



HAL
open science

Apport du couplage d'une thermobalance gravimétrique et d'un analyseur calorimétrique différentiel pour la mesure de l'activité de l'eau dans un mélange liquide solide

Jean Henry Ferrasse, Patricia Arlabosse, Didier Lecomte, Jacques
Schwartzentruber

► To cite this version:

Jean Henry Ferrasse, Patricia Arlabosse, Didier Lecomte, Jacques Schwartzentruber. Apport du couplage d'une thermobalance gravimétrique et d'un analyseur calorimétrique différentiel pour la mesure de l'activité de l'eau dans un mélange liquide solide. *Entropie: thermodynamique – énergie – environnement – économie*, 2000, n°224-225, p. 80-85. hal-01847607

HAL Id: hal-01847607

<https://hal.science/hal-01847607>

Submitted on 8 Nov 2019

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.

APPORT DU COUPLAGE D'UNE THERMOBALANCE GRAVIMÉTRIQUE ET D'UN ANALYSEUR CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIEL POUR LA MESURE DE L'ACTIVITÉ DE L'EAU DANS UN MÉLANGE LIQUIDE SOLIDE

J.-H. Ferrasse, P. Arlabosse, D. Lecomte,
J. Schwartzentruber

Ecole des Mines d'Albi-Carmaux
Route de Teillet, 81013 Albi, France

Une nouvelle technique utilisant un couplage ACD-ATG permettant de mesurer l'activité dans un mélange liquide-solide est présentée. Cette méthode basée sur un équilibre en surface permet d'obtenir en quelques heures une isotherme de sorption avec une précision de 10% ainsi que la chaleur de sorption avec une précision de 5%. Pour certaines solutions, la mesure en continu fait apparaître la teneur en solvant à l'équilibre de solubilité. Les échantillons testés sont la cellulose microcristalline et l'eau, le chlorure de sodium et l'eau et le naphthalène et le toluène.

Contribution of thermogravimetry combined with differential scanning calorimetry to measure water activity in solid-liquid equilibrium.

We present a new technique using a TGA combined to DSC to measure the activity in a solid-liquid equilibrium. This method is based on a surface equilibrium. It allows to obtain a sorption isotherm in a few hours with an accuracy of 10% for water content and heat of sorption with an accuracy of 5%. For some solutions, the solvent content at the solubility equilibrium is expected due to the continue measure. Samples are microcrystalline cellulose and water, sodium chloride and water, naphthalene and toluene.

Nomenclature

a_w	Activité de l'eau	
$P_{V_{Sat}}$	Pression de saturation	
P	Pression totale de l'écoulement	
X^{Tot}	Teneur en solvant	(kg/kg solide sec)
\dot{m}	Débit évaporatoire	(kgs ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits	
ΔH_v	Chaleur de désorption	
A, B, K	Constantes	
P_v	Pression partielle de la phase vapeur	
T_0	Température de travail	
T_{Ref}	Température de référence	
ϕ	Puissance échangée par l'échantillon	(W)

Indice et exposant

Ech	Relatif au produit à caractériser
$Sol.$	Relatif au solvant pur
∞	Relatif à l'écoulement

INTRODUCTION

La notion thermodynamique d'activité dans le séchage est utilisée via une courbe appelée isotherme de sorption. Celle-ci présente dans un produit à l'équilibre et pour une température fixée la teneur en eau, rapport de la masse d'eau sur la masse sèche de solide, en fonction de l'activité de l'eau. L'obtention de ces courbes d'équilibre est utile pour contrôler l'humidité relative de l'air au cours du séchage et pour améliorer les conditions de stockage. Il faudrait parler d'isothermes au pluriel selon que l'on débute la mesure à partir d'un produit sec (adsorption) ou d'un produit saturé (désorption). Les deux courbes d'équilibre ne sont pas superposables et présentent une hystérèse. Après une revue non exhaustive des techniques utilisées pour la mesure de l'activité de l'eau, nous présenterons notre méthode et l'appareillage. Ceci sera suivi des résultats obtenus sur deux mélanges, micro-cellulose cristalline et eau, chlorure de sodium et eau. Des résultats, où l'eau n'est plus un solvant, seront présentes pour un mélange naphthalène toluène.

