

Mesures d'hygrométrie dans l'industrie alimentaire

Autor(en): **Boulidoires, J.-P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **74 (1983)**

Heft 9

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-904796>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Mesures d'hygrométrie dans l'industrie alimentaire

J.-P. Boulidoires

Dans l'industrie alimentaire, la mesure du degré hygrométrique de l'air est essentielle dans deux domaines très différents: pour contrôler l'opération de séchage et pour conserver des produits déshydratés ou liquides dans des conditions évitant la détérioration du produit. Les conditions propres à l'industrie alimentaire les plus marquantes sont: un air chargé de poussières, des températures élevées, la possibilité d'atteindre la saturation, la présence de contaminants (composés aromatiques ou autres composants de préparation culinaires). L'article passe d'abord en revue les différents capteurs utilisables, puis examine leur application dans divers procédés de séchage ainsi que dans la mesure de l'activité de l'eau. La définition des différents termes utilisés en hygrométrie est donnée en annexe.

In der Nahrungsmittelindustrie ist die Messung des Feuchtigkeitsgrades der Luft in zwei verschiedenen Bereichen von grösster Bedeutung: Zur Überwachung des Trocknungsvorganges und um die entfeuchteten oder flüssigen Produkte vor Verschlechterung zu bewahren. Dabei sind insbesondere folgende speziellen Bedingungen zu beachten: staubige Luft, hohe Temperaturen, Möglichkeit der Sättigung, vorhandene Verunreinigungen (aromatische Bestandteile oder andere Komponenten für den Kochvorgang). Der Aufsatz behandelt zuerst die verwendbaren Sensoren, untersucht dann deren Verwendung in verschiedenen Trocknungsprozessen sowie die Messung der Wasseraktivität. Die Begriffe der Hygrometrie werden im Anhang definiert.

Conférence présentée à la Journée d'information ASE «Les capteurs – base de l'automatique de demain», le 8 mars 1983 à l'EPFL à Ecublens.

Adresse de l'auteur

Jean-Pierre Boulidoires, Laboratoire de Recherche Nestlé, Case postale 38, 1814 La Tour-de-Peilz.

1. Capteurs d'hygrométrie

Les capteurs d'hygrométrie sont très variés. Ils se divisent en deux classes:

- ceux donnant une mesure absolue: psychromètres, hygromètres à condensation, hygromètres à chlorure de lithium;
- ceux mesurant une grandeur variant avec la teneur en eau de l'atmosphère, essentiellement la résistivité ou la capacité d'une substance hygroscopique. Ils doivent évidemment être calibrés par rapport à des méthodes de référence.

1.1 Psychromètres

Les psychromètres sont constitués de deux thermomètres (ou autre type de capteur de température), dont l'un est entouré d'un matériau absorbant (buvard, ouate, etc.) qui est maintenu saturé d'eau. Lorsque le psychromètre est placé dans un courant d'air, l'eau contenue dans le matériau absorbant s'évapore en empruntant l'énergie d'évaporation au milieu environnant. Sa température baisse et se stabilise à une température appelée «température du thermomètre humide», caractéristique du degré hygrométrique de l'air à la température considérée. En effet, si l'air est très sec, l'évaporation et donc le refroidissement seront intenses; si l'air est pratiquement saturé, l'évaporation sera faible et l'abaissement de température aussi. Des diagrammes permettent de déduire le degré hygrométrique de l'air.

Ces capteurs sont très simples et robustes. La précision est celle de la mesure de température. Certains appareils, même portables, ont maintenant un microprocesseur incorporé et donnent directement l'humidité relative de l'air ou son point de rosée: il n'y a plus besoin de se reporter à un diagramme. Pour des applications industrielles, cependant, ce type de capteur n'est pas très pratique. En effet, il faut assurer

- un flux d'air suffisant (la plupart des psychromètres comportent un ventilateur incorporé, d'où un certain encombrement);
- la saturation du matériau absorbant: il faut donc une réserve d'eau alimentant régulièrement ce matériau, ce qui est délicat car cette réserve doit se trouver à l'extérieur du sécheur. Le débit d'eau est par ailleurs difficile à ajuster si l'évaporation est très rapide;
- la propreté du matériau absorbant: en effet si un dépôt de poussières ou de sels se produit, on aura une solution dont la tension de vapeur (et donc la vitesse d'évaporation et le refroidissement correspondant) seront différents de ceux obtenus avec l'eau.

1.2 Hygromètres à condensation

Une surface polie et très propre est refroidie progressivement jusqu'à ce que des gouttelettes d'eau se condensent à sa surface en formant de la buée (fig. 1). La température à laquelle se

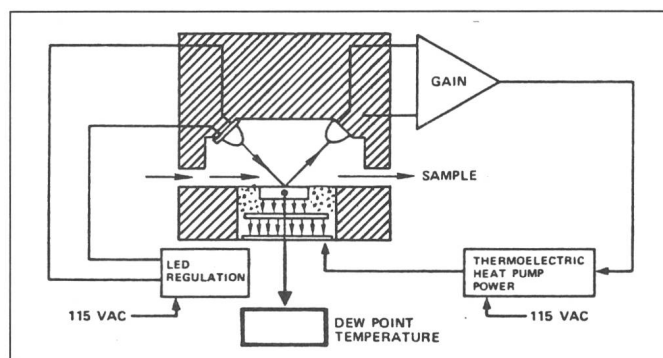


Fig. 1
Principe de l'hygromètre à condensation

forment ces gouttelettes (ou ces cristaux de glace à des températures en dessous de 0 °C) est appelée le point de rosée. La formation de buée est détectée

soit *optiquement*: la surface refroidie est un miroir métallique. Si un rayon lumineux est envoyé sur cette surface, la réflexion sera spéculaire au-dessus du point de rosée et diffuse en-dessous, de sorte que la quantité de lumière reçue par une cellule placée sur le trajet du rayon réfléchi changera brutalement au point de rosée;

soit *diélectriquement*: la surface refroidie comporte un système d'électrodes. La capacité ainsi mesurée variera brutalement lorsqu'il y aura condensation d'eau. C'est donc la variation de la capacité qui permet de détecter à quelle température se produit la condensation.

