

# L'eau et la conservation des aliments

par **Marc FAIVELEY**

*Diplômé de l'Institut des Sciences et Techniques des Aliments – ISTAB  
(Université de Bordeaux I)*

*Responsable Laboratoire de biotechnologies ENIL BIO (École nationale des industries  
laitières et des biotechnologies)*

<b>1. Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'eau</b> .....	F 1 011 - 2
1.1 Structure de l'eau et niveau d'énergie de ses liaisons.....	— 2
1.1.1 Molécule polaire.....	— 2
1.1.2 Rotation moléculaire de l'eau.....	— 3
1.1.3 Liaison hydrogène ou liaison covalente : vers une interprétation nuancée.....	— 3
1.2 Effet de la température, diagramme de phase de l'eau.....	— 3
1.2.1 Énergies de liaisons et les interactions eau/aliment.....	— 3
1.2.2 Modélisation.....	— 4
1.3 Étude thermodynamique de l'eau.....	— 4
1.3.1 Notion de disponibilité de l'eau.....	— 4
1.3.2 Signification et mesure de l'activité de l'eau.....	— 4
1.3.3 Intérêt de la mesure de l'activité de l'eau dans l'industrie agroalimentaire.....	— 5
1.4 Étude cinétique de l'eau.....	— 6
1.4.1 Transition vitreuse.....	— 6
1.4.2 Intérêt de la mesure.....	— 6
1.4.3 Applications.....	— 7
1.5 Comparaison de la transition vitreuse et de l'activité.....	— 7
1.6 Commentaires.....	— 7
<b>2. Transition de phase et migration de l'eau</b> .....	— 8
2.1 Diffusion de l'eau.....	— 8
2.1.1 Activité et diffusion.....	— 8
2.1.2 Mécanisme de transfert.....	— 8
2.1.3 Impact de la concentration des solutés.....	— 8
2.1.4 Dynamique de l'eau et propriété de l'aliment.....	— 8
2.2 Mobilité moléculaire dans des systèmes modèles.....	— 9
2.2.1 Éléments fondamentaux.....	— 9
2.2.2 Interprétation des phénomènes.....	— 9
2.2.3 Évolution des produits alimentaires.....	— 9
2.3 Commentaires.....	— 9
<b>3. Changement d'état et transfert d'énergie</b> .....	— 10
3.1 Intérêt de la déshydratation.....	— 10
3.2 Problèmes rencontrés en déshydratation.....	— 10
3.3 Isothermes de sorption et emballage.....	— 10
3.4 Perspectives de déshydratation.....	— 10
3.4.1 Fluidisation.....	— 10
3.4.2 Autres procédés.....	— 10
<b>4. Conclusion</b> .....	— 11
<b>Références bibliographiques</b> .....	— 11

**L**a durée de conservation des produits agroalimentaires est un paramètre que les industriels s'efforcent d'augmenter. Ainsi, ils cherchent à obtenir des modèles mathématiques prédictifs qui permettront à la fois de comprendre comment s'opèrent les phénomènes de dégradations et comment les inhiber.

L'étude du comportement de l'eau dans l'aliment permet d'évaluer :

— sa capacité à diffuser les molécules réactives dans l'aliment, favorisant la catalyse les réactions de dégradation, dans ce cas, l'eau intervient en tant que solvant ;

— son implication directe dans les réactions de dégradation (hydrolyse...), dans ce cas, l'eau intervient en tant que réactif.

Ces deux aspects renseignent sur les cinétiques de dégradations observées dans la pratique.

Deux grands concepts constituent le socle des études menées sur la conservation des aliments, en liaison avec l'eau. Le premier repose sur une étude thermodynamique, on parle alors de **mesure de l'activité de l'eau**, tandis que le deuxième est basé sur une **cinétique de migration de l'eau** à l'intérieur de l'aliment et tient compte de plusieurs paramètres qui peuvent interagir entre eux.

L'objet de cet article est de définir et de caractériser ces deux concepts en se basant sur des éléments scientifiques et sur des exemples rencontrés dans l'industrie (afin de mieux comprendre et d'évaluer leurs intérêts). Cet article abordera la structure chimique de la molécule d'eau et ses énergies de liaison, afin de mieux cerner la pertinence de quelques indicateurs thermodynamiques comme la notion d'activité de l'eau, et leur signification pour l'étude de la conservation de l'aliment. Toutefois, la notion de disponibilité de l'eau ne suffit pas à prédire l'évolution de l'aliment. En effet, il faut préciser l'importance de paramètres extérieurs comme la température, les conditions d'emballage ; ces derniers pouvant agir sur la mobilité de l'eau dans l'aliment. La dynamique de l'eau prend alors tout son sens et devient le centre d'intérêt des études menées sur la conservation des aliments. Enfin, la déshydratation de l'aliment, couramment pratiquée en agroalimentaire pour limiter la disponibilité de l'eau, sera examinée.

## 1. Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'eau

### 1.1 Structure de l'eau et niveau d'énergie de ses liaisons

#### 1.1.1 Molécule polaire

La différence d'électronégativité des atomes constituant la molécule d'eau crée un dipôle électrique entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène de l'eau, ce qui explique la polarité de la molécule. Ainsi, l'eau (molécule polaire) est un bon solvant pour toute autre molécule chargée électriquement (protéines, acides aminés, etc.). La faible taille et la charge (positive) de l'atome d'hydrogène de l'eau accentue la possibilité d'interactions électrostatiques (liaisons de faibles énergies) avec des atomes polaires voisins d'autres molécules (liaison hydrogène).

Ainsi, la molécule d'eau se différencie des autres solvants par sa capacité à former des liaisons hydrogènes entre ses propres molécules. L'édifice représenté sur la figure 1 permet d'expliquer les différents états physiques que peut prendre l'eau. Sous sa forme liquide, les molécules seront plus denses et, par conséquent, le nombre de liaisons hydrogènes sera plus faible que sous sa forme

solide. L'eau congelée aura une structure plus aérée qui tient compte du nombre de liaisons hydrogènes formées (on considère qu'une liaison covalente entre l'oxygène et l'hydrogène correspond à 0,1 nm et que la distance entre deux molécules d'eau liées par liaison hydrogène est de 0,28 nm).

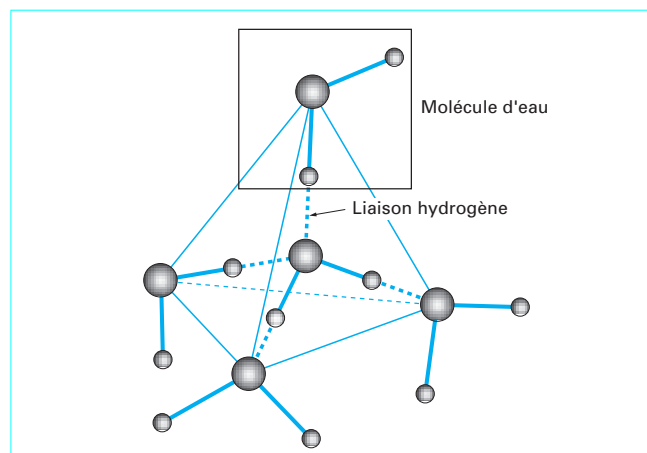
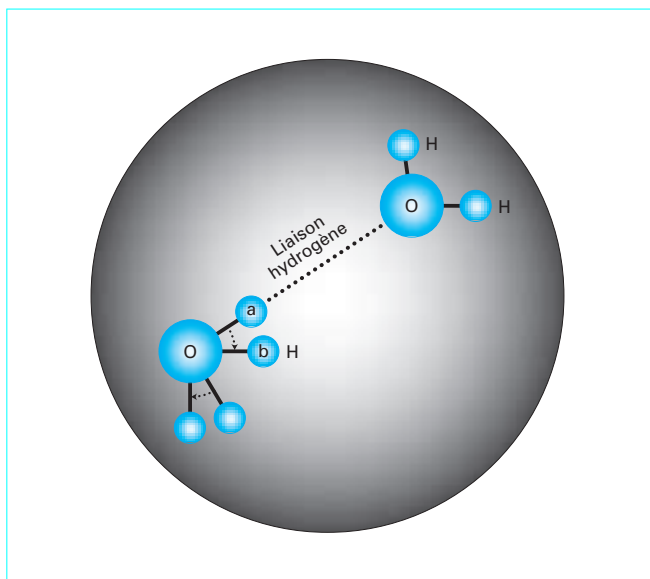


Figure 1 – Structure de la glace, d'après [18]



**Figure 2 – Liaison hydrogène limitée par les rotations moléculaires,** d'après [20]

### 1.1.2 Rotation moléculaire de l'eau

Une liaison hydrogène est établie quand l'atome d'hydrogène se trouve dans l'alignement des atomes d'oxygène, la liaison peut être rompue pour toute rotation supérieure à  $30^\circ$ , ce qui revient à dire que la liaison hydrogène résulte d'un équilibre dont le niveau d'énergie correspond à la résultante des forces électrostatiques mises en jeu (figure 2).

