

Notion de teneur en eau & d'activité de l'eau

Bizot (H.), et Leroux (B.) INRA

1. Introduction

La notion d'activité de l'eau a été popularisée depuis les années 70. Elle a été reconnue officiellement par son passage dans les réglementations communautaires en particulier pour les produits carnés. Elle ajoute à la notion de quantité d'eau une caractéristique qualitative de nature thermodynamique (aptitude à réagir et à diffuser), mais reste cependant suffisante pour déterminer, par exemple, l'aptitude au stockage, compte tenu de la grande variété des mécanismes mis en jeu par l'ensemble des constituants pas forcément dans un état d'équilibre.

2. Teneur en eau et activité de l'eau

2.1. Relations Eau-Produit

La structure initiale de l'eau pure lui confère des propriétés particulières. C'est une petite molécule qui possède des charges électriques réparties entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène suivant une géométrie tétraédrique. Cette configuration permet des associations entre les molécules d'eau ou avec d'autres molécules de type polaire ou hydrophile par la formation de liaisons hydrogènes. Il s'agit de liaisons faibles (dix fois moins énergétiques qu'une liaison covalente) de type électrostatique. L'existence de liaisons hydrogènes permet d'expliquer des propriétés de l'eau liquide et de l'eau mélangée à des solides.

Selon les théories récentes, la structure de l'eau liquide résulte d'un mélange de molécules isolées et de microgels fluctuants permettant d'expliquer les originalités de ce liquide tel que le minimum de densité à 4°C. Cependant, la nature de liquide structuré est rapidement détériorée par la présence de solutés, et l'eau se comporte comme un liquide normal dans des solutions à 10% de solutés au plus.

2.2. L'activité de l'eau A_w d'un produit

Le paramètre « activité de l'eau » permet d'estimer la disponibilité de l'eau dans le produit. Dans les systèmes biologiques intéressant les industries de l'alimentation animale, ce paramètre est équivalent à l'humidité relative d'équilibre (HRE).

L'eau est, à température et pression constantes, (état de référence) en équilibre avec sa vapeur saturante.

Soit un produit enfermé dans un système clos et en équilibre avec l'atmosphère confinée. La pression partielle de vapeur en équilibre avec le produit résulte de l'intensité des liaisons des molécules d'eau avec la matière et du nombre de ces molécules d'eau.

On définit alors l'activité de l'eau A_w du produit par :

$$A_w = \frac{HRE}{100} \text{ avec}$$

HRE = humidité relative d'équilibre

L'activité de l'eau des produits varie de 0 à 1. Pour un produit lyophilisé, très sec, l'activité de l'eau peut être inférieure à 0,05.

On possède donc un outil pour évaluer la disponibilité de l'eau dans le produit. Elle est plus ou moins bien corrélée à des comportements technologiques, microbiologiques, physiologiques qui permettent de piloter les procédés.

Les principales causes de diminution de l'activité de l'eau sont :

1. La dispersion des molécules d'eau parmi d'autres molécules (ex : propriétés colligatives des solutions).
2. Des effets d'interaction spécifique de molécule à molécule peuvent se superposer. En solution, ceci concerne la sphère d'hydratation des ions et la déviation par rapport aux lois qui régissent les solutions idéales. Pour les solides, les interactions au niveau des sites polaires ou hydrophiles.
3. Enfin, des phénomènes macroscopiques peuvent se produire : diminution de la pression de vapeur de l'eau condensée dans les capillaires de faible diamètre (loi de Kelvin).

2.3. Teneur en eau d'un produit

Elle est exprimée par la masse d'eau présente dans le produit par rapport à la matière sèche ou à la matière totale. En laboratoire, il est d'usage d'utiliser la matière sèche.

3. Isothermes de sorption

3.1. Principes

L'affinité d'un produit pour l'eau nous est donnée par son isotherme de sorption. Les isothermes décrivent la relation entre la quantité d'eau fixée par un produit et l'activité de l'eau A_w (Figure 1).

Pour de nombreux produits, l'isotherme d'adsorption n'est pas superposable à l'isotherme de désorption et on observe donc un phénomène d'hystérésis.

Le plus souvent, l'isotherme de désorption est situé au-dessus de l'isotherme d'adsorption, comme si pour une même activité de l'eau (A_w), une substance pouvait retenir plus d'eau lorsqu'on la sèche que lorsqu'on l'hydrate.

Bien que ces variations restent relativement faibles (quelques pour-cent au « ventre » de l'hystérésis), elles entraînent des difficultés pour connaître la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau.

