



(51) Classification internationale des brevets :
G01N 3/08 (2006.01) G01N 7/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/000734

(22) Date de dépôt international :
4 novembre 2010 (04.11.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0905293 4 novembre 2009 (04.11.2009) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016
Paris (FR). **UNIVERSITE MONTPELLIER 2 -
SCIENCES ET TECHNIQUES** [FR/FR]; 2, Place
Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BENET,
Jean-Claude** [FR/FR]; 2, rue Artémis, F-34990 Juvignac
(FR). **COUSIN, Bruno** [FR/FR]; 3935A, Chemin de la

Cigale, F-30900 Nîmes (FR). **CHERBLANC, Fabien**
[FR/FR]; 1, rue du Plan du Parc, F-34000 Montpellier
(FR). **OUBA, Samuel** [FR/FR]; Bât. 6, Ch. 309 - Cité
universitaire de la Colombière - 570, Route de Gange,
F-34096 Montpellier (FR).

(74) Mandataires : **CABINET ORES** et al.; 36, rue de St
Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).

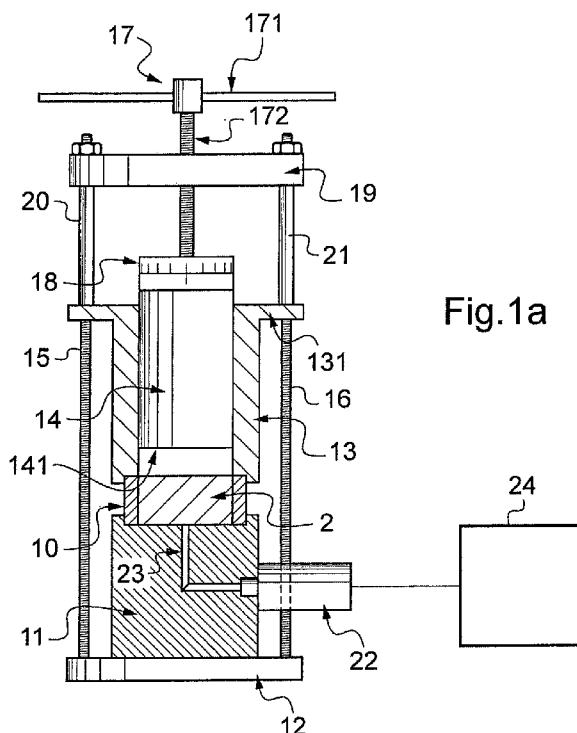
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : DEVICE FOR MEASURING THE ACTIVITY OF A LIQUID IN A COMPLEX MEDIUM AND ASSOCIATED METHOD

(54) Titre : DISPOSITIF DE MESURE DE L'ACTIVITE D'UN LIQUIDE DANS UN MILIEU COMPLEXE ET PROCEDE ASSOCIE



(57) Abstract : A device for measuring the activity of a liquid in a complex medium and an associated method, the device comprising a sealed enclosure in which the complex medium is intended to be placed and means for maintaining this enclosure at a constant temperature T, characterized in that it comprises: a means (14) for modifying the total volume of the enclosure; a pressure sensor (22) for measuring the total pressure in the enclosure; and means (24) for calculating the activity of the liquid in the complex medium from the temperature T, from the total volume of the enclosure and from the total pressure in the enclosure.

(57) Abrégé : Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe et un procédé associé, le dispositif comprenant une enceinte fermée dans laquelle le milieu complexe est destiné à être disposé et des moyens pour maintenir cette enceinte à une température T constante, caractérisé en ce qu'il comprend : un moyen (14) pour modifier le volume total de l'enceinte; un capteur de pression (22) pour mesurer la pression totale dans l'enceinte; un moyen (24) pour calculer l'activité du liquide dans le milieu complexe, à partir de la température T, du volume total de l'enceinte et de la pression totale dans l'enceinte.



TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

DISPOSITIF DE MESURE DE L'ACTIVITE D'UN LIQUIDE DANS UN MILIEU COMPLEXE ET PROCEDE ASSOCIE

La présente invention se rapporte au domaine de la mesure
5 de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe.

Un milieu complexe est un milieu composé d'une combinaison
d'au moins une phase solide et d'une phase liquide, et comportant
généralement une phase gazeuse, ces phases étant imbriquées l'une dans
l'autre de sorte que les éléments de volume les contenant sont séparés par
10 des interfaces entre phases de grande extension. Ces interfaces de grande
extension modifient les propriétés thermodynamiques des phases ainsi que
des constituants formant ces phases.

En fonction de la nature de la phase solide, on peut distinguer
les milieux poreux, lesquels comportent une structure solide rigide, les pâtes
15 et gels, lesquels présentent une structure solide déformable, les poudres,
lesquelles présentent une structure solide formée d'un assemblage de grains
ou encore les produits agroalimentaires dont la phase solide conserve la
forme de la structure cellulaire des tissus biologiques dont ils sont issus.

La phase liquide est généralement de l'eau, mais on peut
20 également trouver un autre liquide.

Lorsque la phase gazeuse est absente du milieu complexe,
on parle alors de milieu saturé. Le milieu complexe comprend alors une phase
solide et une phase liquide.

L'activité d'un liquide est un paramètre représentatif de la
25 liaison physico-chimique de ce liquide avec le milieu complexe considéré,
c'est-à-dire de l'interaction entre ce liquide et ce milieu complexe. Plus
précisément, elle est définie par le rapport entre la pression partielle de
vapeur du liquide dans le milieu complexe considéré et la pression de vapeur
saturante du liquide pur à la même température.

30 La présente invention se rapporte notamment au domaine de
la mesure de l'activité de l'eau dans un milieu complexe.

Un dispositif adapté pour effectuer la mesure de l'activité de l'eau dans un milieu complexe trouve application dans les secteurs d'activité économique où l'eau possède un rôle important, par exemple dans l'agro-alimentaire.

5 En effet, un tel dispositif permet d'assurer la maîtrise de la qualité des produits lors des phases d'élaboration, de conditionnement, de stockage ou de transport de produits alimentaires en s'assurant que l'activité de l'eau ne dépasse pas une valeur critique au-delà de laquelle il existe un risque de dégradation des produits par le développement de
10 microorganismes. Par ailleurs, la connaissance de l'activité de l'eau peut permettre de réguler les qualités gustatives ou la texture des produits alimentaires.

