



Propriétés de transfert et d'équilibre de deux argiles naturelles tunisiennes

H.OTHMANI¹; L.HASSINI¹; M.A. EICAFSI¹

¹Laboratoire d'énergétique et des transferts thermique et massique. Faculté des sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, Campus Universitaire Manar II 2092, Tunis.

hassini_lamine@yahoo.fr

afifkafsi@yahoo.fr

Othmani.hammouda@yahoo.fr

Résumé: L'objectif de ce travail est la détermination expérimentale des propriétés de transfert et d'équilibre thermodynamique et des propriétés mécaniques de deux argiles naturelles tunisiennes. En effet, les isothermes de désorption des deux matériaux ont été réalisées par la méthode gravimétrique statique pour la quelle l'humidité relative imposée aux échantillons est contrôlée par des solutions salines saturés. Les courbes expérimentales des isothermes ont été lissées par différentes corrélations semi-empiriques de la littérature et la meilleure corrélation prédictive des données expérimentales a été sélectionné sur la base des critères de choix statistiques. En se basant sur les résultats des isothermes de désorptions et la loi de Clapeyron, les enthalpies de désorption des deux argiles ont été établies en fonction de la teneur en eau. Les masses volumiques apparentes des deux matériaux argileux ont été également mesurées à l'aide d'un dispositif expérimental, basé sur le principe d'Archimède. La corrélation empirique de la masse volumique relative à chaque matériau a été déterminée en fonction de la teneur en eau.

Mots clés: argiles naturelles, isothermes de désorption, masses volumiques, enthalpies de désorption, corrélation prédictive.

1. Introduction

A l'échelle nationale, l'industrie céramique est en croissance d'année en année. Il ya actuellement environ 68 usines tunisiennes, avec une consommation annuelle totale d'argile naturelle de 3 millions de tonnes. Des travaux d'identification et de valorisation des argiles, ont été réalisés pour répondre aux besoins des industries céramiques en matériaux argileux [8,11].

Le contexte général de ce travail est de valoriser les ressources d'argiles naturelles provenant des gisements du Nord-west du pays, pour être utilisables par les industriels. Le travail présenté dans cette communication est orienté vers la détermination expérimentale des propriétés physiques et mécaniques de deux argiles naturelles tunisiennes à savoir, la masse volumique et le retrait volumique ensuite les isothermes de désorption et enfin le module de relaxation élastique. Les matériaux argileux naturels faisant l'objet de cette étude sont : une argile grise (AG1) et une argile jaune (AJ1).

2. caractérisations physico-chimiques

2.1. Masse Volumique apparente

Les masses volumiques apparentes des deux composés argileux étudiés à différents états d'hydratation ont été mesurées, à l'aide d'un dispositif expérimental, basé sur le principe d'Archimède.

Cette technique repose sur la détermination du poids de l'échantillon dans l'air $W(a)$ et dans le toluène. Ce liquide d'immersion à l'avantage de ne pas interagir avec le matériau examiné et d'assurer son immersion complète. Afin de faire varier la teneur en eau du matériau, ce dernier a été placé dans une étuve à conditions climatiques régulées. La masse volumique apparente de l'échantillon d'argile est calculée en utilisant la formule suivante, donnée par le constructeur du dispositif:

$$\rho_{app} = \frac{W(a) [\rho(f) - 0,0012g/cm^3]}{0,99983G} + 0,0012g/cm^3 \quad (1)$$

avec :

$\rho(f)$: densité du liquide d'immersion,

$W(a)$: poids du matériau dans l'air,

$W(f)$: poids du matériau dans le liquide,

$G = W(a) - W(f)$: poussée hydrostatique appliquée au matériau immergé,

$0,0012 g/cm^3$: densité de l'air dans les conditions ambiantes de température et de pression.

La figure 1 présente l'évolution de la masse volumique apparente des deux composés argileux en fonction de leurs états d'hydratation (teneurs en eau). Ces résultats expérimentaux montrent que la masse volumique apparente des différents matériaux présentent les mêmes tendances. En effet, les masses volumiques augmentent avec la diminution de la teneur en eau, passe par un maximum puis diminue pour atteindre la masse volumique apparente des solides sec correspondants au différents matériaux examinés. Des allures similaires ont été obtenues par [1,10] dans le cas des matériaux argileux. En effet, la masse volumique de la matrice solide est supérieure à celle du liquide évaporé et comme les matériaux examinés se déforment en cours du séchage, le remplacement du liquide évaporé par le solide entraîne l'augmentation de la masse volumique. Pour la deuxième partie de la courbe, le phénomène de croûtage au niveau de la surface du matériau (figeage du volume de l'échantillon) et l'apparition du vide dans le matériau (air et vapeur d'eau) peuvent expliquer la diminution de la masse volumique avec la teneur en eau.