Ces appareils sont très précis, mais très chers car ils doivent comporter un système de refroidissement asservi au dispositif de détection de formation de la buée pour se maintenir juste à cette température, laquelle doit être mesurée avec précision. De plus, ils sont relativement encombrants et ne peuvent pas être placés à l'intérieur d'un sécheur à cause du système de refroidissement (en général constitué d'éléments *Peltier*). Mais les deux gros problèmes sont d'une part le salissement du miroir, ce qui modifie la cinétique de formation de la buée et change le point de rosée, d'autre part la présence d'autres vapeurs dans l'air, susceptibles de se condenser à une température supérieure à celle de l'eau. Le point de rosée obtenu dans ces conditions risque d'être totalement erroné.

1.3 Hygromètres à chlorure de lithium

Ils sont constitués d'une sonde de température (fig. 2) entourée d'un matériau absorbant imprégné d'une solution sursaturée de chlorure de lithium (LiCl). Deux filaments de platine reliés à une source de tension alternative sont enroulés autour de l'ensemble sonde et absorbant.

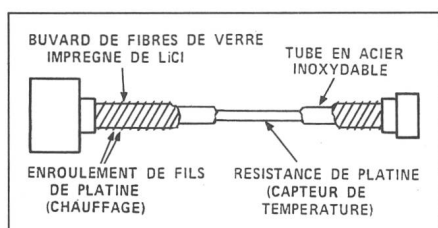


Fig. 2 Hygromètre à chlorure de lithium

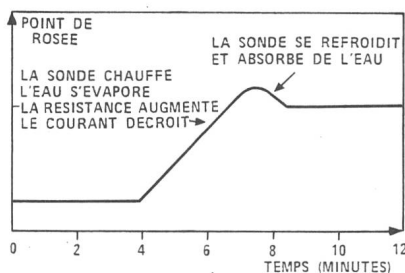


Fig. 3 Comportement d'une sonde hygrométrique à chlorure de lithium

À une température donnée, la pression partielle de vapeur d'eau d'une solution de LiCl est plus faible que la pression de vapeur saturante de l'eau pure. Elle augmente avec la température. Le courant circulant entre les deux enroulements par suite de la conductivité de la solution de LiCl provoque l'échauffement de la sonde par effet Joule. Tant que la pression de vapeur d'eau de la solution de LiCl est inférieure à la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère, l'eau de la solution de LiCl va s'évaporer. Sa résistance augmente donc et le courant qui la traverse décroît: la sonde va se refroidir, absorber à nouveau de l'eau, d'où à nouveau augmentation de la conductivité, du courant et de l'échauffement. La sonde se stabilise de cette manière d'elle-même à la température pour laquelle la pression de vapeur de la solution de LiCl est égale à la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air: ce sera la température du point de rosée. La figure 3 illustre le comportement de la sonde lors d'un changement d'humidité de l'air.

Ces hygromètres sont simples, précis, assez bon marché, peu encombrants, mais leur temps de réponse est long (2-3 min) à cause de leur masse assez importante. Leur précision est affectée par la présence de particules solubles qui peuvent changer la pression de vapeur de la solution de LiCl. Enfin il faut éviter de les placer dans un courant d'air trop puissant qui ne permettrait pas au capteur de se stabiliser à une température correspondant au point de rosée.

1.4 Hygromètres électrolytiques

Ces hygromètres peuvent avoir la même apparence que les hygromètres à chlorure de lithium, mais leur fonctionnement est totalement différent.

Une tige de verre ou de téflon sert de support à un double enroulement de fils de platine, reliés à une source de

tension continue (env. 30 V). L'ensemble est recouvert d'une couche d'anhydride phosphorique P_2O_5 , obtenue en trempant la sonde dans une solution alcoolique de P_2O_5 , puis en la laissant s'évaporer en maintenant l'hygromètre sous tension.

Chaque molécule d'eau touchant l'hygromètre est absorbée par le P_2O_5 et électrolysée. Le courant circulant dans l'enroulement sera donc proportionnel au nombre de molécules atteignant l'hygromètre. Celui-ci mesure en fait plutôt un débit de molécules d'eau qu'une pression partielle de vapeur d'eau. Quand il est utilisé comme hygromètre, il est placé à l'intérieur d'un tube alimenté par une petite pompe fournissant un débit constant d'air à mesurer. Il présente des caractéristiques très intéressantes, mais n'est pas universel: Il est totalement quantitatif, très bien adapté aux très faibles pressions de vapeur d'eau, mais ne supporte pas les hautes teneurs en eau (le P_2O_5 se redissout dans l'eau) et est facilement affecté par les poussières.

1.5 Hygromètres à résistivité et à capacité

Ces capteurs fonctionnent sur le principe de la variation de résistivité ou de capacité d'un matériau hygroscopique, qui absorbe ou rejette de l'eau suivant l'humidité de l'atmosphère ambiante. Les matériaux hygroscopiques sont très variés: solutions d'électrolyte ou polymères organiques solides désignés comme «sulfonated polystyrene ion exchange sensor», «chemically treated styrene copolymer».

