

AgroParisTech
Site de Massy
1 avenue des Olympiades
91744 Massy Cedex
Tél. : 01 69 93 50 50 - Fax : 01 69 20 02 30

ISSN 1149 - 0039

Les Cahiers de Rhéologie



**RHÉOLOGIE DES MATÉRIAUX POUR LES INDUSTRIES
AGRO-ALIMENTAIRES, COSMÉTIQUES ET
PHARMACEUTIQUES.**

**32^{ème} COLLOQUE ANNUEL
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHÉOLOGIE**

Organisé en concertation avec
NEDERLANDSE REOLOGISCHE VERENIGING (PAYS-BAS)

NANTES 28-30 OCTOBRE 1997

Volume XV, Numéro 4

Octobre 1997

B. LAUMAY

Les Cahiers de Rhéologie



**RHÉOLOGIE DES MATÉRIAUX POUR LES INDUSTRIES
AGRO-ALIMENTAIRES, COSMÉTIQUES ET
PHARMACEUTIQUES.**

**32^{ème} COLLOQUE ANNUEL
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHÉOLOGIE**

Organisé en concertation avec
NEDERLANDSE REOLOGISCHE VERENIGING (PAYS-BAS)

NANTES 28-30 OCTOBRE 1997

Volume XV, Numéro 4

Octobre 1997



GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

La RHEOLOGIE (du grec rheô "couler", le suffixe logie désignant une science) est la science de la matière en écoulement, des contraintes qu'il faut lui appliquer et des modifications structurelles qui en résultent.

La matière simplement déformée est un cas particulier. Les phénomènes relevant de la mécanique des fluides Newtonienne, de l'élasticité Hookéenne, du simple transport d'électrons sont des cas limites.

UNIVERSELLE, on la rencontre dans tous les domaines de l'activité humaine aussi bien que dans les phénomènes naturels. Ses applications vont de la mise en forme des produits industriels quel qu'en soit le matériau, aux comportements de la matière vivante, en passant par la tenue des pneumatiques ou la durabilité des constructions. Son impact économique est donc considérable.

INTERDISCIPLINAIRE, elle fait appel à la MECANIQUE, à la PHYSIQUE, à la CHIMIE, aux MATHÉMATIQUES, à la BIOLOGIE qui lui fournissent ses instruments de base, et se montre utile à chacune de ces disciplines.

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF à vocation purement scientifique fondée en 1964 et régie par la Loi de 1901, le GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE a pour OBJECTIFS de contribuer au DEVELOPPEMENT des études et recherches relatives à la Rhéologie et de favoriser la DIFFUSION ou le TRANSFERT des progrès accomplis dans ses diverses branches.

Dans ce but, le GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE :

- Organise un COLLOQUE NATIONAL ANNUEL.
- Edite des CAHIERS consacrés aux exposés scientifiques (une soixantaine de numéros édités à ce jour), et un BULLETIN consacré aux informations courantes.
- Contribue à la clarification du langage par l'établissement d'un DICTIONNAIRE.
- Favorise le développement de l'enseignement et de la recherche, le transfert des connaissances, dans les domaines de la Rhéologie.
- Offre une bourse et un prix annuel.
- Est membre du COMITE INTERNATIONAL DE RHEOLOGIE et entretient des relations avec les SOCIETES DE RHEOLOGIE d'autres pays.
- S'associe avec d'autres sociétés savantes ou professionnelles, dans le but de mieux promouvoir la Rhéologie, science universelle et interdisciplinaire.





Les Cahiers de Rhéologie



GRUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

Président : R. GAUDU

Trésorier : J-F. TASSIN

Secrétaire : J. BOUTON

SOCIETE RHEO
99 route de Versailles
91160 CHAMPLAN
Tél. 01 64 54 01 01
Fax. 01 64 54 01 87

SOUSCRIPTION AUX CAHIERS ET ABONNEMENTS

Les Cahiers paraissent deux à trois fois par an.

Les membres du G.F.R. les reçoivent gratuitement.

Les non membres peuvent obtenir les numéros des Cahiers en s'adressant au Secrétariat du Groupe moyennant une participation au frais.

"Les articles sont publiés sous la responsabilité de leur (s) auteur (s)"



32ème COLLOQUE ANNUEL DU GROUPE FRANÇAIS DE RHÉOLOGIE

Nantes, 28-29 et 30 Octobre 1997

Comité scientifique

J. LEFEBVRE (Président)	(INRA Nantes)
J.-L. CHEVALIER	(ENSSPICAM Marseille)
G. CUVELIER	(ENSIA Massy)
M. DJABOUROV	(ESPCI Paris)
J.-L. GROSSIORD	(Faculté de Pharmacie, Chatenay-Malabry)
B. LAUNAY	(ENSIA Massy)
J.-F. MAINGONNAT	(INRA Lille)
J.-L. MORANÇAIS	(Société L'Oréal)
J.-F. TRANCHANT	(Parfums C. Dior)
B. VERGNES	(CEMEF, Sophia-Antipolis)
T. van Vliet	(Wageningen Agricultural University - Pays Bas)
C.G. de Kruif	(Netherlands Institute for Dairy Research, Ede - Pays Bas)

Comité local d'organisation

Jean-Louis DOUBLIER (coordonateur)
Monique AXELOS
Jacques LEFEBVRE
Guy DELLA VALLE
Gérard NICOL,
Dominique DELLA VALLE
Catherine LOISEL
Sylvia MARION

Correspondants de la Société Néerlandaise de Rhéologie:

T. van VLIET
C.G. de KRUIF



SOMMAIRE

Pages

METHODES ET NOUVELLES APPROCHES

<i>Caractérisation ultrasonore de mélanges viscoélastiques aérés</i>	1
M. Piau, C. Verdier (Laboratoire de Rhéologie, Grenoble)	
<i>Ultra-structure des mélanges de biopolymères par microscopie confocale à balayage laser : relation avec leur propriétés rhéologiques</i>	11
C. Garnier, J.L. Doublier, S. Bourriot (INRA, Nantes)	
<i>Analyse de la texture des produits pulvérulents</i>	21
C. Lanos, A. Vuez (INSA, Rennes)	
<i>Influence des caractéristiques rhéologiques de fluides pseudoplastiques sur les performances d'une opération unitaire de filtration tangentielle</i>	31
H. Carrère, F. René, A. Lorizzo (INRA-Thiverval-Grignon)	
<i>Détermination expérimentale du nombre de Taylor généralisé critique (Ta_{gc}) dans un échangeur de chaleur à surface raclée</i>	41
E. Dumont, D. Della Valle, F. Fayolle (ENITIAA, Nantes)	
<i>Détermination du transfert de matière avec une méthode électrochimique pour des fluides non-newtonien en convection forcée</i>	50
J. Comiti, J. Legrand, E. Dumont, D. Brunjail (IUT de St Nazaire)	
<i>Mesures expérimentales de la couche gélifiée sur la paroi d'un échangeur tubulaire refroidissant une solution de iota carraghénane</i>	60
J.-F. Maingonnat, A Friis, J.C. Leuliet, J.-L. Doublier (INRA-Villeneuve d'Ascq)	
<i>Caractérisation thermorhéologique de fluides complexes par la mesure de leur conductivité thermique sous cisaillement</i>	70
A. Ould El Moctar, F. Pajot, C. Castelain, H. Peerhossaini (ISITEM, Nantes)	
<i>Mesure du seuil d'écoulement de produits émulsionnés fluides</i>	80
S. Raynal, B. Aldacourrou (DIEPAL-NSA, Brive)	
<i>A new rheometer for the extensional properties of viscoelastic liquids</i>	90
D. Della Valle, P.A. Tanguy, P.J. Carreau, P.A. Lavoie (ENITIAA, Nantes)	
<i>Méthodes optiques de contrôle non destructif pour la détermination des propriétés rhéologiques d'un fromage</i>	100
M. Carrez, R. Devillers, G. Tribillon (Université de Franche-Comté, Besançon)	
<i>Rhéologie des mousses aqueuses en écoulement de conduite</i>	110
E. Blondin, L. Doublier (Université de Nantes)	



<i>Fusion d'amidon sous cisaillement</i>	120
C. Barron, G. Della Valle, B. Vergnes, P. Colonna (INRA-Nantes)	
<i>Apport d'une méthode rhéologique dynamique à la compréhension de la cuisson des pâtes biscuitières</i>	128
S. Chevallier, G. Della Valle, D. Lourdin, P. Colonna (INRA-Nantes)	
<i>Modélisation de l'expansion d'extrudés à base de semoules de maïs par l'étude du comportement rhéologique du fondu dans l'extrudeur</i>	134
A. Desrumaux, J.-M. Bouvier, J.-P. Pain, J. Burri (Université de Compiègne)	
<i>On the presence of loops in linear self-assembling systems. Statistical methods and Brownian dynamics</i>	142
M. Kröger, A. Ben-Shaul (Hebrew University, Jerusalem, Israel)	
<i>Relations entre l'ultrastructure et les propriétés rhéologiques de gels de protéines myofibrillaires</i>	151
O. Bastien, S. Joandel-Monier, J. Culioli (INRA-Jouy-en-Josas)	
<i>Approche alternative pour la simulation du test de Chopin</i>	161
A. Omari, R. Neyhousser, R. Gaudu (ENSCP, Bordeaux)	

RHEOLOGIE ET PROCÉDES

<i>Etude en ligne des propriétés rhéologiques, de l'expansion et de la retraction des extrudés lors de la cuisson-extrusion</i>	168
S. Pasquet, A. Arhaliass (Université de Compiègne)	
<i>Sédimentation d'une et deux sphères en régime de Navier-Stokes</i>	178
E. Roy, D. Reungoat, R. Gaudu (ENSCP, Bordeaux)	
<i>Agitation de fluides rhéoépaississants à l'aide d'un agitateur de proximité</i>	187
G. Delaplace, J.C. Leuliet (INRA-LGPTA, Villeneuve d'Ascq)	
<i>Etude de la puissance d'agitation en cuve aérée ou non aérée d'un fluide viscoélastique</i>	197
A. Tolofoudy, H. Desplanches, F. Merly-Alpa, Y. Gaston-Bonhomme, J-L. Chevalier (ENSSPICAM, Marseille)	

RHEOLOGIE ET FORMULATION - 1

<i>Rhéologie d'émulsions multiples eau/huile/eau. Mécanismes de rupture et applications</i>	205
J-L. Grossiord, M. Seiller (Faculté de Pharmacie, Chatenay-Malabry)	
<i>Mousses à raser: caractérisations rhéologiques</i>	215
M. Arnaud-Roux, H. Andriantseheno et J-L. Morançais (L'OREAL, Aulnay s/Bois)	



<i>Caractérisation de la texture des rouges à lèvres par une approche rhéologique.....</i>	<i>223</i>
A. Poulin, J-F. Tranchant. (Parfums Christian Dior, Saint Jean de Braye)	
<i>Caractères rhéologiques de pommades gels contenant un dérivé acrylique formulées à partir d'un plan d'expérience.....</i>	<i>233</i>
V. Lovera, P. Claverie, J-F. Cordoliani, P. Michaud, F. Rodriguez, M. Sengelin (Faculté de Pharmacie, Toulouse)	
<i>Propriétés rhéologiques en solution aqueuse de dérivés amphiphiles du carboxyméthylpullulane.....</i>	<i>241</i>
I. Bataille, J. Huguet, G. Mocanu, G. Muller (P.B.M., Université de Rouen)	
<i>Étude rhéologique de dérivés associatifs de la carboxyméthylcellulose.....</i>	<i>251</i>
D. Charpentier, L. Merle, G. Muller. (P.B.M. Université de Rouen)	
<i>"Réversibilité mécanique" des gels de iota-carraghénane.....</i>	<i>261</i>
C. Michon, G. Cuvelier, P. Vallet, B. Launay. (ENSIA Massy)	
<i>Caractérisation thixotropique de la gomme de guar.....</i>	<i>271</i>
M. Barracó-Serra, M. A. Adrià-Casas, R. Torres-Cámara, O. López De Viñaspre (Universitat politècnica de Catalunya, Barcelona, Espagne)	
<i>Rheology of two commercially available cosmetic oil in water emulsions.....</i>	<i>274</i>
A.H. Förster, T.M. Herrington (University of Reading, Angleterre)	
<i>Séparation de phase, rhéologie et structure des mélanges caséine micellaire - galactomannanes.....</i>	<i>284</i>
S. Bourriot, C. Garnier, J.-L. Doublier. (INRA, Nantes)	
<i>Comportement rhéologique d'une phase lamellaire lyotrope en relation avec la nature du substrat.....</i>	<i>294</i>
N. Jager-Lézer, J.-F. Tranchant, V. Alard, J. Doucet, J.-L. Grossiord. (Faculté de Pharmacie, Chatenay-Malabry)	
<i>Étude d'excipients de compression en relaxation de force à l'aide d'un analyseur de texture...304</i>	
O. Galley, V. Lovera, J.F. Cordoliani, P. Michaud, F. Rodriguez. (Faculté des Sciences Pharmaceutiques, Toulouse)	
<i>Comportement rhéologique comparé de deux hydrogels chimiques.....</i>	<i>314</i>
J.L. Trompette, E. Fabrègue, G. Cassanas. (Faculté de Pharmacie, Montpellier)	
<i>Relations entre structure et comportement viscoélastique d'amidons plastifiés.....</i>	<i>320</i>
G. Della Valle, A. Buléon, P.J. Carreau, P.A. Lavoie, B. Vergnes. (INRA, Nantes)	
<i>Aggregation properties of a food protein in organic solvent</i>	<i>329</i>
D. Renard, P. Robert, G. Llamas, E. Dufour. (INRA, Nantes)	
<i>Matériaux à base de protéines de blé : étude rhéologique du gluten plastifié avec du glycérol...339</i>	
A. Redl, S. Guilbert, B. Vergnes. (ENSAM, Montpellier)	



<i>Mise au point d'un gel buccal bioadhesif à base d'acide delta amino-levulinique utilisé en thérapie photodynamique.....</i>	<i>348</i>
K. Benbekhaled, A.M. Leray , A. Gouyette, T. Patrice, C. Merle. (Université de Nantes)	
<i>Étude de l'évolution du système au cours d'un procédé de fabrication de dispersions de vésicules lipidiques.....</i>	<i>358</i>
F. Huguenin, J.-L. Morançais. (L'Oréal, Aulnay-Sous-Bois)	
<i>Gélification fractale du lait de vache, de chèvre et de brebis.....</i>	<i>368</i>
M.M. Ould Eleya, N. Vétier, S. Desobry-Banon, J. Hardy. (ENSAIA, Nancy)	
<i>Coagulation acide du lait étudiée par rhéologie, spectroscopie et microscopie.....</i>	<i>380</i>
S. Herbert, B. Bouchet, A. Riaublanc, D.J. Gallant, E. Dufour. (INRA, Nantes)	
<i>Cinétique de gélification et propriétés rhéologiques de gels d'amidon/protéines laitières.....</i>	<i>390</i>
V. Breton-Dollet, J. Korolczuk, J.F. Maingonnat. (INRA , Villeneuve-d'Ascq)	
<i>Obtention de gel par application de hautes pressions à un concentré de protéines de lait.....</i>	<i>399</i>
M.H. Famelart, L. Chapron, G. Brulé, J.L. Maubois. (INRA, Rennes)	
<i>Utilisation de la compression uniaxiale à vitesse constante dans l'étude des caractéristiques rhéologiques des pâtes biscuitières.....</i>	<i>408</i>
Z. Maache-Rezzoug, J.M. Bouvier, K. Allaf, J. Tayeb. (Université de la Rochelle)	
<i>Simulation du comportement des matériaux granulaires de l'interface matériaux- parois des silos en écoulement.....</i>	<i>418</i>
B. Yacoub, J.-C. Roth. (LPMM, Université de Metz)	
<i>Caractérisation rhéologique de solutés viscoélastiques utilisés en chirurgie ophtalmologique.....</i>	<i>428</i>
G. Llamas, J.-L. Llamas, J.-L. Doublier. (INRA, Nantes)	
<i>Influence des paramètres physico-chimiques sur les propriétés rhéométriques et la structure des gels thixotropes d'argile.....</i>	<i>438</i>
F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau (Laboratoire de Rhéologie, Grenoble)	
<i>Application of fractional viscoelastic models to polysaccharide systems.....</i>	<i>448</i>
S. Pricl, R. Lapasin, M. Grassi (DICAMP- Université de Trieste, Italie)	
<i>Viscosités des solutions de hyaluronane: influence de la concentration, masse molaire température et rigidité des chaînes.....</i>	<i>458</i>
I. Roure, N. Berriaud, M. Milas, M. Rinaudo (CERMAV, Grenoble)	
<i>Rhéologie de gels mixtes protéines de lactoserum -xanthane.....</i>	<i>467</i>
C. Sanchez, C. Schmitt, J. Hardy (ENSAIA - INPL, Vandoeuvre-lès-Nancy)	



RHEOLOGIE ET QUALITE

- Effet de différents procédés de granulation sur les propriétés physiques, rhéologiques et mécaniques d'un mélange ternaire.....*475
M.G. Vachon, M. Viana, E. Caramigeas, B. N'dri, D. Chulia (Faculté de Pharmacie, Limoges)
- Rhéologie des billes de gel d'alginate et étude de l'effet de la déshydratation / rehydrataion sur la structure.....*485
C. Ouwerx, M.M. Mestdagh, M.A.V. Axelos. (Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique)
- Propriétés rhéologiques et organoleptiques de produits topiques.....*495
D. Sigli, K. Khalil, L. Vaillant, S. Diridollou, J.F. Ferron, G. Georgesco, A. Tougui. (Laboratoire de Mécanique et Rhéologie - Université de Tours)
- Analyse instrumentale de l'hétérogénéité de texture des gousses de haricots verts après cuisson.....*505
J.L. Lanoisellé, H. Mokrani, E. Van Hecke, K. Allaf, G. Piar. (IUT de Créteil)
- Relation entre la mesure sensorielle et instrumentale de la texture du riz cuit.....*514
A. Habba, K. Allaf. (Université de la Rochelle)
- Étude rhéologique et sensorielle de la texture de pains " boulot ".....*524
Z. Ben-Omar, R. Kesteloot, P. Salembier. (Institut Supérieur d'Agriculture de Lille)
- Étude des relations entre propriétés mécaniques et caractère moelleux de pâtisseries industrielles de type " Madeleine ".....*529
J. Scher, M. Linder, J. Hardy. (ENSAIA, Vandoeuvre-les-Nancy)
- Évaluation de la fermeté de fromages par des enregistrements de la mastication, et des mesures instrumentales.....*539
M.A. Peyron, L. Mioche, C. Mathonière.(INRA Theix)
- Évaluation de la texture de la viande par enregistrements physiologiques de la mastication, analyse sensorielle et tests rhéologiques.....*549
C. Mathonière, L. Mioche, M.A. Peyron, J. Culioli.(INRA, Theix)
- Rheology through structure in model low-fat spreads.....*558
J. Alander, B. Nordvi, S. Idsøe, U. Hansson. (Institute for surface chemistry, Stockholm, Suède)
- Analyse rhéologie de 12 variétés de fromages à pâte dure ou semi-dure.....*568
Y. Noël, C. Achilleos (INRA, Poligny)
- Comportement rhéologique de gels alimentaires à base d'amidons.....*574
P. Sabre, Y. Bourteel, F. Bouvier, M. Serpelloni. (Centre R&D, Roquette Frères, Lestrem)
- Comportement rhéologique de gels de iota-carraghénane/lait : influence de la présence des micelles de caséine.....*584.
V. Langendorff, G. Cuvelier, B. Launay, A. Parker, C.G. de Kruif (ENSIA, Massy)



RHEOLOGIE ET FORMULATION - 2

- Caractérisation du comportement viscoélastique des pâtes de farine en extension biaxiale. Applications technologiques.....594*
B. Launay, J.C. Bartolucci. (ENSIA, Massy)
- Improvement of rheological properties of flour doughs with (per) oxidases.....608*
B. Dunnewind, T. van Vliet. (Agricultural University Wageningen, Wageningen, Pays-Bas)
- Effet de la réticulation par une transglutaminase sur les propriétés rhéologiques d'un matériau biologique macromoléculaire, le gluten de blé.....618*
C. Larré, G. Deshayes, Y. Popineau, J. Lefebvre (INRA, Nantes)



CARACTÉRISATION ULTRASONORE DE MÉLANGES VISCOÉLASTIQUES AÉRÉS

Monique PIAU et Claude VERDIER

Laboratoire de Rhéologie*, BP 53, Domaine Universitaire
38041 Grenoble Cedex 09, France

RÉSUMÉ

La vitesse de propagation et l'atténuation d'ondes longitudinales dans un mélange viscoélastique aéré sont calculées à l'aide d'un modèle d'émulsions viscoélastiques particularisé au cas de cavités incluses. L'influence de la concentration et du rayon des poches d'air, et de la distribution de ces rayons, sur les paramètres acoustiques est étudiée dans le domaine du mégahertz. La faisabilité d'une caractérisation ultrasonore de milieux viscoélastiques aérés est mise en évidence.

ABSTRACT

The velocity and attenuation of longitudinal waves propagating in air-filled viscoelastic mixtures are calculated using a particular case of the model of viscoelastic emulsions previously developed by the authors. The variation of the acoustical parameters is studied with respect to the volume fraction, mean radius and distribution of radii of the cavities. The feasibility of an ultrasonic characterization of aerated mixtures is shown.

INTRODUCTION

La propagation d'ondes en milieux hétérogènes a donné lieu à de nombreux développements théoriques et expérimentaux dans les quarante dernières années. Les théories ont pour but de relier les paramètres acoustiques (vitesse d'onde, atténuation) au rayon et à la concentration des inclusions, et d'en déduire éventuellement des modules effectifs. Après les travaux précurseurs d'Epstein et Carhart [1], d'Urick [2-3], d'Allegra et Hawley [4], un grand nombre d'inclusions solides ou liquides ont été étudiées par exemple par Waterman et Truell [5], Ma et al [6-7], McClements et Povey [8], Harker et Temple [9], le plus souvent en supposant les longueurs d'onde plus grandes que les hétérogénéités, et les concentrations assez faibles. Des applications plus spécifiques aux émulsions

* Université Joseph Fourier-Grenoble I, Institut National Polytechnique de Grenoble, CNRS (UMR 5520)

alimentaires (Javanaud [10-11]) incluent les résonances aux grands nombres d'onde. Les différentes théories fournissent des prédictions divergentes aux grandes concentrations [12].

La propagation d'ondes dans des mélanges de fluides viscoélastiques a été étudiée par Verdier et Piau, avec application à des émulsions de polymères (à chaud) [13-14-15]. Ce modèle prend en compte les dissipations thermiques et visqueuses et fait intervenir des modules viscoélastiques complexes aussi bien pour le cisaillement que pour la compression. Les viscosités de volume ne peuvent en effet être négligées par rapport aux viscosités de cisaillement pour ces matériaux dans le domaine de fréquence considéré, et il peut y avoir aussi une contribution élastique à la partie réelle du module de compression. Les cas dilués et semi-dilués ont été traités, en utilisant les développements de Lloyd et Berry [16]. Pour de tels mélanges, une vitesse d'onde longitudinale et une vitesse d'onde transversale, faible mais non nulle, sont obtenues, ainsi qu'une atténuation reliée à l'absorption propre des constituants, à laquelle s'ajoute une atténuation supplémentaire due à la présence des inclusions. Des modules effectifs de compression et de cisaillement peuvent en général être déduits des paramètres acoustiques, et la réponse du mélange à une sollicitation acoustique peut alors être modélisée par un comportement viscoélastique.

Lorsqu'il s'agit non plus de mélanges de polymères, mais d'émulsions ou de suspensions fabriquées à température voisine de l'ambiante pour les besoins de l'industrie alimentaire ou cosmétique, selon les ingrédients et le procédé utilisé, une certaine quantité d'air est fréquemment incorporée dans le mélange. Cet air se présente sous forme de poches dont les dimensions et la concentration doivent rester conformes aux caractéristiques souhaitées pour le produit fini. Peu de techniques sont capables de fournir une caractérisation quantitative fiable de la teneur en air dans une émulsion. La méthode de préparation, comme par exemple la nécessité d'une dilution préalable pour utiliser la granulométrie laser, peut modifier la distribution de bulles. De plus elle n'est guère applicable au cas de cavités présentes dans des mélanges très visqueux et souvent opaques. L'analyse microscopique requiert un nombre de clichés importants pour être statistiquement significative.

Une méthode ultrasonore bien choisie peut répondre à ce besoin de caractérisation de mélanges aérés. On peut citer par exemple l'appareil développé par McClements [17], qui peut utiliser simultanément une méthode par réflexion et par impédance. Pour que de tels instruments donnent accès à la concentration ϵ et à la dimension R de particules ou de bulles incluses, les lois reliant les

paramètres acoustiques, vitesse v et atténuation α , à ε et R pour les milieux considérés doivent être disponibles.

Il est bien connu que dans l'eau, la présence de bulles de diamètre aussi faible qu'un micron donne naissance à une forte diffraction des ultrasons, donc à une forte atténuation au voisinage du mégahertz. La fréquence de résonance est : $\omega_{of} = (c_{L\text{fluide}} / R) (3 \rho_{\text{fluide}} / \rho_{\text{matrice}})^{1/2}$, où R est le rayon des bulles, c_L la vitesse d'onde longitudinale et ρ la masse volumique dans le fluide (air) ou dans la matrice (eau). Des phénomènes de résonance plus ou moins intenses sont à prévoir plus généralement en présence de bulles ou de cavités remplies de fluide, aussi bien dans des liquides que dans des solides élastiques ou viscoélastiques. Une étude détaillée de ces résonances qui sont multiples a été publiée par Gaunard et Uberall [18-20]. Dans le cas de cavités remplies d'un fluide non-visqueux, et présentes dans une matrice où les ondes transversales se propagent à une vitesse c_s non nulle, les résonances sont dues, d'une part aux vibrations du fluide contenu dans la cavité, selon différents modes, d'autre part aux vibrations de la paroi de la cavité dont la fréquence de résonance "à vide" est donnée par $\omega_{os} = (2 c_s / R)$. Il en résulte [19], lorsque la vitesse c_s dans la matrice est inférieure à $(\pi/2) c_{L\text{fluide}}$, l'existence d'une résonance forte (dite "géante"), à une fréquence ω_0 telle que :

$$\omega_0^2 = \omega_{os}^2 + \omega_{of}^2 \quad (1).$$

Les auteurs utilisent un modèle de Kelvin-Voigt pour la matrice viscoélastique contenant les cavités. Ils donnent des exemples de solutions calculées pour des concentrations de 5 et 10 % de cavités et pour des matrices telles que le rapport des modules de perte aux modules élastiques soit 1 ou 5 %. Leur application à des élastomères, où le rapport des vitesses d'onde longitudinale et transversale est voisin de 15, montre que l'effet de la résonance se manifeste pour des nombres d'onde adimensionnels $k_L R$, où $k_L = \omega / c_{L\text{matrice}}$, aussi faibles que 0,13. Les résonances suivantes sont beaucoup moins intenses et interviennent à des fréquences beaucoup plus élevées. Ces résultats montrent tout l'intérêt de disposer d'un modèle adapté de mélange aéré pour choisir de façon adéquate les conditions d'expérience et interpréter ensuite correctement les résultats.

Dans l'article présenté ici, le cas de mélanges viscoélastiques aérés est réexaminé d'une façon plus générale, partant d'une loi de comportement intégrale et tenant compte des couplages thermodynamiques qu'on ne peut négliger a priori dans les mélanges fluides. Les approximations proposées par G et U et leur approche introduisant une grande sphère contenant N diffuseurs pour traiter le cas de la diffraction multiple ne sont pas utilisées. Les systèmes d'équations sont résolus directement. Cependant la plupart des effets

mis en évidence dans [18-20] restent valables au moins qualitativement et seront un guide pour les développements.

Le premier chapitre précise le modèle théorique utilisé et la méthode de résolution. Une étude systématique de l'influence des différents paramètres : atténuation de la matrice, rayon et distribution de tailles ainsi que concentration des poches d'air, sur les variations de vitesse et d'atténuation globale dans le mélange aéré, est ensuite présentée dans un cas simplifié. Les applications possibles à une caractérisation ultrasonore de l'état de ces mélanges fait l'objet du dernier chapitre.

1.- THÉORIE

Le modèle proposé est un cas particulier du modèle d'émulsions viscoélastiques développé par Verdier et Piau [15]. Le système de six équations complexes correspondant aux conditions aux limites à l'interface matrice-inclusion a été écrit pour une matrice fluide contenant des inclusions d'un autre fluide viscoélastique. Ici le milieu inclus est de l'air, un fluide newtonien de très faible viscosité. Les paramètres à faire intervenir sont les propriétés thermophysiques et acoustiques du mélange viscoélastique et de l'air.

On part d'une équation viscoélastique de type intégral, le tenseur des contraintes Σ est donné par:

$$\Sigma = -p \mathbb{I} + \int_{-\infty}^t \left\{ \tilde{K}(t-t') - \frac{2}{3} G(t-t') \right\} \text{Tr } \mathbb{D}(t') \mathbb{I} dt' + 2 \int_{-\infty}^t G(t-t') \mathbb{D}(t') dt' \quad (2)$$

où $\tilde{K}(t)$ et $G(t)$ sont les modules de relaxation de compression et de cisaillement, et \mathbb{D} est le tenseur taux de déformation. On suppose que des perturbations infinitésimales sont superposées à l'état déformé. A partir des équations du champ linéarisées écrites dans [15] et à l'aide des relations thermodynamiques usuelles, on obtient les équations aux dérivées partielles reliant les petites perturbations de masse volumique ρ , de pression p , de vitesse v et de température T , appliquées à l'état homogène par le champ acoustique. On note C_p les chaleurs spécifiques, τ les conductivités thermiques, $\sigma = \tau / \rho C_p$ les diffusivités thermiques, et η^* les viscosités.

On considère un fluide contenant ε pour cent (en volume) de cavités remplies d'air. On étudie la propagation d'ondes dans ce fluide et on écrit les équations pour les potentiels, les conditions aux limites devant être écrites aux interfaces fluide-cavités. Les domaines correspondant aux cavités sont supposés sphériques de rayon R . Quand une onde longitudinale incidente dont le potentiel peut être écrit sous la forme :

$$\phi_0(r,\theta) = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n+1) j_n(kr) P_n(\cos \theta) \quad (3)$$

se propage dans la matrice fluide, elle rencontre une cavité à une interface $r = R$. On considère que la viscosité de l'air est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger dans l'air l'onde de cisaillement, exponentiellement atténuée, qu'on pourrait rigoureusement associer à cette viscosité, ainsi que la contrainte de cisaillement associée. Cinq ondes sont alors créées : deux ondes longitudinales (réfléchie et transmise), deux ondes thermiques de chaque côté de l'interface et une onde de cisaillement dans la matrice fluide. Les potentiels correspondants s'écrivent dans la matrice fluide :

$$\phi(r,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n+1) A_n h_n(kr) P_n(\cos \theta) \quad (4a)$$

$$\Phi(r,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n+1) B_n h_n(K_T r) P_n(\cos \theta) \quad (4b)$$

$$A(r,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (2n+1) C_n h_n(kr) P_n^1(\cos \theta) \quad (4c)$$

où, pour une onde sphérique, on a : $A = A(r,\theta) e_\phi$. h_n est la fonction de Hankel et P_n est le polynôme de Legendre.

A l'intérieur de la cavité, les coefficients portent un prime et on a de la même façon $\phi'(r,\theta)$ et $\Phi'(r,\theta)$ faisant intervenir A'_n et B'_n ainsi que les nombres d'onde k' et K'_T .

Les ondes thermiques sont aussi fortement atténuées et ne seront prépondérantes que dans une couche de faible épaisseur au voisinage de la surface.

Les conditions aux limites sur la surface $r=R$, se réduisent à cinq, ce sont les conditions de continuité suivantes :

$$\begin{aligned} v_r &= v'_r & T &= T' & \tau \frac{\partial T}{\partial r} &= \tau' \frac{\partial T'}{\partial r} \\ \sigma_{rr} &= \sigma'_{rr} & \sigma_{r\theta} &= 0 & & \end{aligned} \quad (5)_{a,b,c,d,e}$$

Les formules donnant v_r , T , et les contraintes $\sigma_{r\theta}$ et σ_{rr} sont écrites dans [15].

Introduisant les nombres d'onde adimensionnels a , b , c , a' and b' tels que :

$$a = k R \quad b = K_T R \quad c = \kappa R \quad a' = k' R \quad b' = K'_T R \quad (6)$$

les cinq conditions aux limites donnent :

$$\begin{aligned}
 a j'_n(a) + A_n a h'_n(a) + B_n b h'_n(b) - C_n n(n+1) h_n(c) \\
 = A'_n a' j'_n(a') + B'_n b' j'_n(b')
 \end{aligned} \tag{7a}$$

$$g (j_n(a) + A_n h_n(a)) + G B_n h_n(b) = g' A'_n j_n(a') + G' B'_n j_n(b') \tag{7b}$$

$$\tau \{ g(a j'_n(a) + A_n a h'_n(a)) + G B_n b h'_n(b) \} = \tau' \{ g' A'_n a' j'_n(a') + G' B'_n b' j'_n(b') \} \tag{7c}$$

$$\begin{aligned}
 \overline{\eta_s^*(\omega)} \{ (c^2 - 2a^2) j_n(a) - 2a^2 j''_n(a) + A_n ((c^2 - 2a^2) h_n(a) - 2a^2 h''_n(a)) \\
 + B_n ((c^2 - 2b^2) h_n(b) - 2b^2 h''_n(b)) + 2n(n+1) C_n (c h'_n(c) - h_n(c)) \} \\
 = i \omega \rho' R^2 \{ A'_n j_n(a') + B'_n (j_n(b') + 2i \eta'_s (\rho \sigma)^{-1} (j_n(b') + j''_n(b'))) \} \tag{7d}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \overline{\eta_s^*(\omega)} \{ a j'_n(a) - j_n(a) + A_n (a h'_n(a) - h_n(a)) + B_n (b h'_n(b) - h_n(b)) \\
 - \frac{1}{2} C_n [c^2 h''_n(c) + (n^2 + n - 2) h_n(c)] \} = 0 \tag{7e}
 \end{aligned}$$

Les équations (7)a,d,e peuvent être comparées aux équations données par G et U [Eq.(14) [18]]. Le système de 5 équations (4 équations à 4 inconnues, pour $n=0$, car l'équation pour $\sigma_{r\theta}$ est automatiquement satisfaite) pour les coefficients inconnus $A_n, B_n, C_n, A'_n, B'_n$ est un système de Cramer. La méthode utilisée consiste alors à résoudre le système (7) pour obtenir les coefficients A_n, B_n, \dots , par la règle habituelle, puis à prendre en compte l'ensemble des cavités de concentration volumique ε en intégrant sur les différentes intégrales de surface et à considérer les ondes entrantes et sortantes à l'infini pour en déduire l'atténuation globale α et la vitesse de propagation effective v .

Pour une distribution diluée de cavités (ε petit, et diffractions multiples négligées) les contributions des sphères s'ajoutent et on a :

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{3 \varepsilon v_0^2}{2 \omega^2 R^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(A_n) \tag{8}$$

La vitesse dans le milieu diphasique peut être normalisée par rapport à la vitesse dans la matrice fluide v_0

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \frac{3 \varepsilon v_0^3}{2 \omega^3 R^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Im}(A_n) \tag{9}$$

Lloyd et Berry [16] proposent de tenir compte des diffractions multiples en ajoutant des termes correctifs à l'expression donnant le nombre d'onde complexe. On a, au second ordre en ε , pour $k_0 R \ll 1$:

$$\left(\frac{\omega}{v} + i\alpha \right)^2 = k_1^2 \left\{ 1 - \frac{3i\varepsilon}{k_1^3 R^3} (A_0 + 3A_1) - \frac{27\varepsilon^2}{k_1^6 R^6} (A_0 A_1 + 2A_1^2) \right\} \tag{10}$$

où $k_1 = \frac{\omega}{v_0} + i \alpha_0 = k_0 + i \alpha_0$ est le nombre d'onde correspondant à l'onde longitudinale dans la matrice fluide. (10) est une équation complexe et peut être résolue pour donner l'atténuation α et la vitesse de propagation v des ondes longitudinales dans le milieu aéré.

2. - RÉSULTATS

Les résultats présentés utilisent une forme simplifiée des développements ci-dessus. On se place dans le cas où les effets viscoélastiques sont prépondérants (voir [15]) et où on néglige les couplages thermiques, c'est-à-dire qu'on retient seulement les conditions aux limites (5)a,d,e et on écrit le système (6)a,d,e pour les coefficients A_n , C_n et A'_n . Le calcul utilise le nombre de termes des développements nécessaire pour une bonne précision (10 en général).

Si on applique cette méthode au cas des élastomères perforés traité dans [20], en choisissant les mêmes constantes physiques et un rayon de 20 microns pour les cavités, on trouve des variations de v/v_0 et αR du même type avec une résonance vers 1,2 MHz.

Cette vérification étant faite, on traite le cas d'un mélange polymère de masse volumique et de vitesse longitudinale supérieures à celle de l'eau, avec une vitesse d'onde de cisaillement faible mais non nulle et des rapports module de perte/module élastique voisins de 10%. On étudie l'influence de distributions de poches d'air de rayons moyens allant de 5 à 50 microns, de concentration variant de 6 à 15%, l'atténuation intrinsèque du mélange lorsqu'il ne contient pas de cavités allant de 50 à 150 dB/cm. Un tel mélange est assez représentatif de certaines préparations alimentaires ou cosmétiques.

La Fig.1 montre les variations sur 3 décades de fréquences de la vitesse effective et de l'atténuation globale, mettant en évidence une fréquence de résonance voisine de 300 kHz, qui vérifie la relation (1), avec un zoom sur les faibles valeurs de v/v_0 et αR .

Tous les résultats suivants sont donnés dans l'intervalle (1-100 MHz).

Lorsque la concentration en poches d'air augmente (Fig.2), l'amplitude à la résonance est plus élevée, ce qui se traduit dans le domaine de fréquences concerné par un décalage des courbes de vitesse vers les hautes fréquences, et une augmentation du maximum de la courbe d'atténuation à fréquence à peu près constante.

Lorsque le rayon moyen augmente (Fig.3), la fréquence de résonance diminue, ce qui décale les courbes de vitesse vers les basses fréquences. Pour αR , l'ordonnée de la zone de plateau augmente, mais la valeur absolue de l'atténuation diminue.

La variation de l'atténuation intrinsèque α_0 du mélange ne contenant pas d'air (Fig.4) n'a pas d'influence visible sur la vitesse, mais translate les courbes d'atténuation.

L'effet d'une distribution plus ou moins large de rayons des cavités, pour un même rayon moyen, entraîne un élargissement de la résonance, donc se traduit surtout, dans la fenêtre d'observation

(Fig.5), par un décalage vers les hautes fréquences des courbes de vitesse. La distribution choisie est de la forme

$$p(r) = A (r - r_{\min}) (r_{\max} - r) \exp\{ - ((r - r_0)/a)^2 \} \quad (11)$$

où A est le coefficient de normalisation, r_{\min} et r_{\max} sont les valeurs pour lesquelles $p(r)$ s'annule, r_0 et a sont respectivement voisins de la valeur de r correspondant au maximum et de la demi-largeur de la distribution pour une probabilité de A/e . Le décalage des courbes de vitesse devient perceptible pour $a > r_0/3$.

3. - APPLICATION

Les paramètres les plus significatifs pour identifier une distribution de poches d'air dans un mélange viscoélastique à partir de mesures de vitesse et d'atténuation ultrasonores sont donc la concentration et le rayon moyen, la largeur de la distribution de rayons n'intervenant que lorsqu'elle est importante.

L'intervalle de fréquences utilisé doit être convenablement choisi pour correspondre à des valeurs mesurables et suffisamment variables des paramètres acoustiques. Les valeurs de l'atténuation et de la vitesse d'onde longitudinale dans le mélange ne contenant pas d'air doivent être connues. L'observation d'une asymptote dans les courbes de vitesse à fréquence croissante donne v_0 avec une bonne approximation. On peut aussi mettre en oeuvre une modélisation de milieu hétérogène à partir des propriétés des constituants du mélange, s'ils ont pu être déterminés par ailleurs, ou bien mettre le mélange sous pression pour réduire au maximum la quantité d'air et faire ensuite les mesures dans les conditions habituelles.

Les réseaux de courbes tracées dans un intervalle de fréquences suffisant permettent de déterminer la concentration ϵ et le rayon moyen r_0 correspondant aux valeurs mesurées de v et α

Si par exemple on mesure une vitesse égale à $2v_0$ à 4 MHz, parmi les couples (ϵ, r_0) possibles, on a (11%, 30 μ m) et (6%, 22 μ m) ou (6%, 30 μ m, avec $a=25\mu$ m) (Fig. 2, 3 et 5) Les atténuations correspondantes sont respectivement 380, 460 ou 318 dB/cm si $\alpha_0 = 100$ dB/cm. Si α_0 est mal connu, c'est une combinaison de mesures à plusieurs fréquences qui permet d'aboutir au meilleur choix pour le couple (ϵ, r_0) .

Ces résultats mettent en évidence la faisabilité d'une caractérisation ultrasonore de la présence de poches d'air dans un mélange viscoélastique.

RÉFÉRENCES.

- [1] Epstein P S et Carhart R R (1953) *J. Acoust. Soc. Am.* 25 553
- [2] Urick R J (1948) *J. Acoust. Soc. Am.* 20 283
- [3] Urick R J et Ament W S 1949 *J. Acoust. Soc. Am.* 21 115
- [4] Allegra J R et Hawley S A (1972) *J. Acoust. Soc. Am.* 51 1545
- [5] Waterman P C et Truell R (1961) *J. Math. Phys.* 2 512
- [6] Ma Y, Varadan V K et Varadan V V (1984) *J. Acoust. Soc. Am.* 75 335
- [7] Ma Y, Varadan V K et Varadan V V (1990) *J. Acoust. Soc. Am.* 87 2779

- [8] McClements D J et Povey M J W (1989) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22** 38
- [9] Harker A H et Temple J A G (1988) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** 1576
- [10] Javanaud C (1988) *Ultrasonics* **26** 117
- [11] Javanaud C, Gladwell N R, Gouldby S J, Hibberd D J, Thomas A et Robins M M (1991) *Ultrasonics* **29** 331
- [12] McClements D J (1992) *J. Acoust. Soc. Am.* **91** 849
- [13] Verdier C et Piau M (1995) *Récents Progrès en Génie des Procédés* **9** 25
- [14] Verdier C et Piau M (1995) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 1454
- [15] Verdier C et Piau M (1997) *J. Acoust. Soc. Am.* **101** 1868
- [16] Lloyd P et Berry M V (1967) *Proc. Phys. Soc.* **91**, 678
- [17] McClements D J et Fairley P *Ultrasonics* (1991) **29** 58
- [18] Gaunard G C et Uberall H (1978) *J. Acoust. Soc. Am.* **63** 1699
- [19] Gaunard G C, Schamhorst K P et Uberall H (1979) *J. Acoust. Soc. Am.* **65** 573
- [20] Gaunard G C et Barlow J (1984) *J. Acoust. Soc. Am.* **75** 23.

FIGURES

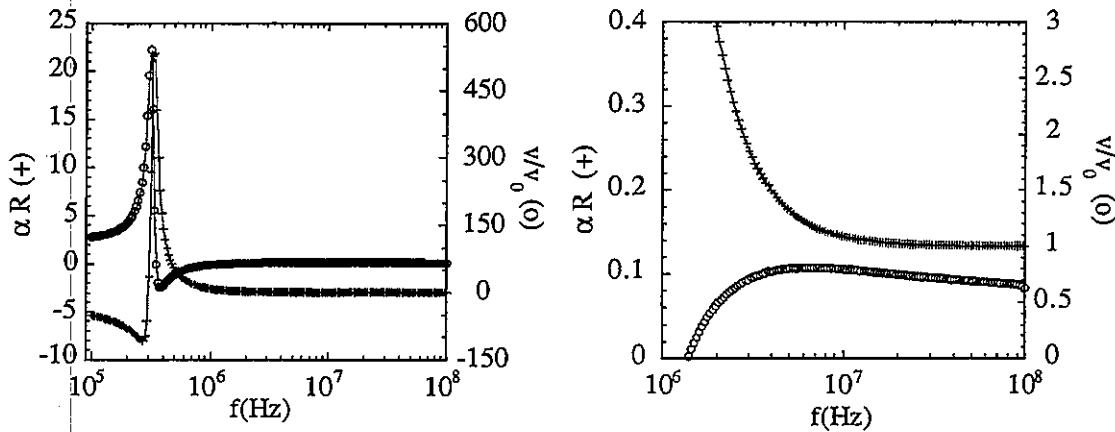


Figure 1. Calcul à rayon constant $r_0=30\mu\text{m}$, $\varepsilon=6\%$, $\alpha_0=100\text{ dB/cm}$

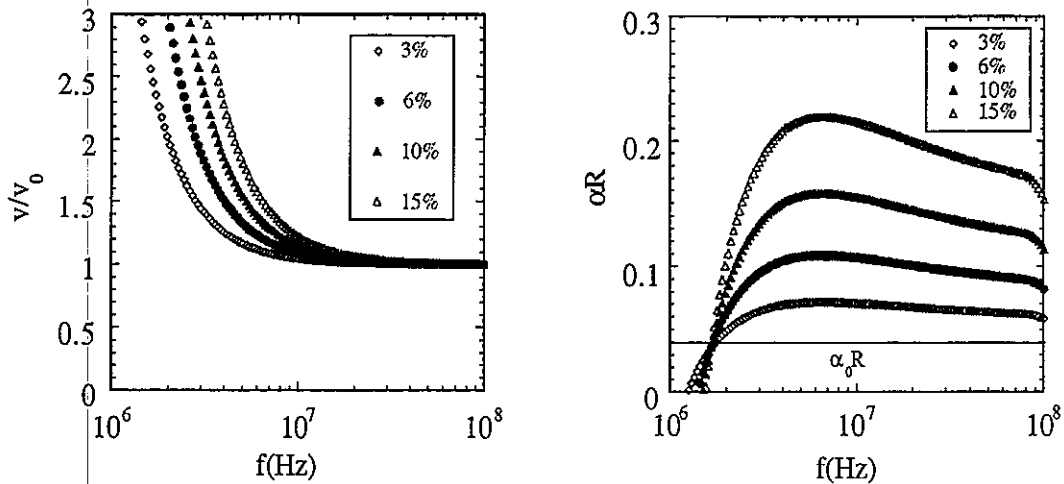


Figure 2. Rôle de la concentration ε , $r_0=30\mu\text{m}$, $\alpha_0=100\text{ dB/cm}$, $a=5\mu\text{m}$

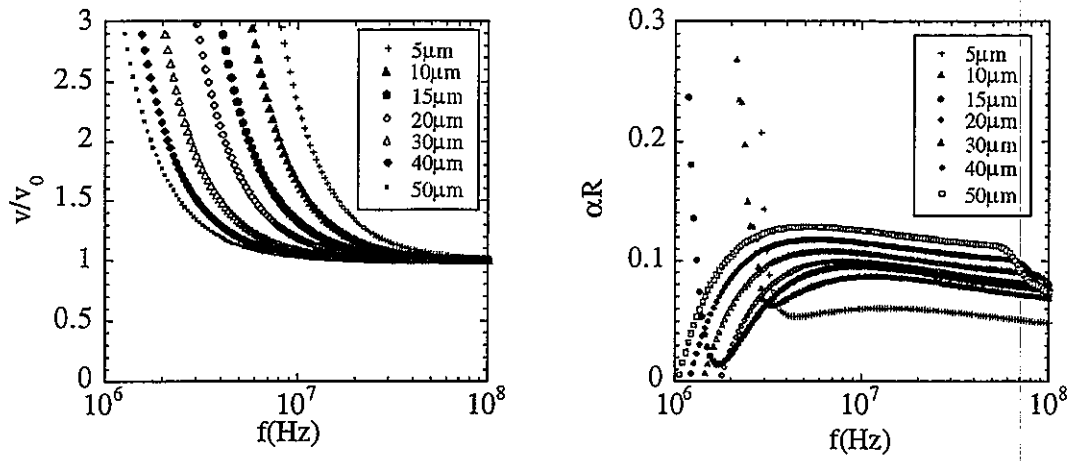


Figure 3. Rôle du rayon moyen r_0 , $\alpha_0=100$ dB/cm, $a=5\mu\text{m}$, $\varepsilon=6\%$

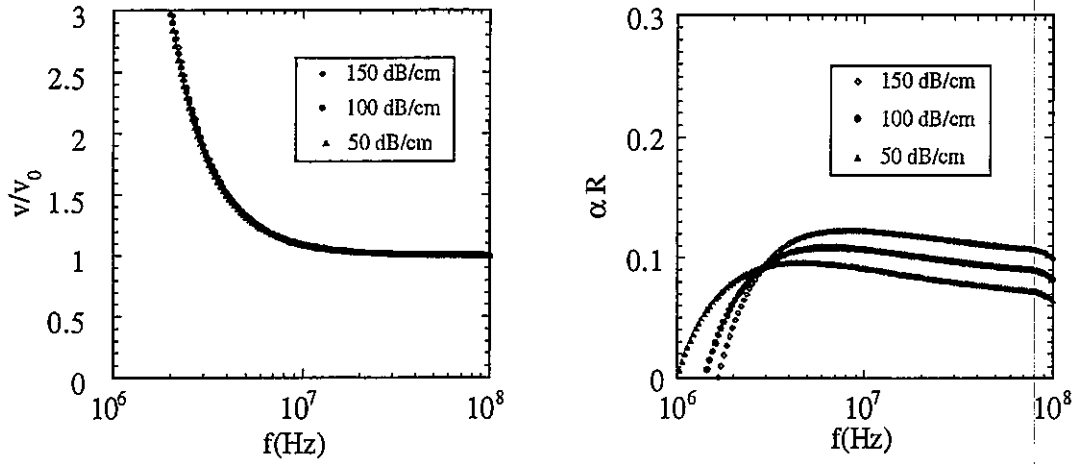


Figure 4. Rôle de l'atténuation α_0 , $r_0=30\mu\text{m}$, $a=5\mu\text{m}$, $\varepsilon=6\%$

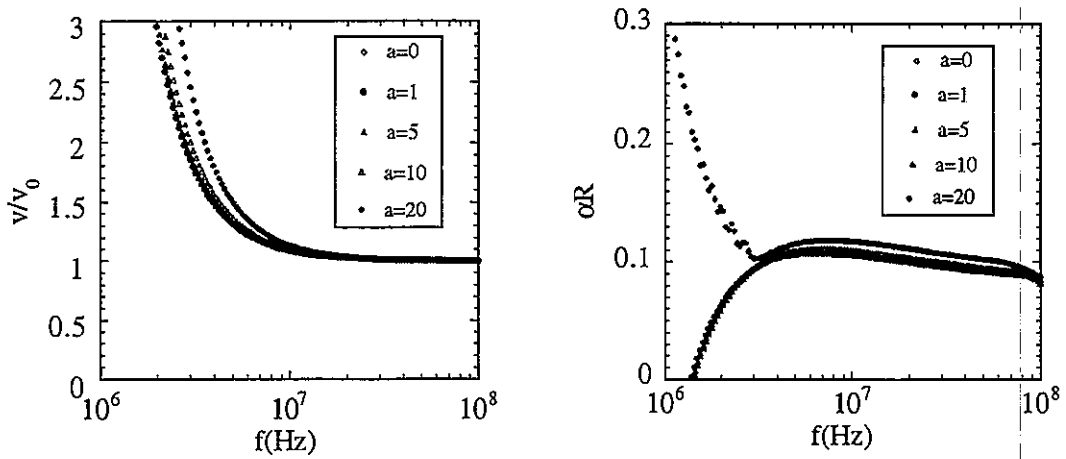


Figure 5. Rôle de la largeur a , $r_0=30\mu\text{m}$, $\alpha_0=100$ dB/cm, $\varepsilon=6\%$

ULTRA-STRUCTURE DES MELANGES DE BIOPOLYMERES PAR
MICROSCOPIE CONFOCALE A BALAYAGE LASER :
RELATION AVEC LEURS PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Catherine GARNIER, Sophie BOURRIOT et Jean-Louis DOUBLIER
INRA, Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules, Rue de la
Géraudière, BP 71 627, 44 316 Nantes Cedex 03, France.

Résumé : L'ultra-structure de mélanges polysaccharide/polysaccharide et polysaccharide/protéine a été décrite par microscopie confocale à balayage laser. Les polysaccharides et les protéines ont été couplés à des fluorochromes émettant à des longueurs d'ondes différentes. Des mécanismes de séparation de phases ont été mis en évidence, dus soit à une incompatibilité thermodynamique entre les différentes espèces, soit à un phénomène de déplétion-flocculation dans le cas des mélanges à base de protéines. Les observations microscopiques ont été reliées avec le comportement rhéologique et l'état macroscopique des systèmes mixtes.

Abstract : The ultra-structure of polysaccharide/polysaccharide and polysaccharide/protein mixtures has been studied by confocal laser scanning microscopy. Polysaccharides and proteins have been labelled with dyes fluorescing at different wavelengths. Hence, phase separation processes can be evidenced, due to either thermodynamic incompatibility between the different species or to depletion-flocculation phenomena in the case of proteins. Results from the microscopic study were correlated with the rheological behaviour and the macroscopic state of the mixed systems.

Introduction

Les mélanges de biopolymères sont souvent utilisés dans l'industrie en raison de leurs propriétés synergiques, utilisées pour améliorer la texture des produits. Ils sont en particulier ajoutés aux produits laitiers, dans lesquels les caséines représentent la fraction protéique majoritaire [1]. Toutefois, dans la majeure partie des cas, les mécanismes moléculaires à la base de l'augmentation des propriétés texturantes ne sont pas bien connus. En général, des interactions spécifiques entre les différentes espèces sont invoquées pour expliquer les synergies observées, comme dans le cas des mélanges xanthane/galactomannane [2] ou carraghénanes/caséines [3]. Toutefois, cette hypothèse va à l'encontre du phénomène général d'incompatibilité thermodynamique qui s'exprime par des séparations de phase macroscopiques, généralement rencontrées dans les mélanges de polymères. Afin d'obtenir des informations

complémentaires sur l'organisation des systèmes mixtes, nous avons appliqué une nouvelle méthode microscopique, la Microscopie Confocale à Balayage Laser (MCBL), à l'étude de ces systèmes. Parce qu'elle génère des sections optiques, la MCBL est une technique puissante qui permet d'obtenir des informations sur l'ultra-structure des échantillons sans traitement lourd préalable, tel que des coupes physiques pour la microscopie optique traditionnelle. Cette méthode offre de grands avantages sur la microscopie de fluorescence standard, permettant l'irradiation de régions bien définies au sein du système, et générant ainsi des images hautement résolues sans interférence avec de la fluorescence provenant de plans non focaux.

Dans cette étude, les mélanges dextrane/caroube ont été considérés comme des systèmes modèles permettant d'obtenir des informations sur le comportement de la caroube en présence d'un autre polyside et ainsi de comparer ce système aux mélanges xanthane/caroube, souvent utilisés pour les propriétés synergiques de gels qu'ils développent. La chaîne principale de la gomme xanthane est constituée d'unités D-glucose reliées par des liaisons $\beta(1-4)$. Un glucose sur deux est substitué par une chaîne triosidique anionique. Le xanthane, ne présentant pas de propriétés gélifiantes, est employé dans les IAA en tant qu'agent épaississant stabilisant. La chaîne principale des galactomannanes (GM) est constituée d'unités D-mannose liées en $\beta(1-4)$, substituées par des unités D-galactose en $\alpha(1-6)$. Le rapport mannose/galactose est de l'ordre de 1,8 pour le guar et 3,5 pour la caroube. Les GM sont utilisés en tant qu'épaississants. Le dextrane est un polyside possédant un grand nombre de liaisons (1,6)- α -D-glycosidiques, donc très flexible. Il présente une grande solubilité et une faible viscosité en solution [4, 5], et n'est pas utilisé en IAA pour cette raison [6]. L'effet du temps sur le comportement d'une solution de caroube a aussi été observé. De même, les mélanges dextrane/caséines ont été étudiés en tant que modèle pour le cas général des systèmes polyside/caséines. Les caséines micellaires ont un diamètre moyen de 20 à 600 nm [7]. Elles sont formées par une association de sous-unités individuelles, organisées selon leur caractère hydrophile ou hydrophobe. Du phosphate de calcium colloïdal assure la cohésion de l'ensemble [8]. Les diagrammes de phases des systèmes ont été établis et leur ultra-structure a été déterminée par MCBL après marquage des biopolymères par des fluorochromes. Les informations structurales obtenues ont été corrélées avec le comportement rhéologique des systèmes mixtes.

Matériels et méthodes

Matériels

La viscosité intrinsèque du xanthane utilisé (Rhône-Poulenc, France) est de 65 dl/g en KCl 0,13 M. L'échantillon de dextrane T500 (Pharmacia LKB Biotechnology AB, Suède) a un poids

moléculaire moyen de 519 000 et une viscosité intrinsèque dans l'eau de 0,51 dl/g. La viscosité intrinsèque de la caroube (Meyhall Chemical, Switzerland) est de 14,5 dl/g et celle du guar (Systèmes Bio-Industries, France) de 12,9 dl/g dans l'eau. Les caséines micellaires ont été préparées par P. Schuck (Laboratoire de Recherches et de Technologie Laitière, INRA Rennes, France).

Préparation des solutions

Les solutions de xanthane sont préparées par dispersion de l'échantillon dans KCl 0,013 M sous agitation. Les GM sont dispersés dans le solvant approprié puis chauffés à 80°C pendant 30 min. Les mélanges xanthane/caroube ont été préparés à une concentration totale de 0,5% et chauffés à 80°C sous agitation magnétique pendant 30 min. Les solutions de dextrane (0,1% à 20%) sont préparées dans l'eau ou dans NaCl 0,25 M. Les caséines micellaires (0,1% à 20%) sont préparées dans NaCl 0,25 M à pH 7, sous agitation à 1300 tr/min. puis sonication pendant 8 min. à une puissance de 50 Watts. La distribution en taille des particules a été contrôlée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer IP. Le diamètre moyen des caséines est de 0,32 μm , en accord avec la littérature [1, 7, 9].

Méthodes

Les mesures viscosimétriques ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée (Rheometrics Fluid Spectrometer RFS II) équipé d'un système de mesure cône-plan (diamètre 5 cm, angle 0,04 rad, troncature 50 μm) à 25°C, sur une gamme de fréquence allant de 0,01 à 100 rad/s. La valeur de la déformation imposée se situait toujours dans les limites de la viscoélasticité linéaire. Elle était par exemple de 20% pour les suspensions de caséines et de 1% dans le cas des mélanges dextrane/caséines.

Les observations en MCBL ont été effectuées avec un microscope Zeiss LSM 410 Axiovert. Pour cette étude, la caroube et le dextrane ont été marqués de façon covalente avec de la rhodamine iso-thiocyanate (RITC) en modifiant légèrement la procédure décrite par de Belder et Granath [10]. La viscosité intrinsèque obtenue pour la caroube-RITC dans l'eau est de 12,6 dl/g, ce qui met en évidence une très légère dépolymérisation du polymère de par la réaction de marquage. Les caséines sont marquées de façon non covalente avec de l'1-8 anilino-naphtalène sulfonate (ANS), qui possède la particularité de s'adsorber au niveau des zones hydrophobes des protéines. L'excitation du RITC est réalisée avec un laser de longueur d'onde 543 nm et son émission est enregistrée au dessus de 570 nm. L'excitation de l'ANS est obtenue grâce au laser UV (364 nm) et son émission est enregistrée au dessus de 397 nm. Les systèmes sont placés entre lame et lamelle, et observés avec un objectif à immersion dans l'eau de grossissement 40 fois.