Il peut également s'agir d'une application dans le domaine des poudres, en particulier dans l'industrie pharmaceutique. Dans ce cas, la
15 mesure de l'activité d'un liquide est représentative de la liaison entre ce liquide et la poudre. Cette donnée est intéressante pour contrôler l'agglomération de la poudre, et par suite, la réalisation de comprimés.

Le domaine de la biologie et/ou de la biotechnologie peut être concerné. En biofiltration par exemple, on utilise des microorganismes pour
20 produire des molécules ou pour dépolluer l'air ou des liquides pollués. Ces microorganismes doivent être maintenus dans des conditions optimales en régulant la température et l'activité de l'eau pour une bonne alimentation hydrique.

Dans le génie civil, la plupart des matériaux de construction
25 sont poreux (bétons, plâtres, bois). L'activité de l'eau dans ces matériaux gère le transfert de masse, lequel conditionne la dégradation de ces matériaux dans le temps.

En agronomie, l'alimentation hydrique des plantes est déterminée par l'activité de l'eau. Au-dessous d'une certaine activité, qui
30 dépend de la plante, cette alimentation n'est plus possible. De plus, les réactions chimiques dans la solution du sol qui participent à l'alimentation

minérale de la plante, sont fortement dépendantes de l'activité de l'eau. Cette activité est donc un paramètre important pour une bonne gestion des sols.

On peut également citer, de façon non limitative, bien d'autres domaines d'application comme le génie médical, l'archéologie ou la
5 préservation d'œuvres d'art.

On connaît des dispositifs et/ou procédés pour mesurer l'activité d'un liquide dans de tels milieux.

En particulier, un procédé connu et largement répandu pour mesurer l'activité de l'eau est celui des solutions salines saturées (SSS).

10 Ce procédé consiste tout d'abord à déterminer l'isotherme de désorption d'un milieu poreux étudié. L'isotherme de désorption est la courbe représentant l'évolution de la teneur en eau (ordonnée) en fonction de l'évolution de l'activité de l'eau (abscisse).

A cet effet, on place un échantillon formant milieu poreux dans
15 une enceinte isotherme, l'échantillon étant suspendu au-dessus de la solution saline saturée du sel choisi (NaCl, KCl, KOH, etc...). L'enceinte est une enceinte fermée permettant de définir un volume interne à cette enceinte. Dans ce volume, l'activité est régulée de façon précise par le sel. La température est régulée par un dispositif externe.

20 A l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire lorsque la masse de l'échantillon n'évolue plus, l'activité de l'eau dans l'échantillon est alors égale à l'activité de l'eau dans la solution saline, et dans la phase gazeuse. En vertu de la loi des gaz parfaits applicable à la vapeur d'eau, cette activité est égale à l'humidité relative de l'air humide dans l'enceinte. La mesure de la
25 pression partielle de vapeur d'eau conduit alors à la connaissance de l'activité de l'eau dans l'échantillon.

On mesure alors la teneur en eau dans l'échantillon, afin d'obtenir un couple (teneur en eau, activité de l'eau).

En répétant les étapes précédentes avec des solutions
30 salines diverses, on est alors en mesure d'établir la courbe complète de l'isotherme de désorption. Le tableau 1 ci-dessous donne les valeurs

d'humidités relatives à l'équilibre pour différents sels utilisés – norme NF X 15-119.

Sel	Humidité relative ou activité de l'eau, à l'équilibre (%)
$C_2H_3KO_2$	22.5
$CR_2Na_2O_7, 2H_2O$	51.7
K_2SO_4	96
KOH	7.2
MgCl	33.4
NaCl	75.3

Tableau 1

5

Une fois que l'isotherme de désorption a été déterminée, il suffit de mesurer la teneur en eau dans l'échantillon pour déduire l'activité de l'eau dans cet échantillon.

Un inconvénient de ce procédé est que le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermodynamique entre la solution saline saturée et l'échantillon est long, de quelques jours jusqu'à 1 mois lorsque l'activité de l'eau s'approche de la valeur unité.

Un autre inconvénient de ce procédé est qu'il est indirect, dans la mesure où il nécessite la détermination préalable de l'isotherme de désorption pour obtenir l'activité de l'eau dans le milieu poreux.

Or, la détermination d'une seule isotherme de désorption ne représente pas, généralement, de façon suffisamment précise le comportement d'un milieu naturel, ce dernier pouvant présenter une forte variabilité. Cette variabilité est par exemple due, dans le domaine agro-alimentaire, aux origines génétiques ou variétales des produits, ou aux procédés de traitement de ces produits.

Un autre inconvénient de ce procédé est qu'il est limité à la mesure de l'activité de l'eau. Ce procédé ne peut donc pas concerner des

applications pour lesquelles la mesure de l'activité d'un liquide autre que l'eau serait nécessaire. C'est par exemple le cas dans le domaine de l'environnement, pour la dépollution des sols où la mesure de l'activité d'un liquide autre que l'eau pourrait permettre d'évaluer la fixation d'un polluant non aqueux (COV, hydrocarbures, etc...).

Par ailleurs, certains dispositifs font varier l'humidité relative de l'air dans l'enceinte, dans laquelle l'échantillon dont on cherche à connaître l'activité est placé, et on pèse à chaque fois l'échantillon. Pour faire varier l'humidité relative, un procédé connu consiste par exemple à alimenter l'enceinte avec des vapeurs d'eau différentes.

Il n'y a donc pas besoin d'insérer une nouvelle solution saline à chaque fois qu'on effectue un point de mesure. De plus, l'équilibre thermodynamique étant obtenu plus rapidement avec ces procédés, la durée nécessaire à l'acquisition de l'isotherme est moins élevée.

Toutefois, si ces procédés améliorent la vitesse d'acquisition de l'isotherme de désorption, ils restent cependant indirects et limités à la mesure de l'activité de l'eau.

Par ailleurs, ils nécessitent une régulation de l'humidité relative dans l'enceinte isotherme qui peut s'avérer délicate, et généralement moins précise qu'avec le procédé des solutions salines saturées.

Pour effectuer une régulation d'une précision comparable au procédé des solutions salines saturées, il peut être envisagé d'utiliser des dispositifs comprenant des capteurs dits « à point de rosée ». Ces capteurs sont cependant difficiles à mettre en œuvre.

