

Détermination de la diffusivité de l'eau au sein d'un gel de gélatine

F. Zagrouba *

Institut National de Recherche Scientifique et Technique, B.P. 95, 2050 Hammam-Lif; TUNISIE

(Reçu le 27 Octobre 2002, accepté le 11 Octobre 2003)

RESUME : Une étude expérimentale et mathématique de la diffusion de l'eau a été effectuée en vue d'optimiser les critères liés à la qualité et à l'énergie lors du séchage d'un gel de Gélatine par convection et un apport rayonnant des Hautes Fréquences (*Micro-ondes et Infrarouge*). Les résultats, acquis dans le cadre de cette première partie d'étude, ont permis de :

- déterminer une expression mathématique décrivant la variation du coefficient de diffusion d'eau en fonction de la teneur en eau du produit dans le cas étudié ;
- mettre en évidence l'effet « incontestable » de la transition vitreuse suivant un axe isotherme sur la dépendance de la diffusivité matérielle en fonction de la teneur en eau du milieu ;
- calculer le coefficient de diffusion mutuelle de l'eau et les constantes de WLF.

Mots clés : Gélatine, Diffusivité, Sorption, Transition vitreuse, Viscoélastique.

ABSTRACT : An experimental and mathematical study of the diffusion of water was carried out in order to optimize the criteria related to quality and energy during drying of a sample of a Gelatine gel by convection and a radiating contribution of the High Frequencies (*Microwaves and Infra-ed*). The results, within the framework of this first part of research, allowed:

- to determine a mathematical expression describing the dependence of the coefficient of diffusion versus the moisture of the product in the studied case ;
- to highlight the "undeniable" effect of the vitreous transition along an isothermal axis on the dependence from material diffusivity according to the moisture of the medium ;
- to calculate the coefficient of mutual diffusion of water and the constants of WLF.

Key words: Gelatine, Diffusivity, Sorption, Vitreous Transition, Viscoelastic.

POSITION DU PROBLEME

Lors du passage graduel de l'Art de sécher à la science de séchage, plusieurs obstacles ont dû être surmontés [1]. Aujourd'hui il ne s'agit plus seulement d'évacuer le solvant de l'intérieur du produit mais aussi de conférer à ce produit des qualités bien spécifiques, répondant au mieux aux exigences du marché. Or, cela ne pourrait être atteint sans une compréhension, et éventuellement une maîtrise, des divers phénomènes physiques internes qui gouvernent le procédé [2].

L'opération de séchage classique des gels, produits fortement déformables, est longue et délicate et consomme une quantité d'énergie importante. La chaleur est essentiellement fournie par convection et/ou par conduction : le gradient de température dirigé de la surface externe vers le

* correspondant : e-mail : directeur@innotech. mrt.tn



coeur du produit, limite la vitesse de migration de l'humidité vers la surface externe ; de plus, si le gradient de température devient important, le risque de créer une zone très sèche en surface (croûtage), mauvaise conductrice de chaleur et de matière, est important. Ceci justifie la mise au point de procédés de séchage innovants ou tout au moins l'optimisation de ceux existants.

Le comportement de notre support expérimental : Gel de Gélatine, au cours de séchage, dépend fortement de la diffusivité de l'eau liquide. Il nous a paru judicieux, alors, qu'avant d'entamer l'étude des cinétiques de séchage d'une plaque de Gélatine par différents modes d'apport d'énergie, de commencer par une mesure expérimentale du coefficient de diffusion, et surtout de l'incidence enregistrée lors de la transition vitreuse.

LA SORPTION DE LA VAPEUR D'EAU PAR LA GELATINE

L'objectif étant la détermination des coefficients de diffusion mutuelle de l'eau dans le gel dans la transition vitreuse, nous avons utilisé la méthode micro gravimétrique de sorption en échelon. Ainsi, pour déterminer les coefficients de diffusion, de petits changements de l'activité de l'eau (entre 0,005 et 0,15) ont été appliqués pour obtenir des cinétiques qui peuvent être interprétées à l'aide des équations de la diffusion en coordonnées Lagrangiennes. Egalement, il a été considéré que le processus est isotherme et que la déformation est prise en compte par rétrécissement, c'est-à-dire, la variation de la dimension caractéristique de l'échantillon.