La plupart des méthodes de mesure se basent sur le développement qui suit: si on considère l'équilibre du mélange avec une phase gaz contenant de la vapeur d'eau et en assimilant celle-ci à un gaz parfait, une écriture simplifiée de l'activité de l'eau dans le produit à la température T_0 est :

$$a_w = \frac{P_v(T)}{P_{V_{sat}}(T)} \quad (1)$$

où les grandeurs de l'équation (1) sont relatives à la seule phase gazeuse. Cette écriture présente aussi l'avantage de confondre l'activité avec la notion d'humidité relative pour le mélange air-vapeur. Ainsi on peut établir le classement des méthodes en trois catégories :

- celles qui vont imposer une activité de la phase gazeuse et mesurer la teneur en eau d'équilibre.
- celles qui vont imposer une teneur en eau et mesurer directement l'activité de la phase gazeuse qui résulte de l'équilibre.
- celles qui n'ont pas recours à une mesure sur la phase gazeuse.

Nous n'aborderons pas le problème de la température, il est généralement réglé par un travail en enceinte climatique. La précision annoncée est de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ pour une vaste majorité de techniques.

Les méthodes gravimétriques répondent à la première catégorie. Il s'agit de mesurer le poids d'un échantillon après mise en équilibre en ayant contrôlé la température et la pression de vapeur de l'ambiance gazeuse. Parmi les nombreuses techniques de contrôle d'humidité relative, on distingue méthodes chimiques [1] et méthodes physiques [2], [3], [4], [5]. On trouvera dans [6] une revue très complète.

Les méthodes manométriques exigent que le poids de l'échantillon reste fixe durant toute la période de mesure. La difficulté de ces méthodes est de maintenir constante la teneur en eau lors de la mise en place de l'échantillon dans l'enceinte. Certains auteurs [7] préconisent de congeler le produit avant son installation et de faire ensuite le vide dans la chambre de mesure. La mesure de la pression de vapeur se fait soit par hygromètres [8], [9], soit par un manomètre [7] dans le cas où on a fait le vide.

Il faut veiller à ce que le volume d'air soit petit devant les dimensions de l'échantillon. Ces techniques très utilisées dans le domaine de l'agroalimentaire sont plus délicates à mettre en oeuvre pour établir des isothermes de sorption complètes.

Les deux catégories énoncées demandent une grande connaissance des propriétés de la vapeur d'eau et de l'air humide. Les méthodes qui suivent, à l'exception des deux premières, sont des méthodes très utilisées pour la mesure d'activité dans les mélanges liquide-liquide et liquide-solide.

La méthode isopiétique consiste à mettre en équilibre le produit avec divers sels secs dont on connaît parfaitement l'activité. L'activité du produit se situe entre le dernier sel fondu et le premier non fondu. Pour plus de précision, on remplace les sels par une seule substance de référence [10] dont on connaît parfaitement l'isotherme de sorption. On dose, après équilibre, la teneur en eau de la référence.

La méthode d'interpolation graphique de Landrock et Proctor [11] est une des rares à ne pas utiliser la notion d'équilibre total. On place les échantillons dans des bocal du même type que ceux utilisés pour les solutions salines avec diverses hygrométries. Après quelques heures on trace les variations de masse des différents points en fonction de l'activité des bocal. L'activité initiale est celle pour laquelle la variation de masse est nulle. Selon le bocal l'échantillon absorbe ou désorbe de l'eau; ceci peut amener une erreur d'interprétation à cause du phénomène d'hystérèse qui différencie ces mécanismes.

La variation des températures de changement d'état (technique citée dans [12]) s'appuie sur une autre formulation simplifiée de l'activité :

$$\ln(a_w) = -\Delta H \frac{(T - T_{\text{Ref}})}{RTT_{\text{Ref}}} \quad (2)$$

On compare la température de transition du mélange et de la référence (généralement le solvant pur). On l'applique soit à la congélation soit à l'ébullition. L'enthalpie est supposée constante et égale à celle du corps pur quelle que soit la fraction molaire. La température de l'isotherme est fixée par la température qu'impose le changement de phase. De plus pour des solutions non idéales ou pour des activités faibles, les résultats obtenus sont peu fiables.