Un autre procédé de mesure de l'activité de l'eau consiste à effectuer des paliers de température dans une enceinte fermée contenant l'échantillon. La pression totale de la phase gazeuse ainsi que l'humidité relative de l'air sont mesurées pour chaque palier, une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

Là encore, une difficulté de ce type de procédé provient de la mesure de l'humidité relative, et des limites du capteur utilisé à cet effet.

En outre, le procédé de mesure de la teneur en eau employé (loi de Kelvin) restreint le domaine d'application du procédé. Si le procédé est applicable pour des milieux poreux dans lequel le liquide est susceptible de se déplacer par capillarité, il n'est pas utilisable pour des milieux poreux plus fins, tels que des sols argileux, ou pour des milieux pour lesquels l'interface liquide/gaz n'existe pas, tels que des produits agroalimentaires ou des tissus biologiques.

Un objectif de l'invention est de proposer un dispositif de mesure de l'activité d'un liquide, non limité à l'eau, dans un milieu complexe et permettant d'obtenir cette activité directement, c'est-à-dire sans avoir besoin de déterminer au préalable l'isotherme de désorption de ce milieu.

Pour atteindre cet objectif, l'invention propose un dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe, comprenant une enceinte fermée dans laquelle le milieu complexe est destiné à être disposé et des moyens pour maintenir cette enceinte à une température T constante, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un moyen pour modifier le volume total de l'enceinte ;
- un capteur de pression pour mesurer la pression totale dans l'enceinte ;
- un moyen pour calculer l'activité du liquide dans le milieu complexe, à partir de la température T , du volume total de l'enceinte et de la pression totale dans l'enceinte.

Le dispositif pourra prévoir d'autres caractéristiques techniques, prises seules ou en combinaison :

- un moyen pour modifier le volume total de l'enceinte est un piston susceptible de se déplacer pour modifier ce volume, une face dudit piston formant une paroi de l'enceinte ;
- l'enceinte est formée par un cylindre fermé à l'une de ses extrémités par un porte-échantillon et, à l'autre de ses extrémités, par ladite face du piston ;

- le cylindre est monté sur des tiges, elles-mêmes montées sur un socle du dispositif ;
- le porte-échantillon est monté sur une embase, elle-même montée sur le socle ;
- 5 - il comprend des moyens pour déplacer le piston dans le cylindre, par exemple du type vis/écrou ;
- il comprend un tambour gradué pour repérer la position du piston dans le tube cylindrique ;
- il comprend un godet disposé à l'intérieur du porte-échantillon.

10 Pour atteindre cet objectif, l'invention propose également un procédé de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant, après avoir placé le milieu complexe dans une enceinte fermée, isotherme de température T, à :

- (a) effectuer un incrément élémentaire Δv_j de volume de l'enceinte ;
- 15 (b) après atteinte de l'équilibre thermodynamique entre le milieu complexe et l'enceinte, conserver la pression totale p_i mesurée dans l'enceinte;
- (c) déterminer une relation (R1) entre la pression totale p_i , la pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre p_{veq} et la pression partielle du gaz parfait ne se dissolvant pas, par exemple l'air, cette dernière
- 20 étant exprimée à l'aide de la loi des gaz parfaits, de sorte que la relation (R1) s'écrit :

$$p_i = p_{veq} + n_a \frac{RT}{v_i} \quad (R1)$$

où :

25

R est la constante des gaz parfaits ;

n_a est le nombre de moles du gaz parfait ne se dissolvant pas ;

v_i est le volume total de l'enceinte, défini par la relation :

$$v_i = v_0 + \sum_{j=1}^i \Delta v_j \quad \text{avec } v_0 \text{ le volume initial de l'enceinte}$$

(d) répéter les étapes (a) à (c) n fois, avec $n \geq 1$ si le volume initial de l'enceinte est connu ou $n \geq 2$ dans le cas contraire, pour en déduire la valeur de la pression partielle de vapeur d'équilibre p_{veq} ; et

(e) calculer l'activité de l'eau a_w dans le milieu complexe par la relation

5 (R2) suivante :
$$a_w = \frac{p_{\text{veq}}}{p_{\text{vs}}(T)} \quad (\text{R2})$$

où : $p_{\text{vs}}(T)$ est la pression de vapeur saturante du liquide pur à la température T.

Le procédé de mesure de l'activité du liquide dans le milieu complexe pourra prévoir une étape (d) consistant à répéter les étapes (a) à (c)
10 au moins 5 fois.

D'autres caractéristiques, objectifs et avantages de l'invention seront énoncés dans la description détaillée ci-après faite en référence aux figures annexées, sur lesquelles :

- 15 - la figure 1, qui comprend les figures 1(a) et 1(b), représente un dispositif conforme à l'invention en vue de coupe longitudinale, la figure 1(a) concernant plus précisément le dispositif comportant un porte-échantillon adapté pour recevoir un échantillon au sein duquel l'activité d'un liquide doit être déterminée, la figure 1(b) représentant quant à elle une variante de réalisation pour laquelle il est prévu un godet disposé
20 dans le porte-échantillon ;
- la figure 2 représente les mesures de l'activité de l'eau de l'échantillon obtenues, d'une part, par le dispositif de la figure 1 et d'autre part, par le procédé de référence des solutions salines saturées, dont les données sont issues de la littérature (tableau 1) ;
- 25 - la figure 3 représente l'évolution de la teneur en eau w d'un échantillon en fonction de l'activité de l'eau a_w de cet échantillon d'une part, avec le procédé mis en œuvre avec le dispositif de la figure 1 et d'autre part, avec le procédé de référence des solutions salines saturées.

Présentation du dispositif selon l'invention

Le dispositif expérimental 1 représenté sur la figure 1(a) comprend un porte-échantillon 10 dans lequel un échantillon 2 comporte un
5 liquide dont on cherche à déterminer l'activité.

Le porte-échantillon 10 est lui-même placé sur une embase 11, cette dernière étant montée sur un socle 12 du dispositif présentant un diamètre plus important que celui de l'embase 11.

Au-dessus du porte-échantillon 10, il est prévu un tube de
10 forme cylindrique 13 à l'intérieur duquel un piston 14 peut se déplacer.