Cinétiques de sorption

Cinétiques fickiennes : Pour interpréter les cinétiques dites fickiennes, les hypothèses suivantes sont admises :

- le coefficient de diffusion est constant dans l'intervalle de sorption ;
- initialement, le taux d'humidité dans l'échantillon est uniforme ;
- dès le début de la sorption, le taux d'humidité à la surface correspond à l'équilibre avec l'humidité relative appliquée ;
- le centre de l'échantillon est un point de symétrie.

Ainsi, peut-on établir les solutions analytiques des équations de la diffusion isotherme données par CRANK [3] :

i. pour le cas où les échantillons sont des sphères :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\left(n^2 \pi^2 \frac{Dt}{\xi^2}\right)\right] \quad (1)$$

ii. pour les films :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\left((2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{\xi^2}\right)\right] \quad (2)$$

Les variations relatives de la masse peuvent être aussi reliées directement au taux d'humidité par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{(W - W_{eq})}{(W_0 - W_{eq})} \quad (3)$$

Nous considérons alors que si l'on peut représenter une cinétique par les solutions de l'équation de la diffusion, celle-ci est fickienne. Ceci est fait par optimisation de l'écart type entre les valeurs expérimentales et celles calculées par l'une des équations ci-dessus, avec la série

développée. Le coefficient de diffusion (D) étant la variable ajustable. Puis, la valeur du coefficient de diffusion mutuelle (D_{12}) est recalculée à l'aide de l'équation suivante:

$$D = D_{12} \left(\frac{\rho_2}{\rho_2^0} \right)^2 \left(\frac{z}{\xi} \right)^{2i} \quad (4)$$

où $i = 0$ pour un film et 2 pour une sphère.

Il est à préciser que conformément à ce qui est d'usage, quand il faut tenir compte du caractère fortement déformable du milieu, les équations sont écrites dans des coordonnées solides désignées par ξ , représentant la position à un instant de référence que l'on choisit être le moment où le milieu est complètement sec.

La transformation des coordonnées est donnée par la fonction de déformation issue de l'écriture, à un temps t donné, de la variation de la masse du solide qui est la même quelle que soit l'échelle. Soit :

$$dm_2 = \rho_2^0 d\xi = \rho_2 dz \implies \frac{z}{\xi} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_2^0} \right)^{\frac{1}{3}} = \left[1 + \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} W \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

W est pris comme la moyenne entre W_1 et W_{eq} , calculés en utilisant l'équation de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). L'interpolation des isothermes de sorption est basée sur l'interpolation, en température, des constantes de GAB.

Dans la figure (1) on peut voir un exemple de cinétique de désorption à 40 °C, qualifiée de fickienne sur un échantillon en sphère. On y voit que les valeurs calculées par l'équation (1) sont en accord avec les points expérimentaux. Nous devons remarquer toutefois qu'au début des cinétiques la courbe expérimentale est en dessous de celle calculée. Ce comportement est encore plus accentué pour les cinétiques dites non-fickiennes : il doit être causé par une réponse extrêmement lente du phénomène de relaxation moléculaire au niveau de la surface. Ceci est encore plus important dans le domaine vitreux que dans le domaine caoutchoutique.

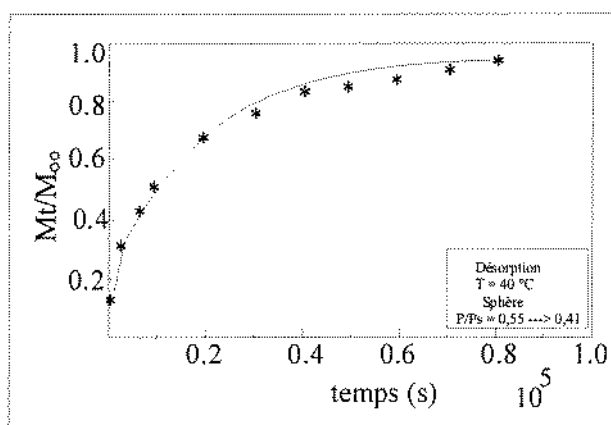


Figure 1 : Cinétique de sorption fickienne.

