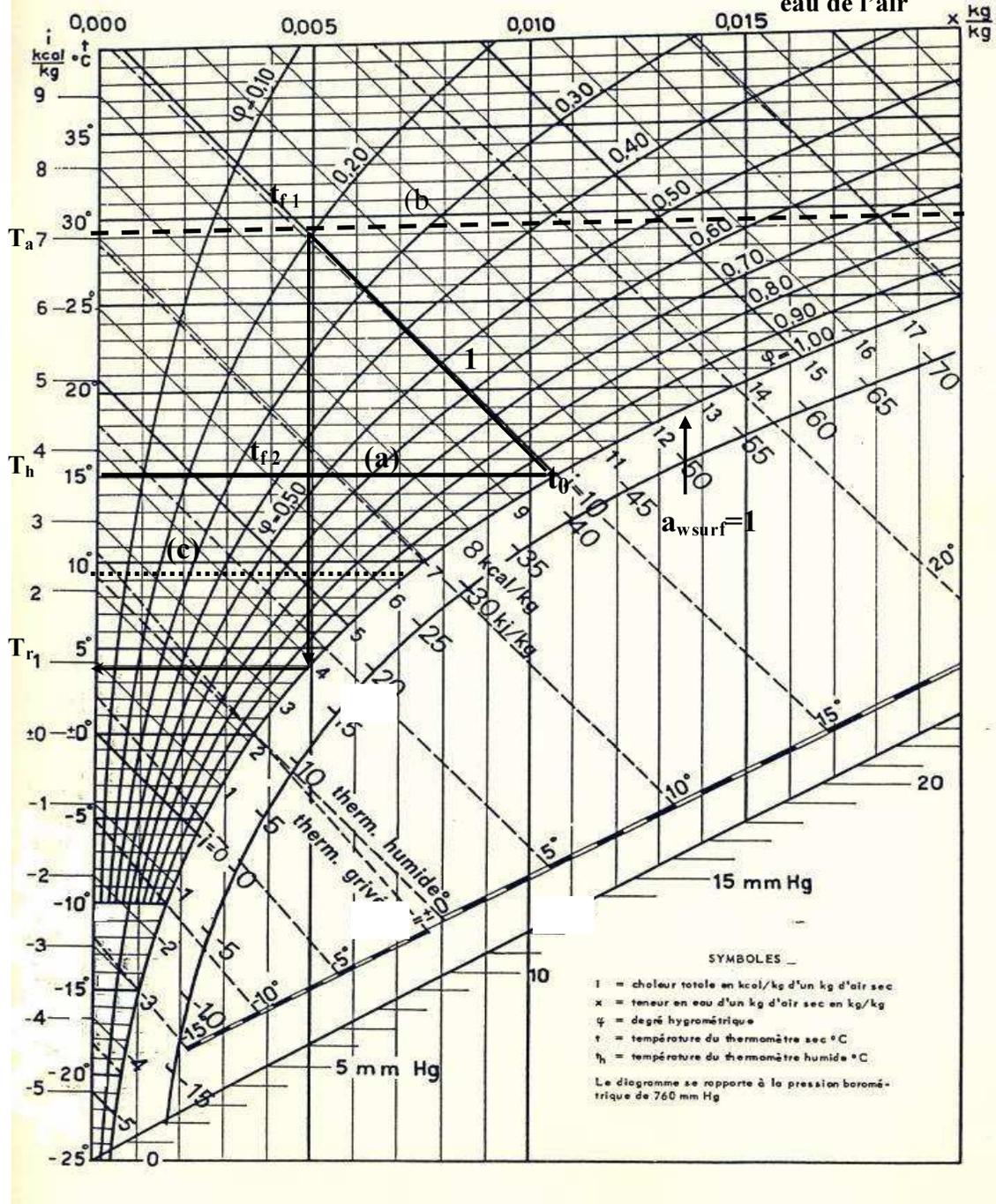


Figure 2-11. Evolution schématique de la température d'un produit au cours d'une expérience classique de séchage

Température (°C)

Teneur en eau de l'air



- (1) Séchage isenthalpique
 - - - (b) Produit maintenu à $T > T_h$
 - (c) Produit maintenu à $T < T_h$
- } Séchage à température de produit maintenue

Figure 2-12. Diagramme de l'air humide. Faisabilité des expériences de séchage à température du produit maintenue constante

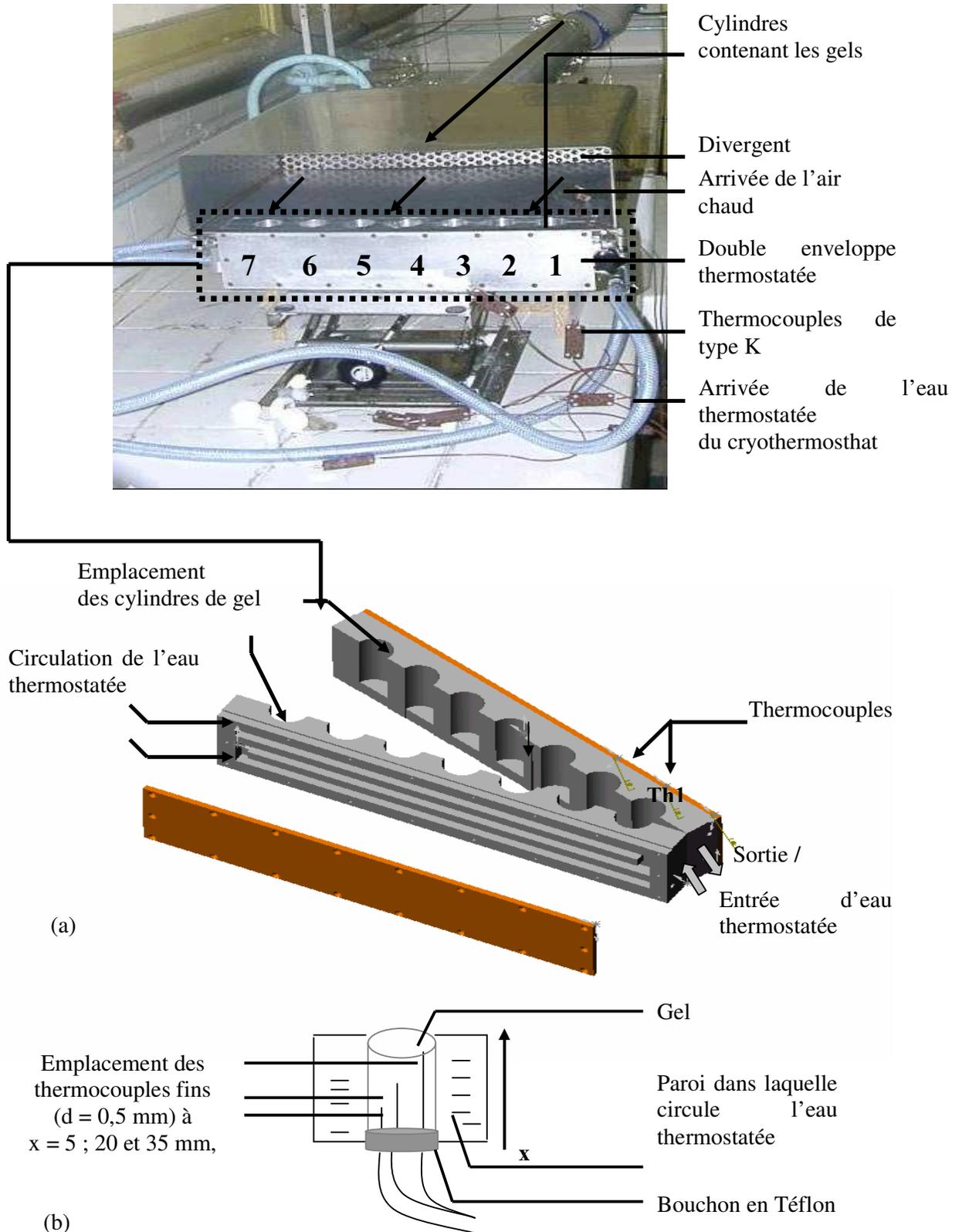
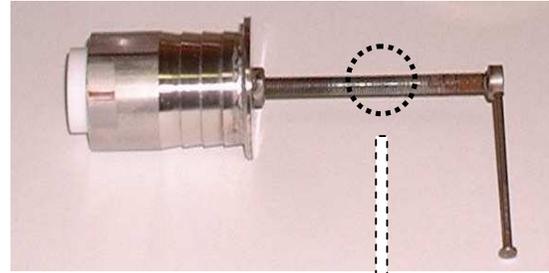
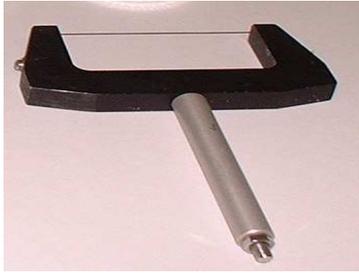


Figure 2-13. Cellule de séchage à température du produit maintenue constante (a) Emplacement des thermocouples dans les gels (b)



(a) Fil de découpe

(b) Système de piston

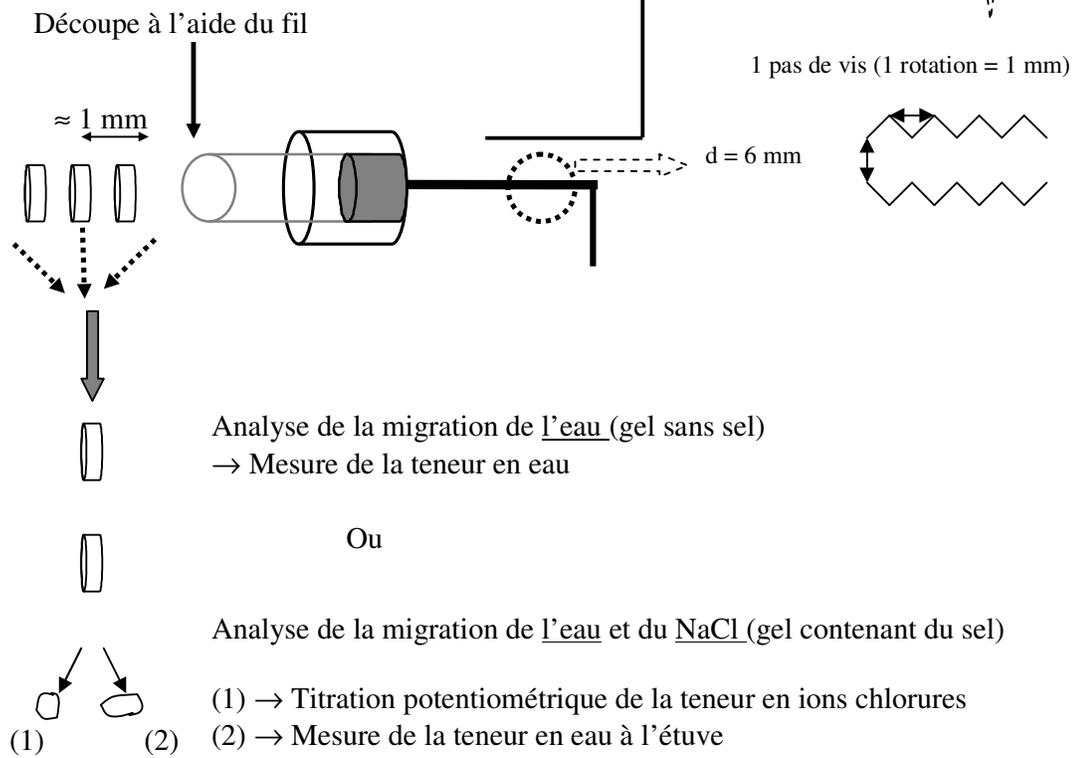


Figure 2-14. Système de découpe des cylindres pour l'obtention des profils de concentrations

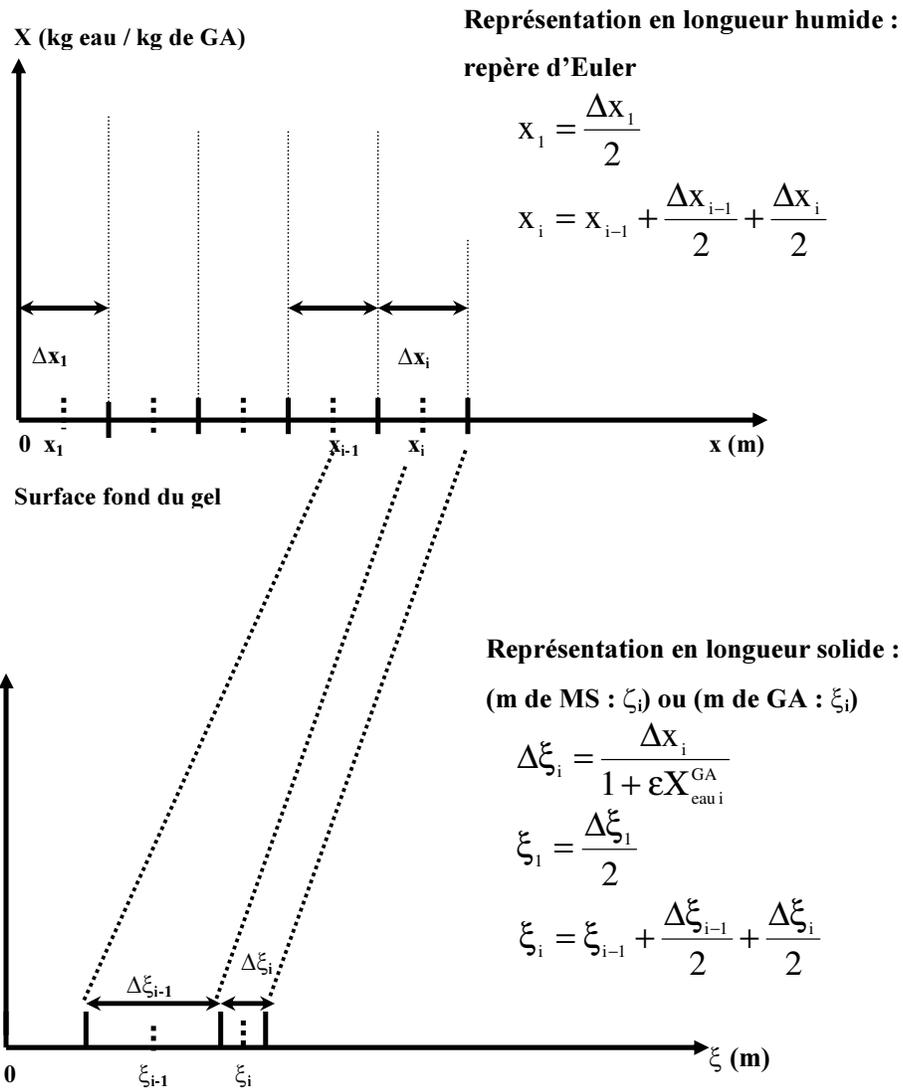


Figure 2-15. Changement de repère appliqué aux profils de teneur en eau

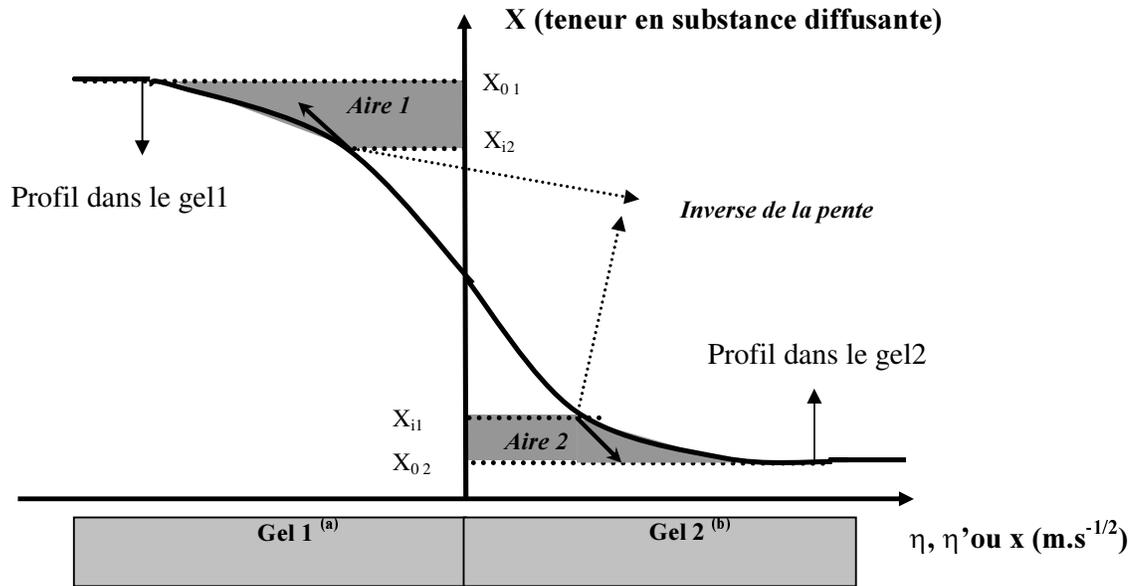
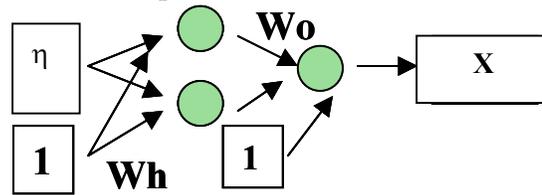


Figure 2-16. Principe de traitement des profils de concentrations pour calculer la diffusivité apparente en chaque point

(a) : Cas de gel en déshydratation ou en dessalage

(b) : Cas de gel en réhydratation ou en imprégnation en sel

- a) Initialisation de réseau : Fixation de nombre de neurones en couche cachée à $n = 2$
 b) Identification des matrices de poids (W_h) et de biais (W_o)



- c) Simulation de la concentration X en fonction de η

- c1) Détermination de la valeur de la fonction tanh de la couche cachée (NetHid)
 c2) Détermination de la valeur de X à l'aide de la fonction linéaire de la couche de sortie

$$\mathbf{NetHid} = \mathbf{tanh} \left(\begin{array}{|c|c|} \hline \eta & 1 \\ \hline \end{array} \times \begin{array}{|c|c|} \hline \mathbf{Wh(1,1)} & \mathbf{Wh(1,2)} \\ \hline \mathbf{Wh(2,1)} & \mathbf{Wh(2,2)} \\ \hline \end{array} \right)$$

$$\mathbf{puis} \quad \mathbf{X} = \begin{array}{|c|c|} \hline \mathbf{NetHid} & 1 \\ \hline \end{array} \times \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{Wo(1,1)} \\ \hline \mathbf{Wo(2,1)} \\ \hline \mathbf{Wo(3,1)} \\ \hline \end{array}$$

Figure 2-17. Principe de lissage des profils expérimentaux par un réseau de neurones. Prédiction de la concentration de la substance diffusante en fonction de l'abscisse η

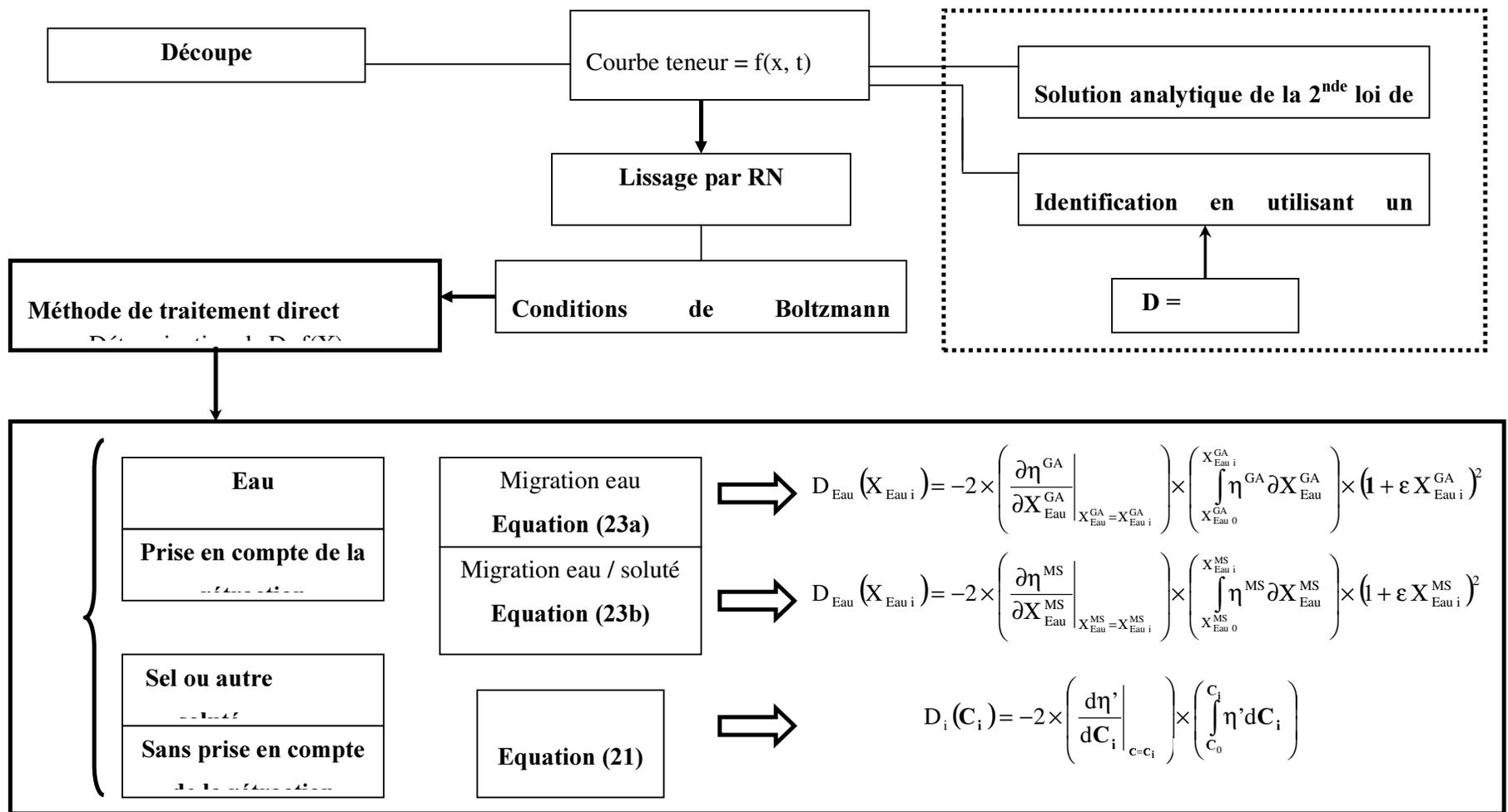
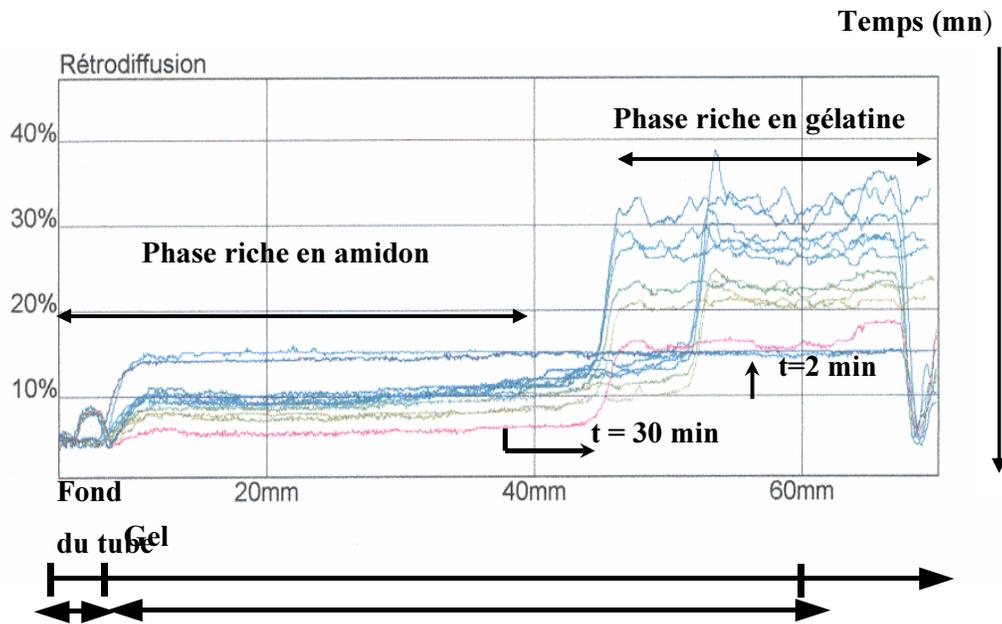
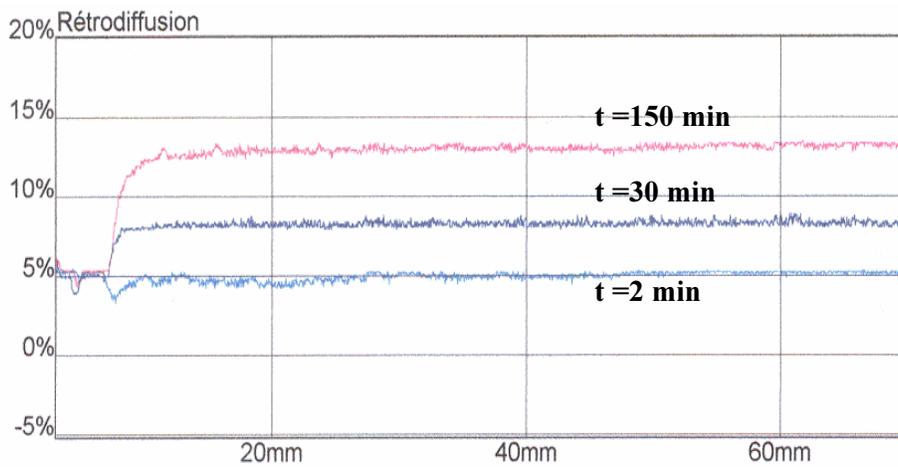


Figure 2-18. Méthodes de détermination des diffusivités apparentes d'eau et du sel utilisées dans ce travail



(a) Gel Amidon / Gélatine ($A/G = 0,1$), $\omega_{0\text{eau}} = 0,9 \text{ kg eau / kg total}$



(b) Gel Amidon / Gélatine ($A/G = 2$), $\omega_{0\text{eau}} = 0,9 \text{ kg eau / kg total}$

Figure 3-1. Suivi de l'évolution de l'homogénéité des gels (a) et (b) au Turbiscan. Enregistrement du pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du gel et son évolution au cours du temps de stockage

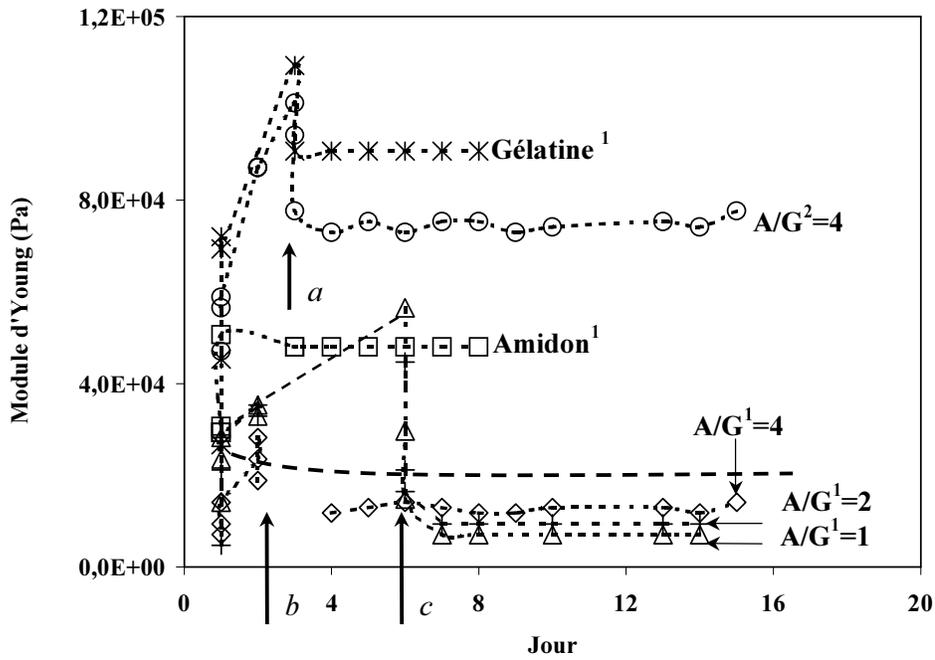


Figure 3-2. Evolution du module d'Young des gels au cours du stockage (initialement à 5°C, puis à 20°C). Les lettres *a*, *b* et *c* indiquent le moment où les gels sont mis à 20°C, les numéros (1) et (2) indiquent les fractions massiques initiales en eau (1) : $\omega_{0\text{eau}} = 0,9$ kg eau / kg total et (2) : $\omega_{0\text{eau}} = 0,85$ kg eau / kg total

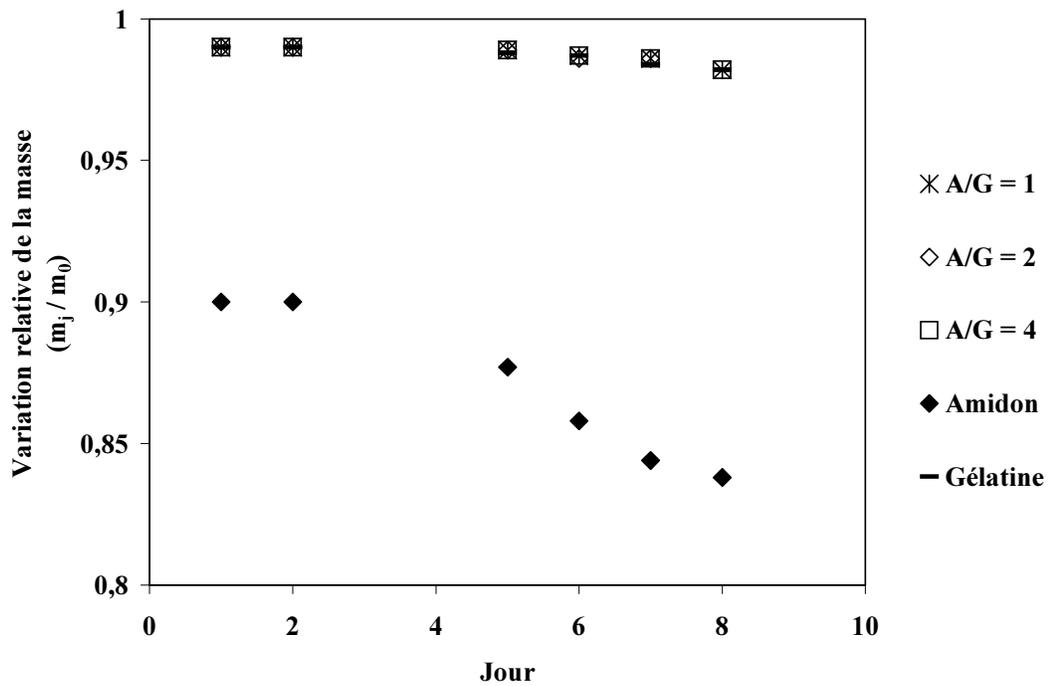


Figure 3-3. Variation relative de la masse des gels au cours du stockage à 5°C puis mis à 20°C

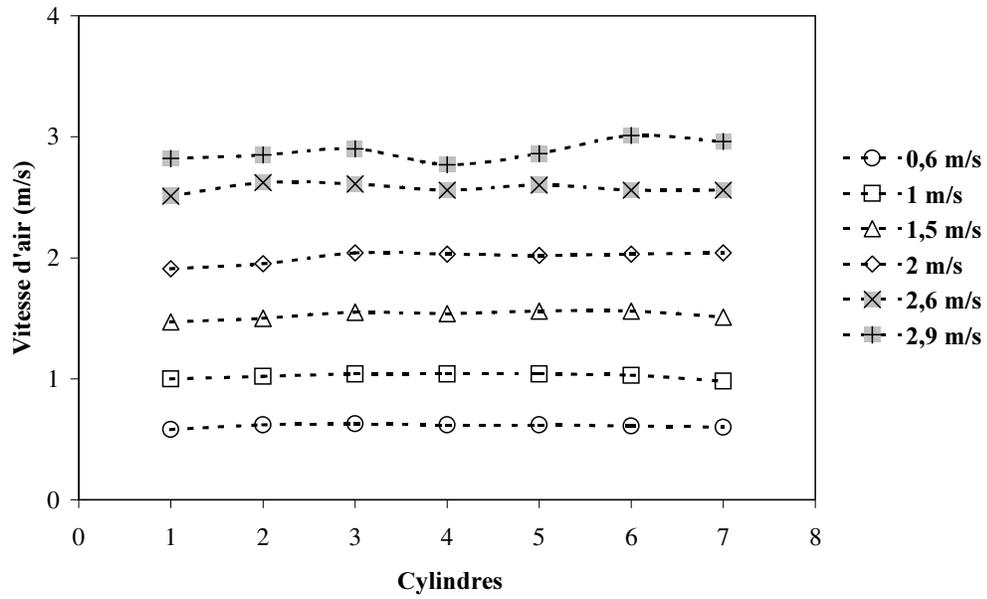


Figure 3-4. Homogénéité des vitesses d'air mesurées au dessus des 7 cylindres. Le numéro du cylindre correspond à son emplacement dans le dispositif expérimental (figure 2-13a)

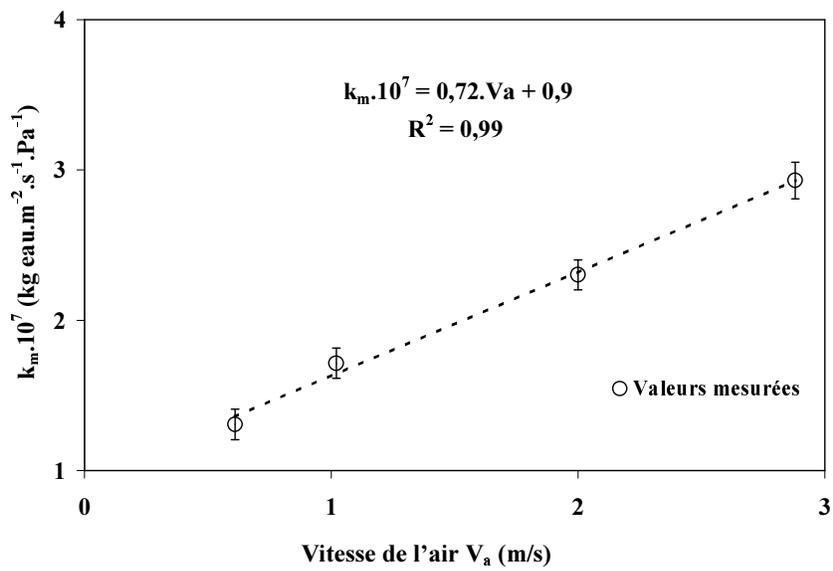


Figure 3-5. Variations du coefficient d'échange externe (k_m) en fonction de la vitesse d'air

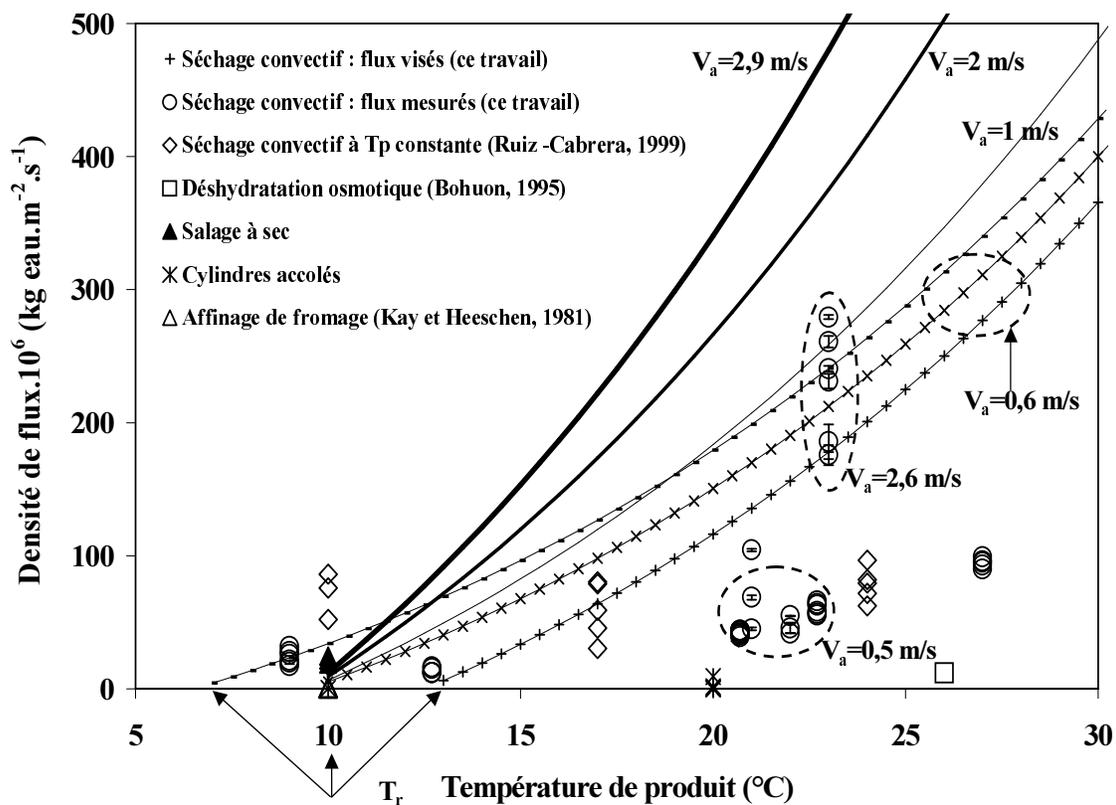


Figure 3-6. Densités de flux d'eau générées dans les produits solides selon différents procédés. Comparaison entre les systèmes expérimentaux utilisés dans cette étude (cylindres accolés, salage à sec et séchage) avec d'autres procédés de transformation (déshydratation osmotique, affinage de fromage et séchage (valeurs issues de la littérature)

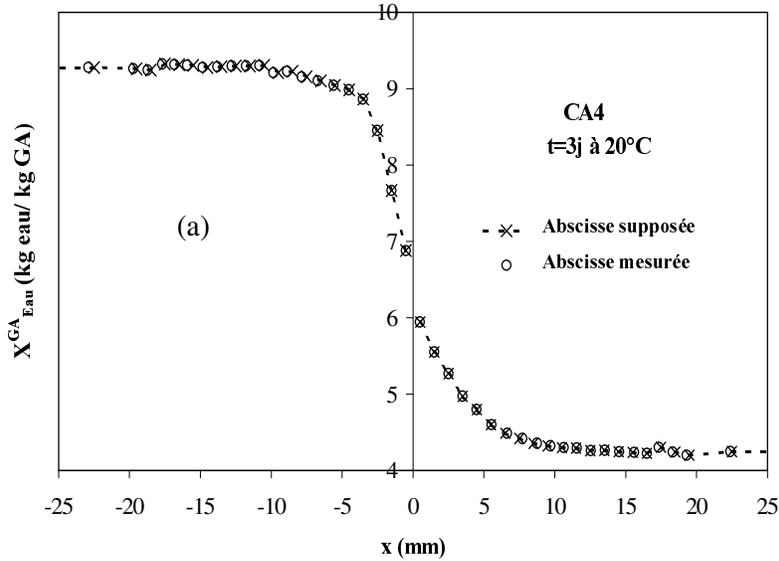


Figure 3-7. Vérification de la régularité de la découpe dans (a) le système des cylindres accolés : profil de teneur en eau obtenu dans des gels de gélatine (60 Bloom) après 3 jours à 20°C (CA4)