Le cylindre 13 comporte une collerette 131 au niveau de son extrémité supérieure. Des tiges 15, 16 maintiennent le cylindre 13 en position par cette collerette 131. A cet effet, les tiges 15, 16 sont également montées sur le socle 12 du dispositif 1 et assurent le positionnement axial du cylindre
15 13.

L'étanchéité entre le porte-échantillon 10, le cylindre 13 et l'embase 11 est assurée par des joints toriques (non représentés).

Le déplacement du piston 14 à l'intérieur du cylindre 13 est assuré par un système de type vis-écrou 17 dont la vis 171 met en œuvre une
20 tige filetée 172.

Le guidage de la tige filetée 172 est assuré par un guide 19. Le guide 19 est monté sur la collerette 131 du cylindre 13, par l'intermédiaire de tiges 20, 21. Le guide 19 est ainsi maintenu en position par rapport au cylindre 13 et par suite, par rapport au socle 12 et à l'embase 11.

25 Un tambour gradué 18 permet de repérer la position du piston 14 dans le cylindre 13.

Un capteur de pression 22 est monté sur l'embase 11, et relié à l'enceinte par l'intermédiaire d'un canal fluidique 23. L'enceinte est formée par le cylindre 13, le piston 14, dont une face 141 fermant une première
30 extrémité de l'enceinte et, le porte-échantillon 10 fermant l'autre extrémité de l'enceinte. L'enceinte est donc une enceinte fermée permettant de définir un

volume interne. Le capteur de pression 22 permet de mesurer la pression au sein de l'enceinte,

Le dispositif 1 comprend également des moyens (non représentés) pour maintenir une température constante dans l'enceinte.

5 Le tableau 2 ci-dessous fournit un exemple des caractéristiques pouvant être retenues pour le dispositif 1. Le dispositif 1 étant un dispositif expérimental, ces dimensions sont fournies à titre indicatif et ne préjugent pas de dimensions susceptibles d'être employées pour un dispositif commercial.

10

Diamètre du piston 14	44,5mm
Course maximale du piston 14	120mm
Course du piston 14 pour un tour de vis 172	1,75mm
Variation du volume de l'enceinte pour un tour de vis	2,722cm ³
Volume du porte-échantillon 10	12,07cm ³
Précision du capteur de pression 22	40Pa

Tableau 2

15 Il est possible de disposer un godet 110 dans le porte-échantillon 10, comme représenté sur la figure 1(b). Ce godet 110 peut ainsi permettre de contenir des produits divers, tels que des poudres, pâtes ou gels. Dans ce cas, le canal fluidique 23 traverse le godet 110 sur toute sa hauteur pour que la pression dans l'enceinte soit transmise au capteur de pression 22.

20

Présentation du procédé mis en œuvre avec le dispositif selon l'invention

Avec le dispositif décrit précédemment, on place ainsi un échantillon 2 formant milieu complexe dans l'enceinte isotherme (température T) du dispositif. Le volume de l'enceinte (volume interne) peut varier avec le déplacement du piston 14. A un état initial du piston 14 dans le cylindre 13, on peut associer un volume initial correspondant v_0 de l'enceinte.

25

Le volume initial v_0 inclut le volume de l'enceinte et les volumes des pores du milieu complexe non occupées par un liquide, mais par un gaz. Généralement, la valeur du volume initial v_0 n'est pas connue dans la mesure où l'on ne connaît pas le volume de l'échantillon 2 qui n'est pas occupé par le liquide, mais par un gaz.

A partir de ces conditions, le procédé de mesure de l'activité du liquide dans l'échantillon 2 est le suivant.

On effectue un incrément élémentaire Δv_j de volume de l'enceinte en déplaçant le piston 14. Cet incrément de volume est déterminé à partir de la lecture du tambour gradué, lequel fournit le nombre de tour de vis, et de la conversion à effectuer entre le nombre de tours de vis et la variation de volume. Dans le cadre des essais présentés ici, chaque incrément Δv_j correspond à deux tours de vis, ce qui correspond à $\Delta v_j = 5 \text{ cm}^3$ environ (cf. Tableau 2). Il faut par ailleurs noter que cet incrément peut être ajusté à l'échantillon étudié, sa valeur pouvant être augmentée ou réduite en fonction de la quantité de liquide présente dans l'échantillon afin de ne pas produire de variations notables de la teneur en liquide dans l'échantillon.

L'enceinte est remplie d'un gaz constitué par un gaz parfait ne se dissolvant pas, par exemple de l'air, et de la vapeur de liquide en équilibre avec l'eau liquide comprise dans l'échantillon 2. La pression totale dans l'enceinte, laquelle est la pression totale de la phase gazeuse, correspond à la somme de la pression partielle de l'air et de la pression partielle de la vapeur de liquide.

Après avoir atteint l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur du liquide contenu dans l'échantillon et sa phase liquide, on conserve alors la mesure de la pression totale dans l'enceinte, notée p_i pour un incrément i , avec le capteur de pression 22.

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la pression totale visualisée en continu sur un écran de visualisation (non représenté) n'évolue plus. De préférence, on met en œuvre un critère sur la variation relative de pression entre deux mesures successives, variation en dessous de

laquelle l'équilibre thermodynamique est considéré comme atteint. Par exemple, on peut admettre que l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la variation de pression entre deux mesures successives est de l'ordre de la précision du capteur de pression 22, soit 100Pa avec le dispositif expérimental utilisé.

En appliquant la loi des gaz parfaits à l'air compris dans l'enceinte, la pression totale dans l'enceinte p_i s'écrit alors :

$$p_i = p_{\text{veq}} + n_a \frac{RT}{v_i} \quad (\text{R1})$$

où :

- 10 p_{veq} est la pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre (Pa) ;
- n_a est le nombre de moles du gaz parfait ne se dissolvant pas, par exemple de l'air, compris dans l'enceinte (mol) ;
- R est la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- T est la température absolue dans l'enceinte (K) ; et
- 15 v_i est le volume total de l'enceinte (m^3).

Le volume total v_i de l'enceinte est défini par la relation : $v_i = v_0 + \sum_{j=1}^i \Delta v_j$ où j

est l'indice du nombre d'incrément de volume effectués.

Dans la relation (R1), les valeurs de la pression totale p_i et de la température T de l'enceinte sont connues, tout comme la valeur de l'incrément de volume de l'enceinte Δv_j .