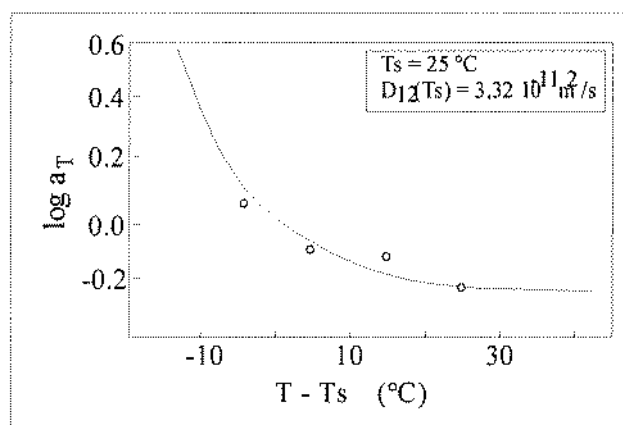


Figure 2 : Représentation du facteur de glissement à un taux d'humidité de 23 %.

Pour cette cinétique, le temps caractéristique de diffusion est de l'ordre de $1,2 \cdot 10^6$ s, calculé avec $D_{12} = 2,43 \cdot 10^{-11}$ m²/s et $z = 5,5 \cdot 10^{-3}$ m. Si on estime le temps moyen de relaxation à 40°C pour $W_g = 16$ % et $T_g = 63,8$ °C à partir de la courbe maîtresse de la variation du facteur de glissement horizontal à 25 °C, comme préconisé par CAIRAULT [4], on trouve une valeur de l'ordre de $4,5 \cdot 10^3$ s. Ceci étant on peut calculer le nombre de DEBORAH diffusionnel de l'ordre de $3,8 \cdot 10^3$ s,



ce qui indique que la diffusion peut être fickienne, bien que la frontière entre la diffusion visqueuse et viscoélastique (*d'un point de vue qualitatif*) ne soit pas bien identifiable.

Cinétiques non fickiennes : Si nous avons observé aussi des cinétiques avec des allures difficilement représentables par l'équation de la diffusion classique, celles-ci seraient plutôt classées comme pseudo-fickiennes ou même comme sigmoïdales, selon le système proposé par CRANK. De toute façon, nous n'avons jamais trouvé de cinétiques à deux paliers, avec oscillations, ni même avec un maximum.

Il est évident que ce comportement est directement lié au phénomène de relaxation moléculaire. Néanmoins, expliquer pourquoi à un moment donné, on obtient des cinétiques fickiennes puis après des cinétiques non-fickiennes, demeure un défi à relever !

En fait, le problème de la rhéologie du système reste à maîtriser. On n'est pas certain que le système parte d'un état d'équilibre rhéologique ni l'atteigne en fin d'évolution. En outre, la variation du temps caractéristique rhéologique avec le taux d'humidité n'est pas encore bien connue non plus.

Diffusivité de l'eau

Les coefficients de diffusion mutuelle de l'eau dans la Gélatine déterminés à 40 °C sont présentés dans la figure (3). On constate que ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par CAIRAULT, qui utilisait la technique de sorption oscillatoire à 40 °C aussi.

L'allure générale des résultats est à notre avis une manifestation de la transition vitreuse, ce qui explique aussi la dispersion des points :

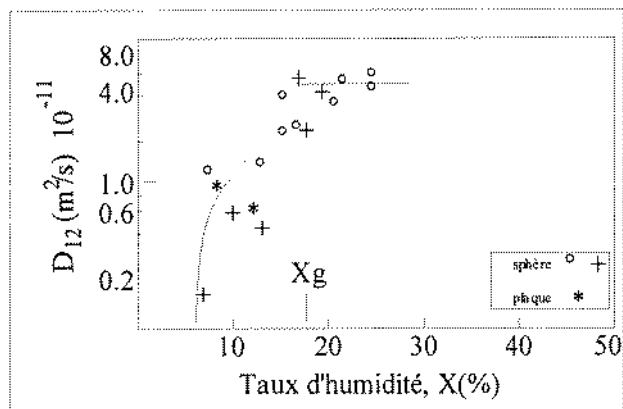


Figure 3 : Coefficient de diffusion mutuelle obtenu par sorption en échelon.

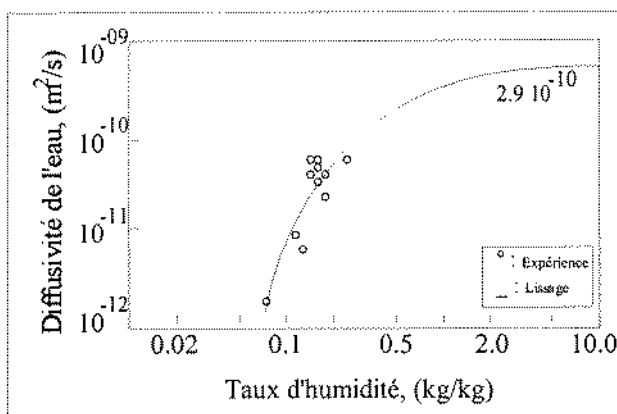


Figure 4 : Comparaison des diffusivités données par l'expression et par l'expérience.