Il est admis qu'en dessous d'une certaine limite de retrait, un échantillon d'argile sèche sans aucune variation de volume. Donc la masse volumique diminue sous l'influence de la perte d'eau :

$$\rho = \rho_s (1 + X) ; X < X_{cr} \quad (2)$$

ρ_s est la masse volumique apparente du solide sec et X_{cr} est la teneur en eau limite du retrait.

Au dessus de la limite de retrait, le volume de l'échantillon diminue en même temps que sa masse. Pour des teneurs en eau élevées, supérieures à la limite de plasticité, le volume de l'eau qui s'échappe par évaporation est remplacé par du matériau à la teneur en eau de l'ensemble. La masse volumique absolue de l'argile étant plus élevée que celle de l'eau, la masse volumique de l'ensemble croît alors.

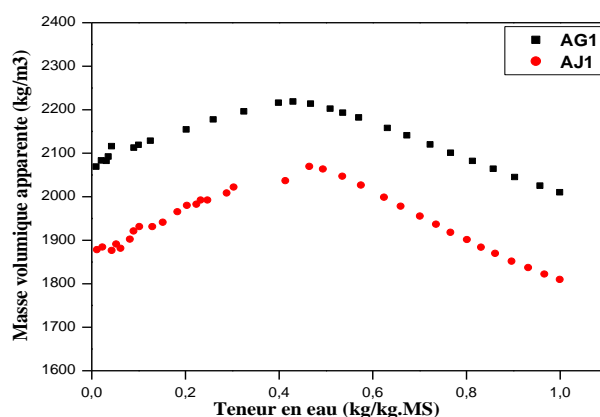


Figure 1: Evolution de la masse volumique des composés AG1 et AJ1 avec la teneur en eau

S'il n'y a plus d'introduction de l'air dans le matériau, le milieu reste saturé et on peut appliquer l'additivité des volumes solide et liquide. La masse volumique est alors donnée par la relation :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{(1 + X)m_s}{V_e + V_s} \quad (3)$$

Ce qui amène à la relation suivante :

$$\rho = \frac{(1+X)}{X/\rho_e + 1/\rho_s^s} ; X > X_{cr} \quad (4)$$

ρ_e est la masse volumique de l'eau et ρ_s^s masse volumique absolue (intrinsèque) du solide.

2.2. Retrait Volumique

Pour déterminer expérimentalement le retrait volumique des composés argileux AG1 et AJ1 nous avons choisi de suivre les volumes des échantillons au cours du séchage. Par ailleurs, on peut penser que l'évolution du retrait volumique dépend intrinsèquement des conditions de séchage, car la déformation du matériau peut dépendre des gradients de teneur en eau et de température au sein du matériau : ces gradients diffèrent pour des conditions de séchage différentes. Les expériences effectuées et les résultats obtenus montrent que le retrait ne dépend que de la teneur en eau moyenne à laquelle est le matériau pour les conditions de séchage convectif à basse et moyennes températures [30°C-60°C]. Le retrait volumique est donc une fonction caractéristique macroscopique dépendant de la quantité d'eau existant dans le matériau.

Les figures 2 et 3 présentent l'évolution du retrait volumique (volume relatif V/V_0) des différents composés argileux en fonction de la teneur en eau. On peut constater la présence de trois phases du retrait :

- Une première phase pour lequel le retrait volumique est linéaire. Ce retrait peut être considéré comme idéal, c.à.d. la réduction du volume du matériau est exactement égale au volume d'eau évaporé. Durant cette phase de retrait, le matériau peut être considéré comme saturé:

$$\frac{V(X)}{V_0} = 1 + \beta(X - X_0) \quad (5)$$

où β est le coefficient de retrait hydrique

- Une seconde phase de transition pour laquelle la masse de l'échantillon continue sa diminution mais le volume ne diminue pas de la même manière. On assiste alors au début d'apparition du vide dans le matériau qui devient non saturé et comportant trois phases : le solide, l'eau et l'air.

- Une troisième phase caractérisée par un retrait nul. Durant cette phase, la masse continue sa diminution mais le volume reste figé, le vide remplace alors l'eau évacuée des pores.