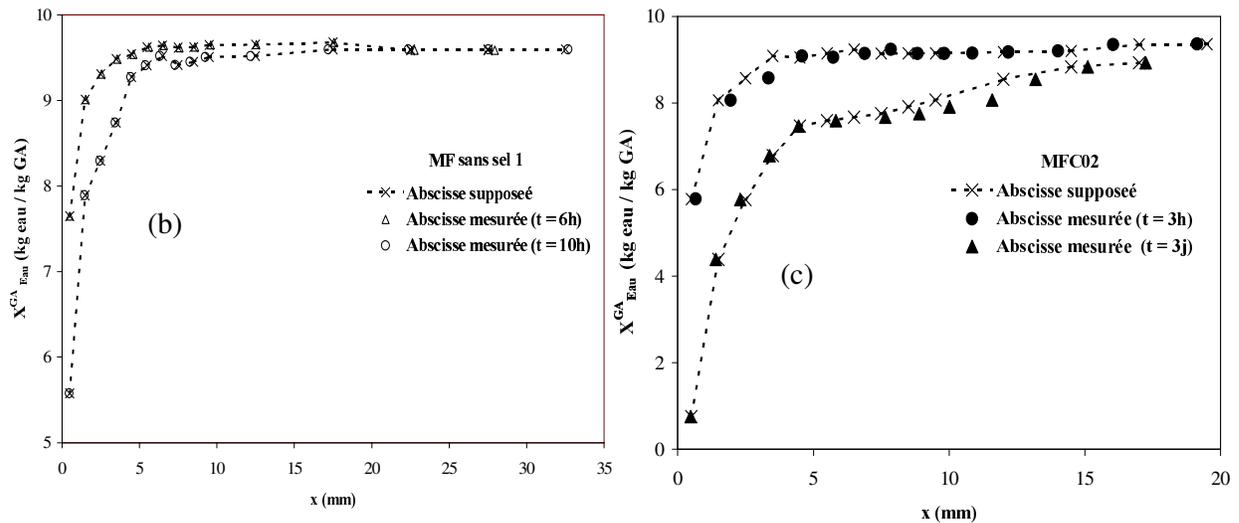


Figure 3-8. Vérification de la régularité de la découpe dans (b) le cas de séchage : profils de teneur en eau obtenus dans des gels de gélatine (60 Bloom) formulés sans sel (MF sans sel 1 : t = 6 et 10 heures, $\omega_{0\text{eau}} = 0,9$ kg eau / kg total) et (c) profils de teneur en eau obtenus dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés (MFC02 : $\omega_{0\text{NaCl}} = 0,062$ kg NaCl / kg total, $\omega_{0\text{eau}} = 0,848$ kg eau /kg total, t = 3 heures et 3 jours)

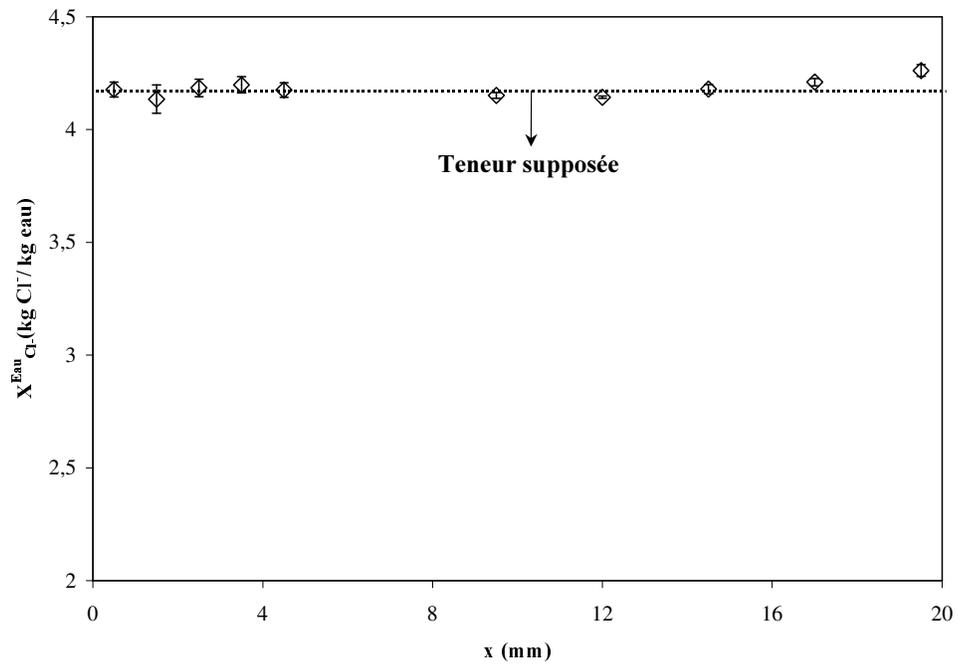


Figure 3-9. Homogénéité de la distribution initiale de la teneur en chlorures dans un gel de gélatine (60 Bloom) ($\omega_{NaCl} = 0,062$ kg NaCl / kg total, $\omega_{eau} = 0,9$ kg eau / kg total)

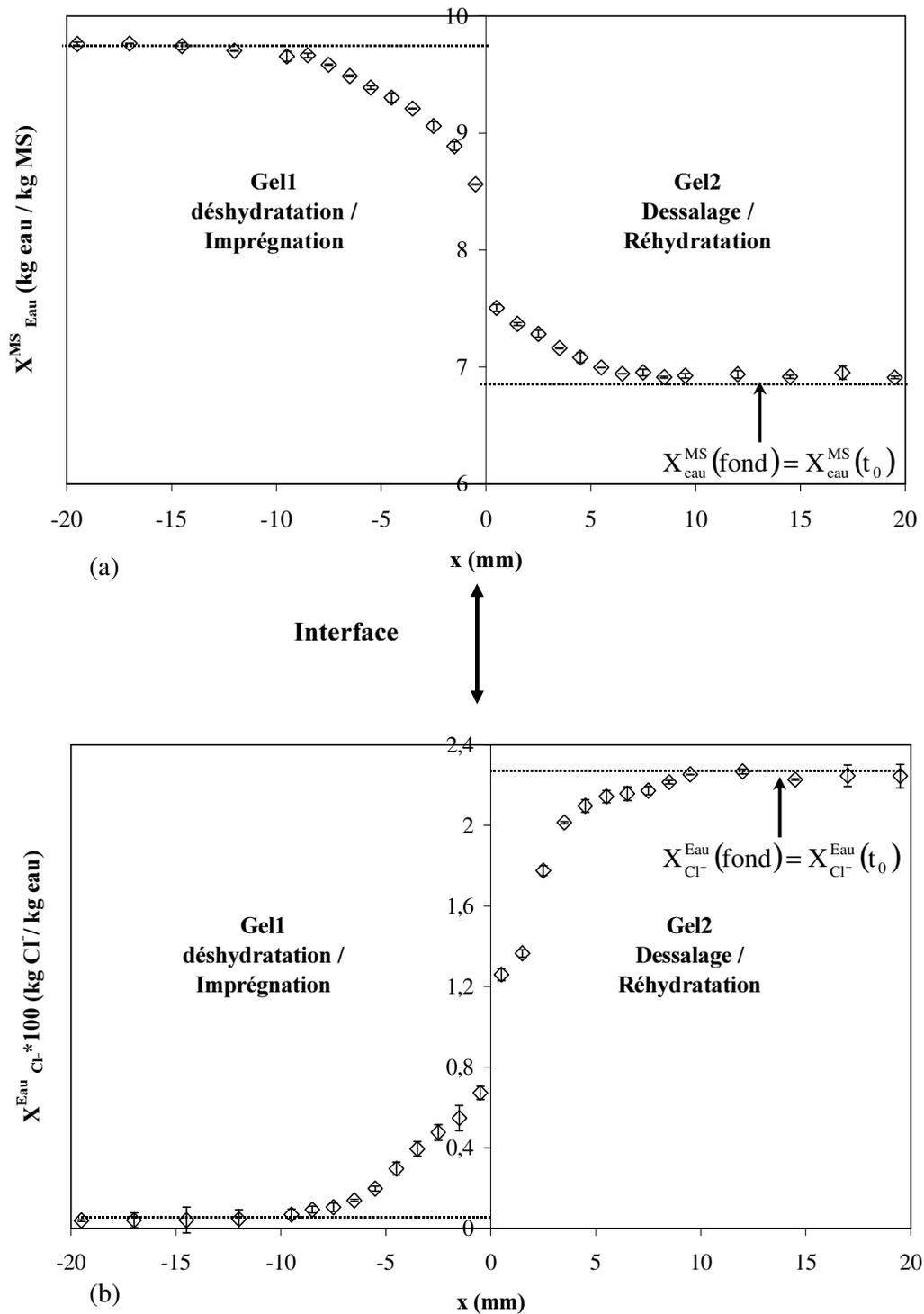


Figure 3-10. Répétabilité des profils de teneur en eau (a) et en chlorures (b) obtenus avec le système des cylindres accolés (CAS6, Gels de gélatine 60 Bloom, $t = 3$ heures, $T_p = 10^\circ\text{C}$, $\Delta\omega_{0\text{NaCl}} = 0,032$ kg NaCl / kg total)

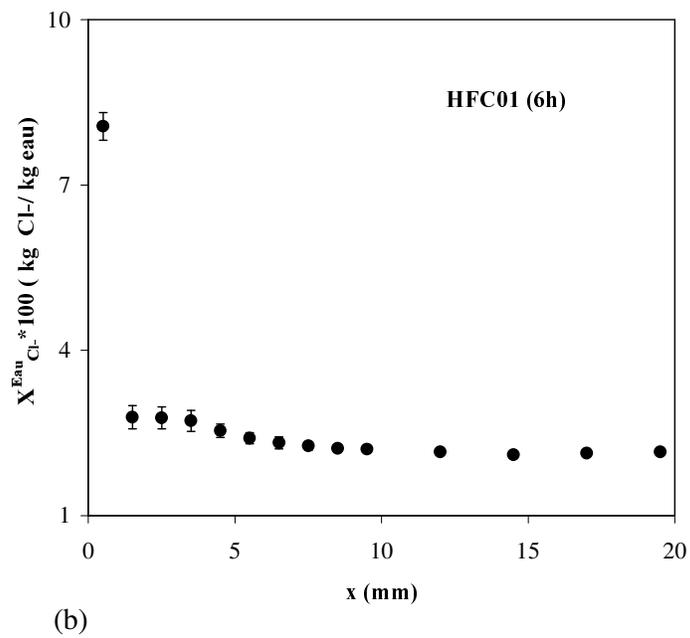
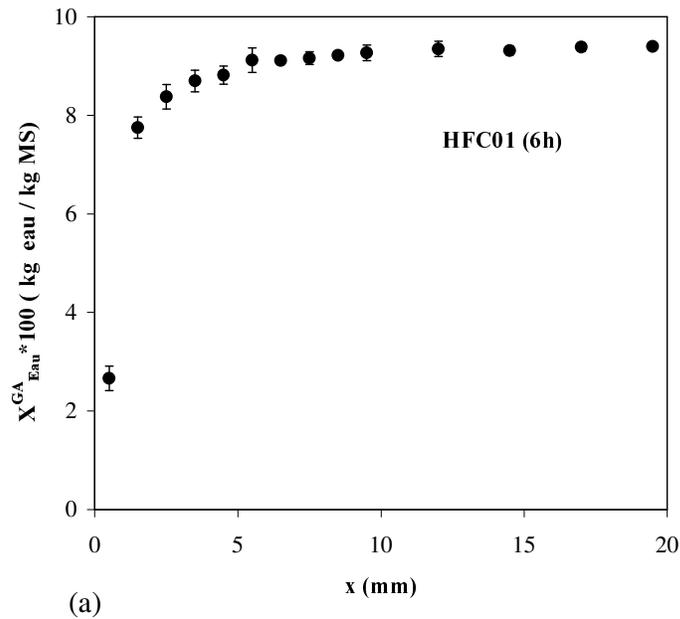


Figure 3-11. Répétabilité des profils de teneur en eau (a) et en chlorures (b) obtenus dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés au cours du séchage à haute intensité (HFC01 : t = 6 heures, $\omega_{0NaCl} = 0,032$ kg NaCl / kg total, $\omega_{0eau} = 0,876$ kg eau / kg total)

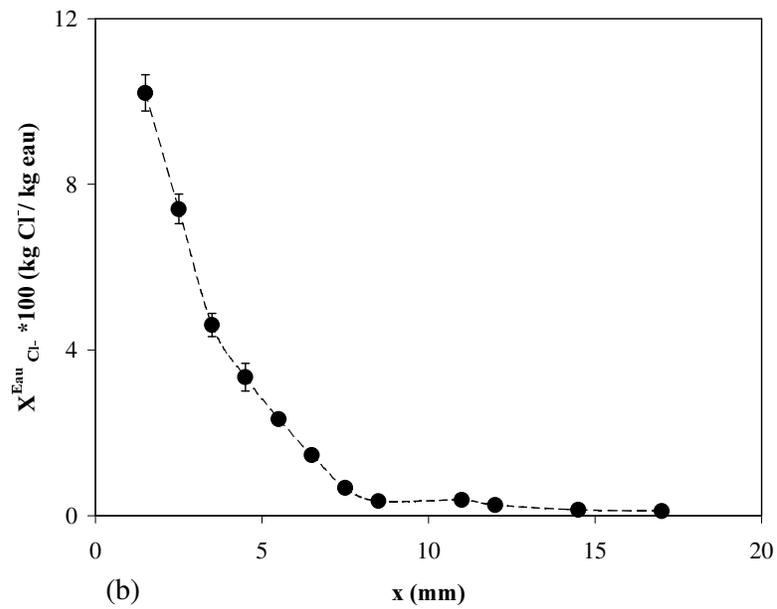
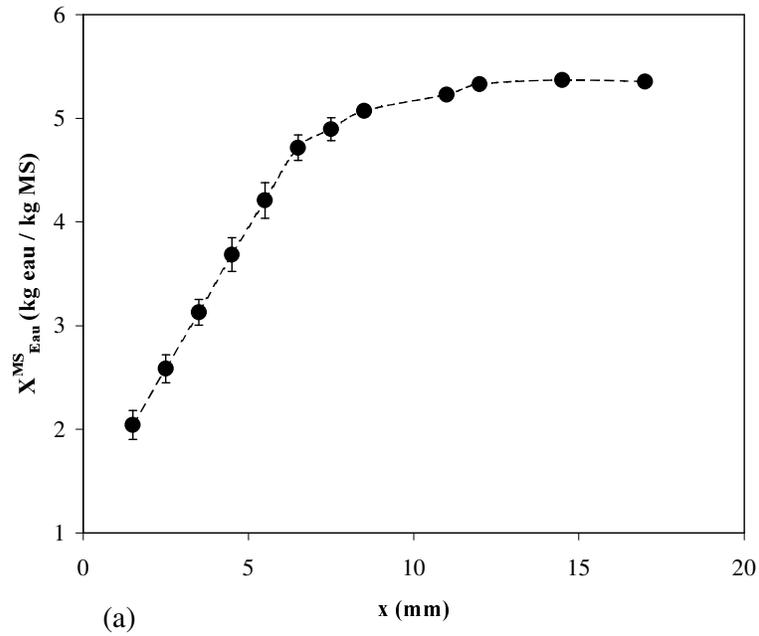


Figure 3-12. Répétabilité des profils de teneur en eau (a) et en chlorures (b) obtenus après 6 heures de salage à sec à 10°C (Gel de gélatine 60 Bloom, $\omega_{\text{eau}} = 0,842$ kg eau / kg total)

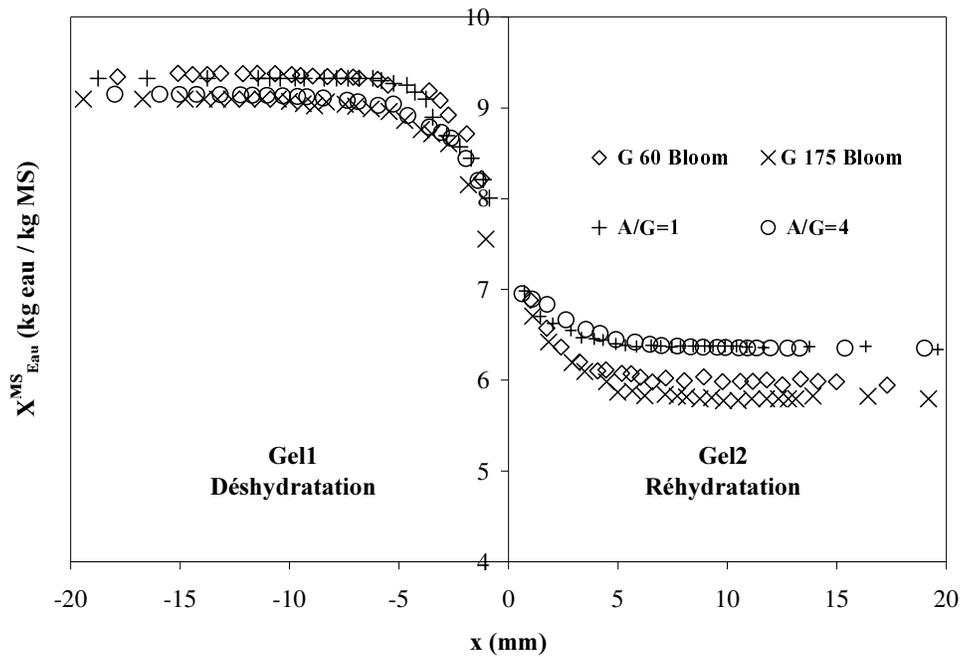
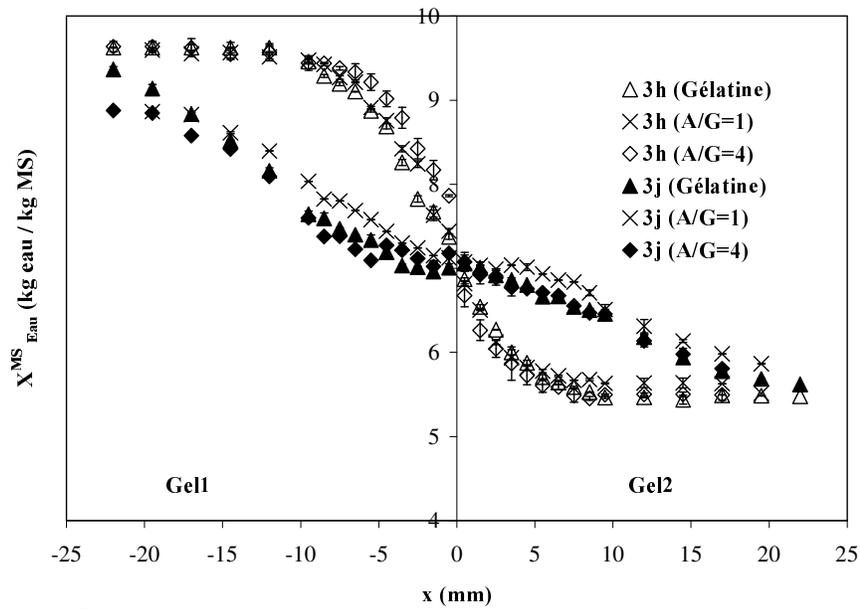
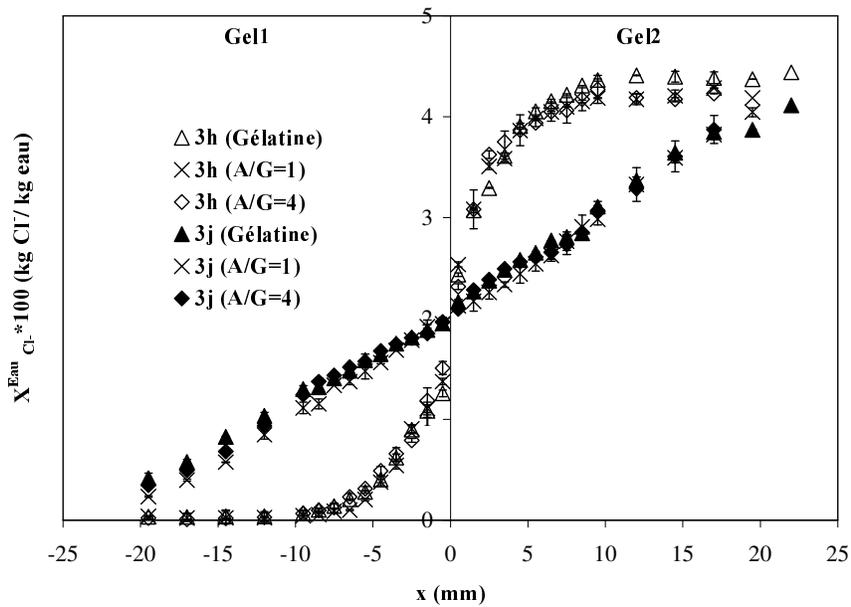


Figure 3-13. Profils de teneurs en eau obtenus dans des gels de gélatine et d'amidon /gélatine sans sel en déshydratation et en réhydratation après 3 jours à 20°C en utilisant le système des cylindres accolés (gels de gélatine 60 Bloom (CA1) ; gels de gélatine 175 Bloom (CA6); gels A/G = 4 (CA7) et gels A/G = 1 (CA8))



(a)



(b)

Figure 3-14. Profils de teneurs en eau (a) et en chlorures (b) obtenus à 10°C dans des gels de gélatine (60 Bloom) et d'amidon gélatine salés en déshydratation / imprégnation en sel ou en réhydratation / dessalage après 3 heures et 3 jours dans le système des cylindres accolés (différence initiale de teneur en sel entre les gels accolés : $\Delta\omega_{0NaCl} = 0,062$ kg NaCl / kg total, gels de gélatine 60 Bloom (CAS7); gels A/G = 4 (CAS4) et gels A/G=1 (CAS5))

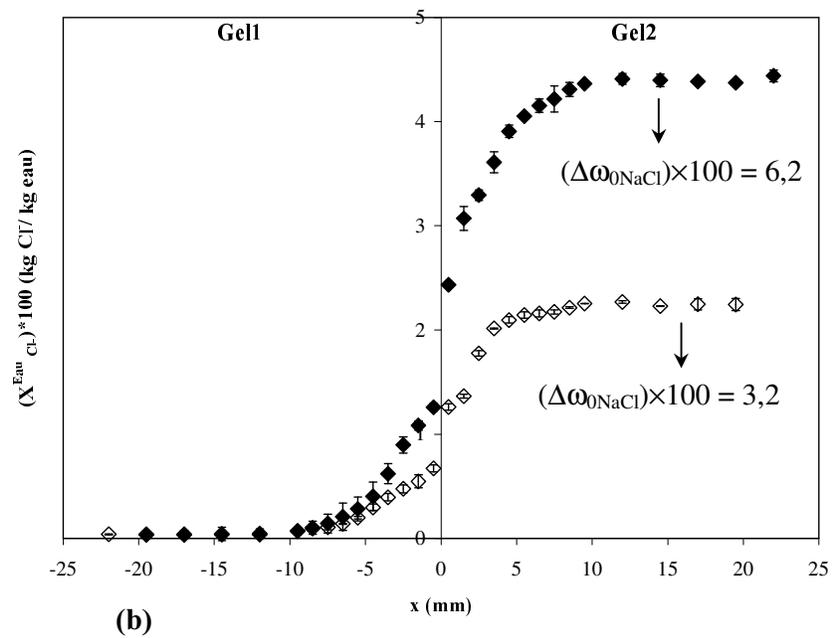
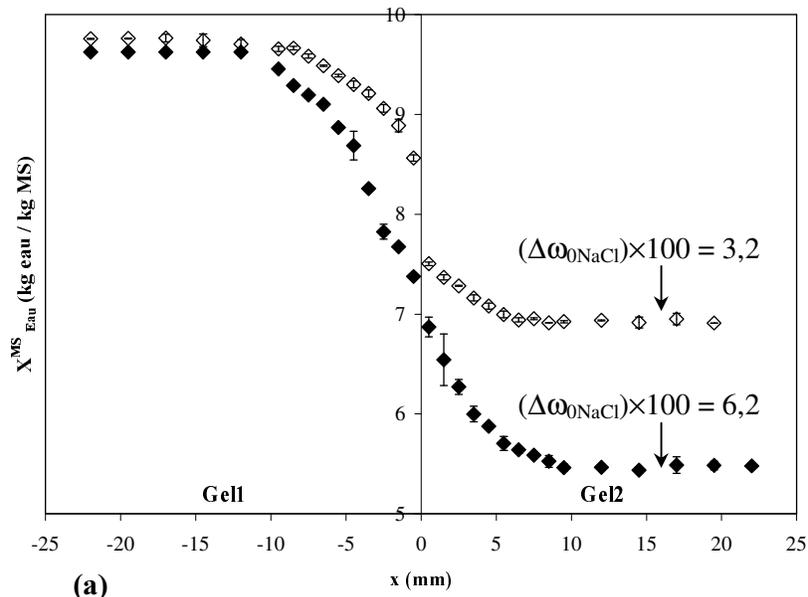


Figure 3-15. Profils de teneurs en eau (a) et en chlorures (b) obtenus à 10°C (t = 3 heures) dans des gels de gélatine (60 Bloom) de différentes différences initiales de teneur en sel en utilisant le système des cylindres accolés (différence initiale de teneur en sel entre les gels accolés : $\Delta\omega_{0\text{NaCl}} = 0,032$ kg NaCl / kg total (CAS6) et $\Delta\omega_{0\text{NaCl}} = 0,062$ kg NaCl / kg total (CAS7))

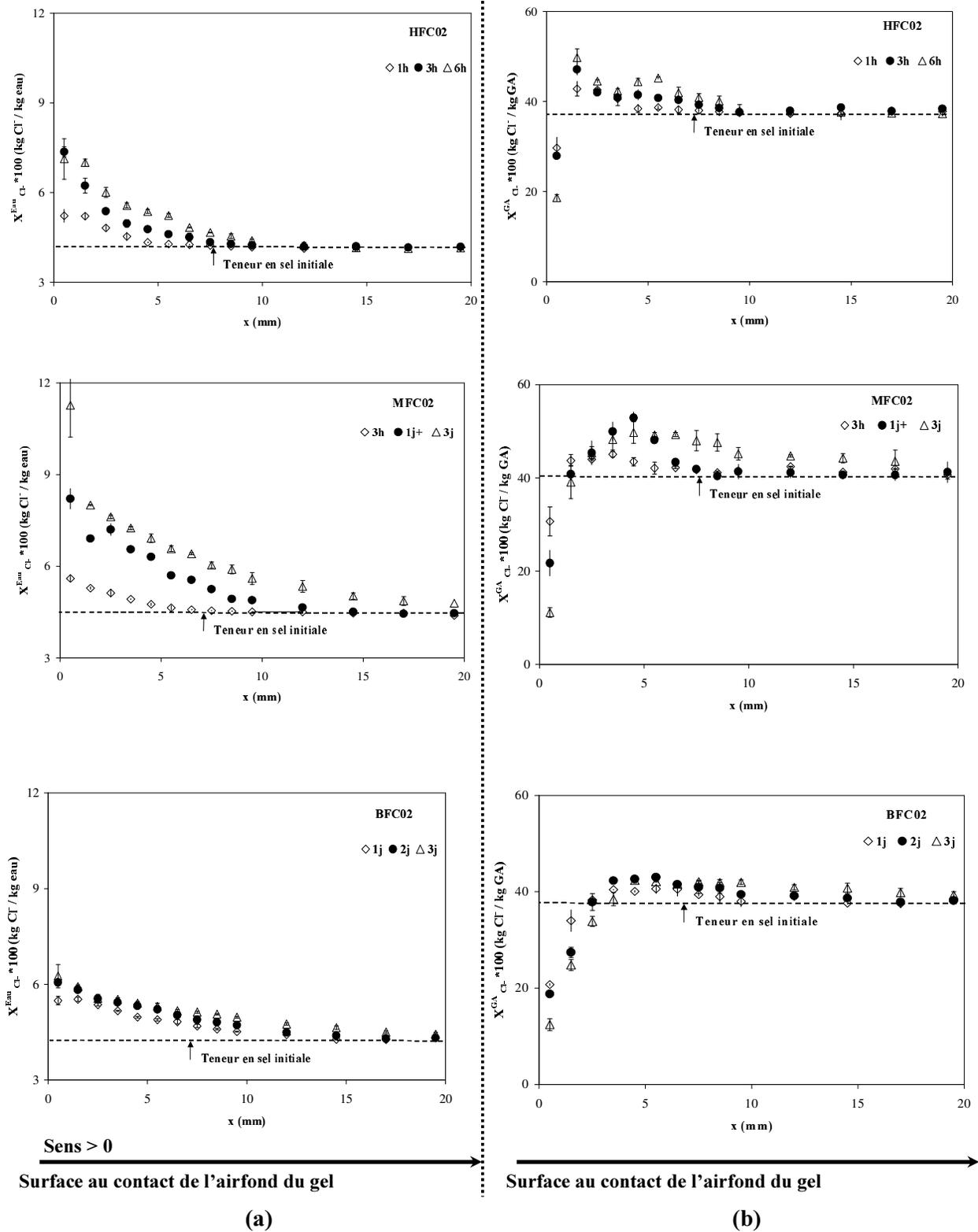


Figure 3-16. Profils de teneur en chlorures exprimés par rapport à l'eau (a) et par rapport au gel anhydre (b) obtenus au cours du séchage à basse (BFC02), moyenne (MFC02) et haute (HFC02) intensités des gels de gélatine (60 Bloom) salés de teneur en sel initiale égale à 0,062 kg NaCl / kg total

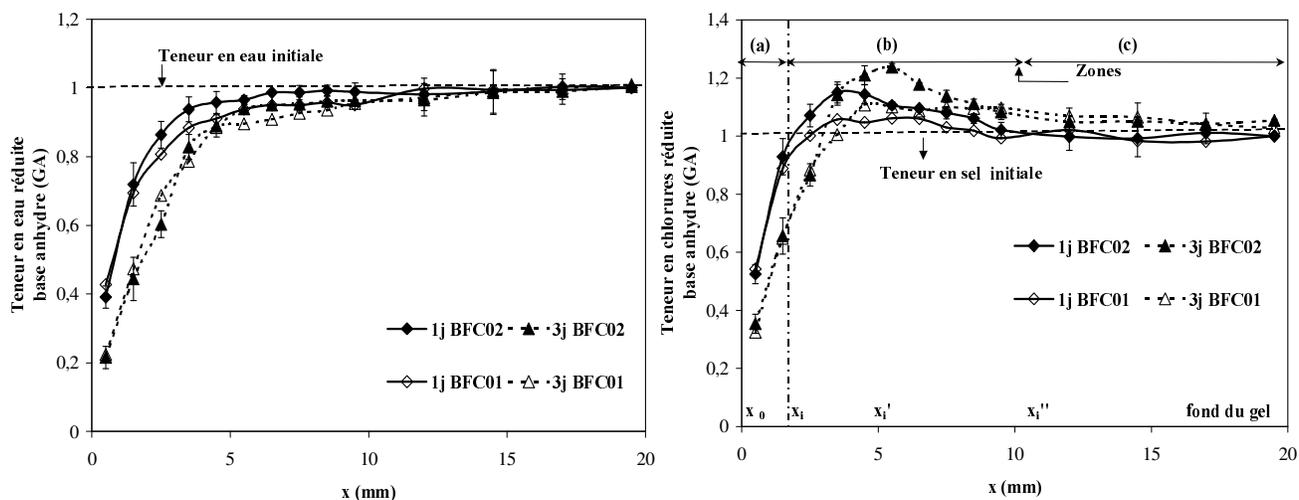


Figure 3-17a. Influence de la teneur initiale en sel sur les profils de teneurs en eau et en chlorures (teneurs réduites) obtenus après 1 et 3 jours de séchage à basse (BFC02) intensité des gels de gélatine (60 Bloom) de teneurs initiales en sel égales à 0,032 kg NaCl / kg total (C01) et 0,062 kg NaCl / kg total (C02)

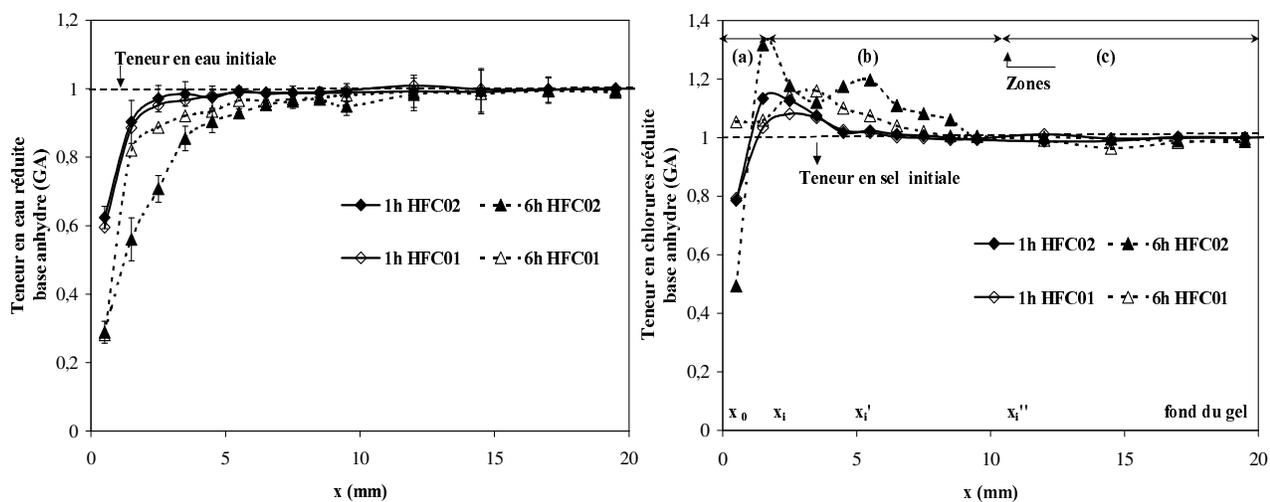


Figure 3-17b. Influence de la teneur initiale en sel sur les profils en teneurs en eau et en chlorures (teneurs réduites) obtenus après 1 et 6 heures de séchage à haute (HFC02) intensité des gels de gélatine (60 Bloom) de teneurs initiales en sel égales à 0,032 kg NaCl / kg total (C01) et 0,062 kg NaCl / kg total (C02)

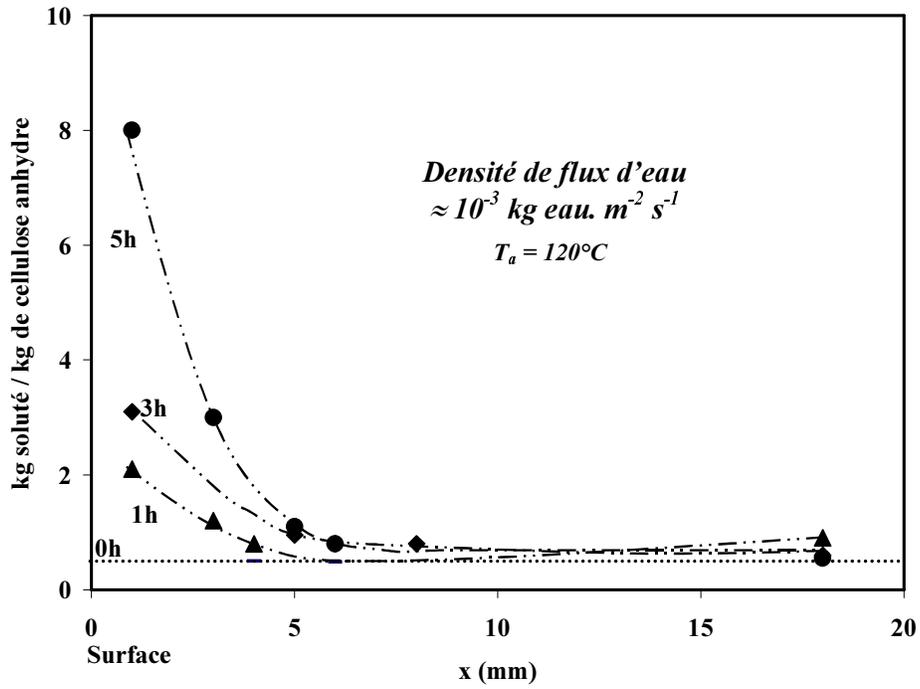


Figure 3-18. Profils de teneur en solutés (glucose et alanine) obtenus dans des films de cellulose séchés par air chaud ($T_a = 120^\circ\text{C}$) (Bimbenet *et al.*, 1970)

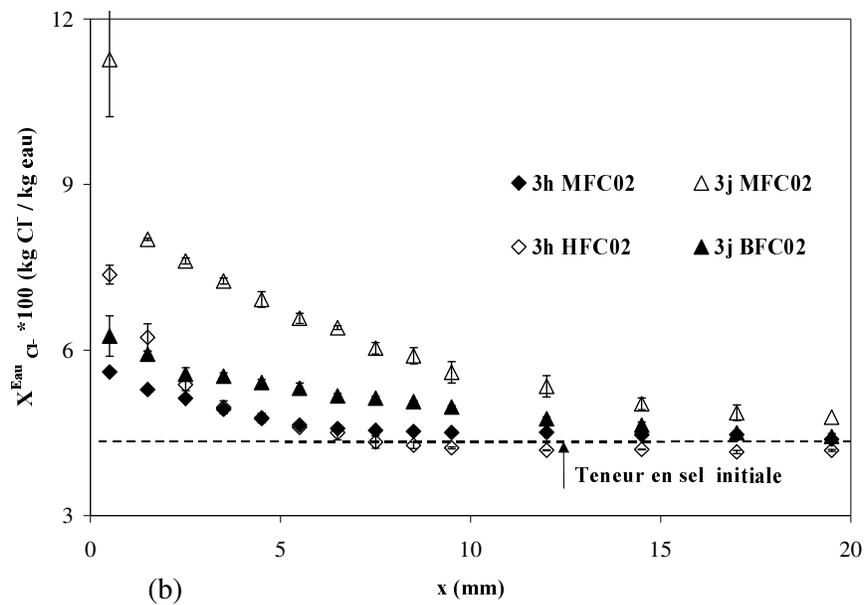
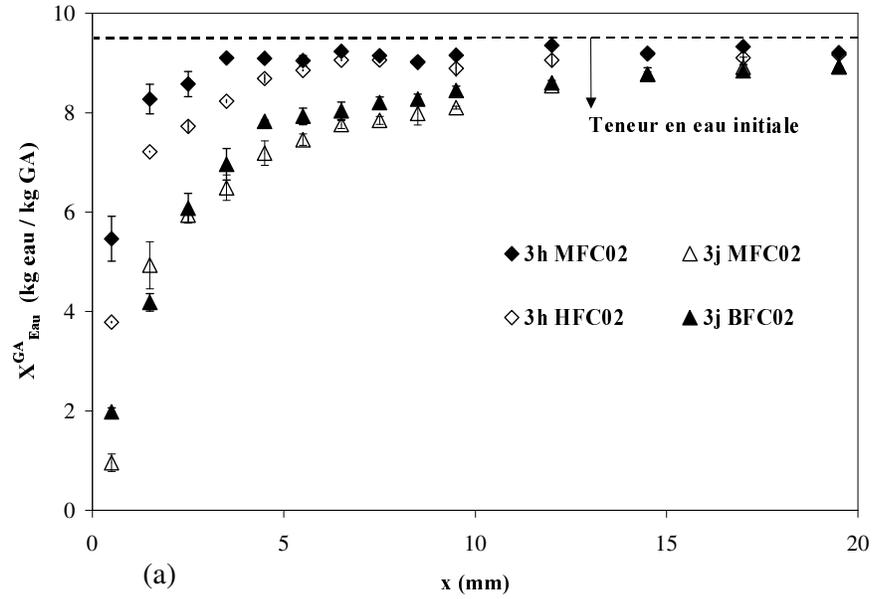


Figure 3-19. Influence de l'intensité du séchage sur les profils en teneurs en eau (a) et en chlorures (b) obtenus au cours du séchage des gels de gélatine (60 Bloom) de teneur en sel initiale égale à 0,062 kg NaCl / kg total (C02); séchage pendant 3 heures à moyenne (MFC02) et haute (HFC02) intensités et pendant 3 jours à moyenne (MFC02) et basse (BFC02) intensités

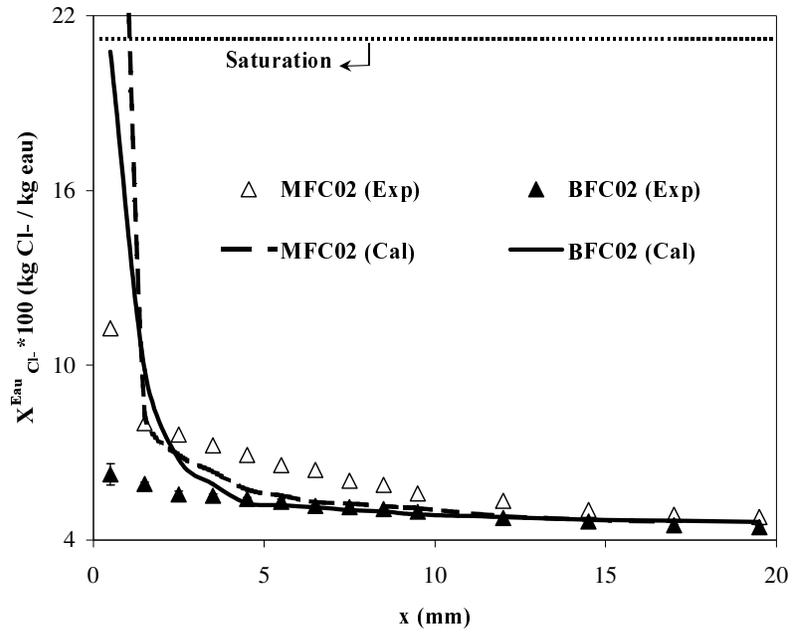


Figure 3-20. Comparaison des profils de teneurs en chlorures expérimentaux et calculés en considérant uniquement la concentration du sel dans l'eau : cas des gels de gélatine (60 Bloom) de teneur en sel initiale égale à 0,062 kg NaCl / kg total, gels séchés pendant 3 jours à basse (BFC02) et moyenne (MFC02) intensités