Les diagrammes de phases ont été établis en fonction de la concentration en polymères. Pour les mélanges dextrane/caséines, la concentration en protéines dans la phase supérieure a été obtenue en mesurant la densité optique à 277 nm, la concentration en dextrane étant déterminée à l'aide d'un réfractomètre. La composition de la phase inférieure est obtenue à partir des volumes de chaque phase. Pour les systèmes dextrane/caroube, la distribution des polymères et leurs concentrations au sein de chaque phase ont été déterminées par chromatographie d'exclusion de taille haute pression couplée à un réfractomètre différentiel après centrifugation des mélanges à 3500 g 48 heures après préparation [11].

Résultats et discussion

Mélanges Dextrane/Caroube La Figure 1 montre le diagramme de phases du système dextrane/caroube. La binodale a été tracée en observant l'apparition d'une séparation de phases, due à l'incompatibilité thermodynamique entre les polyosides. La phase inférieure ne contient que du dextrane alors que les deux polyosides coexistent dans la phase supérieure. La binodale sépare la zone monophasique à faible concentration en polymères de la zone biphasique, à plus fortes concentrations. Les droites de conjugaison ont été déterminées à partir des concentrations en polymères dans chaque phase. La binodale n'est pas symétrique, mais déplacée vers la phase contenant le polymère de plus faible masse, le dextrane. D'autre part, la phase supérieure est hautement concentrée en caroube alors qu'il est impossible de préparer directement une solution de caroube de concentration supérieure à 2% en raison du développement d'un caractère visqueux trop important. De plus, la binodale montre une forte courbure quand la concentration en GM augmente.

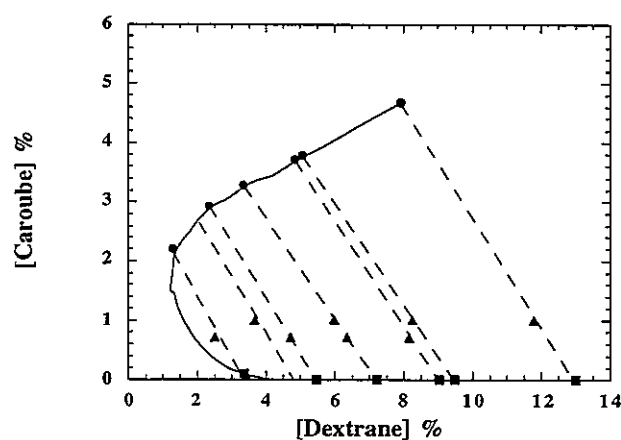


Figure 1 : Diagramme de phases du système dextrane/caroube. Triangles : composition du mélange initial. Cercles : composition de la phase supérieure. Carrés : composition de la phase inférieure.

La Figure 2a montre le comportement rhéologique d'une phase supérieure obtenue à partir d'un mélange initial contenant 0,7% de caroube-RITC et 4,7% de dextrane. Après centrifugation, la phase

supérieure contient 2,4% de dextrane et 2,9% de caroube. Le spectre mécanique montre que G' est supérieur à G'' sur toute la gamme de fréquences et que les deux modules dépendent très peu de la fréquence. Le plateau atteint par G' à faible fréquence indique nettement que le comportement est proche de celui d'un solide. Des informations sur la microstructure de la phase supérieure ont été obtenues en MCBL par illumination à 543 nm (Fig. 2b). Cette longueur d'onde correspond à l'excitation du RITC, et le fluorochrome étant lié de façon covalente au GM, les zones claires permettent de localiser la caroube dans le système, alors que le dextrane non marqué apparaît en sombre. La caroube semble organisée sous forme d'un réseau, contenant du dextrane à l'intérieur de ses mailles. Ce réseau, probablement formé par une agrégation des chaînes au niveau des zones lisses du GM, serait ainsi responsable du comportement de gel observé en rhéologie. La courbure inhabituelle du diagramme de phases pourrait alors être expliquée par le fait que le dextrane n'est pas totalement expulsé de la phase supérieure en raison de la gélification du système.

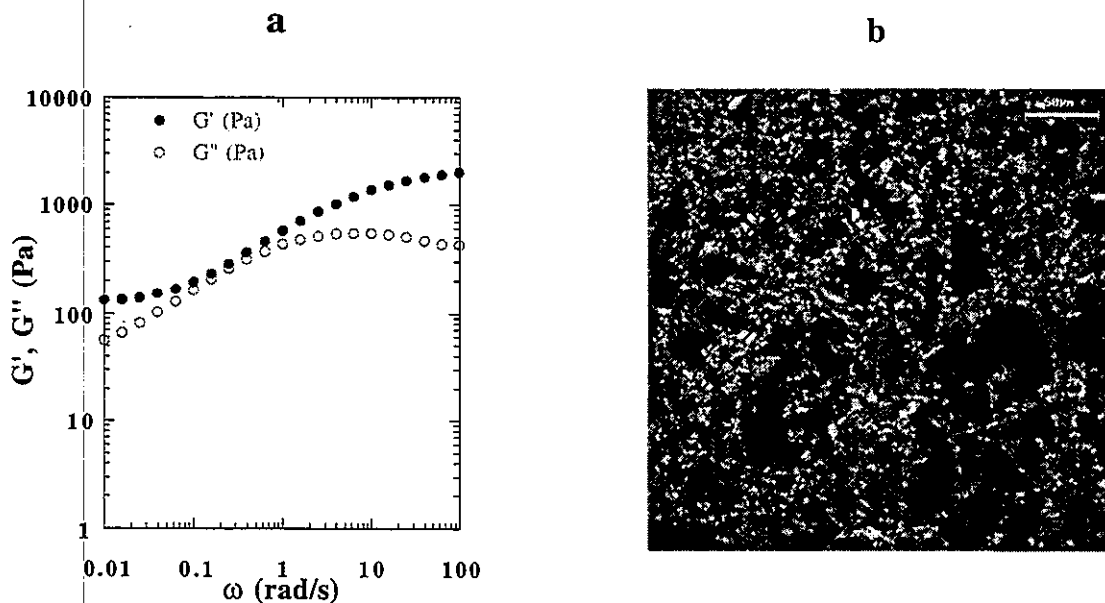


Figure 2 : Comportement rhéologique et structure microscopique ($\lambda = 543 \text{ nm}$) de la phase supérieure d'un mélange dextrane/caroube-RITC. [Dextrane] = 2,4%, [Caroube-RITC] = 2,9%.

L'effet du temps sur la structure d'une solution de caroube à 1% a été étudié en parallèle. En effet, il est connu que la caroube gélifie à la suite de cycles de congélation-décongélation; la formation du gel a été attribuée à un phénomène d'auto-association de la caroube au niveau des zones non substituées du squelette mannane [12]. Le spectre mécanique d'une solution fraîchement préparée est montré en Figure 3a : il correspond à celui d'une solution macromoléculaire typique. La Figure 3b illustre la microstructure de la solution : la fluorescence est répartie de façon homogène sur l'image, ce qui indique qu'aucune structure particulière n'a été formée. Quinze jours après préparation, le spectre mécanique du

système (Fig. 4a) a subi d'importants changements : G' est supérieur à G'' sur toute la gamme de fréquences et G' atteint un plateau à faible fréquence, indiquant une structure de gel proche de celle obtenue en Figure 2a. Le même type de comportement est obtenu pour une solution plus concentrée (1,85%) après deux semaines [11]. En MCBL, on observe un réseau fluorescent nuageux (Fig. 4b), en accord avec le comportement rhéologique de gel obtenu. La caroube semble donc pouvoir gélifier sans aucun traitement thermique.

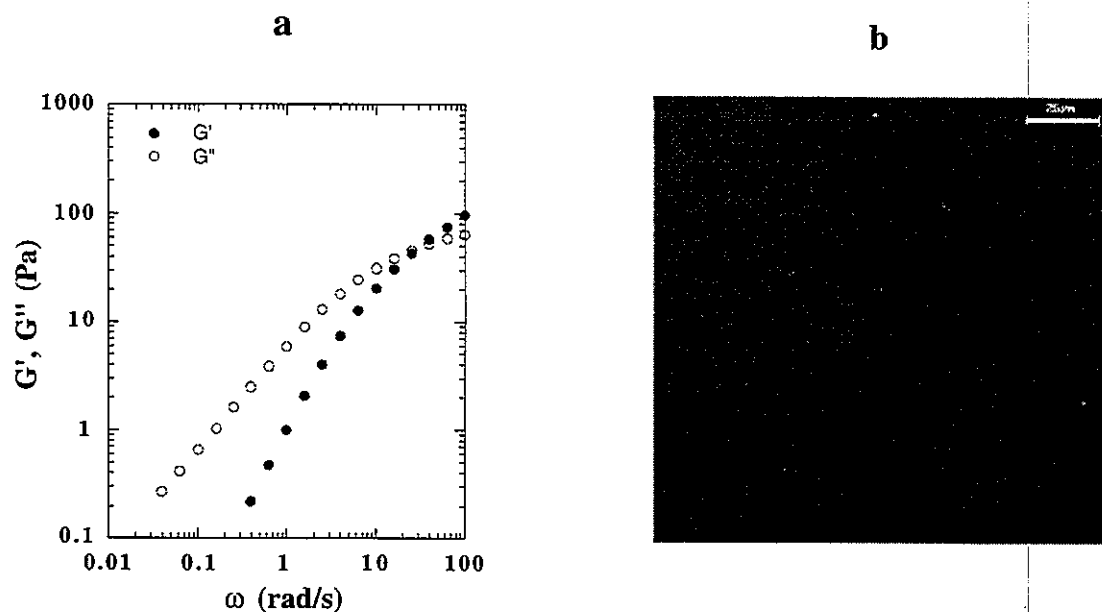


Figure 3 : Comportement rhéologique et structure microscopique ($\lambda = 543 \text{ nm}$) d'une solution de caroube-RITC à 1% fraîchement préparée.

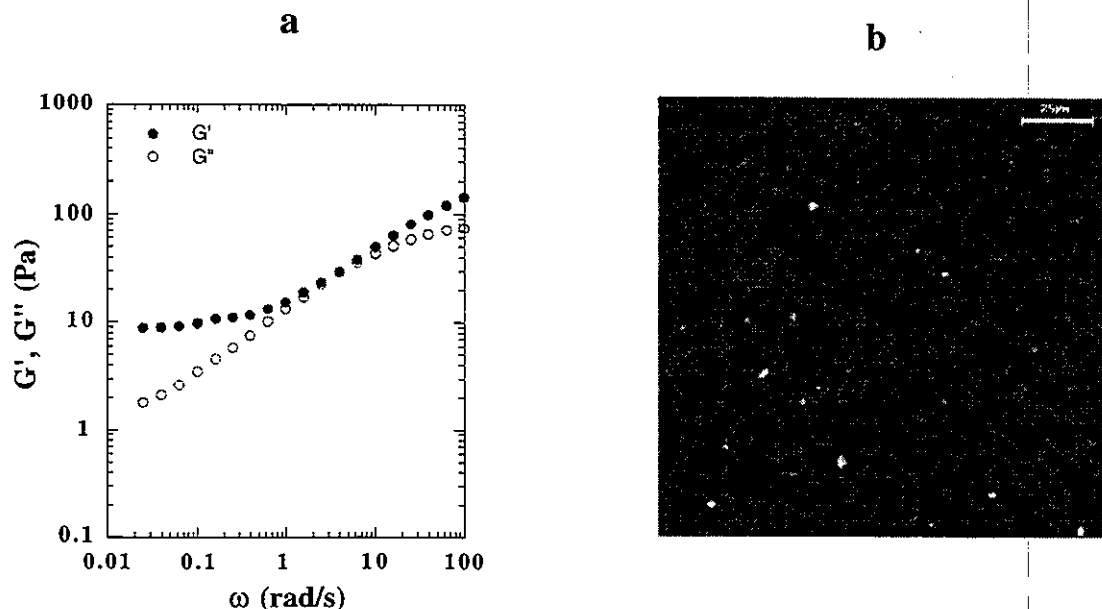


Figure 4 : Comportement rhéologique et structure microscopique ($\lambda = 543 \text{ nm}$) d'une solution de caroube-RITC à 1% 15 jours après préparation.

Mélanges Xanthane/Caroube Les Figures 5a, 5b et 5c correspondent à des observations de mélanges xanthane/caroube-RITC à une concentration totale de 0,5%, et à des rapports

de mélange de 20/80, 50/50, et 80/20, respectivement. Il est connu que l'addition de caroube à une solution de xanthane modifie fortement le comportement des deux polysides et conduit à la formation de gels, quel que soit le rapport xanthane/caroube dans le mélange. Sur les trois images, de petites inclusions fluorescentes correspondant à des zones enrichies en caroube sont observées. A forte teneur en caroube (Fig. 5a), ces inclusions semblent appartenir à un réseau fluorescent cotonneux. Quand la teneur en caroube diminue, la taille des inclusions semble décroître et leur nombre augmenter. La synergie existant entre xanthane et caroube pourrait ainsi être liée à un processus de séparation de phases induit par l'incompatibilité thermodynamique entre les polysides, conduisant à une concentration du xanthane dans les zones sombres et à une concentration réciproque de la caroube dans les zones claires [13, 14]. Ces observations confirment celles de microscopie de polarisation, qui ont montré qu'au sein des mélanges, les molécules de xanthane s'organisaient sous forme de mésophases, probablement dans des zones bien définies enrichies en xanthane [15]. Selon cette hypothèse, à forte teneur en GM, les propriétés viscoélastiques du xanthane concentré seraient renforcées par celles de la caroube auto-associée. Deux réseaux interpénétrés seraient formés, et le processus de séparation de phase serait stoppé par la gélification du système. Ce mécanisme apparaît cependant en désaccord avec le modèle proposant la formation d'un réseau couplé par l'intermédiaire de zones de jonction spécifiques [2].

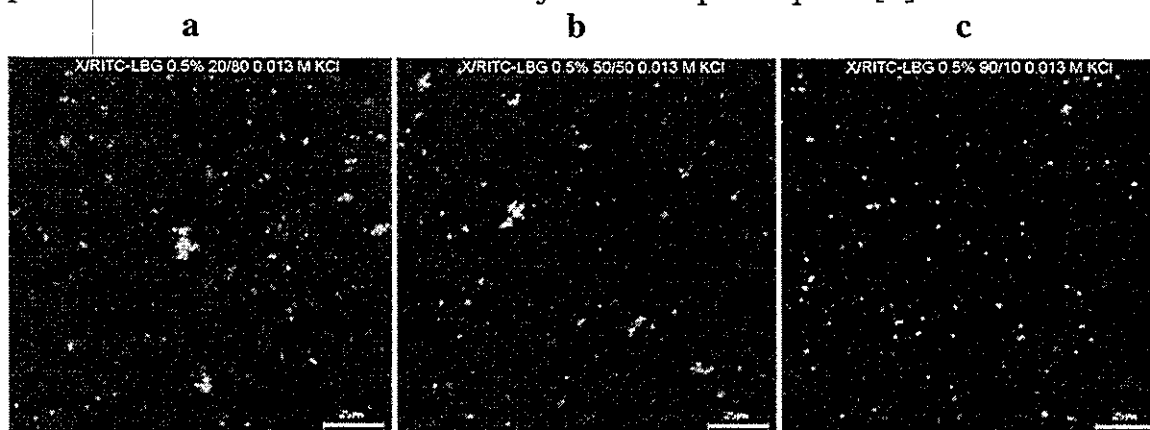


Figure 5 : Mélanges xanthane/caroube-RITC à 0,5% 20/80 (a), 50/50 (b), 90/10 (c) dans KCl 0,013 M.

Mélanges Dextrane/Caséines micellaires La Figure 6 montre le diagramme de phases établi pour le système dextrane/caséines. Ces mélanges subissent également une séparation de phase macroscopique au dessus d'une concentration critique en polymères, conduisant à une phase supérieure enrichie en dextrane (cercles) et à une phase inférieure enrichie en caséines (carrés). La figure 7 représente la microstructure d'un système mixte contenant 6,6% de caséines marquées à l'ANS et 0,5% de dextrane, ainsi situé dans la zone monophasique du diagramme de

phases. La fluorescence, correspondant à la localisation des caséines, est distribuée de façon homogène sur l'ensemble de l'image. Ceci indique que ce mélange est également monophasique à l'échelle microscopique.

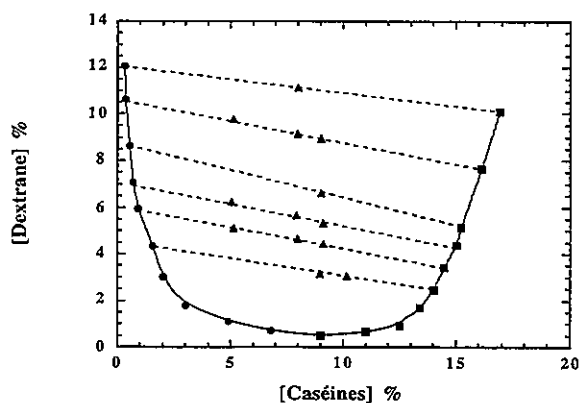


Figure 6 : Diagramme de phases du système dextrane/caséines en NaCl 0,25 M, pH 7 et 20°C

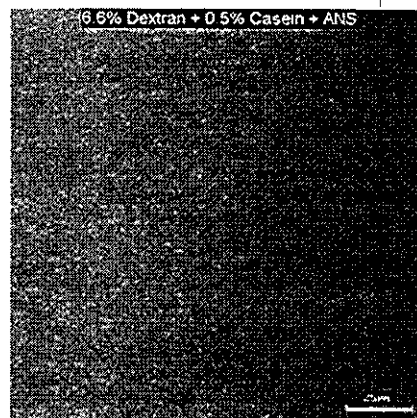


Figure 7: Microstructure d'un mélange dextrane/caséines à 6,6% de dextrane et 0,5% caséines+ANS. $\lambda = 364$ nm.

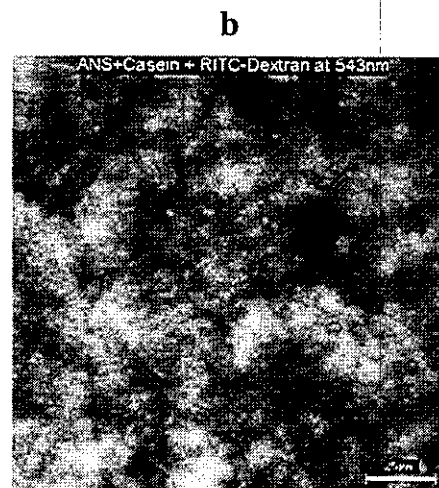
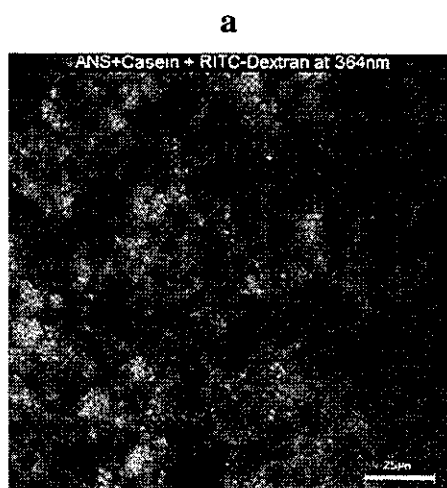


Figure 8 : Structure microscopique d'un système dextrane/caséines contenant 6,6% de dextrane-RITC et 3,3% de caséines + ANS. a) $\lambda = 364$ nm b) $\lambda = 543$ nm.

La Figure 8 illustre la microstructure d'un système contenant 6,6% de RITC-dextrane et 3,3% de caséines micellaires marquées avec de l'ANS. Ce système, situé dans la zone biphasique du diagramme, a été observé avant l'apparition d'une séparation de phases macroscopique. Sur la Figure 8a, obtenue par illumination à 364 nm, la répartition de la fluorescence est inhomogène : des zones claires, correspondant à des zones fortement enrichies en caséines, et des zones foncées sont nettement visibles. La Figure 8b a été obtenue par illumination à 543 nm : dans ce cas, les zones claires sont dues à la fluorescence du RITC et permettent donc de localiser le dextrane dans le système. Par contraste, les zones sombres représentent des zones enrichies en caséines micellaires. Les zones claires de la Figure 8a correspondent à des zones sombres sur la Figure 8b, et réciproquement. Le système est donc hétérogène à

l'échelle microscopique bien avant la séparation de phases macroscopique. Les micelles apparaissent concentrées dans des zones de grande taille (10-20 μm) alors que la taille moyenne d'une micelle est d'environ 0,3 μm . La démixtion dans ce système serait donc provoquée par une agrégation des particules de caséines. Un mécanisme de déplétion-flocculation^{16,17} pourrait être à l'origine de ce phénomène, les molécules de dextrane étant exclues de l'espace interparticulaire. Afin de compenser la différence de pression osmotique existant entre la zone de déplétion et la solution environnante contenant les molécules de dextrane, les caséines micellaires seraient attirées les unes vers les autres puis agrégées.

La Figure 9 montre le comportement rhéologique d'une solution de dextrane à 6,6%, d'une suspension de caséines à 3,3% et d'un mélange contenant 6,6% de dextrane et 3,3% de caséines, ayant donc la même composition que le mélange observé en MCBL. La solution de dextrane et la suspension de caséines se comportent comme des solutions macromoléculaires typiques. Le mélange montre des propriétés viscoélastiques très différentes : les modules sont beaucoup moins dépendants de la fréquence, et G' est plus élevé que G'' sur toute la gamme de fréquences. Cependant, G' n'atteint pas de plateau à faible fréquence, indiquant que le mélange des deux composants ne conduit pas réellement à un gel, mais à un système fortement structuré. De plus, les valeurs des modules sont plus élevées pour le mélange que pour les solutions. D'après les observations microscopiques, il est possible d'attribuer la structuration du système à un processus d'agrégation des caséines micellaires.

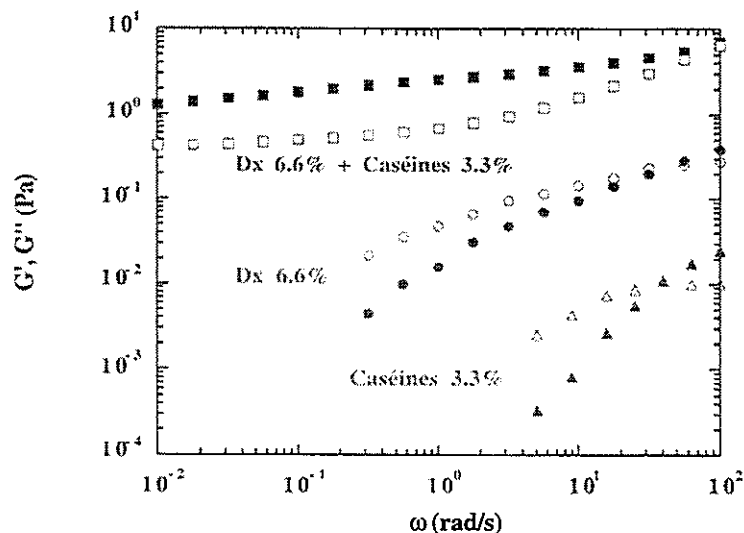


Figure 9 : Propriétés viscoélastiques d'une solution de dextrane (Dx), d'une suspension de caséines, et d'un mélange dextrane/caséines en NaCl 0,25 M à 20°C. G' : symboles pleins, G'' : symboles vides.

Conclusion

L'utilisation de la MCBL a permis de mettre en évidence des processus de séparation de phases à la fois pour les systèmes polyoside/polyoside et polyoside/protéine. Cette technique apparaît

donc comme un outil puissant dans l'étude de l'ultra-structure des mélanges de biopolymères. En effet, la préparation des échantillons est simple, consistant en un marquage ne modifiant ni les propriétés intrinsèques des composants ni leur comportement en mélange. Des sections optiques sont générées au lieu de coupes physiques, ce qui évite la production d'artefacts, par opposition à la microscopie de fluorescence classique. Les images générées sont hautement résolues en raison de la non interférence de fluorescence provenant de plans non focaux. En observant l'échantillon à différents niveaux et en superposant les différentes images obtenues, la structure tridimensionnelle de l'échantillon peut également être obtenue. De plus, nous avons montré que les informations obtenues pouvaient être reliées au comportement rhéologique de systèmes simples et de mélanges.

Références

1. H.E. Swaisgood, 'Developments in Dairy Chemistry', Fox P.F. (ed.), Applied Science Publishers, 1982, **1**, 1.
2. P. Cairns, M.J. Miles, V.J. Morris et G.J. Brownsey, *Carbohydr. Res.*, 1987, **160**, 411.
3. T.H.M. Snoeren, T.A.J. Payens, J. Jeurnink et P. Both, *Neth. Milk Dairy J.*, 1975, **30**, 132-141.
4. I. Tvaroska, S. Perez et R.H. Marchessault, *Carbohydr. Res.*, 1978, **61**, 97.
5. B.A. Burton et D.A. Brant, *Biopolym.*, 1983, **22**, 1769.
6. R.D. McCurdy, H.D. Goff, D.W. Stanley et A.P. Stone, *Food Hydrocoll.*, 1994, **8**, 609.
7. D.G. Schmidt, 'Developments dans Dairy Chemistry', Fox P.F. (ed.), Applied Science Publishers, 1982, **1**, 60.
8. H.J.M. Van Dijk, *Neth. Milk Dairy J.*, 1990, **44**, 65.
9. H. Visser 'Protein Interactions', Visser H. (ed), VCH, 1992, 135.
10. A.N. De Belder et K. Granath, *Carbohydr. Res.*, 1973, **30**, 375.
11. C. Garnier, C. Schorsch et J.-L. Doublier, *Carbohydr. Polym.*, 1995, **28**, 313.
12. I.C.M. Dea, E.R. Morris, D.A. Rees, J. Welsh, H.A. Barnes et J. Price *Carbohydr. Res.*, 1977, **57**, 249.
13. C. Garnier, C. Schorsch et J.-L. Doublier, 'Proceedings of 1st International Symposium on Food Rhéologie and Structure', Windhab E.J. et Wolf B. (eds), Vincentz Verlag, 1997, 155.
14. C. Schorsch, C. Garnier et J.-L. Doublier, *Carbohydr. Polym.*, 1997, sous presse.
15. C. Schorsch, C. Garnier et J.-L. Doublier, *Carbohydr. Polym.*, 1995, **28**, 319.
16. S. Asakura et F. Oosawa, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1255.
17. S. Asakura et F. Oosawa, *J. Polymer Sci.*, 1958, **33**, 183.

ANALYSE DE LA TEXTURE DES PRODUITS PULVERULENTS

C. LANOS , A. VUEZ

Laboratoire de Géomécanique Thermique & Matériaux
Institut National des Sciences Appliquées
20 Avenue des Buttes de Coësmes 35043 RENNES Cedex

Résumé: L'exploitation de la solution analytique connue dans le cas de la compression simple d'un fluide plastique parfait conduit à une méthode d'identification du critère de plasticité associé à des pâtes ou à des produits pulvérulents. Cette dernière est appliquée sur des résultats d'essais sur une pâte céramique, sur du sable et sur de la poudre d'argile sèche afin de discuter et valider la méthode. En considérant une analogie entre le test de compression et le test de pressage, la caractérisation du comportement des poudres devient possible à l'aide d'un test de compression sous confinement. L'exploitation d'essais de pressage réalisés sur des poudres de celluloses illustre la démarche.

Abstract: The exploitation of the analytical solution known in the case of the simple compression test on perfect plastic fluid leads to an identification method of the yield criterium corresponding to pastes or pulverulent products. The use of this identification method with ceramic pastes, sand or dry clay powder permits to discuss and to validate it. By considering the analogy between compression test and pressing test, the characterization of the powder behaviour is made possible thanks to compression tests with confinement. Pressing test results on cellulose powders show benefits of the procedure.

1. Introduction

Les processus industriels sont le résultat de combinaisons de processus élémentaires qu'il n'est pas toujours facile de dissocier. Le contrôle de fabrication est souvent réalisé en cours de production, ce qui impose des délais d'intervention courts. Pour ce faire, les tests et relevés sont effectués au moyen d'appareillages simple de maniement et facile d'exploitation. Il n'est souvent pris en compte que le résultat en un seul point de mesure sur une grandeur globale, en lui même dénué de sens physique précis. Pourtant, l'essai ne demeure pas moins une réalisation d'un phénomène

physique que l'on peut tenter d'analyser par le dépouillement de tout ou partie de la séquence qui conduit au résultat exploité. C'est cette démarche que nous avons suivie dans le cas d'essais de poinçonnement ou de pénétrométrie, très souvent mis en oeuvre pour la caractérisation de produits à granulométrie fine: pâtes, produits "pulvérulents" ⁽¹⁾ (poudres, milieux granulaires). De nombreux secteurs industriels sont concernés par ce type de produits: agro-alimentaire, pharmaceutique ou génie civil. Les résultats obtenus à l'aide de ces tests simples et rapides restent cependant difficile à interpréter physiquement.

En exploitant la solution analytique approchée, proposée pour le problème de compression d'un échantillon (cylindrique de faible élancement) de fluide plastique parfait, nous proposons une méthode d'exploitation des enregistrements réalisés à l'aide d'un plastomètre (texturomètre symétrique) dont le but est l'identification des paramètres du comportement rhéologique global d'un matériau pulvérulent.

La confrontation des données expérimentales obtenues en testant le même sable au moyen du plastomètre et à l'essai triaxial accrédite la méthode. L'interprétation du dépouillement d'essais de compression réalisés sur des poudres d'argile sèches, dont les paramètres rhéologiques, cohésion et angle de frottement interne, sont connus, est ensuite discutée.

L'étude de l'analogie entre le test de compression simple et le test de pressage (compression confinée) conduit à une solution formelle qui permet d'interpréter les résultats d'essais de pressage réalisés sur six poudres de celluloses. Une caractérisation rhéologique des différentes poudres en découle.

2. Le test au plastomètre

La compression simple d'un échantillon de fluide, de faible hauteur, entre deux plateaux coaxiaux, circulaires et parallèles (non rotatifs) est un problème d'écoulement dont les premières solutions analytiques furent données par Scott [1] pour les fluides visqueux et Covey [2] pour les fluides viscoplastiques. Vis à vis des écoulements plastiques, on peut citer les solutions analytiques proposées par Kendall [3] associées aux calculs de Pastor [4].

Pour un tel test, la solution obtenue pour un fluide plastique de Von Mises de seuil K (selon Kendall [3]), en écoulement "adhérent" aux parois, est de la forme:

$$F = \pi R^2 K \left[1,5 + \frac{R}{h} \right] \quad (1)$$

(1) pulvérulent est pris ici au sens étymologique: matériau en poudre, et non au sens du comportement plastique d'un corps sans cohésion.

où R est le rayon des plateaux, h la hauteur entre plateaux et F l'effort enregistré sur les plateaux. On note ainsi que pour un fluide plastique de Von Mises, F est indépendant de la vitesse de rapprochement des plateaux v , maintenue constante durant l'essai. Les enregistrements $F(h,R,v)$, sont exprimés dans le repère (P, K) où K est calculé avec l'équation (1) et $P=F/(\pi R^2)$ est la contrainte de compression moyenne. Ainsi l'écoulement des fluides plastiques est considéré comme une succession d'équilibres limites. La figure 1 illustre la démarche utilisée. Des essais sont réalisés sur une pâte silico-alumineuse (Mortreuil [5]) à deux vitesses de compression et pour différents états de surface de plateaux en acier.

Pour les vitesses de compression utilisées, le comportement rhéologique de la pâte testée apparaît quasiment plastique parfait. Un seuil de 80 kPa est identifié avec les plateaux striés, censés recréer des conditions proches de "l'adhérence" aux parois. Il est globalement constant, quelle que soit v et P . L'utilisation de plateaux rectifiés se traduit par une forte diminution de K qui reste cependant insensible aux variations de v et de P . Un glissement de la pâte aux parois, accompagné d'une diminution de la contrainte de cisaillement, explique probablement ce résultat.

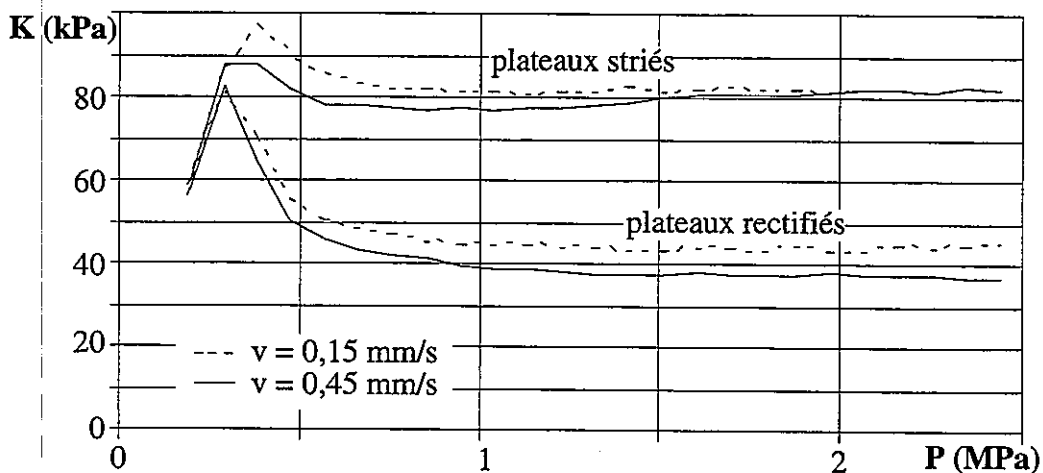


Figure 1: Essais au plastomètre sur pâte silico-alumineuse

3. Application aux matériaux pulvérulents

3.1 Essais sur sable

Le tracé dans le repère (P,K) des résultats d'un essai au plastomètre constitue une première approche de l'identification du critère de plasticité à associer au produit testé. Une telle démarche a été utilisée par Lanos et al. [6] pour caractériser le comportement de mortiers (milieu granulaire saturé) dont le seuil de plasticité dépend de la pression. Nous analysons ici dans quelle mesure la démarche reste crédible vis à vis d'un matériau pulvérulent sec tel que du sable (sable de Reguiny 0/1 mm [7]). Pour ce faire, nous confrontons les résultats d'un essai au plastomètre avec les

résultats d'un essai triaxial dont l'usage est surtout développé dans le domaine de la mécanique des sols (sables et argiles).

Le plastomètre et le triaxial sont deux essais de compression permettant d'amener à la rupture un échantillon cylindrique de matière. L'exploitation judicieuse des mesures des efforts de compression au moment de la rupture permet une évaluation du critère de plasticité associé au produit testé. Les deux essais sont conduits à des vitesses de compression constantes, suffisamment lentes pour considérer "l'écoulement" de l'échantillon comme une succession d'états de rupture.

- Dans le cas de l'essai triaxial, l'échantillon est enfermé dans une membrane imperméable, saturé et confiné (contrainte de confinement σ_3 maintenue constante durant l'essai). Son élancement est important (dans le cas présent hauteur/diamètre = 2). Le chargement s'effectue à robinets de drainage fermés et avec mesure de la pression interstitielle (vitesse de compression de 0,4mm/mn).

- Dans le cas de l'essai au plastomètre, l'échantillon de faible hauteur (hauteur/diamètre < 0,4) est libre de s'échapper radialement (pas de membrane). Les plateaux sont striés, de 50 mm de rayon, la vitesse de compression est de 0,15 mm/s.

3.1.1 Résultats

La figure 2 montre les courbes obtenues avec les deux essais. Elles sont données dans le repère (p' , q) traditionnellement utilisé en mécanique des sols. Les variables p' et q représentent la pression effective et le déviateur de contraintes appliqués.

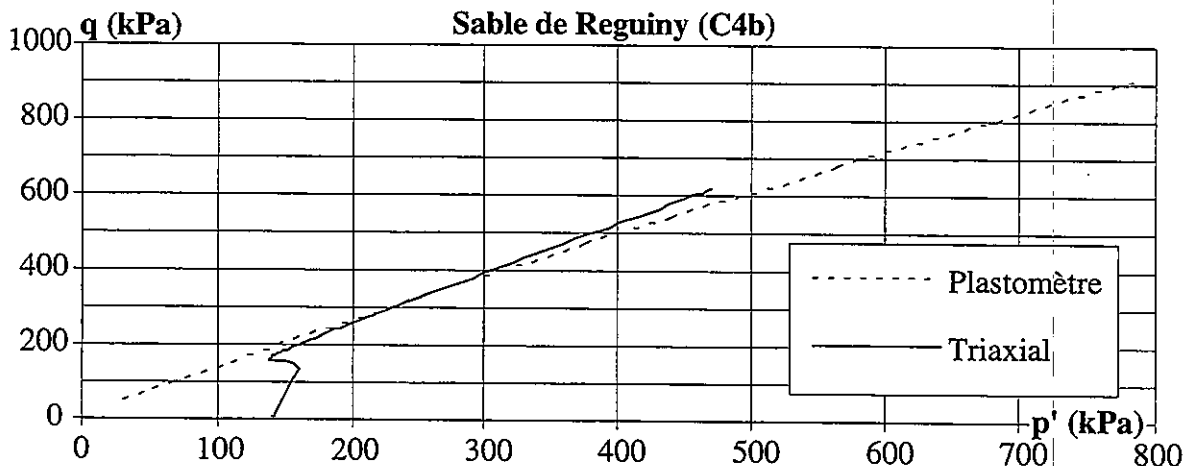


Figure 2: Essais au plastomètre et essai triaxial sur un sable fin

On remarque que les deux essais conduisent à la reconnaissance du même type de critère associé au sable testé, en l'occurrence un critère de Mohr-Coulomb. De plus, les valeurs des caractéristiques du comportement plastique ainsi identifiées sont semblables (cohésion et coefficient de frottement interne). La construction de p' et q à partir des résultats de mesures décrite ci-dessous accredit cette comparaison.

3.1.2 Méthodes de dépouillement

Lors de l'essai triaxial, on enregistre, pendant la compression, la pression de confinement σ_3 , le déviateur q et la pression interstitielle u . L'échantillon cylindrique est considéré comme un élément de matière sollicité par des contraintes effectives principales (valeurs globales déduites de σ_3 , q et u). La présence d'un fluide interstitiel, couplée au comportement de la matrice granulaire sous cisaillement (dilatance), impose une évolution de u qui rend possible la succession d'états de rupture en poursuivant la compression. L'exploitation des enregistrements obtenus au cours d'un tel essai est relativement directe. Le déviateur q est calculé en rapportant la force de compression à la section. La pression effective est déduite des valeurs de σ_3 , q et u par: $p' = q/3 + (\sigma_3 - u)$. L'exploitation des enregistrements obtenus au cours d'un essai au plastomètre sur des matériaux granulaires ou argileux se décompose en deux opérations. Dans un premier temps, en supposant un comportement plastique, on estime K à partir de l'équation (1). On obtient ainsi l'évolution de $q = 2.K$ en fonction de la hauteur entre plateaux. La seconde opération consiste à considérer à chaque instant l'échantillon de pâte inscrit entre les plateaux comme un élément de matière sollicité par des contraintes effectives normales. La contrainte axiale σ_1 est calculée en rapportant la valeur de la force de compression à πR^2 . Les deux autres contraintes sont prises égales à 0. On obtient donc $p' = \sigma_1/3$ en fonction de h . Il est alors facile de tracer $q(p')$. Dans le cas d'une identification d'un critère de type de Mohr-Coulomb (cohésion C , angle de frottement interne ϕ'), les paramètres de la régression linéaire dans (P, K) donnent: $C = K$ pour $P=0$ et $\sin\phi'/(3-\sin\phi')=\Delta K/\Delta P$. Le fait de considérer, lors de l'essai au plastomètre, les contraintes radiales et orthoradiales nulles à l'échappement des plateaux est vraisemblablement erroné et conduit à une sous évaluation de p' sensible sur la figure 2 en début d'essai (p' faible). Les résultats sur matériau pulvérulent fournissent donc une bonne approche du type de critère de plasticité à associer au produit testé.

3.2 Essais sur poudres de kaolin

Des essais au plastomètre ont été réalisés sur une poudre de kaolin sec à l'aide de plateaux striés à une vitesse compression de 0,017 mm/s. Des essais de cisaillement réalisés sur des échantillons de cette poudre de kaolin révèlent un comportement de type Mohr-Coulomb avec un angle de frottement interne de $43,7^\circ$ et une cohésion de l'ordre de 6 kPa. La figure 3 permet de confronter, à la réponse calculée, la réponse de l'essai au plastomètre traité selon la méthode présentée précédemment. Après un début d'essai comparable, on constate une très grande divergence entre les deux

courbes. Les paramètres de régression linéaire sur l'essai au plastomètre fournissent une évaluation de C et ϕ' très différentes des données issues d'essais de cisaillement.

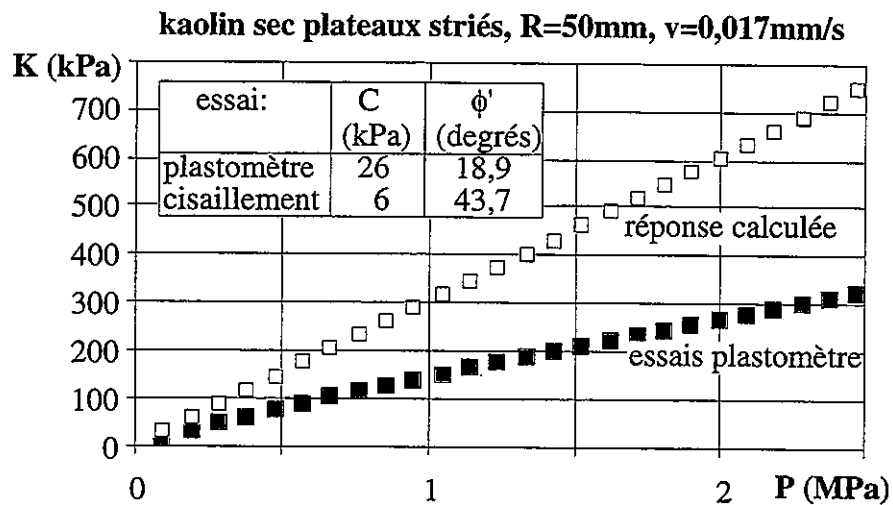


Figure 3: Essai sur poudre de kaolin

Il semble donc que la mise en oeuvre de la même méthode de dépouillement que celle appliquée au sable ne permet pas une caractérisation du comportement de la poudre identique à celle donnée par des essais de cisaillement. Cependant, l'analyse de l'échantillon de poudre, après essais au plastomètre, indique la présence de deux zones distinctes: une zone centrale ferme de poudre compactée présentant une "cohésion" non négligeable et une zone périphérique restant pulvérulente. Le rayon de la zone compactée est inférieur à 20 mm pour $R= 50$ mm. L'échantillon présente ainsi une forte hétérogénéité de sa répartition des vides intergranulaires, que l'on peut relier à des conditions de drainage de l'air différentes au coeur de l'échantillon et en périphérie. Une telle hétérogénéité n'était pas visible sur l'échantillon de sable après compression. La création d'un noyau ferme dans l'échantillon impose de ne plus considérer l'ensemble du volume de l'échantillon actif, c'est à dire que la surface nécessaire à l'estimation d'une contrainte moyenne de compression n'est plus égale à la surface des plateaux. La zone active de l'échantillon évolue donc en fonction de l'épaisseur de la hauteur entre plateaux h . En début d'essai, tout le volume inscrit entre les plateaux peut être actif, puis il y a formation d'un noyau actif de rayon R' inférieur à R , décroissant lorsque h décroît. Selon ce raisonnement, ne pas prendre en compte l'existence d'une zone active incluse dans le volume entre plateaux conduit à une sous estimation de K pour P donné. Ceci justifie l'écart relevé entre les courbes d'essais (plastomètre et triaxial) sur la figure 2, pour p' élevé. Le même constat apparaît sur la figure 3. Il est possible d'évaluer le rayon de la zone active en inversant l'exploitation des résultats. Pour h fixé, on calcule R' en imposant à P et K de satisfaire le critère de plasticité identifié par les essais de

cisaillement. Le calcul, réalisé pour la hauteur de fin d'essai au plastomètre sur la poudre de kaolin avec $C = 6 \text{ kPa}$ et $\phi' = 43,7^\circ$, donne $R' = 15 \text{ mm}$. Cette valeur est comparable à celle identifiée visuellement sur l'échantillon. La méthode d'exploitation des résultats d'essais au plastomètre est utilisable pour la caractérisation des poudres à la condition d'intégrer la notion de zone active de l'échantillon dans le calcul.

4. Pressage de poudres de celluloses

4.1 Données expérimentales

Pour l'analyse comparative de texture des poudres, on préfère des tests de pressage, au pénétromètre. Il s'agit alors de comprimer, à l'aide d'un piston, un échantillon de poudre enfermé dans un cylindre rigide. Plusieurs conditions expérimentales sont envisageables: vitesse de compression constante, taux de chargement constant, charge constante... A l'image de l'essai au plastomètre, les paramètres mesurables restent la hauteur de l'échantillon et la charge appliquée au piston.

Nous proposons un mode de dépouillement d'essais de pressage extrapolé de la méthode d'exploitation des résultats d'essais au plastomètre décrite précédemment. La démarche est illustrée par l'exploitation des données expérimentales de Carmona et al. [8]. Ces auteurs utilisent un test de pressage (piston de 5 mm de diamètre, chambre de 25 mm de hauteur, vitesse de compression constante de 5 mm/s), auquel sont soumis six lots de poudres de celluloses microcristallines (AVICEL PH 101 et PH 102 et VIVACEL PH 101). Ces poudres d'usage classique en pharmacie sont des liants couramment utilisés en compression. Les travaux de [8] aboutissent au tracé de l'évolution de la force de compression en fonction du déplacement du piston. Cette représentation s'avère la plus discriminante.

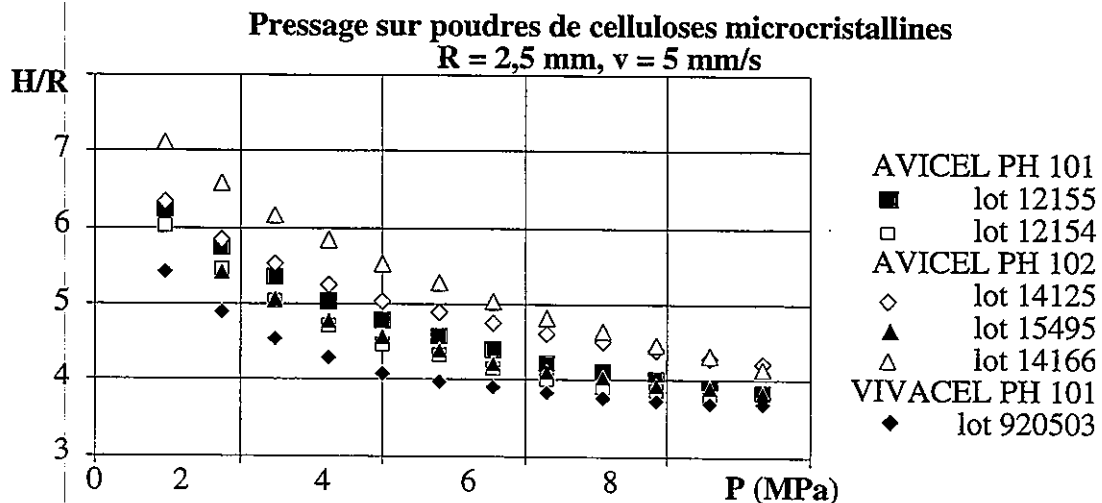


Figure 4: Essais de pressage sur poudres de celluloses

La figure 4 donne les résultats dans le repère (P,H/R) où H est la hauteur de l'échantillon, R le rayon du piston, P la contrainte moyenne de compression.

4.2 mode de dépouillement

Nous considérons les hypothèses suivantes:

- le cylindre de poudre en compression est équivalent à la superposition de n échantillons soumis à des tests de type plastomètre. Le rayon de ces échantillons équivalents est pris égal au rayon du piston. La hauteur instantanée de chaque échantillon h est reliée à H par $h = H/n$,

- la présence de la matrice autour du cylindre de poudre impose un confinement (contrainte radiale σ_3) proportionnel à P,

- le critère de plasticité associé à ces poudres est de type Mohr-Coulomb. Nous pouvons écrire que la contrainte moyenne de compression est de la forme $(C+a.P).(1,5 + R/h)$ où C représente la cohésion et où a est lié au coefficient de frottement interne.

Ces hypothèses conduisent à proposer pour l'essai de pressage une relation liant P à H du type:

$$A.P = (1+P.a/C).(1 + B.R/H) \quad (2)$$

où A, a/C, B sont des constantes. A est une constante associée à la sensibilité du fluide au confinement (relation entre contraintes axiale et radiale sur l'échantillon) rapportée à la cohésion. Le terme a/C est associé essentiellement à la loi de comportement choisie. B est directement lié au nombre de "plastomètres équivalents" proposé par l'analogie. Les constantes A et B sont identifiables à partir des enregistrements représentés sur la figure 5. En posant $y = 1/P$, l'équation (2) fournit: $1/(\partial y/\partial(H/R)) = (B+H/R)^2/(A.B)$.

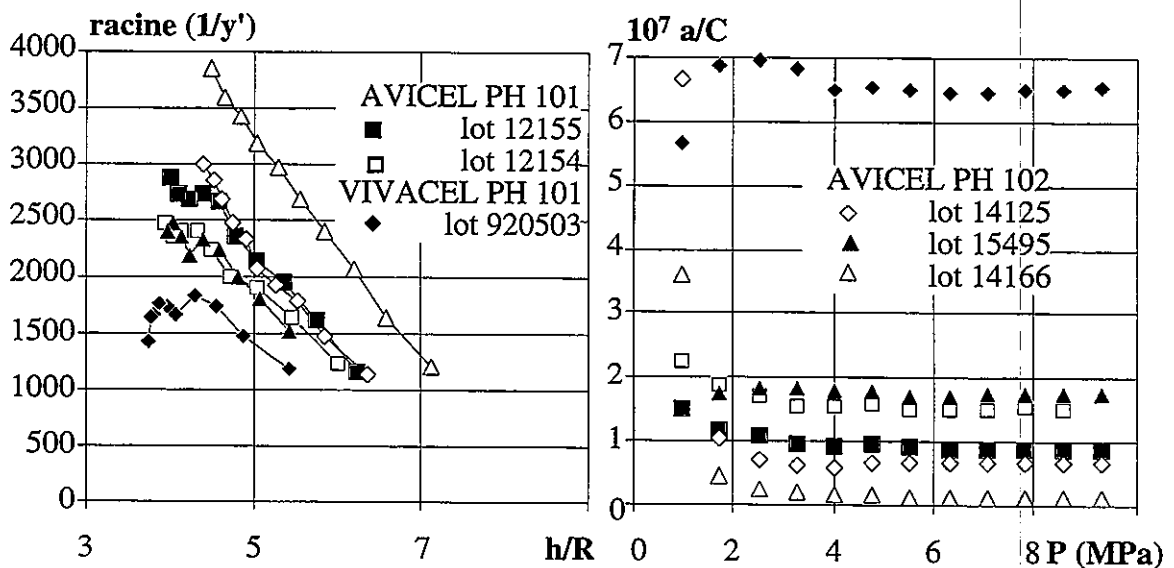


Figure 5: Identification des paramètres A, B et a/C

Les résultats expérimentaux de la figure 5 sont linéarisés. Les coefficients A et B sont calculés après régression linéaire. Ils

s'avèrent négatifs (voir tableau 1). Une régression linéaire est plus discutable pour l'échantillon VIVACEL PH 101. Les valeurs de A et B étant connues, il est possible de calculer pour chaque point de l'enregistrement de l'essai de pressage la valeur de a/C en exploitant l'équation (2). Les résultats sont proposés sur la figure 5. Excepté pour le début d'essai, les valeurs de a/C sont constantes, ce qui renforce la validité du modèle construit. L'échantillon VIVACEL PH 101 se distingue des autres échantillons. Une explication est possible en considérant que cette poudre présente une cohésion faible ($\Rightarrow |A|$ fort et a/C fort).

Tableau 1: valeur des paramètres du modèle

	AVICEL PH 101 lot 12155	AVICEL PH 101 lot 12154	VIVACEL PH 101 lot 920503	AVICEL PH 102 lot 14125	AVICEL PH 102 lot 15495	AVICEL PH 102 lot 14166
A =	-1,67 E-07	-2,43 E-07	-12,20 E-07	-1,03E-07	-2,50 E-07	-1,00 E-07
B =	-7,12	-7,18	-9,58	-6,72	-7,24	-7,64
a/C =	0,95 E-07	1,59 E-07	6,62 E-07	0,71 E-07	1,78 E-07	0,19 E-07

A partir des valeurs estimées des paramètres du modèle, il a été possible de comparer la valeur de H mesurée à la valeur de H calculée. Le rapport de ces deux valeurs reste voisin de 1 (fluctuations inférieures à 2%).

Compte tenu des signes des paramètres A et B, l'équation (2) se réécrit sous la forme suivante:

$$(1+a.P/C).(1 + |B|.R/H) = |A|.P + 2.(1+a.P/C) \quad (3)$$

On reconnaît dans le terme de gauche de cette équation la solution du plastomètre équivalent, avec $|B| = n/1,5$. Ainsi le nombre n de plastomètres équivalents varie entre 10 et 14 selon les poudres. Le terme de droite de l'équation (3) associe le type de comportement plastique de la poudre aux conditions de confinement. L'équation (3) relie donc l'évolution de l'état de contraintes à l'évolution du volume de l'échantillon de poudre.

Le modèle ainsi exploité permet d'extraire, des données expérimentales trois types de paramètres. Il est possible d'associer une interprétation physique à ces paramètres. Le nombre n est à lier à la fraction volumique solide initiale de l'échantillon de poudre. Un échantillon initialement très compact impose n élevé. Par ailleurs, les paramètres A et a/C, couplés par la cohésion, reflètent deux principes physiques complémentaires; d'une part le degré d'anisotropie des contraintes au sein de l'échantillon fortement influencé par la rigidité des "grains" de poudre et les conditions de contacts intergranulaires, d'autre part les conditions de mise en pression et de drainage de l'air occlus dans la poudre. Le non drainage conduit à un milieu équivalent purement cohésif. Les granulométries, la forme et la nature de grains, influencent ces phénomènes.

5. Conclusions

L'identification du comportement d'un produit est une tâche complexe. Pourtant, l'utilisation de matériel industriel relativement rudimentaire peut en fournir une évaluation suffisante. Le plastomètre est un exemple. Souvent considéré comme test comparatif, il se révèle être un bon instrument d'identification du comportement de produits essentiellement plastiques.

La méthode de dépouillement associée à ce test repose sur l'exploitation de la solution analytique d'un écoulement plastique adhérent aux parois. Elle a été appliquée avec succès sur des résultats d'essais de pâtes céramiques, de sable et de poudre d'argile sèche. Ces matériaux imposent d'utiliser des plateaux striés et de considérer un volume actif d'échantillon dont la géométrie doit être prise en compte pour le dépouillement.

L'analogie entre le test de compression et le test de pressage a permis, dans le cas de poudres de celluloses, de caractériser le comportement en identifiant trois paramètres associés à la fraction volumique solide de l'échantillon, à l'anisotropie des contraintes au sein de l'échantillon, à son comportement rhéologique.

Bibliographie

- [1] Scott J.R., IRI Trans., 10, (1935).
- [2] Covey G.H., "Application of the parallel plate plastometer to brown coal rheometry", thèse Australie, (1977).
- [3] Kendall K., "Interparticle Friction in Slurries", Tribology in particulate technology, edited by Briscoe et Adam, p. 91-103, (1987).
- [4] Pastor J., Turgeman S., "Limit analysis in axisymmetrical problems: numerical determination of complete statical solutions", Int. J. Mech. Sci., 24, p. 95-117, (1982).
- [5] Mortreuil F.X., Lanos C., Casandjian C., Laquerbe M., "Construction et validation d'une méthode de simulation de l'extrusion de pâtes céramiques", 13^{ème} congrès A.U.M., (1997).
- [6] Lanos C., Laquerbe M., Casandjian C.; "Rheological behaviour of mortars and concretes: experimental approach", Production Methods and Workability of Concrete, RILEM, pp. 343-353 (1996).
- [7] Vuez A., Hellou M., "Rapport interne: sable de Reguiny ", GTMa, INSA Rennes, (1995).
- [8] Carmona P., Michaud P., Cordoliani J.F., Chulia D., Rodriguez F., "Validation d'un analyseur de texture pour la caractérisation rhéologique des poudres", Les Cahiers de Rhéologie, Vol XIV, 4, p. 807-817 (1996).

INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DE FLUIDES PSEUDOPLASTIQUES SUR LES PERFORMANCES D'UNE OPERATION UNITAIRE DE FILTRATION TANGENTIELLE

Hélène CARRERE, Frédéric RENE et Antonio LORIZZO
INRA, Laboratoire de Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires
CBAL, INA-PG
78850 Thiverval Grignon
Tel : +33 1 30 81 54 86 Fax : +33 1 30 81 55 97
Email : carrere@cardere.grignon.inra.fr

Résumé

Ce travail concerne la filtration tangentielle de fluides pseudo-plastiques, la gomme de guar en solution aqueuse étant retenue comme fluide modèle. Nous basant sur le modèle du film, nous avons suivi l'évolution du coefficient de transfert de matière en fonction de la concentration et de la vitesse tangentielle. La confrontation des résultats expérimentaux avec la corrélation de Sherwood généralisée pour les fluides en loi de puissance et avec deux modèles présents dans la littérature nous a conduit à identifier un coefficient de diffusion effectif pour chacun des modèles.

Abstract

This work deals with cross-flow filtration of shear-thinning fluids, the guar gum solutions was selected as a model fluid. Mass transfer coefficients were calculated from the film model and their variation with concentration and cross-flow velocity was investigated. Comparison of experimental results with the Sherwood correlation generalized for power law fluids and with two models present in the literature lead to the identification of an effective diffusion coefficient for each model.

1- Introduction

Etant généralement réalisée à température ambiante, sans changement de phase et sans additifs, la filtration tangentielle constitue une opération unitaire de choix pour les industries agro-alimentaires. Elle est utilisée pour des opérations de clarification, concentration ou purification. La filtration tangentielle se distingue de la filtration frontale par la mise en mouvement, parallèlement à la surface de la membrane, de la solution à filtrer, réduisant ainsi l'accumulation de matière à la paroi et permettant l'établissement d'un flux stationnaire. Elle se caractérise par l'existence de forts gradients de concentration au voisinage de la paroi de la membrane (couche de polarisation de concentration). L'influence de la rhéologie sur les performances de cette opération sera donc d'autant plus importante que les

caractéristiques des produits dépendent de la concentration. La gomme de guar en solution aqueuse a été retenue comme fluide modèle pour cette étude.