Lors du séchage d'un produit poreux, si on imagine que le matériau devient insaturé en surface suite au départ de l'eau, le liquide restant va être mis en tension suite au développement d'une pression capillaire. La mise en tension du liquide a deux conséquences : la première est la contraction du solide qui supporte la tension et la seconde est le transport d'eau de l'intérieur du matériau vers l'extérieur conformément au gradient de pression. Le retrait est donc la conséquence du développement de pressions capillaires non négligeables, ce qui est le cas pour les pores de petits diamètres. L'importance du retrait va dépendre des propriétés de compression du solide. En effet, la matrice solide a tendance à se rigidifier au cours du séchage de telle manière que le retrait s'arrête avant la fin de l'élimination de l'eau.

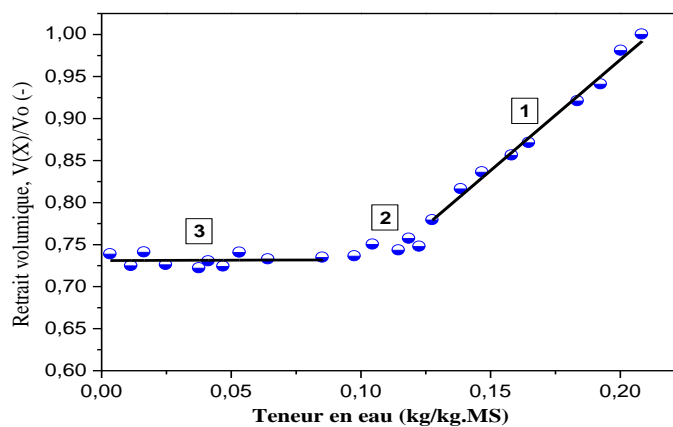


Figure 2: Courbe de retrait volumique du composé AG1 en fonction de sa teneur en eau

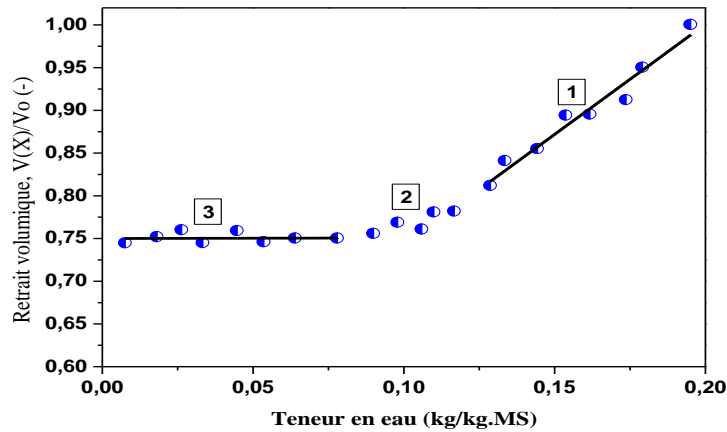


Figure 3: Courbe de retrait volumique du composé AJ1 en fonction de sa teneur en eau

2.3. Isothermes de désorption et lissage

Les isothermes de désorption expérimentalement aux températures 50, 60 et 70°C des matériaux argileux utilisées ont été déterminés en utilisant la méthode gravimétrique statique. Cette méthode assure la régulation de l'humidité à l'aide des solutions salines saturées au dessus desquelles la pression de vapeur d'eau, pour une température donnée est parfaitement connue (dans des tables de la littérature [4]. Les solutions salines saturées utilisées dans ce travail sont: (NaOH; KOH; MgCl₂ 6H₂O; K₂CO₃; NaBr; NaNO₃; NaCl; KCL; BaCL₂ 2H₂O). Ces solutions permettent d'obtenir des humidités relatives variant de 0,05 à 0,9 [7]. Le tableau 1 donne les activités de l'eau relatives aux différents sels en fonction de la température. En pratique, L'équilibre thermodynamique est considéré atteint lorsque la différence de masse entre trois mesures successives soit inférieure à 0,001g. Ensuite Les échantillons des argiles sont mis dans une étuve réglée à 105°C pendant 24 heures pour déterminer leurs masses sèches [10].

Les teneurs en eau d'équilibre ont été déterminées à l'aide de la formule suivante:

$$X_{eq} = \frac{m_{eq} - m_s}{m_s} \quad (6)$$

avec m_{eq} et m_s sont respectivement la du produit a l'équilibre et la masse du produit sec.

Le lissage de nos données expérimentales par différents modèles théoriques, semi-théoriques et empiriques d'isothermes, les plus adoptés pour les matériaux argileux montre bien que le modèle théorique de GAB, développé par [2, 6, 9] est le plus adéquat pour décrire la variation de la teneur en eau d'équilibre en fonction de l'activité de l'eau. L'expression littérale du modèle de GAB s'écrit :

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot K \cdot C' \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K a_w + K \cdot C' \cdot a_w)} \quad (7)$$

X_{eq} est la teneur en eau à l'équilibre, a_w est l'activité de l'eau dans le produit humide, X_m est la teneur en eau de la monocouche, C' est la constante de Guggenheim, k est le paramètre spécifique au modèle.