Le critère essentiel pour toutes ces méthodes est bien sûr la précision mais aussi le temps de mise en équilibre. Toutes les méthodes présentées utilisent la notion d'équilibre total. D'un point de vue expérimental, on attend la stabilisation du poids ou de l'humidité relative. On s'accorde à dire qu'un point de mesure d'activité demande de une demi-journée à deux semaines selon la température, l'activité et le produit. On comprend alors l'enjeu d'améliorer sans cesse ce critère surtout pour des produits dégradables. L'utilisation de la calorimétrie dans la mesure de propriétés d'équilibre est assez ancienne, on pense surtout à la mesure de chaleur massique et au diagramme de phase. L'utilisation de la thermobalance est plutôt réservée au calcul de cinétiques. La mesure de l'activité de l'eau que nous proposons est essentiellement basée sur les données fournies par la balance. On verra comment le couplage avec la calorimétrie fournit des informations supplémentaires en relation avec les propriétés d'équilibre d'un mélange solide-liquide.

PRINCIPE ET MISE EN OEUVRE DU COUPLAGE ACD-ATG

Cette nouvelle méthode utilise la notion d'équilibre local en surface. Il s'agit de comparer le taux d'évaporation du solvant, dans le cas où il est pur et dans le cas du mélange. La méthode présente l'avantage d'obtenir une isotherme de désorption en une seule expérimentation pour une durée n'excédant pas quelques heures.

THÉORIE

A température constante, l'écriture du flux évaporatoire d'un solvant pur est inspirée de la loi du film stagnant [13] :

$$\dot{m}_{\text{Sol.}} = A \ln \left(\frac{P_{\text{Tot}} - P_{V\infty}}{P_{\text{Tot}} - P_V^{\text{Ech.}}(T_0)} \right) \quad (3)$$

A est une constante qui peut être assimilée à un coefficient d'échange externe, ne dépendant que du gaz de balayage et de la géométrie du système. Le phénomène évaporatoire n'est dû qu'à la diffusion du solvant dans le gaz. De façon analogue, on écrit pour l'échantillon :

$$\dot{m}_{\text{Ech.}} = A \ln \left(\frac{P_{\text{Tot}} - P_{V\infty}}{P_{\text{Tot}} - P_V^{\text{Ech.}}(T_0)} \right) \quad (4)$$

L'écriture simplifiée (1) de l'activité permet d'écrire :

$$P_V^{\text{Ech.}}(T_0) = a_w P_{V_{\text{sat}}}^{\text{Sol.}}(T_0) \quad (5)$$

Si (4) est soustraite à (3), en ayant remplacée (5) dans (4) il vient :

$$a_w = B - (B - 1) e^{K \dot{m}_{\text{Sol.}} - \dot{m}_{\text{Ech.}} / \dot{m}_{\text{Sol.}}} \quad (6)$$

avec :

$$B = \frac{P_{\text{Tot}}}{P_{V_{\text{sat}}}^{\text{Sol.}}(T_0)} \quad (7)$$

et

$$K = \ln \left(\frac{P_{Tot} - P_{V_\infty}}{P_{Tot} - P_{V_{Sat}}(T_0)} \right) \quad (8)$$

L'équation (6) permet de calculer l'activité du produit si:

- La température est connue et est uniforme dans le gaz et le produit.
- La pression totale et la pression partielle de vapeur de l'écoulement sont connues.
- La pression de saturation du solvant est connue.
- La géométrie est comparable pour les deux expériences, en terme de surface d'échange et de hauteur de produit.
- La perte de masse est connue en fonction du temps.

On notera qu'il n'est pas nécessaire d'expliquer ou de calculer la constante A . Une autre présentation de l'ensemble des points d'équilibre est faite dans un diagramme ($1/T, -\ln a_w$). On trace ensuite en interpolant si nécessaire les droites isostères sur ce diagramme. Les pentes de ces courbes sont, à une constante connue près, la chaleur de désorption ΔH_v . Cependant l'interpolation graphique produisant ces courbes n'est pas aisée et peut amener des erreurs importantes. Dans ce travail, c'est le signal du calorimètre pour mesurer cette valeur qui est utilisé. Le calcul est basé sur une relation simple qui lie le débit évaporatoire au flux de chaleur endothermique :

$$\Delta H_v = \frac{\phi}{\dot{m}} \quad (9)$$

où \dot{m} est le signal traduit en puissance fourni par le calorimètre et m la dérivée de la masse fournie par la balance.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