Les différents transferts intervenant lors de la filtration tangentielle sont schématisés sur la figure 1: la convection induite par le gradient de pression transmembranaire (ΔP) implique une augmentation de la concentration en solutés au voisinage de la membrane, la diffusion en retour limite ce phénomène. Le modèle du film, généralement utilisé pour la filtration tangentielle de macromolécule (Carrère et René, 1996) est basé sur l'équation bilan (1), valable en régime établi et supposant un profil de concentration linéaire dans la couche de polarisation:

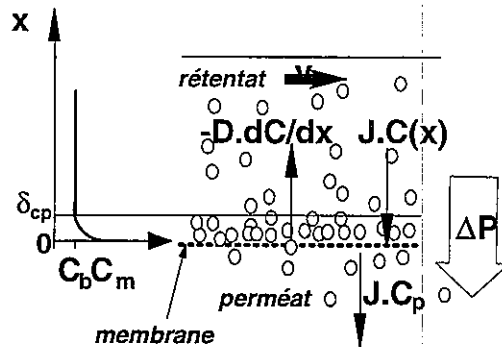


Figure 1 : Modèle du film, différents transferts en filtration tangentielle.

$$J C + D \frac{dC}{dx} = J C_p \quad (1)$$

J est la densité de flux de perméat ($m s^{-1}$), C et C_p les concentrations dans le rétentat et dans le perméat et D le coefficient de diffusion (m^2/s).

L'intégration de l'éq. (1) sur l'épaisseur de la couche limite conduit, en supposant le coefficient de diffusion D constant, à :

$$J = \frac{D}{\delta_{cp}} \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (2)$$

C_b représente la concentration au coeur du rétentat, C_m la concentration à la paroi de la membrane, δ_{cp} l'épaisseur de la couche de polarisation. L'expression du coefficient de transfert de matière k est généralement donnée à partir du nombre de Sherwood par analogie avec les transferts de chaleur. En régime laminaire, il s'écrit :

$$Sh = \frac{k \cdot d}{D} = 1.86 Re^{0.33} Sc^{0.33} \left(\frac{d}{l} \right)^{0.33} \quad (3)$$

$$\text{ou dans une membrane tubulaire } k = \left(\frac{3 D^2}{4 l} \frac{8 v}{d} \right)^{0.33} \quad (4)$$

L'éq. (2) traduit, pour un coefficient de transfert de matière constant, une diminution de la densité de flux de perméat avec l'augmentation de la concentration au coeur du rétentat. Or dans le cas de la filtration tangentielle de fluides pseudoplastiques, une augmentation du flux de perméat avec la concentration du rétentat a été observée (Lowe et al., 1969, Merson et Ginnette, 1970, Pritchard et al., Charcosset et Choplin, 1996). Ce phénomène fut dans un premier temps expliqué par une différence de concentration entre le coeur et la paroi de la membrane moindre, le profil de viscosité est alors plus uniforme, ce

qui limite la stagnation des produits au voisinage de la membrane (Lowe et al., 1969, Merson et Ginnette, 1970). Plus récemment, des corrections du coefficient de transfert de matière en régime laminaire dans des membranes tubulaires pour des fluides en loi de puissance (éq. 5) ont été proposées :

$$\mu_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

- à partir du modèle du film intégral et supposant un profil d'indice de consistance exponentiel (éq. 6) et un indice de structure constant (éq. 7) dans la couche de polarisation, Pritchard et al. (1995) et Howell et al. (1996) donnent l'expression du coefficient de transfert de matière k' suivante (éq. 8):

$$K(x) = K_m \left(\frac{3n_b + 18v}{4n_b d} \right)^{n_m - n_b} \exp\left(-\frac{\alpha x}{\delta_{cp}}\right) \quad (6)$$

avec
$$\alpha = \ln\left(\frac{K_m \left(\frac{3n_b + 18v}{4n_b d} \right)^{n_m - n_b}}{K_b}\right)$$

$$\bar{n}_{cp} = \frac{n_b + n_m}{2} \quad (7)$$

$$k' = \left(\frac{3D^2}{4l} \right)^{0.33} \left(\frac{3n_b + 18v}{4n_b d} \right)^{0.27n_b / \bar{n}_{cp} + 0.067} \left(\frac{K_b}{K_m} \right)^{0.27 / \bar{n}_{cp}} \quad (8)$$

Appliquée à des fluides Newtoniens, l'éq. 8 conduit à une corrélation de type Sieder et Tate publiée auparavant par Eriksson (1980), Field et Aimar, (1993) :

$$k' = \left(\frac{3D^2}{4l} \frac{8v}{d} \right)^{0.33} \left(\frac{\mu_b}{\mu_m} \right)^{0.27} = k \left(\frac{\mu_b}{\mu_m} \right)^{0.27} \quad (9)$$

- Charcosset et Choplin (1996) proposent de corriger le coefficient de transfert de matière par le rapport de la viscosité Newtonienne de procédé équivalente $\mu_{NP}(C_b)$ et la viscosité apparente à la paroi de la membrane $\mu_a(C_m)$.

$$\mu_{NP}(C_b) = \frac{\tau_m(C_b)}{8v/d} \quad (10)$$

$$\mu_a(C_m) = \frac{\tau_m(C_m)}{\dot{\gamma}_m(C_m)} \quad (11)$$

$$k' = \left(\frac{3D^2}{4l} \right)^{0.33} \left(\frac{3n_b + 18v}{4n_b d} \right)^{0.33} \left(\frac{\mu_{NP}(C_b)}{\mu_a(C_m)} \right)^{0.27} \quad (12)$$

La combinaison des équations 10 à 12 conduit à :

$$k' = \left(\frac{3D^2}{4l} \right)^{0.33} \left(\frac{3n_b + 18v}{4n_b d} \right)^{0.33 + 0.27(n_b - n_m)} \left(\frac{3n_m + 1}{4n_m} \right)^{0.27(1 - n_m)} \left(\frac{3n_b + 1}{4n_b} \right)^{0.27n_m} \left(\frac{K_b}{K_m} \right)^{0.27} \quad (13)$$

Nous présentons des variations du coefficient de transfert de matière en fonction de la vitesse tangentielle et de la concentration, obtenues lors de la filtration tangentielle de solutions de gomme de guar. Les résultats sont comparés avec les valeurs calculées par les modèles de Pritchard et al. (1995) (éq. 8) et de Charcosset

et Choplin (1996)(éq. 13) et par la corrélation de Sherwood (éq. 3) où les nombres de Reynolds et Schmidt sont généralisés pour les fluides en loi de puissance :

$$Re' = \frac{8^{1-n} \rho d^n v^{2-n}}{K} \left(\frac{4n}{1+3n} \right)^n \quad \text{et} \quad Sc' = \frac{K}{\rho D} \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n \left(\frac{8v}{d} \right)^{n-1}$$

2- Matériel et méthodes

Les essais de filtration ont été réalisés sur une installation pilote discontinue à recirculation de rétentat (figure 2) équipée d'un module tubulaire Carbosep S7 (Tech Sep, France) comprenant 7 membranes M14 (diamètre moyen des pores 0.14µm) en parallèle, soit une surface filtrante de 0.16 m². L'installation est décrite ailleurs (Carrère et al. 1997).

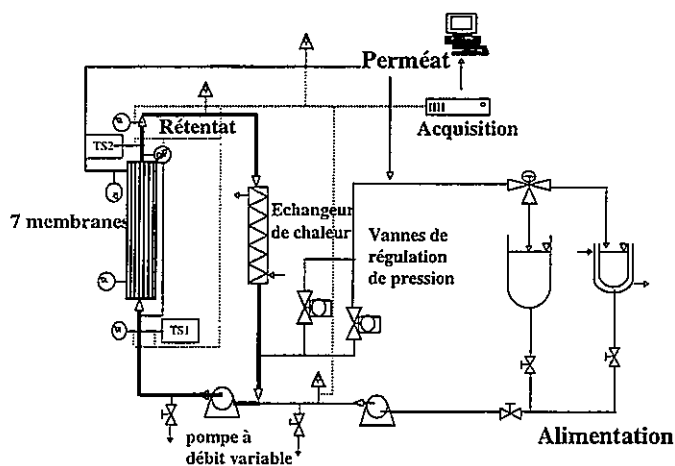


Figure 2 : Boucle de filtration tangentielle

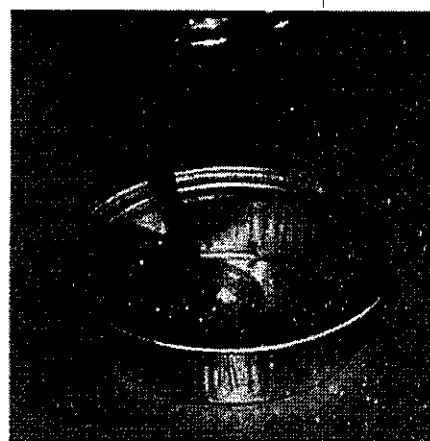


Figure 3 : Récupération de la couche restant à la paroi de la membrane

Des essais ont été réalisés à concentration de rétentat constante (perméat recyclé dans la cuve d'alimentation), le coefficient de transfert était alors mesuré après établissement d'un flux de perméat stationnaire. Pour les essais à concentration croissante, un palier à concentration constante permettait d'atteindre préalablement un flux stationnaire.

En fin d'essai de filtration, le module membranaire était démonté et égoutté en position verticale pendant 15 min ou à l'aide d'air comprimé pour les solutions les plus concentrées. La couche restant à la paroi des membranes était alors récupérée en raclant les membranes à l'aide d'un tube de silicone fixé sur une tige rigide (figure 3). Les caractéristiques de cette couche permettent d'avoir une première approximation des propriétés moyennes de la couche de polarisation.

Le guar utilisé était un produit commercial, le Viscogum HV 3000/A (SBI, France). Les macromolécules de guar sont totalement retenues par les membranes M14 (diamètre moyen des pores 0.14 µm). Le guar utilisé présentait une viscosité intrinsèque de 9.5 dl/g, soit une masse molaire de l'ordre 1200 kD et un rayon de

giration de l'ordre de $0.12\mu\text{m}$ (Doublier, 1997, Doublier et Launay, 1981). Nous avons par ailleurs (Carrère et al., 1997) montré que l'utilisation de membranes M9 (seuil de coupure 300 kD) conduisait à des densités de flux de perméat identiques. Ces deux observations (rétention totale du guar par des membranes de porosité équivalente ou légèrement supérieure à la taille des macromolécule et indépendance du flux stationnaire par rapport à la taille des pores) permettent de conclure que la filtration est gouvernée par la « membrane dynamique » (couche de polarisation) formée.

L'influence de la pression transmembranaire sur le flux stationnaire peut être négligée (Carrère et al. 1997). Les flux de perméat stationnaires ont été mesurés pour des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 4 bars.

Les concentrations ont été mesurées par extraits secs (12 heures à 115°C). Les rhéogrammes ont été obtenus sur un viscosimètre rotatif Haake Rotovisco RT10 équipé d'un système cône-plan (diamètre 60 mm, 2°) et de cylindres coaxiaux à très faible entrefer (diamètres du stator : 22 mm et du rotor : 21.951 mm).

3- Résultats et discussion

a- Détermination de la concentration à la paroi de la membrane C_m .

La figure 4 montre l'évolution de la densité de flux de perméat stationnaire en fonction de la concentration du rétentat et de la vitesse tangentielle. L'extrapolation de ces courbes à $J=0$ permet d'obtenir la valeur de la concentration à la paroi de la membrane $C_m=17\%$ qui doit être considérée comme paramètre empirique du modèle du film (Howell et al. 1996).

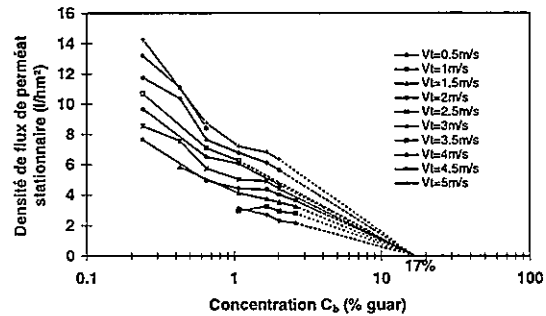


Figure 4 : Evolution de la densité de flux de perméat stationnaire en fonction de la vitesse tangentielle et de la concentration $T=30^\circ\text{C}$

b- Estimation du coefficient de diffusion du guar

L'épaisseur moyenne de la couche de polarisation est déduite de la masse des couches récupérées en fin d'essais de filtration. Le coefficient de diffusion est alors estimé par le produit de couche de polarisation et le coefficient de transfert de matière déterminé expérimentalement (éq. 2). Les résultats sont présentés dans le tableau 1, le coefficient de diffusion moyen mesuré est donc de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

v (m/s)	C_b (%)	δ (μm)	D (m^2/s)
2	2.62	373	$2 \cdot 10^{-10}$
5	1.08	355	$3 \cdot 10^{-10}$
5	1.67	475	$4 \cdot 10^{-10}$

Tableau 1 : Epaisseur des couches récupérées et coefficients de diffusion mesurés

Notons que cette valeur paraît élevée par rapport aux valeurs classiques de coefficients de diffusion des polysaccharides (de $6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ à $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ selon Morris et al. 1984 ou Jamieson et al. 1982). Toutefois, Pritchard (1990) a obtenu une valeur de $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le coefficient de diffusion mesuré lors de la filtration tangentielle du xanthane. Il expliquait l'écart entre les valeurs du coefficient de diffusion brownienne, mesuré dans des conditions statiques et les valeurs mesurées sous fort cisaillement par la destruction d'interactions intermoléculaires. Néanmoins, il convient de souligner la très grande incertitude concernant notre détermination de l'épaisseur de la couche de polarisation.

c- Caractéristiques rhéologiques des solutions de guar

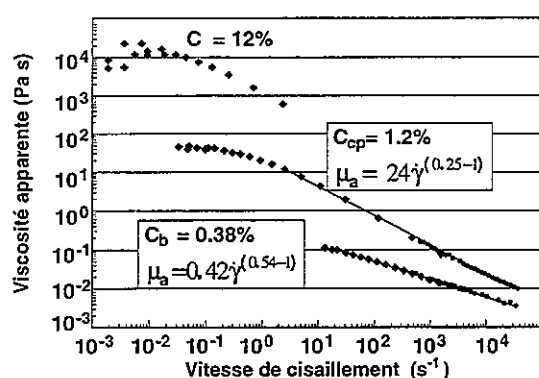


Figure 5 : Courbes de viscosité apparente de différentes solutions de guar. $T=20^\circ\text{C}$

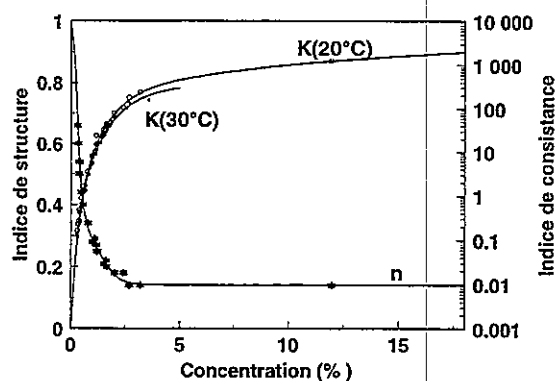


Figure 6 : Evolution des indices de structure et de consistance avec la concentration en guar

La figure 5 présente les courbes de viscosité apparente de différentes solutions de guar : le rétentat ($C_b=0.4\%$), la « couche récupérée en fin d'essai de filtration » ($C_{cp}=1.2\%$) et une solution à 12%, concentration maximale que nous ayons pu obtenir, préparée par évaporations successives. Notons que cette concentration demeure inférieure à la concentration de la solution à la paroi de la membrane. On peut observer un bon accord entre les points mesurés par les deux modules permettant de tracer les rhéogrammes sur un large domaine de vitesses de cisaillement. De plus, la loi en puissance peut être appliquée sur le domaine de vitesses de cisaillement obtenues à la paroi de la membrane lors des essais de filtration de 10^3 à quelques 10^4 s^{-1} . Les variations des paramètres de la loi en puissance avec la concentration sont présentées figure 6. L'indice de structure atteint un plateau ($n=0.14$) indépendant de la température pour des concentrations supérieures à 2%. L'indice de consistance de la solution à 12% a été déterminé en considérant le dernier point obtenu sur le rhéogramme ($\dot{\gamma} = 2.35 \text{ s}^{-1}$, $\mu_a = 2.35 \text{ Pa.s}$) et un indice de structure de 0.14. L'indice de consistance de la solution à 17% à 20°C a été déterminé par extrapolation de la relation empirique suivante :

$$K(20^\circ\text{C}) = 10^{-3} + 71.69 C^{1.15} \left(1 - \exp(-0.127 C^{2.30}) \right) \quad 0 < C < 12\% \quad (14)$$

L'indice de consistance de la solution à 17% à 30°C a été déduit de la valeur à 20°C à partir de la loi d'Arrhénius :

$$\frac{K(30^\circ\text{C})}{K(20^\circ\text{C})} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{293.15}\right)\right) \quad (15)$$

où l'énergie moyenne d'activation a été identifiée pour des concentrations en guar comprises entre 0.5 et 3%.

En résumé, les paramètres rhéologiques de la solution de guar à la paroi de la membrane sont approximés par :

$$n_m=0.14 \quad K_m(20^\circ\text{C})=1860 \text{ Pa s}^{0.14} \quad K_m(30^\circ\text{C})=1370 \text{ Pa s}^{0.14}.$$

d- Comparaison des coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés

La figure 7 permet de comparer les coefficients de transfert de matières expérimentaux (éq. 2) et calculés à partir de la corrélation de Sherwood (éq. 3) et des modèles de Pritchard et al. (1995) et Howell et al. (1996) (éq. 8) et de Charcosset et Choplin (1996) (éq. 13), le coefficient de diffusion étant déterminé expérimentalement ($D=3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). On observe de grands écarts entre les points expérimentaux et les modèles d'une part et entre les trois modèles d'autre part. Le modèle de Charcosset-Choplin prédit des coefficients de transfert de matière croissants sur le domaine de concentration considéré alors que le modèle de Pritchard-Howell prédit des coefficients constants ou légèrement décroissants puis croissants. Bien sûr la corrélation de Sherwood prédit des coefficients constants par rapport à la concentration. Expérimentalement, on observe (figure 8) des coefficients de transfert de matière constants puis légèrement croissants.

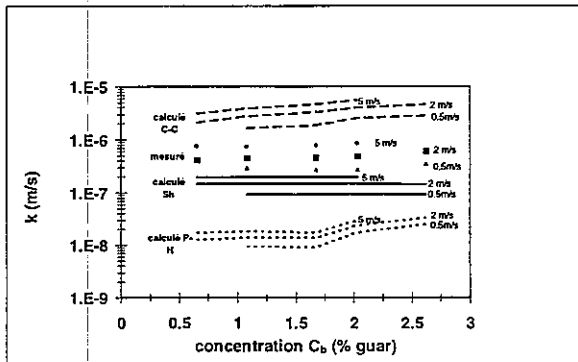


Figure 7 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et calculés par la corrélation de Sherwood (Sh) et les modèles de Pritchard-Howell (P-H) et Charcosset-Choplin (C-C) $T=30^\circ\text{C}$, $D=3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

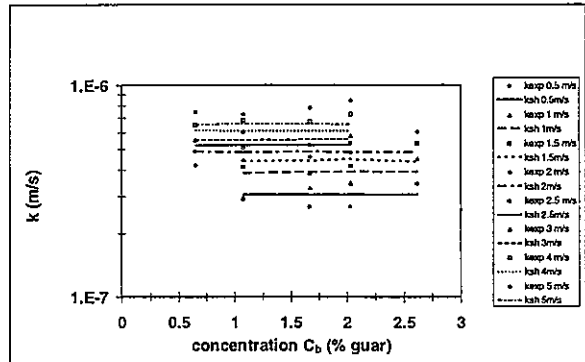


Figure 8 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et calculés par la corrélation de Sherwood ($D=1.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ identifié), $T=30^\circ\text{C}$

Etant données la valeur du coefficient de diffusion mesurée très supérieure aux ordres de grandeur classiques et les fortes incertitudes concernant sa détermination, nous avons identifié ce paramètre afin de minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 et les figures 8 à 10. Les coefficients de diffusion identifiés à

partir du modèle de Pritchard-Howell ($D=3.6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) et de la corrélation de Sherwood ($D=1.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) sont très grands et hors du domaine des valeurs classiques pour ce paramètre. En revanche, le modèle de Charcosset-Choplin conduit à une valeur acceptable ($D=1.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). De plus l'erreur moyenne observée entre les coefficients de transfert de matière expérimentaux et calculés est plus faible avec ce modèle (17%) qu'avec le modèle de Pritchard-Howell (31%). Bien que conduisant à des écarts plus faibles (11% en moyenne), la corrélation de Sherwood ne sera pas retenue car elle ne rend pas compte des effets du comportement rhéologique des solutions de guar.

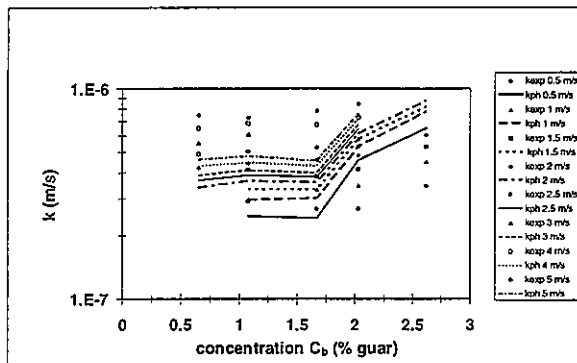


Figure 9 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et calculés par le modèle de Pritchard-Howell, $T=30^\circ\text{C}$, $D=3.6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ identifié

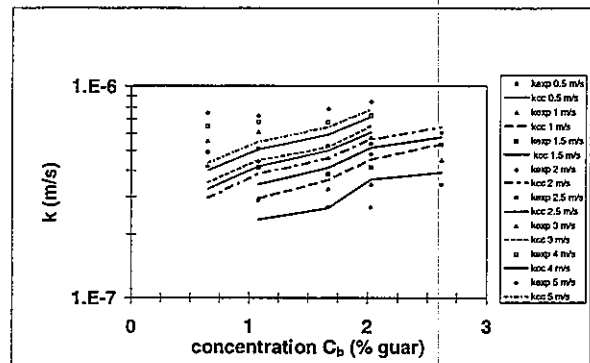


Figure 10 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et calculés par le modèle de Charcosset-Choplin, $T=30^\circ\text{C}$, $D=1.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ identifié

Modèle	Sherwood	Pritchard-Howell	Charcosset-Choplin
D identifié (m^2/s)	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$3.6 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$
Erreur (%)	11	31	17

Tableau 2 : Valeurs des coefficients de diffusion identifiés pour chaque modèle. L'erreur est la moyenne des valeurs absolues des écarts entre les valeurs mesurées et calculées divisées par les valeurs mesurées.

Pour améliorer les résultats obtenus avec le modèle de Charcosset-Choplin, nous avons identifié un coefficient de diffusion correspondant à chaque vitesse tangentielle (tableau 3 et figure 11). On observe globalement une augmentation du coefficient de diffusion avec la vitesse tangentielle, l'écart obtenu entre les points expérimentaux et le modèle variant de 8 à 24%.

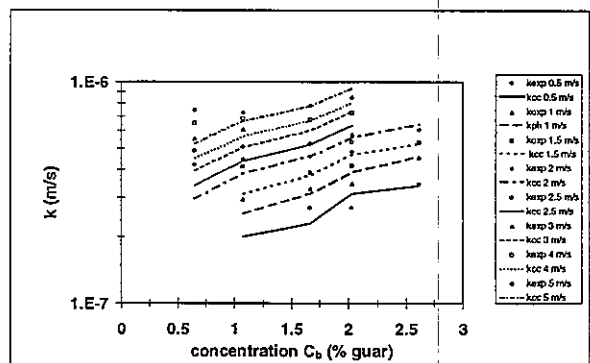


Figure 11 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et calculés par le modèle de Charcosset-Choplin, $T=30^\circ\text{C}$, D identifié pour chaque vitesse tangentielle

v (m/s)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	0.5 à 5
D (m ² /s)	1.2 10 ⁻¹¹	1.2 10 ⁻¹¹	1.3 10 ⁻¹¹	1.5 10 ⁻¹¹	1.6 10 ⁻¹¹	1.8 10 ⁻¹¹	1.8 10 ⁻¹¹	2 10 ⁻¹¹	1.4 10 ⁻¹¹
Erreur (%)	15	8	10	13	17	24	15	12	17

Tableau 3 : Modèle de Charcosset-Choplin, valeurs des coefficients de diffusion identifiés pour chaque vitesse tangentielle. L'erreur est la moyenne des valeurs absolues des écarts entre les valeurs mesurées et calculées divisés par les valeurs mesurées.

4- Conclusion

Le comportement rhéologique des solutions pseudo-plastiques améliore les coefficients de transfert de matière sur un domaine de concentration délimité. Ces propriétés pourront être prises en compte lors de l'optimisation des conditions opératoires de toute opération de filtration tangentielle mettant en jeu de tels produits.

La confrontation des résultats expérimentaux avec les modèles présents dans la littérature nous a conduits à retenir le modèle Charcosset-Choplin, même si les allures des courbes expérimentales ne sont pas parfaitement prédites. Le coefficient de diffusion a été considéré comme paramètre ajustable de ce modèle, c'est un coefficient de diffusion effectif permettant de rendre compte du cisaillement à la paroi de la membrane.

Symboles

C	concentration (%)	δ	épaisseur (m)
D	coefficient de diffusion (m ² /s)	$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement (s ⁻¹)
d	diamètre de la membrane (m)	μ	viscosité apparente (Pa s)
J	densité de flux de perméat (m/s)	ρ	densité kg/m ³
k	coefficient de transfert de matière (m/s)	τ	contrainte de cisaillement (Pa)

K indice de consistance Pa sⁿ

l longueur de la membrane (m)

n indice de structure

v vitesse tangentielle (m/s)

INDICES

b au coeur du rétentat

cp couche de polarisation

m à la paroi de la membrane

p perméat

' pour fluides en loi de puissance

Références

H. CARRERE, F. RENE (1996). Entropie 32, No 197, p 17-32.

H. CARRERE, A. SCHAFFER, F. RENE (1997). Soumis à Separation and Purification Technology.

C. CHARCOSSET, L. CHOPLIN (1996) J. Membrane Sci., 115, p. 147.

JL. DOUBLIER, B. LAUNAY (1981) *J. Texture Studies*, 12, 151-172.
JL. DOUBLIER (1997) communication personnelle.
P. ERIKSSON (1980) PhD thesis, Chem. Eng. Dept., Lund University, Suède.
R.W. FIELD, P. AIMAR (1993) *J. Membrane Sci.* 80, p. 107-115.
J. HOWELL, R. FIELD, D. WU (1996) *Chem. Eng. Sci.*, 51 p.1405.
E. LOWE, E.L. DURKEE, R.L. MERSON, K. IJICHI, S.L. CIMINO (1969) *Food Technology*, 23, p.45.
A.M. JAMIESON, J.G. SOUTHWICK and L. BLACKWELL (1982) *J. Polym. Sci.*, 20 p. 1513.
R.L. MERSON and L.F. GINETTE (1970) *Applied Polymer Symposia*, 13 p. 309.
E. R. MORRIS (1984) in G.O. Phillips, D.J. Wedlock, P. A. Williams (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry II*, Pergamon, Oxford, p. 57.
M. PRITCHARD (1990) The influence of rheology upon mass transfer in crossflow membrane filtration, Ph.D Thesis, University of Bath, U.K.
M. PRITCHARD, J.A. HOWELL and R.W. FIELD, (1995) *J. Membrane Sci.*, 102, p. 223.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement J.L. Doublier (INRA de Nantes) pour leurs discussions concernant le choix du fluide modèle et les mesures de viscosité intrinsèque.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU NOMBRE DE TAYLOR GÉNÉRALISÉ CRITIQUE (Ta_{gc}) DANS UN ÉCHANGEUR DE CHALEUR A SURFACE RACLÉE

DUMONT Eric, DELLA VALLE Dominique, FAYOLLE Francine
ENITIAA, BP 82225 - 44322 NANTES CEDEX 3

Résumé : Cette étude concerne la détection du changement du régime d'écoulement au sein d'un échangeur de chaleur à surface raclée. Deux méthodes basées sur la mesure des températures en entrée et sortie d'appareil permettent de déterminer expérimentalement l'apparition des tourbillons de Taylor. Bien que les débits de produit mis en oeuvre soient faibles, les valeurs critiques du nombre de Taylor généralisé obtenues ($\approx 6,1$ et $\approx 28,1$ pour des géométries avec et sans lames respectivement) s'avèrent inférieures aux valeurs admises dans les systèmes de Couette ($Ta_{gc} \approx 40$). On discute alors de l'influence des caractéristiques rhéologiques du produit utilisé, qui affectent la transition entre régime laminaire pur et laminaire tourbillonnaire, et de la mise en place des lames qui favorise les instabilités dans l'écoulement et permet l'apparition des recirculations aux plus faibles valeurs du nombre de Taylor.

Abstract : This study deals with the detection of flow change within a scraped surface heat exchanger. Two methods based on temperature measurements at the inlet and outlet of the machine allow to determine experimentally the apparition of vortical flow. Whereas flowrates of the product are small, critical values of generalised Taylor number obtained ($\approx 6,1$ et $\approx 28,1$ for geometries with and without blades respectively) are less than Couette values ($Ta_{gc} \approx 40$). Influence of rheological characteristics of the product used, which affect transition between laminar and vortical flow, are discussed as well as setting up of blades, which improves flow instabilities and allows back mixing apparition for the lowest Taylor number.

INTRODUCTION

Les échangeurs de chaleur à surface raclée sont destinés à traiter en continu des produits fortement visqueux. Ils sont particulièrement employés par les industries alimentaires (fromages frais, concentrés de fruits, crèmes glacées,...). Dans ces échangeurs de forme cylindrique, la rotation d'un arbre muni de lames assure un raclage périodique de la paroi d'échange prévenant ainsi les phénomènes d'encrassement et favorisant de fait le transfert thermique. Dans ce type d'appareil, l'écoulement résulte de la superposition d'un écoulement de Poiseuille dans un espace annulaire et d'un écoulement de Couette, auxquels il convient d'ajouter les perturbations engendrées par le mouvement des lames. Bien que particulièrement complexe dans son ensemble, cet écoulement présente, suivant la vitesse de rotation imposée au rotor, deux régimes hydrodynamiques caractéristiques : le régime laminaire pur et le régime laminaire tourbillonnaire. Le régime laminaire tourbillonnaire permet d'assurer un transfert de chaleur satisfaisant et donc de garantir un produit thermiquement homogène en sortie d'appareil (Härröd, 1990c,d), mais conduit à l'obtention de vitesses de cisaillement importantes susceptibles de détériorer la structure du composé alimentaire. Pour l'industriel soucieux de la qualité de sa fabrication, la connaissance du régime d'écoulement apparaît donc particulièrement utile car la recherche du régime hydrodynamique le plus favorable à la transformation thermique d'un produit mécaniquement fragile ne doit pas conduire à sa dégradation structurelle.

L'étude de la structure de l'écoulement dans les espaces annulaires de rapport R_r/R_s donné montre que le nombre de Taylor généralisé critique, qui marque le passage du régime laminaire pur au régime laminaire tourbillonnaire, est une fonction croissante du nombre de Reynolds axial généralisé (Re_{axg}) ; la valeur minimale de Ta_{gc} (≈ 40 selon Coeuret et Storck, 1993) étant obtenue pour $Re_{axg}=0$. Toutefois, dans le cas des échangeurs de chaleur à surface raclée, la détermination de la valeur critique de ce nombre adimensionnel nécessite la prise en compte de paramètres supplémentaires :

- Premièrement, la mise en place des lames sur le rotor peut avoir des effets perturbateurs sur l'apparition des tourbillons de Taylor. Pour Härröd (1986) la détection précise, au moyen de méthodes visuelles, de la transition entre le régime laminaire pur et le régime à tourbillons de Taylor s'avère difficile même en l'absence de transfert de chaleur et de débit axial. Toutefois les recherches bibliographiques de cet auteur, tout comme celles de Benezech (1988), suggèrent que la présence des lames sur le rotor n'a qu'un effet limité sur la transition entre les régimes d'écoulement. Ainsi, les lames ne modifieraient pas la structure de base de l'écoulement. A l'inverse, Maingonnat et al. (1987), comparant les comportements thermiques d'un espace annulaire avec rotation du cylindre intérieur et d'un échangeur de chaleur à surface

raclée muni de 2 lames, apparaissent plus circonspects. S'ils montrent, en effet, que la mise en place de lames sur le rotor ne modifie pas la structure de l'écoulement dès lors que la valeur du nombre de Taylor dépasse 100, ils ne concluent pas pour des valeurs inférieures à 100.

- Secondement, les propriétés rhéologiques des produits non-newtoniens utilisés influent sur la valeur critique du nombre de Taylor généralisé, notamment au travers de leur indice de structure (n). Ainsi, les travaux expérimentaux de Wronski et Jastrzebski (1990) réalisés sur une géométrie annulaire et pour des solutions de CMC jusqu'à 0,8% en masse, montrent que pour $Re_{axg} < 20$, une augmentation des propriétés pseudoplastiques du produit (diminution de la valeur de n) est suivie d'une diminution de la valeur de Ta_{gc} . Cette tendance est d'autant plus forte que Re_{axg} tend vers 0 et apparaît pratiquement nulle pour $Re_{axg} = 20$. Au-delà de $Re_{axg} = 20$, la stabilité de l'écoulement n'est pas significativement affectée par les propriétés pseudoplastiques du produit. Dans le cas des échangeurs de chaleur à surface raclée, les débits mis en oeuvre, généralement faibles, conduisent à l'obtention de valeurs de $Re_{axg} \ll 1$ ce qui doit entraîner une diminution de Ta_{gc} pour les produits très rhéofluidifiants.

Le but de cette étude consiste donc à repérer expérimentalement l'apparition des tourbillons de Taylor dans un échangeur traitant un produit non newtonien rhéofluidifiant et à lever l'ambiguïté concernant l'influence de la présence des lames sur le changement du régime d'écoulement.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Nous disposons d'un échangeur industriel Duprat TR 13X60 muni de deux lames diamétralement opposées et dont les dimensions caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1. Le choix d'un nombre de lames égal à 2 trouve une justification auprès des travaux de Benezech (1988) et d'Härröd (1990c) pour qui l'utilisation de plus de 2 lames n'améliore pas les performances thermiques de l'échangeur. Les extrémités de l'appareil sont instrumentées afin de permettre la prise de température en 5 points d'une même section droite au sein de chaque bol. Les thermocouples utilisés, du type chromel/alumel (précision $\pm 0,1^\circ\text{C}$), sont placés à 2 cm du fond du bol et reliés à un système d'acquisition des données AOIP SAM 30.

L'instrumentation des bols permet de disposer de deux méthodes indirectes de

Diamètre du stator (d_s)	0,13 m
Longueur du stator (L)	0,60 m
Rapport (L/ d_s)	4,61
Diamètre du rotor (d_r)	0,080 m
Rapport (d_r/d_s)	0,615
Surface d'échange	0,24 m ²

Tableau 1 : caractéristiques géométriques de l'échangeur.

détermination de la nature du régime d'écoulement (Härröd, 1990a) :

1^{ère} méthode : les échangeurs de chaleur à surface raclée se caractérisent par un mélange radial efficace en régime laminaire tourbillonnaire (Härröd, 1990c), ce qui permet d'obtenir des températures homogènes dans l'appareil (Härröd, 1990d). A l'inverse le régime laminaire pur provoque un mélange radial pauvre (Härröd, 1990b), conduit à la formation de zones au sein desquelles le fluide est stagnant (Benezech, 1988), ainsi qu'à la création de passages préférentiels (Maingonnat, 1982). Ce régime d'écoulement aboutit par conséquent à l'obtention de températures hétérogènes en sortie d'échangeur (Härröd, 1990d). La mesure de la température en différents points du bol de sortie, qui permet de déterminer l'écart de température maximal existant au sein du bol ($\Delta T_{\max} = T_{\max} - T_{\min}$ dans le bol), peut alors être développée comme un outil efficace pour caractériser le régime d'écoulement.

2^{ème} méthode : le changement de régime d'écoulement se traduit par une modification nette des phénomènes de diffusion axiale dans les échangeurs de chaleur à surface raclée. Ainsi, les effets du mélange en retour dans le bol d'entrée, négligeables en régime laminaire pur (Benezech, 1988 ; Maingonnat, 1982 ; Härröd, 1990c), deviennent considérables en régime tourbillonnaire (Härröd, 1990c). Ces effets se caractérisent par une brusque élévation de température (lors du chauffage) ou par une brusque chute de température (lors du refroidissement) du produit dès que celui-ci pénètre dans l'échangeur (au niveau du bol d'entrée) et avant qu'il ne passe le long de la paroi d'échange proprement dite. Le suivi de l'évolution des phénomènes de recirculation au sein de ces appareils en fonction de la vitesse de rotation doit donc permettre de confirmer l'apparition des cellules de Taylor au sein de l'écoulement. La mise en oeuvre de cette technique, identique à celle préconisée pour le mélange radial, consiste à mesurer l'évolution des températures à l'entrée de l'échangeur, à calculer l'écart de température maximal existant dans le bol ($\Delta T_{\max} = T_{\max} - T_{\min}$ dans le bol) et à quantifier la chute de température subie par le produit lors de son introduction dans le bol d'entrée. Celle-ci est calculée de la manière suivante :

$$\text{Chute de température} = \left(\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 T_{e_i} \right) - T_p$$

Les manipulations réalisées consistent à refroidir une solution de gomme de guar à 2,3% en masse au moyen d'un débit d'eau glycolée circulant à contre-courant. La température du produit à l'entrée de l'échangeur (T_p) vaut 45°C. Deux débits de produit sont mis en oeuvre : 55 et 120 l.h⁻¹, et pour chacun d'eux, la vitesse de rotation des lames évolue de 60 à 1100 tr.min⁻¹. Les caractéristiques rhéologiques de la solution de guar sont déterminées au moyen du rhéomètre Rheomat 500 (Contraves) à cylindres coaxiaux

(modèle SVDIN) entre 10 et 50°C. Le comportement rhéologique du produit est correctement modélisé par la loi en puissance $\tau = k \dot{\gamma}^n$ sur la plage de vitesses de cisaillement imposées par l'échangeur ($50 < \dot{\gamma} < 600 \text{ s}^{-1}$). Les variations des indices de structure et de consistance avec la température sont regroupées dans le Tableau 2.

Température (°C)	10	20	30	40	50
n	0,210	0,220	0,235	0,245	0,255
k (Pa.s ⁿ)	64	55	47	42	38

Tableau 2 : évolution de l'indice de comportement (n) et de l'indice de consistance (k) de la solution de guar à 2,3% en masse avec la température.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET COMMENTAIRES

Détermination de la nature du régime d'écoulement

La Figure 1 représente l'évolution des écarts de température dans les bols d'entrée et de sortie ainsi que l'évolution du saut de température dans le bol d'entrée en fonction du nombre de Taylor généralisé pour un débit de produit de 120 l.h⁻¹ (les remarques apportées ci-après sont également valables pour le débit de 55 l.h⁻¹).

La valeur $Ta_g = 6,4$ marque le début d'un changement du régime d'écoulement. L'hétérogénéité de température dans le bol de sortie, jusqu'à lors constante et égale à 10°C, régresse subitement pour disparaître à $Ta_g \approx 13$. A l'inverse, un brusque écart de température prend naissance dans le bol d'entrée et se traduit par l'apparition d'un saut de température en entrée d'appareil (Figure 1 b). A ce niveau, les 2 méthodes de détermination de la nature du régime d'écoulement s'accordent à montrer que celui-ci passe du régime laminaire pur au régime laminaire tourbillonnaire ; l'apparition des tourbillons de Taylor devant être effective en fin d'échangeur comme le soulignent les travaux de Nouar (1986) consacrés aux écoulements dans les espaces annulaires. Une fois les tourbillons apparus, l'évolution de l'écart de température dans le bol d'entrée associée au suivi du saut de température subi par le fluide dans ce même bol permettent de suivre leur extension à l'ensemble de l'espace annulaire. Ainsi pour $Ta_g > 6,4$ l'augmentation progressive de la vitesse de rotation du rotor, qui provoque l'apparition puis le développement des tourbillons de Taylor vers l'entrée de l'échangeur (Nouar, 1986), se traduit :

- dans un premier temps, par une augmentation brutale de l'hétérogénéité de température dans le bol d'entrée. Cette augmentation est due au transport de

l'hétérogénéité de température dans le bol de sortie, de l'aval vers l'amont, par des phénomènes de mélange en retour créés par les tourbillons naissants,

- puis, dans un second temps, par une diminution régulière de l'écart de température dans le bol d'entrée. Cette diminution est liée d'une part, à l'action de mélange du produit par les tourbillons qui tend à homogénéiser les températures en sortie d'échangeur, et d'autre part, aux phénomènes de recirculation qui véhiculent, de l'aval vers l'amont, un produit de plus en plus homogène sur le plan thermique,
- enfin, par l'obtention de températures homogènes dans le bol d'entrée qui marquent la fin de la phase transitoire entre les 2 régimes d'écoulement et la possession de l'intégralité de l'espace annulaire par les tourbillons de Taylor ($Ta_g \approx 37$). Cette expansion des cellules de Taylor à l'ensemble de l'appareil, qui s'achève donc au niveau du bol d'entrée, favorise les phénomènes de recirculation et se caractérise alors par une augmentation nette du saut de température en entrée.

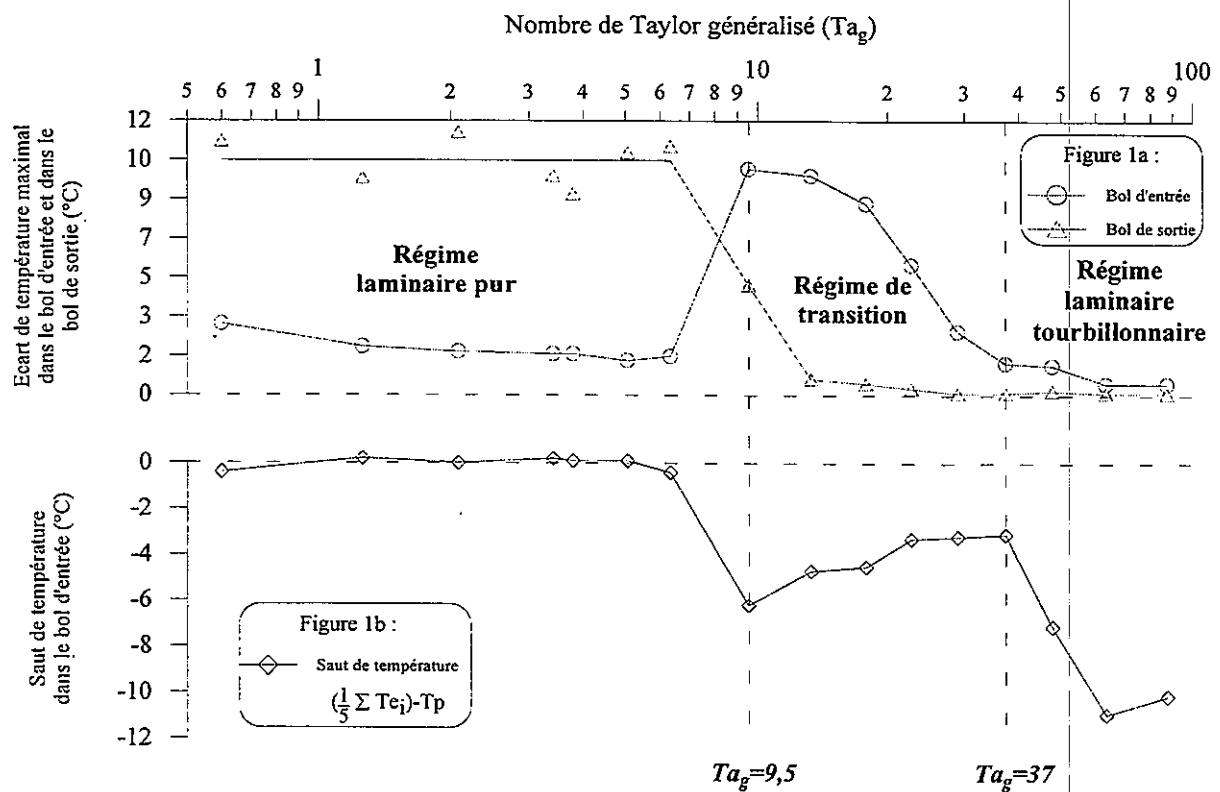


Figure 1 a) évolution des écarts de température dans les bols d'entrée et de sortie en fonction de Ta_g ,
 b) évolution du saut de température dans le bol d'entrée en fonction de Ta_g ,
 pour un débit de guar à 2,3% en masse de 120 l.h^{-1} ($Re_{axg} = 0,0004$).

Détermination de Ta_{gc}

L'interprétation de la Figure 2 permet d'appréhender les valeurs de Ta_g correspondant à la mise en place du régime transitoire pour un échangeur présentant deux configurations géométriques : rotor sans lames et rotor muni de deux lames. Nous considérons que la valeur critique du nombre de Taylor généralisé correspond à l'apparition des tourbillons de Taylor en fin d'échangeur (Nouar, 1986). Les valeurs de Ta_{gc} en fonction de Re_{axg} sont données dans le Tableau 3 et appellent les remarques suivantes :

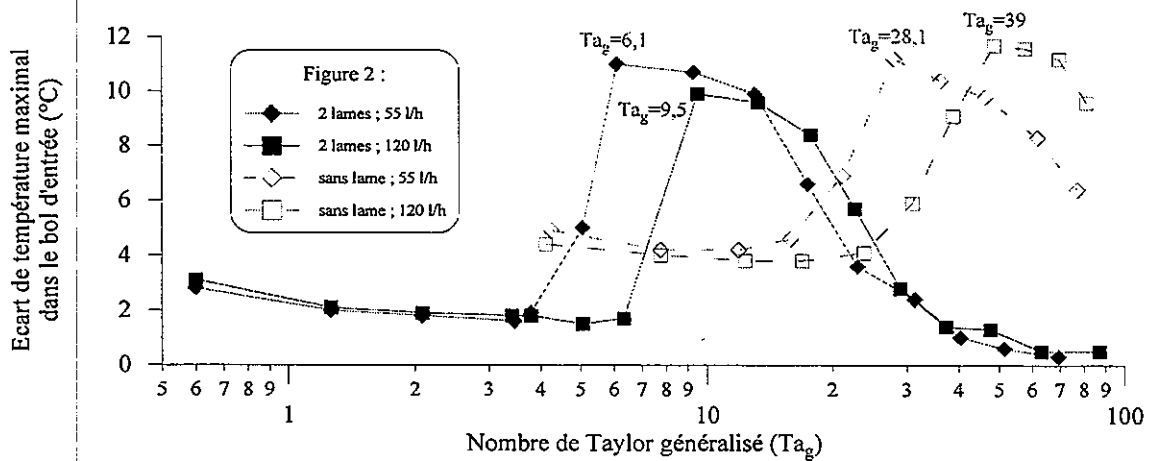


Figure 2 : évolutions des écarts de température dans le bol d'entrée en fonction de Ta_g et en fonction du nombre de lames.

a) tout d'abord, la valeur critique de Ta_g est influencée par Re_{axg} même aux très petites valeurs du débit axial. Cet effet de stabilisation de l'écoulement dû à l'augmentation du flux axial a été mis en évidence par de nombreux travaux (Coeuret et Storck, 1993 ; Benezech, 1988 ; Nouar, 1986),

b) ensuite, en ce qui concerne l'échangeur sans lames, la valeur de Ta_{gc} obtenue à faible débit ($Ta_{gc}=29,1$ pour 55 l/h) est inférieure à la valeur admise pour les systèmes de Couette traitant des produits newtoniens (≈ 40). Ce résultat, en accord avec les travaux expérimentaux de Wronski et Jastrzebski (1990), s'explique par l'influence des propriétés pseudoplastiques du produit non-newtonien utilisé ($0,21 < n < 0,255$) qui contribuent à déstabiliser l'écoulement. Le doublement du débit axial dans l'espace annulaire s'accompagne

Re_{axg}		0,0002	0,0004
Valeurs de Ta_{gc}	lames	6,1	9,5
	sans lames	28,1	39,0

Tableau 3 : valeurs de Ta_{gc} en fonction de Re_{axg} .

d'une augmentation de la valeur de Ta_{gc} qui tend alors vers 40,

c) enfin, en ce qui concerne l'échangeur de chaleur à surface raclée, il apparaît que la présence des 2 lames sur le rotor conduit à l'obtention de faibles valeurs de Ta_{gc} . L'action de cisaillement exercée par les lames sur le produit, qui contribue à réduire localement la viscosité de celui-ci, favorise ainsi la déstabilisation de l'écoulement et l'apparition des Tourbillons de Taylor aux plus faibles valeurs de la vitesse de rotation.

CONCLUSION

L'étude réalisée a permis de détecter l'apparition des tourbillons de Taylor dans un échangeur de chaleur à surface raclée industriel en fonctionnement réel et de quantifier des valeurs critiques du nombre de Taylor généralisé pour l'échangeur muni de 2 lames et pour une géométrie annulaire sans lames. Il est apparu que les valeurs de Ta_{gc} obtenues ($\approx 6,1$ et $\approx 28,1$ pour un débit de 55 l/h et pour des géométries avec et sans lames respectivement) s'avèrent inférieures aux valeurs admises dans les systèmes de Couette (≈ 40). La présence des lames sur le rotor et le caractère pseudoplastique du produit utilisé favoriseraient l'apparition des tourbillons de Taylor aux plus faibles vitesses de rotation. Des essais de visualisation ainsi que des études consacrées à la détermination de la nature de l'écoulement au voisinage des lames, localement et globalement, au moyen de la mise en place de capteurs électrochimiques à l'intérieur d'une maquette d'échangeur de chaleur à surface raclée permettront de confirmer ces premiers résultats.

NOMENCLATURE

- $\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1})
- Ω : vitesse de rotation du rotor ($rad.s^{-1}$) ; $\Omega = 2 \pi N$
- d_h : diamètre hydraulique (m) ; $d_h = (d_s - d_r)$
- ΔT_{max} entrée : écart de température maximal dans le bol d'entrée ($^{\circ}C$)
- ΔT_{max} sortie : écart de température maximal dans le bol de sortie ($^{\circ}C$)
- k : indice de consistance ($Pa.s^n$)
- n : indice de structure (-)
- N : vitesse de rotation du rotor (s^{-1})
- ρ : masse volumique du produit ($kg.m^{-3}$)
- R_r : rayon du rotor (m)
- R_s : rayon du stator (m)
- τ : contrainte de cisaillement (Pa)
- Ta_{gc} : valeur critique du nombre de Taylor généralisé (-)
- Te_i (i allant de 1 à 5) : températures du produit dans le bol d'entrée de l'échangeur ($^{\circ}C$)
- T_p : température du produit avant son entrée dans l'échangeur ($^{\circ}C$)

U_d : vitesse débitante du produit dans l'espace annulaire ($m.s^{-1}$)

$$\text{Reynolds axial généralisé : } Re_{axg} = \frac{\rho U_d^{2-n} d_h^n}{k}$$

$$\text{Taylor généralisé : } Ta_g = \sqrt{\frac{R_s - R_r}{R_r} \frac{\rho d_h^n (\Omega R_r)^{2-n}}{2^n k}}$$

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Benezech T., 1988. *Etude de la distribution des temps de séjour, des performances thermiques et de la consommation de puissance d'échangeurs de chaleur à surface raclée traitant des produits non-newtoniens*. Thèse.

Coeuret F., Stork A., 1993. *Eléments de génie électrochimique*. LAVOISIER.

Härröd M., 1986. *A literature survey of flow patterns, mixing, residence time distribution, heat transfer and power requirements*. J. Food Process Eng. **9** ; 1-62.

Härröd M., 1990a. *Methods to distinguish between laminar and vortical flow in scraped surface heat exchanger*. J. Food Process Eng. **13** ; 39-57.

Härröd M., 1990b. *Modelling of laminar heat transfer in scraped surface heat exchangers*. J. Food Process Eng. **13** ; 59-78.

Härröd M., 1990c. *Modelling of vortical heat transfer in scraped surface heat exchangers*. J. Food Process Eng. **13** ; 79-111.

Härröd M., 1990d. *Temperature variations in the outlet from scraped surface heat exchanger*. J. Food Process Eng. **13** ; 23-28.

Maingonnat J. F., 1982. *Contribution à l'étude du comportement thermique d'un échangeur de chaleur à surface raclée*. Thèse ENSIA Massy.

Maingonnat J. F., Leuliet J. C., Benezech T., 1987. *Modélisation de la vitesse de cisaillement apparente dans un échangeur de chaleur à surface raclée. Application aux performances thermiques avec des produits non-newtoniens*. Revue Générale de Thermique, **306-607** ; 381-385.

Nouar C., 1986. *Convection thermique pour un fluide rhéofluidifiant. Cas de l'écoulement de Couette-Poiseuille*. Thèse INPL.

Wronski S., Jastrzebski M., 1990. *The stability of the helical flow of pseudoplastic liquids in a narrow annular gap with a rotating inner cylinder*. Rheologica Acta, **29** ; 442-452.

DETERMINATION DU TRANSFERT DE MATIERE AVEC UNE METHODE ELECTROCHIMIQUE POUR DES FLUIDES NON-NEWTONIENS EN CONVECTION FORCEE

J. Comiti*, J. Legrand*, E. Dumont*⁺ et D. Brunjail*

* Laboratoire de Génie des Procédés - UPRES EA 1152
Université de Nantes - IUT - B.P. 406 - 44602 SAINT-NAZAIRE Cédex (FRANCE)

⁺ Département Génie des Procédés Alimentaires - ENITIAA
Rue de la Géraudière - B.P. 82225 - 44322 NANTES Cédex 3 (FRANCE)

Résumé

Les coefficients de transfert de matière entre un fluide non-newtonien et une surface solide sont obtenus en utilisant une méthode électrochimique, qui est basée sur la détermination du courant limite de diffusion. L'électrolyte est une solution aqueuse de CMC, de sels de sodium et de ferri et ferrocyanure de potassium. La réaction électrochimique étudiée est la réduction cathodique du ferricyanure de potassium. L'électrolyte a un comportement rhéologique qui est décrit par une loi puissance. Les coefficients de transfert de matière ont été déterminés dans deux configurations d'écoulement différentes : l'écoulement annulaire laminaire non établi et l'écoulement à travers des lits fixes constitués de particules sphériques. L'utilisation de nombres adimensionnels généralisés permet de représenter avec les mêmes équations les résultats obtenus avec des fluides newtoniens et non-newtoniens purement visqueux.

Abstract

Wall to non-Newtonian fluids mass transfer coefficients were obtained by using an electrochemical method, based on the determination of limiting diffusional current. The electrolyte was an aqueous solution of CMC, sodium salts and potassium ferri- and ferrocyanide. The studied electrochemical reaction was the cathodic reduction of ferricyanide ions. The rheological behaviour of the electrolyte was described by the power-law model. Mass transfer coefficients were determined in two flow configurations : the developing laminar annular flow and the flow through spheres packed beds. The generalized dimensionless numbers allow to express the results obtained with Newtonian and purely viscous non-Newtonian fluids with the same equations.

INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est de décrire la méthode électrochimique pour étudier les phénomènes de transfert avec des fluides non-newtoniens. Cette méthode est basée sur la détermination du courant limite de diffusion. Suivant la taille et la configuration des électrodes, on peut obtenir les coefficients locaux ou globaux de transfert de matière ou

le gradient pariétal de vitesse (Coeuret et Storck, 1984). Cette méthode permet également la détermination des propriétés physico-chimiques des fluides employés, en particulier le coefficient de diffusion dont la connaissance permet d'exprimer l'évolution du transfert de matière à l'aide d'équations entre des nombres adimensionnels, ce qui peut permettre la généralisation des résultats obtenus.

De manière à montrer l'intérêt de la méthode, deux configurations d'écoulement ont été étudiées. La première est l'étude du transfert de matière dans un écoulement non établi de fluides non-newtoniens dans la région d'entrée d'un espace annulaire cylindrique. Cette configuration est souvent rencontrée dans les procédés mettant en oeuvre des polymères. La deuxième configuration est l'écoulement de fluides non-newtoniens à travers des lits fixes tassés de particules sphériques. Dans les deux configurations, nous avons utilisé la même méthode expérimentale et le même fluide, qui peut être représenté par une loi puissance.

METHODE ELECTROCHIMIQUE ET TRANSFERT DE MATIERE

La détermination expérimentale du coefficient de transfert de matière entre un fluide et une surface solide est obtenue à l'aide d'une méthode électrochimique, qui consiste à tracer les courbes intensité-potential caractéristiques d'un couple oxydo-réducteur. En l'absence de phénomènes de migration, ce qui est obtenu en ajoutant un électrolyte support, et en considérant que la convection est négligeable près de la surface de transfert, le processus électrochimique est contrôlé, pour une certaine gamme de différences de potentiel, par la diffusion des ions qui réagissent sur la surface de transfert. Dans ce cas, l'intensité limite diffusionnelle, I_d , est liée au coefficient de transfert de matière, k , par la relation (Coeuret et Storck, 1984) :

$$k = \frac{I_d}{zFAC_s} \quad (1)$$

où z est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique, F la constante de Faraday (96500 Coulombs), A l'aire de la surface de transfert et C_s la concentration de l'espèce ionique qui réagit sur l'électrode de travail.

Dans notre étude, la réaction électrochimique choisie est la réduction des ions ferricyanures :



Ce couple oxydo-réducteur est bien adapté à la détermination du transfert de matière car la réaction est rapide et la surface de transfert n'est pas altérée par la réaction, qui correspond à un simple transfert électronique. D'autre part, la réaction opposée ayant lieu sur l'anode, la concentration des ions ferricyanures reste constante pendant toute la durée des expériences. La cellule électrochimique comprend l'électrode de travail (cathode), qui est constituée par la surface solide sur laquelle on veut déterminer le transfert, une électrode de référence et la contre-électrode (anode). Généralement, lorsque les surfaces de transfert sont importantes, l'anode et la cathode sont en nickel.

En pratique et pour permettre l'extrapolation des résultats, on utilise des nombres adimensionnels pour exprimer les équations reliant le courant limite de diffusion, ou le coefficient de transfert de matière, aux paramètres hydrodynamiques et géométriques du problème à traiter. Le transfert de matière est exprimé sous la forme du nombre de Sherwood, Sh :

$$Sh = \frac{I_d L}{zFAC_s D} = \frac{kL}{D} \quad (3)$$

où L est la dimension caractéristique de l'écoulement et D le coefficient de diffusion de l'espèce réagissante dans la solution électrolytique. L'influence des propriétés physico-chimiques du fluide sur le transfert de matière est exprimé à l'aide du nombre de Schmidt, Sc :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (4)$$

où μ est la viscosité dynamique et ρ la masse volumique de l'électrolyte.