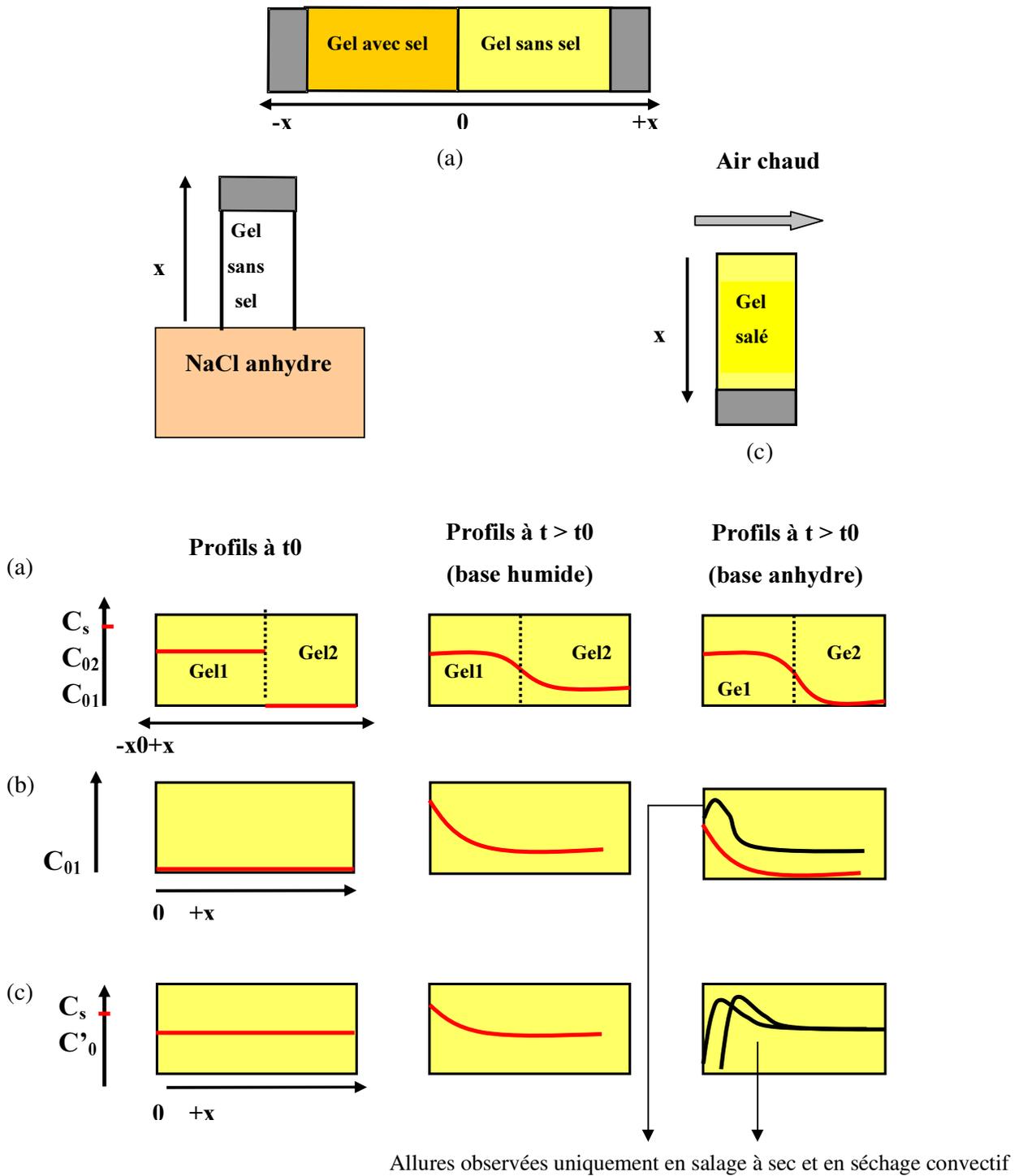


Figure 3-21. Types de profils de teneur en sel obtenus par les 3 systèmes expérimentaux : cylindres accolés CAS (a), salage à sec (b), et séchage (c)

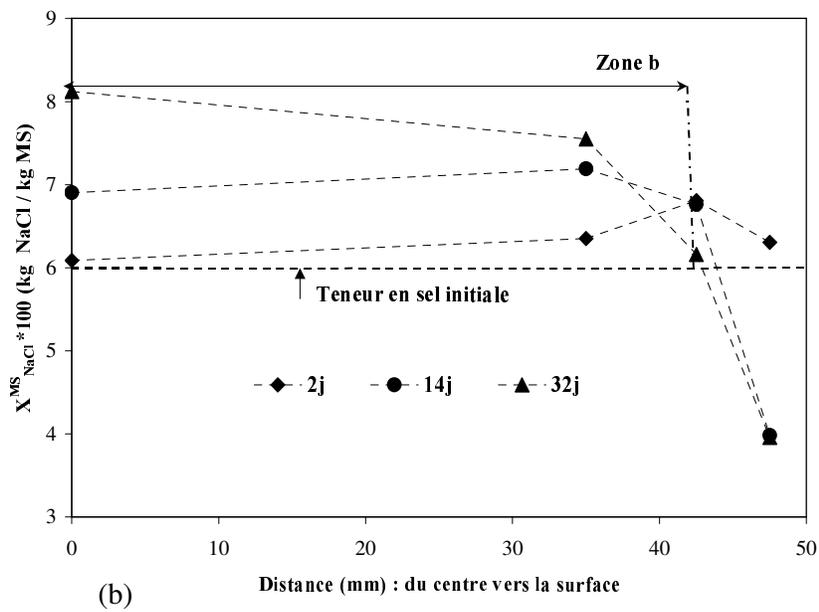
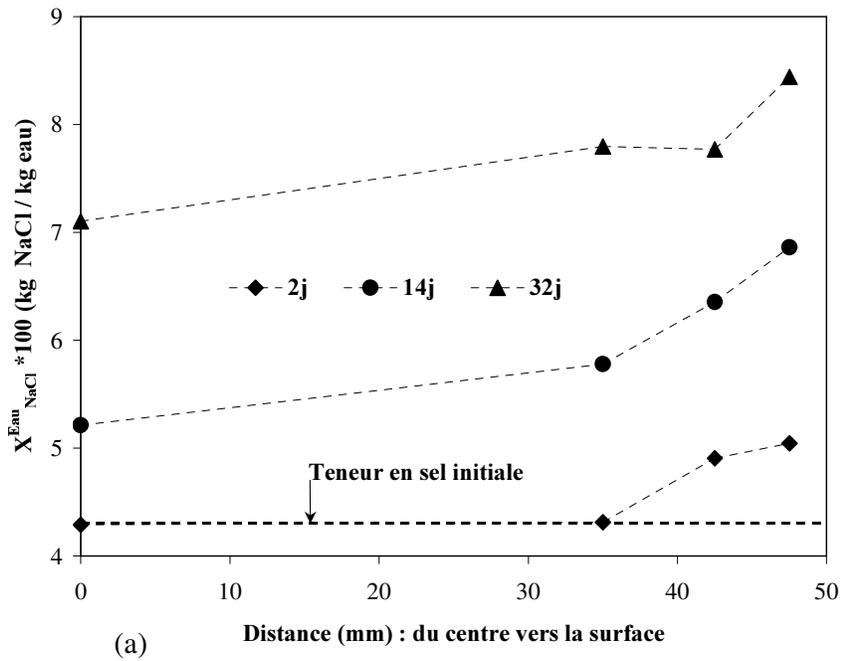


Figure 3-22. Profils de teneurs en chlorure de sodium exprimées par rapport à l'eau (a) et à la matière sèche (b) obtenus dans des saucissons séchés par air chaud ($T_a = 10^\circ\text{C}$) (Daudin *et al.*, 1992)

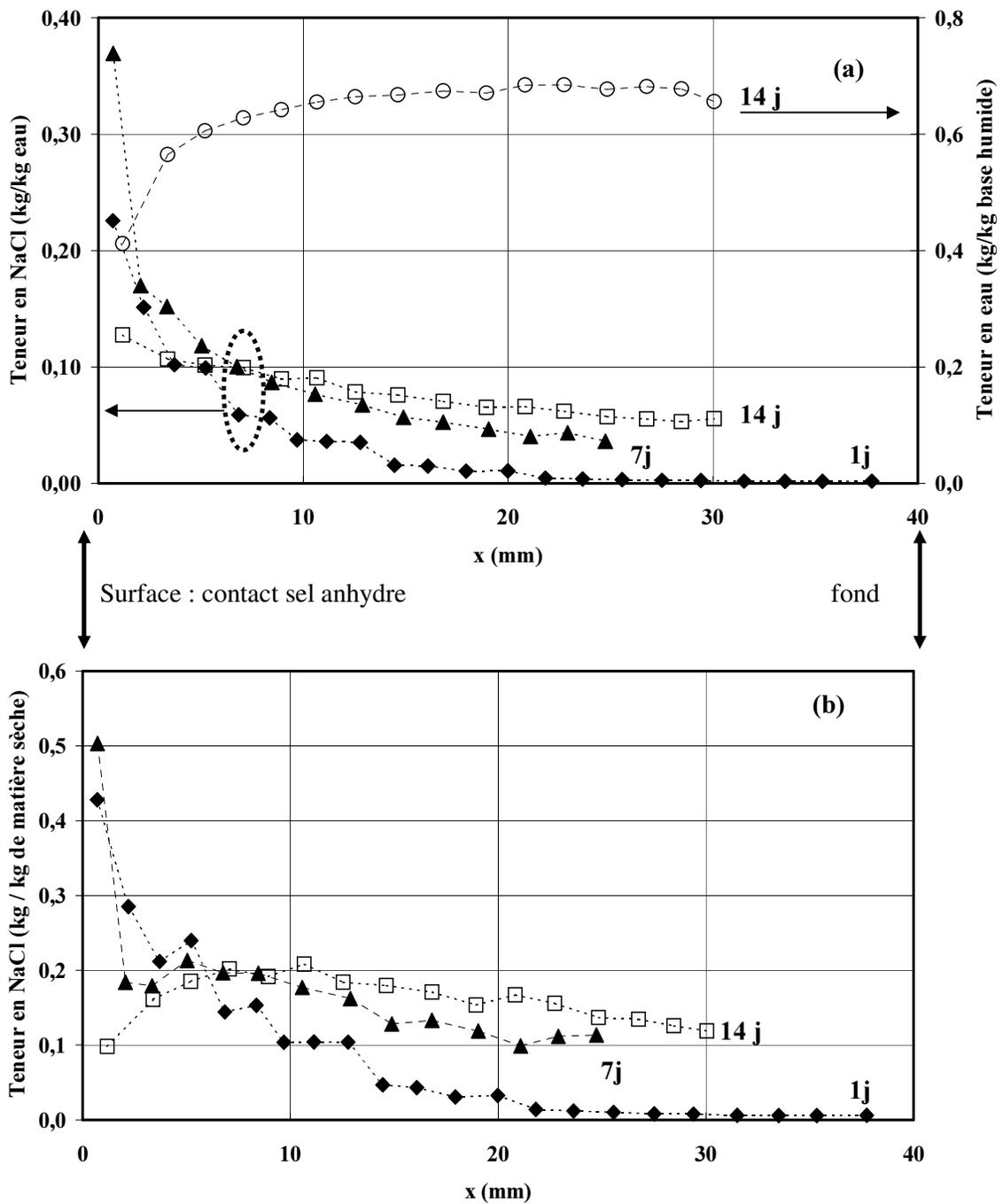


Figure 3-23. Profil de teneur en eau obtenu à 14 jours (a) et profils de teneurs en NaCl exprimées par rapport à l'eau (a) et à la matière sèche (b) obtenus après 1 ; 7 et 14 jours de salage à sec à 10°C du jambon (Daudin, 2002)

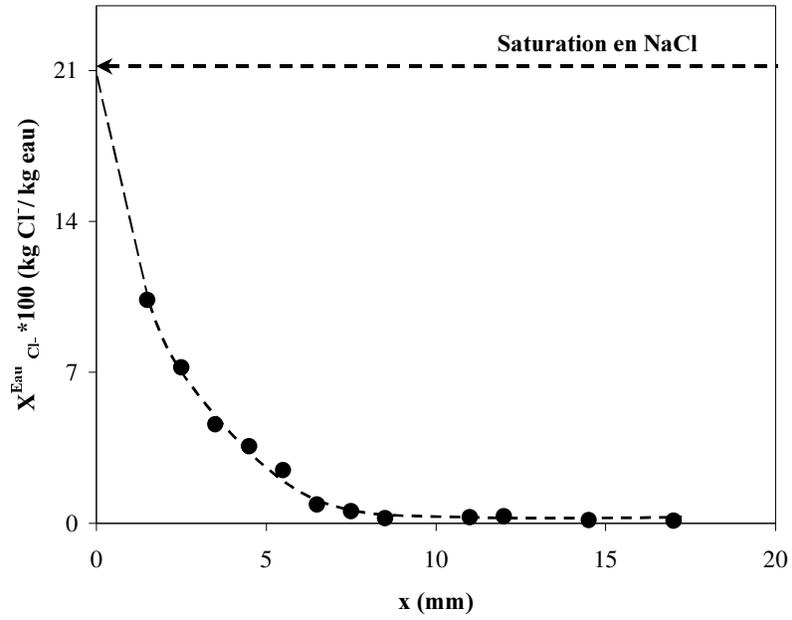


Figure 3-24. Profil de teneur en chlorures obtenu après 6 heures de salage à sec à 10°C d'un gel de gélatine (60 Bloom) pure de teneur en eau initiale égale à 0,842 kg eau / kg total

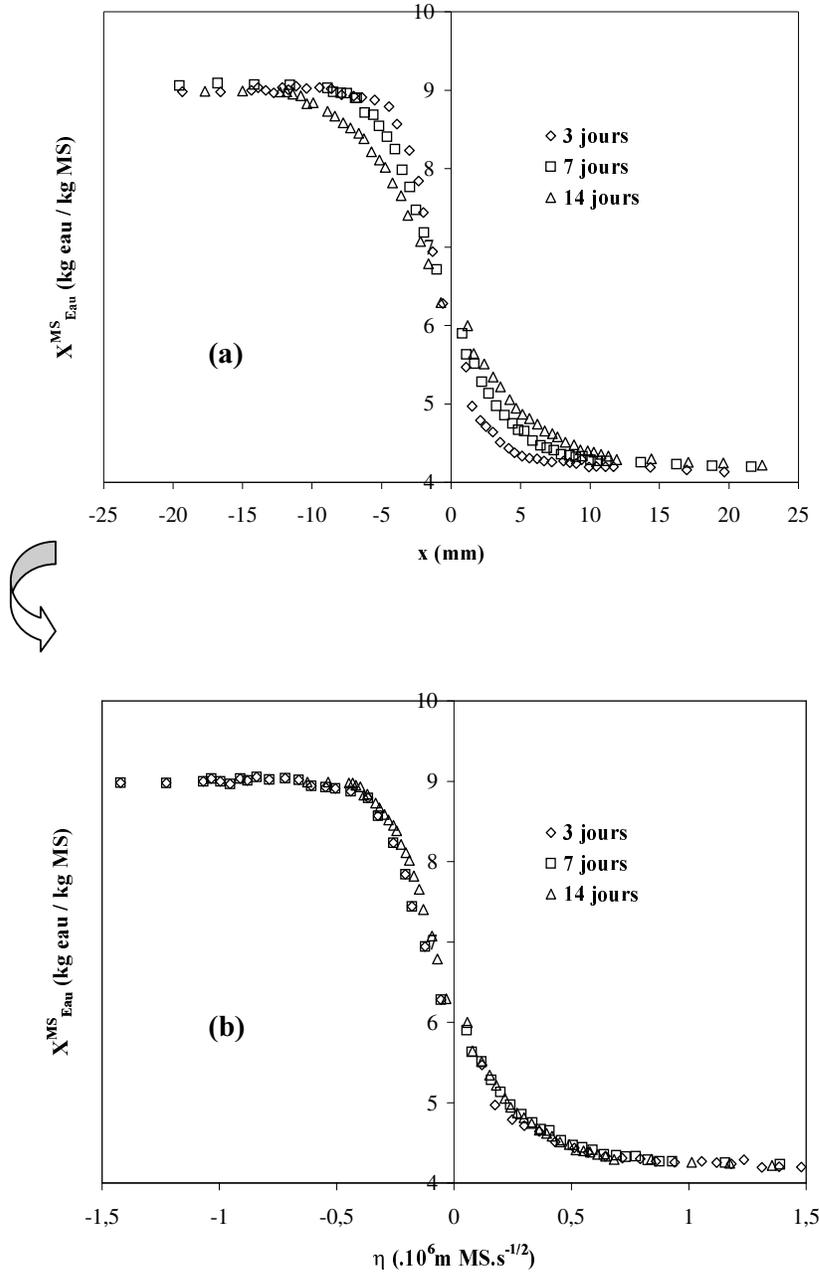


Figure 3-25. Transformation de Boltzmann des profils de teneur en eau obtenus dans des gels de gélatine (60 Bloom) sans sel à 20°C après 3 ; 7 et 14 jours dans le système des cylindres accolés (CA4, différence initiale de teneur en eau entre les deux gels égale à 0,093 kg eau / kg total)

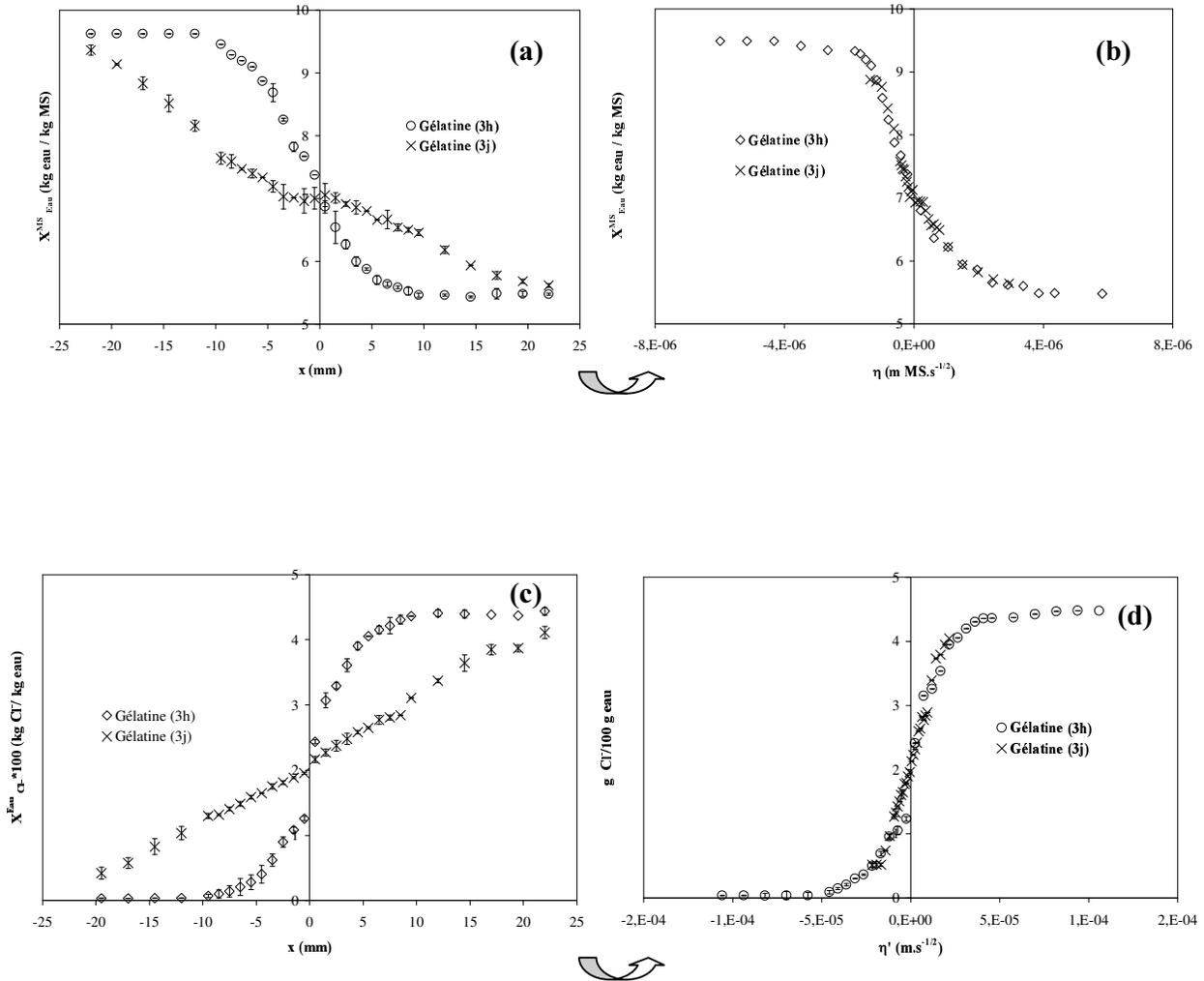


Figure 3-26. Transformation de Boltzmann des profils de teneurs en eau (a et b) et en chlorures (c et d) obtenus à 20°C dans les gels de gélatine salés (60 Bloom) de différence initiale de teneur en sel égale à 0,062 kg NaCl / kg total (CAS8), système des cylindres accolés, $t = 3$ heures et 3 jours

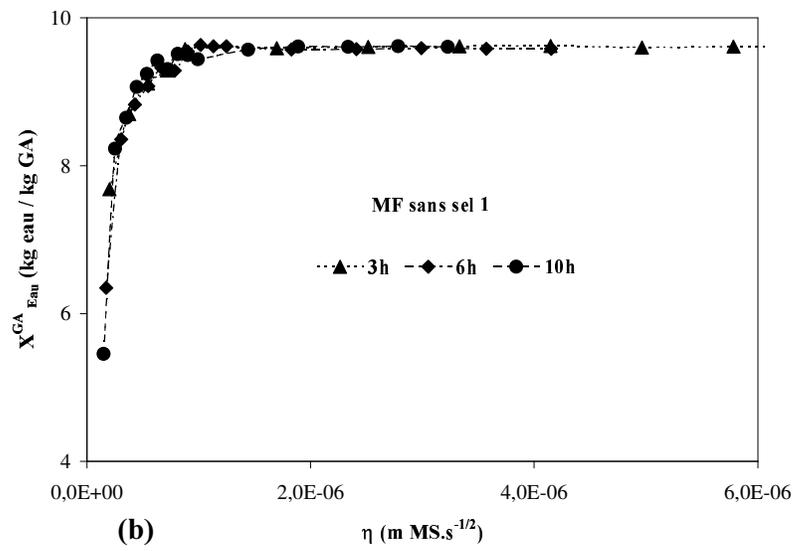
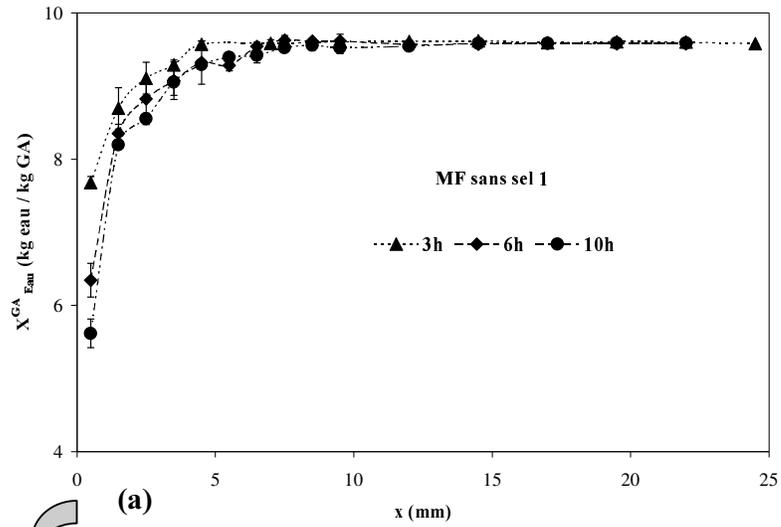


Figure 3-27. Transformation de Boltzmann des profils de teneurs en eau obtenus dans des gels de gélatine (60 Bloom) pure séchés pendant 3 ; 6 et 10 heures à moyenne intensité (MF sans sel 1)

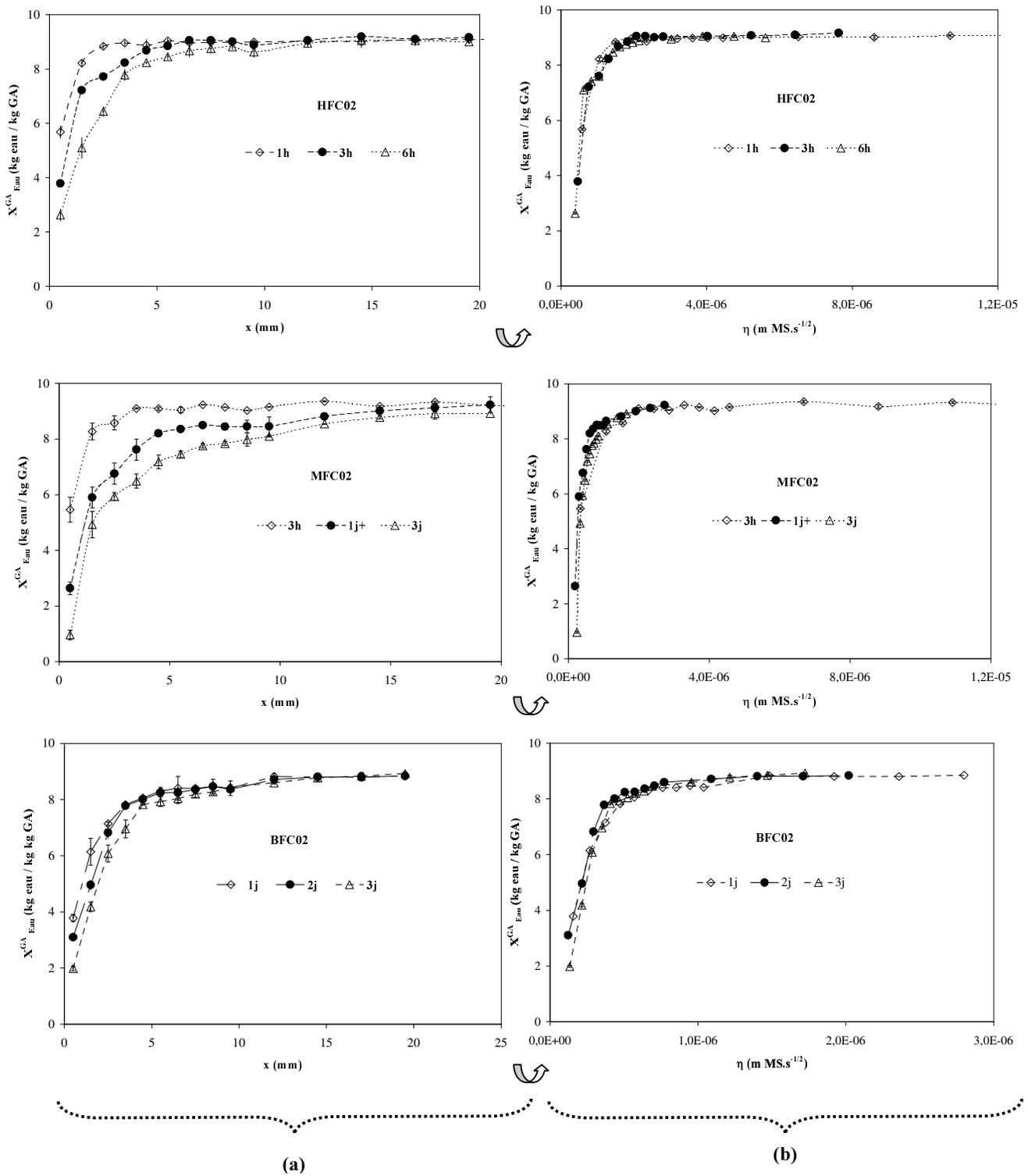
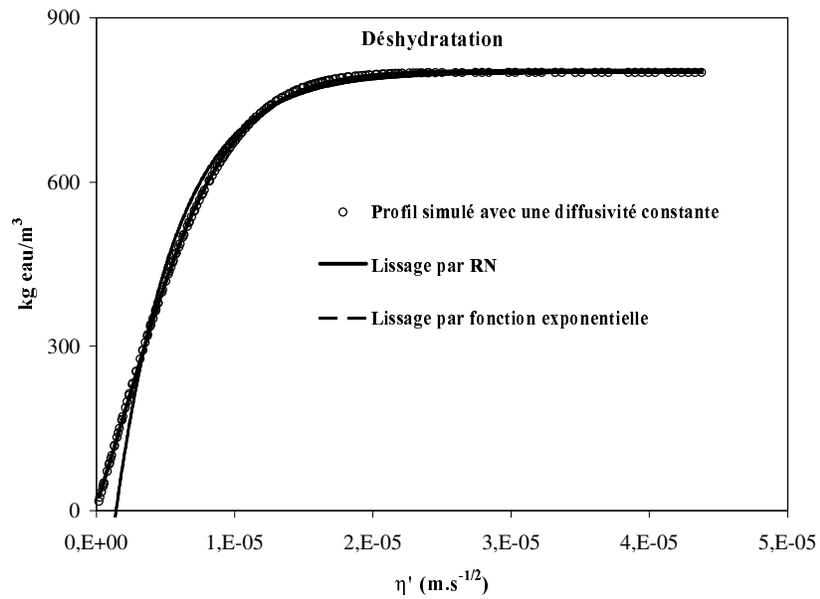
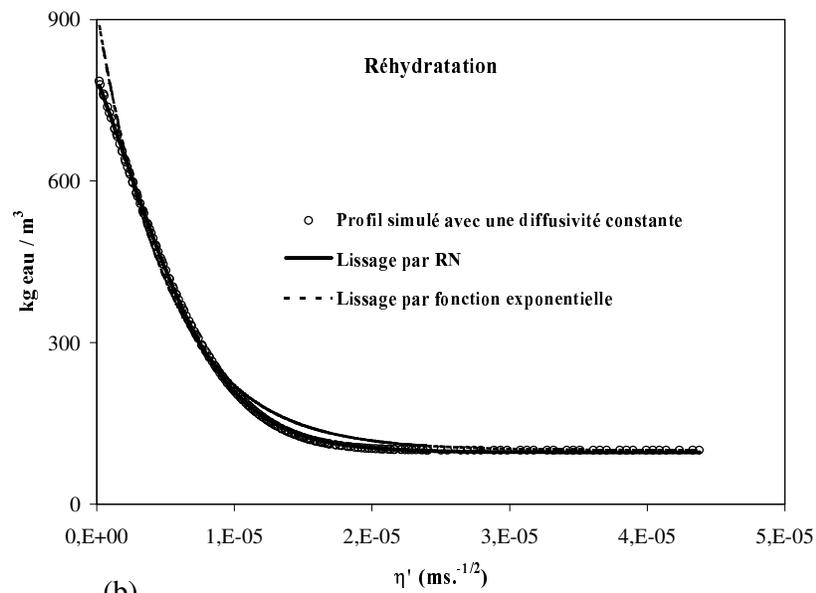


Figure 3-28. Transformation de Boltzmann des profils de teneur en eau obtenus dans des gels de gélatine (60 Bloom) de teneur en sel initiale égale à 0,062 kg NaCl / kg total (C02) au cours du séchage à haute (HFC02), moyenne (MFC02) et basse (BFC02) intensités



(a)



(b)

Figure 3-29. Profils de teneur en eau simulés avec une diffusivité apparente de l'eau constante égale à 10^{-10} m²/s et profils lissés par le réseau de neurones (RN) et par une fonction exponentielle, (a) cas de déshydratation et (b) cas de réhydratation

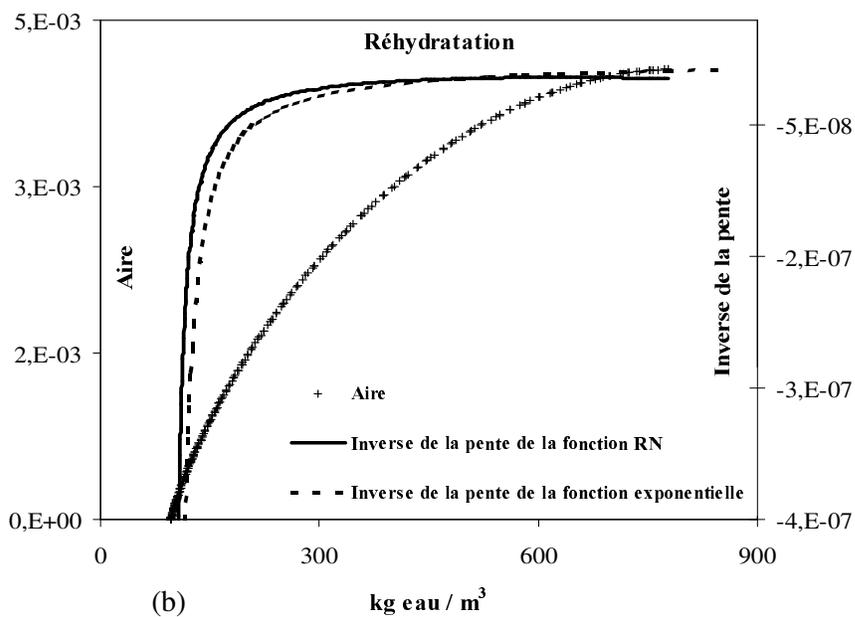
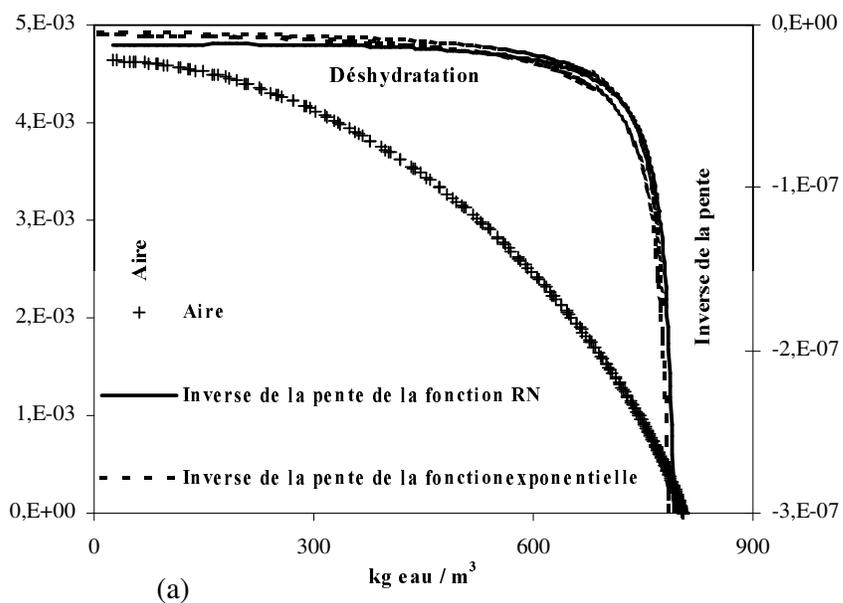


Figure 3-30. Variations de l'aire et de l'inverse de la pente en fonction de la teneur en eau correspondants aux profils de teneurs en eau de la figure 3-29

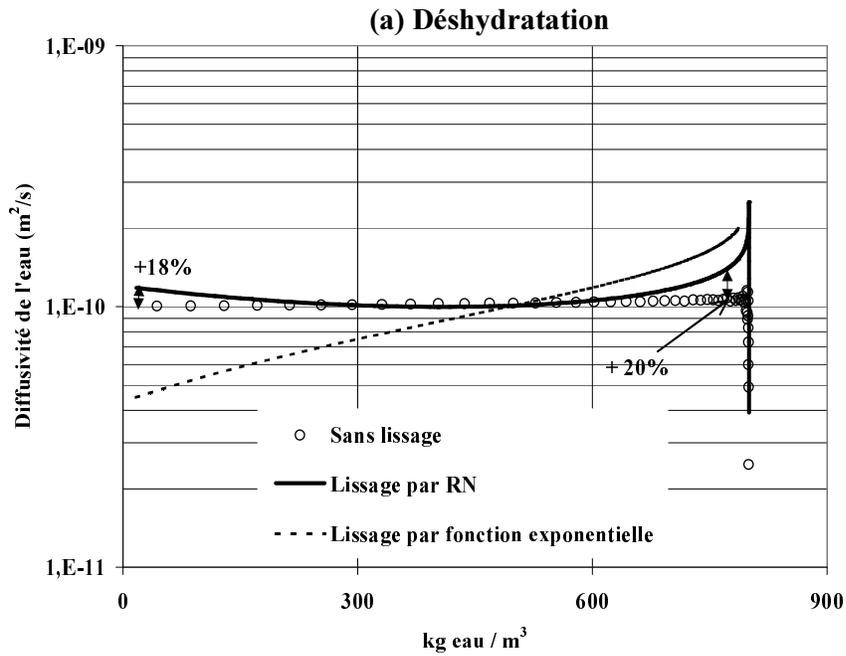


Figure 3-31. Estimation des diffusivités apparentes de l'eau obtenues selon la technique de lissage (réseau de neurones, fonction exponentielle). Cas de déshydratation et de réhydratation. Profils simulés avec une diffusivité apparente de l'eau constante (résultats correspondants aux profils de la figure 3-29)

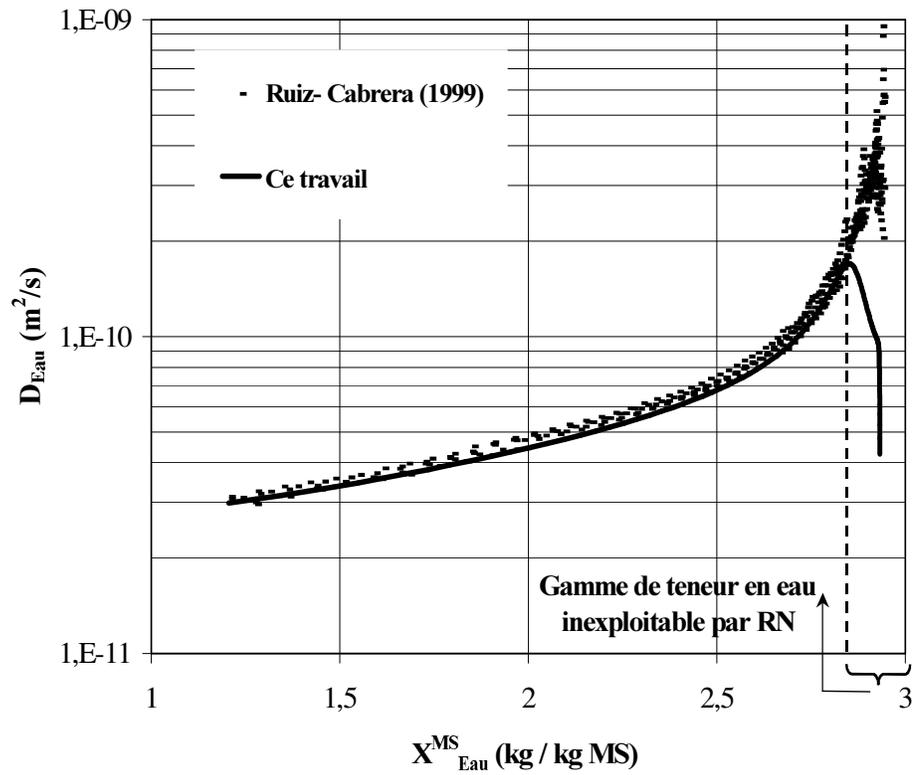


Figure 3-32. Comparaison de la variation de la diffusivité apparente de l'eau obtenue à partir du même profil de teneur en eau mesuré par imagerie RMN dans un gel de gélatine (60 Bloom) pure, séché à moyenne intensité (profil à 150 points de la figure 3-33) en appliquant la méthode de traitement direct (ce travail) et celle obtenue par Ruiz-Cabrera (1999) en évaluant numériquement les termes de l'aire et de la dérivée de l'équation (23a)