L'appareillage utilisé est le couplage d'une microbalance et d'un Analyseur Calorimétrique Différentiel de marque Setaram (TG-DSC 111) présenté sur la figure 1. La microbalance est constituée d'un fléau où sont suspendus deux creusets en platine (diamètre 4.3mm, hauteur 9.85mm). Une paire de solénoïdes solidaires de l'axe de l'eau entoure un aimant. Le courant mis en jeu pour maintenir l'aimant au centre de la bobine est proportionnel à la variation de masse. La limite de détection est de 1 μ g. Ainsi le creuset reste à une position constante dans le four durant l'expérience. Le four est constitué d'un bloc en argent enserrant deux cylindres en réfractaire, l'un destiné à l'échantillon, l'autre à la référence. La régulation en température est assurée par un thermocouple situé au milieu du bloc d'argent. La précision en température de la régulation est mieux que 0.01K. De hauteur supérieure au creuset, les capteurs de flux sont deux thermopiles construites selon le principe de Tian Calvet. Ils se situent au niveau des creusets dans une cavité aménagée dans le bloc d'argent et

entourent le cylindre en réfractaire. Le signal fourni est la différence entre le signal de l'échantillon et celui de la référence. L'erreur de mesure est inférieure à 1%. L'expérience est réalisée à température constante de four sous balayage d'air sec, ce qui limite les mesures à une isotherme de désorption

à pression atmosphérique. L'échantillon est placé de façon à ce que sa hauteur soit faible devant la hauteur du creuset (ce qui correspond à environ 30 mg). Le creuset de référence est laissé vide. Nous procédons à deux mesures une pour le solvant pur, une pour le mélange à caractériser. La perte de masse et la différence de tension entre les deux thermopiles, qu'il est facile de convertir en puissance après étalonnage, sont enregistrés en continu. Le calcul des équations (6) et (9) est fait directement à partir des données. Ce sont les résultats de ces calculs qui seront présentés.

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

La cellulose micro cristalline est considérée comme un étalon pour les courbes de sorption [1]. Nous présentons dans la figure 2 (a) l'isotherme de sorption obtenue à 95°C. Les résultats de ce travail sont comparés avec les mesures réalisées par Bassal [5]. Une différence existe pour les activités comprises entre 0.7 et 0.8, imputable à la diffusion interne. Un travail de correction de la teneur en eau de surface est entrepris mais ne sera pas présenté ici. Au delà de 0.8, il n'a pu être trouvé de données de comparaison. La limite de 1 pour l'activité correspond à ce que l'on appelle « l'eau libre » et semble donc acceptable. Pour le reste de la courbe l'écart moyen sur la teneur en eau est moins de 10%.

Pour l'énergie, figure 2 (b), nous avons reporté en plus de la chaleur de sorption calculée pour la cellulose, les valeurs extrapolées par Bassal [5] et celle de l'eau calculée à partir de notre expérience. La valeur pour l'eau pure à 95°C coïncide à moins de 2%, 2316 kJ/kg pour une valeur théorique de 2280 kJ/kg. Précisons que sur toutes les mesures effectuées pour des solvants purs, cette erreur n'a jamais été dépassée. Pour la cellulose il existe peu de données de comparaison, l'accord avec les données de Bassal est satisfaisant. A notre connaissance, il n'existe pas de produit étalon pour la chaleur de sorption.

Nous avons voulu étendre notre étude au domaine des solutions. Pour ces solutions, l'écriture de teneur en solvant, rapport de la masse en