Les domaines de mesure sont très variés: certains peuvent mesurer jusqu'à saturation et même être immergés dans l'eau. Comme ils sont basés sur un phénomène de sorption/désorption de la vapeur d'eau par un matériau hygroscopique, ils ont tous en commun: un temps de réponse assez long, une hystérèse lors de cycles sorption/désorption, la sensibilité à la température et la non-linéarité. Ils sont par contre de dimensions réduites et bon marché. Ils peuvent être facilement contaminés par des poussières ou d'autres vapeurs (solvants, acides); ils ont une nette tendance à dériver et doivent être périodiquement recalibrés soit par comparaison avec un appareil donnant une mesure absolue, soit avec des solutions de sels, d'acides ou de bases.

2. Contrôle du séchage des produits alimentaires

Les types de sècheurs employés dans l'industrie alimentaire sont très variés, mais les plus répandus, de loin, sont les sècheurs destinés aux produits liquides tels que le lait et les extraits de café. On emploie principalement les sècheurs par atomisation et les lyophilisateurs.

2.1 Séchage par atomisation

Description (fig. 4)

Dans ce type de sécheur, le liquide à sécher est pulvérisé dans un courant d'air chaud (jusqu'à 250 °C) à l'intérieur d'une tour verticale pouvant atteindre 6 m de diamètre et 25 m de haut. Ces sècheurs sont continus et le problème est d'obtenir la meilleure efficacité possible en mesurant la teneur en eau de l'air entrant et de l'air sortant du sécheur, de façon à adapter les autres paramètres du séchage tels que débit de liquide, température et débit d'air.

L'air humide sortant du sécheur passe à travers des cyclônes ou séparateurs de poudre, où la majeure partie de la poudre sèche entraînée par l'air est séparée et récupérée. La température de l'air sortant est en général aux alentours de 90 °C.

Choix du capteur

Les contraintes sont donc nombreuses lorsque l'on veut effectuer des mesures d'hygrométrie:

- Le capteur doit être très stable et fiable dans le temps: en effet, le sécheur fonctionne de façon continue et la valeur de mesure est employée

pour régler de façon automatique certains paramètres du séchage. Par ailleurs le personnel spécialisé de maintenance a peu de temps pour effectuer la recalibration des capteurs.

- L'air est encore passablement chargé de poussières qui, dans le cas du lait, peuvent n'avoir que quelques microns.
- La température de l'air sortant est assez élevée.
- La gamme de teneur en eau de l'air est très large: de 5 g/kg pour l'air entrant en hiver jusqu'à 70 g/kg pour l'air sortant.

Parmi les types d'hygromètres décrits, la nécessité d'avoir un capteur dérivant peu, faiblement affecté par la température et ne demandant pratiquement pas de maintenance, a fait écarter tous les capteurs utilisant une mesure indirecte, c'est à dire mesurant une propriété liée à la teneur en eau de l'air (résistivité, capacité), ainsi que les psychromètres (alimentation en eau).

L'hygromètre à chlorure de lithium a été choisi pour l'air sortant à cause de sa précision et de sa stabilité, de sa simplicité et de son prix réduit ainsi que de son faible encombrement. Son temps de réponse assez long n'est pas gênant car il y a peu de variations brutales de la teneur en eau de l'air. Deux problèmes cependant ont dû être résolus: la protection contre les poussières et éviter la condensation de la vapeur d'eau.

Le montage le plus simple aurait été de monter l'hygromètre directement dans la conduite d'air; mais il a été constaté que deux filtres en série étaient nécessaires pour retenir toutes

les poussières. L'hygromètre a donc été monté en dérivation, ce qui autorisait l'emploi de deux filtres et permettait de contrôler le débit d'air (pour ne pas déséquilibrer thermiquement le capteur). Mais il a fallu veiller à ce que la température des tuyaux et du logement de l'hygromètre soient proches de celle du gaz pour éviter le risque de condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air, ce qui aurait faussé la mesure. L'ensemble a donc été usiné dans un bloc d'aluminium fixé sur la conduite d'air sortant.

Résultats

Les conclusions sont les suivantes:

- mesure satisfaisante; lente dérive: environ 5 °C de point de rosée sur huit mois.
- Il faut périodiquement réimprégner l'hygromètre avec quelques gouttes de solution de chlorure de lithium (tous les six mois).
- Le capteur doit être laissé en permanence sous tension, sinon le LiCl absorbe de l'humidité en excès et le capteur devient inutilisable.
- La protection contre les poussières est satisfaisante. En cas de contamination du capteur, il peut être lavé à l'eau puis réimprégné avec du LiCl (procédure exceptionnelle).

Limitations des hygromètres utilisés

Par contre, de par les caractéristiques des solutions de LiCl, ce type de capteur ne convient pas pour la mesure de l'air frais entrant dans le sécheur. Il a donc fallu se tourner vers les hygromètres à condensation (à miroir). Cette mesure pose peu de problèmes, car l'air est propre.

Il aurait évidemment été attrayant de pouvoir utiliser le même type d'hygromètre aussi bien pour mesurer la teneur en eau de l'air sortant que celle de l'air entrant. C'est en théorie possible avec un hygromètre à miroir, mais les essais faits pour la mesure de l'air sortant ont montré une dérive de l'indication, aboutissant à un écart important avec la valeur réelle.