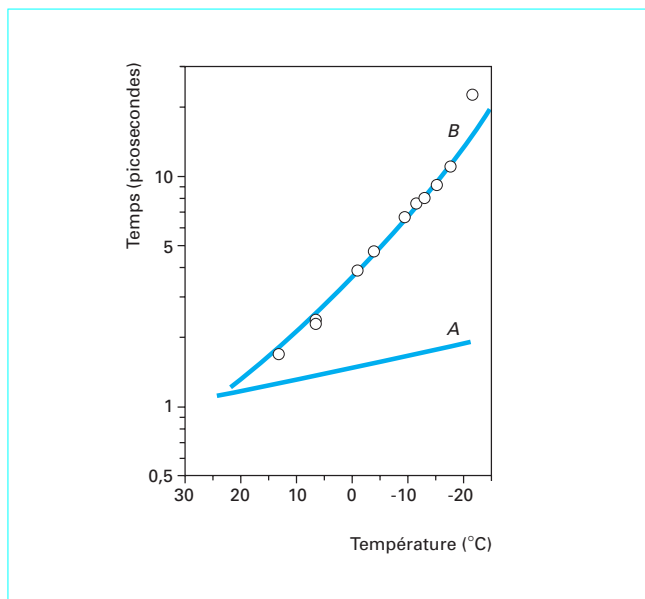
Les propriétés de l'eau sont très dépendantes du degré d'agglomération des molécules par liaison hydrogène.

Le nombre de liaisons hydrogènes intactes permet, par conséquent, d'apprécier les propriétés de l'eau.

Ce nombre décroît de façon linéaire avec la température, mais la durée de vie d'une de ces liaisons est plus difficile à déterminer, on peut l'estimer à  $10^{-12}$  s (1 picoseconde). Les déplacements angulaires de l'atome d'hydrogène sont la principale cause de cette durée de vie courte. Il faut donc se représenter les molécules d'eau comme étant le siège de rotation et mouvements perpétuels si l'on se réfère à la durée de vie de la liaison hydrogène (figure 3). La courbe A (figure 3) concerne la diffusion des molécules d'eau. Le nombre de liaison hydrogène limite la migration des molécules d'eau où une grande influence de la température. La courbe B (figure 3) traite davantage de la durée de vie des liaisons hydrogènes avec une influence plus contrastée de la température.

### 1.1.3 Liaison hydrogène ou liaison covalente : vers une interprétation nuancée

De récentes études montrent toute l'importance des liaisons hydrogènes dans la mobilité des molécules d'eau. On identifie deux processus, l'un lié à la température, l'autre lié à l'agitation moléculaire. Si on bloque les mouvements moléculaires (rotations) en abaissant la température, on augmente de fait le nombre de liaisons hydrogènes. Ce scénario dirige la molécule d'eau vers l'état cristallin. Aux alentours de 228 K, on pourrait s'attendre à ce que la structure évolue vers une transition vitreuse, or pour des températures encore inférieures on conserve l'état cristallin.



**Figure 3 – Dynamique de l'eau. Impact de la température et des mouvements moléculaires sur le nombre de liaisons hydrogènes intactes,** d'après [20]

Ce constat permet d'interpréter que les liaisons hydrogènes, même pour des températures extrêmes, sont animées de mouvements suffisamment rapides, pour éviter d'obtenir une structure figée représentée par l'état vitreux. Cela démontre que la liaison hydrogène est un élément important et que la nature de cette liaison n'est pas totalement élucidée. Ainsi un groupe de chercheurs tente de démontrer que cette liaison est partiellement covalente, ce qui pourrait remettre en question le niveau énergétique des interactions de l'eau et permettre de mieux comprendre les variations de densité de la glace.

## 1.2 Effet de la température, diagramme de phase de l'eau

### 1.2.1 Énergies de liaisons et les interactions eau/aliment

L'eau, constituant majeur des aliments, peut être présente sous différentes formes : liquide, gazeux ou solide. On peut ainsi faire référence aux différents états de l'eau dans l'aliment par « l'eau liée », « l'eau congelable », « l'eau libre ». Ces notions tentent d'apprécier la quantité d'eau disponible pour les réactions de dégradations chimiques ou microbiologiques.

Si les principaux rôles de l'eau sur les aliments sont identifiés (tableau 1), il faut indiquer que la notion de disponibilité de l'eau n'est qu'une approximation des phénomènes. En effet, c'est la nature des forces d'attraction entre la molécule d'eau et les constituants de l'aliment qui permet de comprendre les dégradations alimentaires. Les énergies de liaisons représentées dans le tableau 2 montrent la complexité des interactions entre l'eau et l'aliment, et se substituent avec plus de rigueur à la notion de disponibilité de l'eau.

**Tableau 1 – Les fonctions de l'eau dans l'aliment,**  
d'après [6]

Rôle de l'eau	Exemple
Solvant	Salage
Milieu de réaction	Réactions enzymatiques
Mobilité des réactifs	Réactions de Maillard
Réactif	Hydrolyse des lipides, polysaccharides
Antioxydant	Liaison hydrogène avec les peroxydes bloquant l'oxydation des lipides (pour des activités de l'eau faibles)
Pro-oxydant	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gonflement des protéines et accessibilité de sites oxydables</li> <li>Sources de radicaux libres dans les aliments ionisés</li> </ul>
Rôle structural	<ul style="list-style-type: none"> <li>Formation de liaison hydrogène entre molécules texturantes</li> <li>Action sur la liaison lipide/protéine sur les pâtes en boulangerie</li> <li>Action sur la conformation et les interactions entre gélifiants et protéines</li> </ul>

**Tableau 2 – Énergies de liaison de l'eau**

Type de liaisons	Énergie de liaison (kJ/mol)
Liaison covalente.....	460
Liaison hydrogène (eau liquide) .....	< 20
Liaison hydrogène de la glace .....	23
Liaisons sur sites polaires (monocouche).....	4 à 6
Liaisons (2 <sup>e</sup> couche).....	1 à 3
Liaisons van der Waals.....	0,5
Liaisons par forces capillaires.....	0,3

### 1.2.2 Modélisation

Les interactions eau/aliment sont donc dépendantes de sites de fixation et de la nature des liaisons mise en jeu. En fractionnant les différents types de liaisons possibles entre l'eau et l'aliment, on s'aperçoit que l'hydratation globale des protéines est corrélée avec la somme des résidus polaires. Kuntz [21] détermine ainsi une relation qui permet d'évaluer la quantité d'eau ( $A$ ), qui est liée à la protéine :

$$A = X_i + 0,4 X_p + 0,2 X_{np}$$

avec  $X_i$ ,  $X_p$ ,  $X_{np}$  les différentes fractions avec des gradients de polarité diminuant.