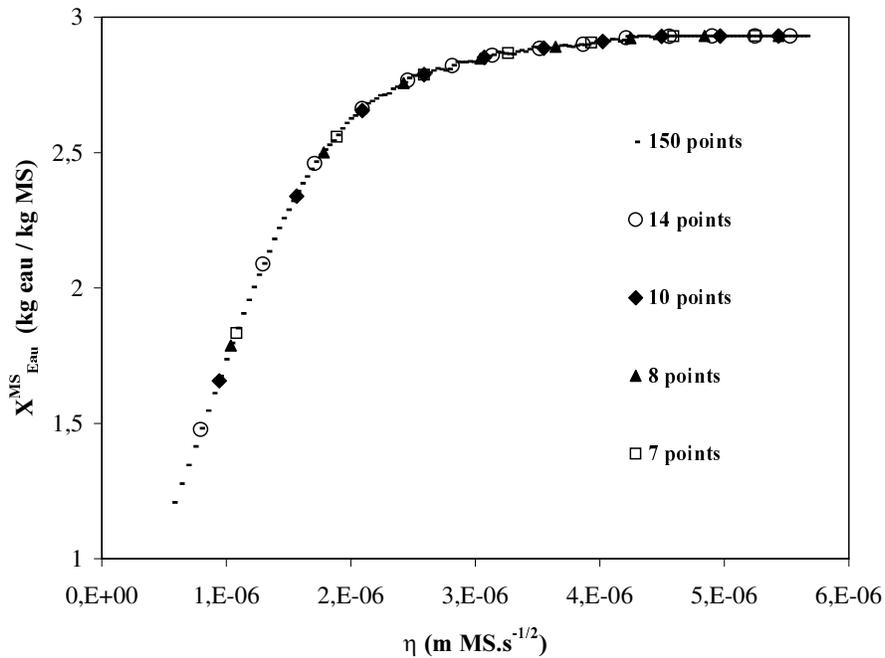


Figure 3-33. Profil de teneur en eau obtenu par Ruiz-Cabrera (1999) dans le gel de gélatine pure en utilisant l'imagerie RMN (séchage à moyenne intensité, $t = 396,5$ min, $T_p = 17^\circ\text{C}$). Superposition du profil initial (150 points) et ceux obtenus à partir de ce même profil en enlevant des points

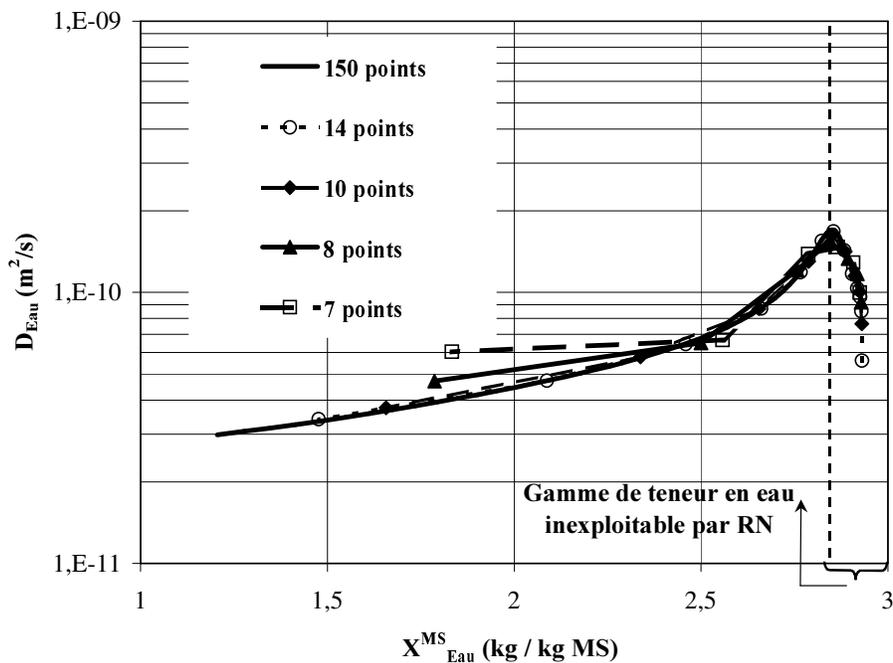


Figure 3-34. Recherche du nombre de points nécessaires pour la détermination de la diffusivité apparente à partir d'un profil. Comparaison des variations de la diffusivité apparente de l'eau obtenues en appliquant la méthode de traitement direct aux profils constitués de 150 ; 14 ; 10 ; 8 et 7 points (Figure 3-33)

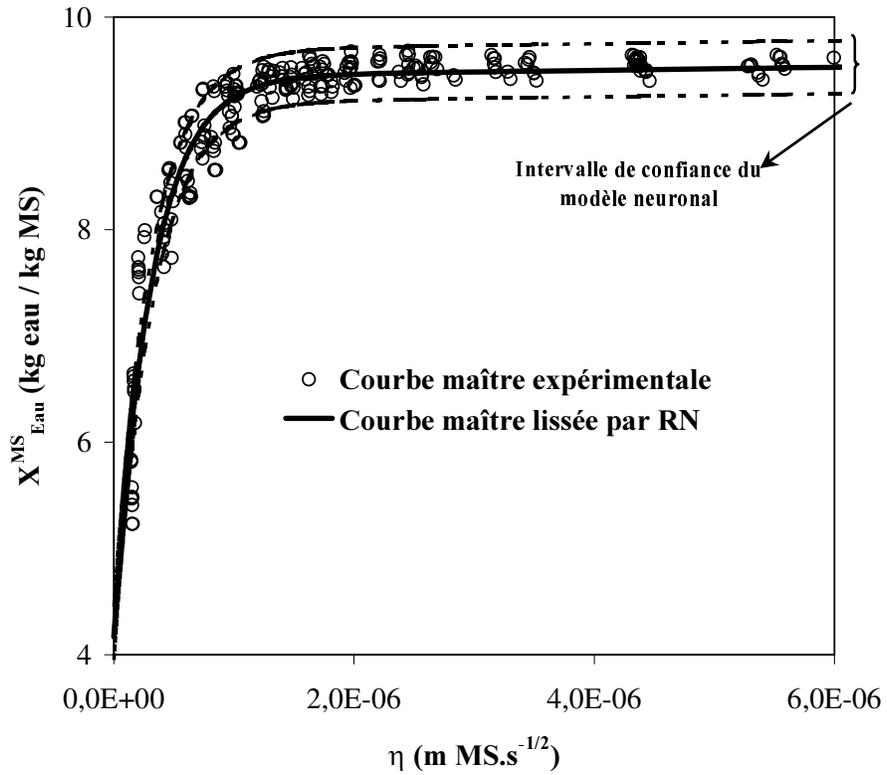


Figure 3-35. Courbe maître expérimentale et lissée par le réseau de neurones obtenues pour un gel de gélatine pure (60 Bloom) déshydraté par séchage à moyenne intensité (MF sans sel 1, $T_p = 20^\circ\text{C}$)

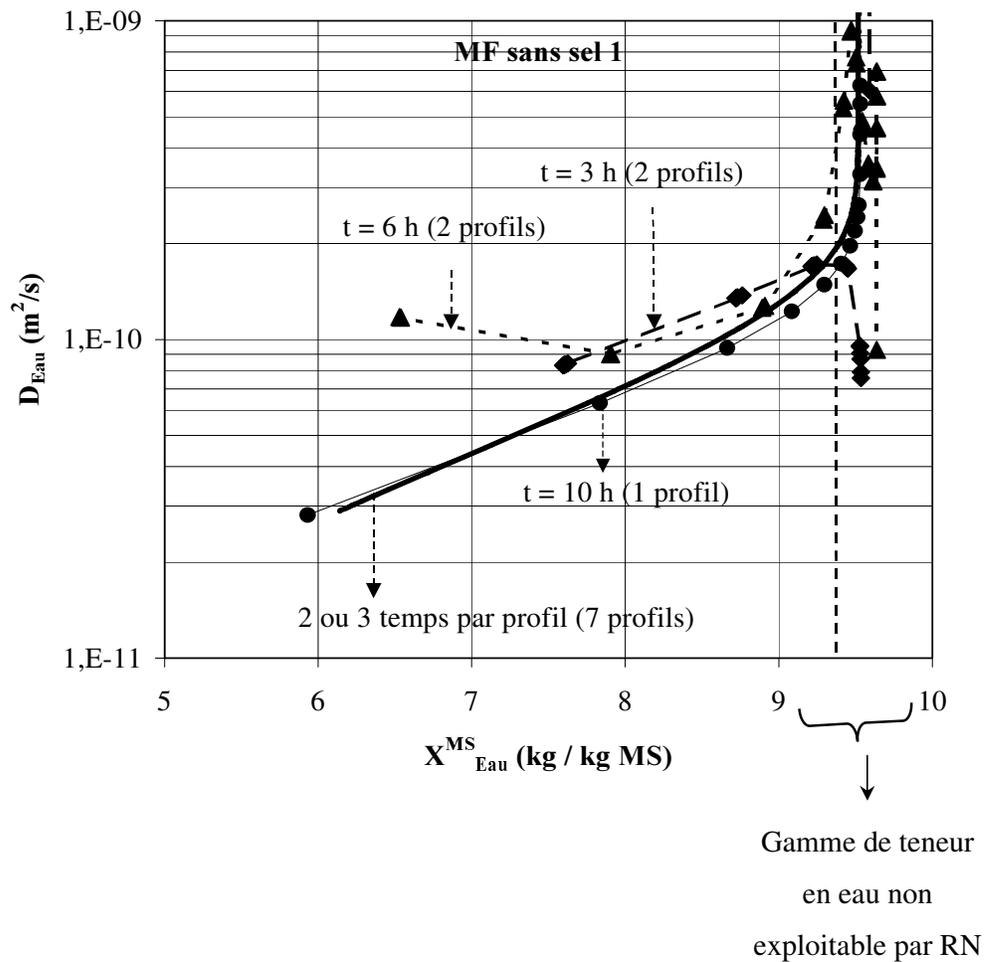


Figure 3-36. Comparaison des variations des diffusivités apparentes de l'eau obtenues en appliquant séparément la méthode de traitement direct aux profils moyens de teneurs en eau mesurés dans des gels de gélatine pure après 3, 6, 10 heures de séchage à moyenne intensité (MF sans sel 1) et à la courbe maître correspondante (figure 3-35)

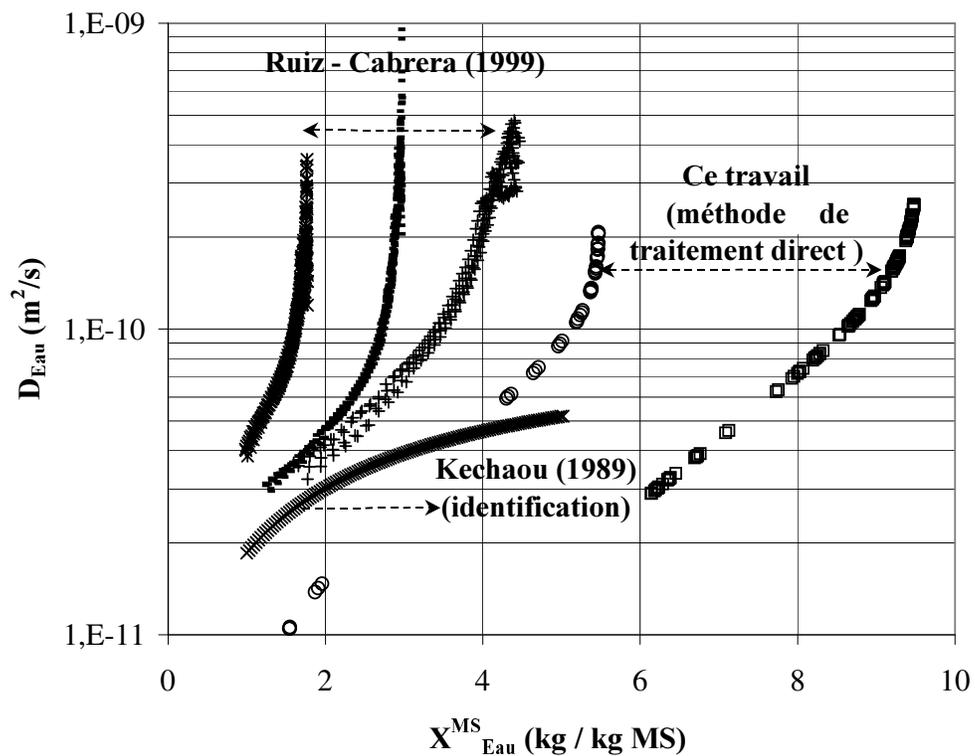


Figure 3-37. Comparaison des résultats de la variation de la diffusivité apparente de l'eau dans un même matériau (gel de gélatine pure séché) obtenus dans ce travail en appliquant la méthode de traitement direct au profil de teneur en eau (méthode de découpe) et ceux obtenus par Ruiz- Cabrera (1999) en évaluant les termes de l'aire et de la dérivée de l'équation (23a) (profil de teneur en eau mesuré par imagerie RMN) et le résultat de Kechaou (1989) obtenu par identification en utilisant un modèle de séchage

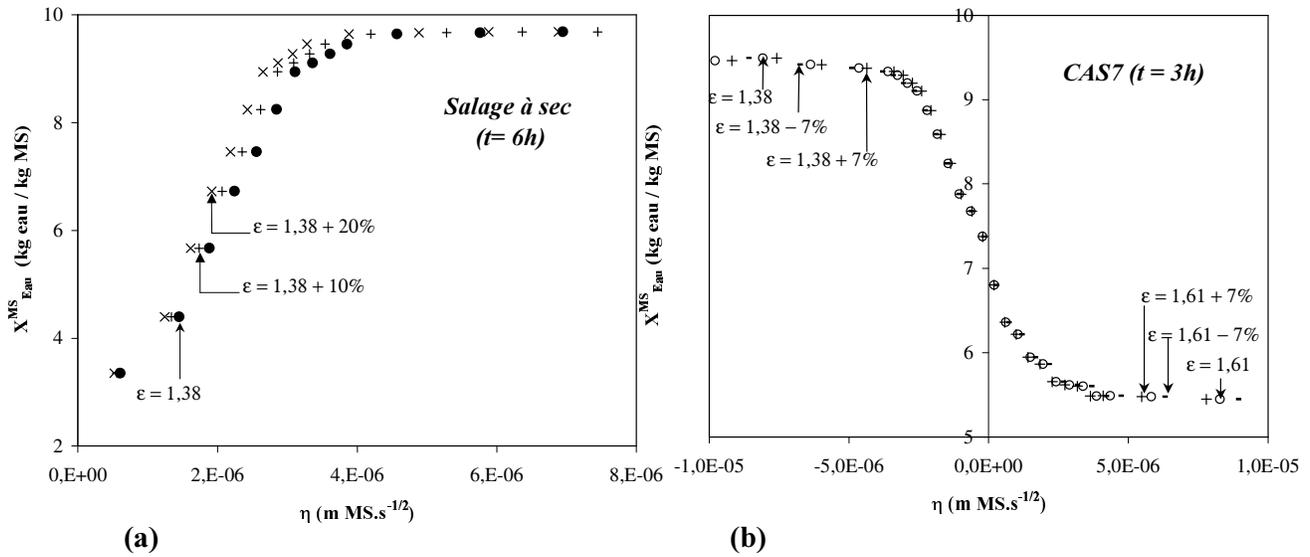


Figure 3-38. Effet de la prise en compte ou non de la variation du volume due à la migration du sel sur les profils de teneur en eau obtenus dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés (a) à sec ($t = 6h$, $10^{\circ}C$, $\omega_{0\text{eau}} = 0,843$ kg eau / kg total), et en utilisant (b) les cylindres accolés (CAS7, $t = 3h$, $10^{\circ}C$, différence initiale de teneur en sel entre les gels accolés égale à $0,062$ kg NaCl / kg total)

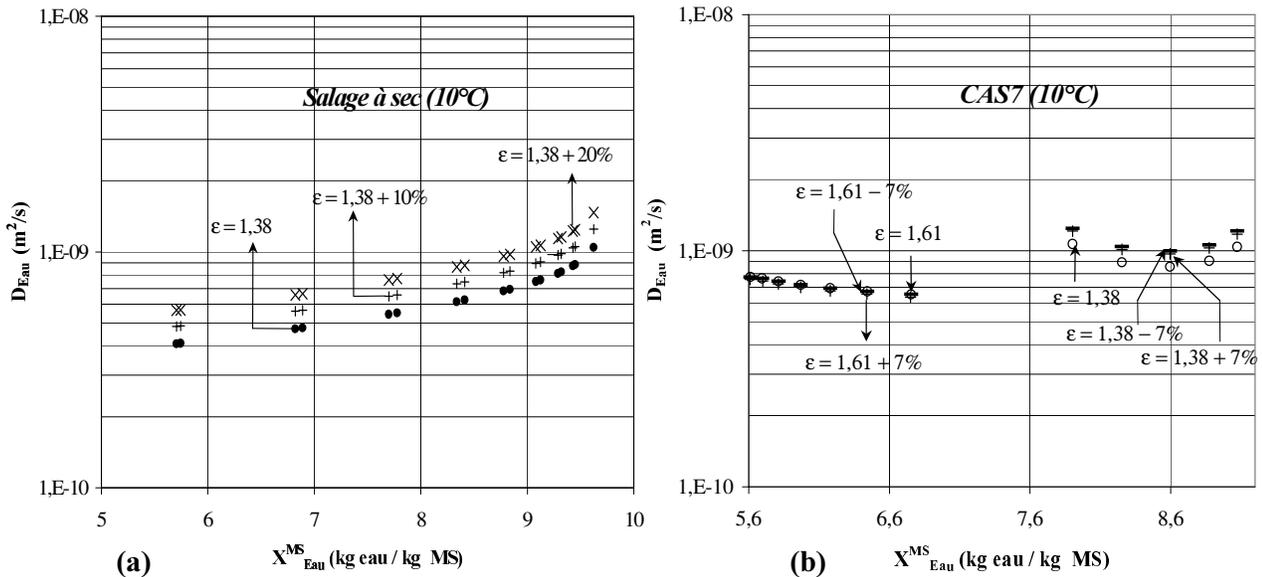


Figure 3-39. Effet de la prise en compte ou non de la variation du volume due à la migration du sel sur les résultats de la diffusivité apparente de l'eau obtenus dans les gels de gélatine (60 Bloom) salés correspondant aux profils de la figure 3-38 ((a) salage à sec ($\omega_{0\text{eau}} = 0,843$ kg eau / kg total, $10^{\circ}C$), et (b) cylindres accolés CAS7, différence initiale de teneur en sel entre les gels accolés égale à $0,062$ kg NaCl / kg total, $10^{\circ}C$). Coefficient de variation du volume moyen ϵ égale à $= 1,38$ (salage à sec) et à $1,61$ (CAS7, gel en dessalage)

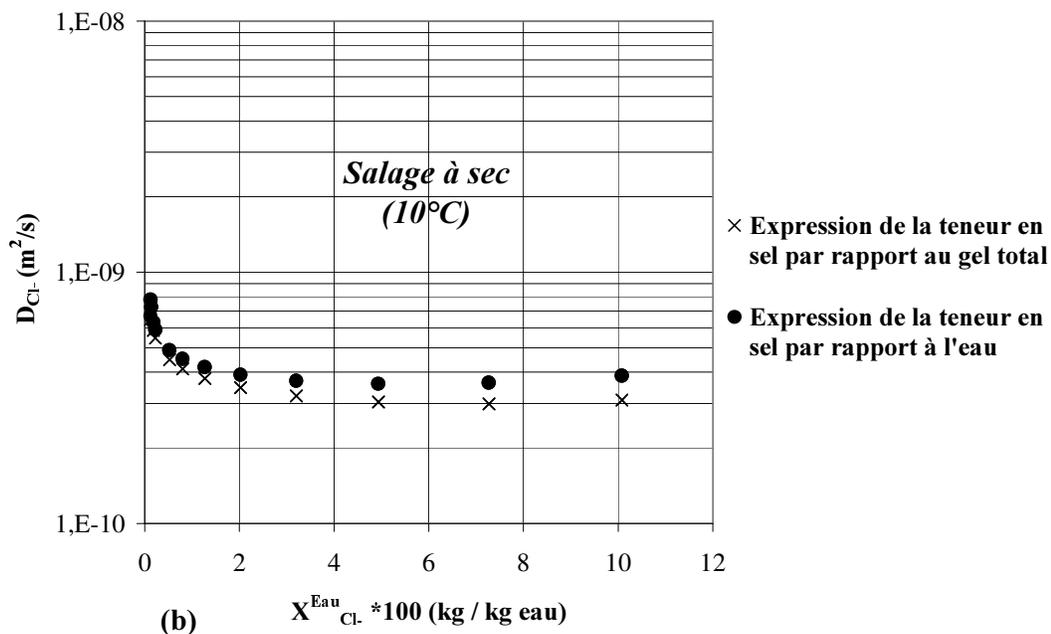
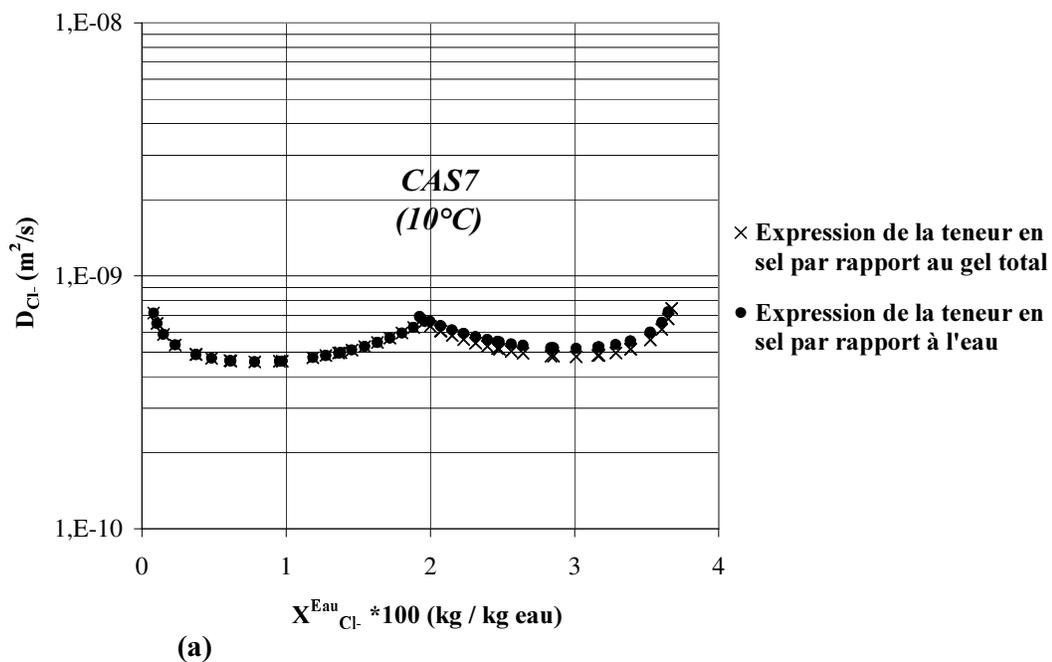


Figure 3-40. Comparaison des résultats de la diffusivité apparente des chlorures obtenus à 10°C dans des gels de gélatine (60 Bloom) en exprimant la teneur en chlorures par rapport à l'eau ou par rapport au gel total. (a) Cas des cylindres accolés (CAS7, $\Delta\omega_{\text{NaCl}} = 0,062$ kg NaCl / kg total, 10°C) et (b) du salage à sec ($\omega_{\text{eau}} = 0,843$ kg eau / kg total, 10°C)

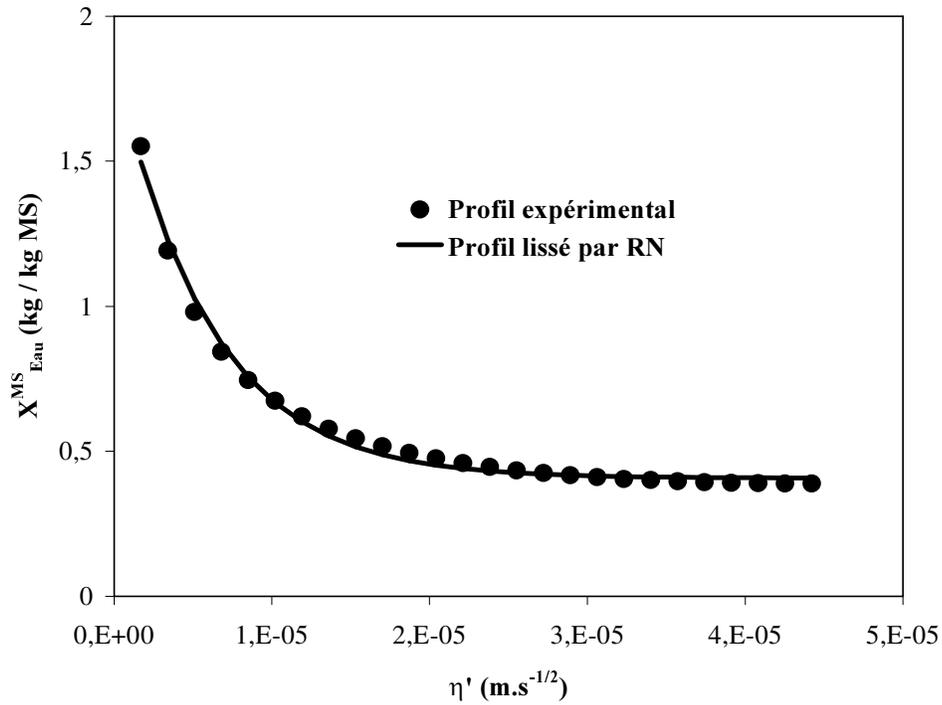


Figure 3-41. Profil de teneur en eau mesuré par la méthode de découpe après 720 heures dans une génoise accolée à un gel d'agar à 20°C (Guillard, 2003) et profil lissé par RN

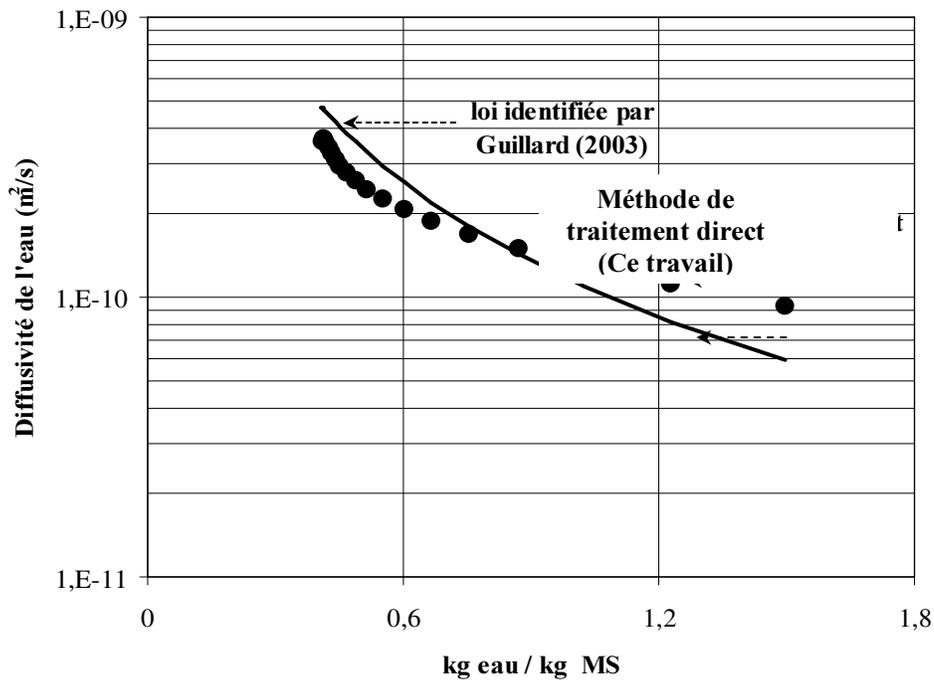


Figure 3-42. Comparaison des résultats de la variation de la diffusivité apparente de l'eau obtenus dans une génoise à 20°C par identification en utilisant un modèle de transfert d'eau (Guillard, 2003) et en appliquant la méthode de traitement direct au profil mesuré de la figure 3-41

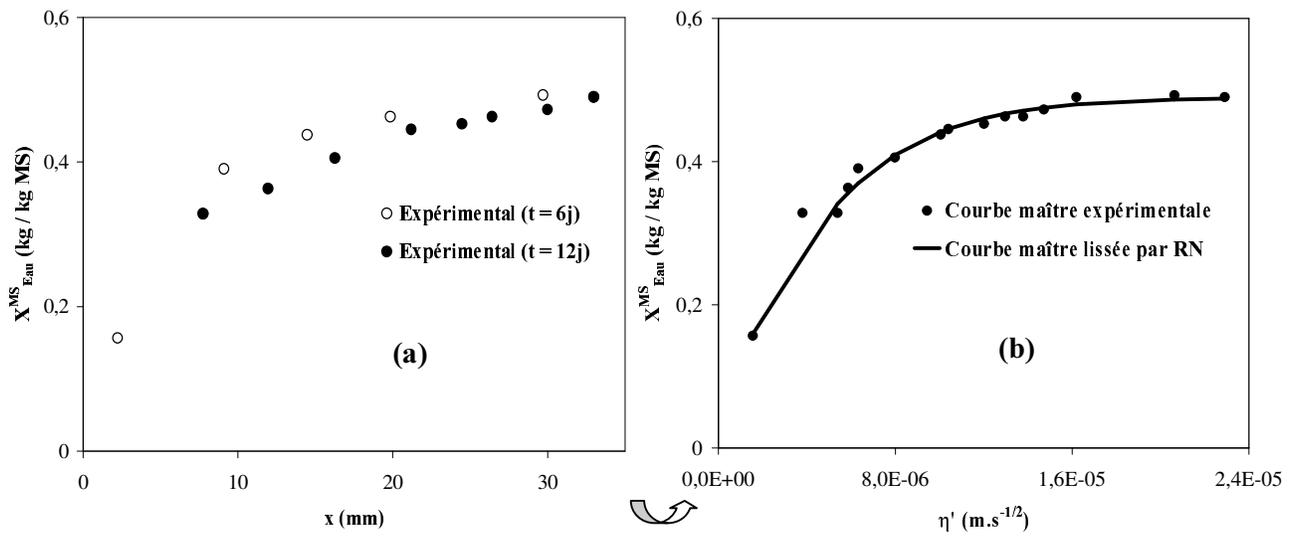


Figure 3-43. (a) Profils de teneur en eau mesurés par la méthode de découpe (Andrieu *et al.*, 1988) dans des spaghettis séchés pendant 6 et 12 jours à 40°C, (b) transformation de Boltzmann des profils (Figure 3-43a) et lissage par RN de la « courbe maître » correspondante

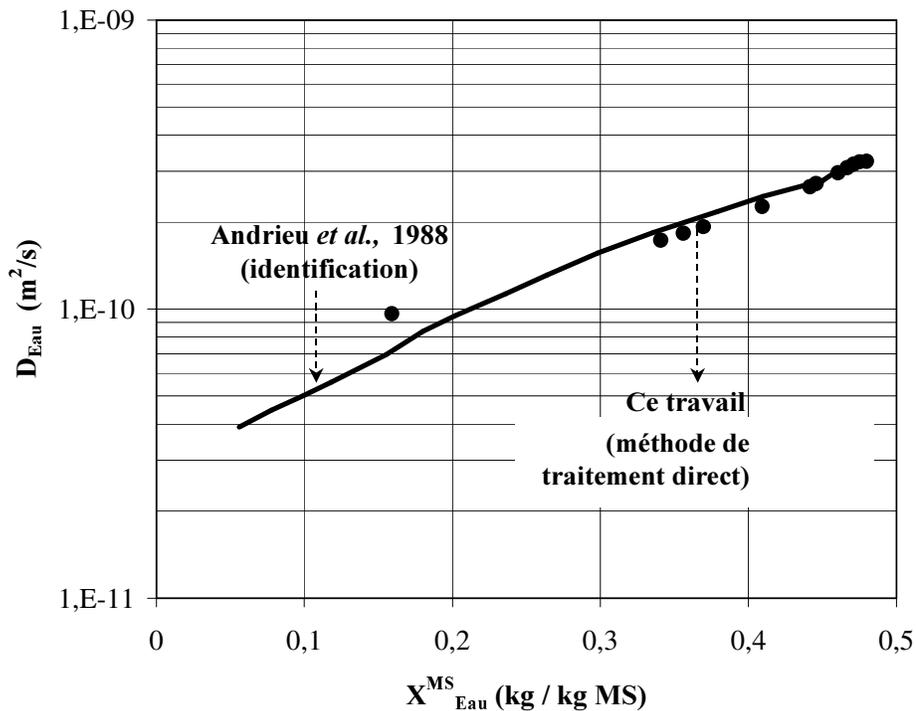


Figure 3-44. Comparaison des résultats de la variation de la diffusivité apparente de l'eau dans des spaghettis obtenus par identification en utilisant un modèle de séchage (Andrieu *et al.*, 1988) et en appliquant la méthode de traitement direct à la courbe maître de la figure 3-43b)

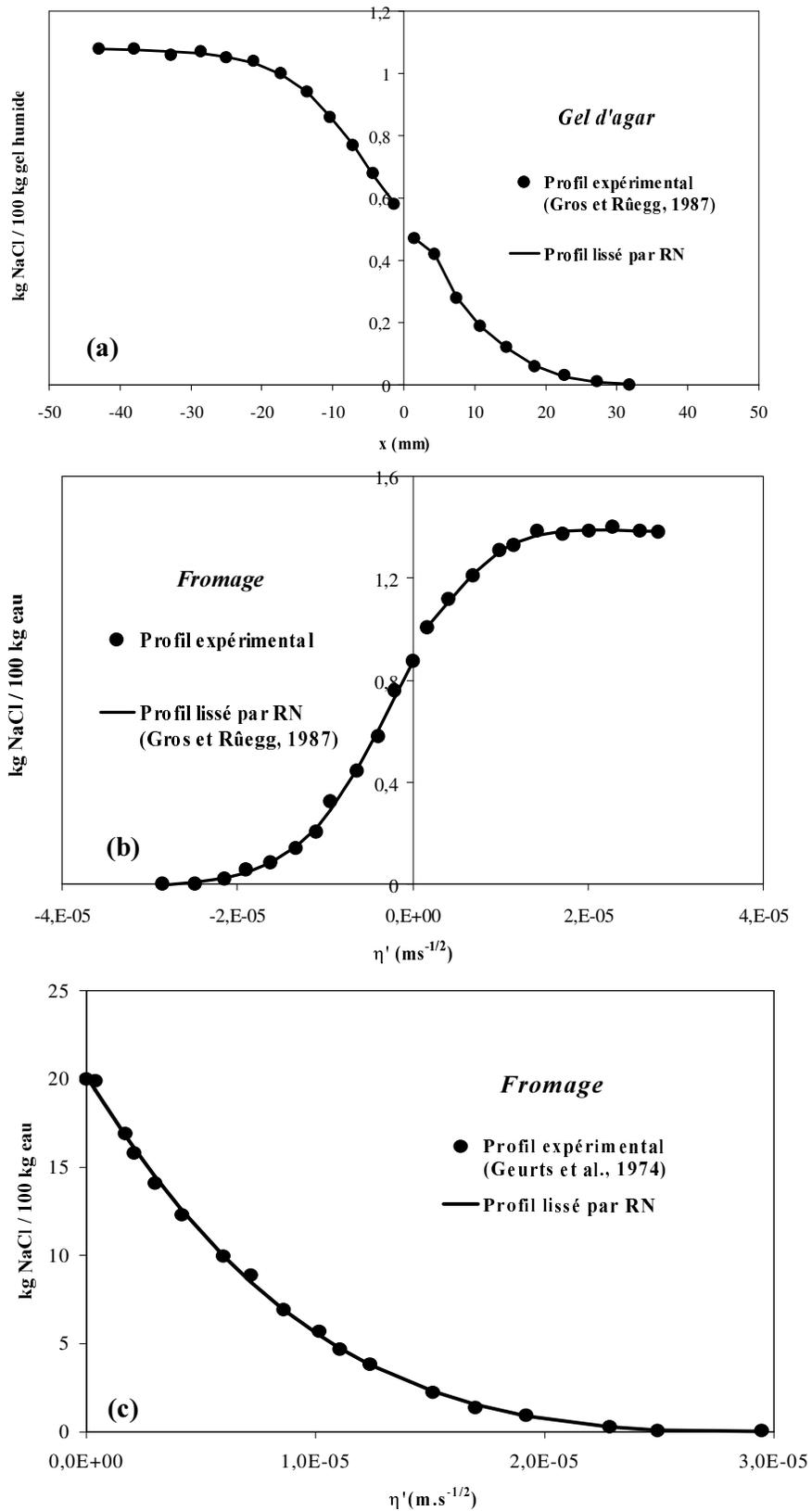


Figure 3-45. Profils de teneur en NaCl mesurés par la méthode de découpe par différents auteurs dans (a) un gel d'agar ($t = 14\text{h}$, 25°C), (b) un fromage ($t = 5\text{j}$ à 5°C) et (c) ($t = 8, 1\text{j}$ à 12°C) et lissés par RN

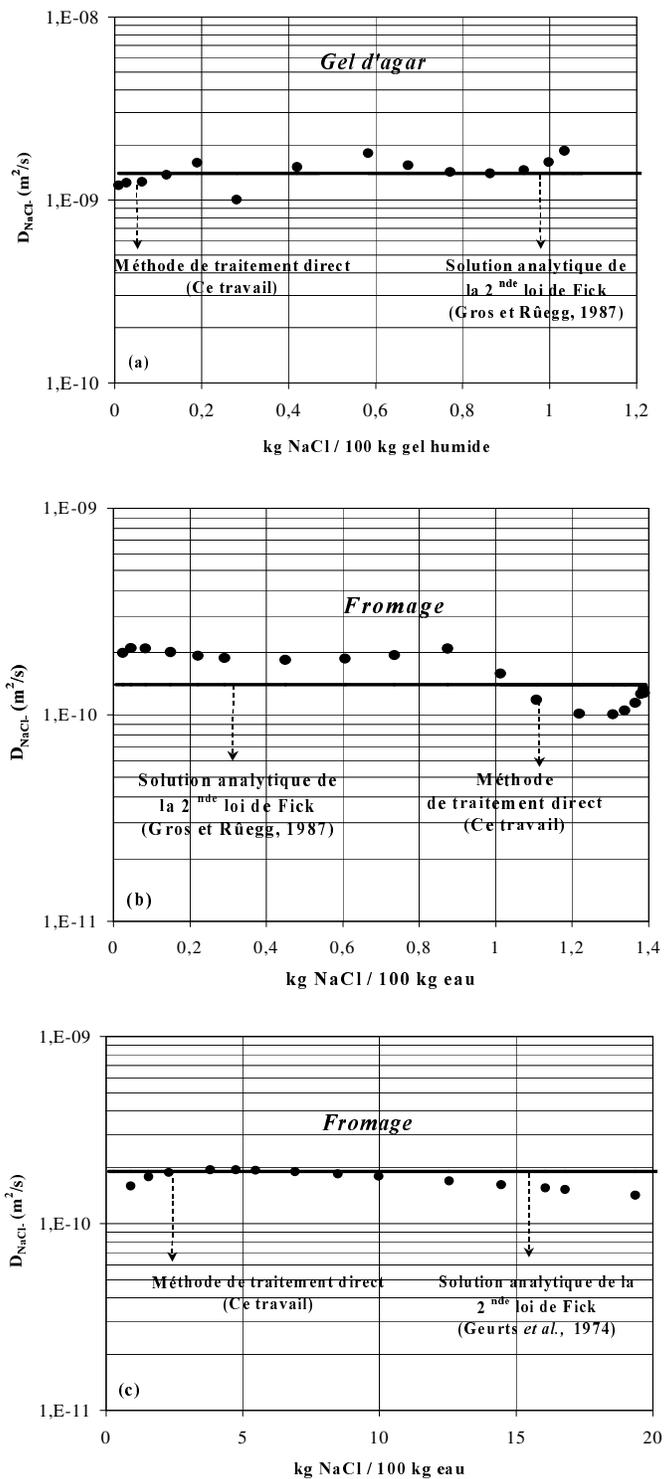


Figure 3-46. Comparaison des valeurs de la diffusivité apparente du NaCl obtenues dans (a) les gels d'agar à 25°C, (b) le fromage à 5°C et (c) à 12°C par différents auteurs et en appliquant la méthode de traitement direct aux profils de la figure 3 – 45