Ce comportement peut s'expliquer de la façon suivante: au sommet de la tour de séchage, le liquide à sécher est pulvérisé en fines gouttelettes dans un courant d'air très chaud. Il faut quelques fractions de seconde pour que se forme une couche sèche en surface qui agira comme un «filtre» très efficace pour la rétention de composés aromatiques volatils. Mais auparavant ces derniers s'évaporent, la gouttelette

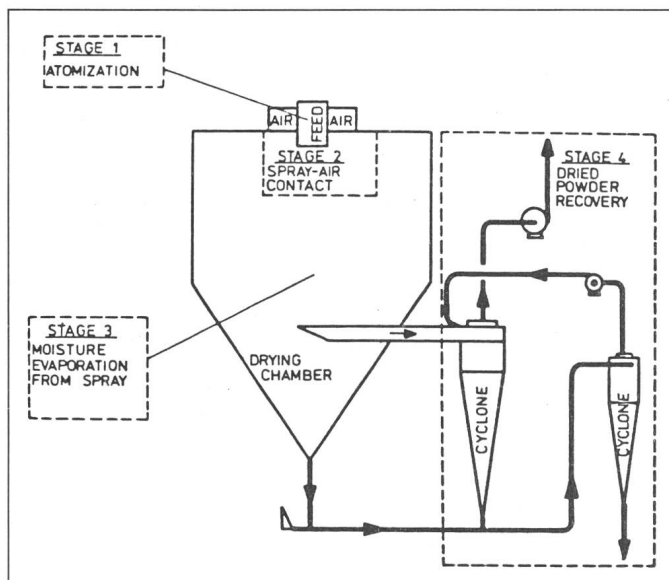


Fig. 4
Principe du séchage par atomisation

étant à la température du thermomètre humide (soit en général 30–40 °C pour une température d'air de 250 °C). De même, à la fin du séchage, la poudre atteint une température de 60 °C environ qui peut provoquer la désorption de certains composés volatils.

Certains de ces composés ayant un point de rosée nettement plus élevé que la vapeur d'eau, ils vont se condenser sur le miroir avant la vapeur d'eau et modifier sa réflectivité, de sorte que l'appareil aura tendance à indiquer plutôt le point de rosée de ce composé que celui de l'eau. Cependant la dérive n'est que progressive, car ces composés ne sont présents qu'en très faibles concentrations. De plus ils ne donnent pas forcément une «buée» semblable à celle de la vapeur d'eau (ceci étant déterminé par la valeur de la tension superficielle), ce qui influe sur la réflectivité du miroir et donc sur la température à laquelle ce dernier se stabilisera.

Le dépôt de poussières sur le miroir n'est pas trop gênant: le miroir doré se nettoie très facilement avec un coton imprégné d'alcool, tandis que certains hygromètres sont équipés de dispositifs minimisant l'effet des poussières:

Au cours d'un cycle spécial, le miroir est fortement refroidi, d'où une forte condensation d'eau, dans laquelle se redissolvent les poussières. Le miroir est ensuite réchauffé: L'eau s'évapore laissant les poussières rassemblées en quelques endroits au lieu d'être uniformément réparties, de sorte que la réflectivité du miroir n'est guère modifiée.

2.2 Séchage par lyophilisation

Description du problème

Dans la lyophilisation, le séchage s'effectue par sublimation sous vide de la glace (c'est à dire par passage direct

de la glace à l'état de vapeur) après congélation préalable du produit. Ce dernier est rempli dans des plateaux placés sur des plaques chauffantes chargées de fournir l'énergie de sublimation (somme de la chaleur de fusion et de celle de vaporisation), tandis que la vapeur d'eau se piège sur un condenseur maintenu à basse température (–50/–60 °C) (fig. 5).

Le problème essentiel pour les lyophilisateurs de type discontinu est de déterminer avec précision la fin du cycle de séchage, c'est à dire le moment où toute la glace a disparu et où le produit a atteint la teneur en eau moyenne désirée. En effet, une partie de l'eau ne congèle jamais et demeure *liée* au produit, c'est à dire qu'elle subit une interaction très forte avec le substrat. Cette eau doit être *désorbée* par chauffage jusqu'à la teneur en eau désirée. C'est d'ailleurs une phase particulièrement délicate car, le départ d'eau étant très lent, le produit n'est plus refroidi par l'évaporation de l'eau et surchauffe aisément (d'où dégradation de qualité).

La situation est compliquée par le fait que la charge d'une chambre de lyophilisation peut atteindre 400 kg et que le séchage du produit n'est pas homogène. En effet, suivant son emplacement, le produit reçoit plus ou moins de chaleur et sèche donc plus ou moins vite.

Principe de la mesure

Les produits séchés par lyophilisation à l'échelle industrielle sont essentiellement des extraits de café, de thé ou d'autres plantes. Ils sont en général granulés après congélation, donnant des particules d'environ 2 mm. Durant le procédé, ces particules sèchent de l'extérieur vers l'intérieur: la partie congelée au centre de la particule sera

entourée d'une couche sèche de plus en plus épaisse qui s'opposera au transfert de chaleur depuis les plaques chauffantes et au passage de la vapeur vers le condenseur.