Cette possibilité théorique de calculer la quantité d'eau absorbée par l'aliment est séduisante, mais se heurte à la complexité des conformations tridimensionnelles des protéines avec des paramètres physico-chimiques difficiles à intégrer : force ionique, pH, etc. La complexité des modélisations et leur difficulté d'application ont conduit à évaluer la quantité d'eau liée par une approche thermodynamique, on introduit la notion d'activité de l'eau.

## 1.3 Étude thermodynamique de l'eau

### 1.3.1 Notion de disponibilité de l'eau

La disponibilité de l'eau mesurée par l'activité  $a_w$  est un critère largement utilisé en agroalimentaire. Cette activité de l'eau mesure de façon globale la force de liaison entre l'eau et l'aliment. On évalue ainsi la somme des interactions représentées dans le tableau 2.

L'activité de l'eau se définit comme étant égale au rapport  $p/p_0$ , avec  $p$  la pression partielle de vapeur d'eau de l'aliment et  $p_0$  la pression de vapeur de l'eau pure. L'échelle de valeur de l'activité de l'eau est par conséquent comprise entre 0 et 1 en fonction des forces de liaisons et de la quantité d'eau présente dans l'aliment.

Cette échelle a permis d'identifier trois catégories d'aliments :

- les poudres alimentaires ou produits déshydratés qui ont des valeurs de  $a_w$  très faibles :  $a_w < 0,2$  ;
- les aliments à humidité intermédiaire : cette gamme de produits correspond à des aliments dont on a abaissé l'activité de l'eau par ajout de sel ou de sucre ( $a_w = 0,6$  à  $0,8$ ) ;
- les aliments ayant une quantité importante d'eau libre.

Cette dimension thermodynamique permet de considérer que l'eau fortement liée ne peut pas servir de réactif et encore moins de solvant. Les diffusions réactionnelles à l'intérieur de l'aliment sont donc limitées.

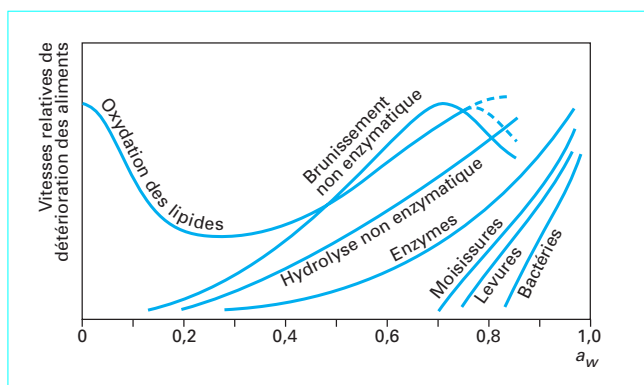
### 1.3.2 Signification et mesure de l'activité de l'eau

Si l'approche du calcul de l'activité de l'eau permet de dégager de façon globale les forces de liaisons eau/aliment, il n'est pas aisé d'obtenir une corrélation directe entre  $a_w$  et les phénomènes bio-chimiques.

La figure 4 (Labuza [12]), qui décrit la vitesse de dégradation des aliments en fonction de la valeur de  $a_w$ , permet d'identifier les grands mécanismes de dégradations alimentaires :

- l'oxydation des lipides ;
- le brunissement enzymatique et non enzymatique ;
- l'activité bactérienne.

Il est intéressant de constater que la stabilité des réactions est obtenue pour des valeurs de  $a_w$  très faibles (0,2). Pour ces faibles valeurs de  $a_w$ , l'eau contenue dans l'aliment constitue une couche monomoléculaire. La stabilité relative constatée correspond également au fait que l'eau fortement liée ne migre plus ou peu dans l'aliment.



**Figure 4 – Vitesse de détérioration des aliments en fonction de l'activité de l'eau,** d'après [1]

L'interprétation du modèle de Labuza comporte deux parties essentielles :

— la première interprétation est donnée pour expliquer la courbe de dégradation des lipides par oxydation. Les acides gras poly-insaturés sont excités et fixent de l'oxygène. On obtient alors des composés très réactifs (radicaux peroxydes), responsables de la diminution de la valeur nutritionnelle de l'aliment. La présence d'une couche monomoléculaire d'eau aurait une action bénéfique et permettrait de stabiliser les radicaux peroxydes formés limitant le processus d'oxydation avec l'inhibition de la phase d'arrêt responsable des ruptures des chaînes carbonées au niveau des doubles liaisons. On assiste par conséquent à un ralentissement des phénomènes d'oxydation pour des valeurs de  $a_w$  voisines de 0,2. En dessous, l'aliment n'est plus protégé par l'eau et au-dessus, l'eau catalyse l'oxydation ;

— la deuxième interprétation du modèle de Labuza concerne les autres réactions de dégradations où l'eau agit en qualité de réactif, ce qui explique que sa concentration augmente de façon proportionnelle les dégradations qu'elle occasionne.

L'exploitation du modèle de Labuza ne permet pourtant pas de maîtriser les transformations biochimiques, les valeurs de  $a_w$  n'expliquent pas le comportement de certains micro-organismes sur certains produits déshydratés, en effet, la mesure de l'activité de l'eau doit être utilisée en rapport avec d'autres paramètres thermodynamiques.

Les mesures de pression partielles d'eau sont dépendantes de la température, or l'équation précédente ne fait pas apparaître ce paramètre clef pour toute étude thermodynamique. On obtient alors une équation plus précise (modèle de Clapeyron-Clausius) :

$$\frac{d \ln a_w}{d(1/T)} = \frac{Q_s}{R}$$

avec  $T$  température thermodynamique,

$R$  constante molaire des gaz,

$Q_s$  chaleur isostérique.

La **chaleur isostérique** correspond à l'énergie de liaison eau/substrat. Pour déshydrater un produit, il faudra fournir au système une énergie qui est égale à la chaleur isostérique additionnée de la chaleur de vaporisation de l'eau.

Pour des faibles valeurs de  $a_w$ , on constate que l'énergie qu'il faut fournir à l'aliment pour arracher les dernières molécules d'eau est très élevée, ce qui implique un risque d'altération du produit par des températures de séchage trop importantes.

Des modèles plus précis ont été établis pour déterminer les valeurs de la chaleur isostérique pour des  $a_w$  très faibles (BET : Brunauer, Emmett, Teller [2]) qui correspondent à une monocouche hydratée fixée autour de l'aliment. Cette monocouche présente une interaction très forte avec l'aliment par le biais de nombreuses liaisons hydrogènes.

On peut s'intéresser à des plages de valeurs de  $a_w$  et pour chacune d'elles, définir des modèles plus précis, qui tiennent compte de la complexité des composés alimentaires et des différents types de liaisons qu'elle engendre. On peut également raisonner par famille de produits et déterminer des systèmes d'analyses thermodynamiques, qui permettront de définir la quantité d'eau congelable ou non congelable.

La notion de mesure d'activité de l'eau est donc un premier élément simple qui permet de donner des informations sur l'intensité de liaison eau/aliment, mais la complexité et la variabilité des énergies des différents types de liaisons entre l'eau et l'aliment (tableau 2) ne permettent pas d'interpréter de façon directe les valeurs de  $a_w$  mesurées.

On retiendra donc que la mesure de l'activité de l'eau  $a_w$  est un paramètre qui ne tient pas compte spécifiquement des systèmes complexes entre l'eau et l'aliment. La détermination de l'activité ne

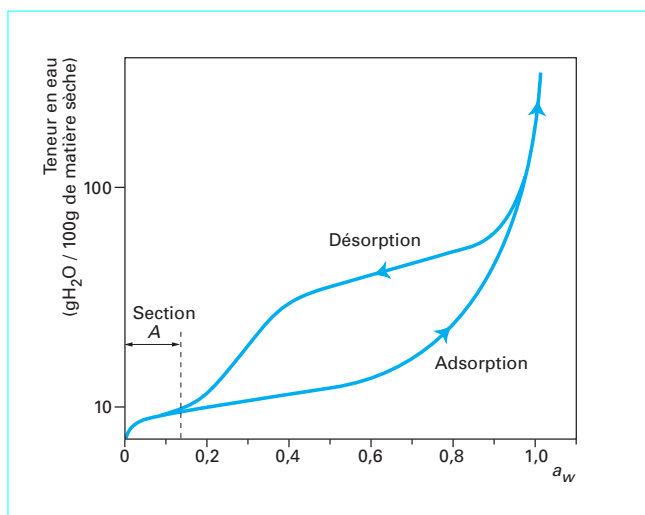


Figure 5 – Isotherme de sorption, d'après [1]

renseigne pas directement sur l'évolution de l'aliment, mais doit être couplée à la teneur en eau de l'aliment, puisque seule la proportion d'eau fortement liée ne participera pas aux réactions de dégradation alimentaire.