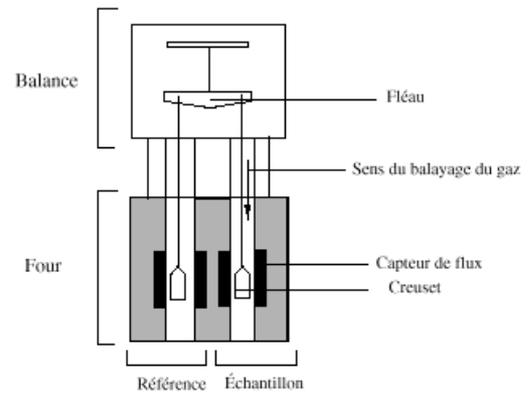
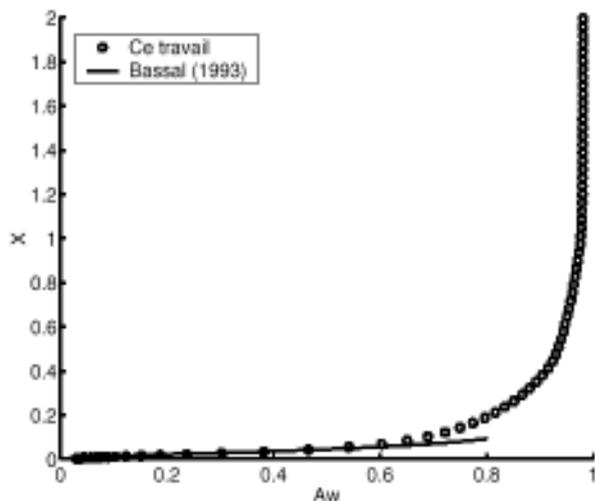
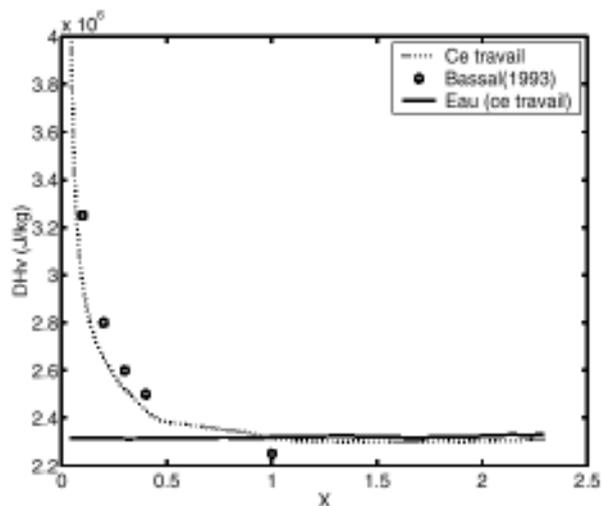


Fig. 1 Schéma du couplage



(a) Isotherme de sorption



(b) Chaleur de sorption

solvant sur la masse sèche est encore utilisée. Cette écriture n'est sûrement pas la plus courante mais elle reste pour nous très pratique. Dans la figure 3 l'isotherme de sorption pour un mélange chlorure de sodium-eau à 80°C est présentée. L'activité calculée présente un écart moyen de 10% en terme de teneur en eau sur le domaine d'activité allant de 0.73 à 0.8. Ce domaine d'activité semble restreint, mais il faut noter que la mesure en continu fournit lorsqu'on arrive à la limite de solubilité une activité constante, et la valeur de l'activité calculée, 0.73, est très proche de la valeur théorique de 0.75. Il en est de même pour la valeur de la teneur en eau, 2.5, pour une valeur théorique de 2.57. Pour les activités supérieures à 0.8, on observe un plateau qui ne correspond pas aux valeurs théoriques et que nous attribuons à la mise en température de notre échantillon, la teneur en eau initiale de cette solution étant de 5. En deçà de la valeur de solubilité et contrairement aux valeurs prédites, l'activité n'est pas constante. Ceci est dû à notre méthode de mesure qui continue à enregistrer la perte d'eau.

Pour tester cette méthode, nous avons voulu faire un essai sur un mélange dont le solvant ne serait pas de l'eau. Une solution naphthalène-toluène qui se comporte comme une solution idéale, a été choisie. Nous présentons les résultats pour deux températures, 60°C et 40°C. A 60°C l'allure de l'isotherme, figure 4 (a) est en bonne concordance avec le comportement idéal. Il semble que l'activité du solvant à l'équilibre de solubilité puisse être extrapolée autour d'une teneur en solvant de 0.3 la valeur prédite étant de 0.32.

A 40°C, la courbe 5 (a) obtenue est plus difficile à interpréter. L'activité ne concorde pas du tout. D'autres phénomènes modifient l'équilibre de surface. On pense notamment à la solidification en continu du naphthalène. On peut constater sur la figure 5 (b) que durant cette phase d'évaporation l'énergie consommée pour l'évaporation par le mélange est à température égale

inférieure de 5% à celle du solvant pur. Il reste à vérifier que cette différence d'énergie peut être associée à l'énergie exothermique dégagée lors de la solidification.

CONCLUSION

La méthode présentée permet d'obtenir très rapidement une isotherme de sorption complète sur un domaine large de l'activité avec une précision moyenne que nous estimons pour l'instant de 2 à 10% maximum sur la teneur en solvant à l'équilibre. Il est difficile de déterminer un domaine de validité pour l'activité, puisque a priori cette méthode est à même de travailler pour des activités allant de 0 à 1. Seule la précision de la machine va affecter les bornes inférieures et supérieures, et ceux en fonction de la température de travail et des propriétés du produit à caractériser. Pour l'eau, par exemple le domaine de travail se situe entre 20°C et 100°C. La limite basse est fixée par la valeur de la pression de saturation que l'on peut rattacher à la précision de la balance. Le point d'ébullition à une atmosphère est pour tout solvant la limite haute en température.