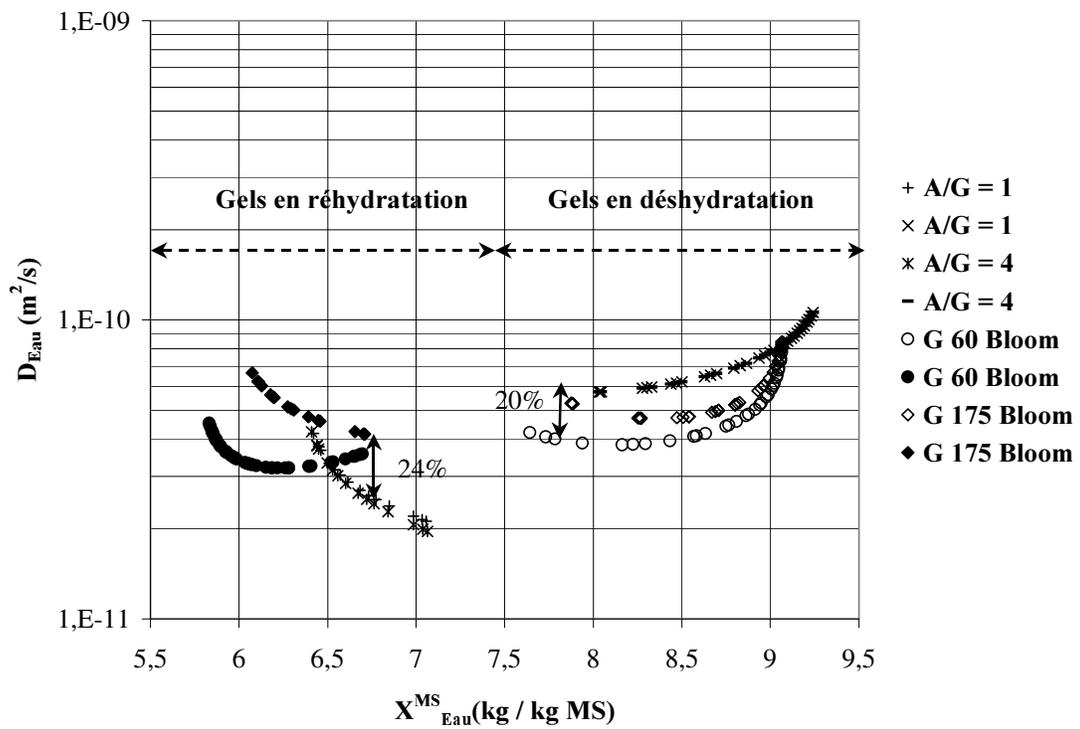


Figure 3-47. Comparaison des résultats des diffusivités apparentes de l'eau obtenus à 20°C dans des gels ne contenant pas de sel, en déshydratation ou en réhydratation (système des cylindres accolés), de différentes composition en gel anhydre. (gels de gélatine 60 Bloom (CA1) ; gels de gélatine 175 Bloom (CA6); gels A/G = 4 (CA7) et gels A/G=1 (CA8)). Résultats correspondants aux profils de la figure 3-13

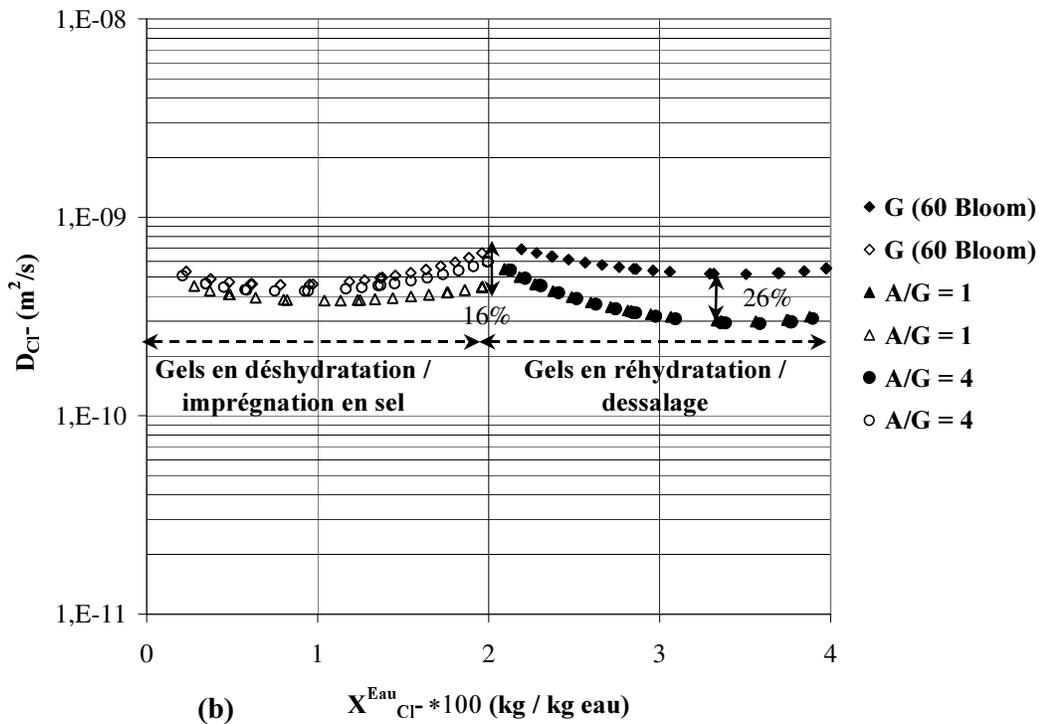
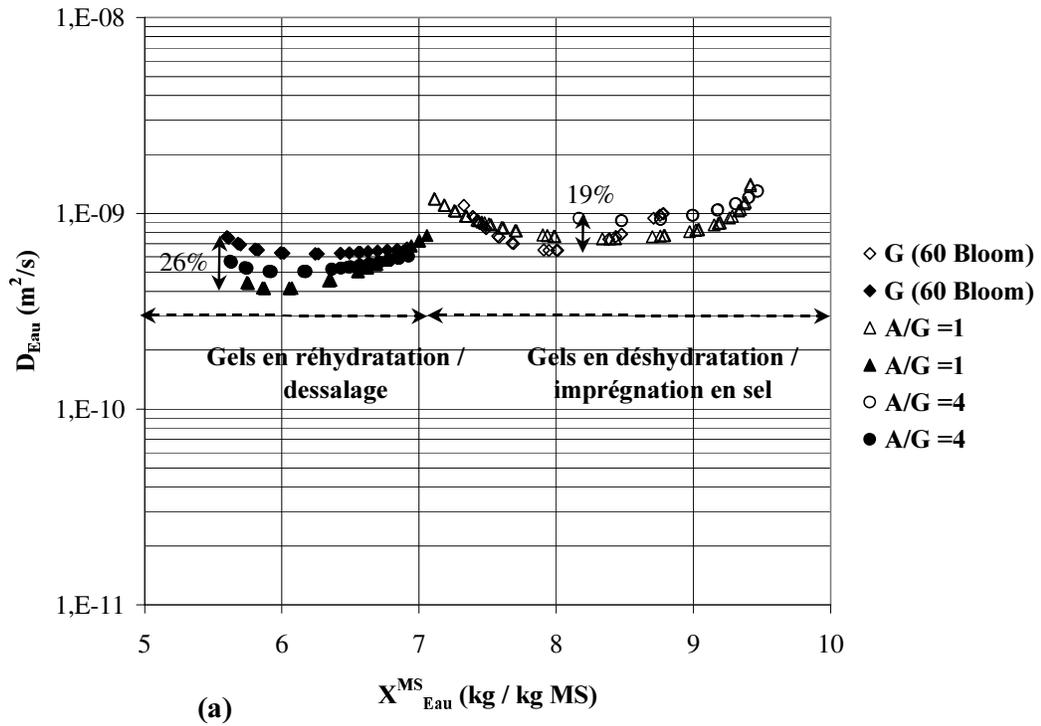


Figure 3-48. Comparaison des résultats des diffusivités apparentes de l'eau obtenus à 10°C dans des gels de gélatine (60 Bloom) et d'amidon / gélatine salés (déshydratation / imprégnation en sel ou réhydratation / dessalage) en utilisant le système des cylindres accolés (différence initiale de teneur en sel entre les gels accolés égale à 0,062 kg NaCl / kg total, gels de gélatine 60 Bloom (CAS7); gels A/G = 4 (CAS4) et gels A/G = 1 (CAS5))

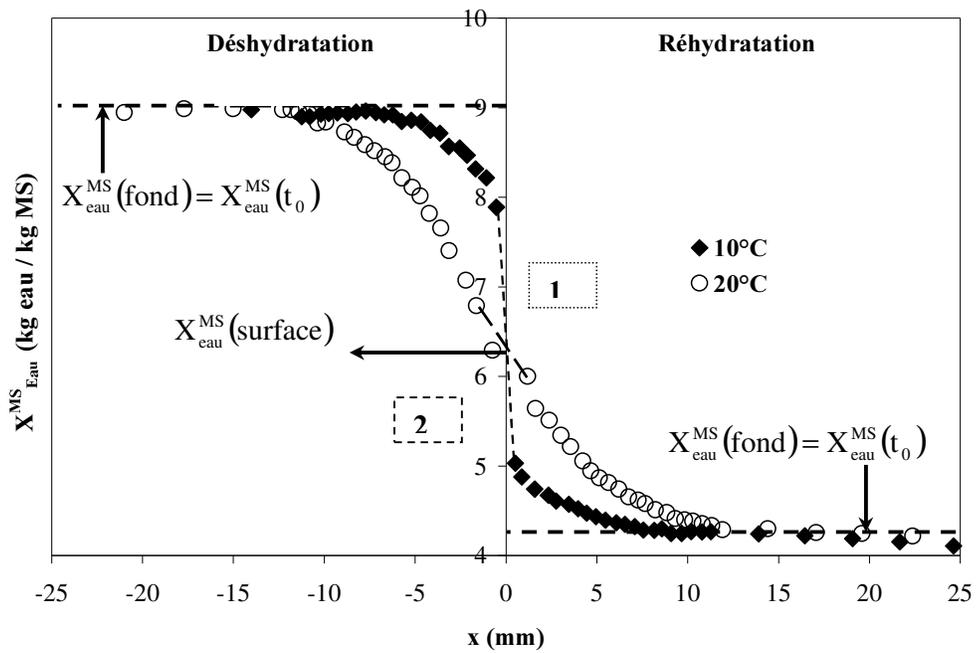
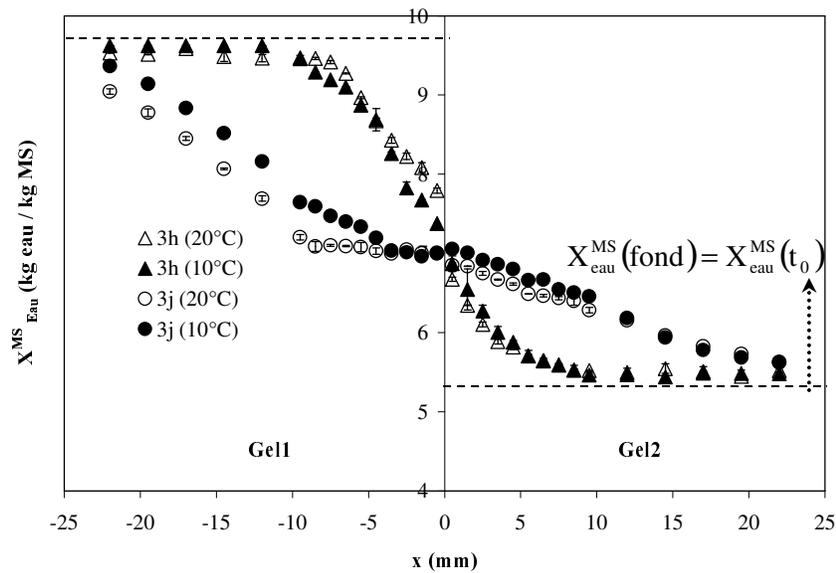
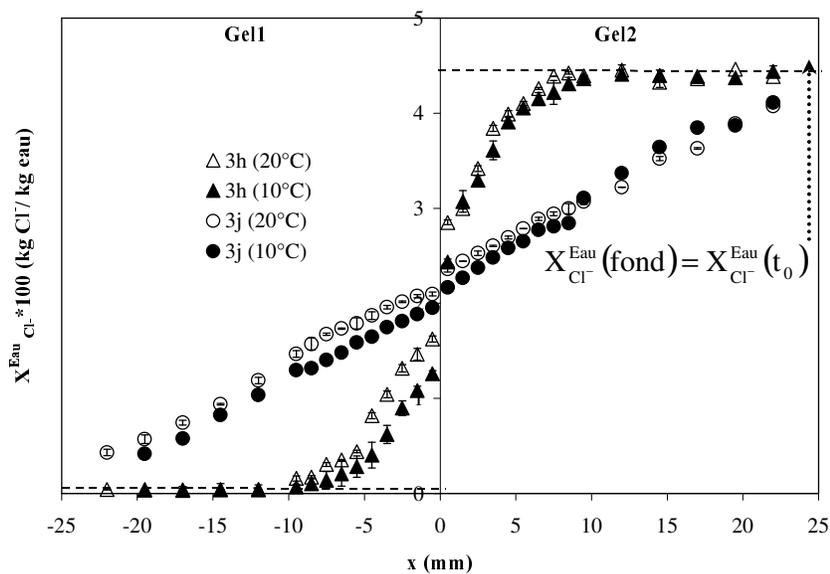


Figure 3-49. Effet de la température du gel (10 et 20°C) sur le profils de teneur en eau obtenus après 14 jours dans des gels de gélatine (60 Bloom) pure (déshydratation / réhydratation) en utilisant le système des cylindres accolés (différence initiale de teneur en eau égale à 0,093 kg eau / kg total, CA3 (10°C), CA4 (20°C))



(a)



(b)

Figure 3-50. Effet de la température du gel (10 et 20°C) sur les profils de teneur en eau (a) et en chlorures (b) obtenus après 3 heures et 3 jours dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés (déshydratation / imprégnation en sel et réhydratation / dessalage) en utilisant le système des cylindres accolés (différence initiale de teneur en sel entre les gels accolés égale à 0,063 kg NaCl / kg total, CAS7 (10°C), CAS8 (20°C))

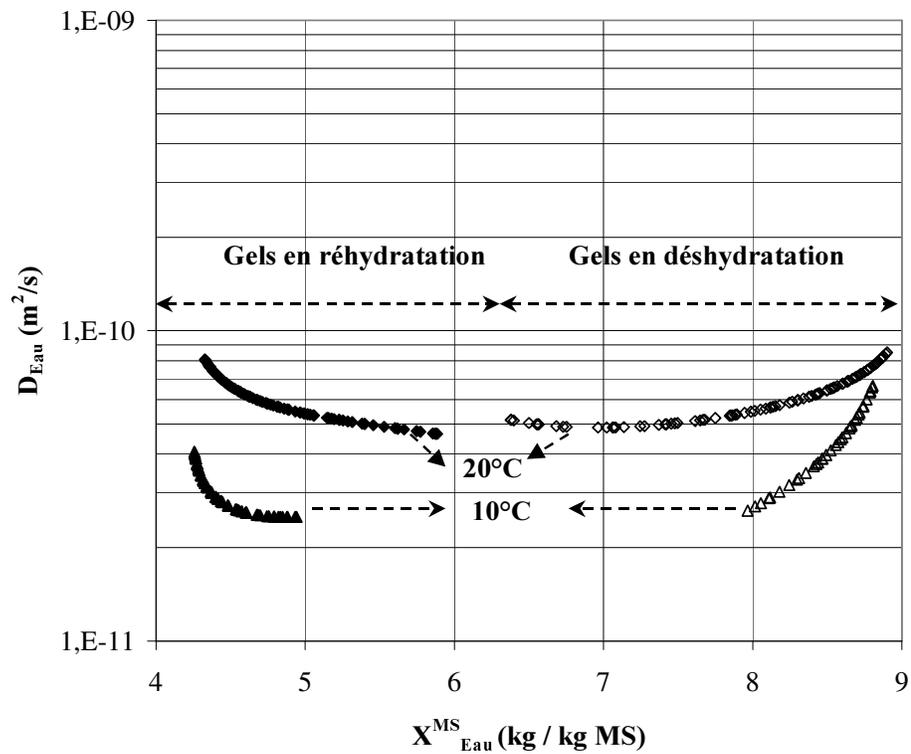


Figure 3-51. Effet de la température du gel (10 et 20°C) sur les diffusivités apparentes de l'eau obtenues dans des gels de gélatine (60 Bloom) pure (déshydratation / réhydratation) en utilisant le système des cylindres accolés (différence initiale de teneur en eau égale à $0,093 \text{ kg eau} / \text{kg total}$, CA3 (10°C), CA4 (20°C))

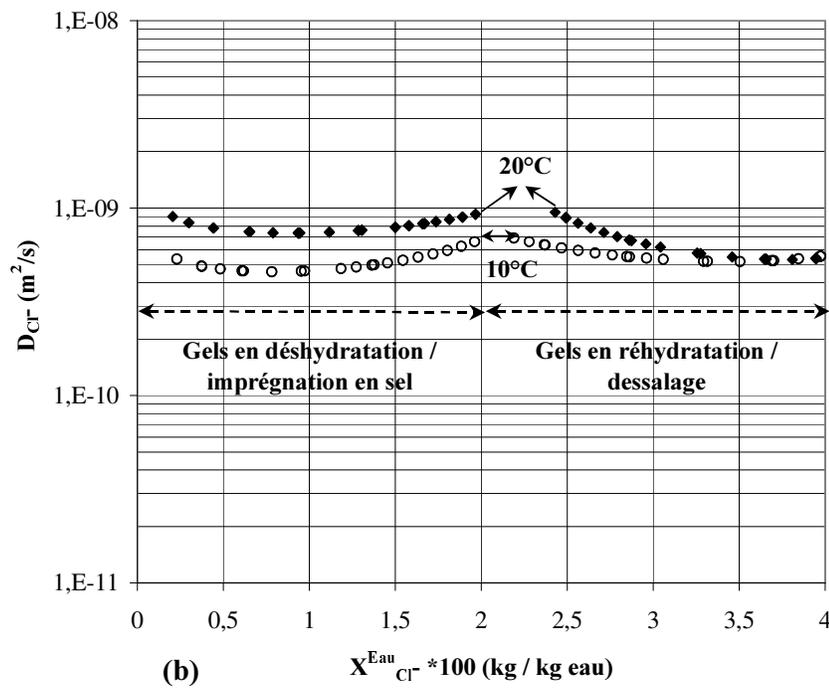
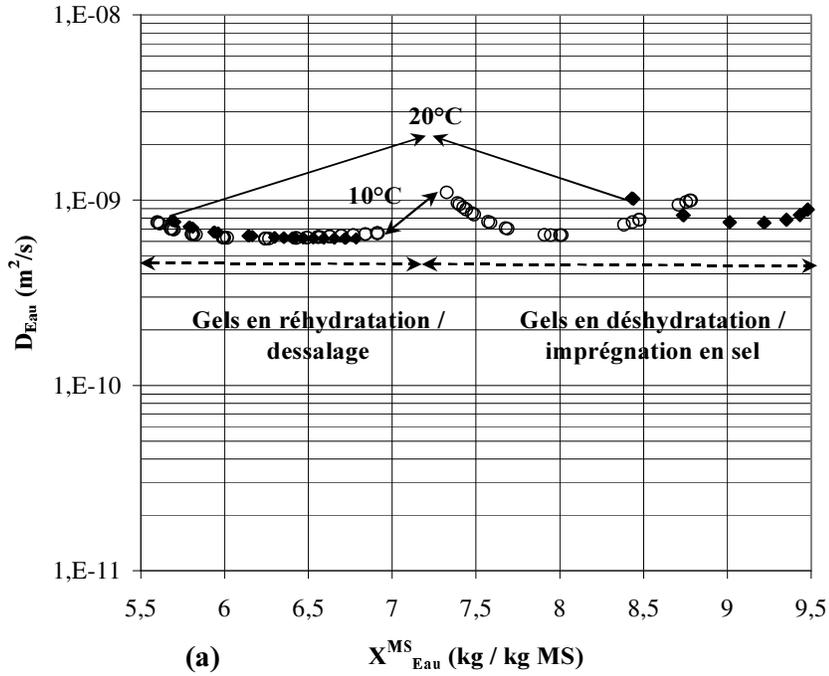


Figure 3-52. Effet de la température du gel (10 et 20°C) sur les diffusivités apparentes de l'eau (a) et des chlorures (b) obtenues dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés (déshydratation / imprégnation en sel ou réhydratation / dessalage) en utilisant le système des cylindres accolés (différence initiale de teneur en sel égale à 0,063 kg NaCl / kg total, CAS7 (10°C), CAS8 (20°C))

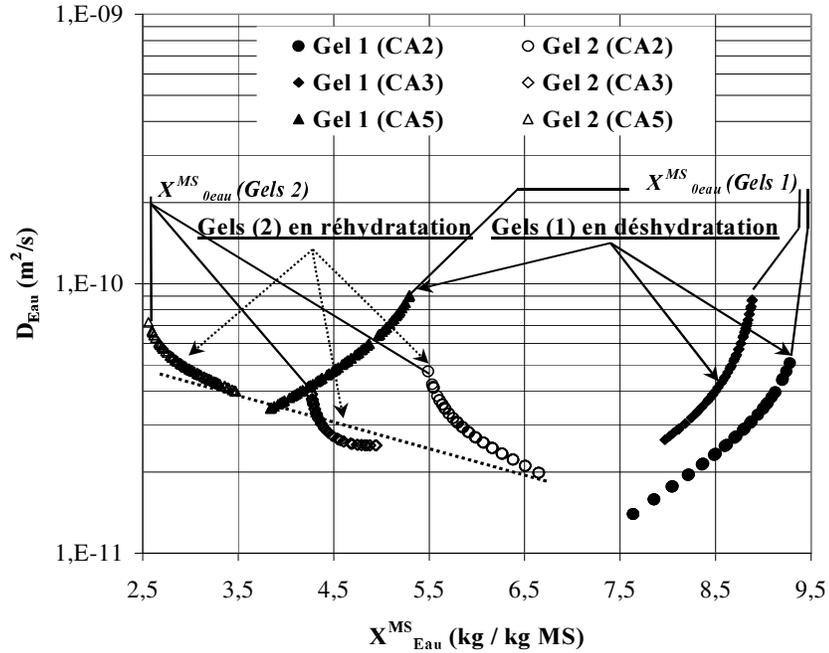


Figure 3-53. Comparaison des diffusivités apparentes de l'eau obtenues à 10°C dans des gels de gélatine (60 Bloom) pure en déshydratation et en réhydratation en utilisant le système des cylindres accolés, (différence initiale de teneur en eau (kg eau / kg total) entre les gels accolés égale à 0,06 (CA2) ; 0,093 (CA3) et à 0,13 (CA5))

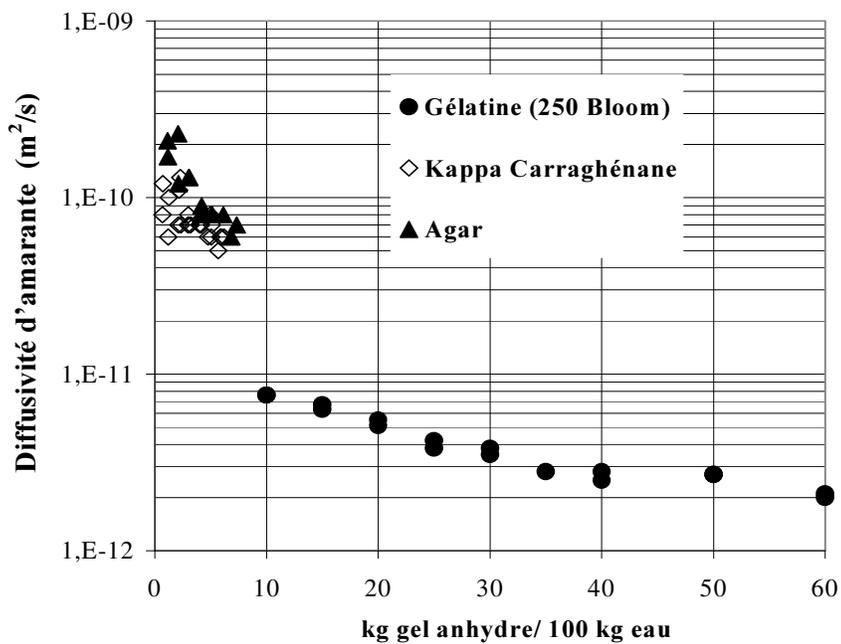


Figure 3-54. Effet de la teneur en eau initiale du gel sur la variation de la diffusivité apparente d'amarante mesurée à température ambiante dans des gels de gélatine (250 Bloom), d'agar et de carraghénanes (Labuza et Curtis, 1979)

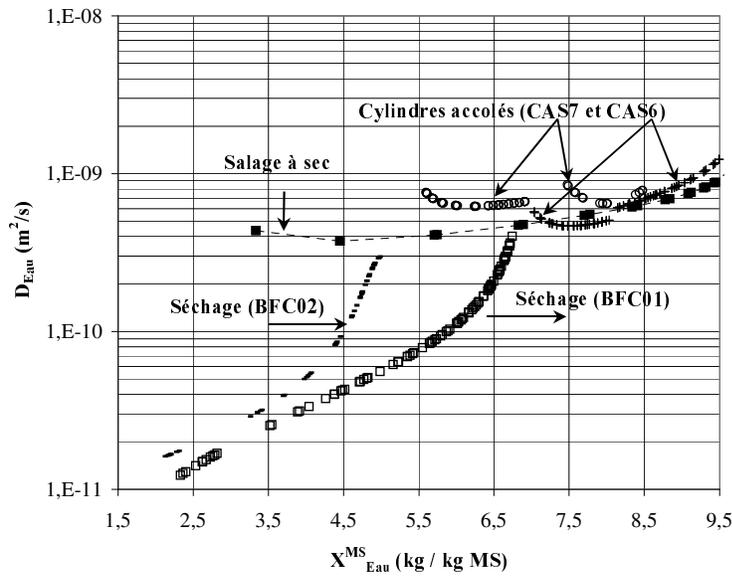


Figure 3-55. Comparaison des diffusivités apparentes de l'eau dans les gels de gélatine (60 Bloom) salés obtenues à 10°C selon le système expérimental utilisé (système des cylindres accolés (CAS6 et CAS7), salage à sec et séchage à basses intensités (BFC01 et BFC02))

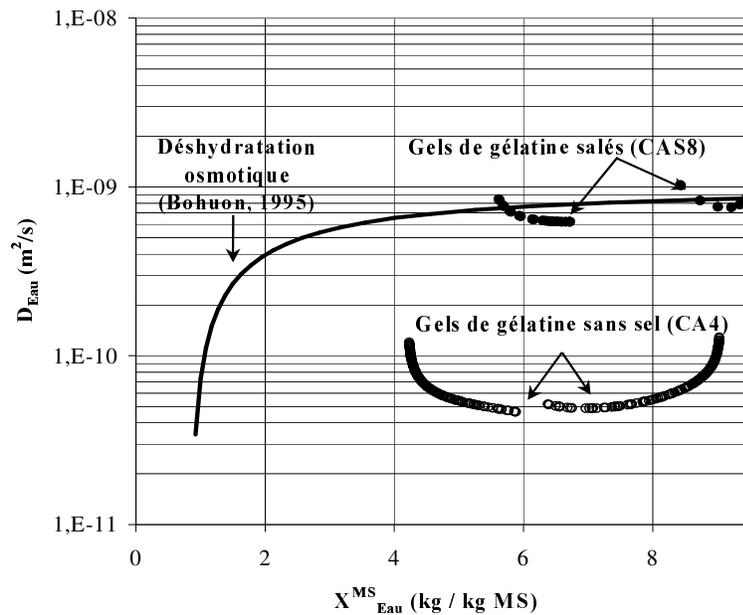


Figure 3-56. Comparaison des variations de la diffusivité apparente de l'eau obtenues dans ce travail pour des gels de gélatine (60 Bloom) pure (déshydratation / réhydratation, CA4) et salés (déshydratation / imprégnation en sel ou réhydratation / dessalage, CAS8) en utilisant le système des cylindres accolés ($T_p = 20^\circ\text{C}$, gels sans sel (CA4) ; gels salés (CAS8)) avec celle obtenue par identification (Bohuon, 1995) en utilisant un modèle décrivant le transfert de matière au cours de la déshydratation osmotique dans une solution saturée (eau - sel) de gels de gélatine / carraghénanes (10°C)

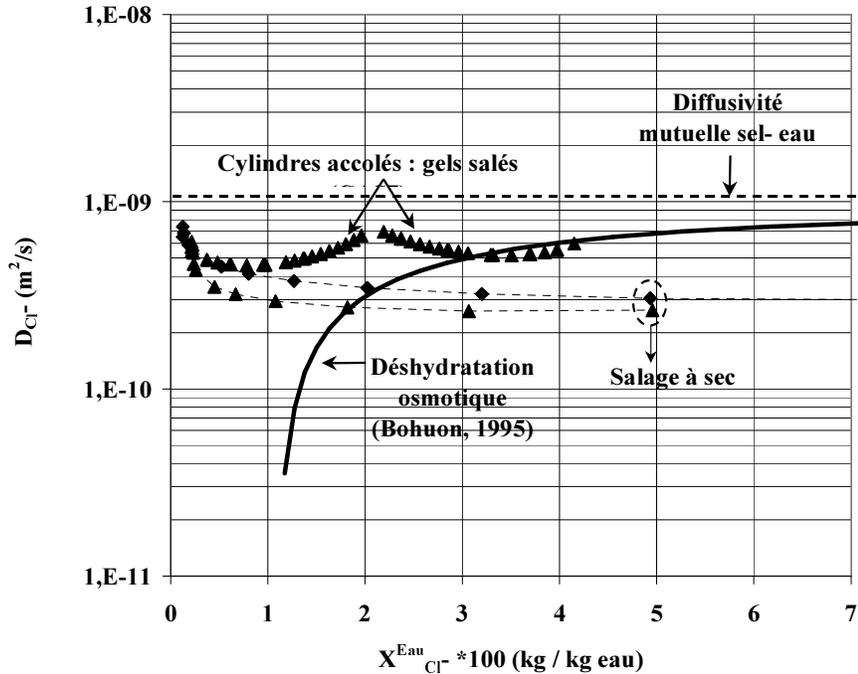


Figure 3-57. Comparaison des variations de la diffusivité apparente des chlorures obtenues dans ce travail pour des gels de gélatine (60 Bloom) salés (déshydratation / imprégnation en sel ou réhydratation / dessalage) en utilisant le système des cylindres accolés ($T_p = 10^\circ\text{C}$ CAS 7 : gels salés) et le salage à sec ($T_p = 10^\circ\text{C}$) avec celle obtenue par identification (Bohuon, 1995) en utilisant un modèle décrivant le transfert de matière au cours de la déshydratation osmotique dans une solution saturée (eau - sel) de gels de gélatine / carraghénanes (10°C)

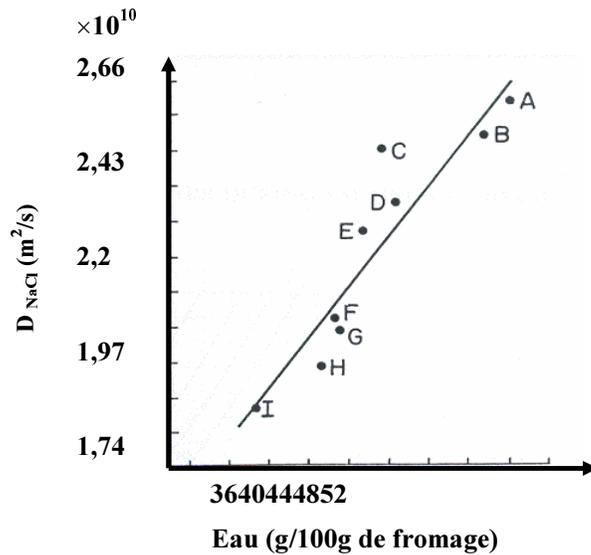


Figure 3-58. Variations de la diffusivité apparente du NaCl dans différents types de fromage à $15,5^\circ\text{C}$ en fonction de la teneur en eau. A et B. Fromage bleu, C et D. Gouda, E. Romano, F. Jarlsberg, G et I. Emmental et H. Cheddar non salé. (Morris et Guinee, 1985)

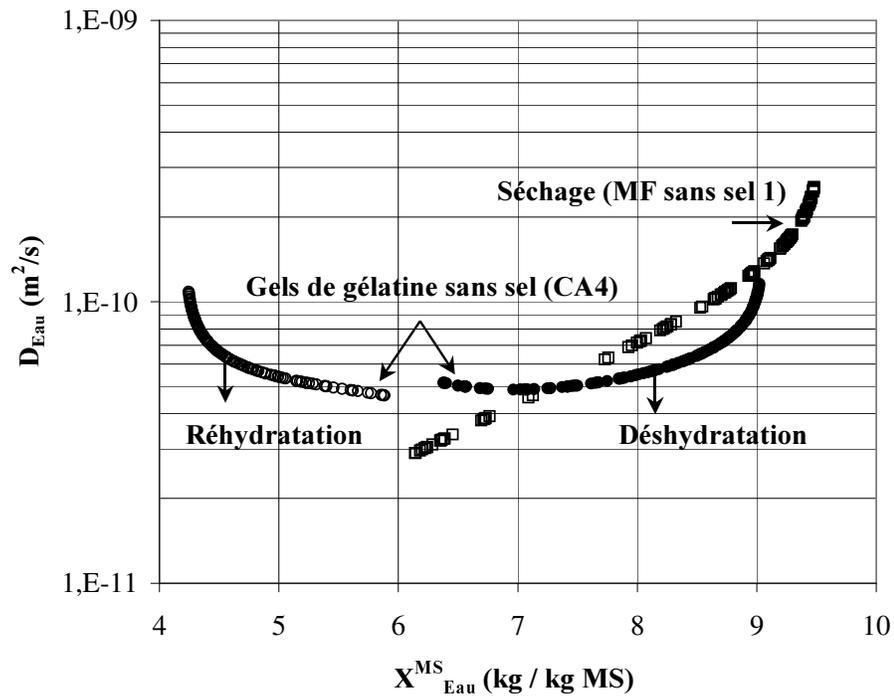


Figure 3-59. Comparaison des variations des diffusivités apparentes de l'eau obtenues dans ce travail pour des gels de gélatine (60 Bloom) pure (déshydratation / réhydratation) en utilisant le système des cylindres accolés ($T_p = 20^\circ\text{C}$, gels sans sel (CA4, différence de teneur en eau initiale égale à $0,093 \text{ kg eau} / \text{kg total}$) et la cellule de séchage par air chaud (MF sans sel 1, teneur en eau initiale égale à $0,9 \text{ kg eau} / \text{kg total}$)

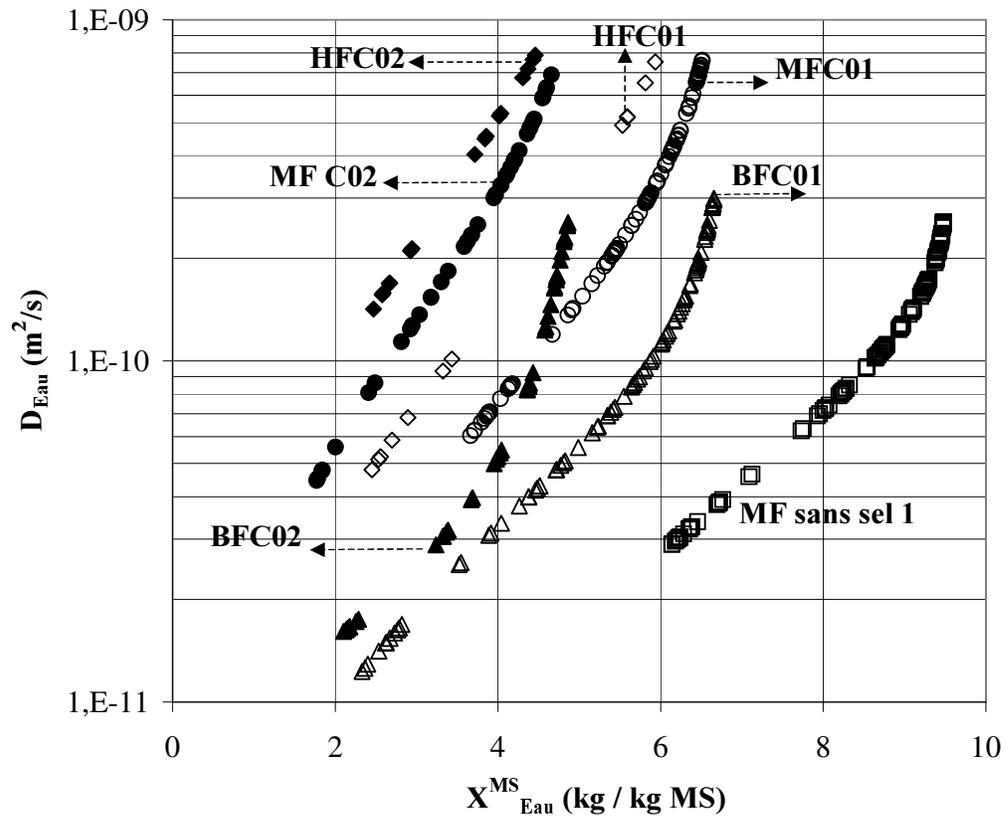


Figure 3-60. Effet de l'intensité de séchage et de la teneur en sel initiale sur les variations de la diffusivité apparente de l'eau obtenues dans des gels de gélatine (60 Bloom) en fonction de la teneur en eau

- HF: Hautes densités de Flux
- MF: Moyennes densités de Flux
- BF: Basses densités de Flux
- C01 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,4 \text{ kg eau / kg GA}$, $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,33 \text{ kg NaCl / kg GA}$
- C02 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,1 \text{ kg eau / kg GA}$, $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,65 \text{ kg NaCl / kg GA}$

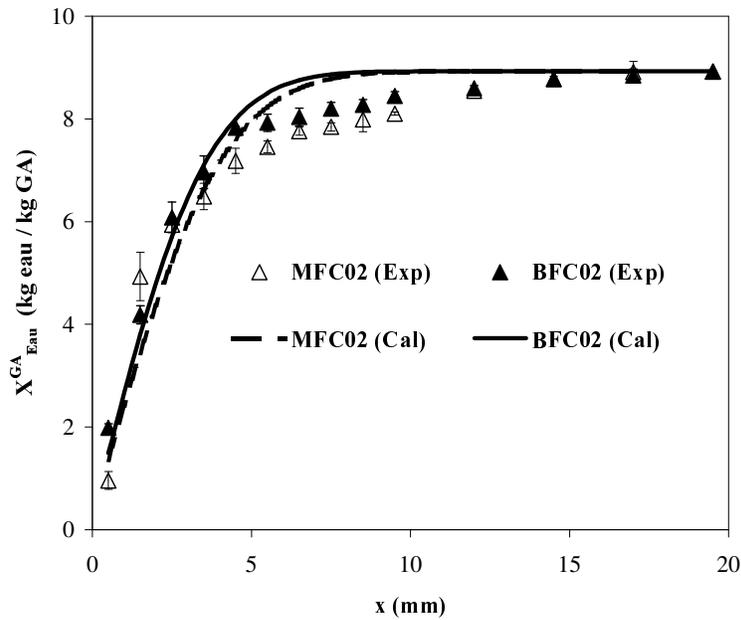


Figure 3-61. Comparaison des profils de teneurs en eau expérimentaux obtenus après 3 jours, de séchage dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés ($\omega_{\text{NaCl}} = 0,062 \text{ kg NaCl / kg total}$) à moyenne (MFC02) et basse (BFC02) intensités avec ceux calculés en utilisant la solution analytique de la 2^{nde} loi de Fick avec une diffusivité apparente de l'eau constante égale à $1,91 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