3.2. Utilisations des isothermes de sorption

La notion d'activité de l'eau permet de mieux piloter un stockage en silo que la notion de teneur en eau. L' A_w est en effet mieux corrélée au domaine de développement des bactéries, levures, moisissures et d'activité des systèmes enzymatiques (Figure 2), et ce quel que soit le produit considéré, à quelques nuances près.

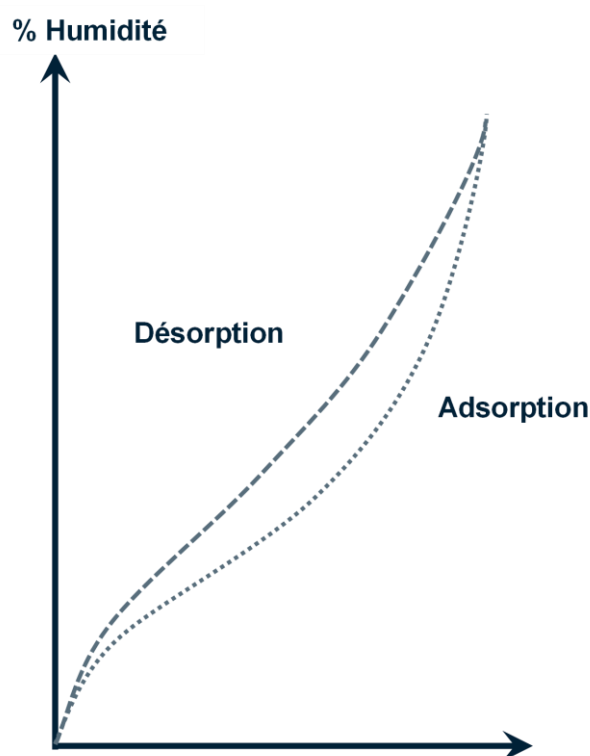


Figure 1 : Isotherme de sorption. Mise en évidence de l'hystérésis

Toutes les réactions sont conditionnées par l'activité de l'eau, les réactions de Maillard ont leur domaine optimum autour de 0,65, l'oxydation des lipides est favorisée aux A_w basses. Par contre, c'est aux A_w élevées que se produit la dénaturation des protéines.

L' A_w est une idée générale, indépendante dans une large mesure du produit (composition, structure, etc...) et c'est pour cela qu'elle permet de mieux piloter le stockage, etc... Une seule valeur d' A_w « remplace » 50 valeurs de teneur en eau correspondant à 50 produits différents.

Quant au séchage, il n'est pas toujours facile d'intégrer l'isotherme de sorption comme un paramètre de calcul du séchoir. On utilise plutôt les allures de séchage, c'est-à-dire la quantité d'eau qui s'évapore par unité de temps. Celle-ci est proportionnelle à la surface du produit, à un coefficient de transfert qui est caractéristique de l'état de surface et à la différence entre la pression de vapeur d'eau en équilibre avec le produit et la pression de vapeur d'eau dans l'air du séchoir.

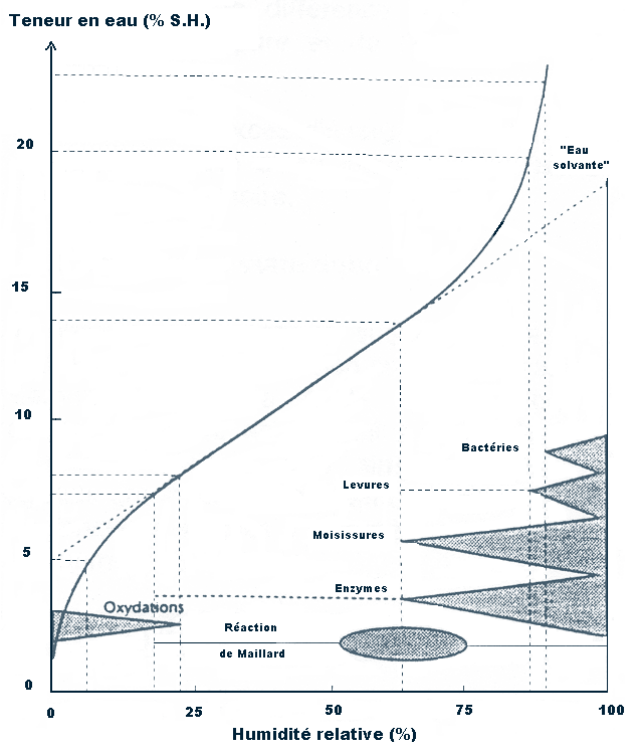


Figure 2 : Courbe de désorption de l'eau du blé à 20°, et zone d'action du facteur Humidité relative sur les causes essentielles d'altération (D'après Cahagnier, 1996)

On peut se servir de l'activité de l'eau pour déplacer les réactions enzymatiques lorsque l'eau fait partie des réactants. Enfin, de façon anecdotique, l' A_w est réduite dans les produits congelés et participe donc à leur conservation.