- dans la région vitreuse, le coefficient de diffusion mutuelle augmente d'une façon directe avec le taux d'humidité. On peut constater, à 40 °C, une variation d'une décade ($0,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ - $2,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) entre 5 % et 25 %. Un comportement similaire, mais avec une dépendance moins importante, a été observée par KISHIMOTO et KITAHARA [5] par une méthode de perméation de vapeur de l'eau à 30 °C, toujours dans la région hygroscopique, dans un même système.
- dans la région caoutchoutique explorée, les valeurs restent constantes. A 20 °C, le coefficient moyen de diffusion mutuelle est de $4,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; tandis qu'à 40 °C, il est de $4,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. On peut fixer cette valeur, tous points confondus à $4,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces valeurs sont tout à fait



comparables à la diffusivité coopérative de la Gélatine ($4,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$), obtenue par SELLEN [6] par cinétique de gonflement du gel dans l'eau et par diffraction de la lumière laser, à 25 °C.

- c. dans la région de la transition vitreuse alors, on observe la modification de la dépendance de la diffusivité de l'eau vis-à-vis de la concentration. On y décèle même un saut de l'ordre de $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ à $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, tous points (20 °C et 40 °C) confondus. Ainsi, on peut situer Wg entre 18 % et 20 % à 40 °C et entre 23 % et 25 % à 20 °C.

Toutefois, les résultats ne nous permettent pas de prédire le comportement du coefficient de diffusion mutuelle de l'eau vers le gonflement total. Les interactions entre le solvant et les chaînes de polymères changent suivant le domaine de concentration du polymère. Dans le domaine des faibles concentrations en solvant, comme dans notre cas, ces interactions sont compliquées par les interactions entre chaînes elles-mêmes rendant la réponse structurale à la diffusion plus lente. A l'autre extrémité de l'échelle des concentrations, les interactions entre chaînes sont négligeables. Ici, le solvant peut être considéré comme un fluide visqueux et le polymère comme l'agent de résistance au flux de solvant.

Enfin, pour les simulations ultérieures, nous proposons une loi obtenue à partir d'une optimisation d'une approche fonctionnelle de ces résultats expérimentaux, en y ajoutant la condition asymptotique à la limite, correspondant à la valeur de l'auto diffusion de l'eau : $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (cf. figure 4). Puis, les valeurs numériques des paramètres de l'expression seront déterminées par identification à partir des cinétiques de séchage simulées, que nous présenterons dans un travail ultérieur ; soit :

$$D(W) = D_0 (W^a - b W^c - d) \quad (6)$$

avec : $D_0 = 5,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; $a = 0,873$; $b = 0,621$; $c = 1,016$ et $d = 0,059$

CARACTERE VISCOELASTIQUE DE LA DIFFUSION

Selon WILLIAMS et *al.* [7] le rapport (a_T) entre tous les mécanismes de relaxation mécanique et électrique à une température (T) et ceux à une température de référence (T_s) choisie convenablement peut être exprimé par l'équation suivante (équation de WLF) :

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s} \quad (7)$$

Cette équation est basée sur la théorie du volume libre. Elle est applicable pour un domaine de température de $T_s = \pm 50 \text{ °C}$. Si la température de référence choisie est celle de la transition vitreuse (T_g), alors les constantes C_1 et C_2 doivent valoir, d'après la théorie respectivement 17,44 et 51,6 K.

Le rapport (a_T) reflète la dépendance en température d'un coefficient de frottement d'un segment ou de sa mobilité, dont dépend la vitesse de réarrangement configurationnel. Il est appelé normalement le facteur de glissement. Dans des études de rhéologie des polymères, il est identifié selon l'équation ci-dessous :

$$a_T = \frac{\eta_s^T \rho_s}{\eta_s T \rho} \quad (8)$$

Alors, étant donné que le coefficient de diffusion mutuelle est aussi une propriété dépendante d'un coefficient de friction, on peut envisager l'utilisation de l'équation (7) pour les



études de diffusion matérielle dans des systèmes viscoélastiques. Le facteur de glissement est calculé par :

$$a_T = \frac{D_{12}(T_S)T}{D_{12}(T)T_S} \quad (9)$$

Pour identifier les constantes de WLF, on a choisi 25 °C comme température de référence. Etant donné que le coefficient de diffusion mutuelle n'a pas été déterminé expérimentalement à 25 °C, nous l'avons identifié par régression non linéaire. Les constantes recherchées sont obtenues ($r^2 = 0,99$) : $C_1 = 0,32$ et $C_2 = 23,28$ K et $D_{12}(25 \text{ °C}) = 3,32 + 0,19 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (cf. figure 2). Egalement, la diffusivité de l'eau dans la Gélatine a été calculée à 60 °C : $5,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, correspondant au palier du domaine caoutchoutique tout près de la transition vitreuse.