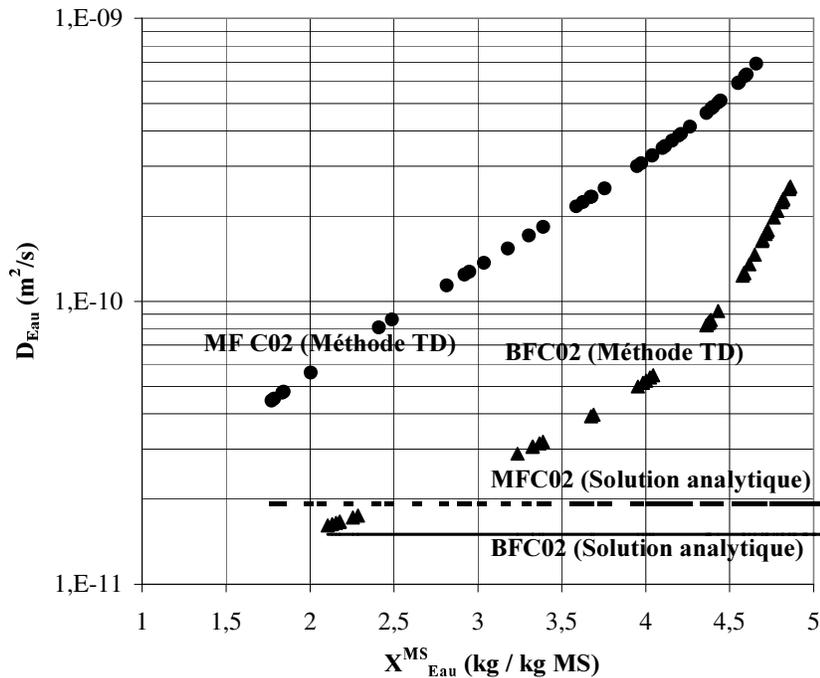


Figure 3-62. Comparaison des résultats des diffusivités apparentes de l'eau obtenus en appliquant la méthode de traitement direct (Méthode TD) aux profils expérimentaux de teneur en eau de la figure 3-61 avec ceux obtenus par identification en utilisant une solution analytique de la 2^{nde} loi de Fick (équation 19)

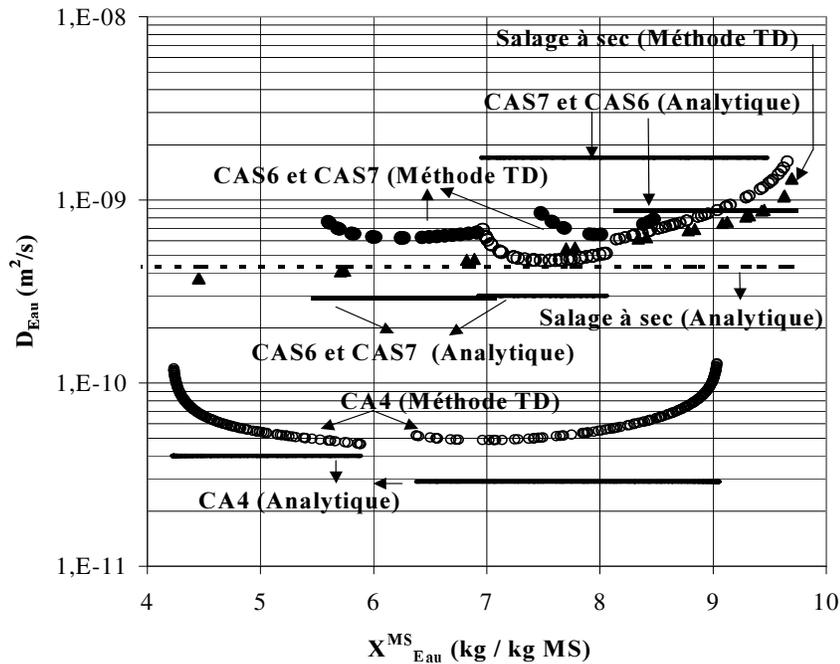


Figure 3-63. Comparaison des résultats de diffusivités apparentes de l'eau obtenus en appliquant la méthode de traitement direct (Méthode TD) aux profils expérimentaux de teneur en eau obtenus dans le systèmes des *cylindres accolés* et le *salage à sec* des gels de gélatine (60 Bloom) avec ceux obtenus par identification en utilisant une solution analytique de la 2^{nde} loi de Fick (équation 19)

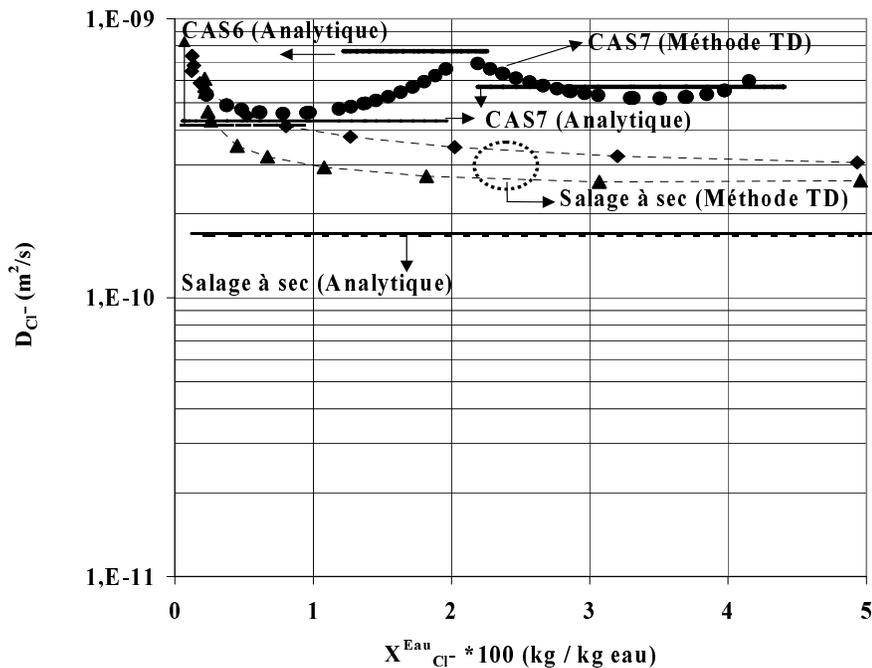


Figure 3-64. Comparaison des résultats de diffusivités apparentes des chlorures obtenus en appliquant la méthode de traitement direct (Méthode TD) aux profils expérimentaux de teneur en chlorures obtenus par le systèmes des *cylindres accolés* et le *salage à sec* des gels de gélatine (60 Bloom) salés avec ceux obtenus par identification en utilisant une solution analytique de la 2^{nde} loi de Fick (équation 19)

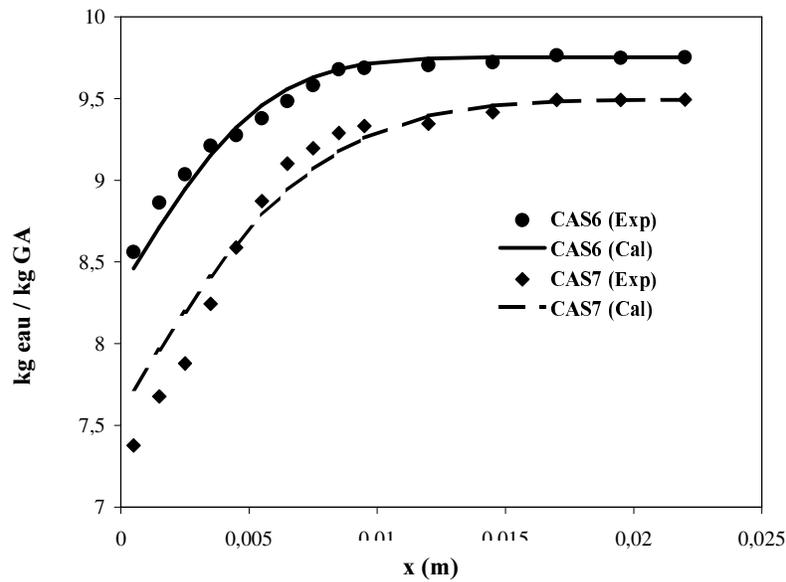


Figure 3-65. Comparaison des profils de teneurs en eau mesurés à 10°C dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés en utilisant le système des cylindres accolés CAS6 et CAS7 ($t = 3h$) avec ceux calculés en utilisant une solution analytique de la 2^{nde} loi de Fick (équation 19) avec une diffusivité apparente de l'eau constante égale respectivement à $9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $1,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

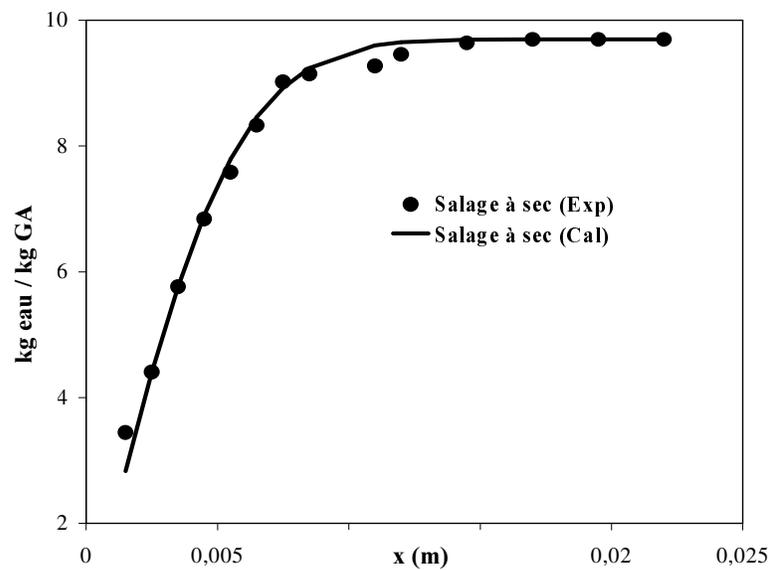


Figure 3-66. Comparaison des profils de teneurs en eau mesurés dans des gels de gélatine (60 Bloom) après 6 heures de salage à sec à 10°C avec ceux calculés en utilisant solution analytique de la 2^{nde} loi de Fick (équation 19) avec une diffusivité apparente de l'eau constante égale à $4,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

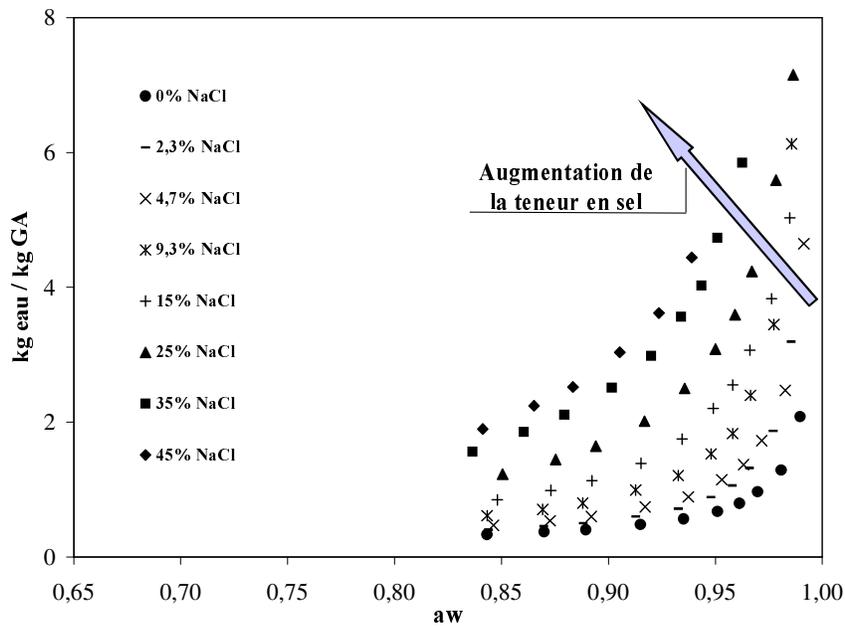


Figure 3-67. Isothermes de sorption mesurées à 18°C pour des gels de gélatine de teneur en sel initiale variant de 0,023 à 0,45 kg NaCl / kg GA

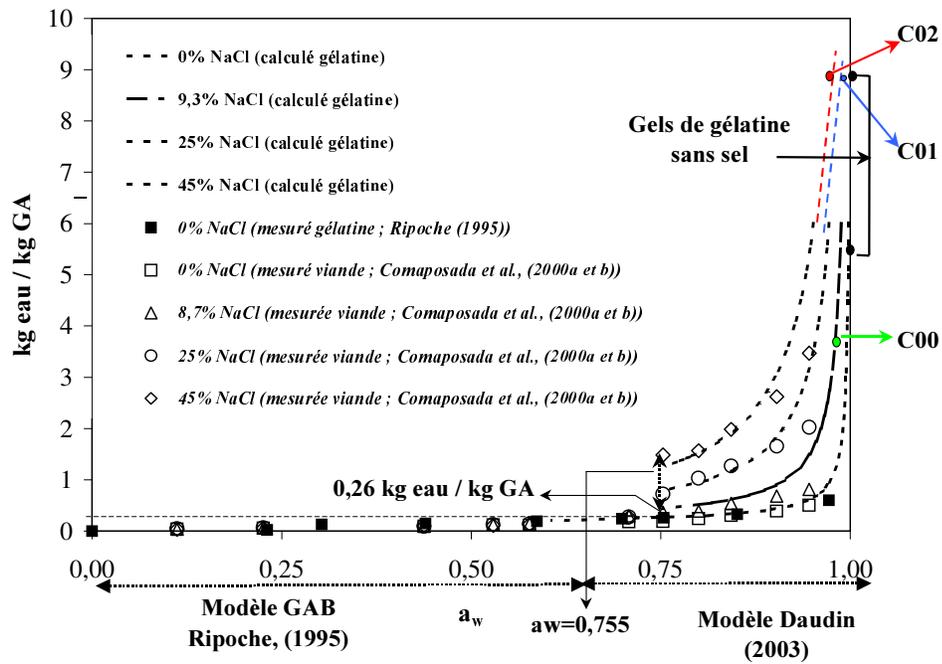


Figure 3-68. Comparaison des isothermes de sorption des viandes salées à 26°C (Comaposada *et al.*, 2000a et b), de la gélatine pure à 20°C (Ripoche, 1995) et des courbes de sorption calculées pour les gels de gélatine salés à 18°C. Les points désignés par une flèche correspondent à l'état initial des gels séchés (C00, C01 et C02) : où C00 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 3,47$ kg eau / kg GA et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,084$ kg NaCl / kg GA; C01 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,4$ kg eau / kg GA et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,33$ kg NaCl / kg GA et C02 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,1$ kg eau / kg GA et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,65$ kg NaCl / kg GA

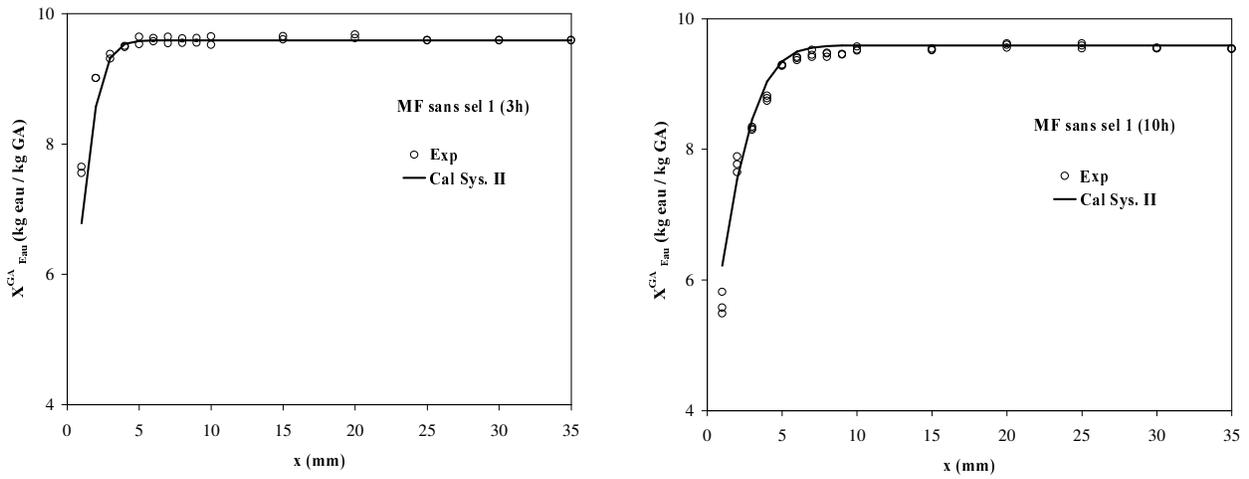


Figure 3-69. Comparaison des profils de teneur en eau expérimentaux et ceux simulés pour une expérience de séchage à moyenne intensité des gels de gélatine formulés sans sel ($t = 3$ et 10 heures ; MF sans sel 1 ; $X_{0eau}^{GA} = 9,5$ kg eau / kg GA)

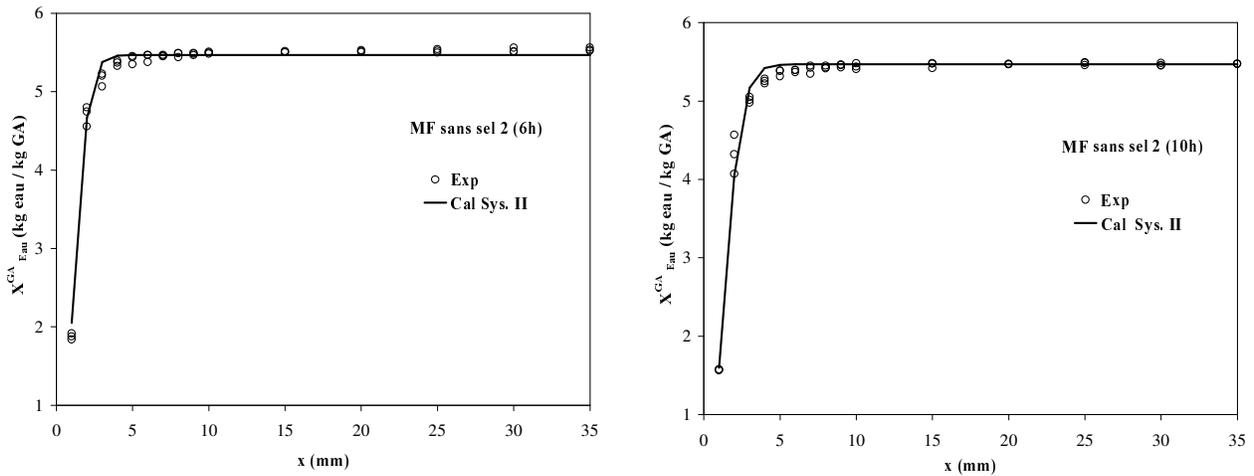


Figure 3-70. Comparaison des profils de teneur en eau expérimentaux et ceux simulés pour une expérience de séchage à moyenne intensité des gels de gélatine formulés sans sel ($t = 6$ et 10 heures ; MF sans sel 2 ; $X_{0eau}^{GA} = 5,5$ kg eau / kg GA)

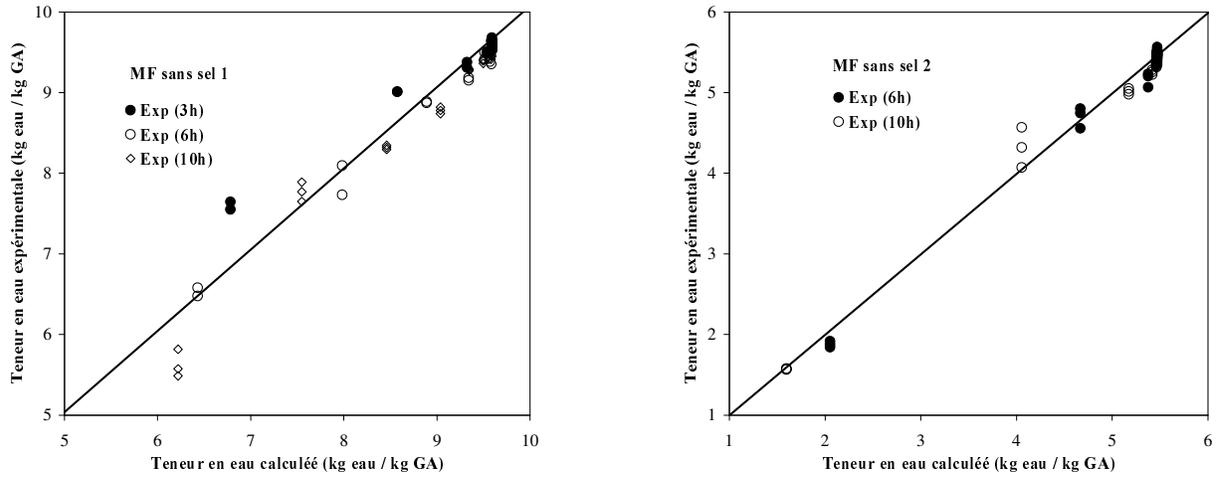


Figure 3-71. Variation des teneurs en eau expérimentales et celles simulées pour les expériences de séchage à moyennes intensités des gels de gélatine formulés sans sel (MF sans sel 1 ; $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,5 \text{ kg eau / kg GA}$ et MF sans sel 2 ; $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 5,5 \text{ kg eau / kg GA}$)

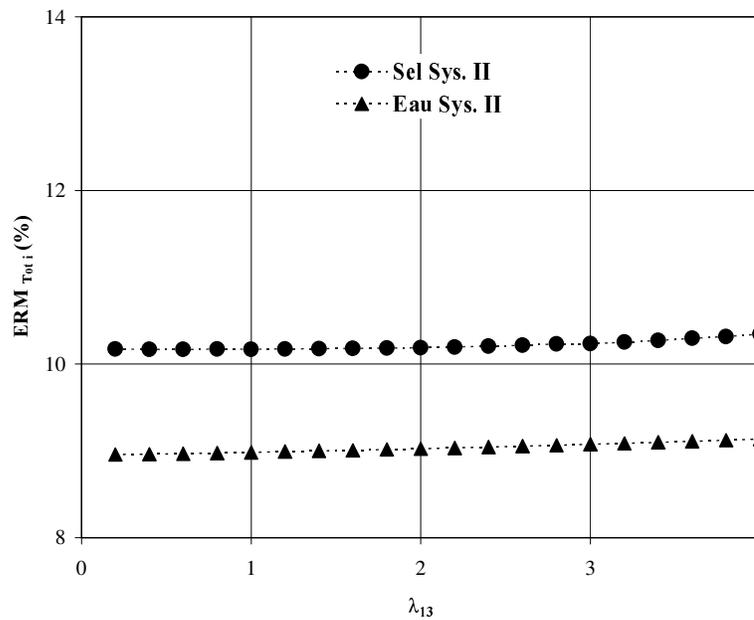


Figure 3-72. Variations des écarts moyens normalisés calculés pour l'eau et le sel ($\text{ERM}_{\text{Tot},i} \text{ Norm}$) en fonction du paramètre λ_{13} , obtenues par des calculs de simulation en utilisant le système d'équations II pour l'expérience BFC01 ($X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,5 \text{ kg eau / kg GA}$; $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} = 0,337 \text{ NaCl / kg GA}$)

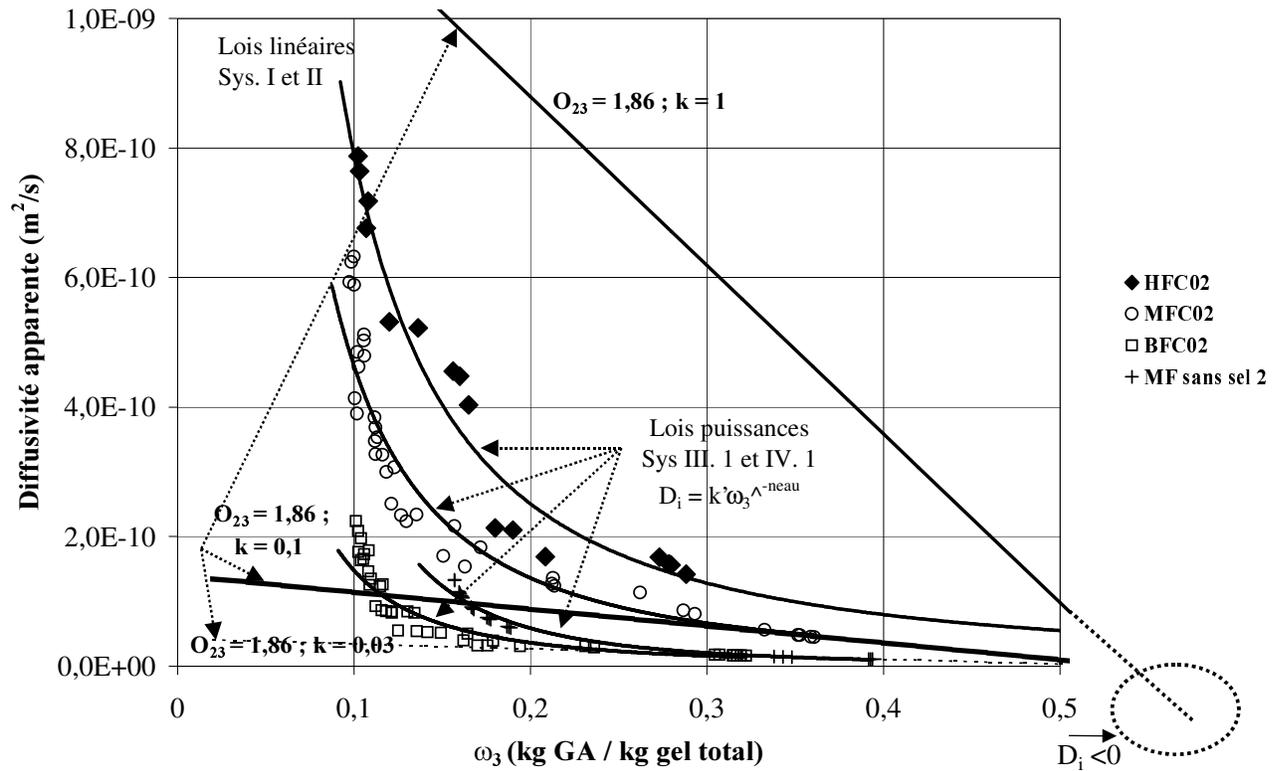


Figure 3-73. Comparaison des variations des diffusivités apparentes de l'eau « expérimentales » obtenues en appliquant la méthode de traitement direct aux profils de teneur en eau, des lois linéaires (Systèmes d'équations I et II) et puissances en fonction de la composition du gel anhydre (ω_3)

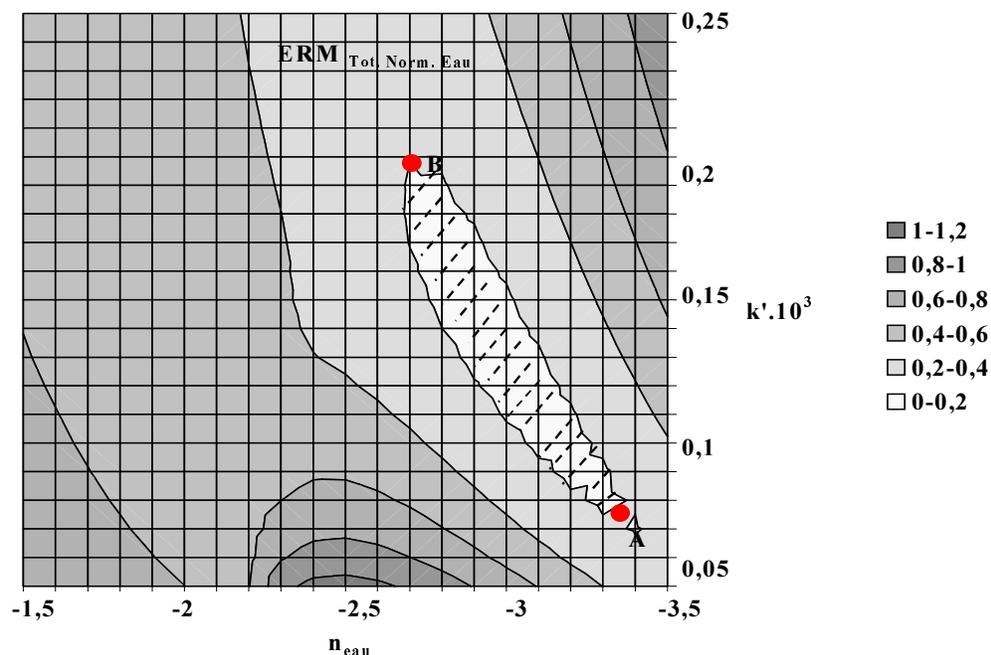


Figure 3-74. Variation de l'écart moyen total normalisé, calculé pour l'eau ($ERM_{Tot Norm. Eau}$) en fonction des valeurs de n_{eau} et k' , obtenue par des calculs de simulation en utilisant la loi puissance (relation Sys. III. 1) pour l'expérience MF sans sel 1 ($X_{0eau}^{GA} = 9,5 \text{ kg eau / kg GA}$)

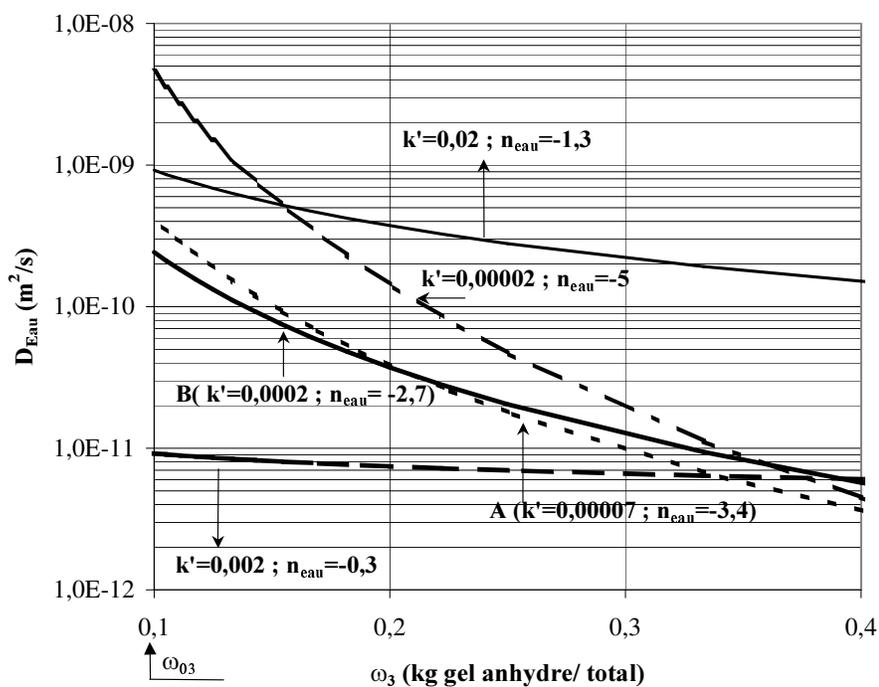


Figure 3-75. Variations des diffusivités apparentes de l'eau en fonction de la fraction massique du gel anhydre calculées en utilisant la loi puissance (relation Sys. III. 1) pour différentes valeurs de n_{eau} et k'

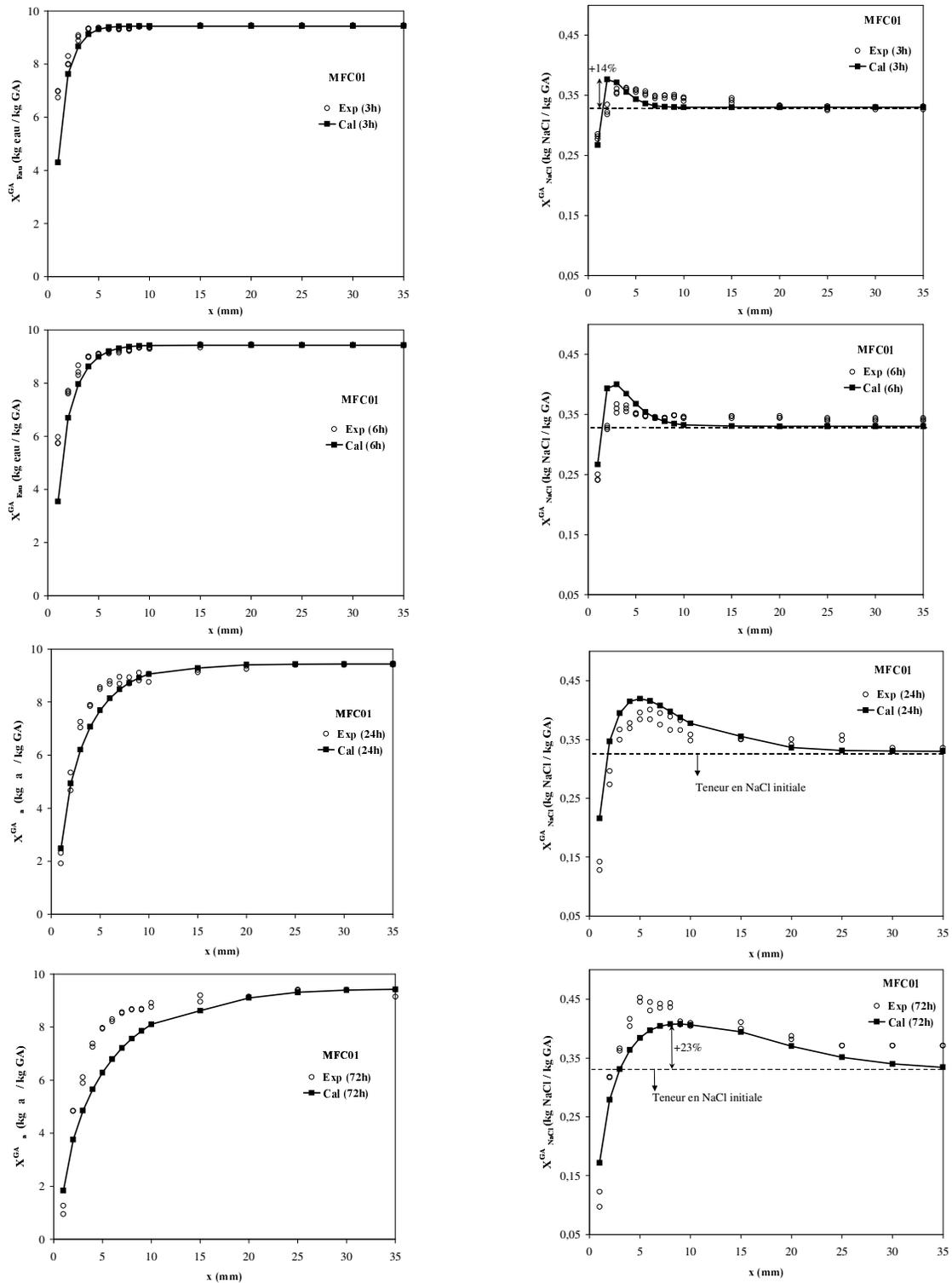


Figure 3-76. Comparaison des profils de teneur en eau et en sel expérimentaux et ceux simulés pour une expérience de séchage à moyenne intensité des gels de gélatine ($t = 3, 6, 24$ et 72 heures ; MFC01: $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,43$ kg eau / kg GA et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} = 0,33$ kg NaCl / kg GA)

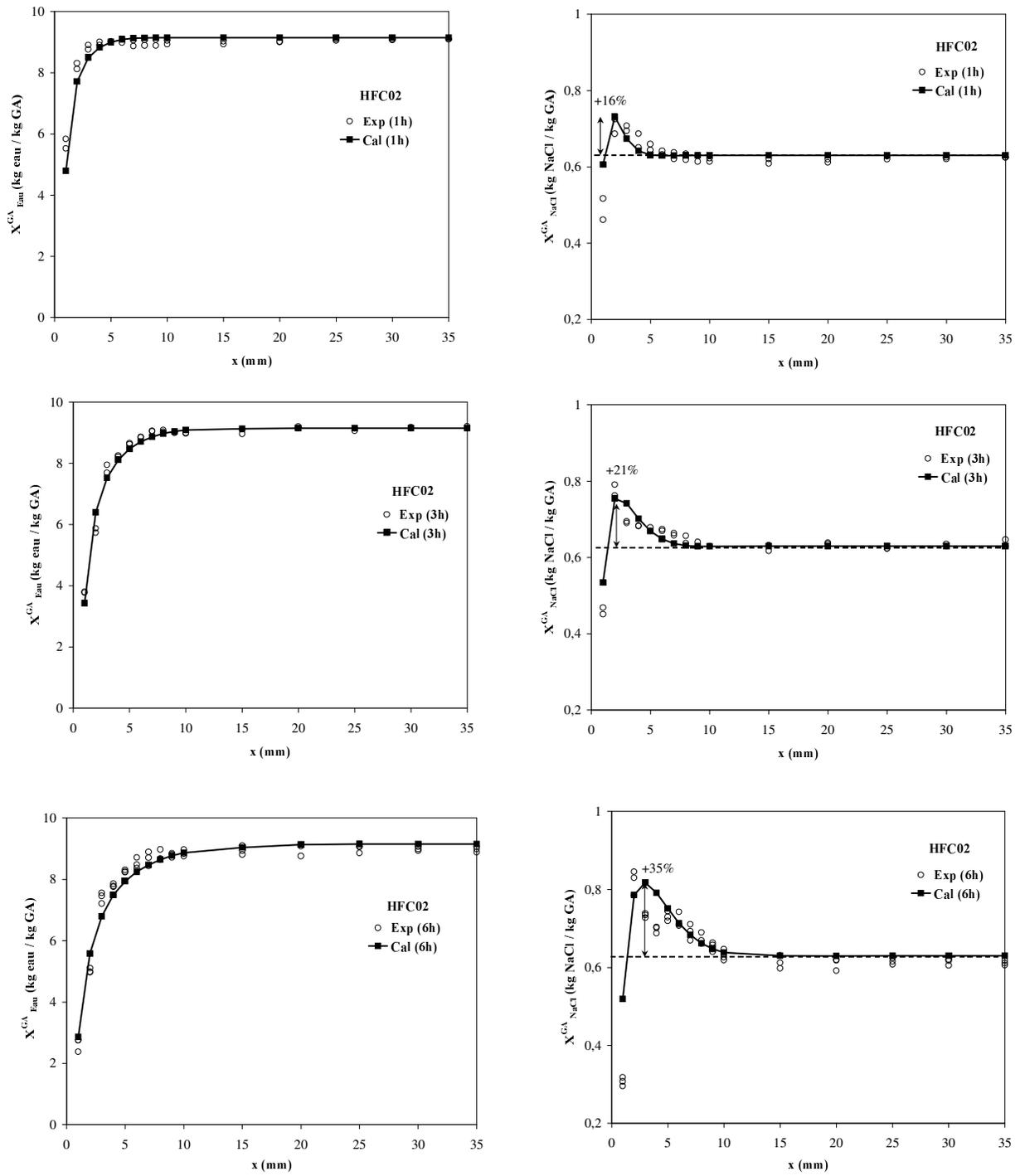


Figure 3-77. Comparaison des profils de teneur en eau et en sel expérimentaux et ceux simulés pour une expérience de séchage à haute intensité des gels de gélatine ($t = 1, 3$ et 6 heures ; HFC02 : $X^{GA}_{0eau} = 9,15$ kg eau / kg GA et $X^{GA}_{0NaCl} = 0,63$ kg NaCl / kg GA)