### 1.3.3 Intérêt de la mesure de l'activité de l'eau dans l'industrie agroalimentaire

Les mesures de  $a_w$  ne sont que des notions thermodynamiques et ne peuvent expliquer que partiellement le comportement de l'aliment, en fonction de la quantité d'eau réactionnelle. Aucune notion dynamique (mobilité de l'eau) ne peut être reliée à la notion d'activité  $a_w$ . L'intérêt majeur de la mesure de  $a_w$  ne porte donc que sur l'aspect du vieillissement du produit vis-à-vis de paramètres incidents comme la température. Comme nous l'avons vu précédemment (§ 1.3.2) la mesure de  $a_w$  corrélée à la teneur en eau permet la détermination d'isothermes de sorption qui reste une des applications les plus utilisées en industrie (figure 5).

Ces isothermes de sorption sont précieux pour la prédiction et prévention de phénomènes de dégradations lors du stockage de l'aliment. En effet, on constate que les deux isothermes de sorption : isotherme de déshydratation (désorption), et isotherme d'hydratation (adsorption) ne sont pas superposables, on parle d'hystérèsis, ce qui signifie que la chaleur isostérique est plus faible lorsque l'on hydrate l'aliment. La déshydratation est, en effet, une opération qui demande plus d'énergie (les opérations de séchage de produits alimentaires sont très consommatrices d'énergie, tandis que l'hydratation est un phénomène passif). On retiendra que les causes essentielles qui expliquent cette différence énergétique entre l'extraction d'eau et l'hydratation sont basées sur la porosité des aliments avec un gradient défavorable pour l'extraction d'eau et des angles de contact eau/aliment, plus favorable pour l'hydratation.

Ainsi, compte tenu de l'hystérèsis, pour une même teneur en eau en fonction de l'isotherme de travail (séchage ou hydratation), on peut avoir deux valeurs de  $a_w$ . Ce qui signifie que pour un aliment contenu dans un emballage étanche, c'est-à-dire dont la teneur en eau est constante, la température extérieure peut conditionner le changement d'isotherme du produit et modifier sa capacité d'absorption d'eau, entraînant l'augmentation de la quantité d'eau faiblement liée.

L'activité de l'eau n'est qu'une appréciation globale de l'intensité entre l'eau et l'aliment et ne permet pas de conclure sur la mobilité des réactifs, c'est pourquoi il est hasardeux d'utiliser uniquement la notion d'activité comme critère pour expliquer des phénomènes de dégradations (le modèle de Labuza a fait l'objet de controverses : Ducworth). Les études thermodynamiques sont de plus en plus délaissées en faveur d'études dynamiques.

## 1.4 Étude cinétique de l'eau

La stabilité des produits alimentaires est dépendante de la mobilité moléculaire des différents réactifs. Ces cinétiques réactionnelles sont corrélées avec le nombre de chocs moléculaires, c'est pourquoi on s'intéresse à l'état physique de l'aliment puisqu'il conditionne les vitesses de migrations de l'eau. Un aliment congelé se trouvera sur une forme solide cristalline et de ce fait la structure obtenue va permettre d'expliquer les mobilités moléculaires. La mobilité d'une molécule est caractérisée par ses diffusions rotationnelles et translationnelles (loi de Fick). Dans ce paragraphe, on s'intéressera à l'importance de la structure de l'aliment pour expliquer les diffusions de l'eau à l'intérieur de celui-ci.

### 1.4.1 Transition vitreuse

La transition vitreuse est définie comme étant le passage de l'état liquide sous-refroidi à l'état vitreux (et inversement). La transition vitreuse correspond à une zone métastable associée à une température notée  $T_g$ .

La réduction de la diffusion de l'eau générée par la baisse de la température, favorise la formation de liaisons de faibles énergies, ce qui limite la migration d'eau (liaisons hydrogènes). La mobilité est pratiquement nulle pour des températures très basses, mais les changements des propriétés mécaniques et électriques caractéristiques de la transition vitreuse entraînent des variations thermodynamiques et influent sur la mobilité moléculaire. La  $T_g$  est un point caractéristique où le produit subit une augmentation brutale de la viscosité.

On s'intéresse donc à déterminer précisément et spécifiquement cette zone de façon à éviter de stocker ou de congeler l'aliment à des températures proches de la  $T_g$ , ce dans le but de prévenir tout effondrement de structure.

La figure 6 montre les changements physiques d'un système simple en fonction de la température et caractérise des zones de transition entre les différents états. On observe une zone de fusion ou solidification commençante correspondant à la zone métastable. Cette zone particulièrement sensible est étudiée par mesures calorimétriques obtenues par analyse thermique différentielle. L'état vitreux recherché dépend de la cinétique de refroidissement, c'est pourquoi la  $T_g$  ne peut être dissociée des conditions de mesure utilisées.

### 1.4.2 Intérêt de la mesure

L'intérêt d'une étude cinétique consiste à corréler les effondrements de structure de l'aliment avec la migration d'eau, la diffusion de l'eau étant directement rattachée aux réactions de dégradations. Une telle analyse permet d'identifier les causes d'altérations dans des aliments déshydratés (encadré 1).

L'état physique de l'aliment est modifié lorsque la  $T_g$  est atteinte. On obtient un brusque changement de l'enthalpie ( $H$ ) et de la capacité thermique notée  $C_p$ . La figure 7 traduit ces variations brutales en fonction de la température.

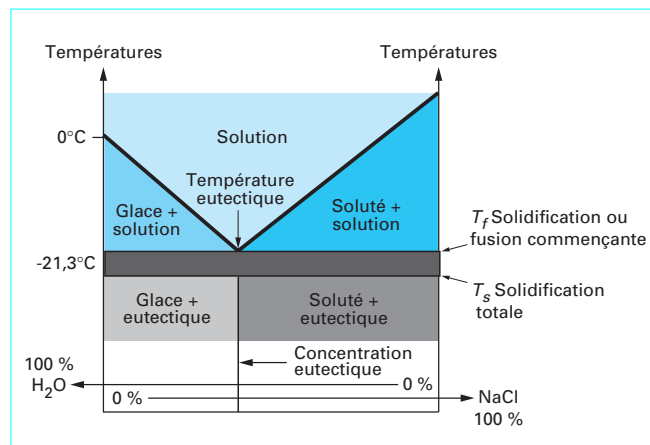


Figure 6 – Diagramme d'équilibre de l'eau

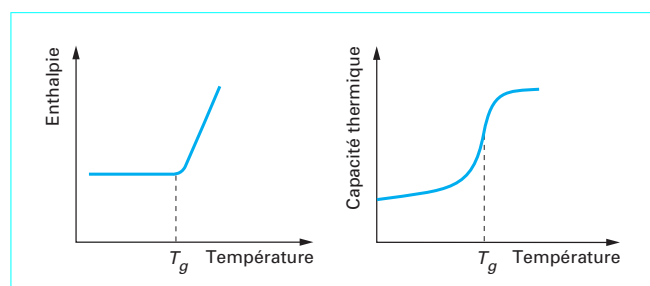


Figure 7 – Caractérisation de la température de transition vitreuse

### Encadré 1 – Définition des techniques cinétiques, Documentation technique SETARAM

● **L'analyse thermique différentielle (ATD)** est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