Tableau 1: Les activités d'eau (aw) des solutions de sel saturées à 40, 50, 60, et 70°C [4,7]

Solutions de sels saturées	Température (°C)			
	40	50	60	70
NaOH	0,0598	0,0583	0,0648	0,0698
KOH	0,0626	0,0572	0,0549	0,0532
MgCl ₂	0,3159	0,3054	0,2926	0,2777
K ₂ CO ₃	0,423	0,4091	0,3921	0,3737
NaBr	0,5317	0,5083	0,491	0,473
NaNO ₃	0,71	0,6904	0,6735	0,6001
NaCl	0,7501	0,7484	0,7028	0,7455
KCl	0,8232	0,812	0,8025	0,7949
BaCl ₂	0,891	0,8823	0,8728	0,8625

Les expériences réalisées des isothermes de désorption et ceux calculées par le modèle de GAB, sur les deux argiles étudiés pour différents températures (50, 60 et 70°C) sont illustrés Sur les figures 4 et 5. Le tableau 2 présente Les paramètres X_m , C' , et K , ainsi que l'erreur standard et le coefficient de corrélation caractéristiques de chaque composé.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le modèle de GAB peut décrire correctement les courbes expérimentales des isothermes des différents matériaux argileux. En effet, la principale cirière de comparaison qui est le coefficient de corrélation est très proche de l'unité (Tableau 2). D'autre part, ces figures montrent que pour une même humidité relative, la teneur en eau d'équilibre (X_{eq}) diminue lorsque la température augmente.

- La quantité d'eau adsorbée au niveau de la monocouche (exprimée par la variable X_m) est relativement faible.

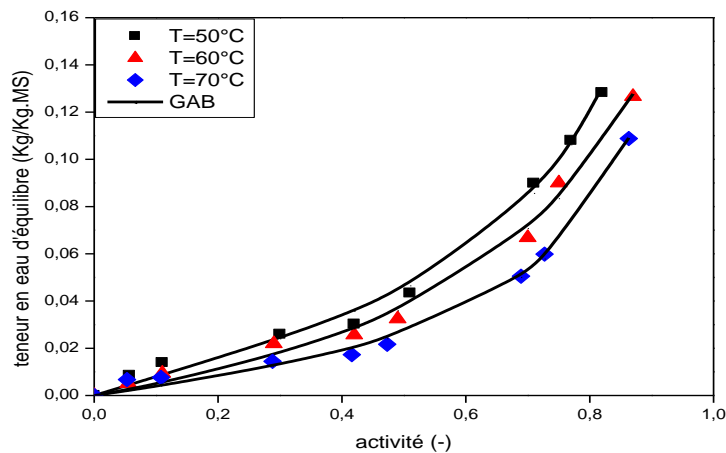


Figure 4: Isothermes de désorption de l'argile AJ1 pour différentes températures

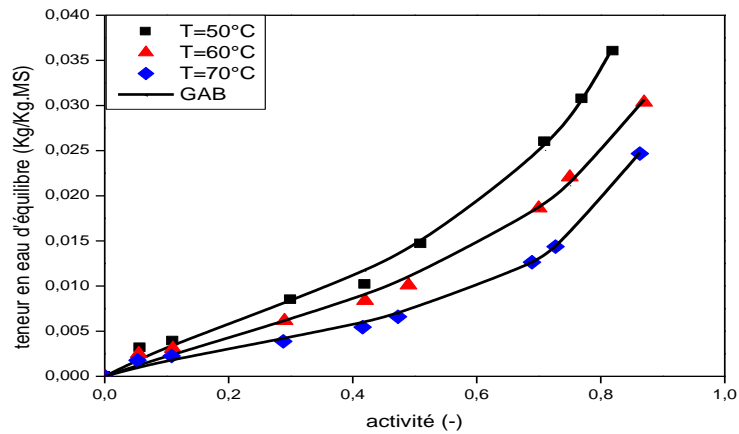


Figure 5: Isothermes de désorption de l'argile AG2 pour différentes températures

Tableau 2 : Paramètres du modèle de GAB en fonction de la température des composés argileux AJ1 et AG1

T (°C)	AJ1			AG1		
	50	60	70	50	60	70
k	0.9216	0.8072	0.9414	0.9064	0.8301	0.9414
C'	2.4746	1.0613	1.7289	4.0270	2.9540	4.4652
X _m	0.0359	0.0532	0.0231	0.0101	0.0096	0.0048
S, E	0.0043	0.0045	0.0030	0.0009	0.0008	0.0004
R ² (%)	0.9968	0.9958	0.9971	0.9981	0.9976	0.9985