Fig. 2 Résultats pour la Micro Cellulose Cristalline à 95°C

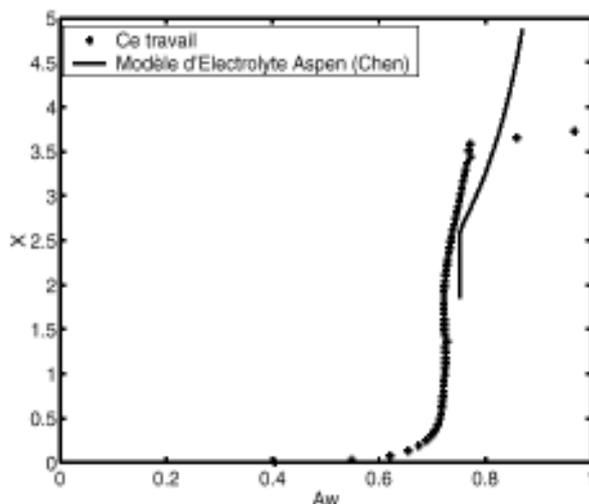
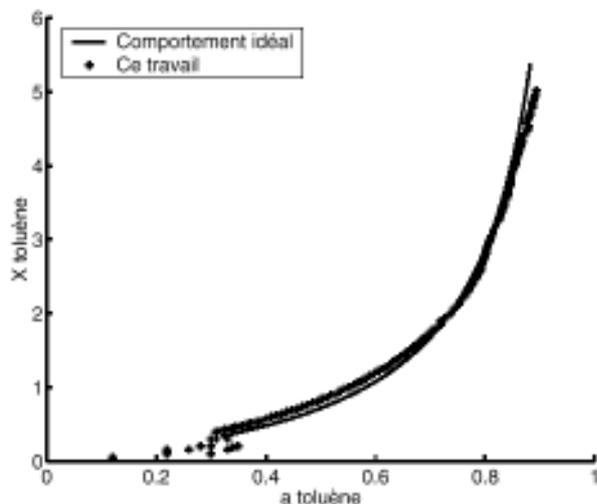
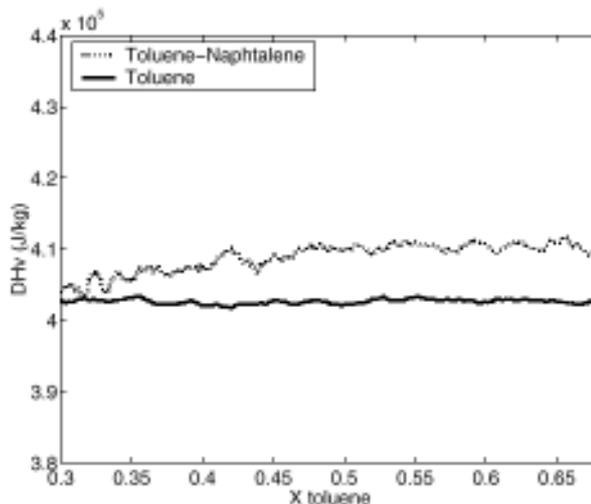


Fig. 3 Isotherme de sorption pour une solution chlorure de sodium-eau à 80°C



(a) Isotherme de sorption



(b) Chaleur de sorption

Il faudra donc procéder à plusieurs mesures à différentes températures pour vérifier qu'une tendance caractéristique du produit se dégage. Cependant la double connaissance d'une isotherme de désorption et de la chaleur isostérique nette de désorption, avec une très bonne précision, laisse les meilleurs espoirs quand à l'extrapolation d'isothermes à d'autres températures.