Avec la méthode ATD, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

**L'analyse enthalpique différentielle appelée DSC** est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur.

La détermination de la  $T_g$  présente un double intérêt qui consiste à repérer la zone métastable souvent défavorable au produit et permet de caractériser la mobilité moléculaire du système :

- lorsque la température est très élevée par rapport à la  $T_g$ , la viscosité du système suit une loi d'Arrhenius ;
- lorsque la température est supérieure à la  $T_g$ , la viscosité est liée à deux constantes (constantes de Williams-Landel-Ferry) ;

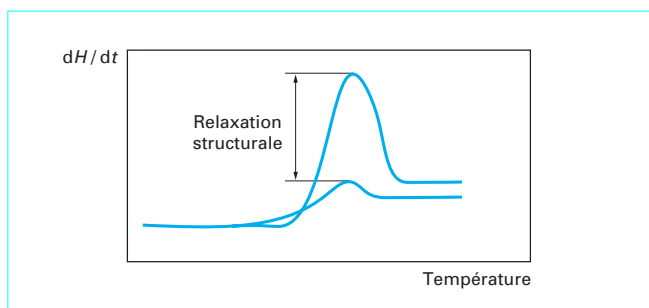


Figure 8 – Relaxation structurale

— pour une température proche de la  $T_g$  la viscosité est difficilement modélisable, on détermine plusieurs types de produits en fonction de leur sensibilité à la température.

L'appréciation de paramètres cinétiques permet également de définir la notion de relaxation structurale. Si un produit a séjourné à des températures inférieures à la  $T_g$  pendant une durée suffisante, alors on s'aperçoit que le produit a subi des modifications structurales qui s'accompagnent d'une nouvelle  $T_g$  plus élevée. On définit un tel système par la notion de relaxation structurale (figure 8).

L'analyse thermique ou enthalpique fournit des notions précises sur les variations de propriétés physiques et thermodynamiques. On comprend alors l'intérêt de ces techniques puisqu'elles permettent de connaître la température qui correspond à la transition vitreuse du produit fabriqué. Une telle connaissance du produit permet d'éviter d'atteindre cette zone métastable souvent défavorable et peut permettre l'optimisation de processus de fabrication ou la recherche d'excipient plus adaptée.

### 1.4.3 Applications

Les approches cinétiques sont nombreuses et s'étendent à une large majorité des filières agroalimentaires. On retiendra quelques exemples d'applications :

— les produits lyophilisés, qui subissent des congélations plus ou moins proches de  $T_g$  et peuvent subir des effondrements de structures, s'accompagnant d'une réduction de la taille des pores de l'aliment, induisant des variations notables de la viscosité expliquant les phénomènes d'agglomération ;

— les produits laitiers avec l'explication de la cristallisation du lactose. La variation de la  $T_g$  permet une mobilité de l'eau qui peut provoquer la cristallisation du lactose. Certains produits laitiers comme les crèmes glacées peuvent présenter ce défaut de texture où la cristallisation des sucres contribue à donner un aspect sablonneux indésirable ;

— la conservation de biomasse, sous forme congelée ou lyophilisée, peut également en fonction des cinétiques de congélations ou en fonction des cryoprotecteurs utilisés présenter des  $T_g$  défavorables à la survie bactérienne par effondrement de structure et instabilité des échanges thermodynamiques ;

— les produits congelés qui subissent des fluctuations de températures au cours du transport ou du stockage, induisent une augmentation de la taille des cristaux qui peuvent altérer les structures alimentaires notamment les protéines (viandes) ;

— le secteur de la panification est également concerné par les études calorimétriques puisque le phénomène de rétrogradation de l'amidon (cristallisation de l'amylose et amylopectine) est directement lié au concept de la transition vitreuse ;

— les études cinétiques montrent que les réactions de dégradation citées précédemment (oxydation, brunissement enzymatique, non enzymatique...) évoluent en fonction de la température. Les réactions sont faibles pour des températures inférieures à celle de

la  $T_g$  du système. D'autres phénomènes interagissent sur ces réactions biochimiques en modifiant la diffusion de l'eau et seront présentés par la suite ;

— certaines enzymes (invertase, hydrolases) peuvent avoir des activités sur des produits secs (farines, sucres cristallisés), que les mesures de l'activité  $a_w$  n'expliquent pas. L'étude cinétique par la détermination de  $T_g$  permet d'expliquer les migrations d'eau responsables des catalyses enzymatiques.

De nombreuses autres applications sont étudiées et montrent l'intérêt de s'intéresser aux propriétés diffusionnelles de l'eau indépendamment de l'activité de l'eau.

## 1.5 Comparaison de la transition vitreuse et de l'activité

Les deux approches présentées ne décrivent pas les mêmes phénomènes mais sont liées. On peut considérer une certaine complémentarité entre les deux mesures.

En thermodynamique, on mesure les concentrations de composés qui migrent pour atteindre un état d'équilibre, cet état d'équilibre est dépendant de paramètres cinétiques (la diffusion ou la mobilité moléculaire). Les études cinétiques complètent les données en étudiant les **vitesse d'évolution vers l'équilibre thermodynamique**.

En fonction des applications, on peut privilégier une étude thermodynamique à une étude cinétique.

Si l'écart entre le produit et les conditions d'équilibre thermodynamique est faible, alors on favorisera l'étude cinétique, puisqu'à l'équilibre on suppose les variations réactionnelles faibles. En revanche, si cet écart est important alors une mesure thermodynamique sera plus significative.

De façon générale, on considère que les études thermodynamiques (mesure d'activité de l'eau) sont significatives pour des produits hydratés ( $a_w = 0,8$  à  $0,9$ ). Les produits déshydratés nécessitent une étude plus précise des phénomènes diffusionnels puisque sa stabilité repose uniquement sur des aspects de mobilité de la molécule d'eau.

### ■ Exemple et illustration de leur signification

Chiotelli *et al.* [19] ont montré que la transition vitreuse des constituants de l'amidon est à l'origine de leur cristallisation. La rétrogradation de l'amidon entraîne une modification de structure. La nouvelle structure abaisse l'affinité entre l'eau et l'amidon. De ce fait, la quantité d'eau libérée par cette modification de structure explique l'augmentation des valeurs de  $a_w$ , ce qui signifie que les propriétés thermodynamiques et cinétiques sont affectées de la même façon.

On obtient ainsi une corrélation entre les deux approches.

## 1.6 Commentaires

Les interactions entre l'eau et l'aliment sont complexes. Il est délicat de fournir un modèle mathématique prédictif.

Les études thermodynamiques tentent de fournir des interprétations relatives aux phénomènes de dégradations, mais n'expliquent pas les causes de migration d'eau même pour des produits ayant de faibles valeurs de  $a_w$ . L'activité de l'eau constitue donc une base de travail notamment pour évaluer la relation d'hydratation eau-aliment, mais la maîtrise des concepts liés à la transition vitreuse permet de comprendre et de prévenir les différentes conséquences telle la migration d'eau par rapport à un effondrement de structure.

L'analyse de cette zone métastable peut déboucher sur des optimisations de procédés intéressants, notamment en matière de déshydratation et d'utilisation d'excipients.

## 2. Transition de phase et migration de l'eau

### 2.1 Diffusion de l'eau

#### 2.1.1 Activité et diffusion

La diffusion de l'eau est un facteur clef dans la stabilisation de l'aliment comme nous l'avons démontré précédemment (§ 1.3.2). La diffusion tient compte de l'équilibre enthalpique. La teneur en eau détermine donc la fonction de l'eau. Une teneur en eau élevée sera responsable de l'augmentation de la diffusion des réactifs relatifs aux réactions de dégradations, l'eau agit dans ce cas en tant que solvant.

Il est délicat d'appliquer les modèles mathématiques qui définissent les différents coefficients de diffusion. Il faut s'intéresser principalement aux isothermes de désorption obtenus en fonction de l'aliment.