En revanche, les valeurs de la pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre p_{veq} et du nombre de moles, dans l'enceinte, de gaz parfait ne se dissolvant pas ne sont pas connues. Dans les essais présentés ici, la nature de l'échantillon ne permet pas de connaître directement ce volume initial v_0 , lequel forme donc une inconnue supplémentaire.

Pour cette raison, il est nécessaire d'effectuer les étapes qui précèdent un nombre n de fois tel que $n \geq 2$. Ceci permet d'obtenir trois relations à partir de la relation R1, et d'en déduire ces trois inconnues. De

préférence, et pour accroître la précision du procédé, on pourra réaliser plus d'incrément de volume, par exemple entre 6 et 8.

La pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre p_{veq} ne dépend que de la teneur w en eau de l'échantillon 2. On peut de plus
 5 considérer que la teneur en eau w de l'échantillon 2 varie peu pendant toute la mesure.

Cette hypothèse est justifiée par la différence de masses volumiques entre l'eau sous forme liquide et sous forme vapeur.

Par exemple, à 30°C, la masse volumique de la vapeur d'eau
 10 saturante est de 0,035kg/m³. Ainsi, pour une enceinte dont le volume est d'environ 30cm³, la quantité de vapeur d'eau évaporée est d'environ 10⁻³g, soit de l'ordre de l'incertitude des balances de précision employées pour effectuer la mesure de la teneur en eau du milieu complexe. Ainsi, si on effectue 6 incréments de volume, chaque incrément de volume peut faire
 15 environ 5cm³, sans modifier la teneur en eau de l'échantillon.

Par ailleurs, cette hypothèse est également vérifiée dans la suite de la description, par comparaison des résultats fournis par le dispositif selon l'invention à une référence.

Dès lors, la pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre
 20 p_{vi} peut être considérée comme une pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre p_{veq} pour la teneur en liquide w considérée. Elle est identique pendant toute la mesure de l'activité de liquide dans l'échantillon 2.

On obtient ainsi une valeur précise de la pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre p_{veq} , pour la teneur en liquide w considérée.

25 L'activité de l'eau a_w dans l'échantillon 2 se déduit alors de la relation suivante :

$$HR = \frac{p_{\text{veq}}}{p_{\text{vs}}(T)} = a_w \quad (\text{R2})$$

où :

HR est l'humidité relative d'équilibre du gaz parfait ne se dissolvant pas, par
 30 exemple de l'air, dans l'enceinte; et

$P_{vs}(T)$ la pression de vapeur saturante du liquide pur à la température T de l'enceinte.

En effet, à l'équilibre thermodynamique, l'activité de l'eau a_w dans l'échantillon 2 correspond à l'humidité relative HR d'équilibre de l'air dans l'enceinte.

Les calculs effectués lors de la mise en œuvre du procédé sont mis en œuvre par un moyen de calcul 24, tel qu'un ordinateur. Celui-ci permet, connaissant la température T de l'enceinte, l'incrément élémentaire de volume de l'enceinte Δv_j et la pression totale p_i fournie par le capteur de pression 22, de calculer la pression d'équilibre p_{veq} , puis l'activité du liquide a_w dans l'échantillon 2.

Par exemple, si on effectue 6 incréments de volume, le système d'équations obtenu est résolu par la méthode des moindres carrés, le calcul étant arrêté lorsque les 6 équations du système sont satisfaites à 10^{-4} près. Ceci conduit à une très grande précision sur la détermination de v_0 , p_{veq} et n_a .

Lorsque le moyen de calcul 24 est un ordinateur et dans le cadre du mode de réalisation représenté sur la figure 1, la température T de l'enceinte et l'incrément de volume de l'enceinte Δv_j peuvent être introduits par l'opérateur directement dans l'ordinateur 24, la pression totale de l'enceinte étant quant à elle reçue directement par l'ordinateur 24.

Bien entendu, on pourrait prévoir un dispositif plus perfectionné dans lequel l'opérateur n'aurait pas à intervenir.

25 Présentation des essais réalisés

1^{er} essai

Pour valider la précision des mesures de l'activité de l'eau a_w dans l'échantillon 2, le Demandeur a réalisé des essais comparatifs par rapport au procédé de référence des solutions salines saturées (norme NF X 15-119).

Les résultats sont présentés sur la figure 2, où l'activité de l'eau a_w dans l'échantillon 2 obtenue par la méthode des sels saturés est représentée en abscisse et l'activité de l'eau a_w dans l'échantillon 2 obtenue par le procédé selon l'invention est représenté en ordonnée.

5 On constate une très bonne concordance dans les résultats obtenus par les deux procédés.

2^{ème} essai

10 Le Demandeur a déterminé l'isotherme de désorption d'un sol limoneux argileux (SLA) avec le dispositif selon l'invention, et l'a comparé à l'isotherme établie par le procédé de référence des solutions salines saturées (SSS).

15 Le procédé mis en œuvre avec le dispositif selon l'invention est donc celui décrit précédemment, en répétant cependant plusieurs fois les étapes décrites avec des échantillons comprenant différentes teneurs en eau, et ce afin d'obtenir une courbe complète de l'isotherme de sorption/désorption. En réalité, l'échantillon 2 n'a donc subi ni sorption ni désorption, chaque échantillon ayant été préparé avec une teneur en eau w donnée, la teneur étant différente d'un échantillon à l'autre.

20 Au contraire, avec le procédé de référence des solutions salines saturées, on a représenté un essai effectué avec une désorption d'un tel échantillon.

25 Pour le reste, les conditions de mise en œuvre des deux procédés sont les mêmes (température de l'enceinte, nature de l'échantillon considéré, etc...).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.

30 Les résultats obtenus par les deux procédés sont très proches. La légère différence constatée entre l'évolution des deux courbes s'explique par le fait que les échantillons n'ont subi aucune sorption/désorption avec le procédé selon l'invention. Or, il est connu de l'homme du métier qu'il existe une hystérésis selon qu'on effectue une sorption ou une désorption d'un échantillon.

Bien que la courbe de sorption susceptible d'être obtenue avec le procédé des solutions salines saturées ne soit pas représentée sur la figure 3, il serait aisé à l'homme du métier de constater que la courbe obtenue avec le procédé selon l'invention se situe entre la courbe de désorption et la
5 courbe de sorption obtenues avec le procédé des solutions salines saturées.