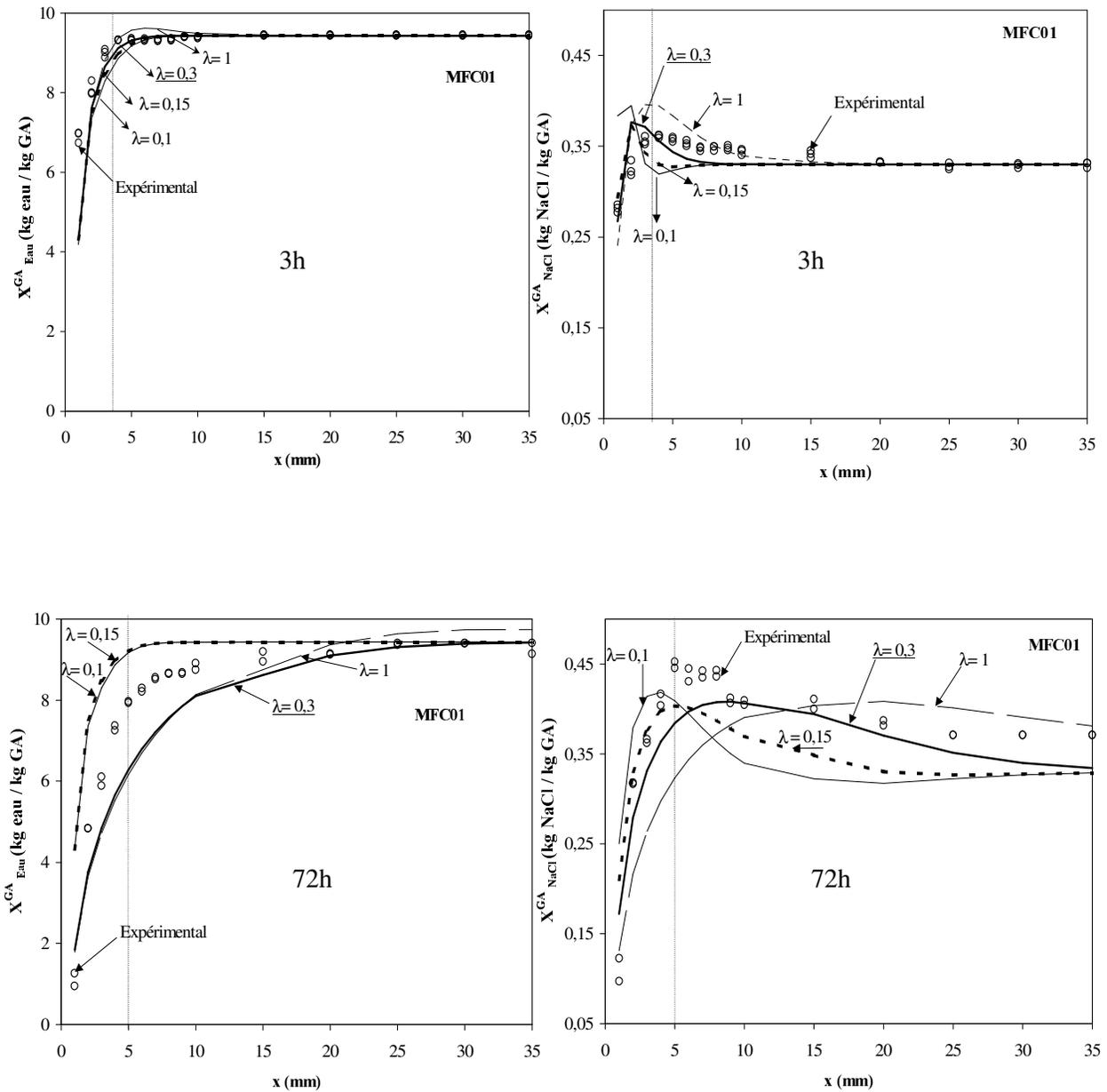


Figure 3-78. Comparaison des profils de teneur en eau et en sel expérimentaux obtenus après 3, et 72 heures de séchage à moyenne intensité dans les gels de gélatine (MFC01 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,43$ kg eau / kg GA ; $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} = 0,33$ kg NaCl / kg GA) et des profils stimulés à l'aide du système d'équation IV avec des valeurs de λ égales à 0,1; 0,15; 0,3 et 1 ; $D_{\text{eau}}^0 = 4 \times 10^{-10}$ m^2/s et $n_{\text{eau}} = -2,49$

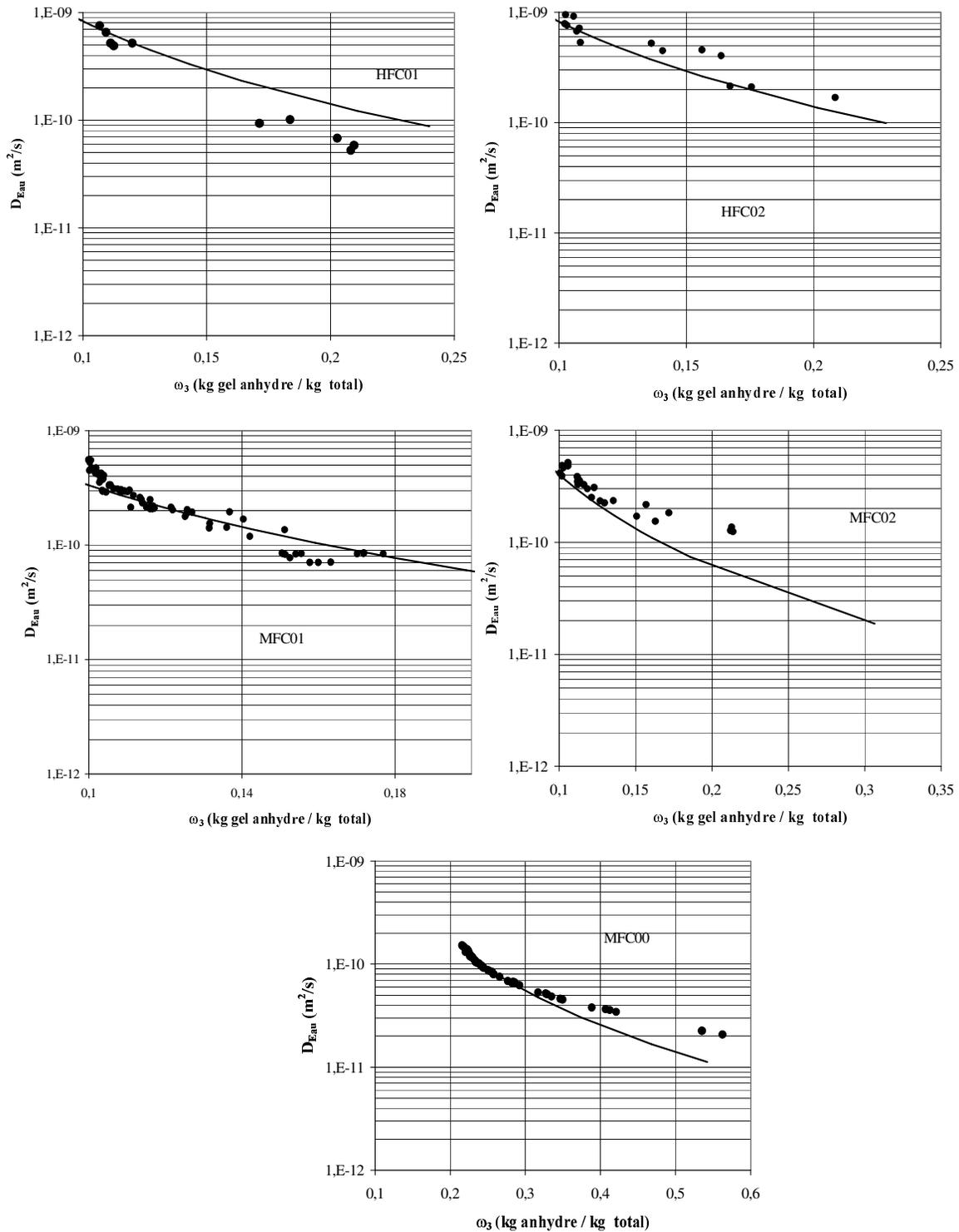


Figure 3-79. Comparaison des variations des diffusivités apparentes de l'eau « expérimentales » et identifiées (système d'équations IV) en fonction de la composition du gel anhydre (ω_3), obtenues dans des gels de gélatine (60 Bloom) salés et séchés à haute (expériences HFC01, HFC02) et moyenne (expériences MFC00, MFC01, MFC02) intensités. *Points noirs : valeurs expérimentales et courbes : valeurs identifiées*

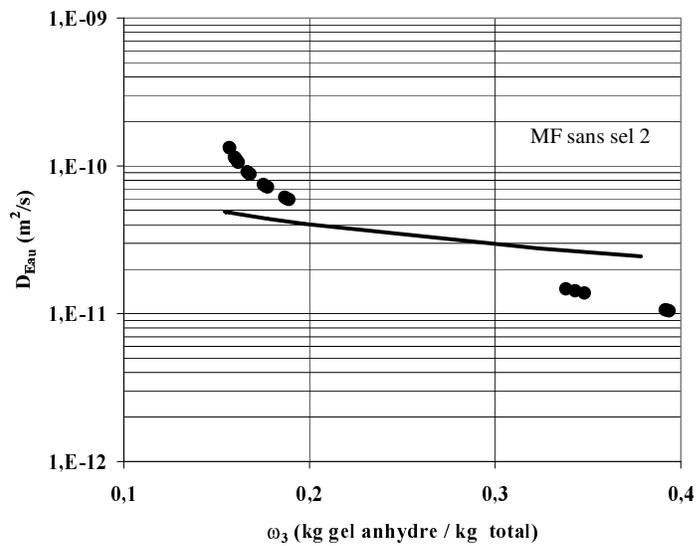
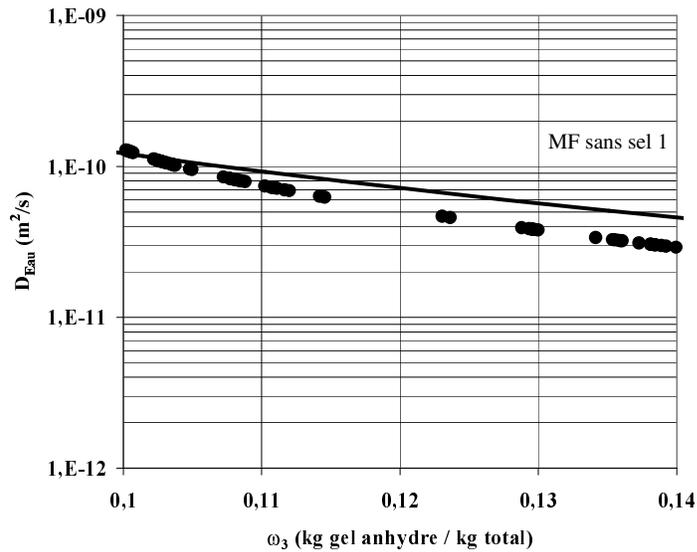


Figure 3-80. Comparaison des variations des diffusivités apparentes de l'eau « expérimentales » et identifiées (système d'équations IV) en fonction de la composition du gel anhydre (ω_3), obtenues dans les gels de gélatine (60 Bloom) sans sel séchés à moyennes intensités (expériences MF sans sel 1 : $X_{0eau}^{GA} = 9,6$ kg eau / kg GA, et MF sans sel 2 : $X_{0eau}^{GA} = 5,47$ kg eau / kg GA). Points noirs : valeurs expérimentales et courbes : valeurs identifiées

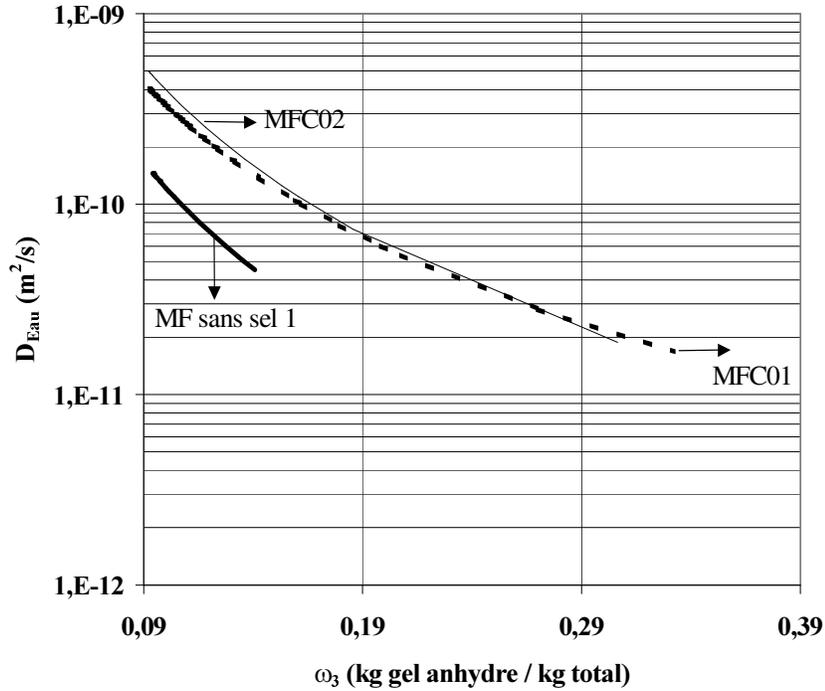


Figure 3-81. Comparaison des diffusivités apparentes de l'eau identifiées (système d'équations IV) en fonction de la composition du gel anhydre (ω_3). Calculs de simulation pour les conditions expérimentales de séchage à moyenne intensité des gels formulés ou non avec du sel : MF sans sel 1 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} = 9,6 \text{ kg eau} / \text{kg GA}$, MFC01 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,4 \text{ kg eau} / \text{kg GA}$ et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,33 \text{ kg NaCl} / \text{kg GA}$ et MFC02 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,1 \text{ kg eau} / \text{kg GA}$ et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,65 \text{ kg NaCl} / \text{kg GA}$

Tableau 1-1. Valeurs des diffusivités à dilution infinie de certains ions dans l'eau
(Cussler, 1989)

Cation	$D \times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Anion	$D \times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
H ⁺	9,31	OH ⁻	5,28
Li ⁺	1,03	F ⁻	1,47
Na ⁺	1,33	Cl ⁻	2,03
K ⁺	1,96	Br ⁻	2,08
Rb ⁺	2,07	I ⁻	2,05
Cs ⁺	2,06	NO ³⁻	1,9
Ag ⁺	1,65	SO ₄ ²⁻	1,06
Ca ⁺	0,79	CO ₂ ³⁻	0,92
Mg ²⁺	0,71	Fe(CN) ₆ ³⁻	0,98

Tableau. 1-2. Exemples de lois empiriques de la variation de la diffusivité apparente d'une substance diffusante

Fonctions	Paramètres
Cas des polymères	
$D_i = D_0 \times \left(\frac{1 - \varepsilon_v}{1 + \frac{\varepsilon_v}{\alpha}} \right)$	(1)
$D_i = D_0 \times \left(\frac{1 - \sum_i \varepsilon_{vi}}{1 + \sum_i \frac{\varepsilon_v}{\alpha}} \right)$	(2)
$D_i = D_0 \times \left(\frac{1 - \varepsilon_v}{1 + \varepsilon_v} \right)^2$	(3)
$D_i = D_0 \times (1 - \alpha \varepsilon_v)$	(4)
$D_i = D_0 \times \left(1 - \sum_i \alpha_i \varepsilon_{vi} \right)$	(5)
<p>ε_v : fraction volumique du polymère α : facteur de forme, dépend de la géométrie de la particule ($\alpha=2$ pour les particules sphéroïdes) D_0 : diffusivité de la substance diffusante dans le solvant pur</p>	
Cas des gels et des produits solides	
$D_i = D_0 \times (1 - A \times \omega_3)$	(6)
$D_{\text{eau}} = D_0 \times \exp(x_{\text{eau}}^{\text{MS}}, T)$	(7)
$D_{\text{eau}} = D_0 \times (x_{\text{eau}}^{\text{MS}})^p$	(8)
<p>D_0 : diffusivité mutuelle de la substance diffusante à dilution infinie dans l'eau ω_3 : fraction massique du polymère A : facteur exprimant l'effet de la matrice solide, il est indépendant de la charge de l'ion (cation, anion), de la concentration du soluté et de la température du gel</p>	

(1), (2), (3), (4), (5) Diaz et al. (1993); (6) Bohuon (1995); Muhr et Blanshard (1982);
(7) Zogzas et al. (1996) ; Kechaou (1989); (7) , (8) Ketelaars (1992)

Tableau 2-1. Conditions de réalisation des essais de migration d'eau avec les cylindres accolés (CA_n) : les gel 1 et gel 2 sont formulés sans sel

Indice	T _p (°C)	Composition initiale des gels (kg eau / 100 kg total)	Temps d'analyse	Matrices	n
CA1	20	$\Delta\omega_{0\text{eau}} = 5$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) = 90,2$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2}) = 85,2$	3 ; 7 jours	Gélatine 60 Bloom	5
CA2	10	$\Delta\omega_{0\text{eau}} = 6$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) = 90,4$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2}) = 84,4$	20 ; 36 jours		2
CA3	10	$\Delta\omega_{0\text{eau}} = 9,3$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) = 90,1$	3 ; 14 jours		3
CA4	20	$\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2}) = 80,8$	3 ; 7 ; 14 jours		3
CA5	10	$\Delta\omega_{0\text{eau}} = 13,2$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) = 84,6$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2}) = 71,4$	10 ; 17 ; 29 jours	Gélatine 60 Bloom	2
CA6	20	$\Delta\omega_{0\text{eau}} = 4,6$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) = 90,1$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2}) = 85,5$	3 ; 7 jours	Gélatine 175 Bloom	2
CA7	20	$\Delta\omega_{0\text{eau}} = 4$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) = 90,3$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2}) = 86,3$	1 ; 3 jours	Amidon / Gélatine 60 Bloom (A/G = 4)	2
CA8	20	$\Delta\omega_{0\text{eau}} = 4$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) = 90,3$ $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2}) = 86,3$	3 ; 7 jours	Amidon / Gélatine 60 Bloom (A/G = 1)	2

$\Delta\omega_{0\text{eau}}$: Différence initiale de teneur en eau entre les deux gels accolés (kg eau / 100 kg total)

$\Delta\omega_{0\text{eau}}$: $\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1}) - \omega_{0\text{eau}}(\text{gel2})$

$\omega_{0\text{eau}}(\text{gel1})$: Teneur initiale en eau dans le gel 1 (kg eau / 100 kg total)

$\omega_{0\text{eau}}(\text{gel2})$: Teneur initiale en eau dans le gel 2 (kg eau / 100 kg total)

n : nombre des expériences par essai

Tableau 2-2. Conditions de réalisation des essais de migration d'eau et de sel avec les cylindres accolés (CASn) : gel1 (formulé sans NaCl) et gel2 (formulé avec du NaCl)

Indice	Tp (°C)	Composition initiale des gels (kg / 100 kg total)	Temps d'analyse	Matrices	n
CAS1	20	$\Delta\omega_{0NaCl} = 2$ $\omega_{0eau} (gel1) = 90,5$ $\omega_{0eau} (gel2) = 88,8$	3 ; 6 heures ; 1 jour	Amidon / Gélatine 60 Bloom (A/G = 4)	3
CAS2	10	$\Delta\omega_{0NaCl} = 3,2$ $\omega_{0eau} (gel1) = 90,5$	3 heures, 1 ; 3 jours		2
CAS3	20	$\omega_{0eau} (gel2) = 87,4$	3 heures ; 1 jour		2
CAS4	10	$\Delta\omega_{0NaCl} = 6,2$ $\omega_{0eau} (gel1) = 90,5$ $\omega_{0eau} (gel2) = 84,5$	3 heures ; 1 ; 3 jours		2
CAS5	10	$\Delta\omega_{0NaCl} = 6,2$ $\omega_{0eau} (gel1) = 90,5$ $\omega_{0eau} (gel2) = 84,7$	3 heures ; 1 ; 3 jours	Amidon / Gélatine 60 Bloom (A/G = 1)	2
CAS6	10	$\Delta\omega_{0NaCl} = 3,2$ $\omega_{0eau} (gel1) = 90,5$ $\omega_{0eau} (gel2) = 87,4$	3 heures ; 1 ; 3 jours	Gélatine 60 Bloom	2
CAS7	10	$\Delta\omega_{0NaCl} = 6,2$ $\omega_{0eau} (gel1) = 90,5$	3 heures, 1 ; 3 ; 12 jours		5
CAS8	20	$\omega_{0eau} (gel2) = 84,7$	3 heures ; 1 ; 3 jours		3

$\Delta\omega_{0NaCl}$: Différence initiale de teneur en NaCl entre les deux gels accolés (kg NaCl / 100 kg total)

$\omega_{0eau} (gel1)$: Teneur initiale en eau dans le gel 1 formulé initialement sans sel (kg eau / 100 kg total)

$\omega_{0eau} (gel2)$: Teneur initiale en eau dans le gel 2 formulé initialement avec du sel (kg eau / 100 kg total)

n : nombre des expériences par essai

Le sel est dissous pendant la formulation, dans la même quantité d'eau que celle utilisée pour le gel sans sel, ce qui correspond à une teneur en eau initiale du gel d'environ 0,9 kg eau / kg GA

Tableau 2-3. Description des expériences de séchage

Expérience	Composition initiale du gel (kg / kg GA)		Temps d'analyse	Conditions de séchage	$J_{visée} \times 10^6$ (kg eau.m⁻².s⁻¹)
	<i>Eau</i>	<i>Sel</i>			
MF sans sel 1 (1)	9,59	-	3, 6 et 10h	$T_a : 30^\circ\text{C}$ $V_a (1) : 0,6 \text{ m/s}$ $V_a (2) : 1 \text{ m/s}$	≈ 100
MF sans sel 2 (2)	5,47	-	6 et 10h	$T_r : 8,5 \pm 1^\circ\text{C}$ $T_p = 22^\circ\text{C}$	
BFC01	9,5	0,337	3h, 1, 2 et 3j	$T_a : 26^\circ\text{C}$ $V_a : 0,6 \text{ m/s}$ $T_r : 8,8 \pm 1^\circ\text{C}$	≈ 30
BFC02	8,76	0,63	1, 2 et 3j	$T_p = 10^\circ\text{C}$	
MFC00	3,47	0,084	1 et 3j	$T_a : 30^\circ\text{C}$ $V_a : 1 \text{ m/s}$ $T_r : 8,5 \pm 3^\circ\text{C}$ $T_p = 20 \pm 3^\circ\text{C}$	≈ 100
MFC01	9,43	0,33	3, 6h, 1 et 3j	$T_a : 30^\circ\text{C}$ $V_a : 0,6 \text{ m/s}$ $T_r : 8,5 \pm 1^\circ\text{C}$	
MFC02	9,2	0,65	3h et 3j	$T_p = 22^\circ\text{C}$	
HFC01	9,42	0,33	1, 3 et 6h	$T_a 30^\circ\text{C}$ $V_a : 2,6 \text{ m/s}$	≈ 300
HFC02	9,15	0,63	1, 3 et 6h	$T_r : 8,5 \pm 1^\circ\text{C}$ $T_p = 23^\circ\text{C}$	

HF: Hautes densités de flux d'eau

MF: Moyennes densités de flux d'eau

BF: Basses densités de flux d'eau

C00 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 3,47 \text{ kg eau / kg GA}$ et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,084 \text{ kg NaCl / kg GA}$

C01 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,4 \text{ kg eau / kg GA}$ et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,33 \text{ kg NaCl / kg GA}$

C02 : $X_{0\text{eau}}^{\text{GA}} \approx 9,1 \text{ kg eau / kg GA}$ et $X_{0\text{NaCl}}^{\text{GA}} \approx 0,65 \text{ kg NaCl / kg GA}$

Tableau 3-1. Stabilité et homogénéité de la température des gels au cours du séchage

Conditions opératoires $T_a : 32^\circ\text{C}$, $V_a : 0,5 \text{ m/s}$, $T_r : 4,9^\circ\text{C}$, $T_h = 16,5^\circ\text{C}$		
<i>Cylindres</i> ^b	Cas de refroidissement (7h) $T_{\text{eau}} = 8^\circ\text{C}$	Cas de chauffage (6h) $T_{\text{eau}} = 27,7^\circ\text{C}$
Température moyenne du produit T_p ($^\circ\text{C}$) \pm sa variation au cours du séchage		
1	$9,5 \pm 0,1$	$27,4 \pm 0,3$
2	$10,5 \pm 0,1$	$27,5 \pm 0,3$
3	$10,4 \pm 0,1$	$27,5 \pm 0,3$
4	$10,2 \pm 0,1$	$27,4 \pm 0,3$
5	$10,8 \pm 0,1$	$27,3 \pm 0,3$
6	$10,3 \pm 0,1$	$27,3 \pm 0,4$
7	$10,7 \pm 0,1$	$27,7 \pm 0,3$
7 Cylindres ^a	$10,3 \pm 0,4$	$27,5 \pm 0,2$

^aTempérature moyenne dans les 7 gels

Tableau 3-2. Comparaison des densités de flux d'eau visées et mesurées dans les expériences de séchage de gel de gélatine (60 Bloom) à température du gel contrôlée. Gel formulé ou non initialement avec du sel

Expériences	Temps d'analyse	$J_{visée} \times 10^6$ (kg eau.m ⁻² .s ⁻¹)	$J_{mesurée} \times 10^6$ (kg eau.m ⁻² .s ⁻¹)
HF C01	1h	≈ 300	279 ± 4
	3h		240 ± 1
	6 h		186 ± 5
HF C02	1h	≈ 300	261 ± 10
	3h		231 ± 10
	6 h		175 ± 10
MF sans sel 1	3h	≈ 100	64 ± 4
	6 h		55 ± 7
	10h		44 ± 10
MF sans sel 2	6h	≈ 100	107 ± 3
	10h		77 ± 13
MF C00	1	≈ 100	49 ± 11
	3j		49 ± 5
MF C01	3h	≈ 100	60 ± 4
	6h		55 ± 7
	1j		46 ± 2
	3j		42 ± 2
MF C02	3h	≈ 100	104 ± 10
	3j		45 ± 6
BF C01	3h	≈ 30	32 ± 1
	1		26 ± 0,3
	2		20 ± 4
	3j		
BF C02	1	≈ 30	28 ± 1
	2		21 ± 1
	3j		17 ± 2

HF: Hautes, MF: Moyennes et BF: Basses densités de flux d'eau

C00 : $X_{0eau}^{GA} \approx 3,47$ kg eau / kg GA et $X_{0NaCl}^{GA} \approx 0,084$ kg NaCl / kg GA

C01 : $X_{0eau}^{GA} \approx 9,4$ kg eau / kg GA et $X_{0NaCl}^{GA} \approx 0,33$ kg NaCl / kg GA

C02 : $X_{0eau}^{GA} \approx 9,1$ kg eau / kg GA et $X_{0NaCl}^{GA} \approx 0,65$ kg NaCl / kg GA

Tableau 3-3. Précision des mesures : domaine de variation des écarts type moyens normalisés, estimés à partir des profils expérimentaux

Système de génération de flux	Erreur expérimental normalisée (%)	
	Teneur en eau $X_{\text{Eau}}^{\text{MS}}$ (kg eau/ kg de MS)	Teneur en sel $X_{\text{Cl}}^{\text{Eau}}$ (kg Cl/ 100 kg eau)
Cylindres accolés	1 à 5	1 à 6
Salage	1 à 6	1 à 10
Séchage	1 à 9	1 à 15

Tableau 3-4. Estimation des densités de flux d'eau générées dans quelques essais en utilisant le système des cylindres accolés

Essais	Déshydratation	Réhydratation	Imprégnation	Dessalage
	$10^6 \times \text{kg eau.m}^{-2}\text{s}^{-1}$		$10^6 \times \text{kg chlorures.m}^{-2}\text{s}^{-1}$	
CAS3	0,13	0,17	-	-
CAS4	0,38	0,55	-	-
CAS6	0,05	0,08	-	-
CAS6	3,41	3,44	2,15	2,06
CAS7	7,50	7,31	5,24	5,49
CAS8	6,65	7,34	4,92	5,70

Tableau 3-5. Comparaison des teneurs en eau et en chlorures "supposées " et " estimées " par extrapolation des profils à la surface

Essais	Eau (kg eau / kg MS)		Sel (kg Cl / 100 kg eau)	
	<i>Teneur calculée</i>	<i>Teneur "supposée"</i>	<i>Teneur calculée</i>	<i>Teneur "supposée"</i>
CA3	6,45	6,64	-	-
CA4	6,40	6,64	-	-
CA6	7,18	7,38	-	-
CAS6	8,21	8,34	0,97	1,16
CAS7	7,20	7,45	2,10	2,24
CAS8	7,45	7,31	2,10	2,24

Tableau 3-6. Variation du coefficient de variation volumique

Expérience	Coefficient de variation volumique (ϵ)	
	Valeur à t_0	Domaine de variation durant les expériences (%) ^a
<i>CAS7</i> <i>Gel en imprégnation</i>	1380	+ 0,3 à + 5,4 (à 3 h) + 0,5 à + 7,5 (à 3 j)
<i>CAS7</i> <i>Gel en dessalage</i>	1608	- 0,3 à -5,2 (à 3 h) - 0,5 à -5 (à 3 j)
<i>Salage à sec</i>	1380	+ 0,1 à 25
<i>HFC01</i>	1514	-1,7 à + 1,5
<i>HFC02</i>	1608	-5,2 à + 3,12
<i>MFC02</i>	1608	-9,8 à + 2,5
<i>BFC01</i>	1514	-5,15 à + 1,6
<i>BFC02</i>	1608	-7,8 à + 1

$$^a \text{ (%) } = \frac{\epsilon(x)}{\epsilon_0} \text{ (-)}$$

$$\text{où } \epsilon = \frac{\rho_{MS}}{\rho_{\text{eau}}} ; \text{ à } t_0 : \rho_{MS_0} = \frac{1}{\frac{X_{GA_0}^{MS}}{\rho_{GA}} + \frac{X_{Sel_0}^{MS}}{\rho_{Sel}}} \text{ et à } t_i : \rho_{MS_i} = \frac{1}{\frac{X_{GA_i}^{MS}}{\rho_{GA}} + \frac{X_{Sel_i}^{MS}}{\rho_{Sel}}}$$

ρ_{eau} , ρ_{GA} et ρ_{Sel} sont respectivement les masses volumiques, en kg / m^3 de l'eau (1000), de la gélatine anhydre (1380) et de NaCl (2141) et X_{GA}^{MS} et X_{Sel}^{MS} les fractions massiques, en $\text{kg} / \text{kg MS}$, de la gélatine anhydre et du NaCl calculées dans une tranche donnée.

CAS7 *Cylindres accolés à 10°C : gel de gélatine sans sel en contact d'un gel de gélatine à 0,062 kg NaCl / kg total*
HF *Séchage à haute densité de flux d'eau*
MF *Séchage à moyenne densité de flux d'eau*
BF *Séchage à basse densité de flux d'eau*
C01 *Gel de gélatine de teneur en sel initiale égale à 0,032 kg NaCl / kg total*
C02 *Gel de gélatine de teneur en sel initiale égale à 0,062 kg NaCl / kg total*

Tableau 3-7. Récapitulatif des données de la littérature auxquelles ont été appliquées le traitement direct des profils, élaboré dans ce travail

Auteurs	Substance diffusante	Produit (Tp) en°C	Méthode de détermination de la diffusivité apparente		
			Dispositif expérimental	Méthode de traitement de profil	Nombre de points
Geurts <i>et al.</i> (1974)	NaCl	Fromage (12,6)	Immersion en saumure	Solution analytique (fonction erfc)	17
Gros et Rûegg (1987)		Fromage (11)	Cellule de diffusion		12 (gel avec sel) et 9 (gel sans sel)
		Agar (25)	Cylindres accolés		
Andrieu <i>et al.</i> (1988)	Eau	pâtes (40)	Séchage à air chaud	Identification	14 points (7 à 6j et 7 à 12j)
Guillard (2003)	Eau	Génoise (20)	Cylindres accolés	Identification	29 (13 et 16)

Geurts et al. (1974) : durée = 8,1 jours ; pH=5,54 ; Saumure à 20,5 kg NaCl / 100 kg eau

Gros et Rûegg (1987) : durée = 5 jours ; pH=5,3 ; Saumure à 20 kg NaCl / 100 kg eau

Andrieu et al.(1988) : Spaghetti 15 × 3,2 cm; X_{surf} = 0,15 kg / kg MS

Tableau 3-8a. Récapitulatif des résultats relatifs à la variation de la diffusivité apparente de l'eau dans le gel de gélatine selon les conditions expérimentales

Conditions des expériences		Procédés / produits similaires en IAA	Diffusivité apparente de l'eau : D_{eau}			
Densité de flux d'eau $\times 10^6$ (kg eau.m ⁻² .s ⁻¹)	Sens de transfert		T_p (°C)	(1) kg eau / kg MS (2) kg Cl / 100 kg eau	Valeurs (m ² /s)	Sens de variation
Gélatine sans sel						
≈ 60	Séchage (MF)	séchage	20	(1) : 9,4 à 0,6	5×10^{-10} à 1×10^{-11}	$D_{\text{eau}} = f(X_{\text{eau}})$ ↘
≈ 0,1 à 1	Déshydratation (CAN)	Conservation des aliments composites affinage du fromage	20	(1) : 9,2 à 6	8×10^{-11} à 5×10^{-11} 4×10^{-11} à $2,5 \times 10^{-11}$	$D_{\text{eau}} = f(X_{\text{eau}})$ ↘
	Réhydratation (CAN)		20			
Gélatine salée : sel rajouté						
≈ 3 à 7,5	Réhydratation / dessalage (CASn)	Conservation des aliments composites	10	(1) : 9,2 à 4,8 (2) : 0 à 4,4	6×10^{-10} à 1×10^{-9}	D_{eau} relativement constante
	Déshydratation / imprégnation en sel (CASn)					
≈ 25	Salage à sec	Déshydratation osmotique des fruits et légumes Salage à sec, saumurage	10	(1) : 9,2 à 2 (2) : 0 à 11	4×10^{-10} à 9×10^{-10}	$D_{\text{eau}} = f(X_{\text{eau}})$ ↘
Gélatine salée : sel in situ						
≈ 30	Séchage (BF)	Séchage des produits carnés, des fruits et légumes	10	(1) : 9,2 à 0,6 (2) : 0 à 4,4	8×10^{-10} à 1×10^{-11}	$D_{\text{eau}} = f(X_{\text{eau}})$ ↘
≈ 100	Séchage (MF)		20			
≈ 300	Séchage (HF)		20			

Tableau 3-8b. Récapitulatif des résultats relatifs à la variation de la diffusivité apparente des chlorures dans le gel de gélatine selon les conditions expérimentales

<i>Conditions des expériences</i>		Diffusivité apparente du NaCl : D_{sel}			
Densité de flux d'eau $\times 10^6$ (kg eau.m⁻².s⁻¹)	Sens de transfert	T_p (°C)	(1) kg eau / kg MS (2) kg Cl⁻ / 100 kg eau	Valeurs (m²/s)	Sens de variation
≈ 3 à 7,5	Réhydratation / dessalage (CASn)	10	(1) : 9,2 à 7,2 (2) : 0 : à 4	4×10 ⁻¹⁰ à 7×10 ⁻¹⁰	D _{sel} relativement constante
	Déshydratation / imprégnation en sel (CASn)	10	(1) : 7,2 à 5,8 (2) : 0 : à 4		
≈ 25	Salage à sec	10	(1) : 9,6 à 2,8 (2) : 0 à 10	6×10 ⁻¹⁰ à 2×10 ⁻¹⁰	D _{sel} relativement constante
≈ 100	Séchage (MF)	20	(1) : 9,2 à 0,6 (2) : 0 à 4,4	0,4×10 ⁻⁹	D _{sel} constante
≈ 300	Séchage (HF)			0,7×10 ⁻⁹	

Tableau 3-9. Diffusivités apparentes de l'eau obtenues dans de la gélatine et dans l'amidon
D'après Gekas (2000)

Tableau 3-9a.

Diffusivité apparente de l'eau dans la gélatine		
T (°C)	$D_{\text{eau}} \times 10^{10}$ (m ² /s)	Teneur en eau (kg / kg total)
30	0,07	0,01
30	0,01	0,01
30	0,25	0,85
5	2,1	0,96

Tableau 3-9b.

Diffusivité apparente de l'eau dans l'amidon		
T (°C)	$D_{\text{eau}} \times 10^{10}$ (m ² /s)	Teneur en eau (kg / kg total)
30	1,5	0,4
30	0,024	0,4
60	2	0,45
60	0,1	0,1
60	2	0,5

Tableau 3-10. Paramètres identifiés en utilisant les lois linéaires (Système d'équations II) et les ERM correspondants pour les expériences de séchage de 1 à 4

Numéro	Expérience	Paramètres identifiés : O_{23} , k et λ_{13}
1	MF sans sel 1	$O_{23} = 4,9$; $k = 0,123$ ERM Tot. Norm. = 0,02
2	MF sans sel 2	$O_{23} = 0,98$; $k = 0,033$ ERM Tot. Norm. = 0,02
3	BFC01	<u>Optimum 1</u> : $O_{23} = -14,72$; $k = 0,012$; $\lambda_{13} = 3,34$ ERM Tot. Norm. = 0,16 <u>Optimum 2</u> : $O_{23} = 0,85$; $k = 0,032$; $\lambda_{13} = 5,63$ ERM Tot. Norm. = 0,18
4	BFC02	<u>Optimum 1</u> : $O_{23} = -19,5$; $k = 0,034$; $\lambda_{13} = 3,05$ ERM Tot. Norm. = 0,2 <u>Optimum 2</u> : $O_{23} = 3,5$; $k = 0,027$; $\lambda_{13} = 4,9$ ERM Tot. Norm. = 0,2

ERM Tot. Norm (%) : écart moyen total en considérant les profils à différents temps de prélèvement, calculé par rapport à l'eau (gels sans sel)

Tableau 3-11. Paramètres identifiés en utilisant le Système d'équations IV pour les expériences de séchage de 1 à 9

Indice	Expérience	Paramètres : D_{eau}^0 (m^2/s), n_{eau} et λ
1	MF sans sel 1	$D_{eau}^0 = 1,45 \times 10^{-10}$, $n_{eau} = -2,91$
2	MF sans sel 2	$D_{eau}^0 = 0,497 \times 10^{-10}$, $n_{eau} = -0,76$
3*	BFC01	$D_{eau}^0 = 0,24 \times 10^{-10}$, $n_{eau} = 0,47$ et $\lambda = 1$
4*	BFC02	$D_{eau}^0 = 0,188 \times 10^{-10}$, $n_{eau} = 0,54$ et $\lambda = 1$
5	MFC00	$D_{eau}^0 = 1,3 \times 10^{-10}$, $n_{eau} = -2,69$ et $\lambda = 0,5$
6	MFC01	$D_{eau}^0 = 4 \times 10^{-10}$, $n_{eau} = -2,49$; $\lambda = 0,3$
7	MFC02	$D_{eau}^0 = 5 \times 10^{-10}$, $n_{eau} = -2,73$; $\lambda = 0,3$
8	HFC01	$D_{eau}^0 = 1 \times 10^{-9}$, $n_{eau} = -2,57$; $\lambda = 0,5$
9	HFC02	$D_{eau}^0 = 1 \times 10^{-9}$, $n_{eau} = -2,57$; $\lambda = 0,5$

* Paramètre n_{eau} aberrant puisqu'il suggère une augmentation de D_{eau} en fonction de ω_3 contrairement aux résultats expérimentaux

Tableau 3-12. Comparaison des écarts moyens et des erreurs expérimentales normalisés obtenus pour les différentes expériences de séchage

Ecart normalisé entre les profils calculés et expérimentaux				
Expérience	Temps	ERM _{ti Norm. Eau}	ERM _{ti Norm. Sel}	ERM _{Tot. Norm}
HFC01	1h	0,03	0,06	0,13
	3h	0,06	0,05	
	6h	0,08	0,08	
	Err (Exp)	0,11		
HFC02	1h	0,03	0,06	0,11
	3h	0,02	0,04	
	6h	0,03	0,11	
	Err (Exp)	0,11		
MFC00				0,15
	1j	0,03	0,08	
	3j	0,05	0,13	
	Err (Exp)	0,13		
MFC01	3h	0,07	0,05	0,16
	1j	0,07	0,07	
	2j	0,05	0,11	
	3j	0,11	0,11	
	Err (Exp)	0,1		
MFC02	3h	0,04	0,08	0,16
	3j	0,08	0,10	
	Err (Exp)	0,1		
MF sans sel 1		-	-	0,02
	Err (Exp)	0,02		
MF sans sel 2		-	-	0,02
	Err (Exp)	0,02		

- ERM_{ti Norm Eau} (kg eau / kg GA) : écart moyen au temps t calculé par rapport à l'eau
- ERM_{ti Norm Sel} (kg NaCl / kg GA) : écart moyen au temps t calculé par rapport au sel
- ERM_{Tot. Norm} (%) : écart moyen total en considérant les profils à différents temps d'analyse, calculé par rapport à l'eau et au sel (gels salés) et par rapport à l'eau (gels sans sel)

Tableau. 3-13. Densités de flux d'eau évaporé à la surface du gel (valeurs expérimentales et calculées), valeurs des activités de l'eau calculées à la surface et leurs évolutions au cours du séchage à hautes et moyennes intensités

Expérience	Temps	$J_{\text{calculé}} \text{ moyen} \times 10^6$ kg eau.m⁻².s⁻¹	$J_{\text{mesuré}} \text{ moyen} \times 10^6$ kg eau.m⁻².s⁻¹	$a_w \text{ surf cal}$
HFC01	1h	363	279 ± 4	0,86
	3h	225	240 ± 1	0,57
	6h	160	186 ± 5	0,55
HFC02	1h	332	261 ± 10	0,82
	3h	216	231 ± 10	0,59
	6h	154	175 ± 10	0,55
MFC00	1j	31	49 ± 11	0,52
	3j	17	49 ± 5	0,50
MFC01	3h	139	60 ± 4	0,65
	1j	100	55 ± 7	0,58
	2j	51	46 ± 2	0,51
	3j	30	42 ± 2	0,48
MFC02	3h	136	104 ± 10	0,82
	3j	31	45 ± 6	0,53

ANNEXE 2-1 : Propriétés de la gélatine utilisée dans cette étude

Fournisseur : SKW Biosystems, Usine : Angoulême

Gélatine PS (60 Bloom) Lot 14860

Propriétés physico-chimiques

Force en gelée	64 G
Viscosité	1,6 mPa.s
pH	5
Humidité	12%
Substances réductrices	32 ppm