2.4. Chaleur nette de désorption

La chaleur de désorption ΔH_{de} est dérivée à partir des Isostères de désorption en utilisant l'équation de Clausius Clapeyron [3,12]. Dans le domaine hygroscopique où l'eau est fortement liée au produit, la chaleur de désorption est la chaleur supplémentaire à la chaleur latente de vaporisation de l'eau ΔH_v qu'il faudrait fournir au matériau pour le déshydrater. L'équation d'un isostère de sorption est déterminée à partir de la formule de Clausius Clapeyron:

$$\ln a_w = -\frac{M_c}{RT} |\Delta H_{de}| + cst \quad (8)$$

Les isostères de désorption (Figures 6 et 7) sont des droites qui traduisent la relation entre la température et l'activité de l'eau à teneur en eau constante.

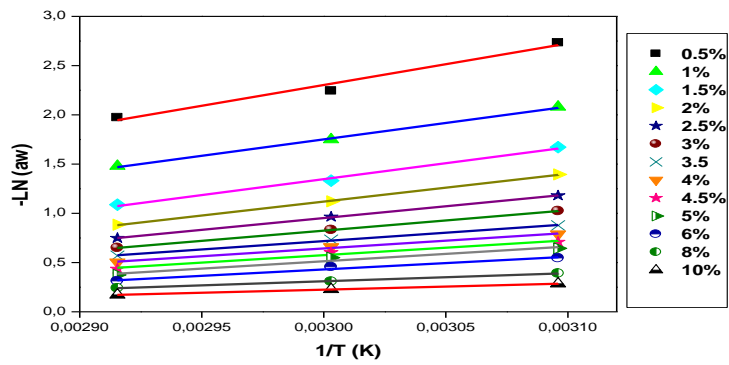


Figure 6: Isostères de désorption du composé AJ1

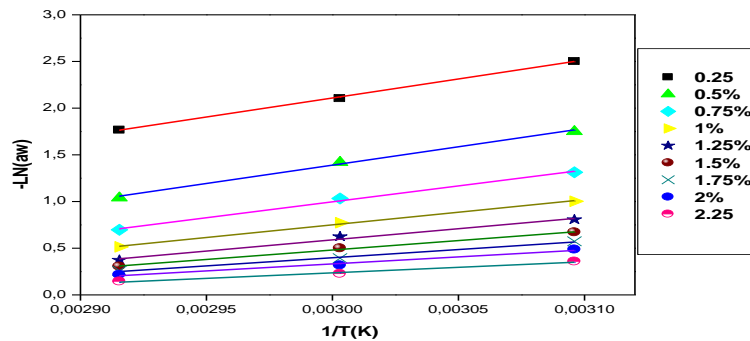


Figure 7: Isostères de désorption du composé AG2

Pour chaque teneur en eau d'équilibre, La pente des isostères permet de déterminer la chaleur isostérique correspondante.

$$Q_{st,n} = P * R \quad (9)$$

P: Pente des droites des isostères de désorptions

R: Constante des gaz parfait.

Les résultats obtenus ne sont pas très précis à cause de la petite variation de la teneur en eau avec la température.

Les résultats du calcul sont portés sur les figures 8 et 9. L'enthalpie de sorption décroît quand la teneur en eau augmente et tend vers une valeur fixe. Pour des teneurs en eau faibles, l'enthalpie de sorption est élevée ; ceci est dû à l'énergie d'interaction eau-sorbant s'ajoutant à l'enthalpie de condensation.