La dépendance du facteur de glissement avec la température s'exprime en terme d'énergie d'activation apparente [7] avec une équation de type ARRHENIUS. Cette énergie est estimée par régression linéaire ($\ln(a_T)$ contre $1/T$) à 837,3 J/g d'eau ($r^2 = 0,93$), comparable à l'énergie d'activation de la diffusivité même.

A ce stade de l'étude, le coefficient de diffusion matérielle est considéré déterminé ; nous pouvons alors s'attaquer au deuxième volet de ce travail, qui consiste à mesurer et analyser les cinétiques expérimentales et théoriques d'un procédé de séchage intermittent : convection/hautes fréquences. Les résultats obtenus seront présentés ultérieurement à ce même périodique pour publication.

CONCLUSION

Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence l'effet de la transition vitreuse suivant un axe isotherme à 20 °C et à 40 °C, sur la relation entre diffusivité et teneur en eau. Le coefficient de diffusion mutuelle augmente directement avec le taux d'humidité dans la région vitreuse, puis lors de la transition, on observe un saut du simple au double de la diffusivité et enfin, dans le domaine caoutchoutique, la diffusivité demeure quasi-constante.

Dans la région vitreuse, l'accroissement de la diffusivité avec le taux d'humidité est un compromis entre l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau et l'immobilisation de celles-ci dans les groupes polaires des macromolécules. L'augmentation de la diffusivité massique, alors que le module de cisaillement reste constant, s'explique par le fait que cette grandeur est plutôt liée au caractère viscoélastique du milieu : les temps de relaxation calculés par CAIRAULT présentent une tendance à l'augmentation avec le taux d'humidité.

On constate que le coefficient de diffusion mutuelle :

- augmente avec le taux d'humidité dans la région vitreuse ;
- présente un saut du simple au double lors de la transition ;
- demeure quasi-constant dans le domaine caoutchoutique.

Pour identifier les constantes de WLF, nous avons choisi 25 °C comme température de référence. Etant donné que le coefficient de diffusion mutuelle n'a pas été déterminé expérimentalement à 25 °C, nous l'avons identifié par régression non linéaire et obtenu les constantes recherchées.

**NOMENCLATURES**

C_1, C_2	constantes du modèle de WLF
D	coefficient de diffusion
D_{12}	coefficient de diffusion mutuelle
M	masse mesurée sur la microbalance
T	température
W	teneur en eau à base sèche
z	coordonnée d'EULER

Exposant

0 initial ou sec

Lettres grecques

ρ	masse volumique
ξ	coordonnée de LAGRANGE
η	viscosité
ε	coefficient de retrait

Indices

1	solvant
2	solide
eq	équilibre

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. L. Cussler, *Diffusion : Mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press - U. K., 1985, p. 525.
- [2] J. Turner, *J. Drying Technology*, 1991, 5, 209-1271.
- [3] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2 ed., Clarendon Press, Oxford - U. K., 1975, p. 414.
- [4] A. Cairault, Thèse de Doctorat de l'I.N.P.L., Nancy – France, 1988, p. 213.
- [5] A. Kishimoto & T. Kitahara, *J. of Polymer Sc.*, Part A - 1, 1967, 5, 2147-2158.
- [6] D. B. Sellen, *J. of Polymer Sc.*, Part B, 1987, 25, 699-716.
- [7] F. Zagrouba, Thèse de Doctorat de l'I.N.P.L., Nancy – France, 1993, p. 157.
- [8] V. T. Karathanos and H. Bizot, *J. food Sci.*, 1990, 55, 218-231.
- [9] B. Adu and N. P. Zogzas, *Agric. Engng. Res.*, 1996, 64, 61-70.
- [10] N. P. Zogzas and H. J. Berendsen, *J. Drying Technology*, 1996, 14, 2225-2253.