La composition de l'aliment influe sur la diffusion de l'eau et dépend du nombre de composés polaires qui constituent le produit.

On retrouve ici l'importance des isothermes de sorption de l'eau en fonction de l'activité. La teneur en eau conditionne la diffusion de celle-ci. Sans aborder les problèmes complexes de mouvements moléculaires, des mesures de coefficient de diffusion de l'eau ont été réalisées.

**Exemple :** si l'on étudie la diffusion de l'eau dans une solution de maltose ou glucose à des températures voisines de la  $T_g$  sur un échantillon dilué ou non, on s'aperçoit que les variations en fonction du taux de dilution sont de l'ordre de  $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ .

La viscosité de ce même milieu et dans les mêmes conditions varie d'environ  $10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ .

Ce constat permet de conclure que la diffusion de l'eau ne suit pas la viscosité, à proximité de la  $T_g$  la diffusion de l'eau est très importante. Il est donc délicat, si l'on ne tient pas compte de la viscosité, de prédire la diffusion de l'eau dans cette zone métastable.

#### 2.1.2 Mécanisme de transfert

La migration de l'eau est spontanément régie par une diminution d'enthalpie du système, mais dans certains cas, la diffusion est conditionnée par transfert d'énergie.

**Exemple :** les fruits et légumes du fait de la respiration liée à l'activité métabolique peuvent libérer une grande quantité d'eau avec une dégradation des fibres caractéristique du flétrissement. L'évapotranspiration est un autre moyen de perte d'eau. Le végétal compense les élévations de température du milieu extérieur par libération d'eau.

Les autres produits agroalimentaires peuvent également subir des pertes d'eau par transfert d'énergie lors de refroidissements. En effet, les produits réfrigérés sont en général des produits ayant des valeurs de  $a_w$  élevées, la réfrigération augmente leur conservation. Dans ce cas et compte tenu des fortes valeurs de  $a_w$  du produit, la différence de pression partielle entre l'aliment et le milieu extérieur peut favoriser l'évaporation de l'eau.

Afin de limiter ce phénomène de pertes d'eau, de nombreux procédés sont utilisés en industrie : congélation par brumisation, croustilage en surface par l'azote liquide...

La détermination de la valeur de  $T_g$  présente un intérêt qui est celui de congeler très rapidement, en dessous de cette valeur, ce

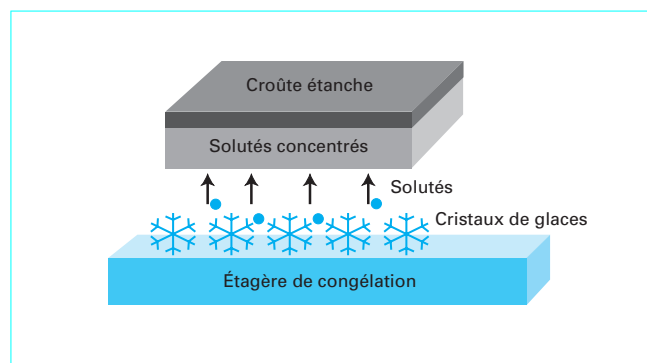


Figure 9 – Cryoconcentration

de façon à atteindre l'état vitreux sans changement d'état. Ce concept est intéressant mais difficilement applicable car il ne faut pas qu'il y ait de variation de température lors du stockage du produit.

#### 2.1.3 Impact de la concentration des solutés

Les concentrations élevées en solutés tendent à immobiliser de grandes quantités de molécules d'eau (les solutés s'entourent de molécules d'eau). Lorsque la température diminue, l'eau qui est faiblement liée cristallise entraînant donc une diminution d'eau disponible. Cette diminution de solubilisation contribue à d'importantes modifications de structures du produit avec des cristaux de glace proches des étagères de surgélation entraînant une surconcentration du soluté.

Un gradient risque de se former, on parle de phénomène de cryoconcentration (figure 9). Plus la concentration des solutés est importante, plus les risques de cryoconcentration sont à craindre. Les inconvénients apparaissent lors de la lyophilisation. La cryoconcentration est responsable de remontée de soluté de plus en plus concentré à la surface du produit, entraînant dans la plupart des cas une couche imperméable à la vaporisation de l'eau. Cette barrière isolante conduit à l'obtention de produit pâteux, non conforme aux caractéristiques d'un produit lyophilisé.

La détermination précise de la  $T_g$  devient plus difficile sur des produits concentrés, car la cinétique de refroidissement influe sur la taille des cristaux. Dès lors, la courbe correspondant à la fusion commençante n'est plus fiable devant l'hétérogénéité de la solution. Dans ce cas on définit  $T_g$ , la **température de transition vitreuse de la phase cryoconcentrée**.

La concentration des solutés implique une augmentation de la viscosité. Ce facteur physique décrit précédemment provoque une diminution de la diffusion de l'eau. L'abaissement des coefficients de diffusion de l'eau stabilise l'aliment. Toutefois, compte tenu des effondrements de structure et même si la viscosité est très élevée pour des températures proches de la  $T_g$ , la diffusion de l'eau (forte) dans cette zone reste problématique et dépendante d'autres facteurs.

#### 2.1.4 Dynamique de l'eau et propriété de l'aliment

Les propriétés de l'aliment (texture, arômes, valeur nutritionnelle) peuvent en cas d'altération trouver une explication par l'évaluation de la mobilité de l'eau. Les mesures thermodynamiques tentent de démontrer que pour des activités élevées, l'aliment est stable car les forces de liaisons entre l'eau et l'aliment sont importantes.



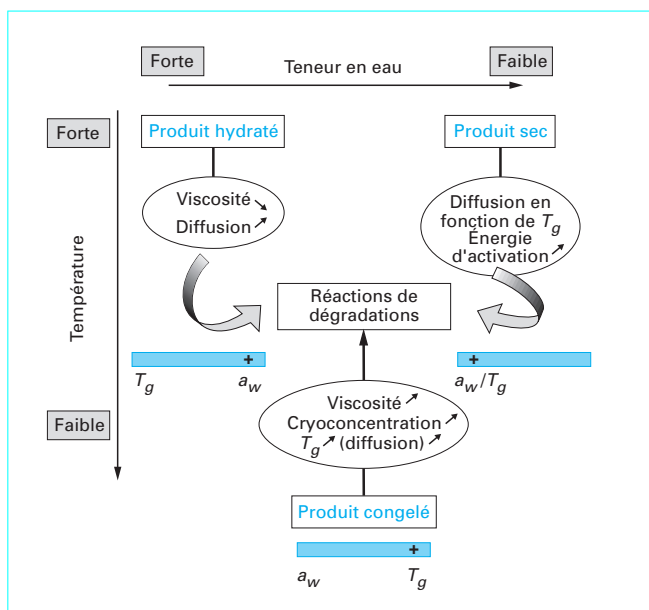


Figure 10 – Dynamique de l'eau et importance de la température de transition vitreuse et de l'activité de l'eau

Les études cinétiques plus adaptées aux produits secs ou déshydratés montrent aux abords de la  $T_g$  la possibilité de phénomènes de relaxation, responsable de libération d'eau (la transition vitreuse ayant des propriétés particulières avec des coefficients de diffusion importants alors que la viscosité est élevée).

La figure 10 résume la complexité des phénomènes qui interagissent sur la dynamique de l'eau.

## 2.2 Mobilité moléculaire dans des systèmes modèles

Comme nous l'avons vu (§ 2.1), les coefficients de diffusion de l'eau permettent de compléter les informations fournies par les mesures thermodynamiques et expliquent en particulier l'action de micro-organismes ou une activité enzymatique qui peut être nuisible.

Cet article resterait incomplet si l'on n'abordait pas les conditions de mobilité des autres molécules qui constituent l'aliment. En effet, la molécule d'eau n'est pas le seul réactant, il convient donc dans ce cas de préciser l'importance des mobilités moléculaires au sein de l'aliment.

Dans ce paragraphe, on considère la migration de molécules de petites tailles, comparables à la molécule d'eau.