Le coefficient de diffusion de l'ion ferricyanure au sein d'un fluide newtonien ou non-newtonien est donc un paramètre important à déterminer. Ceci peut être obtenu au moyen d'une électrode à disque tournant pour laquelle les équations du mouvement et de diffusion-convection ont été résolues par Levich (1962). L'électrode, constituée par un disque en matériau conducteur, généralement du platine, fixé à l'extrémité d'une tige isolante, est solidaire d'un moteur qui l'entraîne en rotation. La jonction électrique de l'électrode au circuit de mesure est assurée au moyen d'un contact à balai. La réduction cathodique de l'ion ferricyanure conduit à l'obtention d'un courant limite de diffusion. Qualitativement, le disque tournant entraîne avec lui le fluide qui est situé au voisinage de sa surface et, en raison de la force centrifuge, la solution se trouve rejetée vers l'extérieur du disque selon des directions radiales. Le renouvellement de la solution à la surface du disque s'effectue grâce à un flux de solution qui s'écoule selon une direction normale à cette surface (figure 1). Dans le cas de fluides newtoniens, Levich (1962) a calculé le flux de matière, J, arrivant à l'électrode ainsi que le courant limite de diffusion lié à ce flux de matière ($I_d = JzFA$) :

$$I_d = 0,62 zFA D^{2/3} \Omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_s \quad (5)$$

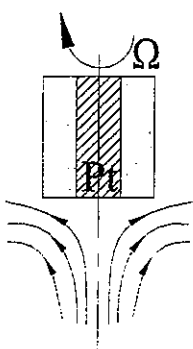


Figure 1 :
Electrode à
disque tournant

Cette équation montre que le courant limite de diffusion est proportionnel à C_s et à $\Omega^{1/2}$, Ω étant la vitesse de rotation de l'électrode. Dans le cas de fluides non-newtoniens obéissant à une loi puissance ($\tau = k\dot{\gamma}^n$, avec τ : contrainte de frottement ; $\dot{\gamma}$: gradient de vitesse ; k : indice de consistance ; n : indice de comportement), le régime hydrodynamique engendré par le disque tournant a été étudié par Grief et Paterson (1973). L'expression donnant le flux de matière à l'électrode $J = I_d / F\pi R^2$, R étant le diamètre de l'électrode, est la suivante :

$$J = \frac{N(n)}{0,893} C_s D^{2/3} \left(\frac{k}{\rho} \right)^{-1/3(1+n)} R^{(1-n)/(1+n)} \Omega^{1/(1+n)} \quad (6)$$

avec
$$N(n) = \left[12a \left(\frac{1+n}{7+5n} \right)^2 \right]^{1/3}$$

Dans ce cas, le courant limite de diffusion est proportionnel à $\Omega^{1/(1+n)}$, ce qui permet de comparer la valeur de l'indice de comportement, n , du fluide calculée par la mesure du coefficient de diffusion sur électrode tournante à celle obtenue par rhéométrie. Les valeurs de a , qui est un coefficient numérique dépendant de l'indice n , ont été tabulées par Mitschka et Ulbrecht (1965). Cependant, la détermination du coefficient de diffusion de l'ion ferricyanure au sein de solutions non-newtoniennes devient impossible avec l'électrode à disque tournant dès lors que le fluide présente des propriétés viscoélastiques. Cela se traduit par une variation non monotone de I_d avec Ω aux basses vitesses de rotation et par l'apparition d'un point de rebroussement (figure 2).

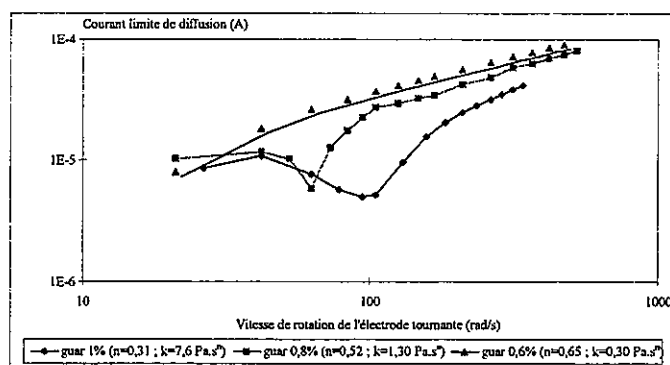


Figure 2 :

Evolution du courant limite de diffusion avec la vitesse de rotation de l'électrode tournante pour différentes solutions de guar. Température : 25°C ; ferri- et ferro-cyanure de potassium : 0,005M. Electrolyte support : $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$: 0,1M et $NaHCO_3$: 0,1M

Ce point de rebroussement, qui apparaît pour des valeurs de Ω , d'autant plus grandes que la concentration en produit est élevée, a été mis en évidence par Deslouis et Tribollet (1975) qui travaillaient sur des solutions de polyoxyéthylène. Ces auteurs attribuent l'apparition du point de rebroussement à une modification de l'écoulement au voisinage de l'électrode. Une visualisation à l'aide de bulles d'argon leur a permis de vérifier effectivement la modification de l'écoulement pour des vitesses situées avant le point de rebroussement. L'allure des lignes de courant est schématisée (figure 3). Il apparaît que les bulles d'argon montent suivant une hélice de même axe que le disque, puis à proximité de l'interface disque-liquide elles se dirigent vers le centre du disque pour redescendre le long de l'axe. Ainsi près du disque l'écoulement devient centripète. Selon Deslouis et Tribollet (1975), la modification de l'écoulement est due à la forte variation de la viscosité apparente des produits fortement viscoélastiques.



Figure 3 :
Schématisation de l'écoulement de fluides viscoélastiques autour d'une électrode à disque tournant

A partir de cette constatation, il est apparu nécessaire de rechercher une autre méthode permettant de déterminer le coefficient de diffusion de l'ion ferricyanure au sein de solutions non-newtoniennes viscoélastiques. La technique transitoire avec échelon de potentiel, qui a été utilisée pour la calibration des électrodes par Sobolik *et al.* (1996), peut permettre la détermination du coefficient de diffusion. En effet, cette technique peut être employée en l'absence d'écoulement. Le principe de cette méthode consiste à imposer à l'électrode un échelon de potentiel allant de zéro jusqu'à la valeur constante correspondant au courant limite et à suivre l'évolution temporelle de la réponse fournie par l'électrode. Le courant transitoire fourni par l'électrode suit une évolution caractérisée par l'asymptote de Cottrell dans la période précédant le régime stationnaire. L'exploitation de ce courant permet de déterminer le coefficient de Cottrell, c , et d'en déduire le coefficient de diffusion D de l'ion dans la solution :

$$I_d(t) = zC_sFA(D/\pi t)^{1/2} = ct^{-1/2} \quad (7)$$

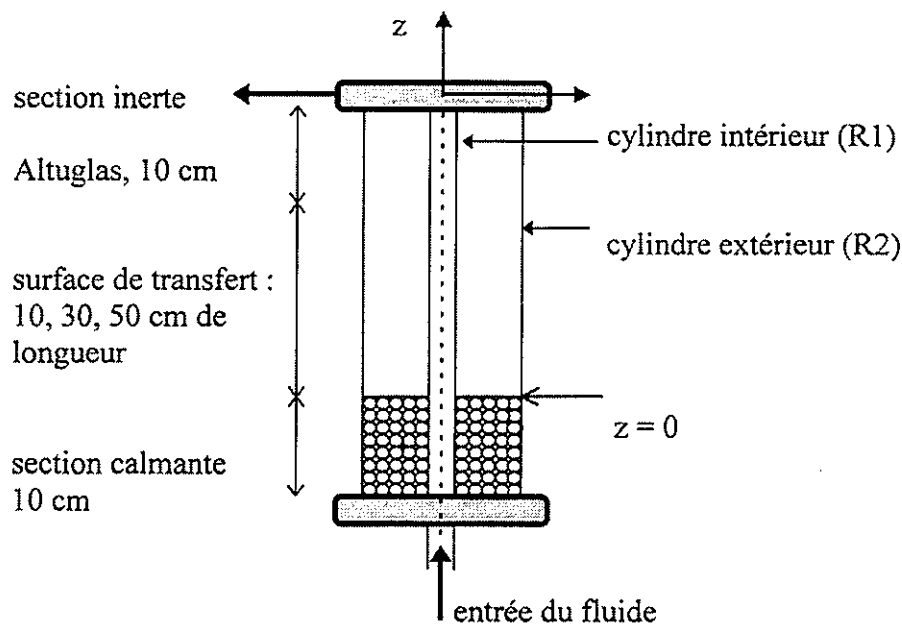
L'équation (7) correspond à la résolution de la deuxième loi de Fick.

APPLICATION DE LA METHODE ELECTROCHIMIQUE A LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE EN PRESENCE DE FLUIDES NON-NEWTONIENS

1 - Écoulement annulaire laminaire non établi

Le montage expérimental est montré dans la figure 4. L'espace annulaire est constitué par deux cylindres coaxiaux de 600 mm de long. Le rayon extérieur du cylindre intérieur, R_1 , est égal à 38 mm et le rayon intérieur du cylindre extérieur à 54 mm. Chaque cylindre est composé par des parties cylindriques interchangeable en nickel de 100, 300 et 500 mm. Entre la section d'étude et la sortie du fluide, une section inerte en altuglas a été ajoutée pour éliminer les effets de bout. Avant d'entrer dans la section d'étude, le fluide s'écoule à travers une section calmante constituée par un lit fixe de sphères de 2 mm (figure 4). Le fluide non-newtonien est une solution de 6 kg/m³ de carboxyméthylcellulose, 1 mol/m³ de ferricyanure de potassium, 10 mol/m³ de ferrocyanure de potassium, 100 mol/m³ de carbonate de sodium et 10 mol/m³ d'hydrogénocarbonate de sodium. Les expériences ont été réalisées à 25°C. La masse volumique de l'électrolyte est de 1023 kg/m³ et le comportement rhéologique, obtenu à l'aide d'un rhéomètre rotatif à cylindre coaxiaux, est exprimé sous forme d'une loi puissance :

$$\tau = 0,09\dot{\gamma}^{0,77} \quad \text{avec} \quad 20 < \dot{\gamma} < 840s^{-1} \quad (8)$$



*Figure 4 :
Description de la cellule annulaire*

Le coefficient de diffusion a été déterminé à l'aide d'une électrode à disque tournant. Le courant limite de diffusion, I_d , obtenu sur l'électrode tournante est relié à la vitesse de rotation, Ω , de l'électrode par :

$$I_d = 5,49 \times 10^{-7} \Omega^{0,56} \quad \text{avec } 50 < \Omega < 530 \text{s}^{-1} \quad (9)$$

La combinaison des équations (7) et (9) conduit à la valeur de 0,78 pour l'indice de comportement, c'est à dire pratiquement identique à celle obtenue par rhéométrie.

Les coefficients de transfert de matière ont été déterminés pour différentes longueurs de la surface de transfert : $L = 100 ; 300 ; 500$ mm. Les électrodes sont toujours situées à l'entrée de la cellule annulaire, de manière à obtenir un développement simultané des couches limites hydrodynamiques et diffusionnelles. Le transfert de matière est exprimé sous forme du nombre de Sherwood, $Sh = k d_e / D$ avec $d_e = 2(R_2 - R_1)$, en fonction du nombre de Reynolds généralisé :

$$Re_n = \frac{d_e^n \rho U_m^{2-n}}{8^{n-1} \cdot k \cdot (3n+1)^n / (4n)^n} \quad (10)$$

L'influence de la longueur d'électrode sur le transfert de matière déterminé sur les deux cylindres est montrée sur la figure 5. Plus l'électrode est longue et plus les coefficients de transfert sont faibles. Le transfert de matière est plus important sur le cylindre intérieur, du fait que la couche limite hydrodynamique est toujours plus fine sur le cylindre intérieur que sur le cylindre extérieur (Ould-Rouis *et al.*, 1995).

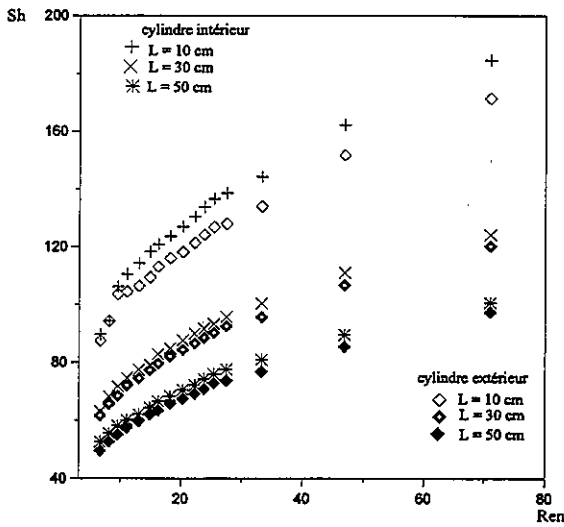


Figure 5 :

Variation de Sh avec Re_n pour différentes longueurs d'électrodes sur les deux parois de l'espace annulaire

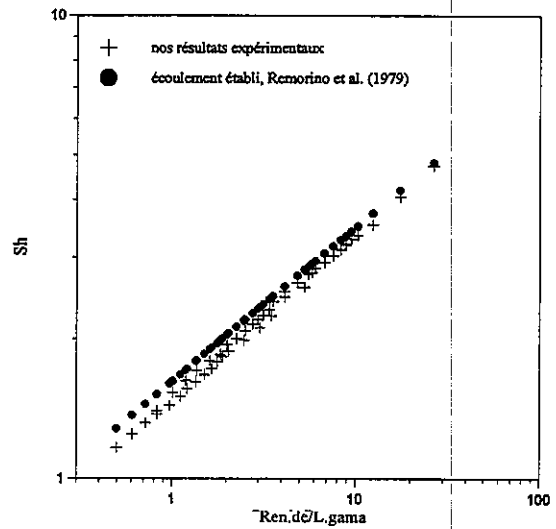


Figure 6 :

Transfert de matière pour l'écoulement de fluides rhéofluidifiants dans un espace annulaire

Sur la figure 6, nous avons représenté nos résultats expérimentaux sous la forme de $Sh / Sc_n^{1/3}$ en fonction de $Re_n d_e / L \text{ gama}$, où Sc_n est le nombre de Schmidt généralisé :

$$Sc_n = \frac{k(3n+1)^n / (4n)^n (8Um / d_e)^{n-1}}{D\rho} \quad (11)$$

et gama un facteur géométrique :

$$\text{gama} = \frac{(1-a^2)^2 a^2 \left[\left(\frac{\lambda}{a} \right)^2 - 1 \right]^{1/n}}{4\varphi} (1-a) \quad (12)$$

Les paramètres a , λ et φ sont respectivement le rapport des rayons, $a = R_1 / R_2$, le rayon adimensionnel correspondant à la vitesse maximale et φ le débit adimensionnel. Leurs valeurs ont été calculées par Fredrickson et Bird (1958). Cette présentation permet de comparer nos résultats avec ceux de Remorino *et al.* (1979), obtenus dans un écoulement annulaire laminaire établi. Ces auteurs ont utilisé une méthode électrochimique pour déterminer le transfert de matière sur le cylindre intérieur et ils ont montré que l'ensemble de leurs résultats obtenus pour des fluides newtoniens et non-newtoniens ($n = 0,77 - 1$) pouvait être représenté par l'équation de Lévêque modifiée par l'introduction des nombres adimensionnels généralisés :

$$Sh / Sc_n^{1/3} = 1,614 [Re_n \cdot Sc_n \cdot d_e / L \cdot \text{gama}]^{1/3} \quad (13)$$

La figure 6 montre que nos résultats sont très proches de ceux de Remorino *et al.* (1979), ce qui signifie que l'écoulement est pratiquement établi dès l'entrée du fluide dans la cellule. Ceci est dû à la très grande viscosité apparente du fluide de travail,

conduisant à de faibles valeurs de Re_n et donc à des longueurs d'établissement très courtes (Ould-Rouis *et al.*, 1995).

2 - Ecoulement à travers des lits fixes

Le coefficient moyen de transfert de matière entre un fluide non-newtonien et un lit fixe de particules a été déterminé en utilisant un électrolyte de même nature ($\tau = 0,175 \dot{\gamma}^{0,72}$) que celui décrit dans le paragraphe précédent. La cellule de mesure est décrite dans la figure 7. Le lit fixe étudié est constitué par des particules de nickel supportées par une grille de nickel, qui sert d'amenée de courant. L'ensemble constitue la cathode de la cellule de mesure. Deux tampons métalliques en nickel de grande surface spécifique jouent le rôle d'anode et sont situés de part et d'autre de la cathode pour réduire la chute de potentiel dans le lit cathodique. La technique expérimentale est détaillée dans l'article de Comiti et Renaud (1991), dans lequel le transfert de matière lit fixe-fluide newtonien a été étudié. Pour chaque débit volumique d'électrolyte, Q_v , le courant limite de diffusion global, I_L , est mesuré et correspond à la contribution du lit fixe, I_F , et de la grille, I_G . Le taux de conversion, X , à travers le lit fixe s'écrit :

$$X = 1 - \frac{C_1}{C_s} = \frac{I_L - I_G}{FQ_v C_0 + I_{A1}} \quad (14)$$

où C_1 , C_s et C_0 sont respectivement les concentrations en ferricyanure à l'entrée du lit étudié, à la sortie du lit et à l'entrée de la cellule (figure 7). I_{A1} est le courant recueilli dans la partie supérieure de l'anode. Les valeurs de I_G sont obtenues en utilisant des particules inertes identiques aux particules de nickel et le coefficient de transfert est calculé en utilisant le modèle piston avec dispersion axiale (Hilal *et al.*, 1991).

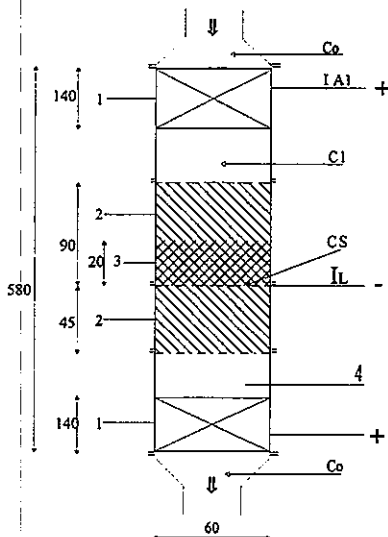


Figure 7 :
Cellule de mesure (dimensions en mm)
1 : anodes, 2 : lits fixes de particules inertes, 3 : cathode (lit fixe de particules de nickel supporté par une grille de nickel), 4 : électrode de référence

Les résultats expérimentaux sont corrélés sous la forme :

$$\varepsilon J_D = B Re_n^b \quad (15)$$

où $J_D = Sh / (Re_n \cdot Sc_n^{1/3})$ est le facteur Chilton-Colburn, ε la porosité du milieu poreux, $Sh = k d_p / D$ le nombre de Sherwood défini par rapport au diamètre de la particule, d_p . Re_n et Sc_n sont respectivement les nombres de Reynolds et de Schmidt modifiés pour les milieux poreux :

$$Re_n = \frac{\rho U_o^{2-n} d_p^n}{k} \left[\frac{\varepsilon^{2n-2}}{((3n+1)/4n)^n (1-\varepsilon)^n \cdot 12^{n-1}} \right] \quad (16)$$

et

$$Sc_n = \frac{k}{\rho D} \left[\frac{3n+1}{4n} \right]^n \left(\frac{8U_o}{\varepsilon} \right)^{n-1} \left[\frac{3(1-\varepsilon)}{2d_p \varepsilon} \right]^{n-1} \quad (17)$$

où U_o est la vitesse superficielle. Des lits fixes constitués par des particules sphériques de diamètres 2, 3, 4 et 5 mm ont été étudiés avec des hauteurs variant de 10 à 40 mm. Les résultats expérimentaux donnés sur la figure 8 pour un nombre de Reynolds variant entre 0,003 et 6, sont corrélés à l'aide de l'équation (15) avec $B = 1,02$ et $b = -0,62$. Nous avons comparé nos résultats avec ceux de Coeuret (1976), qui a utilisé une méthode électrochimique pour déterminer le transfert de matière dans des lits fixes de sphères traversés par des fluides newtoniens. Coeuret (1976) a corrélié ses résultats à l'aide de l'équation (15) avec $B = 1,0$ et $b = -2/3$ pour Re compris entre 0,07 et 51. On remarque un très bon accord entre les résultats obtenus avec des fluides newtoniens et ceux avec des fluides rhéofluidifiants.

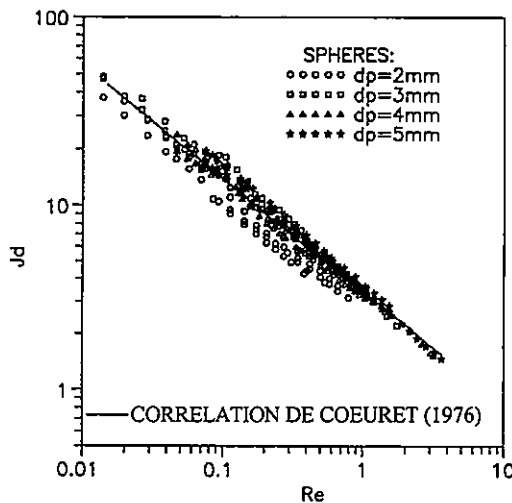


Figure 8 :
Variation de εJ_D en fonction de Re_n . Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par Coeuret (1976).

CONCLUSION

La méthode électrochimique a été utilisée avec succès pour déterminer le transfert de matière global liquide-solide avec des fluides non-newtoniens dont le comportement rhéologique peut être décrit par une loi puissance. Nous avons déterminé les coefficients de transfert de matière dans un lit fixe constitué de particules sphériques et dans un écoulement annulaire laminaire non établi. Dans les deux cas, l'utilisation de

nombres adimensionnels généralisés permet de représenter l'évolution du transfert de matière obtenus avec des fluides newtoniens et non-newtoniens purement visqueux avec les mêmes équations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Coeuret F., L'électrode poreuse percolante (EPP). I. Transfert de matière en lit fixe, *Electrochim. Acta*, **21**, 185-193 (1976).
- Coeuret F. et Storck A., *Elements de Génie Electrochimique*, Ed. Tec. Doc., Lavoisier, Paris (1984).
- Comiti J. et Renaud M., Liquid-solid mass transfer in packed beds of parallelepipedal particles, energetical correlation, *Chem. Engng Sci.*, **46**, n° 1, 143-154 (1991).
- Deslouis C. et Tribollet B., Etude du transfert de matière dans des solutions concentrées de polyoxyéthylène à l'aide d'une électrode à disque tournant, *J. Chim. Phys.*, **72**, n°2, 224-228 (1975).
- Fredrickson A.G. et Bird R.B., Non-Newtonian flow in annuli, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 347-352 (1958).
- Grief R. et Paterson J.A., Mass transfer to a rotating disk in a non-Newtonian fluid, *Phys. Fluids*, **16**, 1816-1823 (1973).
- Hilal M., Brunjail D. et Comiti J., Electrodifffusion characterization of non-Newtonian flow through packed beds, *J. Appl. Electrochemistry*, **21**, 1087-1090 (1991).
- Levich V.G., *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs (1962).
- Mitshka P. et Ulbrecht J.J., Nicht-Newtonsche flüssigkeiten IV. Strömung nicht-Newtonscher flüssigkeiten Ostwald-de-Waeleschen typs in der umgebung rotierender drehkegel und schein, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 2511-2526 (1965).
- Ould-Rouis M., Salem A., Legrand J. et Nouar C., Etude numérique et expérimentale des transferts de matière et de quantité de mouvement dans un écoulement laminaire non établi, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **38**, 953-967 (1995).
- Remorino M.R., Tonini R.D. et Böhm U., Mass transfer to the inner wall of an annulus with non-Newtonian fluids, *A.I.Ch.E. Journal*, **25**, 368-370 (1979).
- Sobolik V., Wein O. et Wichterle K., Transient technique in electrodiffusion measurements, *Proc. 4th Electrodiffusion Diagnostics Workshop*, Lahnstein (1996).

MESURES EXPERIMENTALES DE LA COUCHE GELIFIEE SUR LA PAROI D'UN ECHANGEUR TUBULAIRE REFROIDISSANT UNE SOLUTION DE IOTA CARRAGHENANE

J.F. Maingonnat¹, A. Friis², J.C. Leuliet¹, J.L. Doublier³

¹ INRA LGPTA, 369 Rue Jules Guesde, BP39, 59651 Villeneuve d'Ascq

² DTU, Dept Biotechnology, DK-2800 Lyngby, Danemark

³ INRA LPCM, Rue de la Guéraudière, BP527, 44026 Nantes cedex 03

Résumé :

Nous présentons deux méthodes expérimentales permettant de mesurer l'épaisseur de la couche gélifiée qui adhère à la paroi d'un échangeur tubulaire refroidissant en continu un fluide gélifiant. La première méthode consiste, à partir de bilans thermiques, à mesurer la diminution des performances thermiques de l'échangeur due à la présence de la couche gélifiée isolante et à en déduire une épaisseur équivalente. La seconde méthode consiste à peser la partie de produit gélifiée contenu dans l'échangeur et à calculer l'épaisseur correspondante. Ces deux méthodes donnent des résultats semblables en ce qui concerne l'épaisseur de la couche gélifiée ainsi que l'influence des conditions opératoires sur son évolution. Cette couche gélifiée peut diminuer les performances thermiques par un facteur 3 et la section de passage par un facteur 4.

Abstract :

This paper concerns two experimental methods for measuring the gelified layer thickness inside a tubular exchanger cooling a food product. The first method, based on thermal balances, consists in measuring the decrease of the thermal performances due to the isolating gelified layer along the wall and to evaluate an equivalent layer thickness. The second one consists in wiping the gelified layer, weighing it and calculating the thickness. The two methods give similar gelified layer thickness depending on the operating conditions. The gelified layer in the tubular exchanger leads to a decrease of the thermal performances by a factor 3 and of the cross section by a factor 4.

Introduction

La plupart des produits agro-alimentaires transformés présentent des comportements rhéologiques complexes qui influent fortement sur les procédés de transformation. De nombreuses études alliant caractérisations rhéologiques et expérimentations sur des opérations unitaires ont permis de

construire des outils de dimensionnement adaptés à ces produits non-newtoniens ([1], [2], [3], [4]).

Des études ont été menées sur le dépôt de glace le long de la paroi d'un échangeur tubulaire et une récente synthèse bibliographique est proposée par Tafkir [5]. Ces études issues des travaux de Zerkle et Sunderland [6] supposent généralement que les propriétés physiques du fluide ne sont pas thermodépendantes ce qui n'est pas le cas d'un produit gélifiant et nous n'avons pas trouvé de travaux faisant mention des problèmes posés par le refroidissement en continu de fluides tels les desserts lactés

Dans ce travail, nous présentons deux méthodes nous ayant permis de mesurer l'épaisseur de la couche gélifiée qui se forme le long de la paroi d'un échangeur tubulaire refroidissant en continu un texturant alimentaire: le iota carragénane.

Matériel et méthodes

Le produit utilisé est du iota carraghénane vendu sous l'appellation SATIAGEL RPT 25 (SBI, Carentan, France). De nombreuses études de structure et des caractérisations rhéologiques des carraghénanes ont été effectuées et une synthèse de ces travaux est proposée par Piculell [7]. Ces études montrent que la préparation, la force ionique des solutions, la pureté du produit utilisé, la nature des cations présents dans la solution jouent un rôle important dans la formation et la fermeté du gel. ce produit est peu visqueux à des températures supérieures au point de gel et forme un gel ferme en dessous du point de gélification.

La rhéologie de ce produit a été étudiée sur un viscosimètre à vitesse imposée de type Searle (Rheomat 260) à l'aide de cylindres coaxiaux. Les courbes d'écoulement sont établies en faisant une montée en vitesse de cisaillement de 1 à 1000 s⁻¹ en 3 minutes et une descente symétrique; ce cycle est répété une seconde fois après que le produit se soit reposé 1 minute.

Une solution de 200 litres est préparée en dissolvant sous forte agitation la poudre de iota carraghénanes dans de l'eau osmosée à 70°C dans laquelle 1 kg de NaCl a préalablement dissous. Cette solution est maintenue à 80°C durant 2 heures puis refroidie.

La plateforme expérimentale est représentée à la figure 1. Le produit est maintenu à environ 75°C dans le bac de stockage. Une pompe volumétrique permet de faire varier le débit (mesuré à l'aide d'un débit-mètre électromagnétique) entre 50 et 220 kg·h⁻¹. Pour l'établissement des bilans thermiques, l'échangeur est composé de trois tubes de diamètre intérieur 0,0234 m et de longueur unitaire 1 m. Une double enveloppe de diamètre externe 0,0484 m permet la circulation du fluide caloporteur, en l'occurrence de l'eau à différentes températures (entre 41 et 15°C) ou de l'eau glycolée à

3°C. Le débit du fluide caloporteur est mesuré à l'aide d'un débit-mètre électromagnétique et il est fixé à $3,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le produit est réchauffé dans un échangeur à plaques puis retourne dans le bac de stockage. Les températures du produit et du fluide caloporteur sont mesurées à l'aide de sonde à résistance de platine. Les capteurs sont reliés à un microordinateur qui permet de suivre en temps réel l'évolution des paramètres.

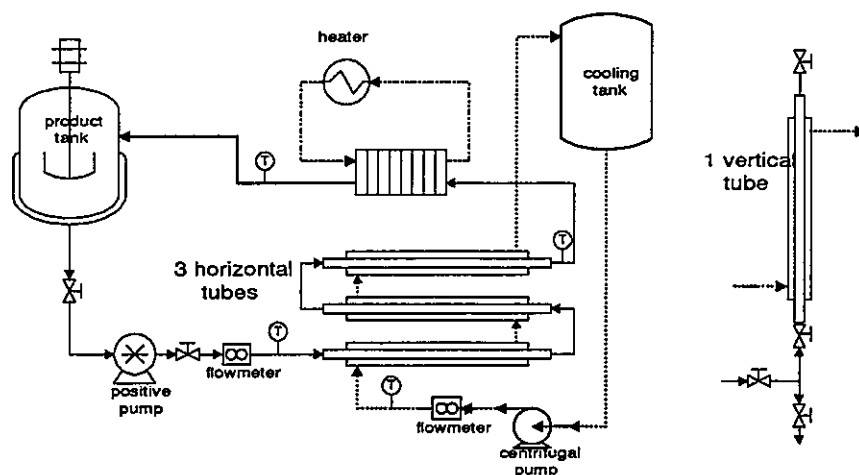


Figure 1 : Schéma de la plateforme expérimentale comportant 3 échangeurs horizontaux pour établir les bilans thermiques ou 1 échangeur vertical pour drainer le produit liquide du tube.

Les bilans thermiques sont établis sur le produit (relation 1) et le coefficient de transfert de chaleur global U est fourni par la relation 2.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot C_p \cdot (\vartheta_{pe} - \vartheta_{ps}) \quad (1)$$

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot \Delta\vartheta_{\log} = \Delta\vartheta_{\log} \cdot \left(\frac{1}{A \cdot h_o} + \frac{1}{A \cdot h_w} + \frac{1}{A \cdot h_i} + \frac{e_g}{\lambda_g \cdot A_{\log}} \right) \quad (2)$$

Dans la relation 2, h_w est le coefficient de transfert de chaleur de la paroi ($1,67 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), h_i est le coefficient interne et h_o est le coefficient externe. Ce dernier est calculé à l'aide de la relation 3 préconisée par le HEDH [8]. Dans cette relation, d_1 et d_2 sont respectivement les diamètres internes et externes de la double enveloppe et d_h est le diamètre hydraulique de celle-ci, soit $d_2 - d_1$. Le facteur entre crochets est la classique relation de Hausen utilisée dans les tubes de section circulaire.

$$Nu_o = \frac{h_o \cdot d_h}{\lambda} = 0,886 \cdot \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^{-0,16} \cdot \left[0,012 \cdot (Re^{0,87} - 280) \cdot Pr^{0,4} \cdot \left(1 + \left(\frac{d_h}{L} \right)^{2,3} \right) \right] \quad (3)$$

En ce qui concerne le coefficient de transfert de chaleur interne, les résultats obtenus en refroidissant le produit à l'aide d'eau à 41°C (c'est à dire en l'absence de gélification à la paroi) montrent que ce coefficient est supérieur

celui classiquement calculé à l'aide de la relation de Lévêque. Ce résultat est dû aux phénomènes de convection mixte. En effet, du côté du produit, les valeurs des rapports Gr/Re sont compris entre 10 et 30 alors que les phénomènes de convection mixte deviennent sensibles dès que ce rapport est supérieur à 2. Toutefois peu de travaux ont été effectués dans le cas du refroidissement d'un fluide à température de paroi constante en présence de convection mixte. Nous avons utilisé une corrélation similaire à celle préconisée par le HEDH [9] (relation 4) en ajustant les paramètres afin de retrouver nos valeurs expérimentales obtenues en l'absence de couche gélifiée à la paroi.

$$Nu = [17 \cdot Gz^{2,15} + 2 \cdot 10^{-5} \cdot (Gr \cdot Pr)^2]^{1/6} \quad (4)$$

Nous faisons l'hypothèse que cette corrélation est également valable pour calculer le coefficient de transfert entre le fluide circulant dans le tuyau et la couche gélifiée que nous supposons totalement immobile. Afin de tenir compte de la cylindricité de cette couche gélifiée qui peut être épaisse, nous utilisons la moyenne logarithmique des surfaces interne et externe de cette couche $A_{log} = 2 \cdot \pi \cdot L \cdot (e_g / \ln(d/(d - 2 \cdot e_g)))$.

L'épaisseur de la couche e_g est ajustée afin de recalculer le coefficient de transfert de chaleur global obtenu expérimentalement.

La deuxième méthode de détermination de l'épaisseur de la couche gélifiée consiste à arrêter les débits de produit et de fluide caloporteur et à vider immédiatement le contenu encore liquide du fluide contenu dans le tube. La couche gélifiée est récupérée en raclant la paroi d'échange. Les deux composantes liquide et gélifiée sont pesées et nous vérifions que la somme de deux poids correspond à ce que l'on a obtenu au préalable avec de l'eau dans le tube. Nous supposons que la couche gélifiée est uniformément répartie sur la périphérie du tube et, connaissant la masse volumique, nous en déduisons une épaisseur de couche gélifiée équivalente. Nous avons fait des essais préliminaires sans refroidir le produit et nous avons montré que la masse de produit restant adhérente à la paroi représentait moins de 2% de la masse totale (qui est de 0,465 kg).

Résultats et discussion

Résultats obtenus à l'aide des bilans thermiques

La figure 2 présente les variations du coefficient de transfert de chaleur global en fonction du débit de produit pour différentes températures du fluide refroidissant.

Cette figure montre clairement que, pour chaque valeur de la température du fluide refroidissant, U augmente avec le débit de produit et qu'il diminue

avec la température du fluide caloporteur. On constate que cette diminution peut atteindre un facteur 4.

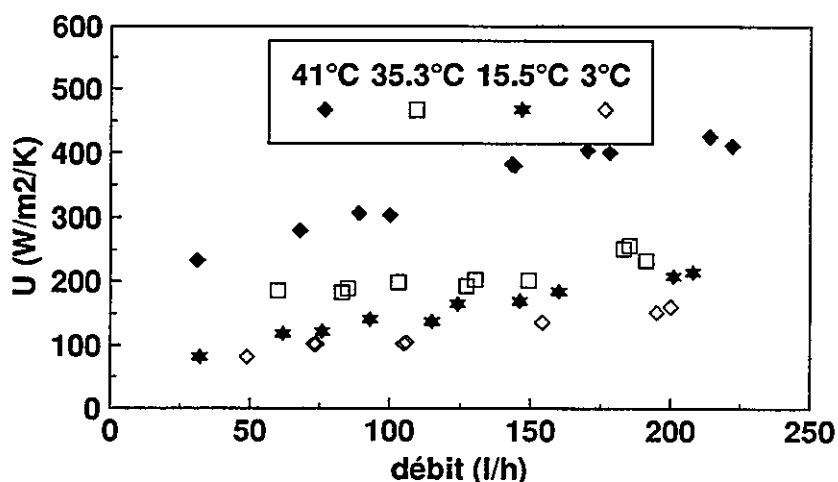


Figure 2 : Influence du débit sur le coefficient de transfert de chaleur global pour différentes températures de fluide refroidissant.

Nous avons vérifié que lorsque la température du fluide refroidissant est égale à 41°C, nous n'avons pas de dépôt sur la paroi ce que semblent corroborer nos tests rhéologiques car pour ces températures, nous n'observons pas de seuil d'écoulement.

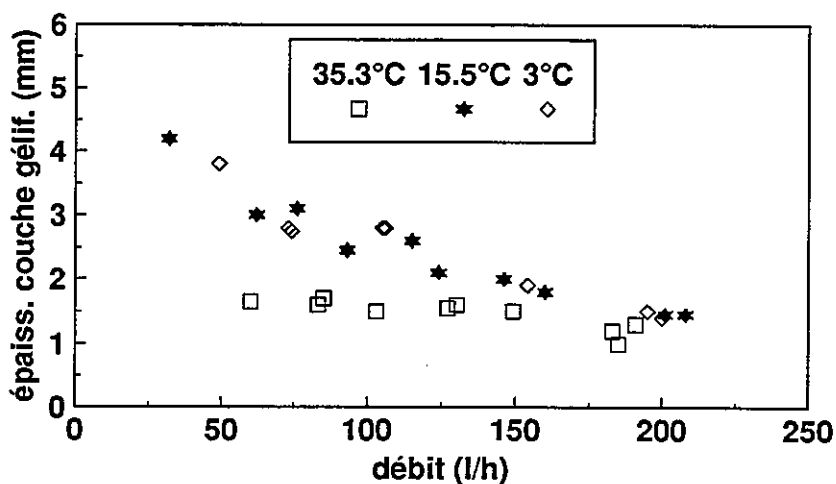


Figure 3 : Valeurs des épaisseurs de couche gélifiée équivalente calculées à partir des bilans thermiques en fonction du débit de produit pour les différentes températures du fluide caloporteur.

Nous présentons à la figure 3 les épaisseurs de couche gélifiée équivalente obtenue à partir des bilans thermiques. Cette figure montre qu'aux faibles débits et aux températures de refroidissement de 3 et de 15,3°C, les épaisseurs de couche gélifiée peuvent atteindre 5 millimètres réduisant la

section de passage par un facteur 4. Lorsque la température de refroidissement est égale à 35,3°C, l'épaisseur de la couche gélifiée est indépendante du débit et est de l'ordre de 1 millimètre.

Dans le cas où la couche gélifiée est égale à 5 millimètres, son coefficient de transfert de chaleur est voisin de 100 W.m⁻².K⁻¹ et constitue donc le facteur limitant le transfert thermique. Dans le cas où cette couche est de l'ordre de 1 millimètre, le coefficient de transfert est voisin de 650W.m⁻².K⁻¹ et est du même ordre de grandeur que le coefficient de transfert de chaleur interne lié à la convection mixte. Dans ce dernier cas, une erreur sur l'évaluation du coefficient de transfert de chaleur de l'ordre de 20% se traduit par une erreur relative de l'ordre de 5% sur l'épaisseur de la couche gélifiée.

Enfin, il semble que pour les valeurs élevées du débit, l'épaisseur équivalente de la couche soit peu dépendante de la température du fluide caloporteur et soit de l'ordre de 1 millimètre.

Résultats obtenus en raclant la paroi d'échange

La figure 4 représente les épaisseurs de couche de produit gélifiée obtenue en raclant la surface d'échange et en la pesant.

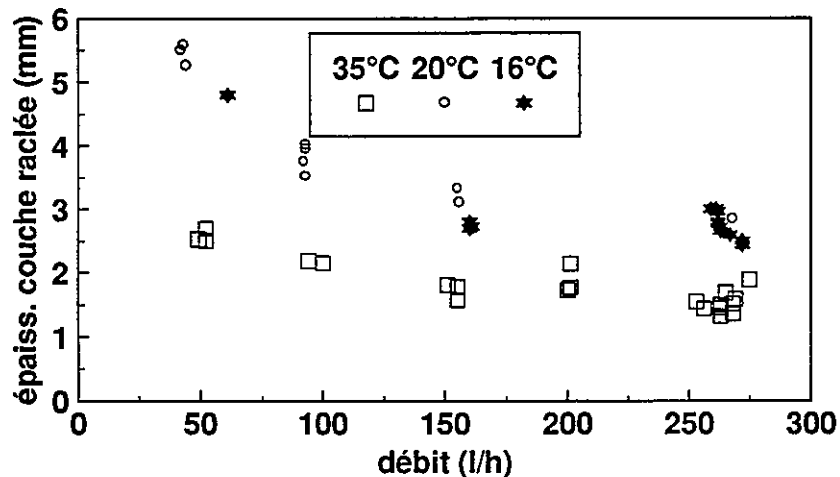


Figure 4 : Valeurs des épaisseurs de couche gélifiée, obtenue en raclant la paroi interne du tube après drainage de la phase liquide, en fonction du débit de produit et de la température du fluide caloporteur.

Lorsque l'on compare les figures 3 et 4, nous constatons une évolution similaire de l'épaisseur de la couche gélifiée avec le débit et la température du fluide refroidissant. De surcroît, les valeurs numériques obtenues sont sensiblement identiques pour les deux méthodes utilisées, celles obtenues en raclant le tube étant supérieures.

Courbes d'écoulement du produit

Les analyses rhéologiques montrent que le produit utilisé est newtonien pour des températures supérieures à 50°C. Pour cette dernière valeur, l'indice de consistance de la loi en puissance est égal à 0,94. Pour ces températures, la viscosité est modélisée à l'aide de la relation 5.

$$\eta = 4,1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\frac{838}{273+\theta}} \quad (5)$$

Les courbes d'écoulement effectuées pour des températures inférieures à 40°C montrent un phénomène de thixotropie assez prononcé qui concerne essentiellement le premier cycle de montée en vitesse de cisaillement. Nous avons remarqué que les descentes en vitesse de cisaillement effectuées au cours des deux cycles successifs coïncident.

La figure 5 présente les courbes obtenues lors des premières montées en vitesse de cisaillement à différentes températures.

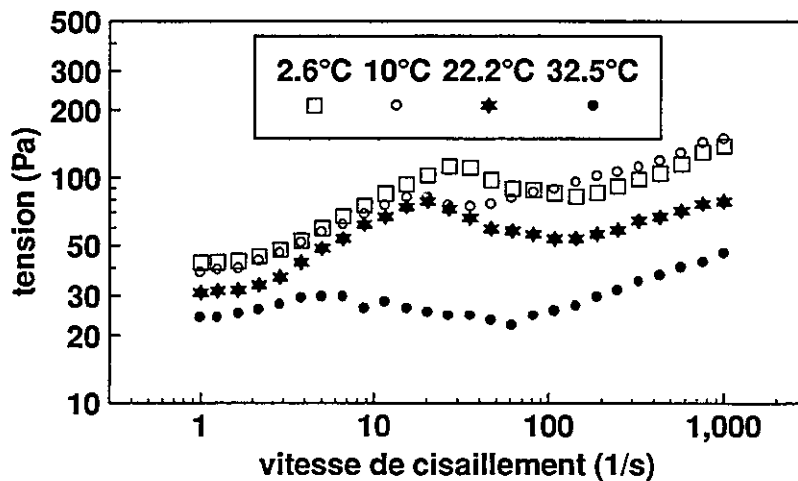


Figure 5 : Courbes d'écoulement du SATIAGEL® à 1% obtenues lors de la première montée en vitesse de cisaillement à différentes températures.

Cette figure montre un maximum de contrainte qui traduit une modification du gel. De ces courbes nous pouvons simplement déduire une valeur de seuil d'écoulement car la modélisation est délicate.

La figure 6 présente les courbes d'écoulement obtenues lors de la descente en vitesse de cisaillement.

Ces courbes obtenues en descente ont été modélisées à l'aide de la relation d'Herschel Bulkley (relation 6) dont les valeurs des paramètres pour les différentes températures sont fournies au tableau 1.

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

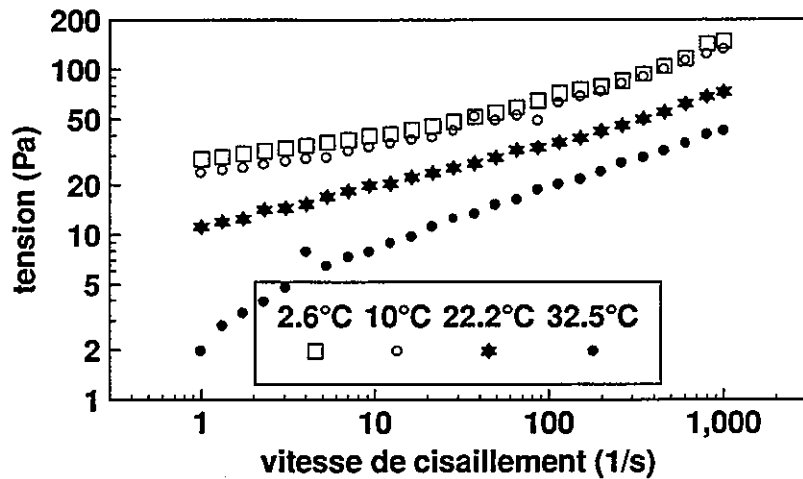


Figure 6 : Courbes d'écoulement du SATIAGEL® obtenues lors de la descente en vitesse de cisaillement.

ϑ (°C)	τ_0 (Pa)	K (Pa·s ⁿ)	n
2	20	8.5	0.377
10	15	8.1	0.377
22.3	10	3.4	0.43
32.5	2	2.45	0.415

Tableau 1 : Valeurs des paramètres de la relation d'Herschel Bulkley pour les courbes d'écoulement représentées à la figure 5.

Les valeurs sont à rapprocher des valeurs des vitesses de cisaillement et de la tension à la paroi lors de nos essais effectués sur l'installation pilote. Compte tenu de la présence de la couche gélifiée à la paroi, les vitesses de cisaillement à la face interne de cette dernière sont comprises entre 20 et 70 s⁻¹ et les valeurs de la tension correspondante sont de l'ordre de 1 à 2 Pa si l'on prend la viscosité du produit liquide à la température supposée de la face interne de la couche (relation 5). Une hypothèse qui sera à vérifier consiste à supposer que pour des valeurs de la tension inférieures au seuil d'écoulement, la couche gélifiée reste à la paroi.

Par ailleurs, des tests rhéologiques ultérieurs semblent montrer que le produit refroidi sous cisaillement ne présente plus d'over shoot lorsque l'on établit des courbes d'écoulement.

Conclusion et perspectives

Nous avons expérimentalement mis en évidence la présence d'une importante couche gélifiée le long de la paroi d'un tube refroidissant en continu une solution de iota carraghénane. Les deux méthodes utilisées (calcul à partir des bilans thermiques et raclage de la paroi après arrêt du débit) fournissent des résultats qualitativement et quantitativement

similaires. Cette couche gélifiée peut diminuer par 4 le diamètre hydraulique et par un facteur 3 les performances thermiques.

Une étude rhéologique sommaire permet de mettre en évidence la présence d'un seuil d'écoulement pour des températures inférieures à la température de gélification. Ce seuil est légèrement supérieur à la tension à la paroi que subi le produit lors de l'écoulement dans le tube. Cette assertion reste à vérifier plus précisément à l'aide de mesure de perte de charge. Par ailleurs, il convient d'étudier les profils de température dans le tube afin de rapprocher la formation de cette couche du point de gélification. Une étude rhéologique plus poussée est indispensable à la poursuite de ce travail.

Liste des symboles :

A_i	surface d'échange interne du tube ou de la couche gélifiée (m^2)
A_{log}	moyenne logarithmique des surfaces A_i et A_w
A_w	surface de la paroi d'échange (m^2)
C_p	chaleur spécifique du produit ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
d	diamètre du tube interne de l'échangeur (m)
d_h	diamètre hydraulique de la double enveloppe de l'échangeur (m)
e_g	épaisseur de la couche gélifiée (m)
Gr	nombre de Grashoff : $d^3 \cdot \rho_w - \rho_b \cdot \rho_b^2 \cdot g \cdot \eta_b^{-2}$ (-)
Gz	nombre de Graetz : $\dot{m} \cdot C_p \cdot \lambda^{-1} \cdot L^{-1}$ (-)
h_i	coefficient de transfert de chaleur interne ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
h_o	coefficient de transfert de chaleur externe ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
h_w	coefficient de transfert de chaleur de la paroi ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
K	indice de comportement du fluide ($Pa.s^n$)
L	longueur de la paroi d'échange (m)
\dot{m}	débit massique d produit ($kg.s^{-1}$)
n	indice de structure du fluide (-)
Nu	nombre de Nusselt : $h \cdot d \cdot \lambda^{-1}$ (-)
Pr	nombre de Prandtl : $C_p \cdot \eta \cdot \lambda^{-1}$ (-)
\dot{Q}	quantité de chaleur échangée par unité de temps (W)
U	coefficient de transfert de chaleur global ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
λ	conductibilité thermique du fluide ($J.m^{-1}.K^{-1}$)
λ_g	conductibilité thermique du gel (celle de l'eau) ($J.m^{-1}.K^{-1}$)
$\Delta\vartheta_{log}$	moyenne logarithmique des différences de températures ($^{\circ}C$)
ϑ_{pe}	température d'entrée du produit ($^{\circ}C$)
ϑ_{ps}	température de sortie du produit ($^{\circ}C$)

η	viscosité du fluide (Pa.s)
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement (s^{-1})
τ	contrainte de cisaillement (Pa)
τ_0	seuil d'écoulement du fluide (Pa)

Références bibliographiques

- [1] Maingonnat J.F., Leuliet J.C., Bénézech T. (1987). Modélisation de la vitesse de cisaillement apparente dans un échangeur de chaleur à surface raclée. Application aux performances thermiques avec des produits non-newtoniens. *Revue. Générale de . Thermique*, **300-309**, 381-385.
- [2] Leuliet J.C., Maingonnat J.F., Lalande M. (1990). Ecoulement et transferts de chaleur dans les échangeurs à plaques tyrant des produits visqueux newtoniens et non-newtoniens. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **30**, 4, 220-229.
- [3] Delplace F., Leuliet J.C. (1995). Generalized Ryenolds number for the flow of power law fluids in cylindrical ducts of arbitrary cross-section. *The Chemical Engineering Journal*, **56**, 33-37.
- [4] Steffe J.F. (1992). *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press publishers, East Landing.
- [5] Tafkir S. (1996). Etude numérique et expérimentale du refroidissement avec solidification de fluides non-newtoniens thermodépendants en écoulement dans une conduite. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy.
- [6] Zerkle R.D. and Sunderland J.E. (1968). The effect of liquid solidification in a tube upon laminar-flow heat transfer and pressure drop. *J. of Heat Transfer*, 183-190.
- [7] Piculell L. (1995). *Food Polysaccharides and their Applications*. Stephen A.M. Edts, Marcel Dekker publisher, New York, 205-244.
- [8] *Heat Exchanger Design Handbook* (1983), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 2.5.1-6.
- [9] HEDH, op. cit., 2.5.10-7.

CARACTERISATION THERMORHEOLOGIQUE DE FLUIDES COMPLEXES PAR LA MESURE DE LEUR CONDUCTIVITE THERMIQUE SOUS CISAILLEMENT.

A. OULD EL MOCTAR, F. PAJOT, C. CASTELAIN et H. PEERHOSSAINI

Groupe Thermique des fluides et Ecoulements Complexes
Laboratoire de Thermocinétique UMR CNRS 6607
ISITEM La Chantrerie B.P. 90604 - 44306 NANTES Cedex 3

Résumé

Cette étude a pour but de caractériser les fluides non-newtoniens en mesurant leur conductivité thermique en présence d'un cisaillement. Un montage de type cône plateau est utilisé pour cet effet. Les mesures ont été validées par rapport à des valeurs de conductivité connues. Des mesures avec des solutions de CMC ont montré que leur conductivité thermique ne varie pas avec le cisaillement dans la gamme de vitesse de cisaillement étudiée. D'autres mesures ont porté sur une solution de gomme de xanthane et ont révélé une légère variation de la conductivité avec le temps et la vitesse de cisaillement. Cette évolution semble être liée au comportement thixotropique de ce fluide.

Abstract

Thermal conductivity of fluids is one of the most basic thermophysical properties needed in the thermal processing. It is well established that the viscosity of non-Newtonian fluids vary with shear. The question rises as to what degree the thermal conductivity of these fluids changes with shear. In this paper we report on some experimental results obtained on the effects of shear stress on the thermal conductivity of non-Newtonian fluids. An experimental apparatus consisted of a cone-and-plate geometry was used for this study. The apparatus was qualified by measuring the thermal conductivity of known fluids. Experiments were then conducted on the aqueous solutions of CMC. The results show that, in the range of shear velocity used here, the thermal conductivity of CMC does not vary significantly with shear. Other measurements on the xanthane gum has shown slight changes of the thermal conductivity with time and shear. This evolution seems to be related to the thixotropic behavior of the fluid.

I : INTRODUCTION

La caractérisation des fluides non-Newtoniens passe par des mesures rhéologiques mais aussi thermorhéologiques. En effet, comme la viscosité, la conductivité thermique de certains fluides peut dépendre du cisaillement.

Ce domaine, très peu étudié, a déjà fait l'objet de travaux au Laboratoire de Thermocinétique [1,3,4]. Les études précédentes ont permis de mettre en évidence l'influence du comportement rhéologique du liquide sur la conductivité thermique dans le cas de solutions aqueuses de polymères (CMC, Carbopol ...). Ces recherches utilisaient un montage cône-plateau avec une méthode de plaque chaude gardée pour la mesure de la conductivité thermique. La partie conique est en rotation, à l'aide d'un moteur à vitesse variable, ce qui permet de soumettre le fluide à un cisaillement. On tient compte de la dissipation visqueuse dans le fluide en effectuant une mesure de conductivité thermique en statique puis on utilise cette mesure pour corriger la mesure dynamique, effectuée en présence du cisaillement.

Dans notre étude, nous avons commencé par modifier le montage expérimental existant. Ainsi, l'instrumentation thermique et la méthode de régulation ont été revues. La partie

conique de la cavité a été réusinée afin de diminuer l'angle du cône. Ceci va jouer sur les écoulements secondaires qui perturbaient la mesure et donner un cisaillement constant dans la cavité. Les mesures de conductivité thermique sont couplés à l'étude du comportement rhéologique de ces mêmes fluides. On espère ainsi dégager un certain nombre de lois qui régissent la relation entre la conductivité thermique et le taux de cisaillement ainsi que le caractère viscoélastique des fluides non-Newtoniens modèles.

Dans la présente contribution, nous exposerons le principe de la mesure de la conductivité thermique en présence d'un cisaillement. Le montage expérimental sera sommairement décrit et étalonné. Nous analyserons par la suite, du point de vue rhéologique et thermique, les résultats de séries de mesures concernant des solutions aqueuses de Carboxyméthyl-cellulose de sodium (CMC) et de gomme de xanthane.

II : MONTAGE ET METHODE DE MESURE

Compte tenu des avantages qu'il présente, un dispositif cône-plateau a été choisi pour mener cette mesure. En effet, l'angle d'ouverture du cône, α , étant de $4,38^\circ$, il est donc suffisamment faible pour considérer que toute vitesse de cisaillement appliquée est constante en tout point du fluide : $\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$. La contrainte de cisaillement définie pour tout fluide est alors

donnée par : $\tau = \mu_{app} \cdot \frac{\Omega}{\alpha}$. De plus, il est possible d'imposer des conditions thermiques bien définies et donc de noter l'influence de la température sur les mesures. Et enfin, on a un écoulement laminaire localisé dans une zone circulaire centrée sur le sommet du cône.

Cependant, l'inconvénient majeur est l'apparition d'écoulements secondaires. Ces derniers sont dus à la compétition entre les forces de viscosité, F_V , engendrées par le mouvement relatif entre le disque et le cône, et la force centrifuge, F_C , provoquée par le déplacement circulaire. On définit le rapport $\tilde{R} = \frac{F_C}{F_V} = \frac{r^2 \cdot \alpha^2 \cdot \Omega \cdot \rho}{\mu_{app}}$. Ce paramètre joue un rôle très important

car il permet de définir le domaine, délimité par un rayon r , dans lequel les effets des écoulements secondaires sont négligeables.

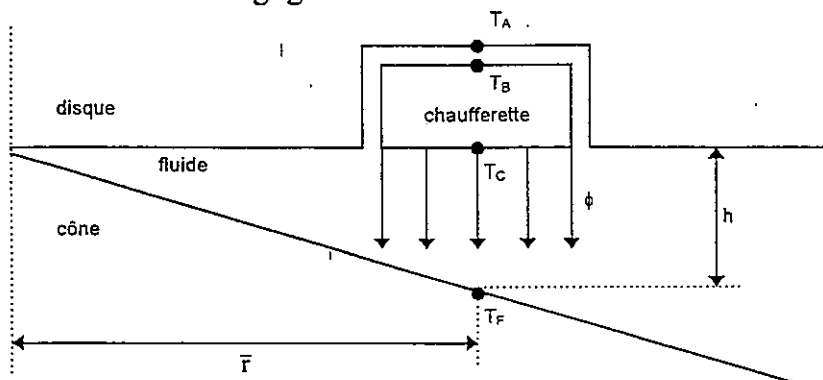


Figure 1. Principe de mesure de la conductivité thermique

Le disque symbolise la source chaude du dispositif, on lui impose la température T_C . La source froide est, quant à elle, représentée par le cône dont les parois sont à la température T_F . Le principe mis en oeuvre est celui de la plaque chaude gardée. Cependant, comme la hauteur entre le disque et le cône varie en fonction du rayon r , on utilise plutôt une couronne chaude gardée de largeur assez faible (fig. 1). On minimise la différence de températures ($T_A - T_B$) pour éviter les fuites radiales et vers la partie supérieure. Ainsi, tout le flux de chaleur libéré par la chaufferette (couronne chauffante), ϕ , est dissipé dans le fluide étudié.

Le dispositif peut fonctionner selon deux modes : la configuration statique (cône fixe) permet de mesurer précisément la valeur de la conductivité thermique d'un fluide au repos et la

configuration dynamique (cône tournant) nous donne l'évolution de cette conductivité en fonction de la vitesse de cisaillement.

En mode statique, l'expression de la conductivité thermique est la suivante : $\lambda_o = \frac{h \cdot \phi}{(T_C - T_F)}$

(I). En mode dynamique et pour des fluides très visqueux, il faut ajouter au terme de conduction un terme de dissipation visqueuse. Soit : $\lambda_d = \lambda_{app} + \frac{\lambda_o \cdot B_r}{2}$. λ_{app} est la conductivité thermique calculée en mode dynamique selon la relation (I) et B_r est le nombre de Brinckman. Ce dernier représente le rapport entre le flux dû à la dissipation visqueuse et le flux conductif :

$$B_r = \frac{\mu_{app} \cdot \left(\frac{\Omega}{\alpha}\right)^2 \cdot h}{\lambda_o \cdot \frac{(T_C - T_F)}{h}}$$

II-1 : Description du système cône-plateau

Le dispositif est composé de deux parties principales (fig.2). Tout d'abord, une partie inférieure de fond conique de diamètre 20 cm et d'angle d'ouverture $\alpha = 4,38^\circ$. Une circulation d'eau permet de maintenir sa paroi en laiton à la température T_F . Toute cette partie est couplée à un moteur par l'intermédiaire d'une courroie et peut donc entrer en rotation. La partie supérieure du dispositif est, quant à elle, constituée d'un disque en laiton de diamètre 20 cm. Une seconde circulation d'eau la régule à la température T_C . Ce disque sert de garde pour deux couronnes chauffantes en laiton également. Les dimensions de ces deux chaufferettes ont été choisies de manière à être adaptées à deux domaines de viscosité : Pour les fluides très visqueux, un rayon intérieur de 5,5 cm et un rayon extérieur de 7 cm. Pour les fluides moyennement visqueux, un rayon intérieur de 3 cm et un rayon extérieur de 4 cm. On vient ensuite recouvrir le disque d'une mince feuille plastique adhésive pour assurer l'étanchéité. Toute cette partie supérieure est fixée au bâti et est donc parfaitement immobile.