Contrôle bactériologique

Germes totaux	< 1000/G
Salmonella	Absence /10 g
E. Coli	Absence /10 g

ANNEXE 2-2 : Formules de détermination de la pression de vapeur d'eau en fonction de la température (Nadeau et Puiggali, 1995)

Pression totale : $P=101320$ Pa

Humidité absolue (W_a) en kg de vapeur / kg d'air sec :

$$W_a(T_r) = 0,622 \exp \left(\frac{20,9 - \frac{5204,9}{T_r + 273,15}}{1013,25 - \exp \left(20,9 - \frac{5204,9}{T_r + 273,15} \right)} \right)$$

Pression partielle de vapeur de l'air de séchage, en Pa :

$$P_a = 101325 - \frac{W_a}{W_a + 0,622}$$

ou encore on calcul directement la pression de vapeur P comme étant fonction exponentielle de la température par les relations suivantes :

Pour $T < 45^\circ\text{C}$

$$P_{\text{sat}}(T_p) = \exp\left(23,3265 - \frac{3802,7}{T_p + 273,18} - \left(\frac{472,78}{T_p + 273,18}\right)^2\right)$$

$$P_a(T_a) = \exp\left(23,3265 - \frac{3802,7}{T_a + 273,18} - \left(\frac{472,78}{T_a + 273,18}\right)^2\right)$$

ANNEXE 2-3a. Expressions des aires et des inverse des pentes relatives aux fonctions de lissage exponentielles

Les expressions des pentes et des aires s'écrivent alors :

Pentes

$$\left.\frac{\partial \eta}{\partial X}\right|_{X=X_{i1}} = -\frac{B_1}{X_0 - X_i} \text{ pour les profils de type 1}$$

$$\left.\frac{\partial \eta}{\partial X}\right|_{X=X_{i2}} = \frac{B_2}{X_i - X_0} \text{ pour les profils de type 2}$$

Aires

$$\int_{X_{01}}^{X_{i1}} \eta \partial X = \left[A_1 + B_1 \left(\text{Ln} \left(1 - \frac{X_i}{X_0} \right) - 1 \right) \right] \times (X_i - X_0) \text{ pour le gel 1 (déshydratation)}$$

$$\int_{X_{02}}^{X_{i2}} \eta \partial X = \left[A_2 + B_2 \left(\text{Ln} \left(\frac{X_i}{X_0} - 1 \right) - 1 \right) \right] \times (X_i - X_0) \text{ pour le gel 2 (réhydratation)}$$

Les relations suivantes sont obtenues pour la détermination de la diffusivité apparente d'eau en appliquant l'équation (23) respectivement pour les gels 1 et 2 :

$$D_1 = \left[-2B_1A_1 - 2B_1^2 \left(\text{Ln} \left(1 - \frac{X_i}{X_0} \right) - 1 \right) \right] \times (1 + \varepsilon X_i)^2 \text{ pour le gel 1}$$

$$D_2 = \left[-2B_2A_2 - 2B_2^2 \left(\text{Ln} \left(\frac{X_i}{X_0} - 1 \right) - 1 \right) \right] \times (1 + \varepsilon X_i)^2 \text{ pour le gel 2}$$

soit :

$$D = -\frac{2}{b^2} \left(\text{Ln} \left| 1 - \frac{X_i}{X_0} \right| - 1 - \text{Ln}(a) \right) \times (1 + \varepsilon X_i)^2$$

avec $a = a_1$ ou a_2 et $b = b_1$ ou b_2

ANNEXE 2-3b. Expressions des aires et des inverse des pentes relatives aux fonctions de lissage par le réseau de neurones

L'expression de la fonction de lissage par le réseau de neurones (2 neurones en couche cachée) est :

$$X = W_o(1,1) \times \tanh(W_h(1,1) \times x + W_h(2,1)) + W_o(2,1) \times \tanh(W_h(1,2) \times x + W_h(2,2)) + W_o(3,1)$$

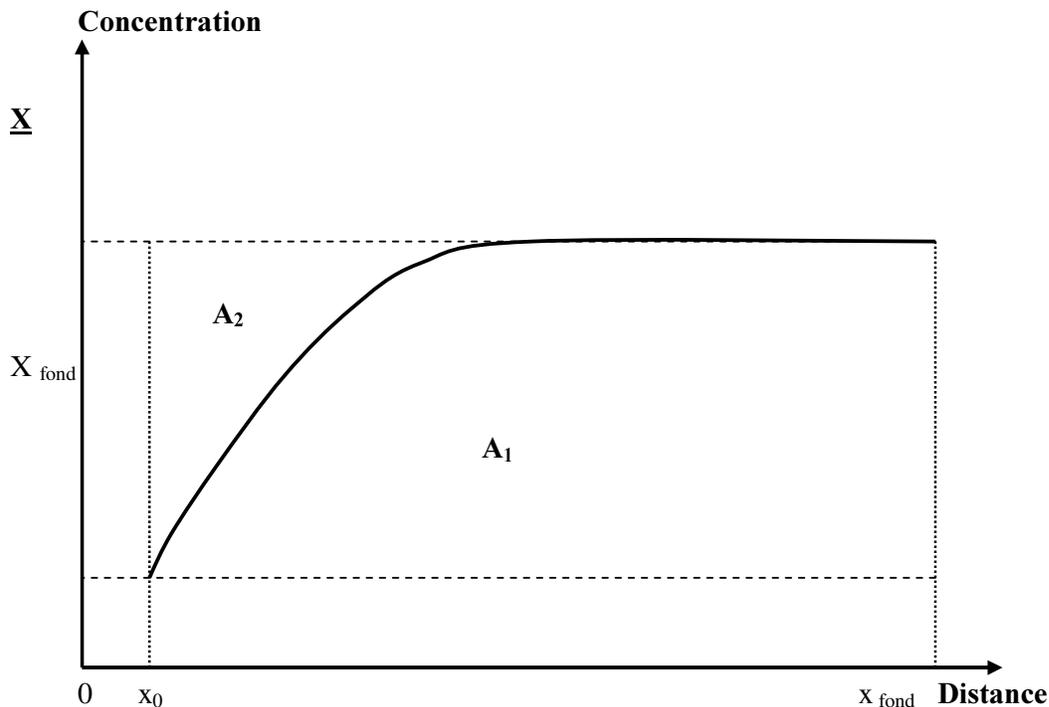
l'abscisse est soit x , η ou en η'

Les termes de l'aire et de la pente utilisés pour le calcul de la diffusivité apparente en utilisant l'équation (23) sont exprimés par les relations suivantes :

La pente

$$\frac{\partial X}{\partial x} = W_o(1,1) \times W_h(1,1) \times (1 - \tanh^2(W_h(1,1) \times x + W_h(2,1))) + W_o(2,1) \times W_h(1,2) \times (1 - \tanh^2(W_h(1,2) \times x + W_h(2,2)))$$

Détermination de l'aire



$$\int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} X dx = X_0 (x_{\text{fond}} - x_0) + A_1 \text{ soit } A_1 = \int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} X dx - X_0 (x_{\text{fond}} - x_0)$$

$$\int_{X_0}^{X_{\text{fond}}} x dX = A_2 + x_0 (X_{\text{fond}} - X_0) \text{ soit } A_2 = x_0 (X_{\text{fond}} - X_0) - \int_{X_0}^{X_{\text{fond}}} x dX$$

$$\int_{X_0}^{X_{\text{fond}}} x dX = x_0 (X_{\text{fond}} - X_0) + (x_{\text{fond}} - x_0) \times (X_{\text{fond}} - X_0) - \int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} X dx - X_0 (x_{\text{fond}} - x_0)$$

$$\text{Aire} = \int_{X_0}^{X_{\text{fond}}} x dX = x_{\text{fond}} X_{\text{fond}} - x_0 X_{\text{fond}} - \int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} X dx$$

L'expression de $\int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} X dx$ est déterminée par dérivation du modèle de réseau de neurones

$$\int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} X dx = W_O(1,1) \int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} \tanh(W_h(1,1) \times x + W_h(2,1)) dx + W_O(2,1) \int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} \tanh(W_h(1,2) \times x + W_h(2,2)) dx + W_O(3,1)(x - x_0)$$

soit :

$$\int_{x_0}^{x_{\text{fond}}} X dx = \frac{W_O(1,1)}{W_h(1,1)} \times \log \left(\frac{\cosh(W_h(1,1) \times x_{\text{fond}} + W_h(2,1))}{\cosh(W_h(1,1) \times x_0 + W_h(2,1))} \right) + \frac{W_O(2,1)}{W_h(1,2)} \times \left(\frac{\cosh(W_h(1,2) \times x_{\text{fond}} + W_h(2,2))}{\cosh(W_h(1,2) \times x_{\text{fond}} + W_h(2,2))} \right) + W_O(3,1)(x_{\text{fond}} - x_0)$$

ANNEXE 2-4. Démonstration détaillée relative au modèle de Bohuon (1995), adapté au cas de séchage

Indice

1	Sel
2	Eau
3	Squelette solide
milieu	Milieu = squelette solide + sel + eau

Le milieu est considéré comme la superposition de deux milieux continus : le squelette solide (réseau de polymère) et une phase liquide binaire (eau, sel) emprisonnée dans les mailles du réseau. Le système est donc un système biphasique et ternaire.

Les hypothèses du modèle sont :

H1 : le milieu est à température T uniforme et ne donne lieu à aucune réaction chimique.

H2 : l'état thermodynamique du système est indépendant de son état de contrainte mécanique.

Equations de conservation de la matière

Les trois constituants du milieu (squelette solide, eau, sel) vérifient l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_i \vec{v}_i) = 0 \quad [1]$$

Soit en introduisant la vitesse du squelette solide dans un repère stationnaire :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_i \vec{v}_3) = -\vec{\nabla} \cdot (\rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}_3)) \quad [2]$$

Puis en introduisant la fraction massique du constituant rapportée à la masse de squelette solide :

$$X_i = \frac{\rho_i}{\rho_3}$$

Le membre de gauche de [2] devient :

$$\frac{\partial(\rho_3 X_i)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_3 X_i \vec{v}_3) = \rho_3 \frac{\partial X_i}{\partial t} + X_i \frac{\partial \rho_3}{\partial t} + X_i \vec{\nabla} \cdot (\rho_3 \vec{v}_3) + \rho_3 \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_i$$

Soit par utilisation de [1] appliquée au squelette solide

$$\frac{\partial(\rho_3 X_i)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_3 X_i \vec{v}_3) = \rho_3 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_i \right)$$

Soit, finalement, en reportant l'équation précédente dans [2] :

$$\rho_3 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \vec{v}_3 \cdot \vec{\nabla} X_i \right) = -\vec{\nabla} \cdot \left(\rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}_3) \right) [3]$$

Expression des densités de flux massiques

Soit \vec{v}^* la vitesse barycentrique massique du milieu ternaire :

$$\vec{v}^* = \frac{\rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2 + \rho_3 \vec{v}_3}{\rho} = \frac{1}{\rho} (\vec{N}_1 + \vec{N}_2 + \vec{N}_3)$$

Ou en introduisant les fractions massiques des constituants :

$$\vec{v}^* = \omega_1 \vec{v}_1 + \omega_2 \vec{v}_2 + \omega_3 \vec{v}_3$$

Soit \vec{J}_i^* la densité de flux massique des constituants dans un repère se déplaçant à la vitesse barycentrique massique du milieu. Par définition :

$$\vec{N}_i = \vec{J}_i^* + \rho_i \vec{v}^* = \vec{J}_i^* + \omega_i (\vec{N}_1 + \vec{N}_2 + \vec{N}_3)$$

Soit, en appliquant l'équation précédente au sel, constituant (1) :

$$\vec{N}_1 = \rho_1 \vec{v}_1 = \vec{J}_1^* + \omega_1 (\rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2 + \rho_3 \vec{v}_3) = \vec{J}_1^* + \omega_1 \rho_1 \vec{v}_1 + \omega_1 (\rho_2 \vec{v}_2 + \rho_3 \vec{v}_3)$$

D'où,

$$\rho_1 \vec{v}_1 = \vec{J}_1^* + \omega_1 \rho_1 \vec{v}_1 + \omega_1 \rho (\omega_2 \vec{v}_2 + \omega_3 \vec{v}_3) [4]$$

Par additivité des fractions massiques, on remarque que :

$$\rho_1 (1 - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) \vec{v}_3 = 0$$

Soit en reportant l'équation précédente dans [4] :

$$\rho_1 \vec{v}_1 = \vec{J}_1^* + \omega_1 \rho_1 \vec{v}_1 + \rho_1 (1 - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) \vec{v}_3 + \rho_1 (\omega_2 \vec{v}_2 + \omega_3 \vec{v}_3)$$

D'où :

$$\rho_1 (1 - \omega_1) (\vec{v}_1 - \vec{v}_3) = \vec{J}_1^* + \rho_2 \omega_1 (\vec{v}_2 - \vec{v}_3) [5]$$

Soit \vec{J}_1^s la densité de flux massique de sel dans un repère attaché au squelette solide (se déplaçant à la vitesse \vec{v}_3). Par définition :

$$\begin{cases} \vec{J}_1^s = \rho_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_3) \\ \vec{J}_2^s = \rho_2 (\vec{v}_2 - \vec{v}_3) \end{cases}$$

Soit en reportant les équations précédentes dans [5] :

$$\vec{J}_1^* = (1 - \omega_1) \vec{J}_1^s - \omega_1 \vec{J}_2^s [6]$$

Par analogie, pour l'eau, constituant 2 :

$$\vec{J}_2^* = (1 - \omega_2) \vec{J}_2^s - \omega_2 \vec{J}_1^s [7]$$

Nous nous attachons maintenant à résoudre le système constitué de deux équations [6] et [7] à deux inconnues \vec{J}_1^s et \vec{J}_2^s . A partir de [7], on montre que :

$$\vec{J}_2^s = \frac{\vec{J}_2^*}{1 - \omega_2} + \frac{\omega_2}{1 - \omega_2} \vec{J}_1^s [8]$$

Soit en reportant l'équation précédente dans [6] :

$$(1 - \omega_1) \vec{J}_1^s = \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{1 - \omega_2} \vec{J}_2^* + \frac{\omega_1 \omega_2}{1 - \omega_2} \vec{J}_1^s$$

Soit :

$$\left[(1 - \omega_1) - \frac{\omega_1 \omega_2}{1 - \omega_2} \right] \vec{J}_1^s = \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{1 - \omega_2} \vec{J}_2^*$$

D'où :

$$\left[\frac{1 - \omega_1 - \omega_2 + \omega_1 \omega_2 - \omega_1 \omega_2}{1 - \omega_2} \right] \vec{J}_1^s = \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{1 - \omega_2} \vec{J}_2^*$$

D'où, par additivité des fractions massiques :

$$\frac{\omega_3}{1 - \omega_2} \vec{J}_1^s = \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{1 - \omega_2} \vec{J}_2^*$$

Soit :

$$\vec{J}_1^s = \frac{1 - \omega_2}{\omega_3} \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{\omega_3} \vec{J}_2^* = \frac{1 - \omega_2 - \omega_3 + \omega_3}{\omega_3} \vec{J}_1^* + X_1 \vec{J}_2^* = \frac{1 - \omega_2 - \omega_3}{\omega_3} \vec{J}_1^* + \vec{J}_1^* + X_1 \vec{J}_2^*$$

D'où, par additivité des fractions massiques :

$$\vec{J}_1^s = \frac{\omega_1}{\omega_3} \vec{J}_1^* + \vec{J}_1^* + X_1 \vec{J}_2^* = \vec{J}_1^* + X_1 \vec{J}_1^* + X_1 \vec{J}_2^*$$

Soit :

$$\vec{J}_1^s = \vec{J}_1^* + X_1 \left(\vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* \right) [9]$$

En reportant [9] dans [8] :

$$\vec{J}_2^s = \frac{\vec{J}_2^*}{1-\omega_2} + \frac{\omega_2}{1-\omega_2} \left(\vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{\omega_3} \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{\omega_3} \vec{J}_2^* \right)$$

D'où :

$$\vec{J}_2^s = \frac{\vec{J}_2^*}{1-\omega_2} + \frac{\omega_2}{1-\omega_2} \left(\frac{\omega_1 + \omega_3}{\omega_3} \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1}{\omega_3} \vec{J}_2^* \right)$$

Soit :

$$\vec{J}_2^s = \frac{\vec{J}_2^*}{1-\omega_2} + \frac{\omega_2 (1-\omega_2)}{(1-\omega_2)\omega_3} \vec{J}_1^* + \frac{\omega_1 \omega_2}{(1-\omega_2)\omega_3} \vec{J}_2^*$$

D'où :

$$\vec{J}_2^s = X_2 \vec{J}_1^* + \left(\frac{1}{1-\omega_2} + \frac{\omega_1 \omega_2}{(1-\omega_2)\omega_3} \right) \vec{J}_2^*$$

Soit :

$$\vec{J}_2^s = X_2 \vec{J}_1^* + \frac{\omega_3 + \omega_1 \omega_2}{(1-\omega_2)\omega_3} \vec{J}_2^*$$

D'où :

$$\vec{J}_2^s = X_2 \vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* + \left(\frac{\omega_3 + \omega_1 \omega_2}{(1-\omega_2)\omega_3} - \frac{(1-\omega_2)\omega_3}{(1-\omega_2)\omega_3} \right) \vec{J}_2^*$$

Soit :

$$\vec{J}_2^s = X_2 \vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* + \frac{\omega_1 \omega_2 + \omega_2 \omega_3}{(1 - \omega_2) \omega_3} \vec{J}_2^* = X_2 \vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* + \frac{\omega_2 (\omega_1 + \omega_3)}{(1 - \omega_2) \omega_3} \vec{J}_2^*$$

D'où, par additivité des fractions massiques :

$$\vec{J}_2^s = X_2 \vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* + \frac{\omega_2 (1 - \omega_2)}{(1 - \omega_2) \omega_3} \vec{J}_2^*$$

Soit :

$$\vec{J}_2^s = \vec{J}_2^* + X_2 (\vec{J}_1^* + \vec{J}_2^*) [10]$$

Par définition,

$$\vec{J}_3^s = 0 [11]$$

Par définition des densités de flux massique dans le repère attaché au squelette solide et utilisation de [3], on montre que :

$$\rho_3 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \vec{v}_3 \cdot \vec{\nabla} X_i \right) = -\vec{\nabla} \cdot \left(\rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}_3) \right) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i^s [12]$$

D'où, par utilisation de [9] et [10] dans [12], les expressions suivantes pour les équations de conservation de l'eau et du sel :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} + \vec{v}_3 \cdot \vec{\nabla} X_1 \right) &= -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{J}_1^* + X_1 (\vec{J}_1^* + \vec{J}_2^*) \right) & \text{a} \\ \rho_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} + \vec{v}_3 \cdot \vec{\nabla} X_2 \right) &= -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{J}_2^* + X_2 (\vec{J}_1^* + \vec{J}_2^*) \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} [13]$$

Explicitation des mécanismes de transferts de masse

Les hypothèses suivantes sont posées et ajoutées aux hypothèses précédentes :

H3 : les mécanismes de transferts de masse dans la phase liquide binaire (eau + sel) peuvent être décrits par la loi phénoménologique de Fick,

H4 : le squelette solide est doué d'un comportement élastique linéaire isotrope,

H5 : le volume occupé par le mélange ternaire est égal à la somme des volumes occupés par chacun des trois constituants (pas de volume d'excès),

L'hypothèse *H3* permet d'expliciter la relation entre densités de flux massiques dans le repère se déplaçant à la vitesse barycentrique massique du milieu soient \vec{J}_i^* et les potentiels d'échange suivant :

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_1^* &= -\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 & \text{a} \\ \vec{J}_2^* &= -\rho D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 & \text{b} \\ \vec{J}_3^* &= -\vec{J}_1^* - \vec{J}_2^* & \text{c} \end{aligned} \right\} [14]$$

Mise en forme des équations

L'utilisation des équations [14a] et [14b] dans les équations de conservation [13a] et [13b] donne :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_1 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 \left(D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 \right) \right) & \text{a} \\ \rho_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_2 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 + \rho X_2 \left(D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 \right) \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} [15]$$

Reformulons maintenant le membre de droite de [15a] :

$$\begin{aligned} &\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 \left(D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2 \right) = \\ &\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_2 + \rho X_1 \left(D_{A2}^* - D_{A1}^* \right) \vec{\nabla} \omega_2 \end{aligned} \quad [16]$$

Sachant que $\omega_1 = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3} = \frac{X_1}{X_1 + X_2 + X_3}$ et que $\omega_2 = \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3} = \frac{X_2}{X_1 + X_2 + X_3}$, on

montre que :

$$\vec{\nabla} \omega_1 = \frac{1}{1+X_1+X_2} \vec{\nabla} X_1 - \frac{X_1}{(1+X_1+X_2)^2} (\vec{\nabla} X_1 + \vec{\nabla} X_2)$$

Et que :

$$\vec{\nabla} \omega_2 = \frac{1}{1+X_1+X_2} \vec{\nabla} X_2 - \frac{X_2}{(1+X_1+X_2)^2} (\vec{\nabla} X_1 + \vec{\nabla} X_2)$$

Ou :

$$\vec{\nabla} \omega_1 = \frac{1+X_2}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_1 - \frac{X_1}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_2 \quad [17]$$

Et :

$$\vec{\nabla} \omega_2 = \frac{1+X_1}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_2 - \frac{X_2}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_1 \quad [18]$$

En utilisant [17] et [18], on montre que :

$$\begin{aligned} \rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_2 &= \rho D_{A1}^* (1+X_1) \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_2 = \\ \rho D_{A1}^* (1+X_1) &\left(\frac{1+X_2}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_1 - \frac{X_1}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_2 \right) + \\ \rho X_1 D_{A1}^* &\left(\frac{1+X_1}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_2 - \frac{X_2}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_1 \right) = \\ \rho D_{A1}^* \frac{(1+X_1)(1+X_2) - X_1 X_2}{(1+X_1+X_2)^2} \vec{\nabla} X_1 &= \frac{\rho}{1+X_1+X_2} D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1 \end{aligned}$$

Soit, finalement,

$$\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_2 = \frac{\rho}{1+X_1+X_2} D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1$$

Par définition des fractions massiques rapportées à la masse de squelette solide :

$$\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_2 = \frac{\rho}{\frac{\rho_1}{\rho_3} + \frac{\rho_2}{\rho_3} + \frac{\rho_3}{\rho_3}} D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1$$

Et puisque $\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3$:

$$\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_2 = \rho_3 D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1 \quad [19]$$

En reportant [19] dans [16], on montre que :

$$\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 (D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2) = \rho_3 D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1 + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \vec{\nabla} \omega_2$$

L'équation précédente permet de reformuler [15a] suivant :

$$\rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_1 \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(\rho D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + \rho X_1 (D_{A1}^* \vec{\nabla} \omega_1 + D_{A2}^* \vec{\nabla} \omega_2) \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1 + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \vec{\nabla} \omega_2 \right)$$

Par analogie, pour l'équation [15b], le système d'équations proposé dans [15a] et [15b] est reformulé selon :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_1 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A1}^* \vec{\nabla} X_1 + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \vec{\nabla} \omega_2 \right) & \text{a} \\ \rho_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} + \vec{v}_3 \vec{\nabla} X_2 \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A2}^* \vec{\nabla} X_2 + \rho X_2 (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \vec{\nabla} \omega_1 \right) & \text{b} \end{aligned} \right\} [20]$$

Les membres de gauche de [20a] et [20b] font apparaître les dérivées particulières de X_1 et X_2 à la vitesse du squelette solide (appelée dérivée matérielle). D'où :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \frac{D^S X_1}{Dt} &= \bar{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A1}^* \bar{\nabla} X_1 + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \bar{\nabla} \omega_2 \right) & a \\ \rho_3 \frac{D^S X_2}{Dt} &= \bar{\nabla} \cdot \left(\rho_3 D_{A2}^* \bar{\nabla} X_2 + \rho X_2 (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \bar{\nabla} \omega_1 \right) & b \end{aligned} \right\} [21]$$

Où $\frac{D^S}{Dt}$ désigne la dérivée particulaire d'une variable quelconque à la vitesse du squelette solide.

Changement de variable

Le système d'équations [20] est maintenant appliqué au cas particulier des transferts monodimensionnels au sein de notre milieu biphasique ternaire. Ces transferts sont supposés assimilables à des transferts monodimensionnels intervenant dans un système de coordonnées rectangulaires. Soit x la coordonnée d'espace dans ce système (coordonnées eulériennes) :

$$\left. \begin{aligned} \rho_3 \left(\frac{D^S X_1}{Dt} \right)^{x,t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_3 D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial x} \right)^{x,t} + \rho X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial x} \right)^{x,t} \right)^{x,t} & a \\ \rho_3 \left(\frac{D^S X_2}{Dt} \right)^{x,t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_3 D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial x} \right)^{x,t} + \rho X_2 (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial x} \right)^{x,t} \right)^{x,t} & b \end{aligned} \right\} [22]$$

On souhaite maintenant réécrire le système précédent dans un repère lié au squelette solide (coordonnées lagrangiennes). Dans le système de coordonnées lagrangiennes (ξ, t) , le milieu est indéformable alors que dans le système de coordonnées eulériennes (x, t) , les coordonnées d'un point du milieu varient avec le temps. A tout instant, la masse de squelette solide (sans sel et sans eau) doit être identique dans les deux repères soit :

$$\rho_3 dx = \rho_3^0 d\xi$$

Ainsi, le changement de variable conduit aux équations :

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{D^s}{Dt} \right)^{x,t} = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^{\xi,t} \quad \text{a} \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^{x,t} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^t \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} = \frac{\rho_3}{\rho_3^0} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \quad \text{b} \end{array} \right\} [23]$$

Les formules de changement de variable précédentes appliquées à [22a] conduisent à :

$$\rho_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} \right)^{\xi,t} = \left(\frac{\rho_3}{\rho_3^0} \right) \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\rho_3^2}{\rho_3^0} D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{\rho \rho_3}{\rho_3^0} X_1 (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right)^{\xi,t}$$

Soit :

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial t} \right)^{\xi,t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left(\frac{\rho_3}{\rho_3^0} \right)^2 D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \left(\frac{\rho_3}{\rho_3^0} \right)^2 \frac{\rho X_1}{\rho_3} (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right)^{\xi,t}$$

Avec

$$\frac{\rho}{\rho_3} = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3}{\rho_3} = \frac{1}{\omega_3}$$

D'où,

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial t} \right)^{\xi,t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left(\frac{\rho_3}{\rho_3^0} \right)^2 \left(D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_1}{\omega_3} (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} [24]$$

Par analogie, on montre que :

$$\left(\frac{\partial X_2}{\partial t} \right)^{\xi,t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\left(\frac{\rho_3}{\rho_3^0} \right)^2 \left(D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_2}{\omega_3} (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} [25]$$

Par analyse dimensionnelle, on s'aperçoit que le rapport (ρ_3/ρ_3^0) correspond à la fraction volumique de squelette solide (exprimée en m³ de squelette solide par m³ de milieu) désignée par le symbole Ψ . Par additivité des fractions volumiques,

$$\Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 = \frac{\rho_1}{\rho_1^0} + \frac{\rho_2}{\rho_2^0} + \frac{\rho_3}{\rho_3^0} = 1$$

D'où,

$$\frac{1}{\rho_3} = \frac{X_1}{\rho_1^0} + \frac{X_2}{\rho_2^0} + \frac{1}{\rho_3^0}$$

Soit,

$$\frac{1}{\Psi_3} = 1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_1^0} X_1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_2^0} X_2$$

D'où le système d'équations aux dérivées partielles suivant décrivant l'évolution des fractions massiques rapportées à la masse de squelette solide de sel (1) et d'eau (2) :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial X_1}{\partial t} \right)^{\xi,t} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Psi_3^2 \left(D_{A1}^* \left(\frac{\partial X_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_1}{\omega_3} (D_{A2}^* - D_{A1}^*) \left(\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} & \text{a} \\ \left(\frac{\partial X_2}{\partial t} \right)^{\xi,t} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Psi_3^2 \left(D_{A2}^* \left(\frac{\partial X_2}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} + \frac{X_2}{\omega_3} (D_{A1}^* - D_{A2}^*) \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi} \right)^{\xi,t} \right) \right)^{\xi,t} & \text{b} \end{aligned} \right\} [26]$$

$$\text{avec } \Psi_3 = \frac{1}{1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_1^0} X_1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_2^0} X_2} \quad [27]$$

$$\text{et } \omega_k = \frac{\rho_k}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3} = \frac{X_k}{1 + X_1 + X_2} \quad [28]$$

ANNEXE 3-1. Calcul des ERM : écarts relatifs moyens au temps t_i et totaux

Pour une expérience de séchage et un jeu de paramètres des lois de diffusion apparente donnés, on calcul un écart relatif moyen pour une espèce donnée (i , pour l'eau ou le sel) et un temps d'échantillonnage donné t_k selon :

$$ERM_{t_k}^k = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_p^k} (X_{\text{exp } i}^j - X_{\text{cal } i}^j)^2}{n_p^k}}$$

$$ERM_{\text{Norm.t}}^k = \frac{1}{X_{0i}} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_p^k} (X_{\text{exp } i}^j - X_{\text{cal } i}^j)^2}{n_p^k}}$$

où n_p^k désigne le nombre de mesures expérimentales disponibles pour l'espèce (i) au temps d'échantillonnage t_k . Les valeurs de teneurs en espèce (i) mesurées expérimentalement et calculées par le modèle seront respectivement désignées par $X_{\text{exp } i}^j$ et $X_{\text{cal } i}^j$. Un écart relatif moyen sur l'eau et le sel (dit écart relatif moyen total) sera lui calculé suivant :

$$ERM_{\text{Norm.tot}} = \frac{1}{(X_{\text{sel}})_0} \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{\text{tech}}} n_p^k \sum_{j=1}^{n_p^k} (X_{\text{sel exp}}^j - X_{\text{sel cal}}^j)^2}{\sum_{k=1}^{n_{\text{tech}}} n_p^k}} + \frac{1}{(X_{\text{eau}})_0} \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{\text{tech}}} n_p^k \sum_{j=1}^{n_p^k} (X_{\text{eau exp}}^j - X_{\text{eau cal}}^j)^2}{\sum_{k=1}^{n_{\text{tech}}} n_p^k}}$$

où n_{tech} désigne le nombre de temps d'échantillonnage pour l'expérience considérée.

Annexe 3-2. Profils de teneurs en eau et en sel expérimentaux et simulés en utilisant le système d'équation IV relatifs aux expériences 5 (MFC00), 7 (MFC02) et 8 (HFC02)

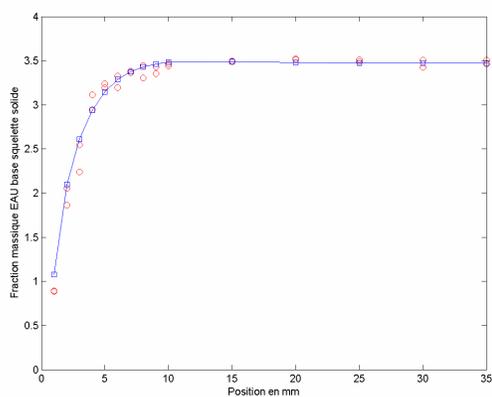
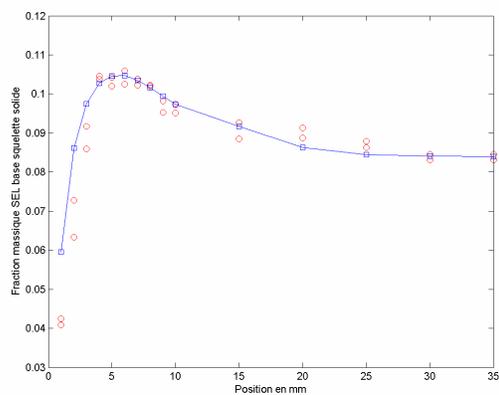
EXPERIENCE 5

Les valeurs optimales sont ($\lambda_{23} = 0,5$; $D_{eau}^0 = 1,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $n_{eau} = -2,69$). Les valeurs d'écart relatif moyen sont :

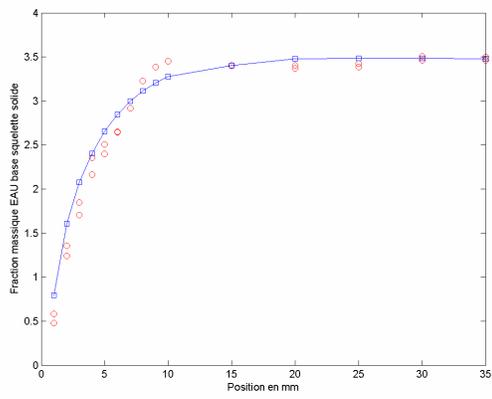
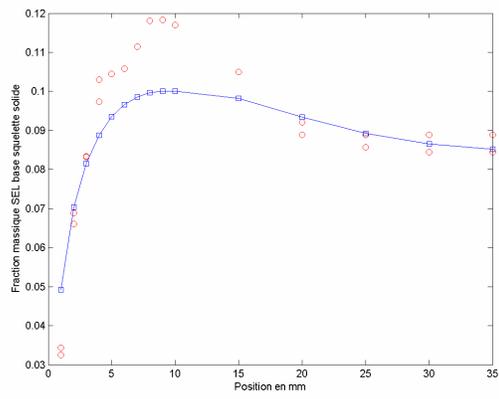
ERM_{tot} = 15,38%	<i>ERM</i> à 24 h	<i>ERM</i> à 72 h
Sel (en kg de sel par kg gel anhydre)	0,007	0,011
Eau (en kg d'eau par kg gel anhydre)	0,110	0,178

Les valeurs expérimentales (cercles noirs) et prédites par le modèle (carrés noirs reliés) avec ce jeu de paramètres sont présentées sur les figures suivantes.

Expérience 5, après 24 h de séchage,



Expérience 5, après 72 h de séchage,



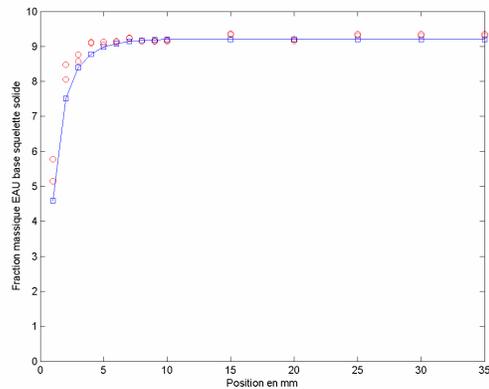
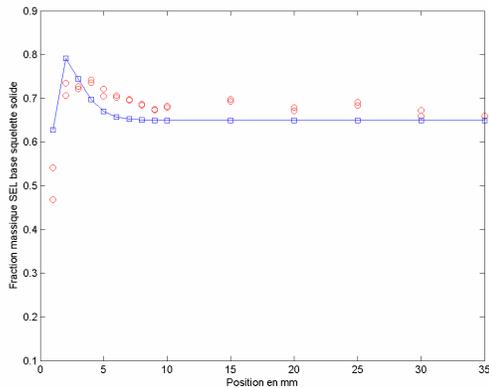
EXPERIENCE 7

Les valeurs optimales sont ($\lambda_{23} = 0,3$; $D_{eau}^0 = 5,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $n_{eau} = -2,73$). Les valeurs d'écart relatif moyen sont :

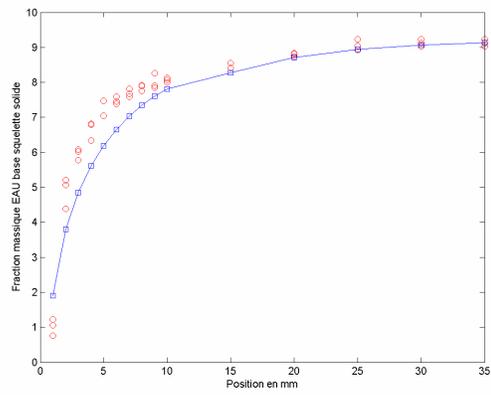
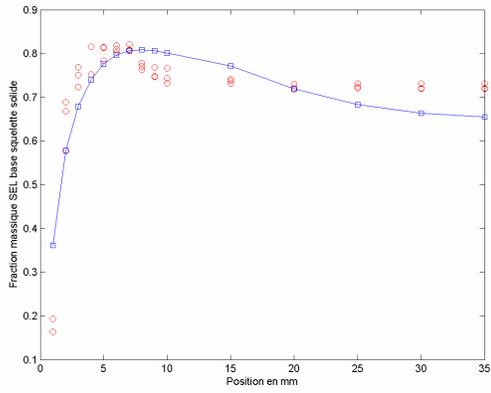
ERM_{tot} = 15,68%	<i>ERM</i> à 3 h	<i>ERM</i> à 72 h
Sel (en kg de sel par kg gel anhydre)	0,050	0,067
Eau (en kg d'eau par kg gel anhydre)	0,345	0,698

Les valeurs expérimentales (cercles noirs) et prédites par le modèle (carrés noirs reliés) avec ce jeu de paramètres sont présentées sur les figures suivantes.

Expérience 7, après 3 h de séchage,



Expérience 7, après 72 h de séchage



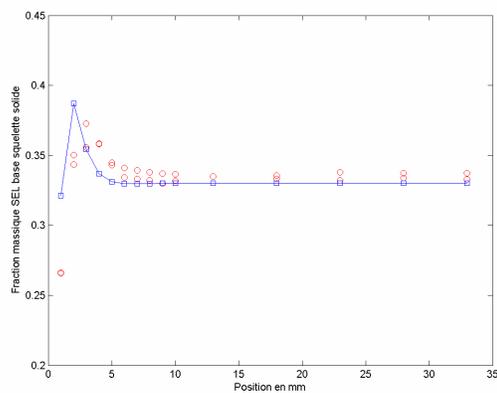
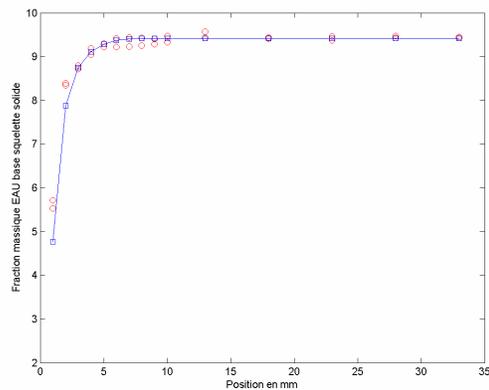
EXPERIENCE 8

Les valeurs optimales sont ($\lambda_{23} = 0,5, D_{eau}^0 = 1,0 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, n_{eau} = -2,57$). Les valeurs d'écart relatif moyen sont :

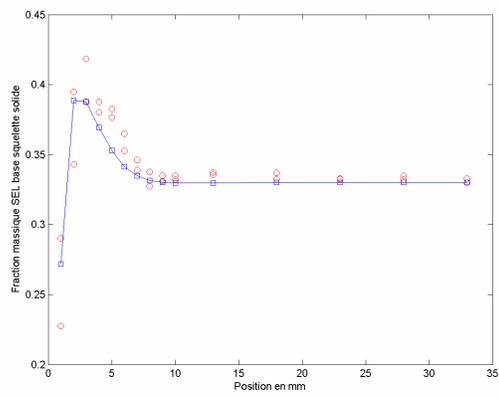
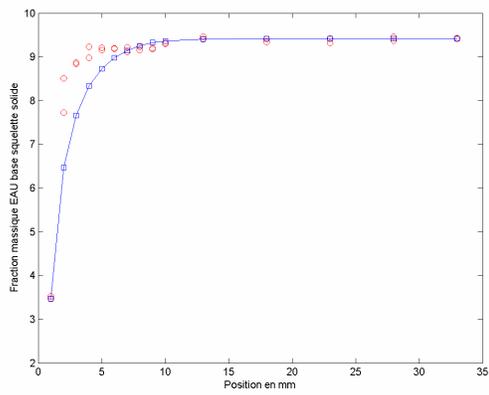
ERM_{tot} = 13,33%	<i>ERM</i> à 1 h	<i>ERM</i> à 3 h	<i>ERM</i> à 6 h
Sel (en kg de sel par kg gel anhydre)	0,020	0,0170	0,0280
Eau (en kg d'eau par kg gel anhydre)	0,266	0,589	0,757

Les valeurs expérimentales (cercles noirs) et prédites par le modèle (carrés noirs reliés) avec ce jeu de paramètres sont présentées sur les figures suivantes.

Expérience 8, après 1 h de séchage,



Expérience 8, après 3 h de séchage



Expérience 8, après 6 h de séchage