4. Méthodes de mesure

4.1. Teneur en eau

La mesure de la teneur en eau pose des problèmes de justesse. En effet, l'eau peut être confondue avec des substances volatiles ou réductrices. Le chauffage nécessaire au séchage du produit peut également entraîner une variation de la teneur en eau lors de réaction d'oxydation ou d'hydrolyse. Le plus souvent, faute de mieux, on utilisera les normes existantes pour la classe de produit étudié, même si leur justesse peut être mise en doute. Il existe plusieurs classes de méthodes : les méthodes de références fondamentales, les méthodes de références pratiques et les méthodes pratiques.

4.2. Mesure de l'activité de l'eau A_w

Dans la pratique, on réalise ces mesures à l'aide de capteurs détectant la variation de conductibilité d'électrolyte gélifié. On mesure en fait l'HRE, après 3 ou 4 heures de mise en équilibre du produit avec le capteur. Ces capteurs nécessitent un étalonnage, que l'on obtient aisément avec des solutions de sels saturés.

5. Etablissement des Isothermes de sorption

5.1. Mode opératoire

Le mode opératoire comprend un pré conditionnement (séchage ou humidification), un conditionnement par des solutions de sels saturés et différentes activités de l'eau jusqu'à l'équilibre, puis une mesure de teneur en eau, en général, selon les méthodes normalisées.

5.2. Traitements des données expérimentales

5.2.1. Modélisation

Le lissage des résultats peut s'opérer par ajustement de modèles mathématiques à la dizaine de points expérimentaux obtenus à la température choisie.

Le modèle le plus utilisé est certainement celui de Guggenheim, Anderson et De Boer dit modèle "G.A.B." (1966). Il a été popularisé par Van den Berg (Van den Berg, 1975).

Ce modèle permet une représentation satisfaisante des isothermes de sorption dans une gamme d'activité large (0,05-0,9) avec seulement trois paramètres qui ont une interprétation physique dans le cadre des théories d'adsorption. Il a pour intérêt de lisser efficacement les données expérimentales et repose sur les hypothèses d'un mécanisme d'adsorption localisé (sur des sites), homogène (tous les sites sont identiques), multimoléculaires (plus d'une couche de molécule d'eau sur le site d'adsorption primaire).

La forme la plus connue de l'équation "G.A.B." est donnée ci dessous :

Où

W est la quantité totale d'eau adsorbée.

$$W = \frac{c.K.A_w.W_m}{(1-K.A_w)(1-K.A_w + c.K.A_w)}$$

W_m est la quantité d'eau adsorbée sous la forme d'une monocouche.

K caractérise la différence d'énergie d'action entre de l'eau pure et de l'eau adsorbée en multicouche.

c caractérise l'excès d'énergie avec laquelle la première couche d'eau interagit avec les sites d'adsorption primaire.

5.2.2. Traitement statistique

La rigueur mathématique suggère d'utiliser des méthodes de régression non linéaire sur l'équation (Samaniego-Esguerra & al., 1991). Pour des raisons pratiques, en général à une température donnée, il s'avère plus simple d'utiliser des logiciels

graphiques permettant des ajustements à des fonctions simples à paramètres séparés après changement de variable.

6. Conclusion

Les limites du concept d'activité de l'eau résultent de la notion d'équilibre thermodynamique, rarement respecté par les produits naturels ou industriels. Cependant, l'activité de l'eau reste la meilleure approximation qualitative disponible actuellement, que l'on opère soit par des mesures d'Aw en ce qui concerne la formulation, soit par l'exploitation des isothermes de sorption pour les problèmes de stockage, et éventuellement de séchage.

7. Bibliographie

Cahagnier (B.) Céréales et produits dérivés. Ds.: « Microbiologie Alimentaire », Tome 1, Aspect microbiologique de la sécurité et de la qualité des

aliments, Bourgeois (C. M.), Mescle (J. F.), Zucca (J.), Ed. Lavoisier, 1996, p. 396.

Guggenheim (E. A.), 1966. Applications of statistical mechanics. Clarendon Press, Oxford, p. 186.

Samaniego-Esguerra (C. M.) Boag (I. F.), Robertson (G. L.), 1991. Comparaison of regression methods for fitting the G.A.B. model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. J. Food Engineering, vol. 13, 115-133.

Van Den Berg (C.), Kaper (F. S.), Weldring (J. A. G.) Wolters (I.), 1975. Water binding by potatoe starch. J. Food Tech., vol. 10, p. 589.

Tecaliman, i'Doc_M6. Novembre 1998. Recueil des courbes de sorption-désorption de différentes matières premières de l'alimentation animale.