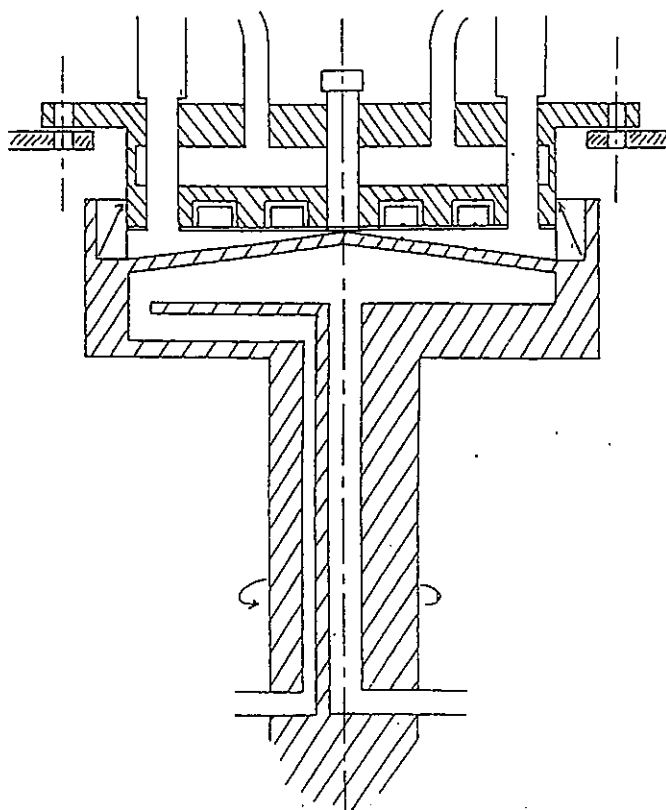


Figure 2. Système cône plateau

II-2 : Ensemble du dispositif:

Le montage expérimental est représenté sur la figure 3. Les puissances dissipées par les deux chaufferettes sont commandées et régulées à partir d'un ordinateur, par l'intermédiaire de deux alimentations électriques et de deux résistances étalons. On a ainsi une automatisation totale de la manipulation. Les températures sont mesurées à partir d'une douzaine de thermocouples. Toutes les soudures froides sont groupées dans un boîtier isotherme. Celui-ci renferme une sonde de platine qui détermine la température de référence par rapport à laquelle sont calculées les températures données par les thermocouples. Ces derniers sont reliés à un scanner, lui-même relié à un multimètre. Une carte Ieee à l'intérieur de l'ordinateur permet les changements de voie sur le scanner et l'enregistrement des valeurs sur le multimètre.

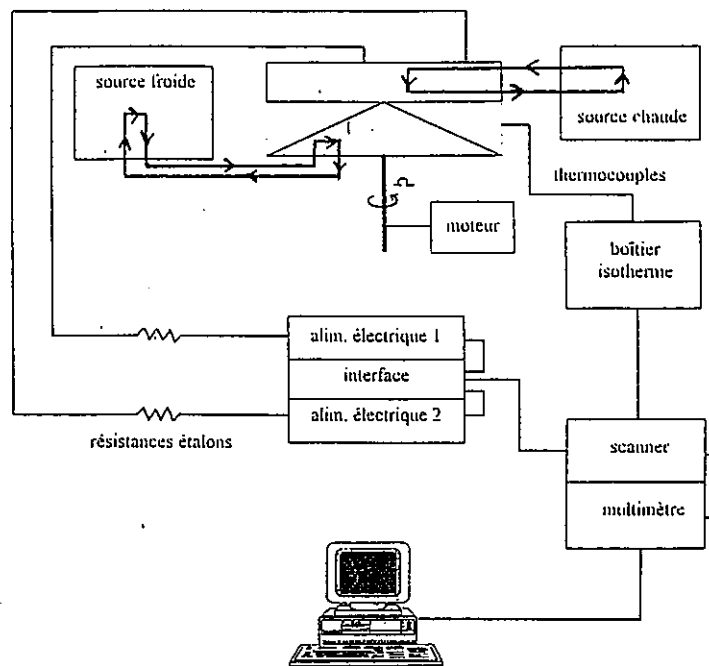


Figure 3. Ensemble du dispositif expérimental

III : QUALIFICATION DU MONTAGE :

III-1 : Visualisation des écoulements secondaires :

Le mode dynamique se caractérise par l'apparition d'écoulements secondaires [6] qui viennent perturber les mesures lorsqu'ils atteignent une chaufferette. Ce phénomène a été observé expérimentalement, avec de la glycérine à 20°C, en remplaçant la partie supérieure du dispositif par un disque de plexiglas transparent et en introduisant un colorant dans le fluide cisailé. Les écoulements secondaires sont alors clairement mis en évidence car le fluide se divise en deux parties : une zone annulaire périphérique colorée, siège de ces écoulements secondaires, et un disque central clair où l'écoulement est laminaire. Nous avons suivi l'évolution du rayon de ce disque central en fonction de la vitesse de rotation du cône, le but étant de calculer la valeur de \tilde{R} pour chaque vitesse. Les valeurs trouvées restent constantes et égales à 0.022. Cette valeur correspond à celle qui avait été trouvée lors de précédents travaux [1]. On peut alors déterminer la vitesse de rotation critique pour laquelle les

écoulements secondaires atteignent la chaufferette considérée :

$$\Omega_{\text{crit}} = \frac{\tilde{R} \cdot \mu_{\text{app}}}{r_{\text{crit}}^2 \cdot \alpha^2 \cdot \rho} = \frac{0.022 \cdot \mu_{\text{app}}}{r_{\text{crit}}^2 \cdot \alpha^2 \cdot \rho}$$

III-2 : Mesures sur des fluides newtoniens :

Les premières séries de mesures ont été effectuées sur l'eau et la glycérine qui sont des fluides newtoniens dont les valeurs de conductivités thermiques sont connues. A 20°C, λ_{eau} est égale à 0.6 W/m.K et $\lambda_{\text{glycérine}}$ vaut 0.286 W/m.K [7].

Les mesures en mode statique obtenues sur la petite chaufferette et sur la grande chaufferette respectivement sont : 0.5778 et 0.5928 W/m.K pour l'eau, 0.2853 et 0.2873 W/m.K pour la glycérine. Compte tenu des calculs d'erreur théoriques effectués [5], les résultats obtenus sont satisfaisants.

En mode dynamique, les mesures n'ont été effectuées que sur la glycérine car, dans le cas de l'eau, les calculs sont faussés par les écoulements secondaires présents, y compris à vitesse de rotation minimale (5 tr/mn). Le graphe ci-dessous (fig.4) représente l'évolution de la conductivité thermique de la glycérine en fonction de la vitesse de cisaillement. Les "barres d'erreur" symbolisent la répétabilité, chaque point comptant de 3 à 4 mesures. Les traits horizontaux représentent le domaine de validité de chaque chaufferette, c'est-à-dire le domaine dans lequel l'écoulement est toujours laminaire au niveau de la chaufferette considérée. Dans ces domaines, les valeurs de conductivité thermique trouvées sont constantes puis, au-delà, elles chutent progressivement à cause des écoulements secondaires et ne sont donc plus valides. Le bilan est donc que la vitesse de cisaillement n'a aucune influence sur la conductivité thermique de la glycérine. Ce résultat confirme le caractère newtonien de ce fluide. En effet, les fluides newtoniens ne subissent pas de modification de leur structure sous l'action d'un cisaillement, on a donc aucune sensibilité au niveau de la mesure de leur conductivité thermique.

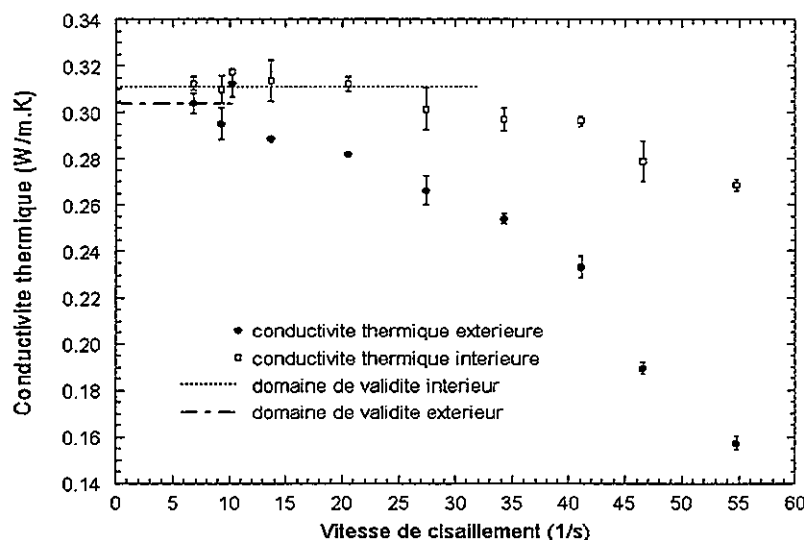


Figure 4. Evolution de la conductivité thermique de la glycérine

IV : RESULTATS ET DISCUSSION :

Les premières mesures ont été effectuées sur des solutions de CMC 7HXP de différentes concentrations en masse : 0.5, 1, 1.5, 2 et 2.5%. Ce sont des fluides indépendants du temps qui répondent à la loi dite d'Ostwald-de-Waele et qui ont un caractère rhéofluidifiant (fig.5).

En mode statique, les valeurs obtenues sont proches de la valeur de la conductivité thermique de l'eau, ceci étant dû aux faibles concentrations des solutions. De plus, on assiste à une diminution de la conductivité avec l'augmentation de la concentration. Ce phénomène, déjà observé lors de précédents travaux [2, 5] sur des solutions de CMC 7M1 et de Carbopol 940, a été expliqué en terme de quasi-absence de transfert convectif intercellulaire et de diminution du transfert conductif intracellulaire, due au raccourcissement du libre parcours moyen.

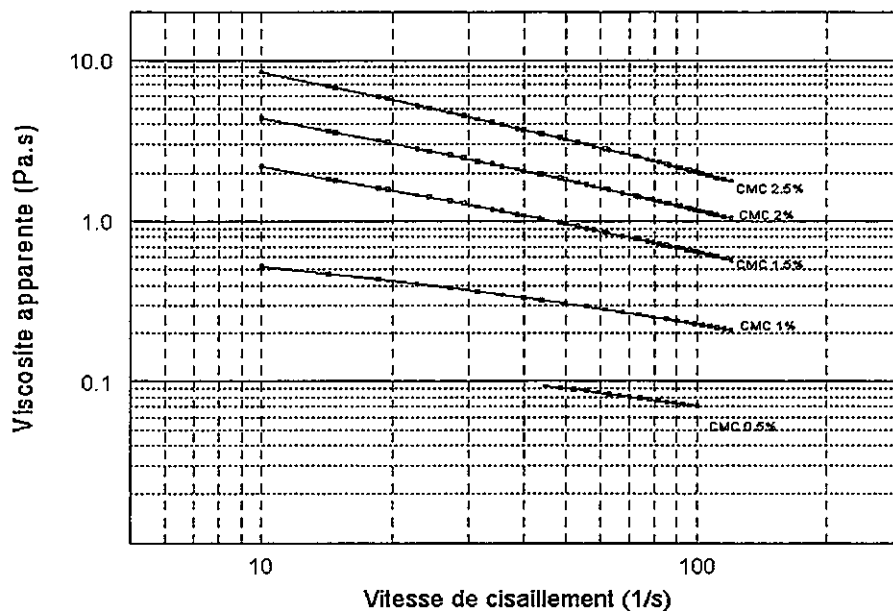


Figure 5. Rhéogramme des solutions de CMC

Dans le cas des mesures en mode dynamique, nous avons choisi de montrer deux courbes de résultats parmi les plus significatives. La figure 6 reprend les mesures effectuées sur la CMC à 2%. Sur chacun des deux domaines de validité, les valeurs obtenues sont très proches les unes des autres. Comme dans le cas de la glycérine, la conductivité thermique de la CMC 7HXP n'est donc pas affectée par la vitesse de cisaillement. Cela est probablement dû au fait que ces solutions restent globalement isotropes.

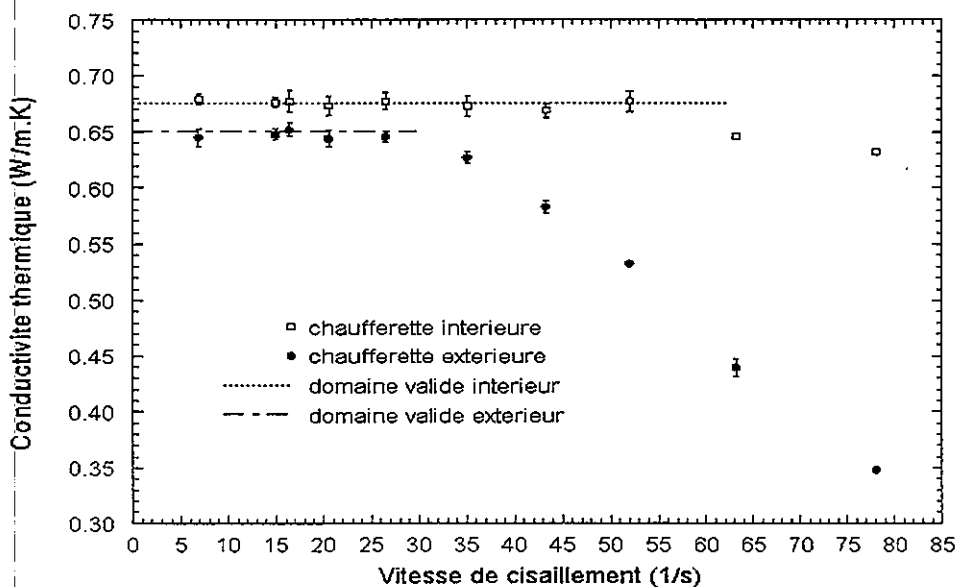


Figure 6. Conductivité thermique de la CMC à 2%

La figure 7 représente les valeurs de conductivité thermique trouvées sur la petite chaufferette dans le cas de la CMC à 2.5% et pour deux températures moyennes différentes : 20.5 et 30°C. On remarque deux phénomènes principalement : la conductivité thermique augmente avec la température tandis que le domaine de validité diminue. Dans le premier cas, cela est dû à l'agitation thermique qui favorise les transferts de chaleur, et dans le second cas, il s'agit de la conséquence de la thermodépendance de la consistance du fluide. En effet, k étant en e^{-bT} , μ_{app} diminue avec l'augmentation de la température et donc, le caractère rhéofluidifiant est plus accentué. Les écoulements secondaires apparaissent plus rapidement au niveau de la chaufferette.

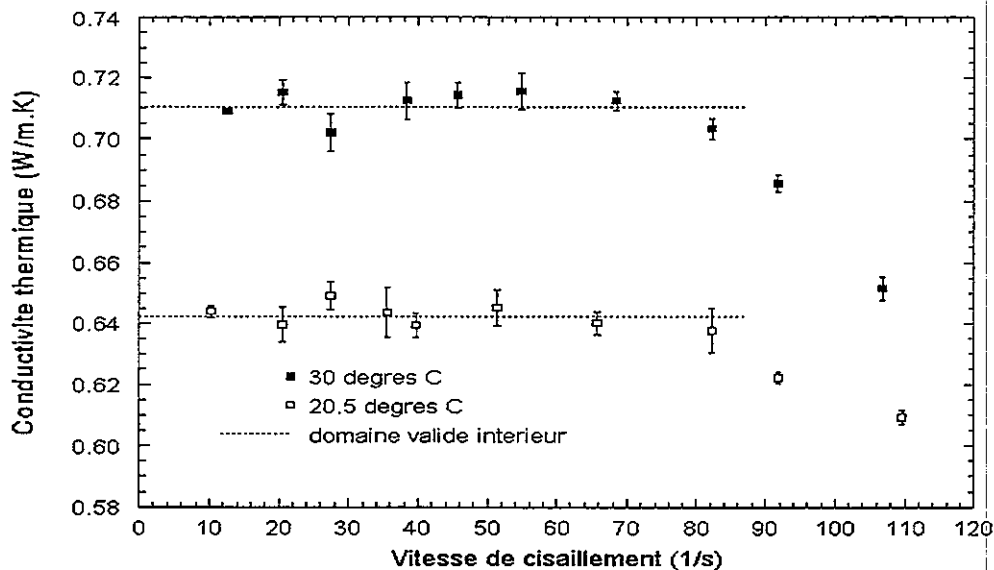


Figure 7. Variation de la conductivité de la CMC à 2.5% à deux températures différentes

Si on regarde maintenant l'influence du terme de dissipation visqueuse dans le calcul de la conductivité thermique, elle est surtout importante pour les solutions à 2 et 2.5%. Ce terme représente au maximum 4% et 8% de la conductivité thermique réelle pour les solutions à 2% et à 2.5% respectivement. Dans le cas des autres solutions, il reste inférieur à 1% et peut donc être négligé.

L'autre fluide non-newtonien, sur lequel ont été effectuées des mesures, est la gomme de xanthane. Ce fluide fait partie des polysides. Deux solutions ont été préparées à partir d'un échantillon de "Rhodigel, lot 87 075.01", fourni par l'INRA de Nantes, et du chlorure de potassium (KCl). Cela permet d'obtenir des chaînes de molécules assez longues et de forme hélicoïdale. Une solution à 0.5% de Rhodigel et 0.1% de KCl et une autre à 1% de Rhodigel et 0.05% de KCl.

La caractérisation rhéologique de ces solutions a mis en évidence leur visco-élasticité et leur légère thixotropie entre 0 et 40 s^{-1} de vitesse de cisaillement. De plus, la figure 8 montre un caractère rhéofluidifiant prononcé. Entre 6 et 100 s^{-1} , ce qui correspond approximativement au domaine d'utilisation de notre dispositif expérimental, les points sont parfaitement alignés et le fluide suit donc une loi en puissance du type Ostwald-de-Waele : pour la solution à 1% par exemple, on a une consistance de 12.37 Pa.sⁿ et un indice d'écoulement de l'ordre de 0.1.

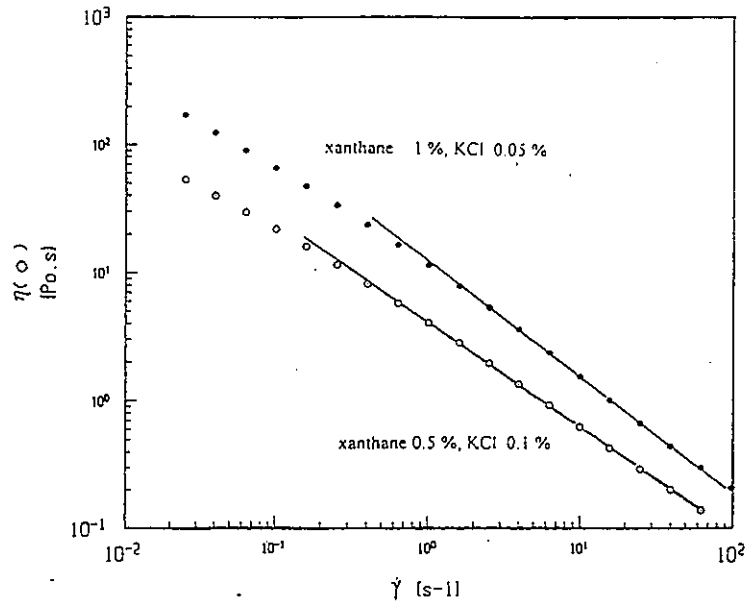


Figure 8. Rhéogramme des solutions de xanthane

En mode statique, les valeurs trouvées sont proches de la conductivité thermique de l'eau, ceci étant toujours dû aux faibles concentrations employées.

En mode dynamique, les mesures n'ont concerné que la solution à 1%, celle à 0.5% étant trop peu visqueuse. Tout d'abord, quatre mesures successives ont été effectuées entre 6.2 et 10.2 s^{-1} , soit une durée totale de manipulation de cinq heures environ. Les valeurs trouvées sont alors constantes (fig.9). Dans la continuité, en passant à une vitesse de 12.6 s^{-1} , les valeurs se sont mises à augmenter progressivement en fonction du temps. Nous avons alors décidé de laisser le fluide se reposer une nuit entière. Après quoi, en recommençant à une vitesse de 12.6 s^{-1} , nous sommes retombés sur une valeur proche de celles trouvées entre 6.2 et 10.2 s^{-1} . Puis, à partir d'une heure trente de cisaillement et toujours pour 12.6 s^{-1} , les valeurs augmentent à nouveau avec le temps (fig.10). Ce phénomène sera observé pour deux autres vitesses de cisaillement, 16.4 et 20.5 s^{-1} (fig.9 et 10).

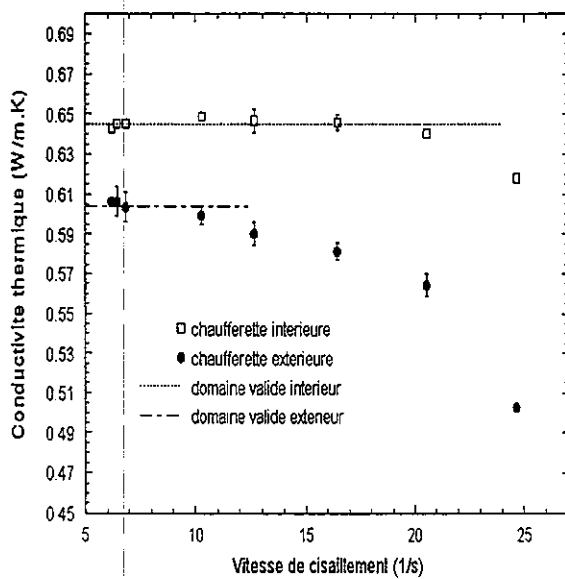


Figure 9. Conductivité du xanthane après repos pour chaque vitesse de cisaillement

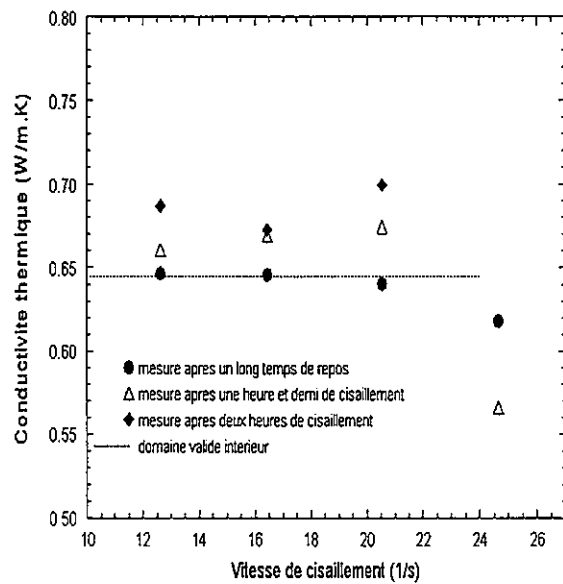


Figure 10. Variation de la conductivité du xanthane en fonction du temps et du cisaillement

L'analyse de ces résultats peut être décomposée en plusieurs parties :

Premièrement, après que le fluide se soit reposé longtemps, la conductivité thermique λ ne dépend pas de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Deuxièmement, pour une vitesse de cisaillement donnée, la valeur de λ augmente avec le temps de cisaillement. Cependant, d'après les résultats cités précédemment, si l'on est situé sous une certaine valeur de vitesse de cisaillement, le phénomène ne se produit pas. Il en est de même si le temps de cisaillement est insuffisant.

Et troisièmement, on peut remarquer que pour une même durée de cisaillement, la conductivité thermique augmente légèrement en fonction de $\dot{\gamma}$ (visible notamment pour 1 h 30 de cisaillement). Toutefois, ce résultat est à relativiser si l'on prend le pourcentage d'erreur de 5.37% qui prévaut sur la chauffelette intérieure.

Pour conclure, on dira que tous ces phénomènes proviennent probablement à la fois de la thixotropie et de la structure interne du fluide. Ainsi, après s'être longtemps reposé, il retrouve sa structure initiale ce qui aurait pour effet de donner des valeurs de conductivités thermiques constantes. Puis, après un temps minimum de cisaillement et pour des vitesses suffisantes, l'évolution de la structure est telle qu'elle provoque une croissance de λ . L'orientation des chaînes de molécules dans le sens de l'écoulement ainsi que la déstructuration due à la thixotropie en sont vraisemblablement la cause. Les transferts de chaleur seraient alors facilités.

V. CONCLUSION

Après avoir opéré quelques modifications sur un montage expérimental du type cône plateau existant, nous avons commencé par un étalonnage de celui-ci. Ainsi des valeurs de conductivité thermique connues de fluides tels que l'eau et la glycérine ont été retrouvées avec une précision satisfaisante.

Des séries de mesures ont été réalisées en utilisant différentes solutions de CMC. Les résultats n'ont pas permis de mettre en évidence une variation de la conductivité thermique de ces produits avec le cisaillement dans la gamme de vitesse de cisaillement explorée. Cette constatation est conforme avec les conclusions d'études antérieures.

Des mesures effectuées avec une solution de gomme de xanthane ont montré que d'une part, après un temps de repos important, on retrouve toujours la même conductivité thermique quelle que soit la vitesse de cisaillement. D'autre part, en soumettant le fluide à des cisaillements croissants, on finit après un certain temps par avoir une augmentation de la conductivité thermique avec le temps. Ces résultats préliminaires semblent indiquer une variation de la conductivité thermique liée au comportement thixotrope du xanthane.

Nomenclature :

- h : hauteur (m)
- k : consistance ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)
- n : indice d'écoulement
- r : rayon (m)
- T_C : température chaude
- T_F : température froide
- φ : densité de flux de chaleur (W/m^2)
- Φ : flux de chaleur (W)

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1})
 λ : conductivité thermique (W/m.K)
 μ_{app} : viscosité apparente (Pa.s)
 Ω : vitesse angulaire du cône
 ρ : masse volumique (kg/m^3)
 τ : contrainte de cisaillement (Pa)

Bibliographie :

- [1] CHALICHE M. « Contribution à l'étude de la conductivité thermique des fluides complexes en présence d'une vitesse de cisaillement. Réalisation d'un appareillage spécifique ». *Thèse de doctorat, ENSM, Nantes, 1988.*
- [2] CHALICHE M., DELAUNAY D. et BARDON J. P. « Appareillage de mesure de la conductivité thermique des fluides complexes en présence d'un champ de vitesse ». *Revue générale de thermique, n° 308-309, août-septembre 1987.*
- [3] CHALICHE M., DELAUNAY D. et BARDON J. P. « Transfert de chaleur dans une configuration cône-plateau et mesure de la conductivité thermique en présence d'une vitesse de cisaillement ». *Int. J. Heat and Mass Transfer, vol. 37, No-16, pp. 2381-2389, 1994.*
- [4] LOULOU T., PEERHOSSAINI H. et BARDON J. P. « Etude expérimentale de la conductivité thermique de fluides non-newtoniens sous cisaillement. Application aux solutions de Carbopol 940 ». *Int. J. Heat and Mass Transfer, vol. 35, No-10, pp. 2557-2562, 1992.*
- [5] PAJOT F. « Etude expérimentale de la conductivité thermique de fluides complexes sous cisaillement ». *Rapport de stage DEA, ISITEM, Nantes, 1997.*
- [6] SDOUGOS H. P., BUSSOLARI S. R. et DEWEY C. F. « Secondary flow and turbulence in a cone-and-plate device ». *J. Fluid Mech., vol. 138, pp. 379-404, 1984.*
- [7] Heat Exchanger Design Handbook. *Physical properties.*

Mesure du seuil d'écoulement de produits émulsionnés fluides

S.Raynal, B. Aldacourrou

Diepal - nsa, Centre de Recherche, rue F.Sauvage, ZI Le Teinchurier, 19100 Brive

Résumé :

Une méthode de mesure du seuil d'écoulement de sauces émulsionnées fluides a été mise au point. Il s'agit d'un test en mode dynamique (balayage en déformation) réalisé avec un rhéomètre cône-plan. Afin de démontrer la pertinence de cette méthode, le seuil d'écoulement mesuré sur 4 produits, avec cette technique, a été comparé à celui déterminé par un test de fluage-recouvrance et par un test en mode écoulement. Il a ainsi été montré qu'un balayage en déformation, à faible fréquence, permet de mesurer de façon précise le seuil d'écoulement des produits émulsionnés fluides. Ce seuil d'écoulement est un paramètre complémentaire du module élastique. Il sera intéressant par la suite de définir le paramètre sensoriel, caractéristique des sauces étudiées, décrit par cette grandeur instrumentale.

Abstract :

A measurement method of the yield stress of fluid emulsified sauces was defined. It is a test in dynamique mode (deformation sweep). carried out with a cone and plate rheometer. In order to demonstrate the pertinence of this method, the yield stress of four products was measured by this technique, and compared to the results determined by a creep compliance test and by a flow test. It was thus demonstrate that a deformation sweep test, at a low frequency permitted the precise measurement of the yield stress of fluid emulsified products. This yield stress is a complementary parameter to the elastic modulus measured by a sweep deformation test. It will be interesting, by the suite to define the sensory parameter, characteristics of the sauce studied, described by this instrumental parameter.

1- INTRODUCTION

Outre leur goût, la texture des produits émulsionnés fluides joue un rôle déterminant dans l'appréciation des consommateurs. Les paramètres caractéristiques de cette texture sont en général évalués par des jurys sensoriels experts, ce qui est lourd à mettre en oeuvre et coûteux. Il est donc préférable, dans la mesure du possible, de disposer de méthodes instrumentales permettant de caractériser de façon objective les propriétés de ces produits afin de pouvoir les relier à des paramètres sensoriels.

La rhéologie constitue en ceci une technique de choix pour l'agro-alimentaire. Elle permet dans de nombreux cas de prédire le comportement d'un produit au cours de sa consommation (texture), mais aussi de son élaboration ou de son stockage. En simulant les conditions de mise en oeuvre, elle fournit une aide précieuse pour le développement de nouveaux procédés de fabrication.

Parmi les grandeurs rhéologiques mesurées, on retrouve couramment la notion de seuil d'écoulement. Le seuil d'écoulement d'un produit correspond à la contrainte critique en dessous de laquelle aucun écoulement n'est observé. Cette définition est étroitement liée à la technique de mesure et en particulier à sa sensibilité.

L'existence du seuil d'écoulement a été beaucoup discutée, en particulier dans une publication de Barnes et Walters (1985), mais également par d'autres auteurs (Harnett and Hu, 1989 ; Astarita, 1990 ; Spaans et Williams, 1995). Cependant il s'agit bien d'une réalité industrielle car il est fondamental de savoir si un produit va s'écouler ou non sous l'effet de certaines contraintes et sur une échelle de temps donnée.

Le seuil d'écoulement est une notion très importante pour caractériser le comportement des dispersions et émulsions. En effet le seuil d'écoulement de la phase continue peut conditionner en partie la bonne tenue de particules solides en suspension dans cette phase, ou la stabilité d'une émulsion.

Par ailleurs il a été observé que pour certains produits tels que des sauces salades, le seuil d'écoulement était relié à la capacité du produit à s'étaler dans une assiette après sa sortie de la bouteille : plus le seuil d'écoulement est élevé moins le produit s'étale (Kiosseoglou et Sherman 1983).

L'existence de ce seuil d'écoulement s'explique par les liaisons faibles qui structurent le réseau et sont déformées ou détruites sous l'effet de certaines contraintes. Sur un diagramme d'écoulement (contrainte/gradient) il est possible de définir un seuil d'écoulement statique ou dynamique (Rao et Steffe, 1997). Le seuil statique est très instable et de très faibles perturbations peuvent l'abaisser jusqu'au seuil d'écoulement dynamique.

Le seuil d'écoulement est souvent déterminé par extrapolation de courbes contrainte/cisaillement obtenues en rhéologie d'écoulement. Les modèles couramment utilisés pour modéliser ces courbes et en déduire par extrapolation un seuil d'écoulement sont :

- le modèle d'Herschel-Bulkley :
$$\sigma = \sigma_{OHB} + K_{HB} \dot{\gamma}^n$$

où σ_{OHB} est le seuil d'écoulement, K_{HB} le coefficient de consistance et n l'indice de comportement.

- le modèle de Casson :
$$\sigma^{0.5} = K_0 + K_c \dot{\gamma}^{0.5}$$

où le seuil d'écoulement de Casson est tel que $\sigma_0 = (K_0)^2$ et la viscosité de Casson est $\eta_c = (K_c)^2$.

La viscosité de Casson représente la viscosité du produit sous cisaillement infini de suspensions rhéofluidifiantes. Ce modèle est le modèle officiel pour caractériser le chocolat.

La détermination du seuil d'écoulement à partir de l'extrapolation de courbes doit être effectuée avec une très grande prudence et seulement pour des courbes obtenues pour de très faibles gradients de vitesse.

Compte tenu des problèmes d'incertitude liés à l'extrapolation de courbes, des techniques permettant de déterminer directement ce seuil d'écoulement sont donc de plus en plus recherchées.

La "vane method" a été employée pour déterminer le seuil d'écoulement de certains aliments en mode gradient de cisaillement imposé (Qiu and Rao 1988, Steffe 1992) ou en mode contrainte de cisaillement imposée (James et al. 1987, Yoo et al. 1995). Cette technique consiste à mesurer le couple maximum observé dans des conditions de gradient ou de contrainte contrôlés. Elle paraît plus fiable que les techniques par extrapolation de courbes (Rao and Steffe 1997).

On trouve également des méthodes qui consistent à mesurer la contrainte résiduelle après relaxation, contrainte équivalente au seuil d'écoulement (Keentok, 1982).

Une technique moins explorée est la méthode du plan incliné (Coussot et Boyer, 1995). Elle consiste à mesurer l'épaisseur d'un produit qui s'est écoulé pendant un temps donné sur un plan incliné d'inclinaison bien définie. Cette technique semble cependant difficile à utiliser pour des produits à faible seuil d'écoulement.

Enfin, peu de données sont disponibles sur l'utilisation de la viscoélasticité pour mesurer le seuil d'écoulement (Grossiord et al. 1993). Or lorsqu'un produit est soumis à un balayage en déformation, il revient à sa position initiale dès que la déformation cesse, tant que celle-ci est inférieure à une certaine valeur limite. En revanche, au-delà de cette déformation limite, le produit commence à s'écouler et la contrainte à partir de laquelle le produit s'écoule renseigne sur le seuil d'écoulement.

L'objet de cette communication est ici de présenter l'intérêt de la viscoélasticité pour mesurer directement le seuil d'écoulement de produits fluides.

2- MATERIEL ET METHODES

2-1 Produits étudiés :

Ce travail est réalisé sur une gamme de sauces émulsionnées du commerce qui ont été choisies car elles représentaient une large gamme de texture (de fluide à gélifiée).

La présence de morceaux dans certaines d'entre elles nécessite un tamisage doux avant analyse. Après ouverture, les produits sont conservés au frais entre deux analyses. Les échantillons prélevés sont maintenus à température ambiante le temps de l'analyse, celle-ci n'étant effectuée que lorsque la température de l'échantillon est égale à $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

2-2 Analyse des propriétés viscoélastiques :

Elles sont effectuées sur le viscoélasticimètre V10 (Sück) qui peut fonctionner en contrainte ou déformation imposée. La géométrie de cisaillement présente la symétrie cône/plan (diamètre et angle du cône : 4.5cm et 3° resp.). Les analyses sont réalisées à température ambiante soit à $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ et sont triplées pour chaque échantillon.

Afin d'éviter le dessèchement du produit en cours d'analyse, une fine couche d'huile de paraffine est disposée sur la partie de l'échantillon qui déborde du cône. Après positionnement de l'échantillon entre le cône et le plan, un temps d'attente de 5 min. doit être respecté avant d'initier une mesure ; ceci permet à l'échantillon de relaxer les contraintes qu'il a subies.

2-2-1 Analyses en mode dynamique

Ce type d'analyse consiste à soumettre l'échantillon à un cisaillement sinusoïdal de pulsation $\omega = 2\pi N$ (N étant la fréquence de cisaillement) et défini par les expressions suivantes de la contrainte et de la déformation de cisaillement :

$$\tau(t) = \tau_0(\cos\omega t + \delta)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0(\cos\omega t)$$

Ces tests permettent de définir un certain nombre de grandeurs rhéologiques caractéristiques de l'échantillon et en particulier :

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad \text{module de cisaillement (Pa)}$$

$$\delta \quad \text{angle de déphasage (°)}$$

$$G' = G^* \cos\delta \quad \text{module élastique ou de conservation (Pa)}$$

$$G'' = G^* \sin\delta \quad \text{module visqueux ou de perte (Pa)}$$

Deux types de test en mode dynamique sont rencontrés dans la littérature : le balayage en déformation (l'amplitude de la déformation imposée γ_0 augmente) et le balayage en fréquence (la fréquence de mesure augmente). Ici seuls des tests en balayage de déformation ont été mis en œuvre.

Les balayages en déformation sont effectués à trois fréquences de cisaillement différentes (0,03Hz ; 0,5 Hz ; 1Hz).

L'amplitude de la déformation varie entre 0,002 et 0,3. Au cours d'un balayage en déformation, les modules G' et G'' , l'angle de perte δ et l'amplitude de la contrainte τ_0 sont enregistrés.

2-2-2 Analyses en mode statique

Il s'agit d'un test de fluage qui se déroule en deux étapes :

- une contrainte constante est appliquée pendant un temps donné (30sec. à 5 min.) à l'échantillon dont la déformation est suivie en fonction du temps.
- la contrainte est annulée et la recouvrance de l'échantillon (retour à l'état initial) est enregistrée en fonction du temps (pendant 5 minutes).

Le test de fluage n'a pas été exploité par paramétrage de la courbe car l'appareil utilisé ne le permet pas. En revanche il a été utilisé pour mesurer le seuil d'écoulement. En effet, sous l'application de la contrainte, le produit se déforme ; lorsque celle-ci est supprimée le produit retrouve son état de départ et une déformation nulle tant que la contrainte appliquée est inférieure au seuil d'écoulement. Dans le cas contraire il s'écoule et ne retrouve pas sa déformation initiale. Une succession de fluage-recouvrance pour des valeurs de contraintes croissantes imposées (à partir de 0.5 Pa et avec un pas de 0.2Pa) permet ainsi d'avoir accès à la valeur de la contrainte seuil à partir de laquelle le produit s'écoule.

2-3 Analyses des propriétés d'écoulement

Elles sont effectuées sur le rhéomètre à vitesse imposée Rhéomat 115 (Contraves). Il s'agit d'un rhéomètre à géométrie de cisaillement coaxiale type couette (rapport des rayons des cylindres coaxiaux = 0.92). Cet appareil est équipé d'une cellule de mesure thermostatée à $23^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Les tests effectués ici consistent à soumettre l'échantillon à un gradient de cisaillement croissant puis décroissant et à enregistrer simultanément la contrainte subie par l'échantillon.

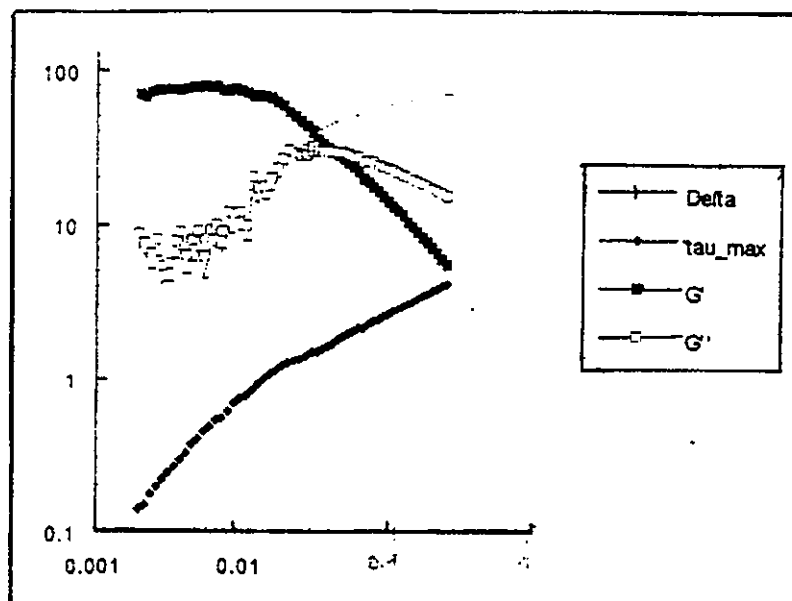
La gamme explorée est comprise entre $0.05s^{-1}$ et $10s^{-1}$. En effet ces tests sont effectués afin d'avoir accès au seuil d'écoulement. Or comme ceci a été dit en introduction, le balayage en gradient de cisaillement doit être effectué pour des faibles valeurs du gradient.

3- RESULTATS

3-1 Détermination du seuil d'écoulement par balayage en déformation

L'allure des courbes obtenues est la même pour toutes les sauces et quelle que soit la fréquence de mesure (voir figure 1).

Figure 1 : Courbe générale obtenue pour toutes les sauces en balayage de déformation.



Pour les faibles déformations, l'amplitude de la contrainte augmente linéairement avec la déformation : il s'agit du domaine de réponse linéaire, caractéristique d'une structure macroscopiquement insensible au cisaillement. Ce domaine se traduit par une zone de réponse constante du module élastique G' (zone plateau), alors que le module visqueux G'' et l'angle de perte δ augmentent légèrement avec l'amplitude de la déformation. Pour les produits étudiés, les propriétés élastiques sont dominantes car le module élastique est supérieur au module visqueux.

Au-delà d'une valeur limite de l'amplitude de la déformation et donc de la contrainte (γ_{01} et τ_{01}), l'amplitude de la contrainte n'augmente plus de façon linéaire avec la déformation. Ceci se traduit par une chute du module élastique : c'est le début de la zone de comportement non linéaire du produit. Le module visqueux continue à augmenter légèrement avant de décroître à son tour. L'angle de perte croît de façon continue et lorsqu'il atteint 45° , la composante visqueuse devient supérieure à la composante

élastique : le produit s'écoule. Un autre paramètre qui peut être intéressant est la valeur de l'amplitude de la contrainte τ_{0c} au maximum de G'' . Cette grandeur permet selon certains auteurs d'approcher le seuil d'écoulement (Grossiord et al. 1993). Au-delà de cette valeur, les contraintes mises en jeu sont suffisantes pour créer un mouvement d'ensemble et induire l'écoulement du produit. Le domaine situé entre les deux contraintes critiques τ_{01} et τ_{0c} constitue la zone de transition entre le domaine de déformation élastique et d'écoulement visqueux.

Les paramètres retenus pour caractériser les courbes obtenues sont les suivants :

- G'_{moy} = valeur moyenne de G' au plateau (Pa)
- γ_{01} et τ_{01} = valeurs de la déformation et de la contrainte (Pa) marquant la fin du domaine linéaire.
- G''_{max} = valeur maximale de G'' (Pa)
- γ_{0c} et τ_{0c} = valeurs de la déformation et de la contrainte (Pa) pour lesquelles $G'' = G''_{\text{max}}$
- γ_{45} et τ_{45} = valeurs de la déformation et de la contrainte (Pa) pour lesquelles $\delta = 45^\circ$

Les résultats obtenus pour l'ensemble des sauces étudiées, et pour différentes fréquences de mesure sont regroupés dans le tableau 1. Les grandeurs intéressantes pour évaluer le seuil d'écoulement sont les valeurs de contraintes mais, à titre d'information, les modules élastiques et visqueux sont retranscrits ici.

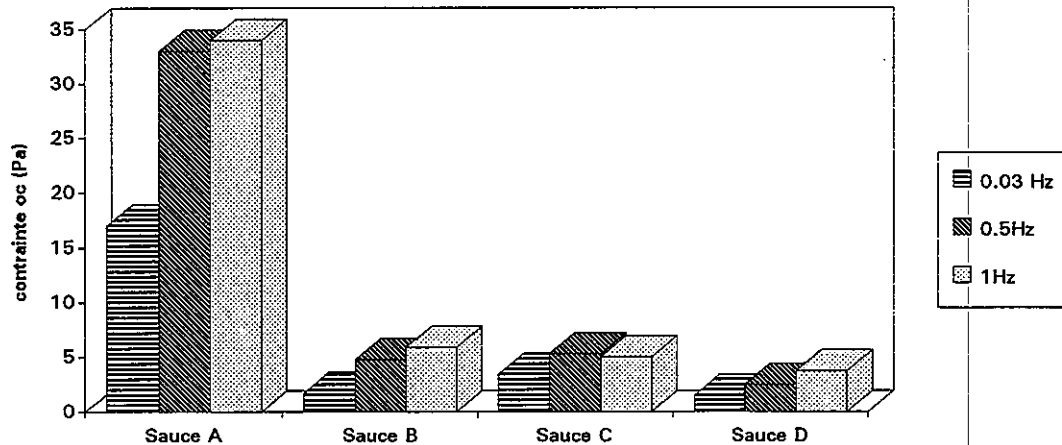
Tableau 1 : paramètres rhéologiques des sauces, issus de tests en balayage de déformation réalisés à 0,03Hz (a), 0,5 Hz (b) et 1Hz (c).

	sauce A			sauce B			sauce C			sauce D		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
G'_{moy} (Pa)	179 ±6	213 ±6	254 ±4	75 ±7	107 ±4	104 ±4	36 ±2	57 ±5	71 ±8	20.0 ±0.8	30 ±1	41 ±3
G''_{max} (Pa)	63 ±3	84 ±2	110 ±1	31 ±2	58 ±1	64 ±1	12.0 ±0.6	22.4 ±0.1	33 ±3	7.7 ±0.2	16.0 ±0.3	23 ±2
τ_{01} (Pa)	7.6 ±0.4	13.2 ±0.5	11.8 ±0.6	1.0 ±0.1	2.3 ±0.1	2.5 ±0.1	1.4 ±0.1	1.9 ±0.1	2.3 ±0.2	0.88 ±0.04	1.40 ±0.04	1.9 ±0.1
τ_{0c} (Pa)	17 ±1	33 ±2	34 ±2	1.7 ±0.2	4.8 ±0.5	5.9 ±0.4	3.4 ±0.3	5.3 ±0.3	5.0 ±0.1	1.50 ±0.02	2.5 ±0.1	3.7 ±0.2
τ_{45} (Pa)	18 ±1	48 ±3	66 ±2	1.8 ±0.2	5.4 ±0.4	6.0 ±0.6	3.7 ±0.4	8.8 ±0.3	9.1 ±0.3	1.80 ±0.04	3.4 ±0.1	4.2 ±0.3

Il apparaît que ce type de test discrimine très finement les sauces étudiées. La fréquence de mesure influence de façon considérable la valeur des paramètres mesurés. Il apparaît ainsi que plus la fréquence augmente, plus les valeurs des paramètres mesurés sont élevées, avec cependant une croissance ralentie entre 0,5Hz et 1Hz

(figure 2). Ceci ne semble pas avoir de répercussion importante pour G'_{moy} et G''_{max} car les sauces restent classées de la même façon. En revanche les valeurs de contraintes mesurées à 0,03Hz ou à 1Hz ne classent pas les produits de façon identique.

Figure 2 : évolution des valeurs de τ_{0c} avec la fréquence de mesure



La valeur de G'_{moy} au plateau fournit une signature précise et caractéristique de la structure au repos des sauces. La sauce A, la plus gélifiée visuellement présente bien la valeur de G'_{moy} la plus élevée (179 Pa à 0.03Hz, 254 Pa à 1Hz). Les 3 autres sauces significativement moins gélifiées que la sauce A, restent cependant bien différenciées entre elles : La sauce B, décrite comme étant la plus épaisse (sans être gélifiée) présente une valeur de G'_{moy} plus élevée que les sauces C et D. Ces deux sauces sont décrites respectivement comme peu épaisse et fluide. Les valeurs de G''_{max} conduisent aux mêmes conclusions.

Les paramètres susceptibles de donner des informations sur le seuil d'écoulement des produits sont les valeurs de contraintes τ_{01} , τ_{0c} et τ_{45} .

Tout comme G'_{moy} et G''_{max} , ces paramètres montrent que la sauce A se distingue nettement des autres avec les valeurs les plus élevées de ces paramètres (entre 7Pa et 18 Pa à 0.03Hz ; entre 12 et 66 à 1Hz). Cependant ils ne classent pas les sauces dans le même ordre que les grandeurs G'_{moy} et G''_{max} et fournissent donc bien une information complémentaire à celle donnée par ces grandeurs.

L'analyse à 0,03Hz montre ainsi que la sauce C présente des valeurs de contraintes supérieures à celles des sauces B et D identiques.

L'analyse à 0,5Hz ou à 1Hz ne conduit pas aux mêmes conclusions et montre en particulier que les sauces B et C sont proches, la sauce D présentant les valeurs de contraintes les plus faibles. Il est difficile à ce stade d'expliquer cette observation.

3-2 Test de fluage-recouvrance

Les seuils d'écoulement τ_s pour les 4 sauces, mesuré par des expériences successives de fluage-recouvrance, sont regroupés dans le tableau 2. Le temps d'application de la contrainte a été fixé à 2 minutes après des essais préliminaires.

Ce paramètre discrimine bien les sauces entre elles. La sauce A présente le seuil le plus fort (14Pa). La sauce C vient ensuite avec un seuil de 3.5Pa. Les sauces B et D sont assez proches avec respectivement des valeurs de seuil de 1.7 Pa et 2.1Pa.

Tableau 2 : Seuil d'écoulement d'après un test de fluage/recouvrance

	Sauce A	Sauce B	Sauce C	Sauce D
τ_s (Pa)	14 ± 0.5	1.7 ± 0.2	3.5 ± 0.1	2.1 ± 0.2

3-3 Test en écoulement

Les 4 sauces étudiées présentent, comme la plupart des produits alimentaires, un comportement de liquide plastique rhéofluidifiant : elles présentent un seuil d'écoulement et leur viscosité diminue si le cisaillement augmente. Pour une plus grande précision, le seuil d'écoulement n'a pas été estimé à partir des lois classiques mais par lecture directe des données : le seuil d'écoulement est donné par la valeur de la contrainte à partir de laquelle la viscosité mesurée commence à décroître de façon régulière.

Les valeurs mesurées sont regroupées dans le tableau 3. Elles sont dans l'ensemble légèrement plus élevées que celles obtenues par un test de fluage-recouvrance ou un test en balayage de déformation pratiqué à 0,03 Hz.

Tableau 3 : Seuil d'écoulement d'après un test en écoulement

	Sauce A	Sauce B	Sauce C	Sauce D
τ_{se} (Pa)	19 ± 2	4.3 ± 0.1	4.3 ± 0.4	2.5 ± 0.1

4-DISCUSSION

Il apparaît qu'à partir des tests réalisés, plusieurs valeurs de seuil d'écoulement peuvent être déterminées.

Pour un test en balayage de déformation, 3 valeurs de contraintes critiques pouvant correspondre au seuil d'écoulement ont été mises en évidence :

- la contrainte correspondant à la fin de la zone de comportement linéaire, τ_{01} ,
- la contrainte correspondant au maximum de G'' , τ_{0c} ,
- la contrainte, τ_{45} , pour laquelle $G' = G''$ et $\delta = 45^\circ$.

Ces différents seuils sont à rapprocher des notions de seuil d'écoulement statique et seuil d'écoulement dynamique (voir introduction).

Toujours avec ce même test, il est apparu que la fréquence de mesure jouait un rôle considérable sur les valeurs de ces paramètres. Ainsi plus la fréquence augmente, plus la valeur des différentes contraintes seuil sont élevées. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante : pour une même amplitude de déformation, à basse fréquence le produit subit la déformation pendant un temps plus long et résiste moins à l'écoulement que si cette déformation était appliquée pendant un temps plus court (cas d'une fréquence plus élevée). La contrainte pour laquelle il commence à s'écouler est donc plus faible pour un test à basse fréquence qu'à haute fréquence.

Le balayage en déformation à basse fréquence se rapproche en ceci du test de fluage-recouvrance, au cours duquel la contrainte est appliquée pendant un laps de temps conséquent (2 minutes ici).

A basse fréquence, il apparaît en outre que la contrainte au maximum de G'' et celle pour laquelle $\delta = 45^\circ$, ne sont pas significativement différentes. Les valeurs de contrainte seuil issues du test en balayage de déformation à 0,03Hz qui se rapprochent le plus de la valeur de seuil d'écoulement déduite d'un test de fluage sont alors τ_{0c} et τ_{45} .

Le test en balayage de déformation est cependant plus riche en informations que le test de fluage-recouvrance tel que nous l'avons pratiqué ; il donne en effet accès aux propriétés élastiques et visqueuses du produit.

Le test en écoulement fournit une valeur de seuil d'écoulement cohérente avec les autres tests pour la sauce A. En revanche pour les autres sauces, significativement plus fluides, il conduit à des valeurs de seuil plus élevées. En effet, les seuils d'écoulement de ces sauces sont relativement bas, et le Rhéomat 115 utilisé ici ne peut appliquer des vitesses de cisaillement suffisamment faibles pour pouvoir mesurer ce paramètre. Ainsi la vitesse de cisaillement minimale appliquée sur le rhéomat 115 est de $0.05s^{-1}$, contre $10^{-4}s^{-1}$ pour le viscoélasticimètre V10. Les valeurs de contrainte initiale mesurées, pour des produits à faible seuil, sont donc supérieures aux valeurs réelles de seuil d'écoulement car le produit est sollicité de façon trop importante.

5- CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons montré qu'un balayage en déformation, pratiqué à faible fréquence, permettait en un seul test d'avoir accès à la fois aux propriétés élastiques et visqueuses (module élastique, module visqueux) et au seuil d'écoulement d'un produit alimentaire fluide. Cette technique est en outre facile à mettre en oeuvre, répétable et rapide (environ 1h00 pour trois répétitions). En outre, l'avantage de cette technique pour déterminer le seuil d'écoulement, par rapport à un test en écoulement, est de pouvoir étudier le produit sous de très faibles cisaillements (environ $10^{-4}s^{-1}$, contre $5 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ dans le cas du rheomat 115).

Il sera intéressant par la suite, par une étude plus approfondie, de vérifier si le seuil d'écoulement tel que mesuré par cette technique permet de prévoir et de quantifier des paramètres sensoriels caractéristiques des sauces émulsionnées.

6- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Astarita G. (1990) "Letter to the editor : the engineering reality of the yield stress" J. Rheol. 34 : 275-277.
- Barnes H.A., Walters K. (1985) "The yield stress myth?" Rheol. Acta. 24 : 323-326.
- Coussot P., Boyer S. (1995) " Determination of yield stress fluid behavior from inclined plane test" Rheol. Acta, 34 : 534-543.
- Grossiord J.L., Seiller M., Puisieux F. (1993) "Apport des analyses rhéologiques dans l'étude d'émulsions multiples H/L/H" Rheol. Acta, 32 : 168-180.
- Harnett J.P., Hu R.Y.Z. (1989) "The yield stress - An engineering reality" J. Rheol, 33 : 671-679.

- James A.E., Williams D.J.A., Williams P.R.** (1987) " Direct measurement of static yield properties of cohesive suspensions" *Rheol. acta*, 26 : 437-446.
- Keentok M.** (1982) "The measurement of the yield stress of liquids" *Rheol. Acta*, 21 : 325-332.
- Kiosseoglou V.D., Sherman P.** (1983) "The rheological conditions associated with judgement of pourability of salad dressings" *J. Texture Studies* 14 : 277-282.
- Qiu C.G., Rao M.A.** (1988) " Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce" *J. Food Sci.* 53 : 1165-1170.
- Rao M.A., Steffe J.F.** (1997) "Measuring yield stress of fluid foods" *Food Technology*, 51 (2) : 50-52.
- Spaans R.D., Williams M.C.** (1995) "Letter to the editor : at last a true liquid-phase yield stress" *J. Rheol.* 39 : 241-246.
- Steffe J.F.** (1992) "Yield stress : phenomena and measurement" in "Advances in food Engineering", ed R.P. Singh et A. Wirakartakusmah, pp363-376, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Yoo B., Rao M.A., Steffe J.F.** (1995) " Yield stress of food suspensions with the vane method at controlled shear rate and shear stress" *J. Texture Studies*, 26 : 1-10.

A NEW RHEOMETER FOR THE EXTENSIONAL PROPERTIES OF VISCOELASTIC LIQUIDS

D.Della Valle¹, P.A.Tanguy², P.Carreau³, P.A.Lavoie³

Abstract

A new rheometer has been developed in order to perform measurements of the extensional properties of complex fluids at high strain rates ($>10^3 \text{ s}^{-1}$).

The basic principle is to measure the pressure drop caused by the flow through a small size orifice under the motion of a piston. Flow was modelled in this geometry using POLY2D, a software based on a finite element method. Pressure drop - flow rate relationship can thus be computed in order to calibrate the experimental device in the case of purely viscous fluids. Computed results were found in good agreement with the experimental calibration, so that the local strain rates can be fairly approximated by the model. The analysis of the strain fields shows that in the vicinity of the orifice, mostly responsible for the pressure drop, the flow is dominated by extension, hence extensional viscosity is the relevant physical property to explain energy loss.

Experimental data obtained with suspensions and polymer solutions show a much higher pressure drop than the one expected with the shear viscosity value, hence a significant effect of elasticity on the pressure drop is established. A method is then presented to calculate the apparent extensional viscosity as function of the "process extension rate" defined in the process geometry. It provides a new mean to tackle flow of complex fluids, adapted to industrial requirement.

Keywords : extensional viscosity ; extensional rheometer ; high extensional rates; flow simulation ; rheology of polymeric solutions; rheology of clay suspensions

Nomenclature

Q :	Flowrate	m^3/s
V :	Velocity at the orifice	m/s
d :	Orifice diameter	m
D_{pipe} :	Piston diameter	m
R :	Shift factor from master curve	1
Re :	Reynolds number	1
Eu :	Euler number	1
n :	Power-law index	1
k_c :	Strain rate constant	1
K :	Consistency index	$\text{Pa}\cdot\text{s}^{1-n}$
Tr :	Trouton ratio	1
ΔP :	Pressure drop at the orifice	Pa
$\bar{\dot{\gamma}}$:	Process strain rate	s^{-1}
$\bar{\dot{\epsilon}}$:	Mean extension rate at the orifice	s^{-1}
$\dot{\gamma}_w$:	Shear rate at the orifice	s^{-1}
μ :	Shear viscosity	Pa.s
μ_e :	Extensional viscosity	Pa.s

¹ ENITIAA, rue de la Géraudière, BP 82223,44322 Nantes (France)

² URPEI, Paprican Industrial Research Chair, Chemical Engineering Dpt, Ecole Polytechnique de Montréal, Pavillon André Aisenstadt, succ.Centre Ville, H3C 3A7, Montréal (Canada)

³ CRASP, Chemical Engineering Dpt, Ecole Polytechnique de Montréal, succ. Centre Ville, Montréal (Canada)

Introduction

The industrial flows of viscoelastic fluids is a topic of growing interest in the process industries, and needs the characterization of the fluid rheology in a strain rate range consistent with the process conditions, generally very different from those of classical rotational rheometers (F.Iziquel *et al*, M. Moan *et al*).

Among the first studies in this field, Cogswell (1972) proposes an analytical solution for the flow in a conical cylindrical die, taking in account the three components of the deformation : the first one due to the reservoir in the die; the second one due to the telescopic shear within the die ; the third one due to the extensional flow within the die. Each mechanism contributes separately to the pressure drop and to the post-extrusion swelling. With the precise knowledge of the rheological behaviour of the fluid, the pressure drop can be calculated with relatively straightforward formulae , the maximum error being about 20%. The inverse method, throwing the elastic properties for the pressure drop measurements is possible and would give the apparent elastic modulus.

The more recent analysis of James (1994) is concerning a nozzle geometry, with a constant extension ratio and a shear free bulk , so that the shear viscous effect are confined to the wall. Local measurements of the normal stress show that the first normal stress difference can be obtained under a given extension rate . Unless Reynolds number are relatively large in this geometry (between 10^2 and 10^3), the level of strain rate is about 10^2 .

The purpose of this work is to present a new rheometer involving an extensional flow, and as preliminary work to demonstrate the capabilities of this rheometer with several fluids, including polymeric solutions and suspensions.