Le procédé selon l'invention est donc précis et peut être comparé, sur ce point, au procédé de référence des solutions salines saturées.

Par ailleurs, outre le fait qu'il ne nécessite aucun
10 consommable, le procédé selon l'invention présente plusieurs avantages.

En effet, il est beaucoup plus rapide que le procédé des solutions salines saturées. L'équilibre thermodynamique est obtenu en quelques heures, quelle que soit la valeur de l'activité de l'eau dans le milieu poreux considéré. Pour rappel, le temps nécessaire à obtenir cet équilibre
15 thermodynamique avec le procédé des solutions salines saturées est de plusieurs jours, et peut atteindre quasiment un mois pour une activité de l'eau tendant vers l'unité.

Cet avantage est tout particulièrement appréciable dans des applications biologiques, pour lesquelles le milieu poreux considéré peut se
20 dégrader rapidement.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention est direct, en ce sens où il ne nécessite pas la détermination préalable de l'isotherme de désorption, la détermination de la pression partielle d'équilibre p_{veq} déduite des mesures effectuées par l'intermédiaire de la relation (R1) permettant de calculer
25 l'activité de l'eau a_w , par l'intermédiaire de la relation (R2).

De plus, le dispositif employé pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention est particulièrement simple dans sa construction mécanique et sa régulation. Il ne nécessite en outre qu'un capteur de pression et, éventuellement, de température.

30 Le procédé selon l'invention ne met pas en œuvre de régulation de l'humidité de l'air dans l'enceinte, ni même de mesure de cette

humidité relative, mais se base sur la mesure de la pression partielle d'équilibre p_{veq} pour la teneur en eau w considérée, l'activité du liquide a_w étant quant à elle déduite par l'intermédiaire de la relation R2.

Par suite, il est possible de déterminer l'activité de liquides
5 autres que l'eau. En effet, la pression partielle d'équilibre d'autres liquides dans l'enceinte peut être mesurée avec le dispositif selon l'invention.

Une application envisageable est celle de la pollution des sols, par exemple par des composés organiques volatils (COV).

Plus généralement, le dispositif selon l'invention peut mesurer
10 l'activité d'un liquide non seulement dans des milieux poreux, mais également dans des milieux tels que des poudres, pâtes ou gels.

Dans le cas où le milieu complexe est un milieu saturé, le volume initial v_0 est limité au seul volume de l'enceinte et peut être connu en effectuant une mesure par un moyen prévu à cet effet (non représenté). Dès
15 lors, l'équation R1 ne comporte plus que deux inconnues que sont la pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre p_{veq} et le nombre de mole n_a de gaz parfait ne se dissolvant pas, contenu dans l'enceinte. Le volume initial de l'enceinte v_0 étant connu, l'étape (d) du procédé consiste alors à répéter n fois les étapes (a) à (c) de ce procédé, avec $n \geq 1$.

20 Le dispositif conforme à l'invention comporte un piston déplaçable à l'intérieur du cylindre 13 pour faire varier le volume de l'enceinte. L'homme du métier comprendra cependant que tout autre moyen pour faire varier ce volume peut être envisagé.

Il faut enfin noter que le dispositif peut être utilisé pour
25 effectuer une autre mesure que celle de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe. Ainsi, le dispositif peut être utilisé pour mesurer la pression partielle de vapeur d'un liquide pur.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe (2), comprenant une enceinte fermée dans laquelle le milieu
5 complexe est destiné à être disposé et des moyens pour maintenir cette enceinte à une température T constante, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un moyen (14) pour modifier le volume total de l'enceinte ;
- un capteur de pression (22) pour mesurer la pression totale dans l'enceinte ;
- 10 • un moyen (24) pour calculer l'activité du liquide dans le milieu complexe, à partir de la température T, du volume total de l'enceinte et de la pression totale dans l'enceinte.

2. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon la revendication 1, dans lequel le moyen (14) pour
15 modifier le volume total de l'enceinte est un piston susceptible de se déplacer pour modifier ce volume, une face (141) dudit piston formant une paroi de l'enceinte.

3. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon la revendication précédente, dans lequel l'enceinte est
20 formée par un cylindre (13) fermé à l'une de ses extrémités par un porte-échantillon (10) et, à l'autre de ses extrémités, par ladite face (141) du piston (14).

4. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon la revendication précédente, dans lequel le cylindre
25 (13) est monté sur des tiges (15, 16), elles-mêmes montées sur un socle (12) du dispositif.

5. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon la revendication précédente, dans lequel le porte-échantillon (10) est monté sur une embase (11), elle-même montée sur le
30 socle (12).

6. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel il est prévu des moyens (17, 19) pour déplacer le piston (14) dans le cylindre (13), par exemple du type vis/écrou.

7. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon l'une des revendications 3 à 6, dans lequel il est prévu un tambour gradué (18) pour repérer la position du piston (14) dans le tube cylindrique (13).

8. Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon l'une des revendications 3 à 7, dans lequel il est prévu un godet (110) disposé à l'intérieur du porte-échantillon (10).

9. Procédé de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant, après avoir placé le milieu complexe dans une enceinte fermée, isotherme de température T, à :

(a) effectuer un incrément élémentaire Δv_j de volume de l'enceinte ;

(b) après atteinte de l'équilibre thermodynamique entre le milieu complexe et l'enceinte, conserver la pression totale p_i mesurée dans l'enceinte;

(c) déterminer une relation (R1) entre la pression totale p_i , la pression partielle de vapeur de liquide à l'équilibre p_{veq} et la pression partielle du gaz parfait ne se dissolvant pas, par exemple l'air, cette dernière étant exprimée à l'aide de la loi des gaz parfaits, de sorte que la relation (R1) s'écrit :

$$p_i = p_{veq} + n_a \frac{RT}{v_i} \quad (R1)$$

où :

R est la constante des gaz parfaits ;

n_a est le nombre de moles du gaz parfait ne se dissolvant pas ;

v_i est le volume total de l'enceinte, défini par la relation :

$$v_i = v_0 + \sum_{j=1}^i \Delta v_j \quad \text{avec } v_0 \text{ le volume initial de l'enceinte}$$

(d) répéter les étapes (a) à (c) n fois, avec $n \geq 1$ si le volume initial de l'enceinte est connu ou $n \geq 2$ dans le cas contraire, pour en déduire la
 5 valeur de la pression partielle de vapeur d'équilibre p_{veq} ; et

(e) calculer l'activité du liquide a_w dans le milieu complexe par la relation (R2) suivante : $a_w = \frac{p_{\text{veq}}}{p_{\text{vs}}(T)}$ (R2)

où :

$p_{\text{vs}}(T)$ est la pression de vapeur saturante du liquide pur à la
 10 température T .