On essaie généralement de déterminer la fin du séchage par des mesures de température, mais celles-ci sont ponctuelles et peu représentatives. Une mesure de perte de poids par pesée n'est pas pratique à cause du poids mort très important des chariots et des plateaux et de l'influence de la température et de la pression sur les capteurs. L'idée d'utiliser un hygromètre vient de la constatation suivante:

A l'interface de sublimation (c'est-à-dire à la limite entre le noyau congelé et la partie sèche), la pression de vapeur est la pression de vapeur saturante de la glace à une température traduisant l'équilibre entre l'apport de chaleur depuis les plaques chauffantes et le flux de vapeur d'eau s'échappant du produit et le refroidissant; à la surface du condenseur, la pression de vapeur sera la pression de vapeur saturante de la glace à température du condenseur.

Entre ces deux points, la valeur de la pression partielle de vapeur d'eau sera déterminée par l'épaisseur et la porosité de la couche sèche, et par la vitesse de séchage. En particulier, à la fin de la période de sublimation, la pression de vapeur d'eau devrait être en tout point très proche de la pression de vapeur saturante à la surface du condenseur.

En plaçant un hygromètre à proximité immédiate du produit sur le trajet des vapeurs vers le condenseur, on pourra donc avoir en principe une indication sur la vitesse de séchage et sur la fin de la sublimation.

Choix de l'hygromètre

Les critères de sélection d'un hygromètre étaient donc les suivants: mesure sous vide, possibilité de mesurer de faibles pressions de vapeur d'eau, aptitude à supporter des températures extrêmes (de –50 °C à +140 °C), faible sensibilité aux variations de température, peu de dérive et finalement une très bonne fiabilité.

Seulement deux hygromètres pouvaient répondre aux trois premiers critères: l'hygromètre à alumine et l'hygromètre à anhydride phosphorique.

L'hygromètre à alumine fait partie de la famille des hygromètres capacitifs. Le capteur est constitué par une plaque d'aluminium anodisée de façon à fournir une très mince couche poreuse d'oxyde. Une très fine couche d'or également poreuse est évaporée sur

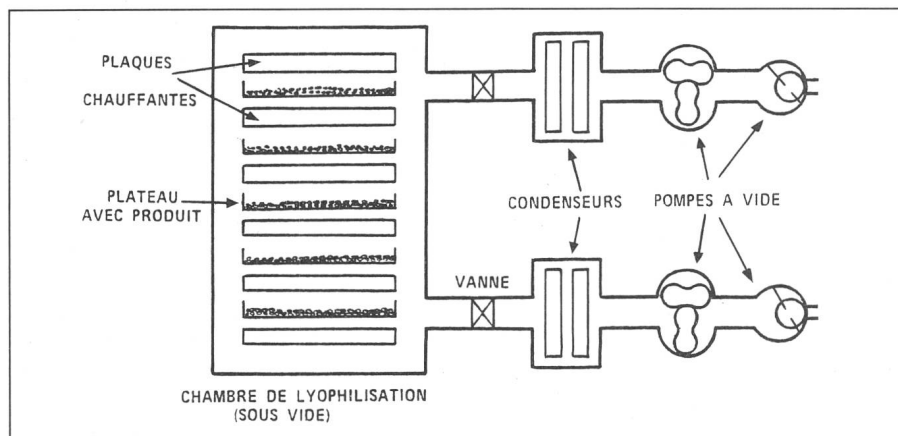


Fig. 5 Schéma de principe d'un lyophilisateur discontinu

cette surface. La base en aluminium et la couche d'or forment les deux électrodes d'un condensateur à oxyde d'aluminium.

La vapeur d'eau diffuse rapidement à travers la couche d'or et un équilibre dynamique s'établit entre l'eau contenue dans les pores et la pression de vapeur d'eau à l'extérieur. Le nombre de molécules d'eau adsorbées dans l'alumine détermine les propriétés électriques du milieu poreux: à chaque pression de vapeur d'eau correspondra une impédance distincte, que l'on pourra mesurer. Plusieurs points sont remarquables:

- Etant donné la très faible épaisseur de la couche poreuse (quelques microns), la réponse de l'hygromètre est rapide;
- Le capteur est spécifique pour la vapeur d'eau: à cause de la petite taille des pores, les molécules plus larges ne peuvent pas entrer;
- L'indication est totalement indépendante de la pression totale et de la nature des autres gaz présents, vu le principe de mesure de l'appareil.

Par contre, la réponse obtenue dépend de la température du capteur et celui-ci doit être thermostaté (par exemple par un double manteau avec circulation d'eau). La pression partielle d'eau est indiquée par le point de givre, avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. Son plus gros défaut réside dans le fait qu'il ne donne pas une mesure absolue et doit donc être calibré. Par ailleurs sa réponse n'est pas linéaire.

Résultats

La figure 6 montre le résultat obtenu. Sur ce graphique, on a reporté la pression partielle de vapeur d'eau et la pression totale en fonction de la durée de lyophilisation. La pression totale (air + vapeur d'eau) influence fortement le transfert de chaleur par

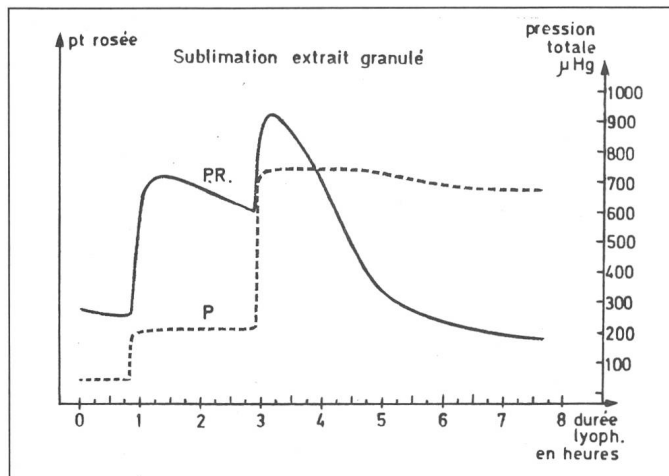


Fig. 6 Evolution de la pression de vapeur d'eau durant la sublimation d'un extrait granulé