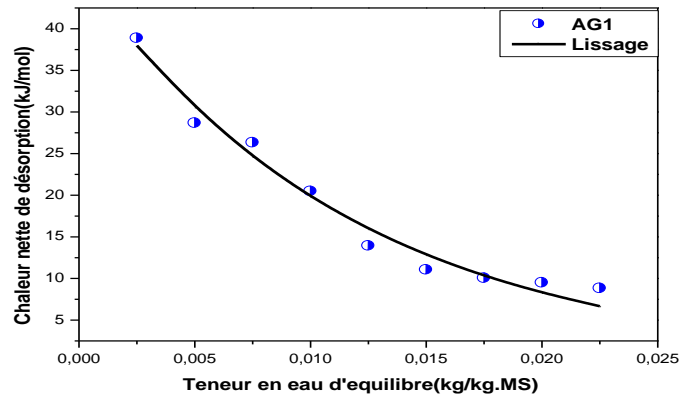


Figure 8: Chaleur nette de désorption du composé AG1

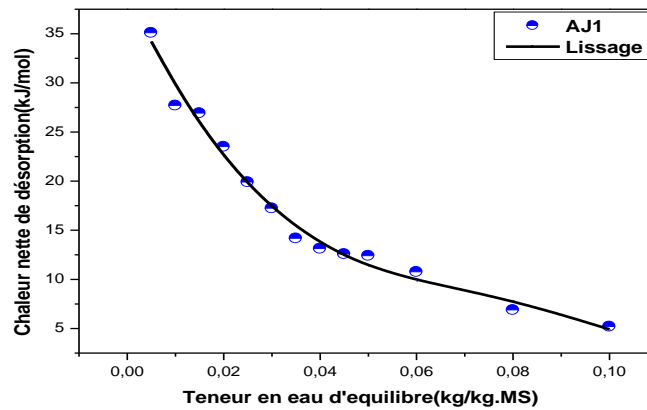


Figure 9: Chaleur nette de désorption du composé AJ1

Les courbes de la variation de la chaleur nette de désorption avec la teneur en eau sont représentées par une fonction polynomiale de degré 3 pour le composé argileux AJ1 et par une fonction exponentielle pour l'argile AG1 avec un coefficient de corrélation (R^2) proche de l'unité:

$$AJ1 \Rightarrow Q = -61629440*(X_{\text{éq}})^3 + 13525216,6*(X_{\text{éq}})^2 - 1079950,8*(X_{\text{éq}}) + 39287,8 \quad (R^2=0.99)$$

$$AG1 \Rightarrow Q = 47,21* \exp(-87,01* X_{\text{éq}}) \quad (R^2=0.98)$$

2.5. Module de relaxation

Les propriétés viscoélastiques des différents composés argileux ont été déterminées à l'aide des essais de compression-relaxation de la contrainte, en utilisant une machine de traction/compression uniaxiale (LLOYD-AMETEK TA1S). Cette machine est un nouvel équipement de l'axe séchage du LETTM.

Au cours d'un essai de compression-relaxation, une déformation (compression) constante de 3% (charge de 10N) est appliquée instantanément à l'échantillon et la force résultante (contrainte) renvoyée par l'échantillon est enregistrée en fonction du temps (durant environ 30 minutes). Cette réponse représente la force nécessaire pour maintenir la déformation constante en fonction du temps. Les échantillons des composés argileux utilisés sont de forme cylindrique de hauteur 1cm et de diamètre de base 1cm et conditionnées à différentes teneur en eau.

Les essais de compression sont commandés par le logiciel d'analyse de donnée et d'application NEXYGEN. Ce logiciel permet aussi de stocker des données sur PC et fournir des résultats calculés à partir des lectures de Force/allongement ou contrainte/allongement.

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante de 25°C et elles ont été répétées au moins trois fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. La contrainte mesurée est convertie en module d'élasticité en divisant cette dernière par la déformation constante appliquée. Les courbes de relaxation expérimentales pour différentes teneurs en eau sont indiquées sur les Figures 10 et 11.

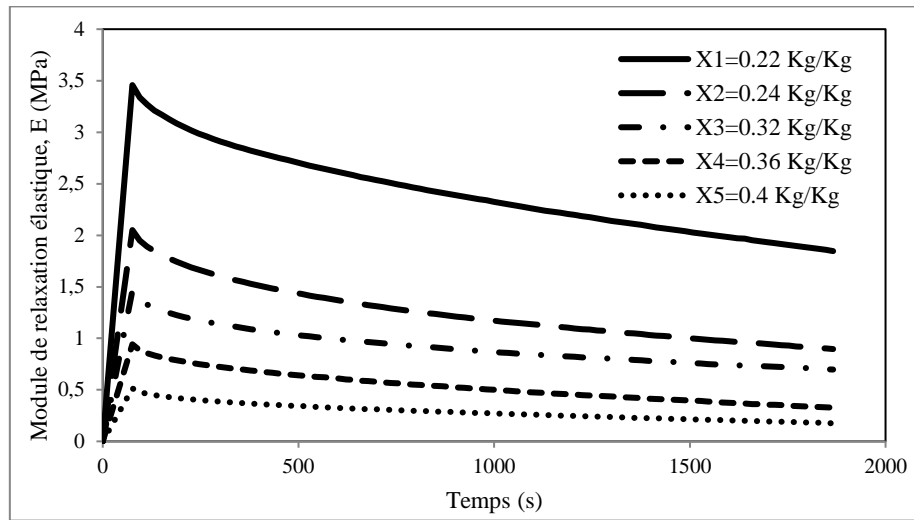


Figure 10: Module de relaxation élastique en fonction du temps à différentes teneurs en eau de l'argile AJ1