Basic principle of the rheometer and theoretical approach

Principle and description

The design of this rheometer is based on the measurement of the pressure drop caused by the flow through a small size orifice, located in a cylindrical pipe and inducing locally high velocities and strain rates. The pressure drop is related to the wall resistance due to the viscous stresses, and the strain rate is given by the flow kinematics in this geometry. This concept is hence quite similar to the capillary rheometer, in a flow configuration involving an extensional motion.

For the static pressure measurements, the inertial effects and the normal forces should be neglected. Thus the pressure sensors have to be located in the pipe where the diameter is large enough for the flow to be creeping.

The orifice size is designed to reach high strain rate levels, and the order of magnitude of the strain rate tensor at the orifice is given by the theoretical relationships :

$$\dot{\gamma}_w = 4 \frac{V}{d} \text{ for the wall shear rate calculated with the Poiseuille flow hypothesis}$$

$$\bar{\dot{\epsilon}} = 4 \frac{V}{d} \text{ for the mean extensional rate calculated with the axial mean velocity for a } 45^\circ \text{ cone angle.}$$

As shown in Fig. 1 , the physical parameters this study are, for the geometry the orifice diameter d which can be modified in the experimental facility ; the operating conditions are the orifice mean velocity V proportional to the flowrate Q . The pressure drop DP depends on these control variables and on the physical properties of the fluid.

Experimental rig

The device is a 4m long cylindrical tube, and the liquid domain is divided into 2 symmetrical parts by a contraction section, a 45° angle cone driving the liquid in a converging, then diverging zone downstream the sharp edged orifice. The double cone shaped piece constituting the die can be removed, so that the orifice diameter can be modified (around a value of 0,05" (1mm)), following the needs of the experiments.

The fluid is in motion under the action of two pistons, one in each room, whose diameter of 3" (0,0762m) has been chosen large enough to meet the « low velocity » requirement. They are maintaining the fluid at a sufficient pressure upstream to balance the pressure drop and the local depression due to the high speed at the orifice. The motion is reversible, which makes possible to use a low fluid volume (about 3 liters). The piston stroke is 0,609m, which is not sufficient to eliminate the entrance effects. Nevertheless, it was possible to get a good stability for the pressure drop in a large range of piston location, hence these effects may be discarded. As seen in Fig 2, the hydraulic loop is designed to monitor the piston speed thanks to hydraulic organs such that 3 pumps of different capacity in parallel, valves and by-pass systems. Practically, the flow rate is very stable (less than 1% fluctuations).

Theoretical approach

In internal flow, the pressure drop is connected to the wall shear stress, and to the normal extra-stress for the viscoelastic fluids. This last element has to be determined by comparison with fluids that are insensitive to extension, in other words purely viscous fluids.

A first step of the analysis is hence to calibrate the pressure drop for Newtonian fluids, and then to generalize the results for all viscous fluids with a shear dependant rheological behaviour, as it is performed for other classical flows, like Couette or Poiseuille geometries. For Newtonian fluids, the Reynolds similitude is applicable because there is only one rheological parameter to describe the fluid behaviour. Using the orifice diameter d as length scale and the die velocity V as velocity scale, dimensional analysis shows that there exists a unique relationship between :

$$\text{the Reynolds number } Re = \frac{\rho V d}{\mu}$$

$$\text{and the Euler number } Eu = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2} \rho V^2}$$

to describe the flow rate/pressure drop function, and will be considered as the calibration curve for the present work.

The calibration curve can be established experimentally or thanks to a numerical computation. This last method is used here in order to minimize the quantity of experiments, but also to validate the numerical model for the determination of the local velocities and strain rates.

Materials and methods

Fluids

Various Newtonian fluids were used to calibrate the device (mineral oils, corn syrup, water...). The model viscoelastic fluid for the feasibility study was made in the laboratory, with a 0,2% massic concentration of a polyacrylamid in corn sirup at about 5% of water. Kaolin suspension at various massic concentrations (50%,60% and 65%) were blended in a 8% solution of PEG in water. They are currently used to simulate industrial suspensions.

The polymer solution and the suspensions are made thanks to a stirred tank provided with a double agitator.

Conventional rheology

For all the fluids, the shear viscosity was measured on a controlled strain rheometer (Bohlin) provided with a concentric cylinders geometry. Especially, it was used to determine the second newtonian plateau for the suspensions. It was not possible to make measurements for higher shear rate than 10^3 s^{-1} , and the limit value of the shear viscosity was assumed to be constant for higher shear rates.

Numerical program

Flow was modelled in this geometry using POLY2D, a software based on a finite element method and developed by RHEOTEK.

This program resolves the Navier-Stokes equation, in an axi-symmetrical geometry for the considered domain, of length 70cm centered on the orifice and including the whole flow section. In the finite element scheme, the incompressibility condition is involved as a minimization criteria on the energy function.

Classical boundary conditions were implemented : zero-velocity at the wall, parabolic velocity profile in the cylindrical pipe. In order to quantify the entrance effects, the plug-flow profile was tested for one case, and gave the same results in terms of pressure drop. The mesh was refined near the orifice and the number of elements was tested to give a mesh-independant solution.

Experimental procedure

The flow rate is determined thanks to a pair of displacement sensors located on each piston, giving an accuracy of 1% on the velocities varying between 0,06 and 1,6 cm/s.

The accuracy error for the pressure transducers given by the constructor is 2%, but practically the value of 0,5% was obtained after careful calibration. The critical problem with the pressure sensors is the sensitivity , because the pressure levels vary in a very large range, between 10^{-2} Bar to several hundred Bar, depending on the fluid ,the flow rate and the die diameter. Figure 4 shows an example of the wide range of dimensional values obtained for the polyacrylamid solution in four different orifices. In this work, all measurements are performed with the same sensors, but it is suggested as future improvement to use a set of sensors which are able to give the best accuracy for each case. In the nominal range of pressure values, the global accuracy for the Reynolds and Euler numbers is about 10%.

A good repetability was obtained for the Newtonian fluids, taking in account that after several cycles in the machine the fluid temperature increases because of the viscous dissipation . This phenomena may not be neglected for successive measurments. This difficulty is actually alleviated by using generally one-way flows, which is anyway required for the fluids that are sensitive to mechanical degradation.

Results and discussion

Newtonian fluids

Variations of Euler number against Reynolds number are plotted in Fig. 3 by the black continuous curve, with a standard deviation less than 1%. From this curve, two distinct flow regimes appear following the Reynolds number value : for low Reynolds number the flow is purely laminar, and the pressure drop increases proportionally to the viscosity, for high Reynolds number the flow is dominated by inertia and the pressure drop becomes independant of the viscosity. This result is qualitatively similar to the well-known dynamic behaviour for pipe flow or stirred vessels, the critical Reynolds number for the flow regime transition is here the minimum size of the recirculating cell downstream the orifice. The growth of the whirlpool with the Reynolds number can be observed in the computation of the flow pattern : it appears for a Reynolds number at about 1, and is filling the whole divergent zone for a value near 100. This step is corresponding with the complete inertial regime.

This calibration has been performed by computing the pressure drop for a wide range of orifice diameter, flowrate and viscosity values as featured in Tab 1. Computed results were found in good agreement with measurements performed with two types of mineral oils. Hence, the calculation of the pressure drop is validated for values of the Reynolds number less than 600, which is the maximum value accepted by the model. The lowest Euler number of 1,6 is reached for a Reynolds number about 50, this level is confirmed by the experimental data obtained with water for higher values of the Reynolds number.

In the laminar domain ($Re < 30$), the calibration curve is approximated by the relationship :

$$Eu = \frac{41,8}{Re}$$

What will be also of interest for further interpretation is the pressure variation along the axis: the computed longitudinal pressure profile shows that the major part of the energy loss occurs in the vicinity of the orifice. This is illustrated by the pressure profile computed along the symetry axis presented in Fig.5, for an orifice diameter of 1,27 mm, a flowrate of 25 ml/s and a newtonian viscosity of 1,0 Pa.s.

Power-law fluids-Determination of the process strain rate

A complex rheological behaviour can be taken in account as far as the fluid flowcurve is known : in the case of a shear-dependant behaviour, determining the true viscosity to use in the Reynolds number is equivalent of determining the apparent shear rate, or, for a complex flow, the equivalent strain rate.

This can be done using the classical Metzner-Otto method, consisting in determining the dynamic variable (here the pressure drop) for various well-known power-law fluids. Assuming

with the dimensional analysis that in this case the strain rate is proportional to $\frac{V}{d}$ as for pipe

flows, new calibration curves are obtained by numerical simulation using the generalized Reynolds number. As expected, these curves are similar to the Newtonian one, but with a certain shift, as shown in Fig. 6, larger as the power-law index n differ from 1. Following the principle of the Metzner-Otto method, the curves collapse on a unique mastercurve (Fig. 7) with a k_e , value of 2.1 (strain rate coefficient) defined by:

$$\bar{\dot{\gamma}} = k_e \frac{V}{d}$$

and the process viscosity being $\mu = K \bar{\dot{\gamma}}^{n-1}$, with K the consistency index. Hence, the k_e^{n-1} factor is used to normalize the generalized Reynolds number :

$$Re_p = \frac{\rho V^{2-n} d^n}{k_e^{n-1} K}$$

A comparison of the magnitude between the extensional rate and the shear rate, thanks to the local computation of the strain rate field, shows that if both reach the same value at the precise orifice location, the extensional rate remains much higher than the strain rate in the whole orifice zone (see Fig.8). So, for highly viscoelastic fluid, extensional effects are expected to govern the flow dynamics.

Boger fluid

To demonstrate the extensional effects in the flow, a Boger fluid was used in order to get results independant of the shear effects. A Boger fluid has a constant shear viscosity, but a significant viscoelastic behaviour that can be put in evidence by a very pronounced Weissenberg effect when stirred in a mixing vessel. Results have been obtained with a fluid formulation based on a high molecular weighted polyacrylamid diluted in corn syrup (0,2% mass concentration). The experimental values are converted in adimensional Euler and Reynolds numbers, the last one being calculated with the shear viscosity determined with the Bohlin rheometer. Comparison with the calibration curve results show a large shift that could be explained by the extensional viscosity exhibited under the extensional strain rate (Fig.9). However, the normal forces are mostly responsible for the pressure drop, increasing the expected pressure drop for inelastic fluid of an order of an order of magnitude of 10. The ratio between the measured pressure level and the expected one represents the ratio between the actual extensional viscosity and the newtonian extensional viscosity. From these experiments, a rheogram can be built either in terms of absolute extensional viscosity by :

$$\mu_e = 3\mu R$$

R being the shift factor from the calibration curve, or in terms of Trouton ratio by :

$$Tr = 3R$$

These results for the Trouton ratio (Fig.10) and the extensional viscosity (Fig.11) are based the experiments that are not exhibiting fluid degradation. The extension rate in the rheograms is the apparent strain rate.

Experiments with suspensions

For these experiments, a suspension of kaolin in Polyethylene Glycol was used, with 3 kaolin massic concentrations, 50%, 60% and 65%, and various orifice sizes were used. Like in the previous case, a scaling with the calibration curve is first made (Fig.12), then rheograms are built with the same method (Fig.13 & 14).

In that case, the viscoelastic behaviour seems to be less pronounced, but still significant since the pressure drop is increased of an order of magnitude of 3. The major problem is here to be able to work in the adequate Reynolds domain (less than 30).

For these experiments, a suspension of kaolin in Polyethylene Glycol was used, with 3 kaolin massic concentrations, 50%, 60% and 65%, and various orifice sizes were used. Like in the previous case, a scaling with the calibration curve is first made (Fig.12), then rheograms are built with the same method (Fig.13 & 14).

In that case, the viscoelastic behaviour seems to be less pronounced, but still significant since the pressure drop is increased of an order of magnitude of 3. The major problem is here to be able to work in the adequate Reynolds domain (less than 30).

Conclusion : main findings and further prospects

This device provides a rheological tool to investigate the extensional properties at high strain rate close to many industrial process conditions.

Although the rheometer is already able to provide results, several avenues for improvement are considered. The first one is to study the degradation, reversible or not, of the fluid structure because of the high stresses. This phenomenon is often concomitant to the complex viscoelastic behaviour, where the generated stresses may depend not only on the strain rate, but also on the deformation in the flow.

For the experimenter, these facts implies a very accurate measurement method : the fluid history must be under control in order to separate the effect of each phenomenon. The mean

value of the deformation can easily determined by $\varepsilon = 2 \ln \frac{d}{D}$ (depends only on the orifice diameter), or can be computed locally along any streamline.

The second way is to consider the inertial regime, where appears another viscoelastic phenomenon which is the drag reduction : here the limit Euler number is lower than for the purely viscous fluids. Some informations about the rheological behaviour could certainly be drawn from these results .

Acknowledgments

Paprican, NSERC, TAPPI
Luc Parent, CRASP

References

- D.F. JAMES, G.M. CHANDLER, *A converging channel rheometer for the measurements of extensional viscosity*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 35 : 421-443 (1990)
- F.N. COGSWELL, *Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies*, Polymer Engineering and Science, January, Vol 12,64-73 (1972)
- F. IZIQUEL, P.J. CARREAU, P.A. TANGUY, L. ROYON, *Rheological behaviour of silica fumed suspensions*, 22th International Congress on Rheology, Québec 1996
- M.MOAN, B. LARGENTON, T. AUBRY, *Viscoelastic properties of dispersion of silica in cationic polymer suspension*, 22th International Congress on Rheology, Québec 1996
- A.B METZNER, R.E. OTTO, *Agitation of Non-Newtonian Fluids*, AICHE J.,3 : 3-10 (1957)
- F.RIEGER, V. NOVAK, *Power Consumption of Agitators in highly viscous non-Newtonian liquids*, Trans. I. Chemical E., 51 : 105-111 (1973)

Tables

orifice diameter (mm)	flowrate (ml/s)	viscosity (Pa.s)
0.6 to 3	2.5 to 75	10^{-2} to 10^3

Tab 1. Range of the values of parameters used for determination of calibration curve

List of figures

- Fig 1. Scheme of the extensional flow geometry
- Fig 2. Experimental rig
- Fig 3. Calibration for newtonian fluids
- Fig 4. Example of dimensional pressure values
- Fig 5. Typical pressure profile
- Fig 6 .Pencil of calibration lines for Non-newtonian fluids
- Fig 7 Fit of strain rate constant
- Fig 8 Example of strain rate components computation (log scale)
- Fig 9 Experiments with the Boger fluid
- Fig 10. Trouton ratio for the Boger fluid
- Fig 11. Extensional rheogram for the Boger fluid
- Fig 12. Experimental values for Kaolin /PEG suspension
- Fig 13. Trouton ratio for Kaolin/PEG suspension
- Fig 14. Extensional rheogram for Kaolin/PEG

Figures

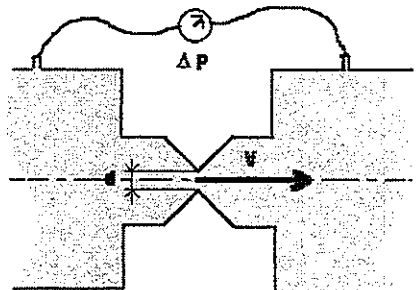


Fig 1 .Scheme of the extensional flow geometry

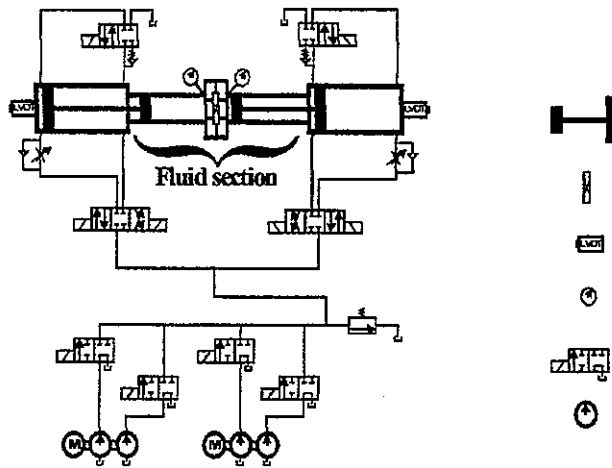


Fig 2. Experimental rig

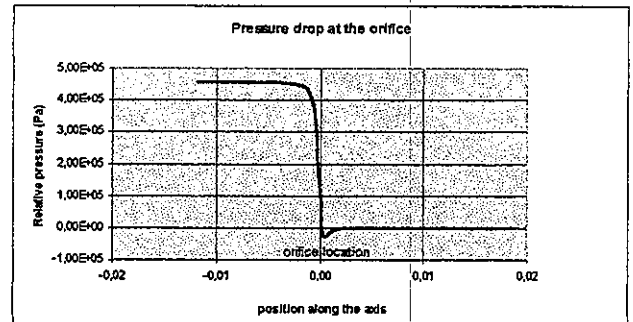


Fig.5. Typical pressure profile

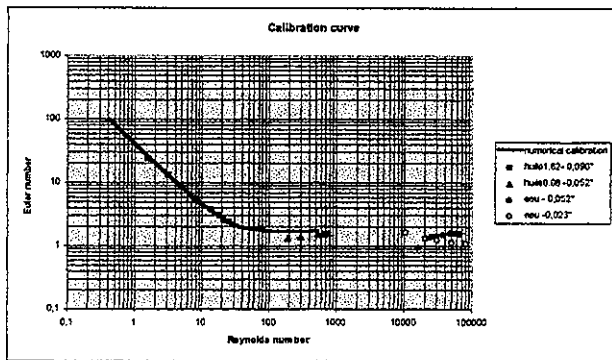


Fig 3. Calibration for newtonian fluids

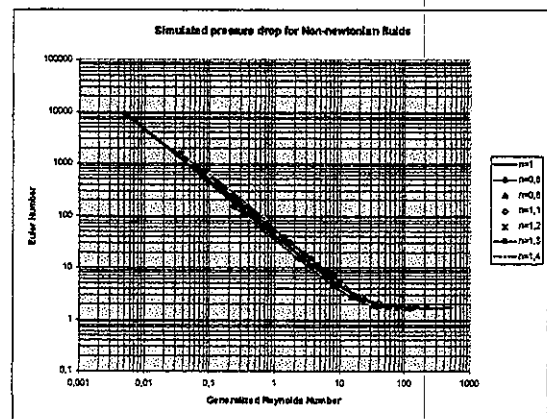


Fig. 6. Pencil of calibration lines for Non-newtonian fluids

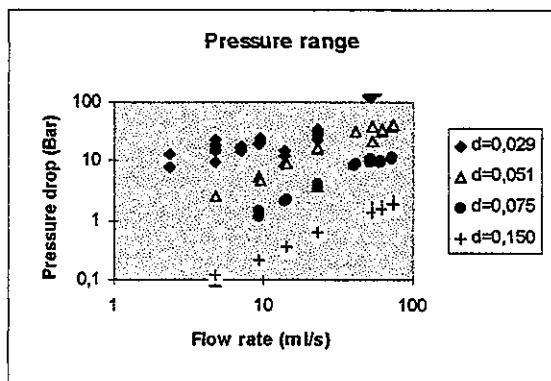


Fig.4. Example of dimensional pressure drop values

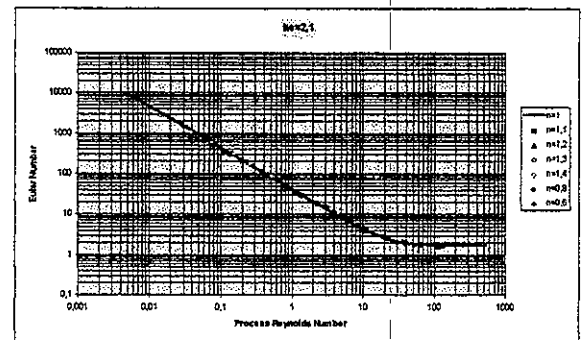


Fig. 7 Fit of strain rate constant

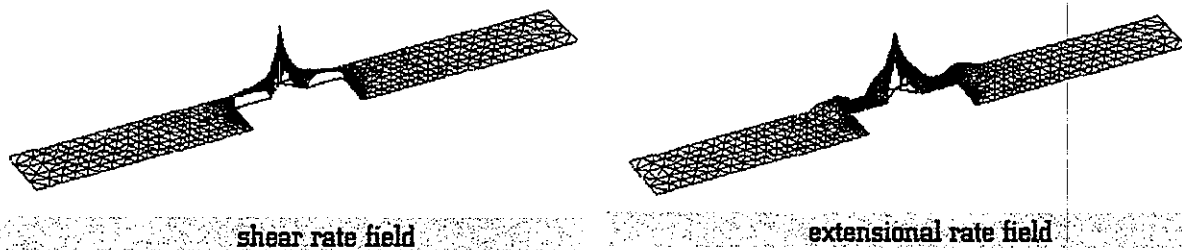


Fig.8 Example of strain rate components computation (log scale)

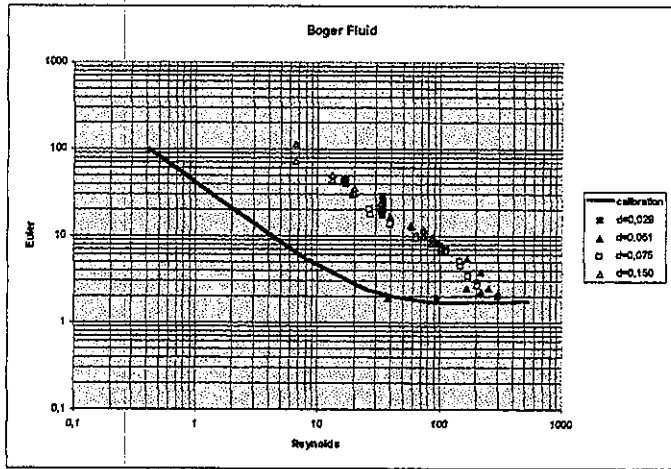


Fig. 9 Experiments with the Boger fluid

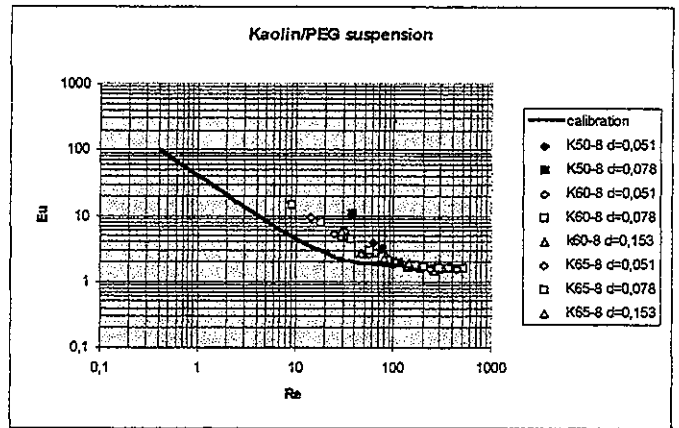


Fig. 12. Experimental values for Kaolin / PEG suspension

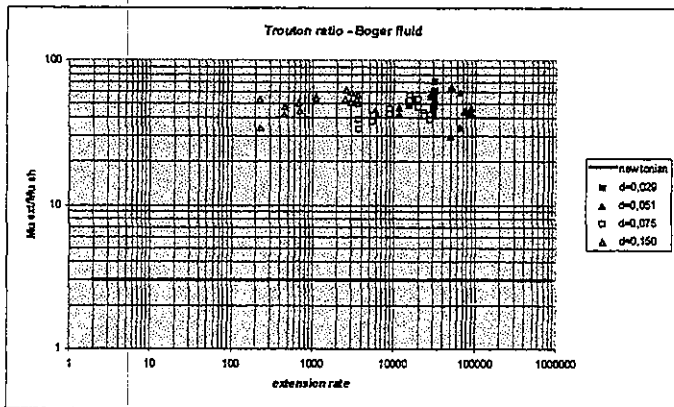


Fig. 10. Trouton ratio for the Boger fluid

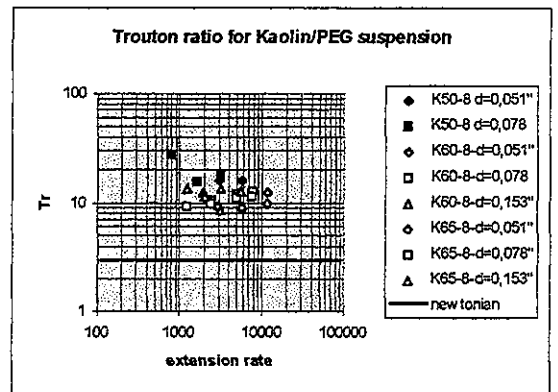


Fig. 13. Trouton ratio for Kaolin / PEG suspension

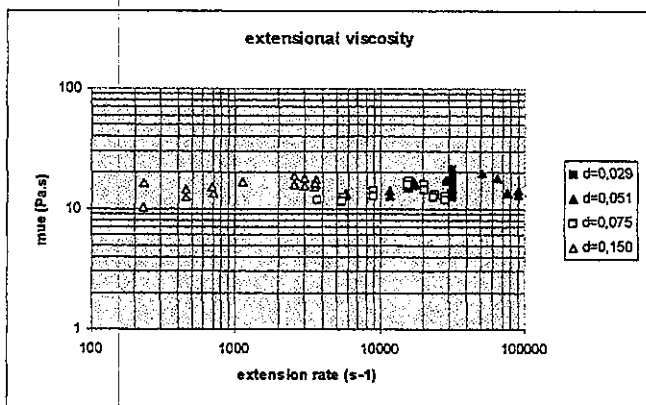


Fig. 11. Extensional rheogram for the Boger fluid

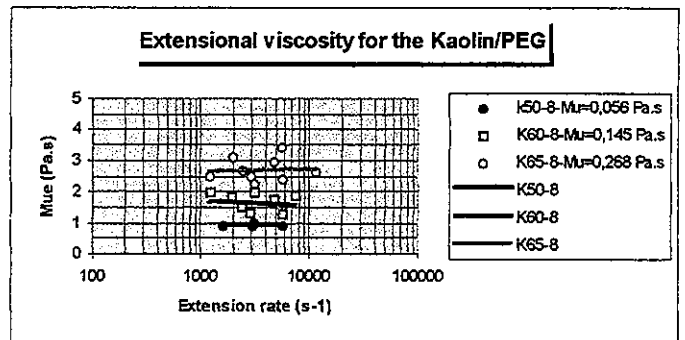


Fig. 14. Extensional rheogram for Kaolin / PEG

METHODES OPTIQUES DE CONTROLE NON DESTRUCTIF POUR LA DETERMINATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'UN FROMAGE

M. CARREZ, R. DEVILLERS, G. TRIBILLON
Laboratoire d'Optique P.M. Duffieux de Besançon
Université de Franche Comté, 25000 Besançon, France
E-Mail : nano@univ-fcomte.fr

Résumé

Le but de cette étude est la réalisation d'un système permettant le contrôle non destructif d'un fromage en phase d'affinage. Cette méthode consiste à effectuer un essai mécanique sur une meule de fromage entière, sans aucune préparation, et à mettre en évidence des paramètres mécaniques pertinents par un moyen de mesure optique. On espère ainsi obtenir des informations reproductibles qui devraient permettre de prévoir le jugement du consommateur et d'affirmer l'identité du produit (âge et origine).

Abstract

The aim of this investigation is the realisation of a test procedure so as to make a non invasive control of cheese during ripening. It consist in carrying out a mechanical testing on a whole cheese, without any preparation, and in extracting pertinent properties by the mean of an optic technique. In this way, we expect to get reproductives informations so as to be able to anticipate the consumer's judgement and to affirm the product's identity.

INTRODUCTION

En pratique, la plupart de nos connaissances sur l'affinage du fromage proviennent de l'évaluation sensorielle. Le principe de cette évaluation repose sur l'observation de la perception d'un sujet confronté à un stimulus connu. Or, la réponse à une stimulation sensorielle, traduction de cette perception, reste un phénomène subjectif. Ainsi, s'il est facile de maîtriser les résultats pour des mesures qualitatives, il n'en est pas de

même lors d'une mesure quantitative. De plus l'observateur standard n'existant pas, ce type de contrôle ne peut être systématisé.

L'objectif de ce travail est de mettre en place une méthode permettant de dégager un critère objectif et pertinent, caractérisant l'état de maturité du fromage en phase d'affinage. Nous avons alors choisi de nous intéresser aux propriétés rhéologiques d'une meule entière de fromage. Nous les évaluons par un système de mesure optique en lumière blanche.

En effet, la littérature montre qu'un grand intérêt est porté sur les propriétés rhéologiques des fromages, en particulier pour l'étude de leur structure et de leur évolution dans le temps pendant la fabrication ou l'affinage. De la même façon, la rhéologie semble de plus en plus en vue dans les problèmes liés à la qualité des aliments.

Dans ce papier, nous décrivons dans un premier temps l'essai mécanique réalisé et le matériel utilisé. Dans un deuxième temps, nous expliquons le principe de la mesure optique. Le montage expérimental et les résultats apparaissent par la suite.

ESSAI MECANIQUE

De nombreux essais rhéologiques ont été mis en œuvre dans le domaine alimentaire. L'essai le plus commun pour l'étude des propriétés mécaniques du fromage est l'essai de compression uniaxiale. Notons que cet essai paraît bien imiter les conditions de mastication et de "pression du pouce" du consommateur.

Sachant d'autre part que le comportement du fromage sous contrainte est en général viscoélastique, un essai de fluage ou de relaxation est le plus adapté.

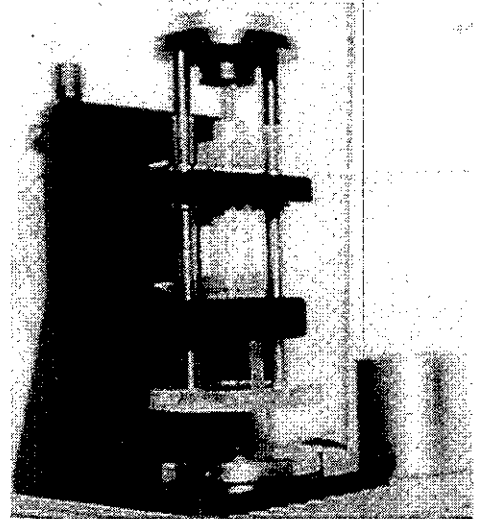
La mesure de forme étant le principe de base des techniques de lumière structurée, il est évident que c'est l'essai de fluage qui s'impose ici. Il s'agit alors d'appliquer une contrainte (σ , N.mm⁻²) constante sur le fromage et d'observer l'évolution des déformations au cours du temps.

De plus amples informations peuvent d'autre part être obtenues en prolongeant l'essai de fluage par un essai de recouvrance qui est l'observation dans le temps des déformations lorsque l'on supprime la contrainte précédente.

Une solution simple pour réaliser un essai de fluage sur une meule de fromage consiste à poser des poids sur celle-ci et à mesurer la déformation provoquée sur la tranche. Pour ce faire, nous avons choisi de concevoir une presse semi-automatique, de fabrication et d'utilisation simples.

La presse est composée :

- d'un plateau mobile guidé et chargé manuellement de masses assurant l'effort presseur constant,
- d'un vérin pneumatique qui actionne la montée ou la descente de ce plateau à vitesse constante,
- d'un distributeur à commande manuelle et électrique, relié à une carte entrée-sortie d'un P.C.,
- d'un capteur pour la détection du contact entre le plateau et le fromage.



Ce « rhéomètre » est dimensionné pour un spécimen ayant un encombrement maximum de 18 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur, et pour l'application de charges de 630 N maxi.

Les spécimens testés sont soit des produits du commerce sous forme de part triangulaire, soit des meules miniatures entières préparées spécialement pour l'expérimentation lorsqu'il s'agit de Gruyère de Comté ou de Raclette.

Dans la mesure du possible, nous effectuons des tests sur des fromages complets afin de reproduire au mieux le comportement de la structure telle qu'elle se présente en cave d'affinage.

La température ambiante durant les essais est constante et de 20°C. Chaque spécimen est placé à cette température pendant au moins 30 minutes avant d'être testé.

MESURE OPTIQUE

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la quantification des déformations pendant l'essai. Elles font intervenir les principes de la projection de franges, du moiré de projection, et de la triangulation. Ces techniques sont en effet souvent appliquées à la mesure de grands objets, et de part leur simplicité elles s'adaptent aisément au milieu industriel.

1. Projection de frange

Le principe général de cette méthode consiste à projeter un réseau de franges rectilignes sur un objet que l'on observe dans une autre direction. L'analyse de la déformation des franges permet d'en déduire sa forme.

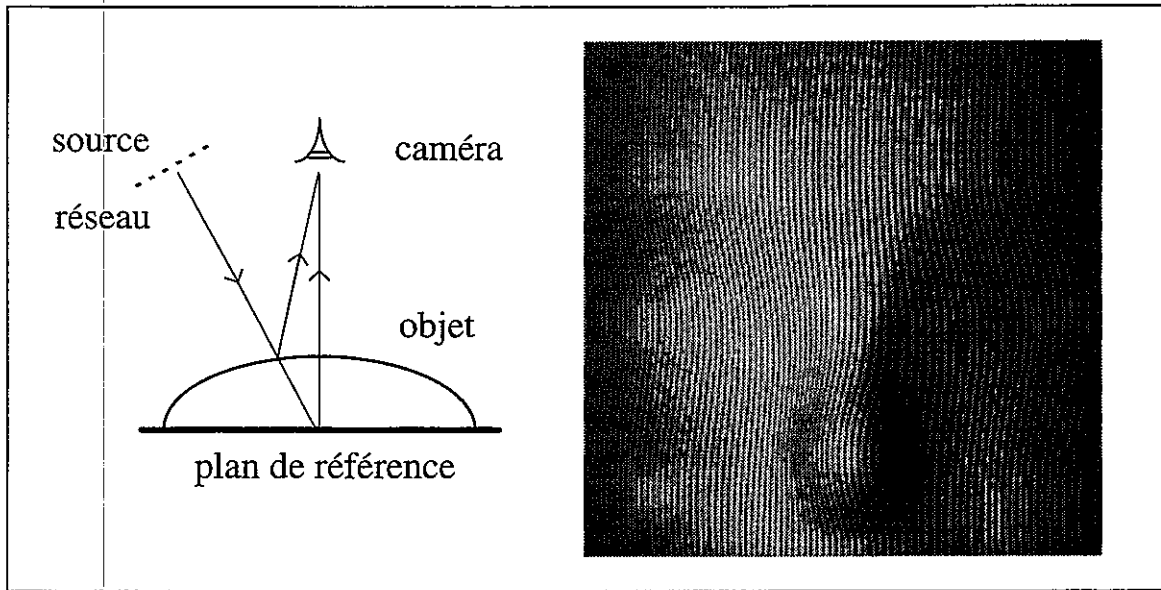


Schéma de principe de la projection de franges et image de franges projetées sur un masque

2. Moiré

Lorsque l'on superpose deux mires rectilignes de pas suffisamment petit, des franges de moiré apparaissent. Projetées sur un objet, elles représentent des lignes de niveau caractérisant ainsi la géométrie de la surface.

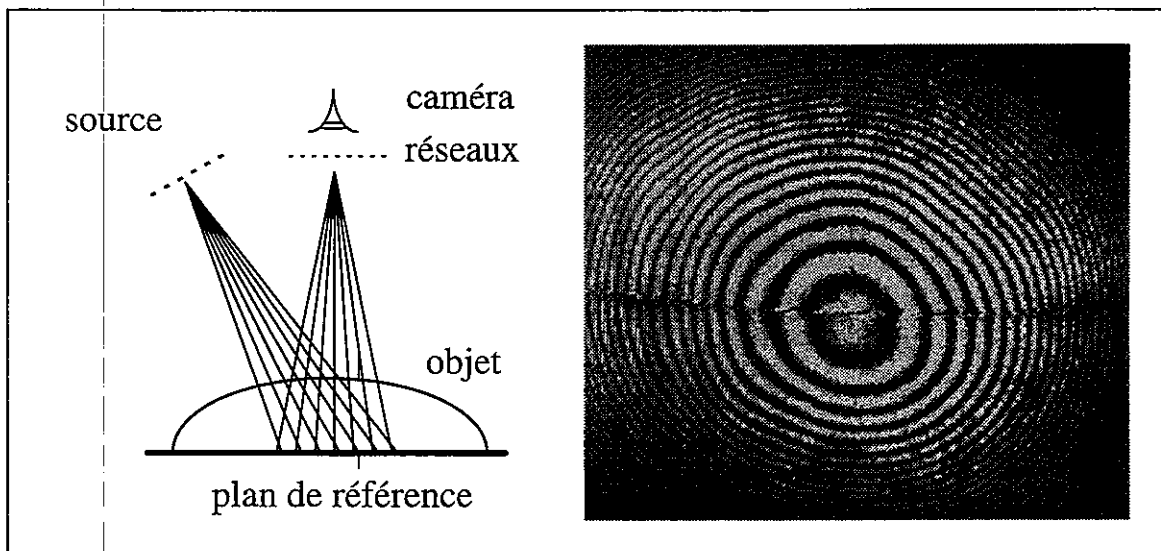


Schéma de principe du moiré

Les informations captées par la caméra se présentent sous forme d'une distribution d'intensité lumineuse variant d'un point à l'autre du capteur. Son expression est : $I(x,y) = I_0(x,y) [1 + \gamma(x,y) \cdot \cos(\Phi(x,y))]$

avec $I_0(x,y)$: intensité moyenne,

$\gamma(x,y)$: contraste des franges,

$\Phi(x,y)$: variation de phase.

La distribution de hauteur (grandeur parallèle à l'axe de la caméra) de l'objet est dans ce cas directement liée à la distribution de phase dans l'image de la mire déformée. Il suffit ainsi d'extraire de l'intensité la phase en tout point de l'image.

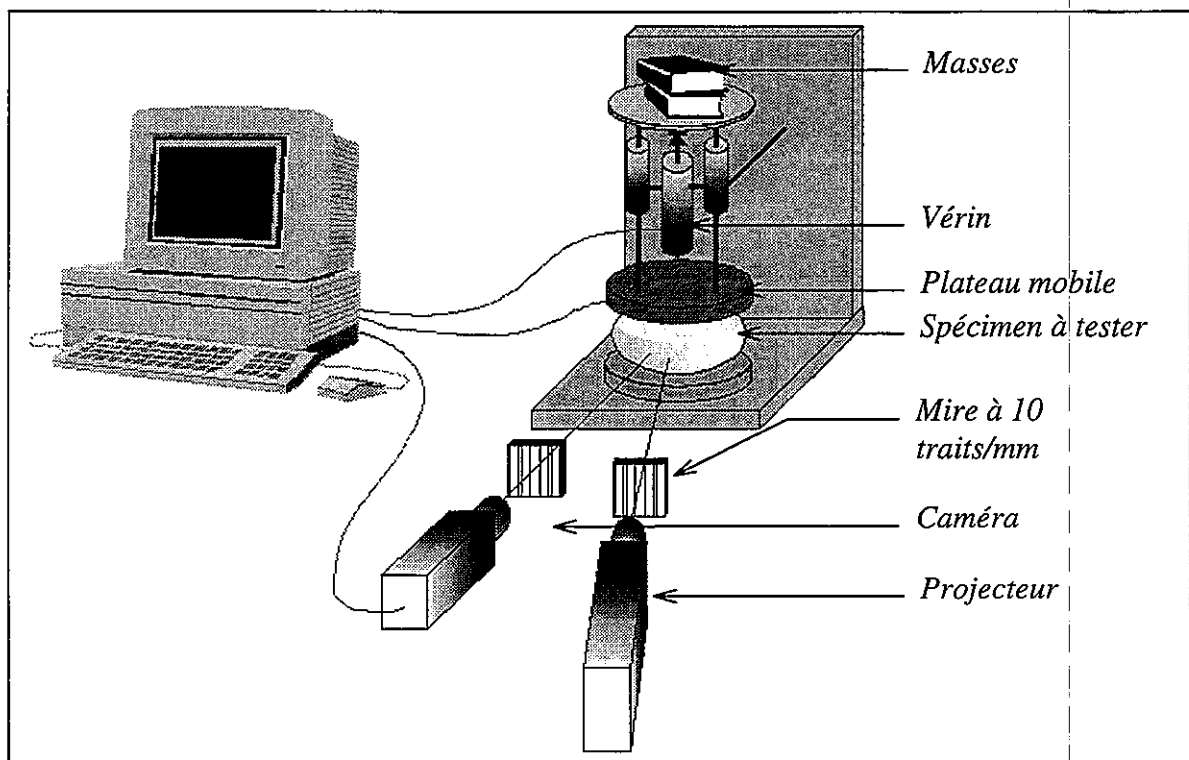
Pour ce faire on utilise principalement :

- la Transformée de Fourier et la théorie des ondelettes en projection de franges,
- la détection des maxima et minima en moiré.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le matériel nécessaire au déroulement de la mesure est le suivant :

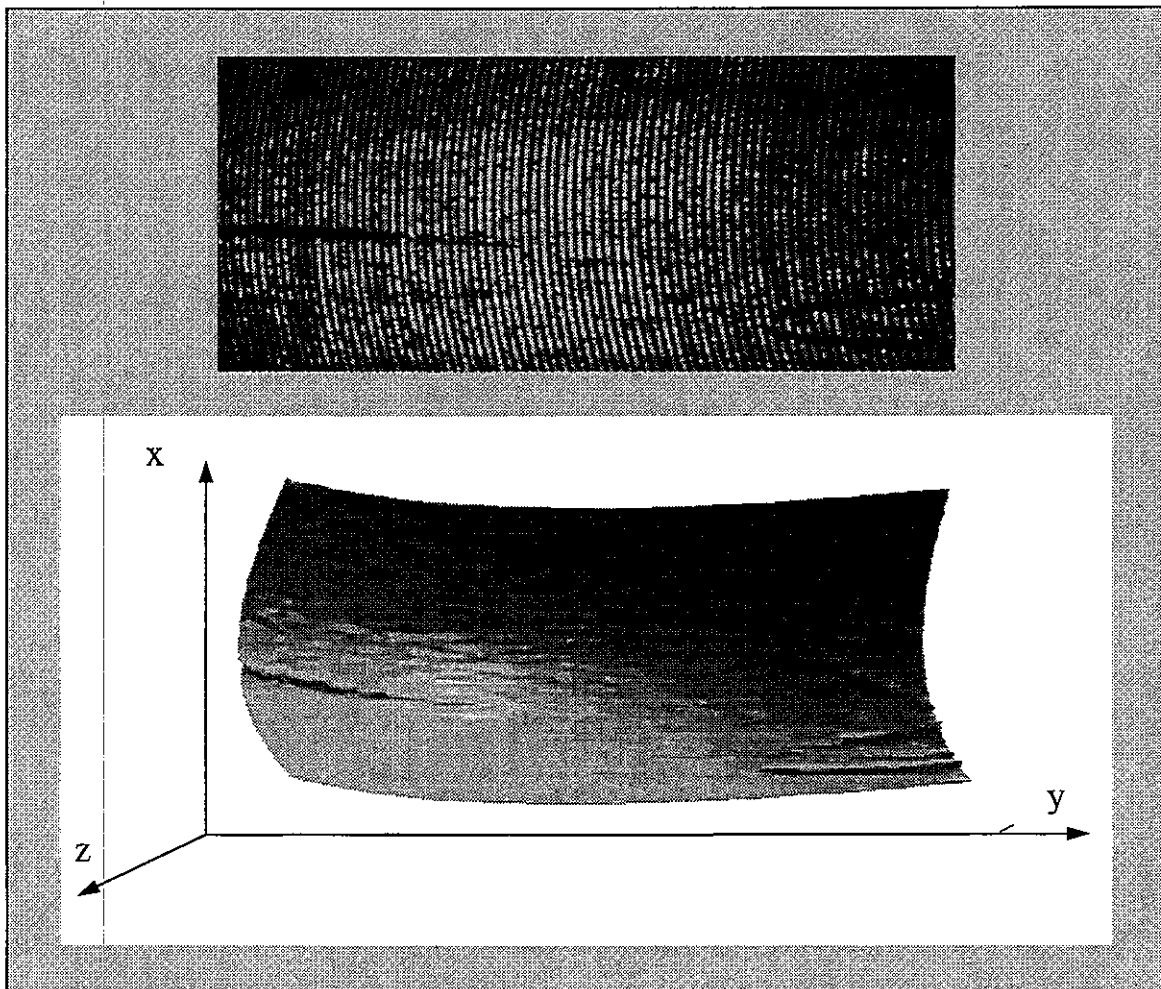
- une caméra CCD monocoup permettant l'acquisition de 50 images par seconde,
- deux mires à profil rectangulaire, à 10 traits/mm,
- une source de lumière blanche (150 W),
- un P.C. équipé d'une carte Matrox Magic destinée à gérer les acquisitions, et d'une carte entrée-sortie contrôlant la presse (mouvements du plateau et capteur de contact).



Dispositif expérimental

RESULTATS

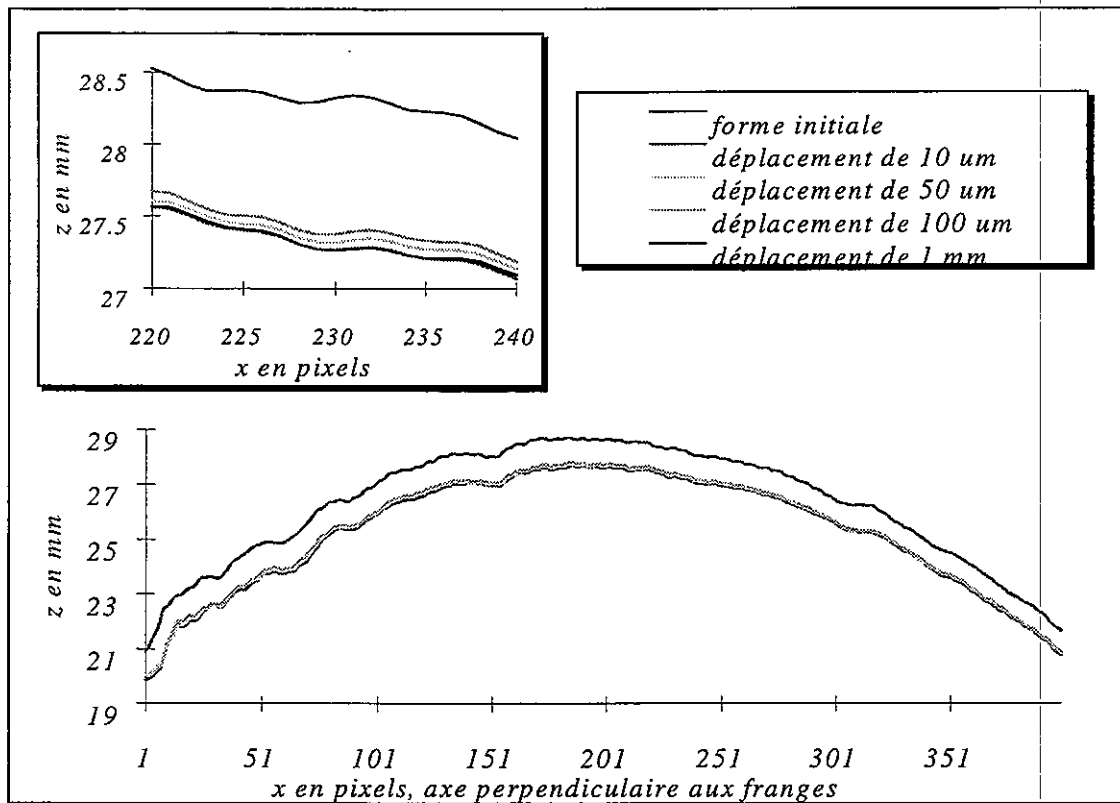
La figure ci-après représente d'une part l'image en projection de franges de la tranche d'un Comté jeune, dont la croûte présente quelques rayures, et d'autre part la reconstruction en trois dimensions de sa forme. Celle-ci a été obtenue pour un pas des franges de 1 mm sur l'objet, un angle entre axes optiques de 30° , à une distance de 1 m.



Reconstruction de la forme en trois dimensions de la tranche d'un Comté par utilisation des ondelettes, à partir de l'image de franges projetées

En posant le même fromage sur un moteur pas à pas, une mesure de déplacement a été effectuée par soustraction de chaque forme déplacée par un plan de référence. La reconstruction 3D est, comme précédemment, obtenue par une méthode numérique utilisant la théorie des ondelettes. La figure suivante donne les profils de la tranche du fromage pour des déplacements de $10\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{mm}$.

La résolution en déplacement de cette méthode est de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$.

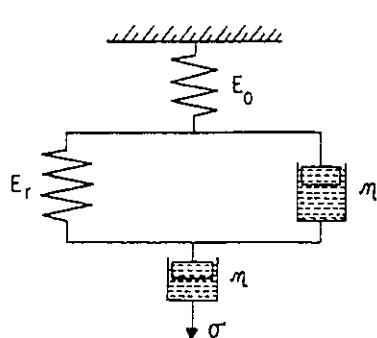


Profils de la tranche du Comté pour différentes positions successives

La méthode de moiré, donnant directement des courbes de niveau, est particulièrement intéressante pour la détermination des déplacements radiaux. Un test de fluage sur une tranche de tomme blanche a donné la succession d'image ci-après. La cadence d'acquisition est dans le cas de cet essai de 50 images par seconde pour des images de 300*150 pixels, correspondant à un champ d'environ 8*4 cm. Le pas des franges projetées est de 1 mm, l'angle entre axes optiques est de 20°, d'où un intervalle entre les courbes de niveau de 2,7 mm.

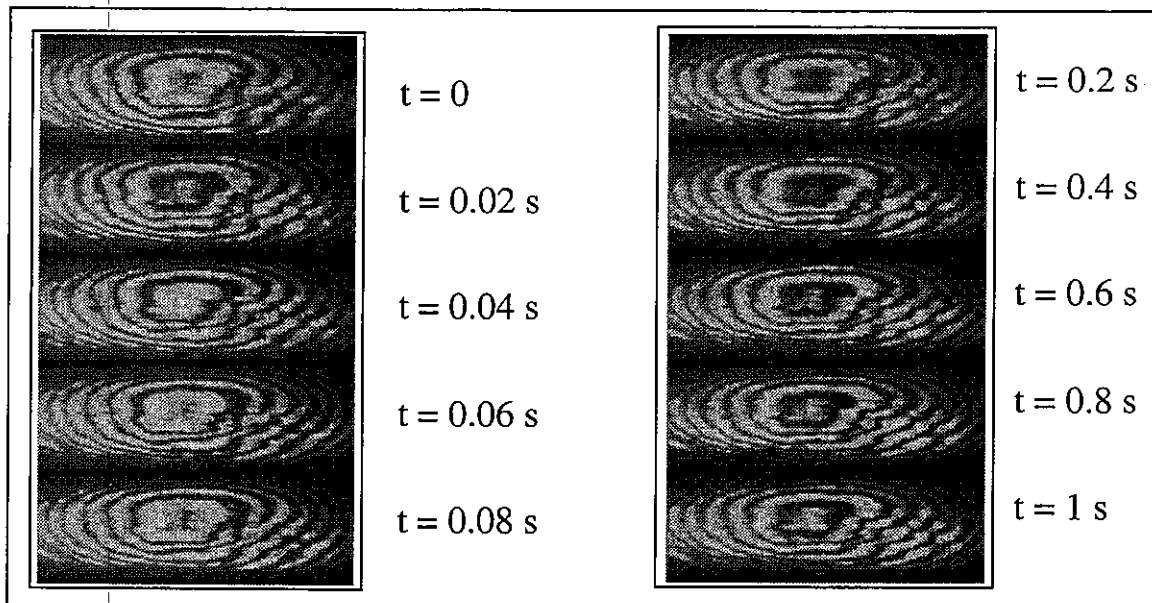
On montre ensuite l'évolution du déplacement d'un point de la croûte en fonction du temps. Bien qu'issue de l'évolution globale d'une structure complexe, cette courbe présente les caractéristiques d'un matériau viscoélastique.

Parmi les lois de comportement de tels matériaux, le modèle de Burger décrit l'essai de fluage par le système suivant :

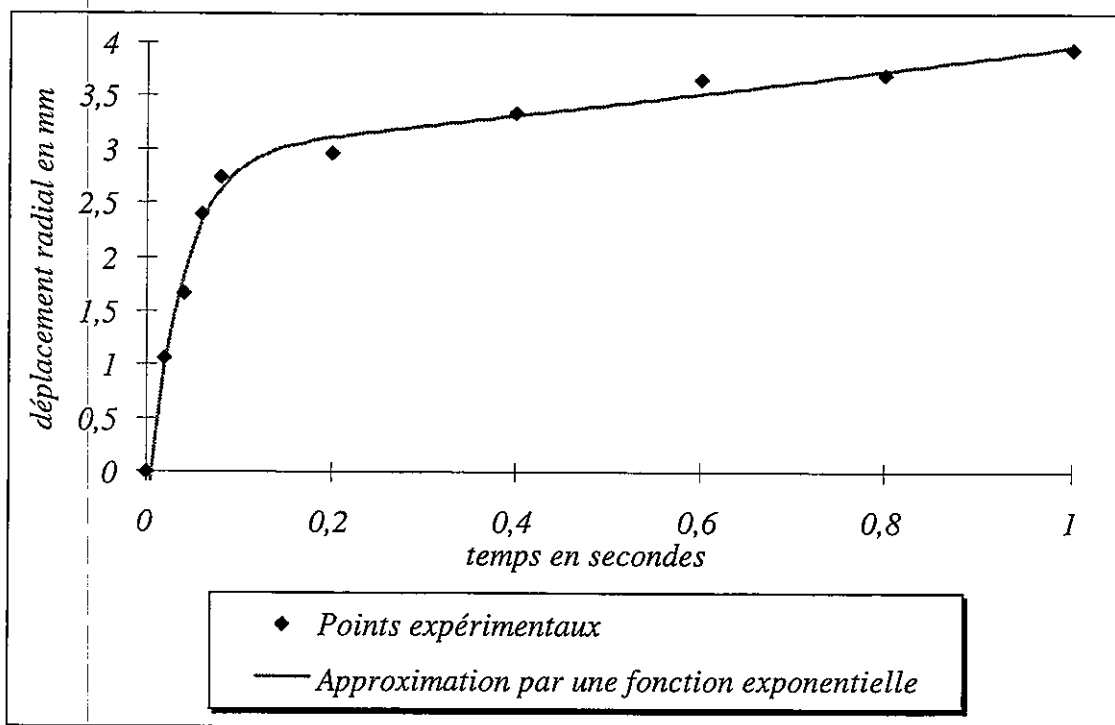


$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} + \frac{\sigma_0}{E_r} \times \left(1 - e^{-t/T_{ret}} \right) + \frac{\sigma_0 t}{\eta_v}$$

avec E_0 , E_r représentant des modules élastiques, T_{ret} le temps de retard, η_v le coefficient de viscosité, σ_0 la contrainte constante appliquée.



Succession d'images de moiré de la tranche d'une tomme blanche soumise à un essai de fluage



Courbe temps-déplacement radial d'un point de la tranche du fromage

Deux approches différentes sont alors possibles :

- l'une consiste à extraire directement des déformations extérieures, une loi de comportement globale équivalente. Elle dépend alors de la forme de l'échantillon mais permet de comparer entre-elles des meules géométriquement semblables

- l'autre consiste à construire un modèle éléments finis de l'échantillon testé et à recalculer le modèle sur les résultats expérimentaux. Ces caractéristiques ne dépendent pas de la forme a priori de l'échantillon.

CONCLUSION

Nous avons pu mettre en évidence une méthode permettant dans de nombreux cas la mesure de la forme et de la déformation au cours du temps d'un fromage soumis à un essai de fluage.

Dans le cadre de la métrologie, les méthodes optiques dites de lumière structurée présentent plusieurs avantages. Elles sont capables de procurer une mesure globale quelle que soit la taille de l'objet, et permettent ainsi l'acquisition rapide de données en plusieurs points. De plus le contrôle est non destructif et sans contact, ce qui évite toute perturbation due au capteur.

Certains problèmes apparaissent du point de vue optique dans le cas de fromages très jeune ou de type Raclette. Leur croûte translucide provoque une perte de visibilité des franges d'où une certaine difficulté à effectuer le traitement de l'image et à récupérer une information. D'autres méthodes optiques, telles que la triangulation, sont en cours d'étude pour résoudre ce problème.

En ce qui concerne l'essai mécanique, il s'adapte à différentes sortes de fromages à pâte cuite ou pressée. Il est toutefois nécessaire de modifier le protocole d'essai (charge appliquée, durée de l'essai, fréquence d'acquisition) en fonction du cas étudié. Par exemple, un Comté n'a pas le même comportement mécanique qu'une tomme blanche.

Enfin, le suivi, durant l'affinage des échantillons, de l'évolution des paramètres, identifiés par une approche directe ou par une approche de type éléments finis, permettra de dégager les critères caractérisant son état de maturité.

BIBLIOGRAPHIE

- B. LAUNAY, J. BURE
Contribution de la rhéologie à l'appréciation de la qualité des aliments
B.T.I 287 (1974) 137-147
- S. RAPHAELIDES, K.D. ANTONIOU
The effect of ripen on the mechanical properties of traditional and ultrafiltered Teleme cheeses. *Milchwissenschaft* 51 1996 (2) 82-85
- H. LUYTEN, T. VAN VLIET, P. WALSTRA

Characterisation of the consistency of Gouda cheese : Rheological properties. Neth. Milk Dairy J. 45 (1991) 33-53

- M.N. CHARALAMBIDES, J.G. WILLIAMS

A study of the influence of ageing on the mechanical properties of cheddar cheese. Journal of material science 30 (1995) 3959-3967

- H. ROHM, H. LEDERER, W. GINZINGER

Relationship between rheological properties and composition of emmental cheese. 2. Principal component regression.

Milchwissenschaft 47 1992 (10) 620-624

- D. HENNEQUIN, J. HARDY

Evaluation instrumentale et sensorielle de fromages à pâte molle

Int. Dairy Journal 3 (1993) 635-647

- P. SHERMAN

Food Texture and Rheology. Academic Press

- N. N. MOHSENIN

Physical properties of plant and animal materials

Gordon and Breach Science Publishers

- SSHA ISHA

Evaluation sensorielle. Tech.& Doc Lavoisier

- M. TAKEDA, K. MUTOH

Fourier-transform profilometry for the automatic measurement of 3D object shape. Applied Optics **22**, 3977-3982 (1983)

- C. RODDIER, F. RODDIER

Interferogram analysis using Fourier transform techniques

Applied Optics 26, 1668-1673 (1987)

- H. TAKASAKI

Moire topography. Applied Optics 12, 1467-1472 (1970) et Applied

Optics 12, 845-850 (1973)

- D.M. MEADOWS, W.O. JOHNSON, J.B. ALLEN

Generation of surface contours by moire patterns.

Applied Optics 9, 942-947 (1970)

RHÉOLOGIE DES MOUSSES AQUEUSES EN ÉCOULEMENT EN CONDUITE

BLONDIN Emmanuel et DOUBLIEZ Louis
Université de Nantes
Faculté des Sciences et des Techniques
Département de Physique
Laboratoire de Génie des Procédés
2, rue de la Houssinière - BP 92208
44322 NANTES CEDEX 3

RÉSUMÉ : Lorsqu'une mousse s'écoule dans une conduite, il se développe un film liquide à la périphérie de l'écoulement. En écoulement horizontal, l'épaisseur est supérieure à la base qu'au sommet de la conduite en raison du drainage gravitationnel. L'écoulement d'une mousse peut être représenté par un modèle stratifié à trois régions liquide/liquide-gaz/liquide. Ce modèle a été confronté à nos résultats expérimentaux obtenus sur une conduite de section carrée. Nous mettons en évidence l'existence de conditions à partir desquelles l'écoulement de la région liquide-gaz ne peut plus être considéré comme celui d'un solide.