### 2.2.1 Éléments fondamentaux

Les modélisations de coefficient de diffusion sont complexes et ne seront pas détaillées dans ce paragraphe. Il convient de préciser que les propriétés de diffusion peuvent être imputables à la viscosité (§ 2.1).

On distingue plusieurs systèmes :

- le système est homogène : la viscosité suit un modèle arrhenien avec la température ;
- le système n'est plus homogène : l'eau est libérée à l'approche de la transition vitreuse et constitue avec les ingrédients un sys-

tème viscoélastique. Dans ce cas, la notion de viscosité n'explique plus les fortes mobilités constatées.

### 2.2.2 Interprétation des phénomènes

Champion *et al.* [22] ont tenté d'interpréter l'importance de la viscosité. Ils ont étudié la migration d'une molécule fluorescente dans une solution de saccharose.

L'idée est de connaître, grâce à une étude cinétique, le rôle d'agents gélifiants ou épaississants, puisque l'on s'attend à une stabilisation du produit par augmentation de la viscosité entraînant la diminution des coefficients de diffusion.

L'action de polysaccharides améliore la texture des crèmes glacées, mais il est difficile d'expliquer leurs actions. Deux interprétations sont possibles pour expliquer l'amélioration de la texture : les épaississants (polymères, xanthane...) permettent l'augmentation de la viscosité et, de ce fait, stabilisent la crème glacée en limitant le grossissement des cristaux de glace. Les propriétés sensorielles du produit sont améliorées, toutefois l'interaction aliment/eau reste faible. Cette stabilisation reste artificielle et n'empêche pas, dans certains cas, les phénomènes de synergie, ce qui montre bien que les produits gélifiés contiennent de l'eau fortement mobile d'un point de vue cinétique.

On pourrait étendre l'action de nombreux additifs alimentaires auxquels on attribue un rôle de stabilisant.

L'étude cinétique montre que les épaississants ou gélifiants n'ont aucun impact sur la diffusion moléculaire.

Les réseaux formés, plus ou moins complexes en fonction des polymères utilisés, ne présentent qu'un intérêt gustatif et rendent moins perceptibles les cristaux formés.

La notion de viscosité est dans certains cas indépendante des facteurs impliqués dans les phénomènes de diffusion. Il est donc difficile de prévoir la migration moléculaire sans tenir compte de la viscosité du système.

### 2.2.3 Évolution des produits alimentaires

La volonté de prédire le vieillissement des produits alimentaires de façon à diminuer les pertes lors de stockage, nécessite une hiérarchisation des techniques d'analyses et des procédés mis en œuvre. Les modèles thermodynamiques ou cinétiques, plus ou moins adaptés selon la teneur en eau du produit, ne permettent pas toujours d'expliquer les incohérences physiques de points particuliers comme la transition vitreuse.

Il faut donc prioritairement connaître le rôle de l'eau et évaluer le niveau d'énergie d'activation qui régit la possibilité de réactions de dégradations alimentaires.

## 2.3 Commentaires

Les valeurs de l'activité de l'eau  $a_w$  n'expliquent pas certaines réactions de dégradations de produits déshydratés. On introduit donc la notion de mobilité des réactifs. La diffusion de l'eau présente autant d'importance que la mobilité des autres molécules.

On cherche à établir une relation entre les mobilités moléculaires responsables de dégradations et certains paramètres physiques dont le plus important est la viscosité. La viscosité n'intervient que pour des aliments qui présentent un système homogène pour des températures nettement supérieures à la  $T_g$ .

La complexité des phénomènes intervenant pour des températures proches de la transition vitreuse ne permet pas de prédire les évolutions de l'aliment, une série de réorganisations moléculaires sont possibles, qu'il est difficile de maîtriser.

## 3. Changement d'état et transfert d'énergie

### 3.1 Intérêt de la déshydratation

Le premier concept de stabilisation de l'aliment repose sur la diminution de la quantité d'eau du produit. La notion d'activité  $a_w$  a largement contribué à favoriser les opérations de séchage. Mais les aliments déshydratés peuvent encore subir des évolutions conditionnées par des migrations moléculaires. Nous avons vu précédemment (§ 2.1.2) que pour des aliments déshydratés, les études cinétiques donnent des précisions sur la notion de stabilité.

Ce paragraphe traite donc des problèmes de stabilité pour une catégorie d'aliments ayant subi des opérations de séchage. L'approche cinétique étant plus adaptée pour l'étude de conservation de ces aliments, la notion d'activité ne sera pas évoquée.

### 3.2 Problèmes rencontrés en déshydratation

Les opérations de séchage sont très répandues et accroissent la conservation des produits agroalimentaires. L'industriel tient compte aujourd'hui de plusieurs facteurs :

- de la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour permettre l'évaporation de l'eau ;
- de la conservation des propriétés organoleptiques du produit traité.

Les opérations de séchage par transfert de chaleur induisent des réactions de Maillard (brunissement non enzymatique), des dénaturations protéiques, des pertes d'arôme (les molécules aromatiques volatiles sont extraites avec la vapeur d'eau), des phénomènes de cristallisation...

L'activation de ce type de réaction biochimique, initiée par traitement thermique, peut se poursuivre pendant la durée du stockage.

### 3.3 Isothermes de sorption et emballage

L'emballage permet d'assurer plusieurs fonctions en alimentaire : intégrité, inertie, conservation. L'emballage est intimement lié au mode de transformation du produit, et de ce fait les objectifs du conditionnement sont identiques aux opérations de transformations.

De nombreuses générations d'emballages existent, et l'industriel doit veiller au respect des conditions de rétention d'eau de l'aliment conditionné pour éviter toutes altérations. En effet, une fluctuation de la température modifie les propriétés de rétention de l'eau entraînant des phénomènes de synèreses qui sont néfastes, tant au niveau de l'aspect du produit qu'au niveau des réactions biochimiques possibles.

Les isothermes de sorptions sont des indicateurs précieux et renseignent sur la teneur en eau d'un produit en fonction de l'activité  $a_w$ .

Des concepts innovants concernent les **emballages comestibles** où l'on cherche à développer des films hydrophobes, de façon à limiter les migrations d'eau à la surface du produit. Ce concept « isolant » permet d'augmenter la durée de vie du produit, puisque l'équilibre thermodynamique entre le milieu extérieur et le produit reste inchangé. Plusieurs types d'enrobages sont disponibles :

- les enrobages à base de lipides (barrière hydrophobe) ;
- les enrobages plus complexes faisant intervenir des structures de type émulsion à base de chocolat.

**Exemple** : on retiendra l'effet protecteur des enrobages à base de cacao sur des barres céréalières, l'efficacité étant conditionnée par une bonne maîtrise de la perméabilité de l'enrobage sur le produit.

### 3.4 Perspectives de déshydratation

Face aux exigences des industriels de l'agroalimentaire, des évolutions en termes de procédés sont mises à jour. Quelques exemples de déshydratation sont présentés avec les avantages obtenus par rapport aux procédés traditionnels.

#### 3.4.1 Fluidisation

La fluidisation est un traitement thermique qui, compte tenu de ses coefficients de transfert importants, assure des rendements de séchage intéressants. Cette technique a fait l'objet d'évolution afin de pouvoir répondre aux objectifs cités au paragraphe 3.2.

Un séchoir à lit fluidisé fait intervenir trois notions essentielles :

- les phénomènes hydrodynamiques ;
- les transferts d'énergie ;
- la cinétique de chauffage.

Chacun de ces paramètres a fait l'objet d'optimisation. On peut combiner plusieurs concepts en vue d'améliorer les transferts d'énergie : couplage entre atomisation et fluidisation, pulvérisation et fluidisation, etc.