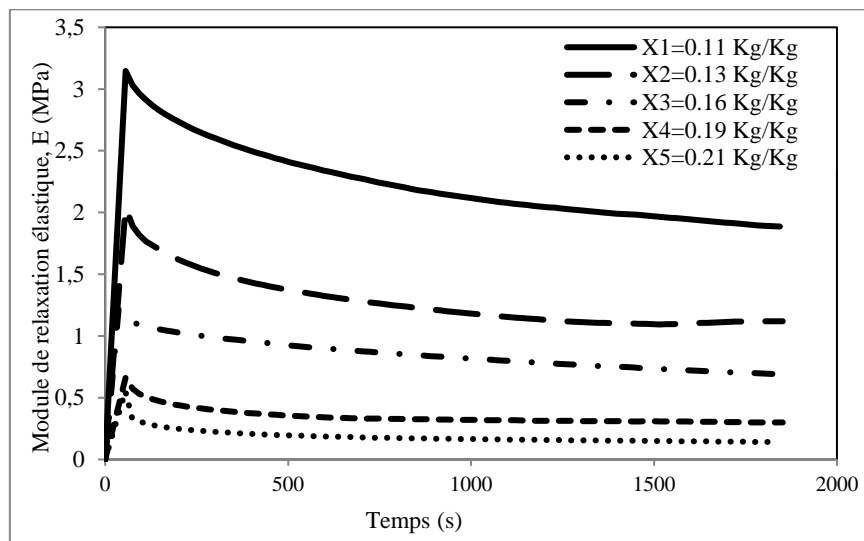


Figure 11: Module de relaxation élastique en fonction du temps à différentes teneurs en eau de l'argile AG1

Selon la théorie la plus utilisée en rhéologie, la fonction de relaxation $E(t)$ des matériaux isotropes viscoélastiques subissant une petite déformation peut être représentée par le modèle de Maxwell généralisé [5]. Ce modèle est basé sur une combinaison en parallèle de N branches de Maxwell 'ressort-amortisseur' et d'un élément 'ressort' indépendant correspondant au module d'élasticité du matériau totalement relaxé. Une branche de Maxwell est constituée d'un ressort hookéen de module d'élasticité E_i , en série avec un amortisseur newtonien de viscosité μ_i . Le temps de relaxation τ_i associé à chaque branche de Maxwell est défini comme le rapport entre la viscosité et le module d'élasticité, qui caractérise le taux de décroissance de la contrainte dans cette branche. Ce modèle s'écrit:

$$E(t) = E_c + \sum_{i=1}^N E_i \exp(-t / \tau_i) \quad (10)$$

Dans notre cas, le comportement de relaxation des matériaux argileux est bien décrit par un modèle de Maxwell à 5 paramètres ($N = 2$), composé de deux branches 'ressort-amortisseur' et d'une branche 'ressort' représentant le module d'élasticité (E_c) à temps infini. Dans le cas général, les argiles ont un caractère visqueux décrit de manière satisfaisante par le modèle de Maxwell à 5 paramètres.

L'évolution du module d'élasticité instantané E des argiles utilisées avec le temps est alors exprimée comme suit:

$$E(X, t) = E_c(X) + E_1(X) \exp[-t/\tau_1] + E_2(X) \exp[-t/\tau_2] \quad (11)$$

où E_1 et E_2 sont le module d'élasticité pour chaque branche de Maxwell, τ_1 et τ_2 sont les temps de relaxation correspondants.

Pour une teneur en eau donnée, les valeurs de ces paramètres sont déterminées par lissage de la courbe expérimentale de la fonction de relaxation par l'équation (11). Les coefficients E_c , E_1 et E_2 sont ensuite approchées par des fonctions empiriques de la teneur en eau en utilisant une analyse de régression non linéaire. Les corrélations proposées et les valeurs des paramètres sont :

$$E_c(X) = 12,5 \exp(-10,1630X) \text{ (MPa)}$$

$$E_1(X) = \frac{1}{(0,078 + 13e^6 X^{21,33})} \text{ (MPa)}$$

$$E_2(X) = \frac{1}{(0,035 + 941,4X^{9,32})} \text{ (MPa)}$$

Les valeurs des temps de relaxation τ_1 et τ_2 moyennées sur l'ensemble du domaine des teneurs en eau sont respectivement 50 s et 1500 s.