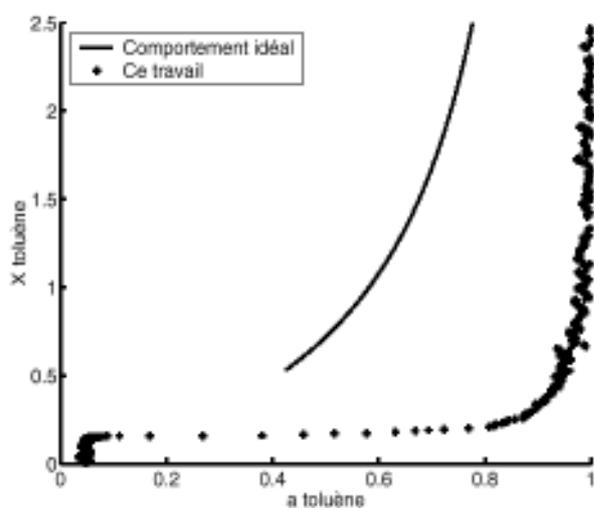
L'extension à d'autres solvants que l'eau est envisageable si la pression de saturation est connue. La méthode fournit tout aussi rapidement un ordre de grandeur très acceptable pour les solutions sur la teneur en solvant à l'équilibre de solubilité.

Si cette méthode ne peut être retenue comme méthode standard, elle apporte des informations rapides et suffisantes qui peuvent aider à mieux connaître un produit, pour les procédés impliqués dans le séchage par exemple. Ces données peuvent être d'excellentes valeurs initiales pour débiter des mesures plus fines pouvant figurer dans des tables.

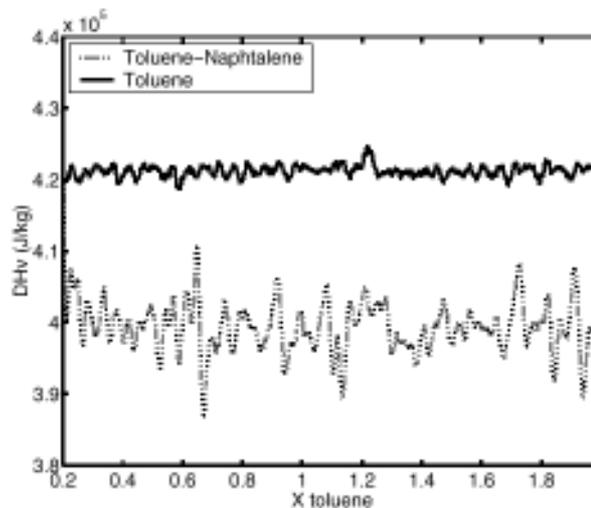
References

- [1] Jowitt R. and Wagstaffe P.J. *The certification of the water content of microcrystalline cellulose (mcc) at 10 water activities*. Technical report, Commission of the European Communities, 1989.
- [2] Meot J. M., Bimbenet J. J., and Abecassis J. *Rapid method of determination of sorption isotherms and water apparent diffusivity*. Drying technology, 14, 1996.
- [3] Baucour P. and Daudin J. D. *Construction et test d'un appareil de mesure des isothermes de sorption dans les hautes humidités*. In Papier propose pour Agora 1999, 1999.
- [4] Weisser H. *Influence of temperature on sorption isotherms*. In Food engineering and process applications. 4th international conference 1986, volume 1, 1986.
- [5] Bassal A. *Etude de l'activité de l'eau dans les aliments au-dessus de 100°C*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, 1993.
- [6] Multon J. L., Bizot H., and Martin G. *Techniques d'analyse et de contrôles dans les I.A.A., chapter Determination expérimentale des courbes isothermes d'adsorption-désorption*. Technique et documentation, 1991.

Fig. 4 Résultats pour le naphtalène-toluène à 60°C



(a) Isotherme de sorption



(b) Chaleur de sorption

Fig. 5 Résultats pour le mélange naphtalène-toluène à 40°C

- [7] Tome D. and Bizot H. *Les aliments à humidité intermédiaire*. Physico-chimie, Technologie et Formulation. Série synthèse bibliographique, CDIUPA, Massy, 1978.
- [8] Ueda M., Haraguchi M., and Yagi Y. *A simple thermoelectric psychrometer for measurement of equilibrium humidity*. Drying Journal, 9(4), 1991.
- [9] Cutting costs: Energy savings with industrial dryers. A simple thermoelectric psychrometer for measurement of equilibrium humidity. Drying Journal, 9(4), 1991.
- [10] Vos P. and Labuza T. *Technique for measurement of water activity in the high aw range*. J. Agr. Food Chem., 22(2):326{327, 1974.
- [11] Landrock A. and Proctor B. *Measuring humidity equilibria*. Modern Packaging, 25, 1951.
- [12] Walas S. *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth Publishers, 1985.
- [13] Bird R. B., Stewart W. E., and Lightfoot E. N. *Transport phenomena*. John Wiley and Sons, 1960.