Les optimisations de procédés sont à mettre en relation directe avec les aspects théoriques énoncés dans les paragraphes 1 et 2, où il est essentiel, pour conserver la qualité originelle des produits (valeurs nutritionnelles), d'opérer un séchage ayant les caractéristiques suivantes :

- montées en température régulières, pour éviter l'obtention d'un système hétérogène ;
- limitation de la température de séchage pour éviter d'apporter l'énergie d'activation nécessaire aux réactions d'oxydation ou brunissement non enzymatique ;
- limitation des temps de séchage.

#### 3.4.2 Autres procédés

La logique inspirée des études cinétiques sur l'aspect néfaste des mobilités moléculaires, notamment la mobilité de l'eau, oriente les nouveaux procédés de séchage vers des procédés qui conservent la structure de l'aliment. Les procédés de lyophilisation ont montré leur fragilité en termes de cryoconcentration et de relaxation de l'eau.

À l'image de la fluidisation, la **zéodratation** est un nouveau procédé de déshydratation à froid, qui améliore la qualité des produits. Le principe consiste à évaporer l'eau à froid, donc sous vide. On contrôle l'évaporation pour éviter d'atteindre des températures négatives. Les structures du produit sont donc conservées et les arômes véhiculés par la vapeur d'eau sont piégés par des billes de zéolithe et réinjectés dans l'enceinte de vaporisation.

D'autres traitements de déshydratation visent à conserver les structures d'aliments fragiles. Diverses études ont mis en évidence les avantages de techniques de séchage plus douces :

- des opérations de déshydratation par détente successive sur des poissons ;
- des opérations de déshydratation-imprégnation par immersion pour le séchage de fruits et légumes.

Le dénominateur commun de ces nouvelles méthodes consiste à réduire les opérations mécaniques ; les structures de l'aliment conservées et l'intégrité des constituants tendent à limiter les migrations d'eau.

## 4. Conclusion

Le séchage pratiqué de façon empirique a permis d'augmenter la durée de conservation des aliments. On a attribué par la suite la notion de disponibilité de l'eau censée expliquer les dégradations observées sur différentes catégories d'aliments. Cette notion est incomplète : si elle fournit des éléments d'investigation intéressants, elle n'en est pas moins **globalisante** et nécessite d'autres concepts analytiques pour mieux comprendre les phénomènes de dégradations biochimiques.

Les aspects théoriques de l'analyse thermique différentielle sont complexes et permettent de détailler les bouleversements structuraux qui interviennent à l'approche de l'état vitreux. On introduit alors une notion supplémentaire importante basée sur la mobilité de la molécule d'eau et des molécules réactantes. On explique ainsi le comportement de certains micro-organismes pour de faibles valeurs d'activité de l'eau.

Les propriétés de la molécule d'eau, que l'on croyait maîtriser, conservent encore des aspects non élucidés, notamment, la capacité de mouvements de cette molécule observée à des températures inférieures à la température de transition vitreuse. De tels constats peuvent laisser présager que la molécule d'eau dans certains cas soit indépendante de facteurs physiques comme la viscosité ou la température. On comprend alors toute la difficulté de bâtir des modèles prédictifs qui intéressent les industriels de l'agroalimentaire.

La connaissance approfondie des conséquences de la mobilité de l'eau contenue dans les aliments invite les acteurs de la transformation alimentaire à conserver la structure originelle des produits agroalimentaires, la structure restant très liée aux capacités de rétention de l'eau.

Le lecteur pourra utilement se reporter aux références [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] [20] [21] [22] [23].

## Références bibliographiques

- [1] ALLAIS (C.) et LINDEN (G.). – *Biochimie alimentaire*. Masson 3<sup>e</sup> Édition.
- [2] ANDERSON (R.B.). – *Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation*. J. Amer. Chem. Soc., 68, p. 686-691 (1946).
- [3] BERLIN (E.), ANDERSON (B.A.) et PALANSCH (M.J.). – *Effect of temperature on water vapor sorption by dried milk powders*. J. Dairy Sci., 53, p. 146-149 (1969).
- [4] CHINACHOTI (P.). – *New techniques to characterize water in foods*. In « Food Preservation by Moisture Control ». Ed. G.V. Barbosa-Canovas et J. Welti-Chanes. Technomic Publ., Lancaster, Basel, p. 191-207 (1995).
- [5] CORNILLON (P.), KERR (W.L.) et REID (D.S.). – *Water mobility and phase transitions in foods by dielectric measurements*. Dans « Water Management in the Design and distribution of quality foods ». Isopow 7. Proceed. Poster sessions, Ed. Y.N. Roos, p. 9-13 (1998).
- [6] DUCKWORTH (R.B.). – *The roles of water in foods. Factors influenced by water in foods*. Chem. Ind. (London), p. 1039-1042 (1976).
- [7] FRANKS (F.). – *The properties of aqueous solutions at subzero temperature*. In « Water – A comprehension Treatise », vol. 7. Plenum Press, New-York, p. 215-338 (1982).
- [8] GUGGENHEIM (E.A.). – *Applications of Statistical Mechanics*. Clarendon Press, Oxford, U.K., p. 186-206 (1966).
- [9] HARDY (J.) et STEINBERG (M.P.). – *Introduction between sodium chloride and paracasein as determined by water sorption*. J. Food Science, 49, p. 127-131, 136 (1984).
- [10] HILLS (B.P.). – *Multinuclear NMR studies of water in solutions of simple carbohydrates. I-Proton and Deuterium relaxation*. Molecular Physics, 72 (5), p. 1099-1121 (1991).
- [11] KIM (S.M.), Mc CARTHY (M.J.), BIBBS (D.) et CHAN (P.). – *Water in tissues structures by NMR and MRI*. In « The properties of water in foods ». Isopow 6. Ed. D.S. Reid, Blackie Academic. Prof., London, p. 30-38 (1998).
- [12] LABUZA (T.P.). – *Properties of water as related to the keeping quality of foods*. Proc. SOS/70, Int. Congr. Food. Sci. Technol., 3<sup>rd</sup>, p. 618-635 (1970).
- [13] LABUZA (T.P.). – *Water binding of humectants*. Dans « Properties of water in Foods ». Ed. D. Simatos, J.L. Multon. Martinus Nijhoff Pub., p. 421-445 (1983).
- [14] NEMETHY (G.) et SHERAGA (H.A.). – Cité par Nemethy (1968) dans *Low temperature biology of foodstuffs*. Ed. J. Hawthorn et E.J. Rolfe, Pergamon Press, p. 1-21 (1962).
- [15] RAHMAN (S.). – *Food properties Handbook*. Ed. F.M. Clydesdale, Crc. Series. Contemporary Food Science (1995).
- [16] ROOS (Y.) et KAREL (M.). – *Applying state diagrams to food processing and development*. Food Technol., 45 (12), p. 66-71 (1991).
- [17] SIMATOS (D.), BLOND (G.) et PEREZ (J.). – *Basic physical aspects of glass transition*. Dans « Food Preservation by Moisture control ». Eds. G.V. Barbosa-Canovas et J. Welti-Chanes, Technomic Publ. Lancaster, p. 3-31 (1995).
- [18] AUDIGIÉ (C.) et ZONSZAIN (F.). – *Biochimie structurale*. Nouvelle édition DOIN.
- [19] CHIOTELLI (E.), PILOSIO (G.) et LE MESTE (M.). – *Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch : a multi-measurement study*. Biopolymers, 63, p. 41-58.
- [20] *L'eau liquide ou cristal déliquescents*. Revue La Recherche n° 324, oct. 99.
- [21] KUNTZ (I.D.). – *Hydration of proteins and polypeptides*. Anfinsen C.B., Edsall J.T., Richards F.N., Advances in protein chemistry. Acad. Press, p. 239-345.
- [22] CHAMPION (D.). – *Étude de la mobilité moléculaire dans des systèmes modèles en vue de la compréhension des évolutions dans des produits alimentaires à faible teneur en eau*. Thèse de doctorat, ENSBANA 1998.
- [23] LE MESTE (M.), LORIENT (D.) et SIMATOS (D.). – *L'eau dans les aliments*. Éditions Tec et Doc, Collection Sciences et Techniques agroalimentaires.