10. Procédé de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe selon la revendication précédente, dans lequel l'étape (d) consiste à répéter les étapes (a) à (c) au moins 5 fois.

1/2

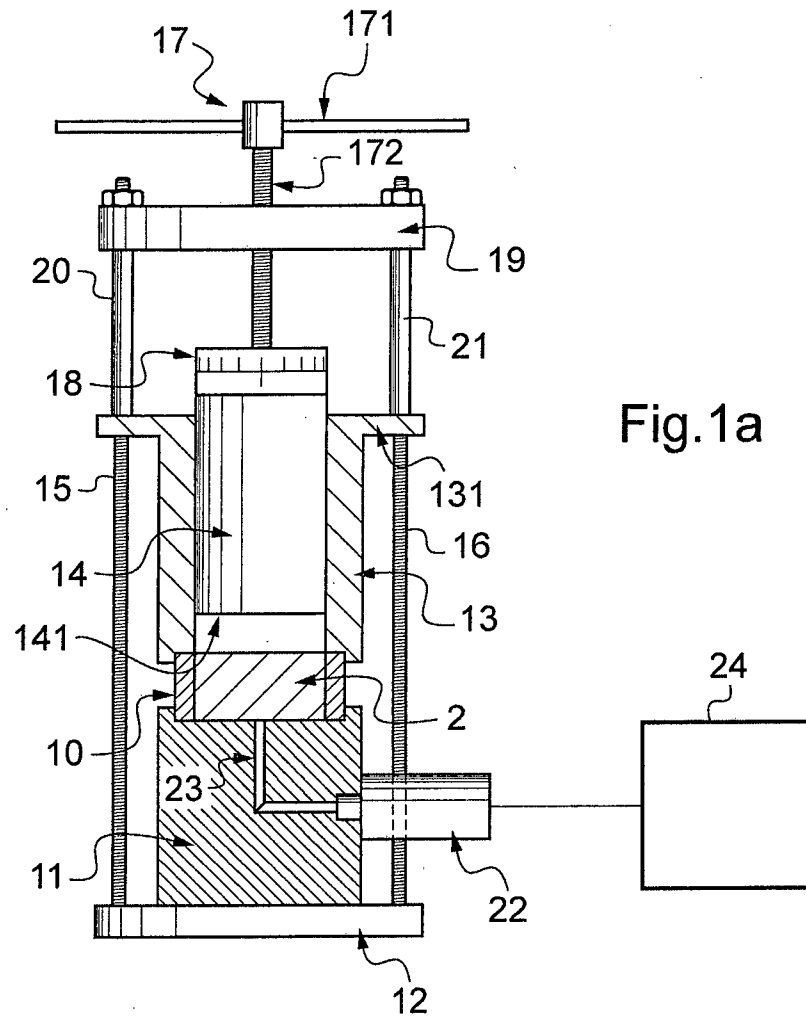
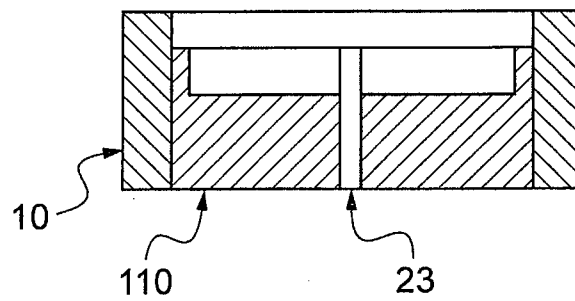


Fig. 1b



2/2

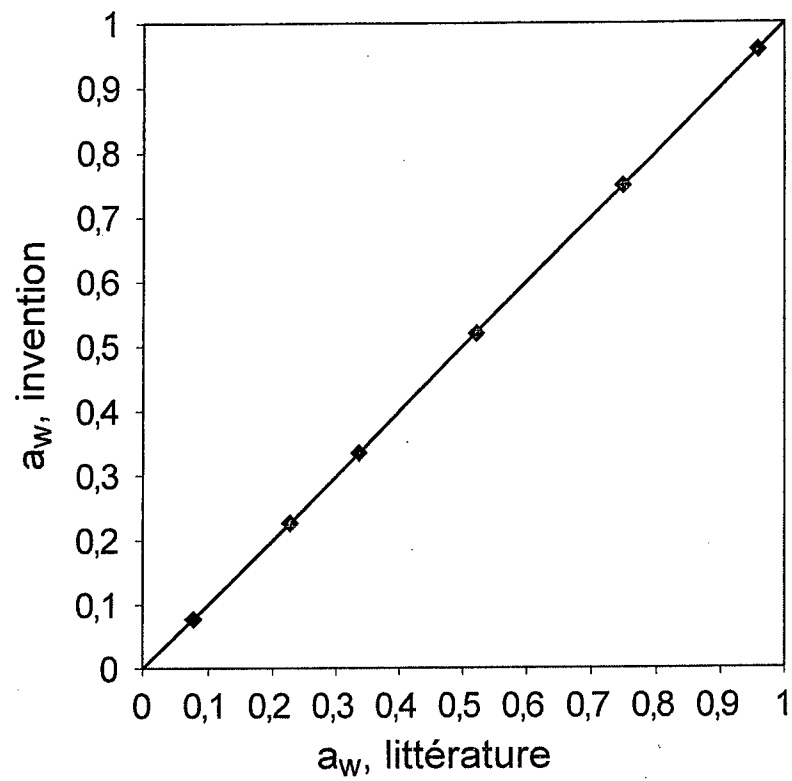
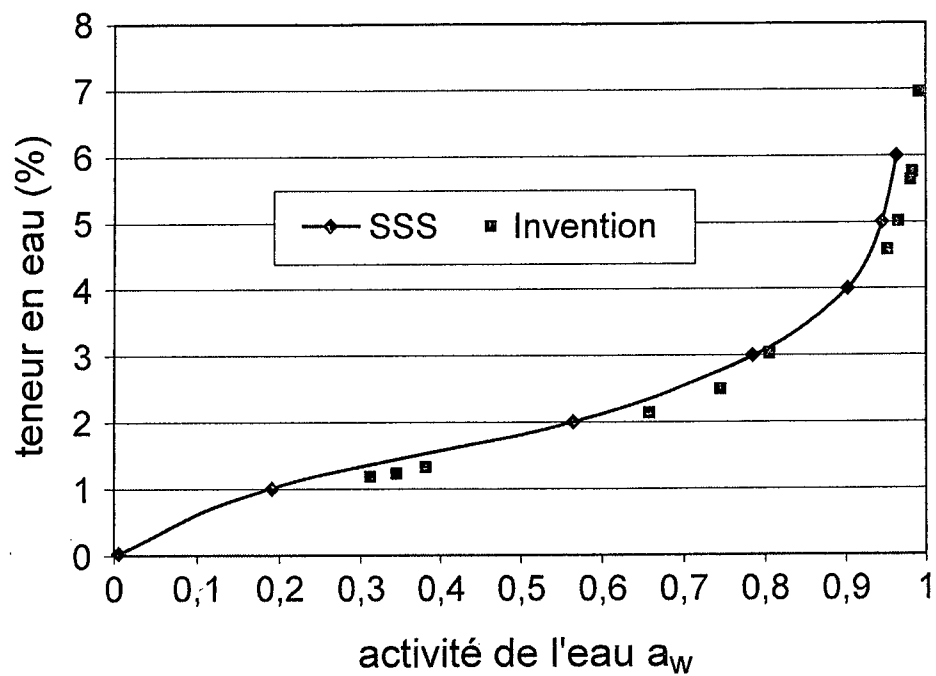