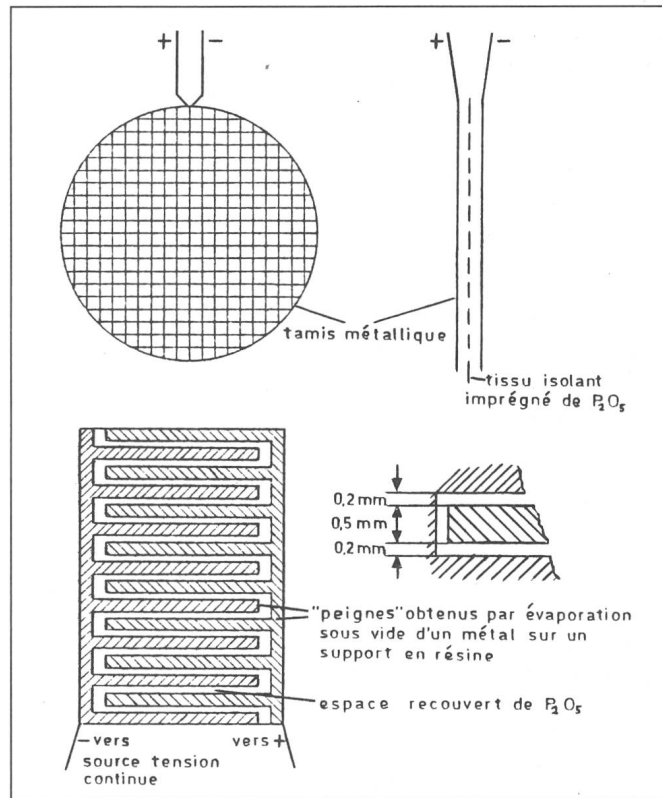


Fig. 7 Hygromètre à anhydride phosphorique

conduction gazeuse entre les plaques chauffantes et le produit, et donc la vitesse de séchage.

Après la mise sous vide, la pression partielle de vapeur d'eau augmente fortement lorsque le chauffage est enclenché (réchauffement du produit, début de la sublimation). Elle atteint ensuite un maximum et commence à décroître. Cette décroissance est liée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche sèche qui freine le transfert de chaleur (et donc la vitesse de séchage) et le départ des vapeurs, d'où un gradient croissant de pression de vapeur d'eau à travers la couche sèche et une pression plus faible au-dessus du produit. Si on augmente la pression totale, on augmente la vitesse de séchage et la

pression partielle de vapeur d'eau augmente à nouveau.

Sur la figure 6, on remarque que cette mesure donne une bonne idée de:

- la vitesse de séchage, qui est donnée par la pente de la courbe: on voit ainsi que le séchage est plus rapide lorsque la pression totale est plus élevée;
- la fin du séchage, lorsque la pente devient beaucoup plus faible entre 5 h et 5 h 30. Malheureusement le changement de pente n'est pas brutal à cause de l'hétérogénéité du séchage de la charge.

Cette mesure aurait pu être employée pour couper automatiquement le chauffage. Le problème rencontré avec l'hygromètre à alumine a été son vieillissement au cours du temps, à la suite des cycles de température, de sorption/désorption et du dépôt de poussières sur le capteur. Il fallait le recalibrer souvent, ce qui est peu pratique pour un capteur placé dans une installation sous vide fonctionnant en permanence.

Un hygromètre à anhydride phosphorique a alors été testé, car il donne une mesure absolue. Pour profiter de la caractéristique de cet hygromètre de mesurer le débit de molécules d'eau, des géométries originales ont été développées, visant à présenter le maximum de surface au flux de vapeur (fig. 7): Un tissu de fibre de verre a été im-

prégné de P_2O_5 et placé entre deux fins grillages métalliques constituant les électrodes; des électrodes en forme de peigne ont été déposées suivant la technique employée pour les circuits imprimés sur une plaque de matière plastique rectangulaire qui a été ensuite recouverte d'une couche de P_2O_5 .

L'hygromètre a été placé dans la conduite entre la chambre et les condenseurs. La réponse avait la même allure que celle donnée par l'hygromètre à alumine avec encore une meilleure sensibilité, et était très proche d'une courbe de perte de poids. Mais ce type d'hygromètre a montré une limitation majeure: lors de la remise à pression atmosphérique, ou lors du dégivrage des condenseurs, la pression de vapeur d'eau est trop élevée: le nombre de molécules d'eau à électrolyser est trop important; le capteur s'échauffe et le P_2O_5 «coule».

En fait, le meilleur système qui ait encore été trouvé était d'employer un petit spectromètre de masse calé sur la masse 18 (eau). L'atmosphère de la cuve de lyophilisation (à environ 10 Pa) était prélevé et acheminé vers le spectromètre de masse proprement dit (à 10^{-4} Pa) par l'intermédiaire d'une microfuite créant la perte de charge nécessaire. La vanne est automatiquement fermée en cas de remontée de pression accidentelle dans la cuve de lyophilisation.

La réponse est représentée à la figure 8: on retrouve exactement le même comportement que dans la figure 6. La fin de la sublimation est clairement visible. Dans le cas présent elle est mieux marquée car l'expérience était faite dans un lyophilisateur plus petit où la

charge était moins hétérogène. Le gros avantage du spectromètre de masse est l'absence de vieillissement et de dérive.