ABSTRACT : A liquid-gas foam flows in pipe with a rich liquid layer around the bulk flow. In a horizontal pipe, this layer is much thicker at the bottom of the pipe because of the gravitational drainage of the foam. A relatively simple stratified liquid/liquid-gas/liquid model can predict the pressure drops for relatively slow flows in a good agreement with experimental results obtained with a square section pipe. We emphasize some conditions from which the assumption of plug flow for the liquid-gas region fails.

MOTS CLÉS : mousse, écoulement en conduite, rhéologie, modélisation, drainage.

INTRODUCTION

Les mousses aqueuses consistent en une dispersion très concentrée de bulles de gaz dans un liquide contenant un agent tensioactif. Elles entrent dans la catégorie des fluides diphasiques non-newtoniens, à seuil de contrainte élastique. Elles sont essentielles à l'industrie agro-alimentaire ; en effet, les plats préparés légers à consistance mousseuse sont de plus en plus appréciés par le consommateur (crèmes glacées, entrées, desserts,...). Industriellement, on est souvent confronté au problème de la stabilité des mousses aqueuses, il paraît donc essentiel de mieux comprendre la façon dont elles s'écoulent et l'effet des conditions hydrodynamiques sur leur comportement.

On distingue les mousses dites "humides" pour lesquelles la forme des bulles est sphérique de celles appelées "sèches" constituées de cellules de forme polyédrique et dont les parois sont des films liquides minces. Dès qu'une mousse naît, naturellement ou artificiellement, un processus de redistribution des phases entre en jeu. Selon WILSON (1996), le taux de détérioration d'une mousse dépend de l'activité relative de 3 phénomènes physiques interactifs: la séparation gravitationnelle (drainage), la coalescence et la diffusion de gaz à travers les parois liquides.

Les résultats publiés concernant la rhéologie des mousses en écoulement sont peu nombreux et le plus souvent trop parcellaires pour être utilisés en vue d'une modélisation. De plus, les mousses sont supposées stables durant toute la durée du transport. Dans ce cas, le modèle de comportement plastique de Bingham à 2 ou 3 paramètres (contrainte seuil et indices d'écoulement) a été proposé par CALVERT (1986). En 1990, le même auteur prétend que, dans des conditions d'écoulement permanent en conduite, même lorsque la contrainte pariétale dépasse la contrainte seuil, la mousse s'écoulerait, avec une bonne approximation, comme un solide. Son analyse prend en compte la présence d'une couche de liquide située à la périphérie de l'écoulement, appelée couche lubrifiante. En 1992, VALKO a introduit un nouveau modèle rhéologique pour les mousses stabilisées par des polymères. Il se distingue du modèle précédemment cité par l'absence de la couche de liquide périphérique. Récemment, GOTOVTSEV (1996) a proposé un modèle d'écoulement de mousse en conduite cylindrique qui prend en compte les effets visqueux de l'écoulement.

Lorsqu'une mousse aqueuse fraîchement formée s'écoule, il apparaît sous celle-ci un film liquide ; nous le nommons "film de drainage" afin de le différencier de la couche lubrifiante. Ce film provient de la redistribution de la phase liquide sous l'action de la pesanteur. En absence d'écoulement, ce drainage a été étudié numériquement par BHAKTA (1995), et expérimentalement par VERBIST et al. (1996). Nous nous intéressons ici aux écoulements de mousse "humides" en tenant compte de l'évolution spatiale du film de drainage.

MODÈLE

Nous prenons en considération l'épaisseur non uniforme du film liquide périphérique. Ainsi, nous nous plaçons dans le cadre d'un schéma d'écoulement de type piston entre deux films pariétaux d'épaisseur différente. L'épaisseur de la couche lubrifiante est considérée constante sur la longueur de la conduite contrairement à celle du film de drainage. Les films liquides et la mousse s'écoulent dans le même sens sous l'action d'un gradient longitudinal de pression. La conduite horizontale a une section constante (fig.1).

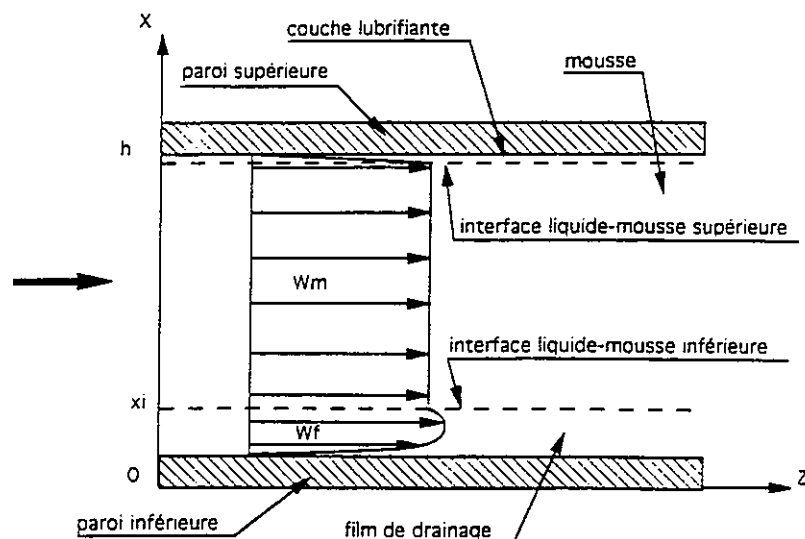


Fig. 1 : Profils de vitesses du modèle d'écoulement de mousse en conduite.

On considère que l'écoulement est à deux dimensions (direction z), permanent, non établi et que les interfaces liquide-mousse sont lisses. Dans le film de drainage, on fait l'hypothèse d'un écoulement quasi-parallèle aux faibles nombres de Reynolds (lubrification hydrodynamique). Le profil de vitesse dans la couche lubrifiante est considéré linéaire. La vitesse de drainage gravitationnel de la mousse est supposée insensible aux effets hydrodynamiques. L'air est assimilé à un gaz parfait à température constante. Dans une section droite, la variation de pression est hydrostatique. Aux interfaces liquide-mousse, les vitesses et les contraintes tangentielles sont continues. Dans la mousse, il n'y a pas de glissement entre les deux phases.

En notant M_L le débit massique de liquide par unité de largeur de conduite de hauteur h , x_i la position de l'interface liquide-mousse inférieure, W_F la vitesse axiale du liquide dans le film de drainage, χ_L la fraction volumique de liquide dans la mousse et W_M la vitesse de la mousse, l'équation de continuité de la phase liquide s'écrit :

$$M_L = \rho_L \int_0^{x_i} W_F dx + \rho_L \chi_L W_M (h - x_i)$$

Soit M_G le débit massique de gaz par unité de largeur de conduite et χ_G la fraction volumique de gaz dans la mousse, l'équation de continuité de la phase gaz s'écrit :

$$M_G = \rho_G \chi_G W_M (h - x_i)$$

L'équation de Naviers-Stokes, simplifiée du terme d'inertie et de pesanteur, pour le film de drainage est :

$$-\frac{dP}{dz} + \mu_L \frac{\partial^2 W_F}{\partial x^2} = 0 \quad \text{car} \quad \frac{\partial^2 W_F}{\partial x^2} \gg \frac{\partial^2 W_F}{\partial z^2}$$

Avec τ_p la contrainte pariétale dans la couche lubrifiante et τ_i la contrainte à l'interface liquide-mousse inférieure, l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour la mousse, simplifiée du terme d'inertie, s'écrit :

$$\frac{dP}{dz} + \tau_p \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{h - x_i} \right) + \frac{\tau_i}{h - x_i} = 0$$

La vitesse de drainage de la mousse vérifie :

$$\dot{v}_d = -\frac{\partial}{\partial z} [\chi_L W_M (h - x_i)]$$

Des travaux préliminaires sur des échantillons de mousses fraîchement formées ont montré que \dot{v}_d suit une loi de la forme :

$$\dot{v}_d = \begin{cases} \alpha & \text{si } \Delta t \leq t_0 \\ \beta \Delta t^n & \text{si } \Delta t \geq t_0 \end{cases}$$

α , β , n et t_0 sont des paramètres empiriques.

On peut exprimer la contrainte pariétale τ_p en fonction de l'épaisseur e_p de la couche lubrifiante comme suit :

$$\tau_p = \mu_L \frac{W_M}{e_p}$$

La contrainte τ_i à l'interface liquide-mousse inférieure est obtenue par :

$$\tau_i = \mu_L \left[\frac{\partial W_F}{\partial x} \right]_x = \frac{x_i}{2} \frac{dP}{dz} + \mu_L \frac{W_M}{x_i}$$

Le système ainsi obtenu se résout suivant un schéma de discrétisation explicite du premier ordre. Les conditions aux limites sont, à l'entrée de la conduite, les débits massiques de gaz et de liquide, et à la sortie de la conduite, la pression atmosphérique.

MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le montage expérimental permet de produire des écoulements permanents de mousses aqueuses à différents débits de gaz et de liquide (fig.2). La mousse est formée par injection d'air comprimé dans de l'eau distillée contenant l'agent tensioactif Sodium Dodécyle Sulfate (SDS). Le liquide et l'air alimentent, à débit constant, un récipient cylindrique servant de générateur de mousse placé à l'entrée de la conduite.

La conduite, en Plexiglas, a une section carrée de 21 mm de côté intérieur et 2,5 m de long (fig.3). Elle est fixée sur des appuis réglables permettant de positionner la conduite horizontalement. Elle est équipée de 2 tronçons de mesures, chacun d'eux disposant des éléments suivants : 2 électrodes affleurantes (disques de Nickel de 5 mm de diamètre et distants de 20 mm l'un de l'autre) jouant le rôle de sonde conductimétrique et implantées sur la paroi interne du fond de la conduite, une prise de pression statique et un thermocouple. La première sonde conductimétrique est située à 44 cm et la deuxième à 224 cm de l'entrée de la conduite. Le film de drainage situé sous la mousse constitue un obstacle naturel à la migration des bulles vers les lignes de pression.

La méthode conductimétrique mise en oeuvre permet de déterminer, après étalonnage des sondes, l'épaisseur du film de drainage d'une mousse en écoulement. La conductivité électrique étant fonction, entre autres paramètres, de la température du liquide, l'étalonnage des électrodes et les mesures sont réalisés à 25 °C.

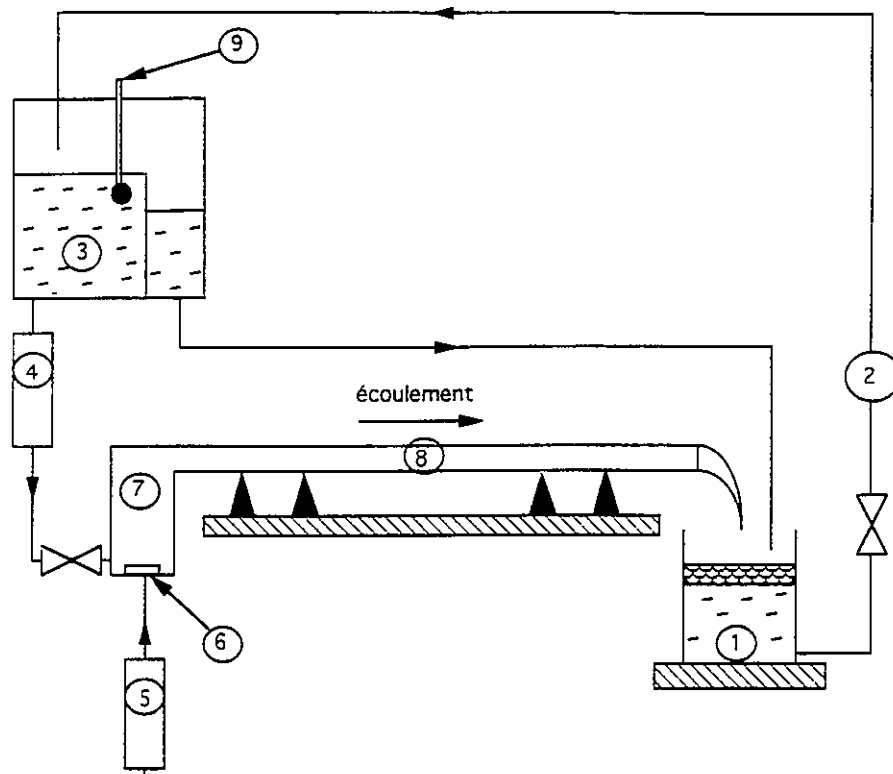


Fig. 2 : Schéma du montage expérimental : 1-réservoir d'alimentation en liquide moussant ; 2-pompe ; 3-bac de charge constante ; 4-rotamètre à liquide ; 5-rotamètre à air ; 6-fritté métallique ; 7-générateur de mousse ; 8-conduite ; 9-thermocouple.

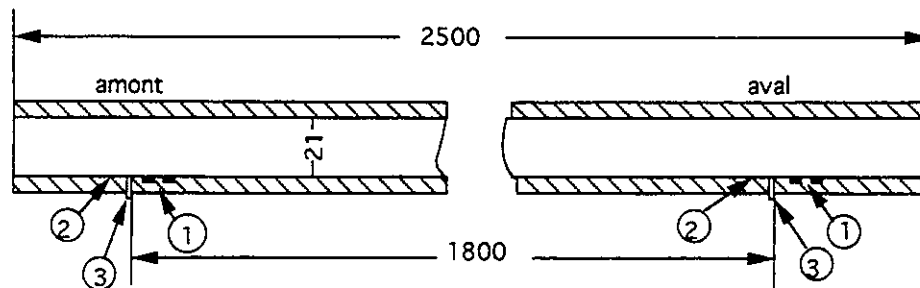


Fig. 3 : Schéma de l'instrumentation partielle de la conduite : 1-sonde conductimétrique ; 2-thermocouple ; 3-prise de pression statique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats expérimentaux sont obtenus dans les conditions suivantes : $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l de Sodium Dodécyle Sulfate dans l'eau distillée pour la préparation du liquide moussant, vitesse débitante du liquide $U_L = 0,75$ cm/s et vitesse débitante du gaz $0,79 < U_G < 4,66$ cm/s.

Les paramètres du modèle sont, pour les grandeurs physiques à 25 °C et à la pression atmosphérique : $\rho_L = 997$ kg.m⁻³ ; $\mu_L = 0,86 \cdot 10^{-3}$ Pa.s pour le liquide et $\rho_{G_a} = 1,2$ kg.m⁻³ pour le gaz qui suit la loi des gaz parfaits : $\rho_G = \rho_{G_a} \frac{P}{P_a}$.

Les grandeurs empiriques de la vitesse de drainage sont : $\alpha = 3 \cdot 10^{-5}$ m.s⁻¹, $\beta = 47 \cdot 10^{-3}$ m.s^{-(1+n)}, $n = -0,112$ et $t_0 = 40$ s. L'épaisseur de la couche lubrifiante est prise égale à 7 μm.}

La figure 4 présente la pression statique mesurée le long de la conduite pour différentes vitesses débitantes du gaz U_G . Les lignes pleines correspondent aux résultats numériques du modèle. On constate que la pression décroît linéairement depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la conduite.

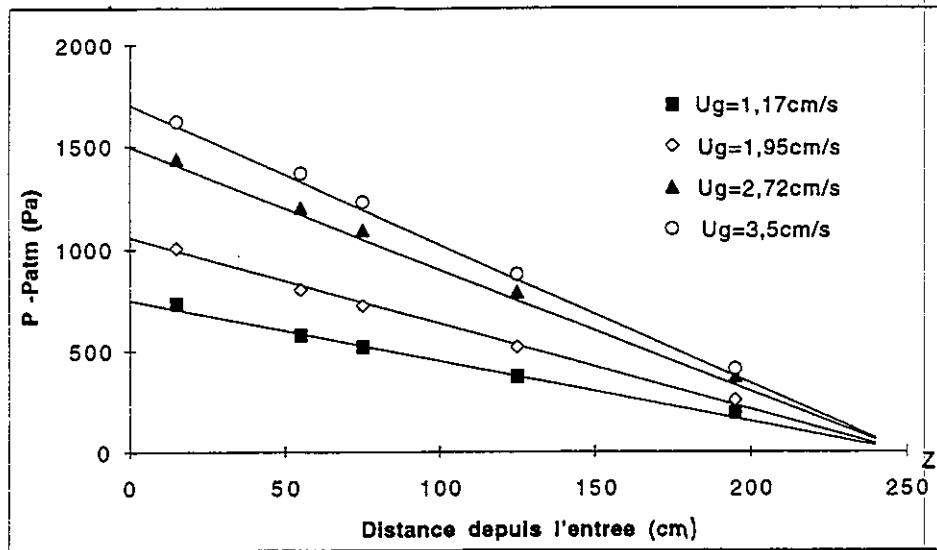


Fig. 4 : Evolution de la pression statique le long de la conduite pour différentes vitesses débitantes de gaz à vitesse débitante de liquide constante ($U_L = 0,75$ cm/s).

La figure 5 illustre le gradient de pression longitudinal. Il dépend linéairement de U_G entre 0,79 et 3,5 cm/s. Nous avons observé que l'écoulement change nettement de configuration au passage d'un seuil situé entre $U_G = 2$ cm/s et $U_G = 3,5$ cm/s. En effet, l'écoulement se produit sans mouvement relatif apparent entre les bulles jusqu'à ce seuil. Par contre, lorsque U_G dépasse ce seuil, la mousse apparaît beaucoup plus cisailée et la distribution de la taille des bulles est étalée. Lorsqu'on augmente U_G un écoulement de type "poches de gaz - bouchons de mousse" apparaît.

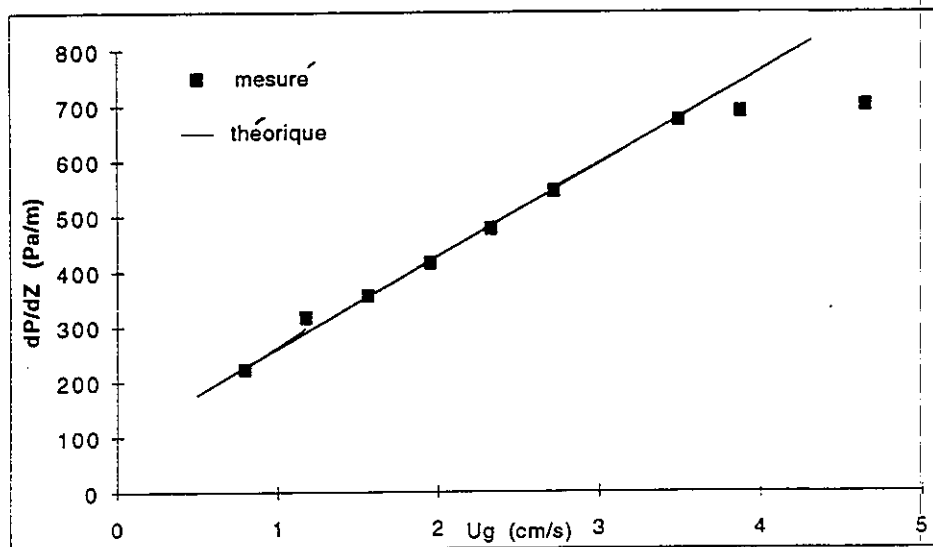


Fig. 5 : Gradient de pression dans la conduite pour différentes vitesses débitantes de gaz à vitesse débitante de liquide constante ($U_L = 0,75$ cm/s).

La figure 6 est un champ de vitesses instantannées obtenu par un système d'analyse d'image PIV (Particle Image Velocimetry) appliqué à un écoulement de mousse. Elle montre que l'hypothèse d'un profil de vitesse uniforme est justifiée dans la mousse à faible vitesse débitante du gaz (ici 1,17 cm/s). De plus, elle met en évidence la présence du film de drainage sur la paroi inférieure (entre 0 et 1 mm) par le biais d'un champ de vitesses instantannées presque inexistant. En effet, si dans la mousse les interfaces liquide-gaz diffusent la lumière et permettent ainsi l'exploitation du système PIV, dans le film de drainage, non ensemencé de particules solides, il n'y a quasiment aucun traceur décelable par la caméra CCD.

Lorsque la vitesse débitante du gaz dépasse 3 cm/s, on observe une désorganisation de l'écoulement et que la vitesse dans la mousse n'est plus uniforme mais croissante vers l'interface liquide-mousse inférieure. L'écoulement est fortement cisailé depuis le film de drainage jusqu'au 3/4 environ de la hauteur totale de la conduite.

Le passage de la configuration d'écoulement à l'autre résulte probablement d'un gradient vertical de la vitesse longitudinale de la mousse. Ainsi, l'hypothèse de vitesse uniforme dans la mousse n'est plus valide pour $U_G > 3$ cm/s.

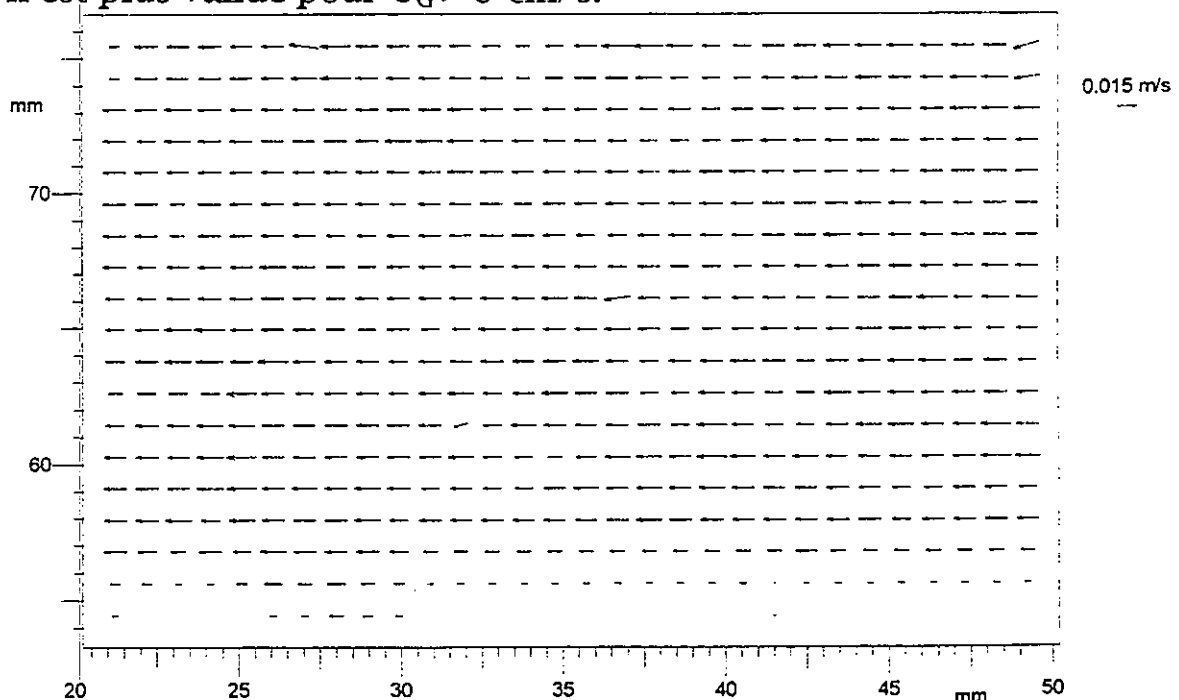


Fig. 6 : Champ de vitesses instantannées sur une paroi verticale de la conduite (40 cm de l'entrée) pour $U_L=0,75$ cm/s et $U_G=1,17$ cm/s.

CONCLUSION

A faible débit de mousse "humide" en écoulement en conduite, le gradient de pression dépend linéairement de la vitesse débitante du gaz.

Les résultats numériques obtenus à partir d'un modèle stratifié liquide/liquide-gaz/liquide sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour ce qui est des gradients de pression.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence la validité du modèle de type piston pour les mousses "humides" en écoulement relativement lent en conduite. En effet, à faible vitesse elles se comportent bien comme un solide alors qu'à vitesse plus élevée, elles s'écouleraient comme un fluide visqueux. Il sera intéressant d'établir une corrélation entre les vitesses débitantes des deux fluides au changement de configuration de l'écoulement.

Compte tenu de la rhéologie des mousses "humides" en écoulement en conduite, leur stabilité apparaît comme très dépendante de leurs vitesses et de la présence du film de drainage.

NOTATIONS

a : largeur intérieure de la conduite (m)

g : accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)

h : hauteur intérieure de la conduite (m)

M : débit massique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

v_d : vitesse de drainage de la mousse ($m.s^{-1}$)

P : pression statique (Pa)

T : température ($^{\circ}C$)

U : vitesse débitante ($m.s^{-1}$)

W : vitesse axiale ($m.s^{-1}$)

χ : fraction volumique (-)

μ : viscosité dynamique (Pa.s)

ρ : masse volumique ($kg.m^{-3}$)

τ : contrainte (Pa)

e_p : épaisseur de la couche lubrifiante (m)

Indices

F : film de drainage

G : gaz

i : interfacial

L : liquide

M : mousse

p : pariétal

BIBLIOGRAPHIE

BHAKTA A. & RUCKENSTEIN E. (1995)
Foams and concentrated emulsions : dynamics and "Phase" behavior
Langmuir, Vol. 11, N° 12, pp 4642-4652.

CALVERT J.R. (1990)
Pressure drop for foam flow through pipes
Int. J. Heat and Fluid Flow, Vol.11, N° 3, Sept, pp 236-241.

CALVERT J.R. & NEZHATI K. (1986)
A rheological model for a liquid-gas foam
Int. J. Heat and Fluid Flow, Vol.7, N° 3, Sept, pp 164-168.

GOTOVTSEV V.M. (1996)
Viscoelastic model for the plug flow of a foam in a cylindrical channel
Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Vol. 30, N° 6, pp 523-529.

VALKO P. & ECONOMIDES M.J. (1992)
Volume equalized constitutive equations for foamed polymer solutions
J.Rheol. 36 (6), August, pp1033-1055.

VERBIST G., WEAIRE D. & KRAYNIK A.M. (1996)
The foam drainage equation
Phys. : Condens. Matter, 8, pp 3715-3731.

WILSON (1996)
Foams - Theory, Measurements and Applications
PRUD'HOMME R.K. & KHAN S.A.
Surfactant Science Series, Vol. 57, p 262 ; Dekker.

FUSION D'AMIDON SOUS CISAILLEMENT

Barron C., Della Valle G., Vergnes B.*, Colonna P.

INRA, Laboratoire de Biochimie et Technologie des Glucides, rue de la Géraudière, BP 71627, 44316 Nantes Cedex 3.

* CEMEF, URA CNRS 1374, Ecole des Mines de Paris, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex.

Résumé

Différents traitements thermomécaniques ont été réalisés sur des échantillons d'amidon de pois lisse et de blé à de faibles teneurs en eau. Un rhéomètre à pré-cisaillement, le Rhéoplast, a permis d'effectuer des traitements comparables à ceux mis en oeuvre en cuisson-extrusion. La transformation de la matière est évaluée par calorimétrie différentielle et mesure de la viscosité intrinsèque. Le matériau est porté à haute température à la fois par cisaillement (dans une géométrie de Couette) et par conduction. Par comparaison avec les diagrammes de fusion, deux mécanismes de fusion sont proposés : l'un à dominante mécanique par frottement interparticulaire, l'autre plutôt régi par la conduction thermique.

Abstract

Pea and wheat starches, at low moisture content, were subjected to several thermomechanical treatments, under conditions similar to those of extrusion process, by means of a rheometer with pre-shearing, the Rheoplast. Starch transformation is evaluated by differential scanning calorimetry and intrinsic viscosity measurement. Starch is heated both by mechanical shearing (in a Couette rotational system) and heat conduction from the barrel. By comparison with starch phase transition diagrams, two mechanisms are proposed for starch melting: one based upon mechanical effect, *i.e.* interparticle friction, and the other based upon thermal effect.

INTRODUCTION

La cuisson-extrusion des produits amylicés exploite le passage de la matière d'un état solide divisé à un état fondu. Cette transition se caractérise par une cinétique et des conditions de

température et de cisaillement élevées. Elle constitue une étape clé tant pour les conditions de mise en oeuvre que pour le choix de la matière première (teneur en amylose, choix des ingrédients).

Les relations entre la transformation finale de l'amidon et l'ensemble des variables procédés ont été largement étudiées (Mercier *et al.*, 1979; Colonna et Mercier, 1983; Davidson *et al.*, 1984), sans qu'aucun mécanisme satisfaisant ne soit proposé pour décrire l'obtention d'une phase fondue homogène. Des outils de simulation sont nécessaires afin de simplifier l'étude des phénomènes mis en jeu lors de cette étape. Toutefois, la transformation de la matière doit être réalisée sous les mêmes contraintes thermomécaniques, et si possible, selon des cinétiques semblables. L'utilisation de la rhéométrie capillaire (Zheng et Wang, 1994; Fujio *et al.*, 1995) ne permet pas d'appliquer simultanément une énergie mécanique et thermique sur le matériau solide. Ces deux étapes sont séparées en une fusion par chauffage, suivie d'extrusion à travers un capillaire. En revanche, un rhéomètre à pré-cisaillement, le Rhéoplast, permet de fondre la matière sous l'action simultanée de la chaleur et du cisaillement. Cet outil a permis de mettre en évidence l'influence de l'histoire thermomécanique sur la dégradation macromoléculaire de l'amidon de maïs (Vergnes *et al.*, 1987). Il est ici utilisé afin d'étudier l'influence de la température de traitement sur la transformation de la matière amylacée.

MATERIELS ET METHODES

L'amidon de pois lisse utilisé provient de Cosucra S.A. (Fontenoy, Belgique), l'amidon de blé, d'Amylum Aquitaine (Bordeaux, France). Les teneurs en eau initiales sont respectivement de 10,7% et 12% (base totale humide), et sont ajustées pour le traitement à 30% et 28%.

1. Traitement thermomécanique

Le traitement thermomécanique est réalisé à l'aide du Rhéoplast qui est schématiquement constitué d'un cylindre tournant dans un cylindre coaxial fixe (géométrie de Couette) (figure 1).

La température est imposée dans le fourreau (6) par des colliers chauffants, et mesurée par un thermocouple (1) en contact avec la matière fondue. Le faible entrefer (2,5mm) de la zone de cisaillement permet un bon contrôle de la température de la matière. Le cisaillement imposé est contrôlé par la vitesse de rotation du piston central (5), et compte tenu des dimensions de la chambre, peut être considéré comme quasi-uniforme. Le taux de cisaillement moyen peut varier de 50 à 200s⁻¹. La durée de

traitement est là aussi parfaitement déterminée : elle peut varier de 5 à 60s, valeurs comparables au temps de séjour de la matière dans l'extrudeur (Davidson *et al.*, 1983). L'énergie mécanique fournie à la matière est directement obtenue par la mesure du couple opposé à la rotation du piston central, selon la relation :

$$SME = C \cdot N \cdot \Delta t / V \quad (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})$$

avec C le couple moyen (N.m), N la vitesse de rotation du piston central ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$), Δt la durée du traitement (s) et V le volume de matière traitée (m^3).

La plage d'énergie accessible varie de 10^6 à $10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$.

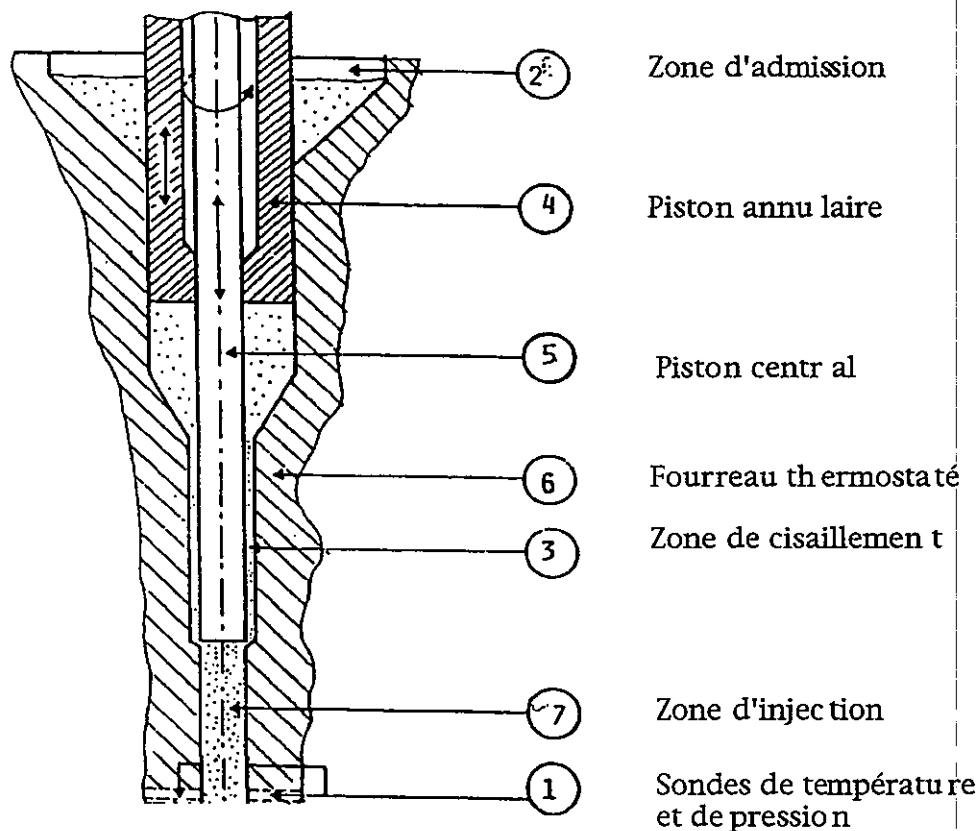


Figure 1. Schéma du Rhéoplast

Cet appareil traite des lots d'environ 15g d'amidon natif par cycle. Au début du cycle, la matière descend par gravité de la trémie d'alimentation (2) vers la zone de cisaillement fermée par le piston central, le piston annulaire (4) étant maintenu en position haute. Ce dernier pousse la poudre, la compacte légèrement afin de remplir tout le volume de la chambre alors que le piston central est mis en rotation à une vitesse définie. Une fois le compactage terminé, un temps de traitement pré-déterminé est appliqué à la matière. L'amidon natif est transformé de façon plus ou moins homogène par

le double effet de la température et du cisaillement imposés. Une fois cette phase terminée, la rotation du piston central est stoppée. Ce dernier remonte et la matière est transférée dans la seconde zone (7) par poussée du piston annulaire à une vitesse prédéfinie. Finalement, le piston central évacue la matière transformée en descendant à vitesse constante. La fin du cycle est marquée par le retour des pistons à leur position initiale. Le fonctionnement séquentiel permet de bien définir le traitement subi par la quantité de matière obtenue.

Les traitements ont été effectués pendant 30s, à une vitesse de rotation du piston central de 100rpm. Les températures de traitement sont différentes selon l'origine botanique de l'amidon. Elles sont égales à 95°C et 150°C pour l'amidon de pois lisse de teneur en eau égale à 30%, et à 100°C et 140°C pour l'amidon de blé de teneur en eau égale à 28%. Les températures de traitement ont été choisies en fonction de la température du maximum enthalpique T_{mp} déterminée par AED pour la teneur en eau correspondante. Le choix de cette température seuil est lié aux résultats de Garcia (1996) qui observe, sur de l'amidon de manioc, une disparition quasi totale des structures granulaires et cristallines au delà de cette valeur.

Chaque échantillon est découpé en tranches suffisamment fines pour être séché (étuve sous vide, 16h, 40°C) et conservé aisément.

2. Evaluation des modifications structurales

La persistance (ou la disparition) de structures granulaires est observée par microscopie photonique. Les échantillons traités au Rhéoplast sont tout d'abord humidifiés afin de réaliser des coupes de 10 μ m d'épaisseur à l'aide d'un microtome, après congélation rapide à -70°C. Ces coupes, séchées à 40°C, sont par la suite colorées au rouge Congo 1% et observées en fond clair afin de mettre en évidence les grains gélatinisés. L'organisation radiale des grains est visualisée par la biréfringence des grains sous lumière polarisée. La densité en grain d'amidon, et le gonflement des grains au cours de l'observation, interdit toute quantification des structures résiduelles par analyse d'image.

Le degré de fusion de la matière amylicée est évalué par l'enthalpie résiduelle de gélatinisation en excès d'eau. Les mesures sont réalisées par analyse enthalpique différentielle (DSC 121, Setaram). Un creuset en inox contenant 20mg d'échantillon et 100mg d'eau est chauffé de 10 à 160°C à une vitesse de 3°C/min. La cellule de référence contient 100mg d'eau.

L'état global de dégradation macromoléculaire de l'amidon est décrit par la valeur de viscosité intrinsèque $[\eta]$ de l'échantillon, par comparaison avec la valeur de viscosité intrinsèque du matériau à l'état natif. Elle est mesurée dans KOH 0,2N, à 25°C, à l'aide d'un viscosimètre automatique Ubbelohde. Partant d'une concentration initiale de 3mg.ml^{-1} , elle est déduite de l'extrapolation à concentration nulle de la viscosité spécifique.

RESULTATS ET DISCUSSION

En dépit du comportement délicat des matières amylacées dans le Rhéoplast (frittage, dégradation thermique), des échantillons représentatifs ont pu être obtenus aux températures de traitement choisies.

Amidon de blé

Les résultats sont présentés au tableau 1. L'observation en microscopie photonique en lumière polarisée de coupes colorées au rouge Congo montre, dans les échantillons traités à une température inférieure à T_{mp} , la coexistence de grains dont l'organisation radiale est conservée, et de grains gélatinisés. En revanche, lorsque la température de traitement est supérieure à T_{mp} , seuls ces derniers sont visibles. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en AED où seuls les échantillons traités à $T < T_{mp}$ présentent une enthalpie résiduelle de gélatinisation en excès d'eau, égale à 20% de celle de l'amidon natif. La matière a donc été fondue, même à une température de fourreau inférieure à la température de fusion. Mais cette fusion est partielle, contrairement à celle observée pour les échantillons traités à $T > T_{mp}$.

Tableau 1. Caractéristiques des amidons de blé (MC=28% b.h.) traités avec le Rhéoplast à 100rpm pendant 30s et à deux températures (100°C et 140°C), par comparaison avec l'amidon de blé natif. (nd : non déterminé)

	T < T _{mp}		T > T _{mp}	Amidon natif
	centre	périphérie		
Microscopie photonique				
lumière polarisée		nd	-	croix de Malte
coloration rouge Congo	croix de Malte positive	nd	positive	-
A.E.D. en excès d'eau				
ΔH (J.g ⁻¹)	-2,0	-5,4	0	-10,6
Viscosité intrinsèque				
(ml.g ⁻¹)	175	nd	203	220

Cette fusion partielle de la matière amylacée s'accompagne d'une dépolymérisation partielle des macromolécules, comme l'indique la diminution significative de viscosité intrinsèque entre l'amidon natif et l'amidon traité à $T < T_{mp}$. Cette dégradation macromoléculaire n'est peu ou pas observée pour les échantillons traités à une température supérieure à T_{mp} .

Par ailleurs, les joncs sortis du Rhéoplast traités à une température inférieure à T_{mp} , présentent une hétérogénéité radiale. La partie périphérique se caractérise par une enthalpie résiduelle de gélatinisation en excès d'eau de 2 à 3 fois supérieure à celle de la partie centrale. La matière amylacée située au centre du jonc est donc plus fondue que la partie périphérique. Cette partie centrale correspond à la matière la plus proche du piston central dans la zone de cisaillement du Rhéoplast. La transformation de l'amidon est donc maximale pour la zone proche de la pièce qui se met en mouvement dans la phase de cisaillement. Ce phénomène n'est pas observé lorsque la température de traitement est supérieure à T_{mp} .

Ces résultats préliminaires permettent de proposer deux mécanismes de fusion dans le cas de l'amidon de blé :

- le premier à dominante mécanique avec croissance de la couche fondue à partir des pièces en mouvement : dans ce cas, la fusion serait partielle et s'accompagnerait d'une dépolymérisation partielle, sous l'effet d'une rupture éventuelle des grains.

- le second à dominante thermique se déroulerait lorsque la température de traitement est supérieure à la température de fusion. La fusion s'effectuerait avec peu ou pas de dégradation macromoléculaire et pourrait être due à l'apport de chaleur par conduction ou à la dissipation visqueuse, liée au mouvement des premières couches fondues. Ce cas serait plus en accord avec les hypothèses du modèle développé par Vergnes *et al.* (1987) qui considèrent que l'échauffement, et la fusion, de la matière amylacée est due dans un premier temps à la conduction thermique, puis au cisaillement de la matière fondue.

Amidon de pois lisse

Les résultats sont présentés au tableau 2. Ils montrent également l'influence de la température du fourreau. La fusion de l'amidon est totale à $T > T_{mp}$ et partielle à $T < T_{mp}$, avec une hétérogénéité radiale marquée des échantillons. Toutefois, le comportement du pois lisse à $T < T_{mp}$ est différent : la dégradation macromoléculaire observée chez le blé n'est pas significative dans ce cas. Les valeurs de viscosité intrinsèque sont similaires à celles obtenues pour les

échantillons traités à une température supérieure à celle du maximum enthalpique.

Tableau 2. Caractéristiques des amidons de pois lisse (MC=30% b.h.) traités avec le Rhéoplast à 100rpm pendant 30s et à deux températures (définies par rapport à la température de maximum enthalpique T_{mp} : 95°C et 150°C), par comparaison avec l'amidon de pois lisse natif. (nd : non déterminé)

	$T < T_{mp}$		$T > T_{mp}$	Amidon natif
	centre	périphérie		
Microscopie photonique				
lumière polarisée	croix	croix	nd	croix
coloration au rouge Congo	positive	positive	nd	-
AED en excès d'eau				
DH résiduelle (J.g-1)	-3,15	-6,9	0	-15,2
Viscosité intrinsèque				
(ml.g-1)	204	196	207	228

L'énergie mécanique spécifique (SME) fournie à la matière lors du traitement à $T < T_{mp}$ est comparable pour les deux types d'amidon : la SME est égale à $2,1 \cdot 10^8$ J/m³ pour le blé et à $2,65 \cdot 10^8$ J/m³ pour le pois. Cette différence de comportement pourrait donc s'expliquer :

- par une sensibilité différente de ces amidons aux contraintes mécaniques. Le grain d'amidon de pois lisse présente une structure périphérique résistante, mise en évidence par hydrolyse enzymatique (Gallant, 1974), alors que le grain d'amidon de blé est plus homogène.

- par des frottements interparticulaires plus faibles lors de la transformation du pois. En effet, le compactage de la matière solide peut être différent (la distribution en taille des grains de ces deux types d'amidon est légèrement différente), et le coefficient de frottement de divers amidons étudiés chute fortement entre 25 et 30% d'eau (Della Valle et Vergnes, 1994). La différence de teneur en eau entre les amidons utilisés peut induire une différence de coefficient de frottement.

Les grains d'amidon de pois lisse ont donc pu être érodés superficiellement plutôt que fracturés.

CONCLUSION

Le Rhéoplast, rhéomètre à pré-cisaillement, a permis d'effectuer des traitements thermomécaniques comparables à ceux mis en oeuvre en extrusion. La matière, sous forme de poudre, est transformée sous l'action simultanée de la chaleur et du cisaillement. Selon la température de traitement, deux types de produits ont été obtenus. Lorsque cette dernière est supérieure à la température de

maximum enthalpique (déterminée par AED dans des conditions cinétiques différentes), l'amidon se présente sous la forme d'un ensemble homogène totalement fondu comportant cependant des amas de grains fantômes. Si la température de fourreau est inférieure à cette température seuil, des grains d'amidons, plus ou moins transformés, sont en suspension dans une phase homogène fondue. Deux mécanismes de fusion peuvent être proposés : l'un à dominante thermique, l'autre à dominante mécanique à partir des pièces en mouvement. Ces hypothèses demandent à être confirmées par l'utilisation de différentes méthodes analytiques permettant de déterminer les différents niveaux d'échelle structurale impliqués dans ce phénomène.

Références bibliographiques :

- Colonna P./ Mercier C. (1983). Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids. *Carbohydr. Polym.*, 3, 87-108.
- Davidson V.J., Paton D., Diosady L.L. and Spratt W.A. (1983). Residence time distributions for wheat starch in a single screw extruder. *J. Food Sci.*, 48, 1157-1161.
- Davidson, V. J., Paton, D., Diosady, L. L. and Larocque, G. (1984). Degradation of wheat starch in a single screw extruder : characteristics of extruded starch polymers. *J. Food Sci.*, 49, 453-458.
- Della Valle G. and Vergnes B. (1994). Propriétés thermophysiques et rhéologiques des substrats utilisés en cuisson-extrusion. in "La cuisson extrusion", Colonna P. et Della Valle G. (eds), Tec&Doc, Paris, 440-467.
- Fujio Y., Igura N. and Hayakawa I. (1995). Depolymerization of molten-moisturized-starch molecules by shearing-force under high temperature. *Starch/Stärke*, 47 (4), 143-145.
- Gallant D. (1974). Contribution à l'étude de la structure et de l'ultrastructure du grain d'amidon. Thèse de doctorat, université Paris VI, 125p.
- Garcia V. (1996). Transitions thermiques de l'amidon de manioc en milieu peu hydratés. Thèse de doctorat, INA-PG, 174p.
- Mercier C., Charbonnière R., Gallant D. and Guilbot A. (1979). Structural modification of various starches by extrusion cooking with a twin-screw french extruder. in "Polysaccharides in Food", Blanshard J.M.V. and Mitchell J.R. (eds), Butterworths, London, 153-170.
- Vergnes B., Villemaire J.P., Colonna P. and Tayeb J. (1987). Interrelationships between thermomechanical treatment and macromolecular degradation of maize starch in a novel rheometer with preshearing. *J. Cereal Sci.*, 5, 189-202.
- Zheng X. and Wang S.S. (1994). Shear induced starch conversion during extrusion. *J. Food Sci.*, 59 (5), 1137-1143.

APPORT D'UNE METHODE RHEOLOGIQUE DYNAMIQUE A LA COMPREHENSION DE LA CUISSON DES PATES BISCUITIÈRES

Chevallier* S., Della Valle G., Lourdin D., Colonna P.
Institut National de la Recherche Agronomique
BP 71627 44316 Nantes cedex 03
*DANONE, Centre de Recherches Jean Thèves
BP 16, 91207 Athis-Mons cedex

Résumé

L'évolution des propriétés rhéologiques d'une pâte biscuitière au cours de la cuisson a été étudiée par analyse thermomécanique dynamique (DMTA). Cet outil, utilisé dans des conditions les plus proches de la cuisson, a permis d'appréhender certains mécanismes mis en jeu lors de la cuisson : la génération de gaz par la mesure des variations d'épaisseur de l'échantillon et les transitions de phases au sein de la pâte par l'enregistrement des modules de stockage E' et de perte E'' . L'analyse des modifications physico-chimiques des biscuits au cours de la cuisson dans un four pilote a permis d'attribuer les températures de transitions obtenues par DMTA.

Abstract

Rheological properties of a semi-sweet biscuit dough during baking were studied by Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). This tool allowed the simulation of baking at a laboratory scale and the study of some mechanisms involved in baking such as production of gas and phase transitions in dough by recording the sample height variation and storage and loss moduli. Biochemical analysis of starch and proteins modifications during baking in a pilot-scale oven were in agreement with the temperatures of transition determined by DMTA.

INTRODUCTION

Le procédé de cuisson consiste en la transformation d'une pâte viscoélastique en un produit cuit solide. La texture finale du biscuit

résulte de la solidification d'un matériau expansé sous l'action de la vaporisation de l'eau et de l'émission des gaz de décomposition des poudres levantes. A ces forces d'expansion s'oppose une résistance en cours de cuisson due à la perte d'eau et aux liaisons covalentes qui sont induites par les dénaturations thermiques des constituants biochimiques (protéines). L'objectif de ce travail est de suivre l'évolution des propriétés rhéologiques d'une pâte biscuitière au cours de sa cuisson et de relier ces résultats aux modifications biochimiques du produit.

MATERIEL ET METHODES

Matériel

La pâte choisie pour cette étude est celle d'un biscuit sec classique dont la composition en base humide est la suivante:

farine	58%
sucres	20%
matières grasses	10%
eau	10%
poudres levantes	
et arôme	2%

En tenant compte de l'humidité des différents ingrédients, la teneur en eau totale de la pâte est de 20,1% (m.h.). La pâte laminée forme une bande de 2 mm d'épaisseur dans laquelle sont prélevés les échantillons sous forme de cylindres de 17 mm de diamètre. Les résultats présentés sont la moyenne de trois essais.

Méthodes

Une DMTA MkIII (Polymer Laboratories, Loughborough, U.K.) a été utilisée en mode compression. L'échantillon, de 2 mm d'épaisseur, est placé entre deux plateaux de 17 mm de diamètre dont l'un oscille à une fréquence de 5 Hz, la déformation est de 0.25%. Une force statique constante est appliquée à l'échantillon afin de maintenir le contact entre les plateaux et l'échantillon. Elle sera considérée comme négligeable et le déplacement du plateau au cours du chauffage sera assimilé à la dilatation de l'échantillon (notée Δe). Une cinétique unique de chauffage de 3°C/min entre 20°C et 160°C a été choisie. Un analyseur thermogravimétrique TGA7 (Perkin Elmer) a permis d'enregistrer la perte de poids des échantillons (30 mg) en fonction de la température, dans les mêmes conditions de chauffage que la DMTA.

RESULTATS

La figure 1 présente les variations du module de stockage E' et du module de perte E'' en fonction de la température. En parallèle est également représentée la variation d'épaisseur Δe de l'échantillon au cours du chauffage. Les modules E' et E'' , d'abord constants autour de 320 kPa et 230 kPa respectivement en début de cuisson, décroissent à partir de 50°C pour atteindre leur minima, 52 kPa et 20 kPa respectivement, vers 110°C. A partir de cette température, ils augmentent pour retrouver leur valeur initiale vers 150°C. L'échantillon s'écrase très légèrement jusqu'à 45°C (-0.8%), puis commence à se dilater, avec une très nette accélération à partir de 80°C, pour atteindre son maximum à 110°C, température correspondant aux valeurs minimales des modules E' et E'' . La variation d'épaisseur Δe est alors de 42.9%. Au-delà de 110°C, Δe diminue jusqu'à 17.0% à 150°C.

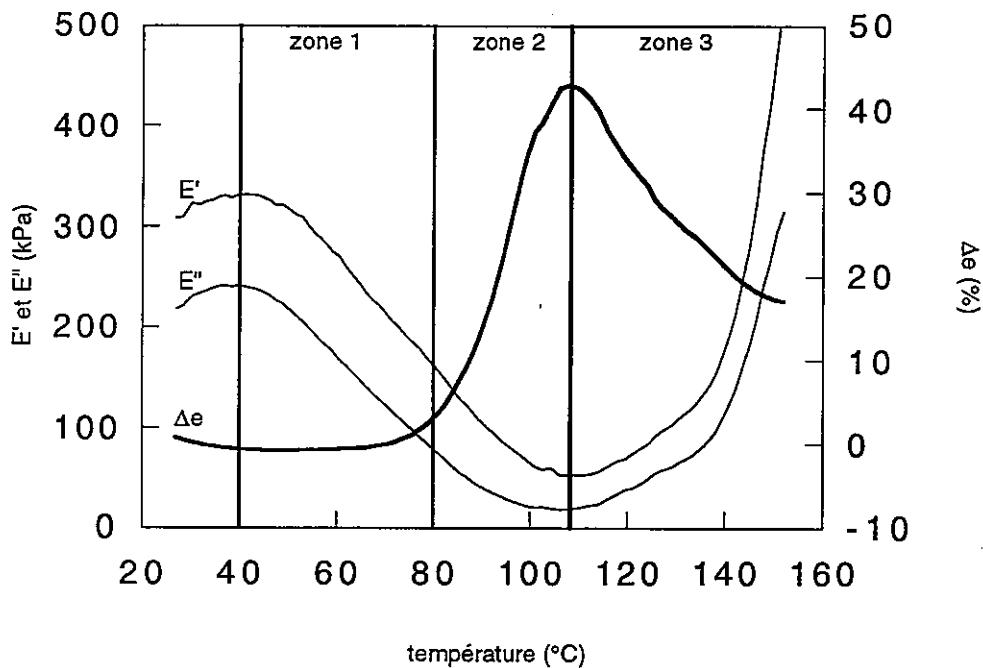


Fig. 1 : Variations du module de stockage E' , du module de perte E'' et de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température.

La figure 2 présente les variations de $\tan\delta$ définie par le rapport E''/E' . Après une légère croissance de 25°C à 45°C, $\tan\delta$ chute pour atteindre un minimum de 0.32 vers 105°C, puis remonte jusqu'à 0.65 à 140°C, et, enfin, décroît à nouveau au-delà de cette température.

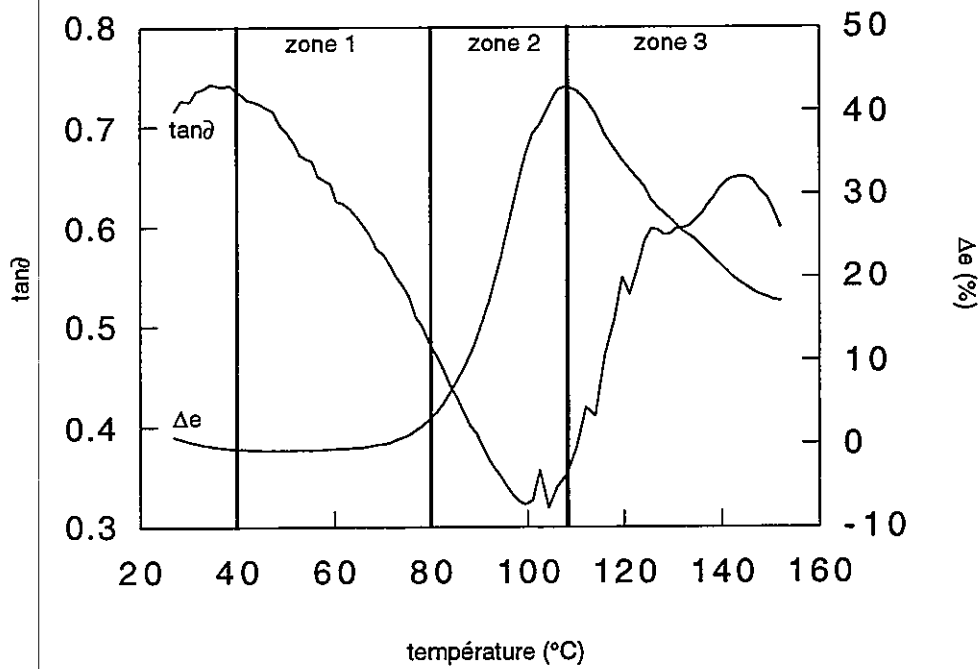


Fig. 2 : Variations de $\tan\delta$ et de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température.

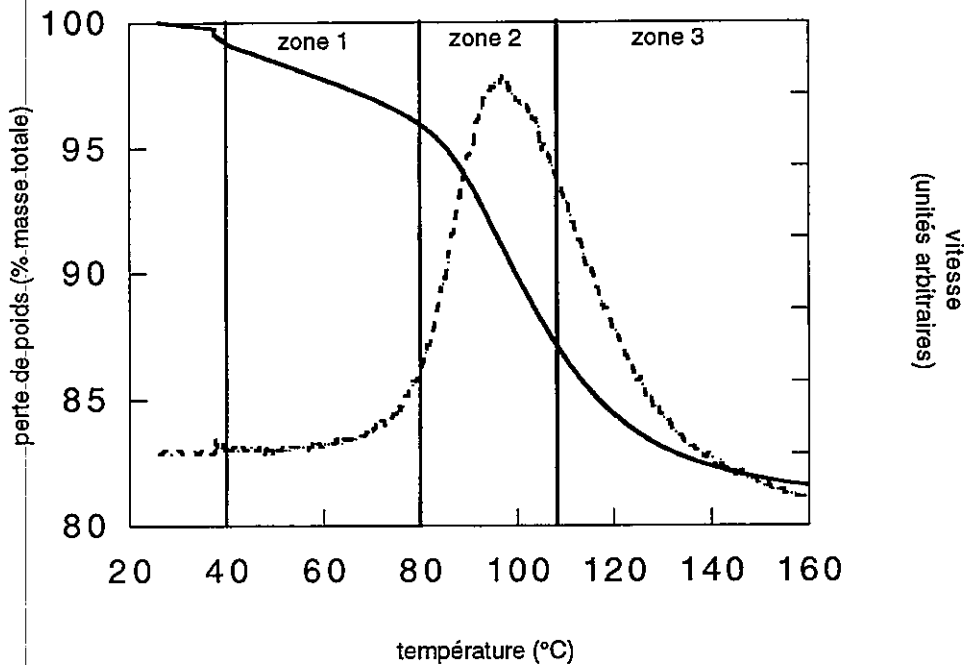


Fig. 3 : Perte de poids et sa dérivée par rapport au temps (vitesse) en fonction de la température.

La figure 3 représente les données acquises par thermogravimétrie sur les échantillons de pâte, d'une part la perte de poids de l'échantillon exprimée en pourcentage de la masse totale initiale, et, d'autre part, la dérivée première par rapport au temps de la courbe de perte de poids, qui nous donne la vitesse de perte de poids. Celle-ci nous permet de définir 3 températures caractéristiques : la température de début de la perte de poids, 79.2°C, la température du maximum de vitesse, 97.1°C, et la température à laquelle tous les gaz pratiquement se sont échappés (gaz de décomposition des poudres levantes et vapeur d'eau), 140°C.

DISCUSSION

Les variations des différentes grandeurs enregistrées lors du chauffage des échantillons de pâte permettent de définir 3 domaines de températures sur lesquelles le comportement mécanique de l'échantillon est modifié.

Zone 1 : [45°C ; 80°C]

Les modules E' et E'' diminuent régulièrement en raison de l'augmentation de température. Etant donné les valeurs de $\tan\delta$ obtenues, la pâte présente le comportement d'un solide viscoélastique ($E' > E''$ et $\delta < 45^\circ$) [1] dont le caractère "solide" s'accroît.

Zone 2 : [80°C ; 110°C]

A partir de 80°C, début de l'expansion, la pâte perd rapidement du poids, essentiellement de l'eau par évaporation, mais aussi, dans une plus faible proportion, des gaz de décomposition des poudres levantes. Le volume de l'échantillon de pâte augmente et, par conséquent sa masse volumique diminue. Les modules E' et E'' diminuent régulièrement pour atteindre leur minima à 110°C. Le caractère solide exprimé par $\tan\delta$ atteint son maximum à 110°C, température correspondant également au maximum d'expansion du produit.

Zone 3 : [110°C ; 150°C]

L'épaisseur des échantillons inverse son sens de variation pour diminuer, les modules E' et E'' augmentent continûment, ce qui est caractéristique du comportement d'une mousse fragile cassante [1].

Les résultats présentés ici sont en accord avec ceux publiés pour la pâte à cake et la pâte à pain [2, 3] en ce qui concerne le sens et l'amplitude de variation des modules E' et E'' . En revanche, les températures caractéristiques des différents comportements mécaniques diffèrent en raison de la différence de formulation des

produits. En effet, la pâte à cake est beaucoup plus riche en protéines (15.3% m.t.) et la pâte à pain est beaucoup plus hydratée (40% m.t.) que la pâte à biscuit (protéines 6.0% m.t., eau 20.1% m.t.). L'analyse des modifications biochimiques des biscuits au cours de la cuisson dans un four pilote (résultats non montrés) ne permet pas de déterminer une température caractéristique d'une modification importante de l'amidon. En effet, étant donné la faible hydratation de la pâte et la proportion importante de sucres, peu d'amidon est gélatinisé au cours de la cuisson, à l'inverse de la pâte à cake ou du pain. En revanche, le suivi de la solubilité des protéines dans un tampon d'extraction (phosphate de sodium 0.1M, pH 6.9) permet de définir des températures caractéristiques. En effet, le taux de protéines solubles dans le tampon d'extraction est de 93.7% des protéines totales à 85°C, 53.6% à 110°C, puis 42.3% à 140°C. Si la perte de solubilité est attribuée à la dénaturation et la réticulation des protéines, celles-ci pourraient intervenir dans la diminution de E'' et $\tan\delta$, confirmant le rôle de la formation d'un réseau protéique sur la zone 2 [80°C ; 110°C].