Fig.2

Fig.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/000734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. G01N3/08 G01N7/14
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/065411 A2 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]; JENNINGS SCOTT STEVEN [SA]) 21 July 2005 (2005-07-21)	1-8
A	* abstract; figures 1,3,5 page 10, line 17 - page 11, line 9 page 14, line 11 - line 12 page 18, line 14 - line 15 page 22, line 2 - line 9	9,10
X	US 5 442 948 A (GOWING SCOTT [US]) 22 August 1995 (1995-08-22) * abstract; figure 1 column 3, line 29 - column 4, line 24	9,10
A	WO 93/08458 A1 (JOHANSON J R INC [US]) 29 April 1993 (1993-04-29) * abstract; claims 1-7; figure 2	1-10
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2011

Date of mailing of the international search report

30/03/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bockstahl, Frédéric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/000734

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 06 923 A1 (BALDAUF ALBRECHT [DE]) 19 September 1991 (1991-09-19) * abstract; figure 1 -----	1-10
A	GB 2 128 758 A (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO) 2 May 1984 (1984-05-02) * abstract; figure 1 -----	1-10
A	SCARPA F ET AL: "A new procedure to measure water adsorption isotherms of porous fibrous materials", JOURNAL OF POROUS MATERIALS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 15, no. 4, 12 May 2007 (2007-05-12), pages 451-456, XP019609398, ISSN: 1573-4854 the whole document -----	1-10
A	LOZANO A L ET AL: "Water Evaporation Versus Condensation in a Hygroscopic Soil", TRANSPORT IN POROUS MEDIA, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO LNKD- DOI:10.1007/S11242-009-9351-Z, vol. 80, no. 2, 20 February 2009 (2009-02-20), pages 209-222, XP019753868, ISSN: 1573-1634 the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/000734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005065411	A2	21-07-2005	NONE
US 5442948	A	22-08-1995	US 5509294 A 23-04-1996
WO 9308458	A1	29-04-1993	AU 666145 B2 01-02-1996 AU 2805392 A 21-05-1993 CA 2121478 A1 29-04-1993 DE 69232536 D1 08-05-2002 DE 69232536 T2 14-11-2002 EP 0608300 A1 03-08-1994
DE 4106923	A1	19-09-1991	NONE
GB 2128758	A	02-05-1984	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000734

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N3/08 G01N7/14
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2005/065411 A2 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]; JENNINGS SCOTT STEVEN [SA]) 21 juillet 2005 (2005-07-21)	1-8
A	* abrégé; figures 1,3,5 page 10, ligne 17 - page 11, ligne 9 page 14, ligne 11 - ligne 12 page 18, ligne 14 - ligne 15 page 22, ligne 2 - ligne 9	9,10
X	US 5 442 948 A (GOWING SCOTT [US]) 22 août 1995 (1995-08-22)	9,10
	* abrégé; figure 1 colonne 3, ligne 29 - colonne 4, ligne 24	
A	WO 93/08458 A1 (JOHANSON J R INC [US]) 29 avril 1993 (1993-04-29)	1-10
	* abrégé; revendications 1-7; figure 2	
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mars 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bockstahl, Frédéric

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 41 06 923 A1 (BALDAUF ALBRECHT [DE]) 19 septembre 1991 (1991-09-19) * abrégé; figure 1 -----	1-10
A	GB 2 128 758 A (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO) 2 mai 1984 (1984-05-02) * abrégé; figure 1 -----	1-10
A	SCARPA F ET AL: "A new procedure to measure water adsorption isotherms of porous fibrous materials", JOURNAL OF POROUS MATERIALS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 15, no. 4, 12 mai 2007 (2007-05-12), pages 451-456, XP019609398, ISSN: 1573-4854 le document en entier -----	1-10
A	LOZANO A L ET AL: "Water Evaporation Versus Condensation in a Hygroscopic Soil", TRANSPORT IN POROUS MEDIA, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO LNKD- DOI:10.1007/S11242-009-9351-Z, vol. 80, no. 2, 20 février 2009 (2009-02-20), pages 209-222, XP019753868, ISSN: 1573-1634 le document en entier -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000734

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005065411	A2	21-07-2005	AUCUN
US 5442948	A	22-08-1995	US 5509294 A 23-04-1996
WO 9308458	A1	29-04-1993	AU 666145 B2 01-02-1996 AU 2805392 A 21-05-1993 CA 2121478 A1 29-04-1993 DE 69232536 D1 08-05-2002 DE 69232536 T2 14-11-2002 EP 0608300 A1 03-08-1994
DE 4106923	A1	19-09-1991	AUCUN
GB 2128758	A	02-05-1984	AUCUN