Conclusion

Dans ce travail, différentes méthodes des mesures des propriétés physiques et mécaniques des matériaux étudiés ont été présentés. Ces méthodes reposent sur l'expérimentation et le lissage des données obtenus par des lois empiriques. Toutes ces propriétés ont été mesurés à l'aide des moyens scientifiques et techniques du Laboratoire d'Energétique des Transferts Thermique et Massique. Elles sont nécessaires pour mieux comprendre le procédé de séchage de ces matériaux. Les propriétés mesurées sont également nécessaires pour la modélisation et la simulation du comportement des matériaux lors du séchage.

Nomenclature

a_w Activité de l'eau,	V_0 Volume initial, m^3
C' Constante de Guggenheim,	X Teneur en eau base sèche, $kg.kg^{-1}$
E Module de Young, Pa	X Teneur en eau base humide, $kg.kg^{-1}$
E_i Module d'élasticité, Pa	X_m Teneur en eau de la mono-couche, $kg.kg^{-1}$
E_c Module d'élasticité, Pa	X_0 Teneur en eau initiale du produit, $kg.kg^{-1}$
G Module de cisaillement, Pa	X_{cr} Teneur en eau limite du retrait, $kg.kg^{-1}$
k Paramètre spécifique au modèle du GAB,	$W(f)$ Poids du solide dans le liquide,
m_{eq} Masse du produit à l'équilibre, kg	$W(a)$ Poids du solide dans l'air,
m_s Masse du produit sec, kg	ρ Masse volumique, $kg.m^{-3}$
R Constante des gaz parfait, $J.mol^{-1}.K^{-1}$	$\rho(f)$ Masse volumique du liquide, $kg.m^{-3}$
T Température du produit, °C, K	ρ_s Masse volumique apparente du solide sec, $kg.m^{-3}$
t Temps, S	ρ_s^s masse volumique absolue du solide, $kg.m^{-3}$
V_e volume à l'état sec de l'échantillon, m^3	β Coefficient de retrait hydrique,
V Volume, m^3	τ_i temps de relaxation, S
V_a vitesse de circulation de l'air, $m.s^{-1}$	ΔH_{des} Enthalpie de désorption de l'eau, $J.kg^{-1}$

Références

- [1] D. Mihoubi: Déshydratation d'argile par compression et séchage: Aspects de modélisation et de simulation, Thèse, ENIM, Université de Monastir, Tunisie (2004).
 [2] E.A. Guggenheim: Applications of statistical mechanics. Clarendon Press, Oxford. (1966) pp.186.

- [3] E. Tsami: Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*. Vol, 14, (1991) pp 327-335.
- [4] E. Dumoulin, J.J. Bimbenet, C. Bonazzi, J.D. Daudin, E. Mabonzo, T. Turchiulj: Activité de l'eau, teneur en eau des produits alimentaires: isothermes de sorption de l'eau. *Industries Alimentaires et Agricoles. Cahier Scientifique*, (2004) pp. 8–19.
- [5] F. Pourcel; w. jomaa, J.R. Puiggali, L. Rouleau: Criterion for crack initiation during drying: Alumina Porous ceramic strength improvement. *Powder Technology*. Vol, 172, (2007) pp 120-127.
- [6] J.H. De Boer: Dynamical character of adsorption. Clarendon Press, 2ed Ed. Oxford, U.K. (1968) pp.210-219.
- [7] J.L. Multon, H. Bizot, G. Martin: Mesure de l'eau adsorbée dans les aliments. *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires*, Deuxième édition. Lavoisier Tec and Doc, Paris, (1991) 158–200.
- [8] Kamel Jeridi, Alberto López-Galindo, Massimo Setti, Fakher Jamoussi. The use of Dynamic Evolved Gas Analysis (DEGA) to resolve ceramic defects. *Applied Clay Science* 87 (2014) 292–297.
- [9] R.B. Andersen: Modifications of the BET equation. *Journal of the American Chemical Society*. Vol, 68, (1946) pp. 686-691.
- [10] S. Chemkhi : Séchage d'un milieu déformable non saturé : modélisation du couplage hygromécanique. Thèse en cotutelle entre l'université Bordeaux 1 : école doctorale sciences physiques et de l'ingénieur et l'école nationale d'ingénieurs de Monastir (2008).
- [11] W. Hajjaji, B. Moussi, M. Hachani, M. Medhioub, A. Lopez-Galindo, F. Rocha, J.A. Labrincha, F. Jamoussi: The potential use of Tithonian–Barremian detrital deposits from central Tunisia as raw materials for ceramic tiles and pigments. *Applied Clay Science* 48 (2010) 552–560.
- [12] Z.N. Veltchev, N.D. Menkov: Desorption isotherms of apples at several temperatures. *Drying Technology* Vol, 18 (2000) pp.1127-1137.