3. Mesures d'activité de l'eau

3.1 Définition

L'activité de l'eau dans un solide ou une solution est définie à une température donnée par

$$a_w = \frac{\text{pression partielle d'eau au-dessus du produit}}{\text{pression de vapeur d'eau saturante}}$$

Cela signifie que l'eau contenue dans les pores d'un produit, par exemple, a une pression de vapeur plus faible que celle de l'eau libre. Ceci est dû au fait que cette eau subit des interactions avec le substrat solide qui limitent son mouvement (en d'autres termes sa «liberté») et sa disponibilité, par exemple pour des réactions chimiques, et par conséquent son «activité» en ce qui concerne les réactions de dégradation. Cette eau est dite «liée». Ce phénomène a son origine dans la structure moléculaire de l'eau (qui forme un dipôle électrique) et dans la constitution du substrat: il y a des liaisons hydrogènes avec les groupes polaires du substrat, tandis que le champ électrique des groupes ioniques polarise les dipôles de l'eau en créant une couche d'hydratation.

Cette notion d'activité de l'eau est très importante pour la conservation des produits alimentaires comme le montre la figure 9. Si l'activité de l'eau (a_w) est très basse, l'oxydation est forte car tous les sites susceptibles d'être

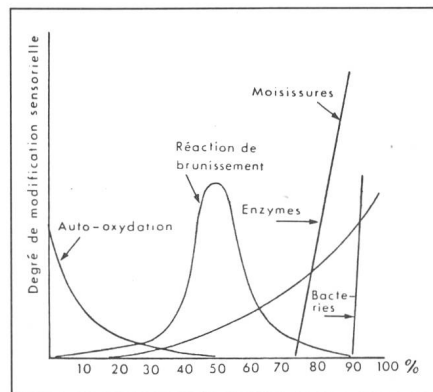


Fig. 9 Influence de l'activité de l'eau a_w sur la conservation des produits alimentaires

oxydés peuvent être atteints par l'oxygène. Pour une a_w plus forte, il y a compétition entre les molécules d'eau et celles d'oxygène, d'où une certaine protection. Si a_w augmente encore, on constate des dégradations enzymatiques et surtout des altérations qui résultent en de mauvaises odeurs et un brunissement du produit. A des a_w encore plus élevées, apparaissent les levures et moisissures.

La relation entre activité de l'eau et teneur en eau d'un produit à une certaine température est donnée par un isotherme de sorption tel que celui représenté sur la figure 10. La forme en S de l'isotherme est due à l'existence de plusieurs degrés de liaison de l'eau.

Pour la conservation des produits alimentaires, la notion d'activité de l'eau est beaucoup plus utile que celle de teneur en eau.

3.2 Systèmes de mesure

La mesure d'activité de l'eau revient à mesurer la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus du produit. Ceci se fait en plaçant le produit dans une enceinte fermée thermostatée; après un certain temps la pression partielle de vapeur d'eau à l'intérieur de l'enceinte s'équilibre à une valeur «imposée» par le produit. On voit immédiatement que pour faire une bonne mesure, il faut que cette enceinte soit pratiquement remplie par le produit, ceci pour éviter que la durée d'équilibrage ne soit trop longue et que le produit ne perde ou ne gagne de l'humidité au contact de l'atmosphère préexistante dans l'enceinte.

Les contraintes déterminant le choix des hygromètres sont:

- taille aussi petite que possible,
- possibilité de mesurer à des valeurs très proches de la saturation et de supporter sans dommage la saturation,

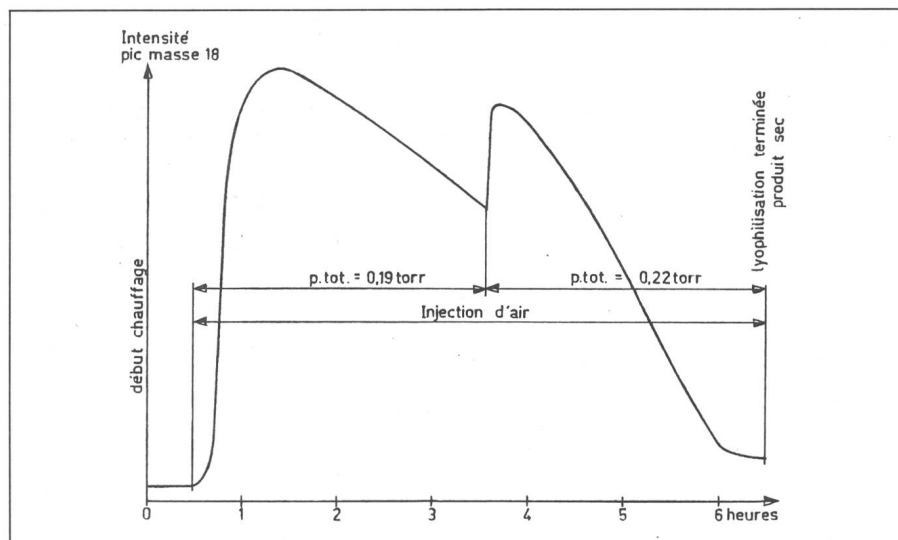


Fig. 8 Mesure de la vitesse de sublimation au moyen d'un spectromètre de masse

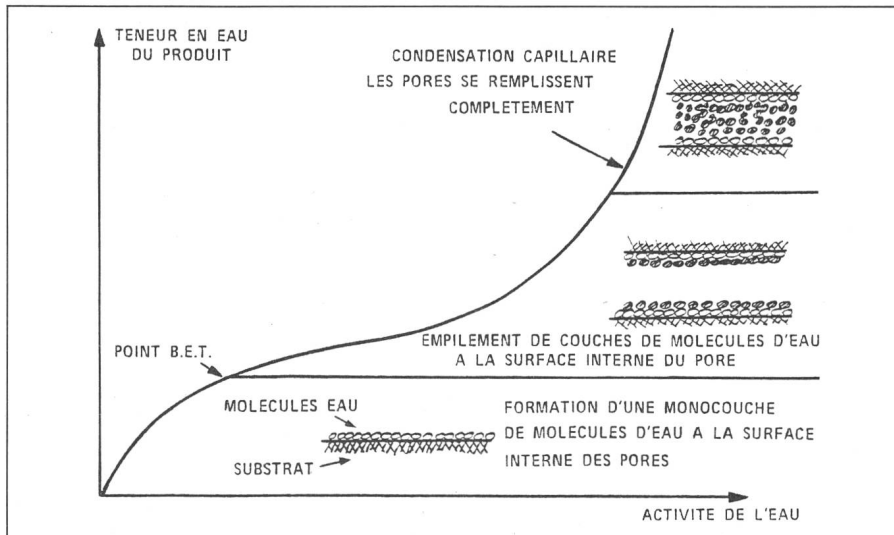


Fig. 10 Isotherme de sorption

- peu de dérive,
- pour les produits liquides, résistance aux acides et à certains solvants (alcool),
- par contre le temps de réponse a peu d'importance (long temps de mise en équilibre de l'atmosphère avec le produit), ainsi que la sensibilité à la température (enceinte thermostatisée).

Des essais ont été faits pour les produits solides avec des hygromètres à miroir, où le produit était placé dans un récipient annulaire autour du miroir. Mais le volume mort était trop grand. Les seuls hygromètres satisfaisant aux deux premières conditions sont de type résistif ou capacitif. Certains sont de très faibles dimensions (quelques mm): une goutte d'une solution d'électrolyte est posée sur une plaque de verre où sont «imprimées» deux électrodes. Suivant la pression partielle de vapeur d'eau ambiante, cette goutte absorbe ou désorbe de l'eau et sa résistivité varie. Il est possible de mesurer à saturation grâce à un chauffage miniaturisé qui décale en fait la mesure, le capteur lui-même n'atteignant jamais la saturation.

Ces capteurs sont bon marché, mais doivent être calibrés périodiquement au moyen de solutions saturées de sels.

Leurs caractéristiques varient sensiblement d'un fabricant à l'autre: cer-

tains résistent effectivement bien à l'alcool et à l'acide acétique (éventuellement avec des filtres de protection). La plupart ont aussi une mesure de température incorporée pour corriger l'influence de la température.

3.3 Mesures de teneur en eau des produits avec un hygromètre

Etant donné leur faible prix, ces capteurs ont été aussi utilisés pour mesurer en continu la teneur en eau de certains produits par l'intermédiaire de l'isotherme de sorption. Dans ce montage, le produit passe en continu sur une goulotte dans laquelle est incorporé le capteur. Les deux problèmes principaux sont d'une part d'éviter l'influence de l'hygrométrie ambiante du local: capteur inséré de façon étanche dans la goulotte et recouvert en permanence d'une couche épaisse de produit; d'autre part de bien thermostatiser le capteur.

Cette technique a par exemple été testée pour mesurer la teneur en eau de flocons de pommes de terre. On a constaté une bonne corrélation entre la teneur en eau déduite d'une mesure de pression de vapeur d'eau et celle mesurée par des méthodes classiques (étuve, proche infrarouge).

Annexe

Définitions

Pression de vapeur saturante de l'eau (unités de pression)

C'est la pression partielle de vapeur d'eau en équilibre avec de l'eau liquide à une température donnée (par exemple dans un récipient fermé thermostatisé contenant de l'eau liquide). Elle est de 6,1 m bar à 0 °C et de 1 bar à 100 °C. Elle ne dépend que de la température.

Humidité relative de l'air (%)

$$RH = \frac{\text{pression partielle réelle de vapeur d'eau dans l'air}}{\text{pression de vapeur d'eau saturante à cette température}} \cdot 100$$

Teneur en eau de l'air

Poids d'eau effectivement contenu dans 1 kg d'air (en général exprimé en g/kg).

Point de rosée (°C)

Température à laquelle la vapeur d'eau contenue dans l'air commence à se condenser sur une surface maintenue à cette température. Au-dessus de cette surface, l'air est saturé en vapeur d'eau: la pression partielle de vapeur d'eau à cet endroit est la pression saturante d'eau à la température du point de rosée. L'humidité relative de l'air est donc:

$$\frac{\text{pression saturante de vapeur d'eau à la température du point de rosée}}{\text{pression saturante de vapeur d'eau à la température de l'air}} \quad (\text{lors de son prélèvement})$$

Teneur en eau d'un produit (%)

Pour les produits déshydratés, on emploie en général la teneur en eau par rapport au poids du produit sec, c'est-à-dire

$$\frac{\text{poids d'eau contenu dans le produit}}{\text{poids du produit}} \cdot 100 \quad \text{après séchage complet}$$

Activité de l'eau

$$a_w = \frac{\text{pression partielle de vapeur d'eau au-dessus du produit}}{\text{pression saturante de vapeur d'eau}}$$

à une température donnée.