CONCLUSION

La DMTA est une méthode non-destructive qui a permis de suivre la formation de la structure induite thermiquement d'un biscuit. L'application des connaissances développées sur les polymères synthétiques à l'aide de cet outil, aux produits complexes et hétérogènes que sont les aliments devrait permettre la compréhension et le suivi de la structuration de tels produits.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] GIBSON, L.J. and ASHBY M.F. (1988). Cellular solids. Structure and properties. Pergamon Press, Oxford.
- [2] DEA, I.C.M., RICHARDSON, R.K. and ROSS-MURPHY, S.B. (1984). Characterisation of rheological changes during the processing of food materials. In *Gums and Stabilizers for the Food Industry 2*, Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. eds, Oxford, Pergamon Press, pp 357-366.
- [3] NGO, W.H. and TARANTO, M.V. (1986). Effect of sucrose level on the rheological properties of cake batters. *Cereal Foods World*, 31(4), 317-322.

MODELISATION DE L'EXPANSION D'EXTRUDES A BASE DE SEMOULE DE MAIS PAR L'ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU FONDU DANS L'EXTRUDEUR

A. DESRUMAUX, J.M BOUVIER*, J.P. PAIN, J. BURRI**
UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE
Division des Technologies Agro-alimentaires Industrielles
Centre Recherches Royallieu
BP 549- 60205 COMPIEGNE - FRANCE

* CLEXTRAL SA-BP10
42702 FIRMINY-FRANCE

** Société NESTLE
R&D Center
ORBE-SUISSE

Résumé

Le phénomène d'expansion qui s'opère à la sortie de filière de l'extrudeur apparaît comme la clef du mécanisme de formation de texture. L'expansion de la pâte est étroitement liée aux caractéristiques physiques et rhéologiques du fondu dans l'extrudeur. Des corrélations importantes, permettant une meilleure compréhension du mécanisme d'expansion, sont ici mises en évidence d'une part entre les indices d'expansion et $\Delta P/\mu$ (ΔP : différence entre la pression de vapeur saturante et la pression atmosphérique, μ : viscosité du fondu) et d'autre part entre les indices d'expansion et $\Delta P_{\text{entrée}}$ (saut de pression à l'entrée du rhéomètre).

Synopsis

Expansion mechanism, which determines the texture of the extrudates, depends upon the melt characteristics. Relations have been found between the expansion indices of the extrudates and $\Delta P/\mu$ (ΔP : pressure drop between the pressure of saturating vapor and ambient pressure, μ : viscosity of the melt), and between the expansion indices and $\Delta P_{\text{entrée}}$ (rheometer entrance pressure drop), improving the knowledge in the expansion mechanism.

Introduction

La cuisson-extrusion permet d'accéder à une large gamme de produits aux propriétés de texture unique (snacks, pet food...). Cependant le mécanisme de formation de cette texture est encore mal compris. Le changement même minime d'un des paramètres du procédé modifie la qualité du produit en sortie de filière. Récemment (DESRUMAUX, 1996), nous avons pu montrer que le phénomène d'expansion était au centre de la formation de texture. Le phénomène d'expansion est lui même fortement lié aux propriétés physiques de la pâte dans l'extrudeur.

Afin de mieux comprendre le phénomène d'expansion, nous avons recherché des corrélations entre les indices d'expansion et des paramètres tenant compte des propriétés physiques et rhéologiques du fondu.

Matériel et Méthodes

Matière première utilisée

Pour toutes les extrusions, nous avons utilisés des lots de semoules de maïs Champagne maïs S10, de tailles moyennes granulométriques allant de 100 μm à 600 μm . Certaines extrusions ont été effectuées en modifiant les conditions opératoires et la taille moyenne des semoules utilisées. D'autres extrusions ont été réalisées à conditions opératoires constantes, en ajoutant des acides gras.

Cuisson-extrusion

Nous avons utilisé un extrudeur baxis CLEXTRAL BC45 à vis corotatives et copénétrantes. Toutes les extrusions ont été réalisées avec le même profil de vis, la même température de consigne de chauffe du fourreau (150°C) et la même teneur en eau (18,4% massique). Au niveau de la plaque avant, la température et la pression du mélange ont été mesurées en ligne grâce à un capteur Dynisco TPT 463a.

Avant de passer dans la filière de type "pain plat", la pâte passe dans un rhéomètre à section plate, équipé de deux capteurs de pression. La section de passage du rhéomètre peut être modifiée grâce à une pièce amovible. On peut ainsi jouer sur le taux de cisaillement au sein de l'appareil. Trois sections de passage différentes sont disponibles, et on peut calculer pour chaque section de hauteur e et de largeur l :

- son diamètre hydraulique D_h (MIDOUX, 1988):

$$D_h = \frac{(2 \cdot e \cdot l)}{(e + l)}$$

- son coefficient de non-circularité λ (MIDOUX, 1988):

$$\lambda = \frac{1,5}{\left[\left(1 - 0,351 \cdot \left(\frac{e}{l} \right) \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{e}{l} \right) \right) \right]^2}$$

Le rhéomètre est chauffé par deux cartouches chauffantes. Un thermocouple affleurant dans la filière du rhéomètre permet de mesurer la température de la pâte et de l'ajuster, par un système de régulation, à celle mesurée sur la plaque avant.

Le rhéomètre est équipé de deux capteurs de pression, placés affleurant sur la partie supérieure de l'appareil et distants de 40 mm. Ils permettent de mesurer la perte de charge dans la conduite ΔP_f et donc de calculer la viscosité apparente μ_a du fondu.

En effet, si l'on considère l'écoulement d'un fluide dans une section de passage de diamètre hydraulique D_h , l'équation du mouvement donne :

$$\tau_{\omega} = D_h \cdot \Delta P_f / 4L$$

avec τ_{ω} (Pa) : valeur moyenne de la contrainte de cisaillement à la paroi.

ΔP_f (Pa) : perte de charge mesurée entre les capteurs A et B, sur la distance

L (m).

Le taux de cisaillement à la paroi γ_ω (s^{-1}) est obtenu en appliquant la relation de RABINOWITSCH (relation valable pour tous les fluides indépendants du temps en écoulement laminaire établi) :

$$\gamma_\omega = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \cdot \lambda \cdot \frac{8U_m}{D_h}$$

λ : coefficient de non circularité de la section de passage.

U_m ($m \cdot s^{-1}$) : vitesse moyenne de la matière, soit $U_m = Q_v / \Omega$, Ω (m^2) est la section de passage du viscoélastomètre et Q_v (m^3/s) est le débit volumique du fluide.

L'indice d'écoulement n est défini par :

$$n = \frac{d(\ln \tau_\omega)}{d\left(\ln\left(\frac{8\lambda U_m}{D_h}\right)\right)}$$

n est donc la pente de la tangente des courbes $\ln \tau_\omega$ vs $\ln(8\lambda U_m/D_h)$. Si l'on travaille à énergie mécanique spécifique constante, ces courbes sont des droites dont l'indice d'écoulement en est la pente. Dans notre cas, nous avons obtenu $n=0,26$, le comportement du fondu est donc rhéofluidifiant.

On définit la viscosité apparente μ_a (Pa/s) par : $\mu_a = \tau_\omega / \gamma_\omega$

Mesure des indices d'expansion

Pour chaque prise d'échantillons, nous avons déterminé les indices d'expansion longitudinale (LEI), radiale (SEI) moyens des extrudés selon les définitions suivantes données par ALVAREZ-MARTINEZ *et al.* (1988), en effectuant des mesures au pied à coulisse sur huit barres d'extrudés par point expérimental.

- Indice d'expansion longitudinale LEI :

$$LEI = \frac{[\rho_d \cdot S_d \cdot (1 - M_d)]}{[\rho \cdot S \cdot (1 - M_e)]}$$

ρ_d : masse volumique de la pâte dans la filière (on prendra $\rho_d = 1400 \text{ kg/m}^3$).

ρ : masse volumique de l'extrudé (kg/m^3).

S : section radiale de l'extrudé (m^2) égale à $\Pi \cdot R^2$ avec R rayon équivalent de l'extrudé.

S_d : section de la filière (m^2) égale à $\Pi \cdot R_d^2$ avec R_d diamètre équivalent de la filière.

M_d : humidité de la pâte dans la filière.

M_e : humidité de l'extrudé.

- Indice d'expansion radiale SEI :

$$SEI = S / S_d$$

Résultats et discussion

Modélisation par $\Delta P/\mu$

Nous avons pu montrer que les indices d'expansion étaient fortement corrélés à la température et à la pression du fondu mesurées au niveau de la plaque avant (coefficients de corrélation $>0,85$ pour SEI et LEI). Les modifications de température et de pression du fondu se répercutent sur la pression de vapeur saturante en filière et sur la viscosité du fondu. D'où l'idée de modéliser l'expansion par un paramètre qui prend en compte ces effets.

Nous avons donc repris l'équation développée par KOKINI *et al* (1992) et qui s'inspire de la dynamique de croissance des bulles dans les mousses, proposée par AMON et DENSON (1984). Grâce à un certain nombre d'hypothèses (fluide incompressible, changement de densité avec la température négligeable, tension de surface négligeable devant les forces visqueuses), KOKINI *et al* (1992) obtiennent l'équation de croissance des bulles de rayon R :

$$\frac{\dot{R}}{R} = \left(\frac{V + R^3}{4\eta V} \right) \cdot [\Delta P] = \text{cst} \cdot \frac{\Delta P}{\eta}$$

$$\Delta P = P_{\text{sat}_v} - P_{\text{atm}}$$

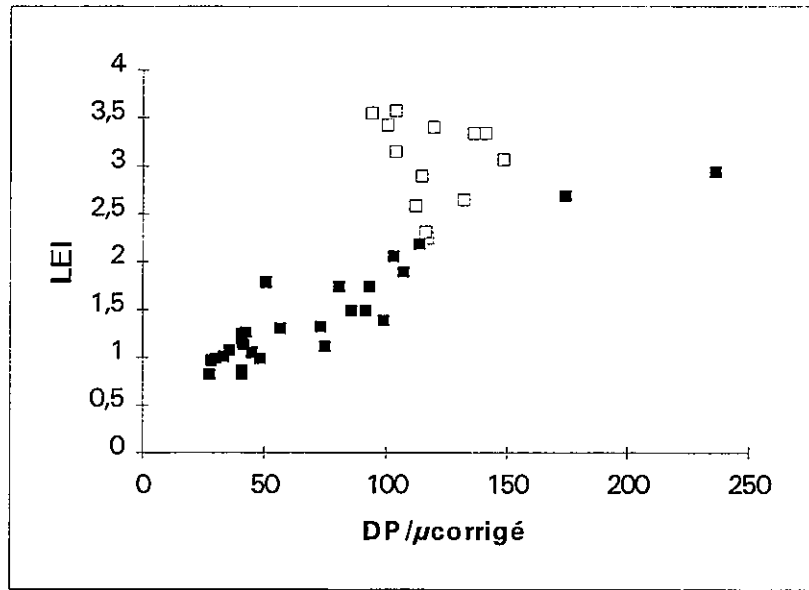
P_{sat_v} et P_{atm} = pression de vapeur saturante (prise à température de la filière), et pression ambiante à la sortie de l'extrudeur

ρ, η = masse volumique et viscosité de cisaillement du liquide

V = volume de la bulle divisé par $4\pi/3$

Grâce à la température de la pâte mesurée au sein du rhéomètre juste avant la sortie du produit, on peut à l'aide des tables de vapeur saturante, déterminer P_{sat_v} et donc ΔP . Cependant les extrusions ayant été réalisées à section de passage de rhéomètre différentes, nous nous sommes affranchis de l'effet du taux de cisaillement en corrigeant la viscosité et nous avons tracé les indices d'expansion en fonction de

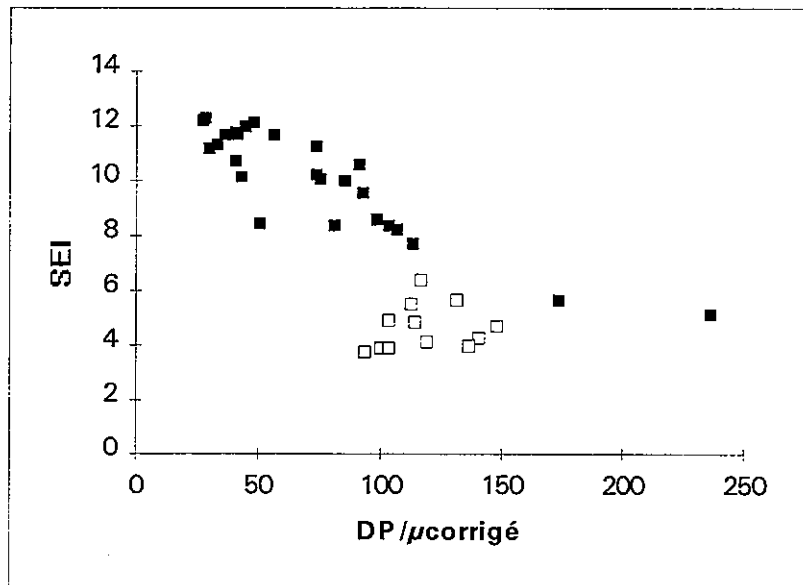
$$\left(\frac{\mu_{\text{réel}}}{\gamma^{n-1}} \right) = \left(\mu_{\text{corrigé}} \right)$$



- figure 1 : Corrélations entre LEI et $\Delta P/\mu_{\text{corrigé}}$ -
Carrés blancs : avec ajout d'acides gras, carrés noirs : sans ajout

Modélisation de la corrélation par une loi puissance :

$$LEI = e^{-2,67} \cdot \left(\frac{\Delta P}{\mu_{\text{corrigé}}} \right)^{0,74} \quad r^2 = 0,74$$



- figure 2 : Corrélations entre SEI et $\Delta P/\mu_{\text{corrigé}}$ -
Carrés blancs : avec ajout d'acides gras, carrés noirs : sans ajout

$$SEI = e^{4,57} \cdot \left(\frac{\Delta P}{\mu_{\text{corrigé}}} \right)^{-0,58} \quad r^2 = 0,63$$

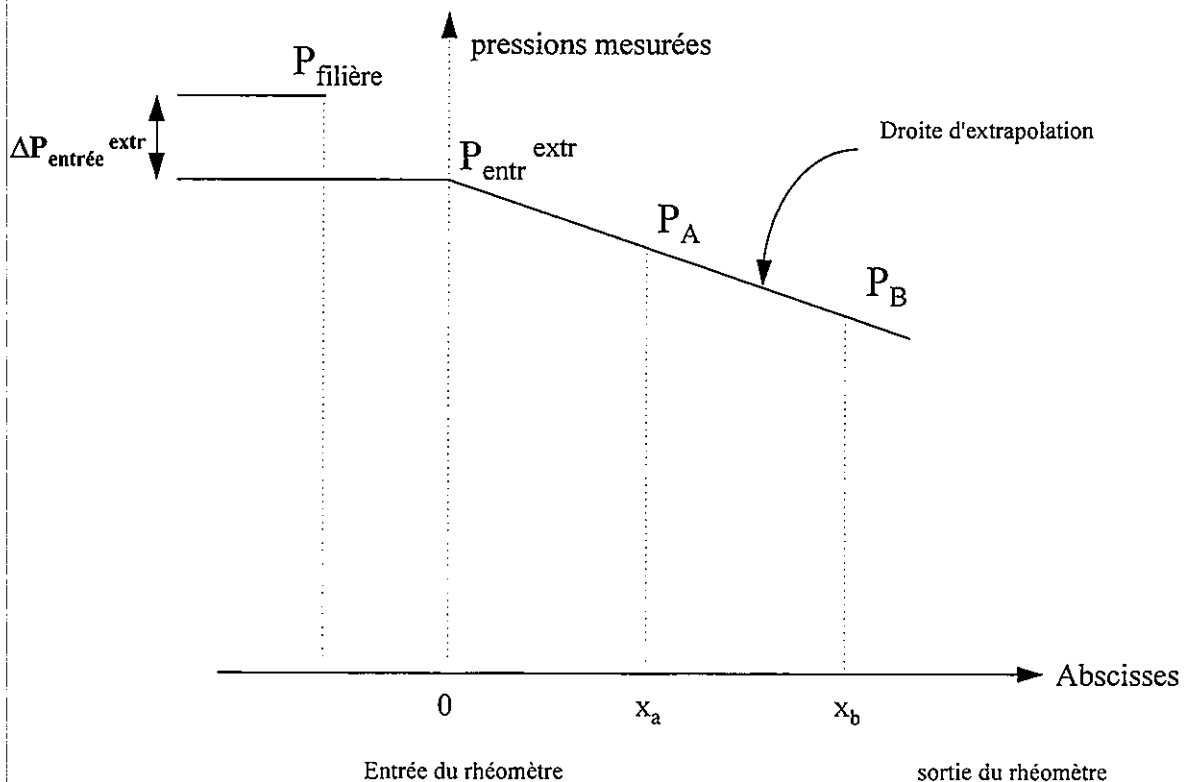
Les courbes obtenues avec la viscosité corrigée permettent de modéliser les indices d'expansion suivant des lois puissances de $\frac{\Delta P}{\left(\frac{\mu_{rel}}{\gamma^{n-1}}\right)}$.

Cependant, la modélisation de l'expansion par le rapport $\Delta P/\mu$ ne considère que la vaporisation de l'eau et les forces visqueuses, elle ne tient pas compte des forces élastiques qui interviennent aussi dans le mécanisme d'expansion. Cette modélisation n'explique pas le comportement des points avec ajout d'acides gras. Or, il est vraisemblable que dans le cas de l'ajout d'acides gras, la formation de complexes amylose-acides gras diminue l'élasticité de la pâte et donc modifie le mécanisme d'expansion en inhibant le gonflement radial.

Modélisation par $\Delta P_{entrée}$

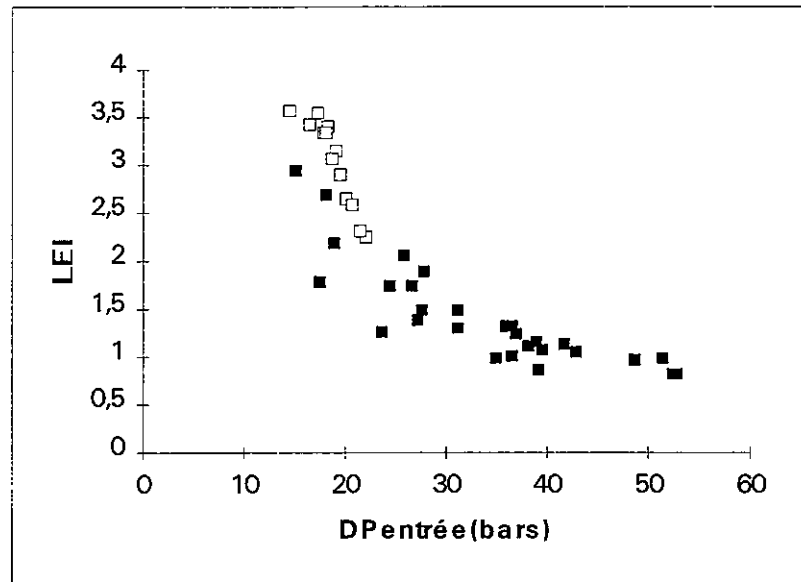
Lorsque la pâte entre dans la filière du rhéomètre, il se produit non seulement des effets visqueux, que l'on peut corriger par la correction limite de BAGLEY, mais aussi des tensions élastiques qui commencent à se relaxer dans la filière en un temps de relaxation dépendant de la nature du fluide (LEBLANC, 1974).

Le saut de pression à l'entrée $\Delta P_{entrée}$ peut être évalué en soustrayant à la pression mesurée sur la plaque avant P_{fondu} la pression d'entrée $P_{entrée}^{extr}$ obtenue par extrapolation linéaire à partir des pressions P_A et P_B mesurées dans le rhéomètre (SENOUCI et SMITH 1988, BHATTACHARYA et HANNA 1994) :



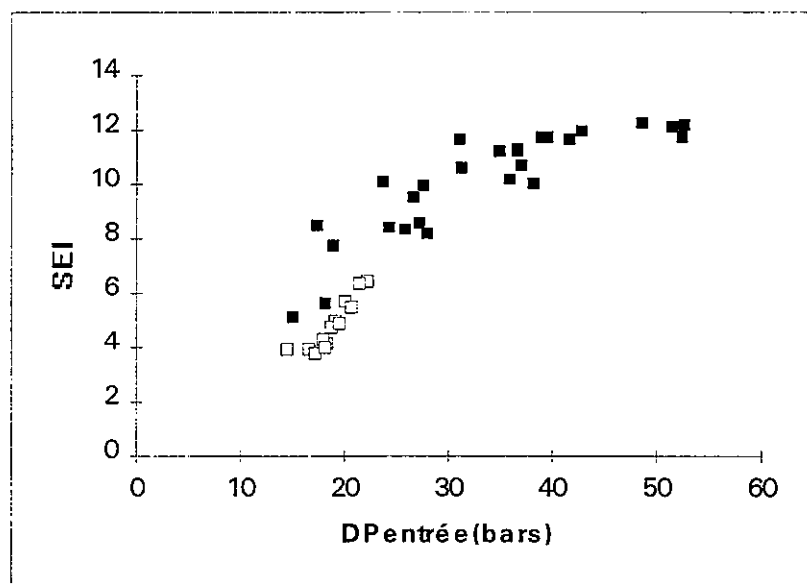
Cette approximation est grossière : P_{fondu} ne correspond pas exactement à la pression située au bout des vis puisque le fluide passe entre deux dans la plaque avant.

Nous obtenons néanmoins des résultats très intéressants puisque LEI et SEI sont fortement corrélés à $\Delta P_{\text{entrée}}^{\text{extr}}$. Cette modélisation rend mieux compte du comportement de tous les points. Ceci peut facilement se comprendre car le terme $\Delta P_{\text{entrée}}$ prend en compte à la fois la notion de viscosité et d'élasticité du fluide. La notion de saut de pression à l'entrée du rhéomètre $\Delta P_{\text{entrée}}$ a été peu développée jusqu'à présent, et c'est la première fois, à notre connaissance, que l'on observe une corrélation entre les paramètres d'expansion et $\Delta P_{\text{entrée}}$.



- figure 3 : Corrélations entre LEI et $\Delta P_{\text{entrée}}$ -
 -Carrés blancs : avec ajout d'acides gras, carrés noirs : sans ajout-

$$LEI = e^{4,42} (\Delta P_{\text{entrée}})^{-1,17} \quad r^2 = 0,88$$



- figure 4 : Corrélations entre SEI et $\Delta P_{\text{entrée}}$ -
 -Carrés blancs : avec ajout d'acides gras, carrés noirs : sans ajout-

$$SEI = e^{-1,07} (\Delta P_{\text{entrée}})^{0,95} \quad r^2 = 0,80$$

Lorsque le saut de pression à l'entrée du rhéomètre augmente, ceci signifie que l'élasticité et la viscosité du fluide sont plus importantes, le gonflement radial est alors favorisé (SEI augmente) au détriment de l'expansion longitudinale.

Conclusion

La mise en évidence des corrélations entre les indices d'expansion et d'une part $\Delta P/\mu$ et, d'autre part, $\Delta P_{\text{entrée}}$ nous a permis de faire un grand pas dans la compréhension du mécanisme d'expansion, qui dépend à la fois des phénomènes visqueux mais aussi des phénomènes élastiques. En effet, la corrélation avec $\Delta P/\mu$, qui ne rend compte que des phénomènes visqueux ne permet pas de comprendre le comportement de tous les points, et notamment ceux avec ajout d'acides gras, alors que la corrélation avec $\Delta P_{\text{entrée}}$, tenant à la fois compte des phénomènes visqueux et élastiques est meilleure. Le rôle de l'élasticité de la pâte est ainsi démontré et il serait maintenant intéressant de trouver une méthode fiable permettant sa mesure en ligne.

Bibliographie

- ALVAREZ-MARTINEZ, L., KONDIRY, K.P. et HARPER, J.M. 1988. A general model for expansion of extruded products. *Journal of Food Science*, 53 (2), 609-615.
- AMON, M. et DENSON, C.D. 1984. A study of the dynamics of foam growth. Analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles. *Polymer Engineering and Science*, 24 (3), 1026-1034.
- BHATTACHARYA, M., PADMANABHAN, M. et SEETHAMRAJU, K. 1994. Uniaxial Extensional viscosity during extrusion cooking from entrance pressure drop method. *Journal of Food Science*, 59 (1), 221-226.
- DESRUMAUX, A. 1996. Comportement Technologique des Semoules de maïs en cuisson-extrusion. Thèse, Université de Technologie de Compiègne.
- KOKINI, J.L., CHANG, C.N. et LAI, L.S. 1992. The role of rheological properties on extrudate expansion. Dans *Food Extrusion Science and Technology* (KOKINI, J.L., HO, C.T. et KARWE, M.V. Ed.), RUTGERS, The State University of New Jersey, New Brunswick(USA), 630-652.
- LEBLANC, A. 1972. Rhéologie Expérimentale des Polymères à l'Etat Fondu. Cebedoc
- MIDOUX, N. 1988. *Mécanique et Rhéologie des Fluides en Génie Chimique*. Tech et doc. Lavoisier, Paris (France).
- SENOUCI, A. et SMITH, A.C. 1988b. An experimental study of food melt rheology. II. End pressure effects. *Rheological Acta*, 27, 649-655.

ON THE PRESENCE OF LOOPS IN LINEAR SELF-ASSEMBLING SYSTEMS. STATISTICAL METHODS AND BROWNIAN DYNAMICS

Martin Kröger[†] and Avinoam Ben-Shaul

The Hebrew University of Jerusalem, Department of Physical Chemistry and the Fritz Haber Research Center, IL-91904 Jerusalem, Israel

[†] Present address: Institute of Polymers, ML H18, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich, Switzerland

E-mail: mk@polly.physik.tu-berlin.de.

Abstract: In this note we present i) a microscopic model for the self-assembly of linear wormlike micelles for which loop formation is allowed, and ii) an analytical mesoscopic description of such systems. Both approaches predict the extent of loop formation under different conditions. As a matter of fact, even if loop formation is unfavorable under certain conditions, e.g., for stiff micelles and low end cap energies, they have to be treated correctly in any statistical approach to their behavior, since their presence can significantly affect the relaxation time spectrum, the rheological behavior and correlation function of various types.

Résumé: Dans cette note nous présentons: i) un modèle microscopique de l'auto-assemblage des micelles vermiculaires pour lesquelles on permet la formation de cycles; ii) une description analytique de ces mêmes systèmes à une échelle mesoscopique. Les deux approches permettent de prédire le nombre de cycles formés dans des conditions données. La formation de cycles est peu favorable, notamment dans le cas de micelles rigides et d'énergies de scission faibles. Mais, ces cycles doivent être pris en compte dans toute approche statistique visant à décrire le comportement des micelles vermiculaires. Elles peut affecter de façon notable comportement rheologique, spectre de relaxation et diverses fonctions de corrélations. ¹

I. INTRODUCTION

It is usually argued that the population of closed loops (or rings) in wormlike micellar systems is always small and can be neglected at all practical concentrations [1]. But at least in Brownian dynamics simulations we do observe loop formation, which is – for a positive end-cap energy – an energetically favored, but entropically disfavored state of the system. How much it is disfavored at first glance should depend mainly on i) the ratio between average length and persistence length of the chains and ii) the end-cap energy. The average length in turn depends on the end-cap energy and concentration, since the flexibility which is an intrinsic quantity, is

Keywords: linear wormlike micelles, loops, Brownian dynamics

affected by concentration. We will demonstrate it later. Hence, if the end-cap energy is large, on one hand loop formation is preferred, on the other hand the ratio between average length and persistence length becomes large. For the same reason the limiting case of no ring formation is not simply obtained for very small end-cap energies, since then this ratio becomes small. In together, we have two concurrent mechanisms which are affected by the end-cap energy. With increasing concentration the average length increases, but the chains usually become more flexible, such that we do not expect an universal increase or decrease of the ratio between average length and persistence length with concentration. For concentrated systems the end-cap energy should play a more important role for loop formation than in the dilute case.

In the following we study the length distribution of linear wormlike micelles and related quantities by using a functional integral approach in connection with methods provided by the statistical thermodynamics of Amphiphile self-assembly. [1,2]. The analytical results are in agreement with findings from our Brownian dynamics computer simulations. The treatment presented here is more general than the ones in [3,4] for polymers since it takes into account semiflexibility and scission/recombination of micelles.

II. MESOSCOPIC MODEL

Chemical potential for self-assembling systems

Let us denote the chemical potential of a cluster (which has to be identified with a linear chain) of size N in configuration s by $\mu_s^{(N)} = E_s^{(N)} + k_B T \rho_s^{(N)}$, where $E_s^{(N)}$ denotes its energy and $\rho_s^{(N)}$ stands for the number density of clusters of size N in configuration s . In chemical equilibrium, where all reactions $N A_1 = A_N$ as well as linear combinations of these reactions take place simultaneously, one usually requires, for all s : $N \mu^{(1)} = \mu_s^{(N)}$ [1]. Hence we can express the number densities of configurations s as

$$\rho_s^{(N)} \propto e^{\beta N \mu^{(1)}} e^{-\beta E_s^{(N)}}. \quad (1)$$

The number density of clusters of size N is then

$$\rho^{(N)} = \sum_s \rho_s^{(N)} = \frac{q^{(N)}}{q^{(1)}} [\rho^{(1)}]^N \propto q^{(N)} e^{N\beta(\mu^{(1)} + E_0)}, \quad (2)$$

where the configurational integral

$$q^{(N)} = \sum_s e^{-\beta \Delta E_s^{(N)}} \quad (3)$$

has been introduced. The densities are subject to the constraint of fixed number of beads of the total system, or alternatively, the bead concentration $\phi = \sum_N N \rho^{(N)}$. Within the context of the following dimensionless analysis, ϕ has to be interpreted as the extent of contour length per volume, measured in units of the width of the wormlike micelles. Obviously, the aim becomes to calculate the configurational integral $q^{(N)}$ of a cluster of size N .

In order to estimate the probability of finding loops, we split the configurational integral of linear chains of size N as

$$q^{(N)} = q_{\text{open}}^{(N)} \left[1 + \frac{q_{\text{loop}}^{(N)}}{q_{\text{open}}^{(N)}} \right] = q_{\text{open}}^{(N)} \left[1 + \frac{g_N^{\text{loop}}}{g_N^{\text{open}}} e^{E_2} \right], \quad (4)$$

where g_N abbreviates the degeneracy of configurations with same energy and same size N . The expression involves the ratio of degeneracies of linear chains with and without loops times the Boltzmann factor according to the energy difference between a closed and open chain of size N . respectively.

Statistics of the wormlike chain

The wormlike chain model was first proposed by Kratky and Porod [5] and extended to the continuum model (functional integrals) by Saitô, Takahashi and Yunoki [6] and Freed [7], which is described by the statistical weighting factor $p[\mathbf{r}(s)]$ where the wormlike chain is described by a continuous curve in three-dimensional space $\mathbf{r}(s)$. Here, s measures the contour length along the chain, $0 \leq s \leq L$, κ is the bending elastic coefficient and $\mathbf{u}(s) = \partial\mathbf{r}(s)/\partial s$ the differential (tangent) of the curve $\mathbf{r}(s)$, and A a normalization constant which is equal to the inverse of the partition function.

$$p[\mathbf{r}(s)] = Ae \left[-\frac{3}{2l} \int_0^L \mathbf{u}^2(s) ds - \frac{1}{2} \kappa \int_0^L (\mathbf{u}')^2(s) ds \right]. \quad (5)$$

The stretching coefficient l will be related to κ below. So far, this model does not take into account concentration effects, i.e., we should at least regard an effective κ , being a function of concentration (see Tab. 1). But notice that the model works also in both limits, flexible chains ($\kappa < L$) as well as stiff chains ($\kappa > L$). Using the constraint $|\mathbf{u}(s)| = 1$ which means that the polymer chains cannot be stretched, Saitô et al. derived a approximate (series) solution for the tangent distribution function (Green's function). There are many other contributions in this field but no analytical solutions for all κ and the case of $|\mathbf{u}(s)| = 1$ are available. We follow here the most recent approach of Zhao, Sun and Zhang. They got analytical solutions for any type of correlation function for the model (5) by studying the configurational statistics by functional integrals in quasi-momentum space [8]. A fundamental quantity is the correlation function

$$C(\mathbf{R}, s) \propto \langle \delta(\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2) - \mathbf{R}) \rangle, \quad (6)$$

where $s = s_1 - s_2$, $0 \leq s_1, s_2 \leq L$ and $\langle \dots \rangle$ means the statistical average over various configurations of the chain by functional integrals. In [8] it was stressed out that the correlation functions are actually more fundamental than the end-to-end distribution functions for wormlike chains. As pointed out in [9], the end-to-end distribution function gives the mean end-to-end distance as $\langle R^2 \rangle = lL$ in the long chain limit, which in fact is only valid for ideal Gaussian chains. For the average end-to-end distance they obtain, by making use of an additional condition of the average length of the chain being L , which leads to the relationship $l = 4\kappa/3$ [3,10]

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= l \left[L - \frac{l}{2} (1 - e^{-2L/l}) \right], \\ \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= lL \quad \text{for } \kappa \rightarrow 0 \text{ (Gaussian),} \quad \langle \mathbf{R}^2 \rangle = L^2 \quad \text{for } \kappa \rightarrow \infty \text{ (rodlike).} \end{aligned} \quad (7)$$

Other reasonable constraints can be formulated and lead to slightly different relationships between l and κ , e.g., $l = 3\pi^2\kappa/16$ (for $|u^2| = 1$), $l = \kappa/3$ [7] or also $l = 4\kappa/3$ by taking a limit on $C(\mathbf{R}, s)$ which reads [8]

$$C(\mathbf{R}, s) = Ae^{-R^2/4a_1(s)} \quad (8)$$

where

$$a_1(s) = \frac{l}{6} \left[s - \frac{1}{\alpha}(1 - e^{-s\alpha}) \right], \quad \text{and } \alpha \equiv \sqrt{\frac{3}{\kappa l}} = \frac{3}{2\kappa}. \quad (9)$$

Using (8) we get the average monomer-monomer distance (distinguished from the end-to-end distance) separated by the contour distance s , for the wormlike chain model

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle (s) = l \left[s - \frac{1}{\alpha}(1 - e^{-s\alpha}) \right], \quad (10)$$

from which (7) follows under the additional condition cited above, since $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \equiv \langle \mathbf{R}^2 \rangle (L)$.

From the correlation function the persistence length $l_p(s)$ for finite contour distance s is derived as

$$l_p(s) = \frac{1}{\alpha}(1 - e^{-s\alpha}), \quad l_p \equiv l_p(1) \quad (11)$$

Probability of loop formation

Now, to get the probability of finding the ends of a linear multibead chain with contour length L or alternatively N beads ($L = aN$ with bond length $a \equiv 1$ in order to use the same notation as used in a computational study of a discretized version of the wormlike chain model) within a finite interaction distance $r_c \approx a = 1$, we have to carry out the appropriate integral over $C(\mathbf{R}, s)$

$$\begin{aligned} \frac{g_N^{\text{loop}}}{g_N^{\text{open}}} &= \left[\int_0^{|\mathbf{R}| \leq r_c} C(\mathbf{R}, L) d^3 \mathbf{R} \right] / \left[\int_0^{|\mathbf{R}| \leq L} C(\mathbf{R}, L) d^3 \mathbf{R} \right] \\ &= \left[\int_0^{r_c} R^2 C(R, L) dR \right] / \left[\int_0^L R^2 C(R, L) dR \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Two plots are given in Fig. 1. We find the following scaling behavior ($r_c = 1$)

$$\begin{aligned} \frac{g_N^{\text{loop}}}{g_N^{\text{open}}} &\approx (\kappa N)^{-\zeta} \quad \text{for } N > \zeta \kappa, \\ \frac{g_N^{\text{loop}}}{g_N^{\text{open}}} &\approx \zeta^\zeta \kappa^0 N^{-2\zeta} \quad \text{for } N \leq \zeta \kappa, \quad \text{with } \zeta = \frac{3}{2}, \end{aligned} \quad (13)$$

which is valid for classical polymers too [11]. To derive the number density of living chains of size N , i.e., N beads, one has to determine the coefficient of proportionality in (2) from the constraint of fixed concentration ϕ (by making use of Eq. 17)

$$\begin{aligned} \phi &= \sum_N N \rho^{(N)} = \sum_N N \frac{q^{(N)}}{q^{(1)}} (\rho^{(1)})^N \\ &= e^{-\delta} \sum_N N e^{-N\alpha_0} \left[1 + \frac{g_N^{\text{loop}}}{g_N^{\text{open}}} e^{E_2} \right] \\ &= e^{-\delta} \alpha_0^{-2} + \omega^{-1} \sum_N N e^{-N\alpha_0} \frac{g_N^{\text{loop}}}{g_N^{\text{open}}} \end{aligned} \quad (14)$$

with $\alpha_o = -\log \rho^{(1)} - \delta$, $\delta \equiv E_2 + \log \omega$ and $q_{\text{open}}^{(N)} = \omega^{N-1} e^{E_2(N-1)}$, where ω is independent of N for open chains [1]. An approximate expression for ω as function of the bending coefficient κ we relate to the bending potential $U(\vartheta)$ (see next section)

$$\log \omega = \int_0^\pi \sin \vartheta e^{-\kappa(1-\cos \vartheta)} d\vartheta = \frac{1}{\kappa}(1 - e^{-2\kappa}), \quad (15)$$

i.e., $\omega \rightarrow e^{2(1-\kappa)}$ and $\omega \rightarrow e^{\kappa-1}$ for flexible and stiff chains, respectively. The expression (15) reflects a scaling of the configurational integral with the contour length in units of the persistence length. Inserting (13) into (14), with $r_c = 1$, we have

$$\phi = e^{-\delta} \alpha_o^{-2} + \omega^{-1} \zeta^\zeta \sum_{N \leq \zeta \kappa} N^{-2} e^{-N\alpha_o} + \omega^{-1} \kappa^{-\zeta} \sum_{N > \zeta \kappa} N^{-1/2} e^{-N\alpha_o}. \quad (16)$$

Before we proceed we should recall relationships, which will be frequently used in the following (for any $k + 2 > 0$, $\alpha > 0$):

$$\begin{aligned} M_k &\equiv \sum_{N=1}^{\infty} N^{k+1} e^{-\alpha N} \approx \int_{N=1}^{\infty} N^{k+1} e^{-\alpha N} dN = \Gamma(k+2) \alpha^{-(k+2)}, \\ M_{k+1}/M_k &= \frac{\Gamma(k+3)}{\Gamma(k+2)} 1/\alpha = (k+2)/\alpha, \end{aligned} \quad (17)$$

where $\Gamma(k) = (k-1)!$, if k is an integer. E.g., for linear chains without loops the density ϕ is proportional to the quantity M_k with $k = 0$ and the number and weight averaged sizes of linear micelles are expressed through the M 's as [1]

$$\langle n \rangle_{\#} \equiv \phi / [\sum \rho^{(N)}] = M_k / M_{k-1}, \quad \langle n \rangle_w \equiv M_{k+1} / M_k. \quad (18)$$

Obviously, in the classical case the ratio between weight and number average size is readily evaluated as $M_{k+1} M_{k-1} / M_k^2 = (k+2)/(k+1) = 2$. In opposite, evaluating the bounded sums in (16) which involve N^{k+1} with $k+2 < 0$ is more complicated. For example, we have for $\alpha_o > 0$

$$\begin{aligned} \bar{M}_{(-3/2)} &\equiv \sum_{N=\zeta \kappa}^{\infty} N^{-1/2} e^{-\alpha_o N} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_o}} (1 - \text{Erf}[\sqrt{\alpha_o \zeta \kappa}]) \stackrel{\alpha_o \zeta \kappa \ll 1}{\approx} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_o}} - 2\sqrt{\zeta \kappa} \\ \underline{M}_{(-3)} &\equiv \sum_{N=1}^{\zeta \kappa} N^{-2} e^{-\alpha_o N} = e^{-\alpha_o} - \frac{e^{-\alpha_o \zeta \kappa}}{\zeta \kappa} + \alpha_o [\text{Ei}(-\alpha_o) - \text{Ei}(-\alpha_o \zeta \kappa)] \end{aligned} \quad (19)$$

with the the error function $\text{Erf}(\cdot)$ and the exponential integral function $\text{Ei}(\cdot)$. Here, we will only treat extreme cases.

Analytical results

Quite stiff semiflexible chains To proceed with (16) in case of quite stiff chains, for which $\zeta \kappa \alpha_o > 1$ is required, we find

$$\begin{aligned} \alpha_o &= \phi^{-1/2} e^{-\delta/2} \\ \rho^{(N \leq \zeta \kappa)} &= e^{-N\phi^{-1/2} e^{-\delta/2} - \delta} [1 + \zeta \kappa^0 N^{-2\zeta} e^{E_2}] \\ \rho^{(N > \zeta \kappa)} &= e^{-N\phi^{-1/2} e^{-\delta/2} - \delta} [1 + (\kappa N)^{-\zeta} e^{E_2}] \approx e^{-N\phi^{-1/2} e^{-\delta/2} - \delta} \\ \langle n \rangle_{\#} &= \phi^{1/2} e^{\delta/2} = \phi^{1/2} e^{E_2/2} \sqrt{\omega}. \end{aligned} \quad (20)$$

As expected, in case of stiff chains and few loops we recover the classical result.

Flexible non-ideal chains In case of flexible chains, i.e., for $\kappa \rightarrow 0$, or even for $\kappa\zeta < 1$ the second term in (16) vanishes – $N \leq \zeta\kappa$ cannot be fulfilled – and the remaining terms read

$$\phi = e^{-\delta}\alpha_o^{-2} + \omega^{-1}\kappa^{-\zeta}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_o}} \quad (21)$$

In case that loop formation is preferred, i.e., if the second term on the rhs of (21) dominates, e.g., at large end-cap energies E_2 , for the size distribution and average weight size we get a result which is now independent of E_2

$$\begin{aligned} \alpha_o &= (\phi\omega)^{-2}\pi\kappa^{-3} \\ \rho^{(N)} &= \omega^{-1}\kappa^{-\zeta}e^{-N\alpha_o}N^{-\zeta}, \\ \langle n \rangle_w &= \Gamma(3/2)\alpha_o^{-1} = (\phi\omega)^2\kappa^3(4\pi)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Semiflexible chains In general, for chains with finite semiflexibility the nonlinear equation for α_o and the expression for the size distribution read

$$\begin{aligned} \phi &= e^{-\delta}\alpha_o^{-2} + \omega^{-1}\left[\zeta^\zeta \underline{M}_{(-3)} + \kappa^{-\zeta} \bar{M}_{(-3/2)}\right] \\ \rho^{(N)} &= e^{-\delta}e^{-N\alpha_o}\left[1 + \frac{g_N^{\text{loop}}}{g_N^{\text{open}}}e^{E_2}\right], \end{aligned} \quad (23)$$

The rich scaling behavior of $\langle n \rangle_{\#,w}$ follows directly by inserting the solution for α_o of (23a) into Eqs. 13,19,18,23b. The number and weight averages involve also the symbols $\bar{M}_{(-1/2)}$, $\bar{M}_{(1/2)}$ and $\underline{M}_{(-2)}$ and $\underline{M}_{(-1)}$.

II. A BROWNIAN MOLECULAR DYNAMICS STUDY

As we mentioned before, the reason to study the probabilities of loop formation stemmed from our observation of loops in model wormlike micellar systems. We will briefly introduce this method and will concentrate on the equilibrium results, although the rheological properties of the samples under study are also known [13], as studied within the framework of generally branched self-assembling systems by an extended version of the algorithm, a so called Nonequilibrium Brownian dynamics computer simulation.

The Brownian dynamics method solves a many particle system numerically by adding stochastic forces to the deterministic part of the equation of motions in accordance with the fluctuation dissipation theorem. Typically, we study 500-5000 particles. The deterministic part of the motion of our particles is completely determined by the model potentials. The first one is a Lennard-Jones potential which acts between all pairs of beads.

end-cap energy $E_2 = 4.7$

ϕ	κ	$\log_{10} \frac{z^{\text{loop}}}{z^{\text{open}}}$	$\langle n \rangle_w$	$\langle n \rangle_{\#}$	l_p
0.05	1	-1.26	3.98	2.66	0.53
0.05	2	-1.48	4.91	3.07	1.00
0.05	3	-1.67	5.05	2.91	1.44
0.05	5	-2.67	5.37	3.02	3.58
0.05	10	-3.17	5.46	3.06	7.54
0.05	20	-3.43	5.04	2.95	13.5
0.05	50	-3.99	5.20	2.52	31.2
0.05	100	-4.22	5.17	2.22	62.6
0.05	200	-5.10	4.06	1.94	94.2
0.10	1	-1.27	5.74	3.67	0.63
0.10	2	-1.55	7.73	4.19	1.19
0.10	3	-2.25	8.94	4.48	2.11
0.10	5	-2.71	9.28	4.78	3.43
0.10	10	-2.89	10.1	4.84	6.84
0.10	20	-2.90	11.4	4.89	12.0
0.10	50	-3.09	12.4	4.80	21.1
0.10	100	-4.31	12.7	3.99	54.9
0.10	200	-6.22	21.1	3.49	103.
0.20	1	-1.65	12.9	6.70	0.96
0.20	2	-1.83	11.9	6.40	1.38
0.20	3	-2.38	14.2	7.17	2.02
0.20	5	-3.39	14.9	7.63	3.37
0.20	10	-3.17	16.5	7.87	5.73
0.20	20	-4.47	21.0	8.72	10.3
0.20	50	-3.39	22.9	7.98	23.3
0.20	100	-2.81	23.0	6.94	39.8
0.20	200	-3.50	30.9	8.02	61.9

end-cap energy $E_2 = 8.1$

ϕ	κ	$\log_{10} \frac{z^{\text{loop}}}{z^{\text{open}}}$	$\langle n \rangle_w$	$\langle n \rangle_{\#}$	l_p
0.01	0	-0.63	3.41	2.79	0.90
0.01	5	-1.76	7.88	4.64	2.69
0.01	20	-2.39	8.49	4.60	13.6
0.01	100	-2.71	5.01	2.38	57.8
0.02	0	-0.62	3.69	3.07	0.40
0.02	5	-1.93	13.5	6.57	3.53
0.02	20	-2.94	14.6	8.98	18.6
0.02	100	-4.51	11.5	3.95	83.4
0.05	0	-0.67	5.13	3.79	0.47
0.05	5	-2.25	20.0	10.0	3.80
0.05	20	-2.70	21.5	12.7	17.1
0.05	100	-3.40	34.4	12.8	75.0
0.10	0	-0.79	10.0	4.59	0.41
0.10	5	-2.29	35.5	18.6	3.82
0.10	20	-2.80	38.4	21.9	14.5
0.10	100	-3.50	33.9	18.7	59.6
0.15	0	-1.01	19.2	6.82	0.41
0.15	5	-2.39	43.0	21.9	3.89
0.15	20	-2.69	39.4	23.8	13.1
0.15	100	-3.19	34.7	18.5	38.0
0.20	0	-1.15	22.2	8.41	0.52
0.20	5	-2.69	40.8	22.4	3.68
0.20	20	-2.81	57.8	30.3	13.2
0.20	100	-3.29	69.1	16.9	28.1
0.30	0	-1.25	47.2	11.2	0.57
0.30	5	-1.60	49.3	23.1	2.95
0.30	20	-2.60	73.1	28.8	11.1
0.30	100	-3.41	53.3	23.9	21.7

$\log_{10} \frac{z^{\text{loop}}}{z^{\text{open}}} (E_2 = 8.1)$

ϕ	$\kappa = 0$	5	20	100
0.01	-0.63	-1.76	-2.39	-2.71
0.02	-0.62	-1.93	-2.94	-4.51
0.05	-0.67	-2.25	-2.70	-3.40
0.10	-0.79	-2.29	-2.80	-3.50
0.15	-1.01	-2.39	-2.69	-3.19
0.20	-1.15	-2.69	-2.81	-3.29
0.30	-1.25	-1.60	-2.60	-3.41

$\log_{10} \frac{z^{\text{loop}}}{z^{\text{open}}} (E_2 = 4.7)$

ϕ	$\kappa = 1$	2	3	5	10	20	50	100	200
0.05	-1.26	-1.48	-1.67	-2.67	-3.17	-3.43	-3.99	-4.22	-5.10
0.10	-1.27	-1.55	-2.25	-2.71	-2.89	-2.90	-3.09	-4.31	-6.22
0.20	-1.65	-1.83	-2.38	-3.39	-3.17	-4.47	-3.39	-2.81	-3.50

Tab. 1. Preliminary results from a Brownian dynamics computer simulation of linear wormlike micelles. Given are extracted values for the number and weight size averages $\langle n \rangle_{\#,w}$ as well as the number of loops per bead and the measured persistence length l_p for different bead number concentrations ϕ , end-cap energies E_2 and bending coefficients κ .

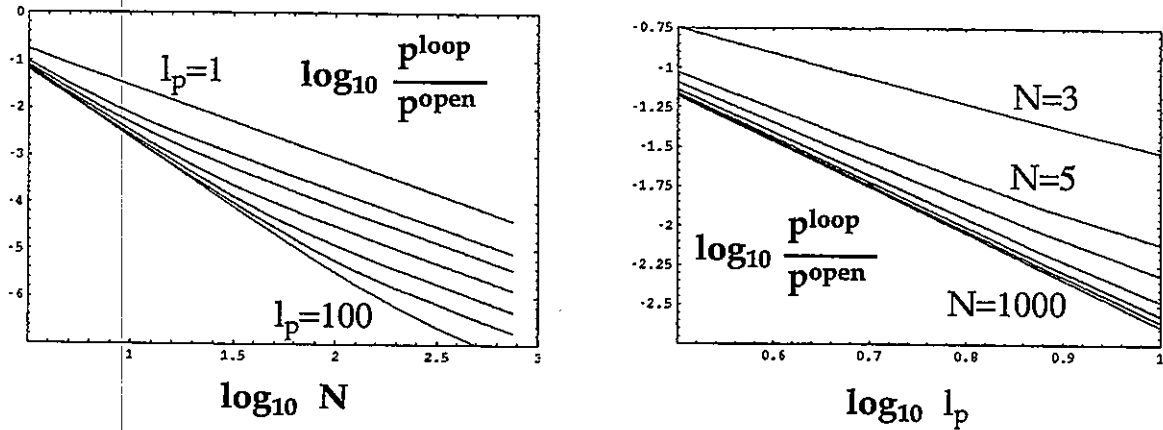


Fig. 1. Analytic results for the probability of loop formation as function of the length of a wormlike chain ($N = L/a$) and the persistence length. The results for wormlike micellar (living) chains incorporate the nature of scission and are discussed in the text. They depend on the end-cap energy and concentration too. The persistence length l_p and N are measured in units of the width of the wormlike chain. Left: $l_p = 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 100$. Right: $N = 3, 5, 10, 20, 50, 100, 1000$.

Second, in order to form chains, an attractive nonlinear spring force (FENE-C potential, introduced in [14]) acts between all pairs of beads (whose spatial distance is below a certain threshold value) as long as both beads have only one or two interacting neighbors. Such a transient bond between connected beads defines the chain itself as well as its contour and it breaks if any bond length exceeds the threshold value. The parameters of the FENE-C potential define the end-cap energy E_2 of our model.

Moreover, we apply a bending potential which makes it possible to study chains with different flexibilities, it is a bending potential between neighboring bonds within chains of the form $U(\vartheta) = \kappa[1 - \cos(\vartheta)]$, where κ is the bending coefficient and ϑ is the angle between connected bonds, such that $\vartheta = 0$ for a stretched chain. Here, we present results of a Brownian dynamics simulation which does not take into account hydrodynamic interactions [15]. Some results are collected in Tab. 1. The agreement with the theoretical predictions is good for all concentrations, if the effect of concentration is incorporated into the bending coefficient.

III. CONCLUSIONS

In this note we presented a route to the study of the statics and dynamics of loop formation in wormlike micellar systems. As shown, the probability of finding loops depends only on the end-cap energy and the persistence length, as the effect of concentration can be incorporated into a relationship between elastic bending coefficient and persistence length. With increasing concentration the persistence length increases until loop formation becomes very improbable, at high concentration the persistence length and hence the effective bending coefficient decrease due to collisions which occur on a length scale which is comparable to the mesh size. Hence, for

real systems, if the persistence length and the probability of loops has been determined, e.g., by optical methods [16], the end-cap energy and the size distribution of micelles can be estimated by using the above formulas. We did not estimate the effect of branching on the number of loops here. A more complete discussion, which treats also branchings will be available soon [13].

ACKNOWLEDGMENT

The author M.K. thanks the members of the Fritz Haber Research Center, and especially Avinoam Ben-Shaul for the pleasant atmosphere which he enjoyed during his stay. The stay was financially supported by the Minerva foundation, Munich. Computing time was provided by the Hebrew University of Jerusalem, the Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik (ZIB/Berlin) and the German super computing center in Jülich (HLRZ/Kfa GmbH).

References

- [1] W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux, *Micelles, membranes, microemulsions and monolayers* (Springer, NY, 1994)
- [2] W. Carl, R. Makhloufi and M. Kröger, *J. Phys. France II* **7** (1997) 931-946.
- [3] P. J. Flory, *Statistical mechanics of chain molecules* (Hanser, Munich, 1969).
- [4] H. Jacobsen and W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 1600.
- [5] O. Kratky and G. Porod, *Recueil Trav. Chim.* **68** (1949) 1106; G. Porod, *Monatsh. Chem.* **80** (1949) 251.
- [6] N. Saitô, K. Takahashi and Y. Yunoki, *J. Phys. Soc. Japan* **22** (1967) 219.
- [7] K.F. Freed, *Adv. Chem. Phys.* **22** (1972) 1
- [8] S.R. Zhao, C.P. Sun and W.X. Zhang, submitted 1996 to *J. Chem. Phys.*
- [9] J.B. Lagowski and J. Noolandj, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 1266.
- [10] H. Benoit and P. Doty, *J. Phys. Chem.* **57** (1953) 958.
- [11] J.F. Brown and G.M.J. Slusarczuk, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 931.
- [12] M. Abramowitz und I.A. Stegun, *NBS Handbook of mathematical functions* (Dover Publ. Inc., NY, 1964)
- [13] M. Kröger and A. Ben-Shaul, submitted 1997.
- [14] M. Kröger and R. Makhloufi, *Phys. Rev. E* **53**, 2531 (1995)
- [15] H.C. Öttinger, *Stochastic processes in polymeric fluids* (Springer, Heidelberg, 1996)
- [16] S.J. Candau, P. Hebraud, V. Schmitt, F. Lequeux, F. Kern and R. Zana, *Il Nuovo Cimento* **16** (1994) 1401

RELATIONS ENTRE L'ULTRASTRUCTURE ET LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE GELS DE PROTEINES MYOFIBRILLAIRES

Bastien O.* , Joandel-Monier S.** , Culioli J.**

**Unité Informatique de Jouy, INRA*

78352 Jouy-en-Josas

***Station de Recherches sur la Viande, INRA*

63122 Saint Genès-Champanelle

Résumé

Les propriétés rhéologiques et l'ultrastructure de gels thermiques de protéines myofibrillaires ont été analysées respectivement à l'aide d'un rhéomètre à couple imposé utilisé en mode oscillant et en microscopie électronique par transmission. La structure des gels a été caractérisée en appliquant, sur les images binaires, une méthode de granulométrie par morphologie mathématique. Cette méthode a permis d'établir des courbes de réponse à un processus de filtrage, caractéristiques des distributions en tailles des particules et des pores des gels. La comparaison de ces courbes a permis de relier l'ultrastructure des gels à leurs propriétés rhéologiques.

Summary

The rheological properties and the ultrastructure of heat-induced myofibrillar protein gels have been studied using a controlled-stress rheometer in an oscillatory mode and transmission electron microscopy, respectively. The structure of the gels has been analysed by applying on the binary images a granulometry method based on morphology mathematics. This method allowed to draw response curves to a filtering process which were characteristic of the size distributions of the particles and the pores of the gels. The comparison of these curves allowed to link the ultrastructure of the gels to their rheological properties.

INTRODUCTION

L'aptitude à la gélification thermique est, sans doute, la propriété fonctionnelle des protéines myofibrillaires la plus importante en raison de son rôle prépondérant dans tous les procédés de transformation mettant en jeu des traitements de cuisson. C'est la raison pour laquelle de nombreuses études ont été conduites afin d'analyser l'influence des divers facteurs pouvant influencer le comportement de ces protéines au chauffage. Il a été montré, en particulier, que le type musculaire, les conditions de milieu (pH, force ionique, concentration), les cinétiques de chauffage ont non seulement une incidence sur les propriétés rhéologiques des gels mais aussi sur leur ultrastructure (Boyer *et al.*, 1996a, 1996b, 1996c). Cependant, même si des structures très variées de type globulaire ou filamenteux peuvent être obtenues (Hermansson *et al.*, 1985), aucune relation n'a pu, jusqu'à présent, être établie entre les caractéristiques structurales et les propriétés rhéologiques, en raison essentiellement du manque d'analyse quantitative de la structure des gels.

L'objectif de la présente étude était de proposer une méthode de caractérisation de l'ultrastructure de gels thermiques de protéines myofibrillaires observée en microscopie électronique à transmission (MET) et de déterminer si des relations pouvaient être établies entre les propriétés rhéologiques et les paramètres structuraux de gels obtenues dans des conditions très diverses.

MATERIEL ET METHODES

Les protéines myofibrillaires ont été obtenues à partir de dix muscles de lapin prélevés sur trois sites différents : (1) muscles des membres antérieurs : *Supraspinatus*, *Triceps brachii*, (2) muscles du tronc : *Psoas major*, *Longissimus dorsi* (partie antérieure), *Pectoralis*. (3) muscles des membres postérieurs: *Semimembranosus*, *Semimembranosus proprius*, *Semitendinosus*, *Soleus*, *Plantarum*. Ces muscles ont été caractérisés sur la base de leur métabolisme énergétique et de leur type contractile et classés en types I, IIA, IIB et IIC (Joandel-Monier, 1997).

La fraction soluble des protéines myofibrillaires a été obtenue à partir de la méthode de purification de la myosine décrite par Offer *et al.* (1973).

L'analyse du comportement viscoélastique des diverses préparations de protéines myofibrillaires a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre à couple contrôlé, le Carri-med CSL 100, utilisé en mode oscillant (fréquence 0.1 Hz), avec une géométrie plans parallèles (R 2cm, amplitude maximale de déformation 2%). L'évolution des paramètres rhéologiques (G' , G'' et δ) des solutions de protéines myofibrillaires (10 g/L) a été suivie au cours d'un balayage en température de 30 à 80°C avec une vitesse de chauffage de 1°C/min. Outre le type de muscle, les facteurs de variation analysés ont été la force ionique (0.2 et 0.6M KCl) et la température de gélification (4°C, \approx 50°C et 70°C). Trente quatre gels de caractéristiques rhéologiques et structurales différentes ont été ainsi obtenus et ont servis de base de données pour l'étude.

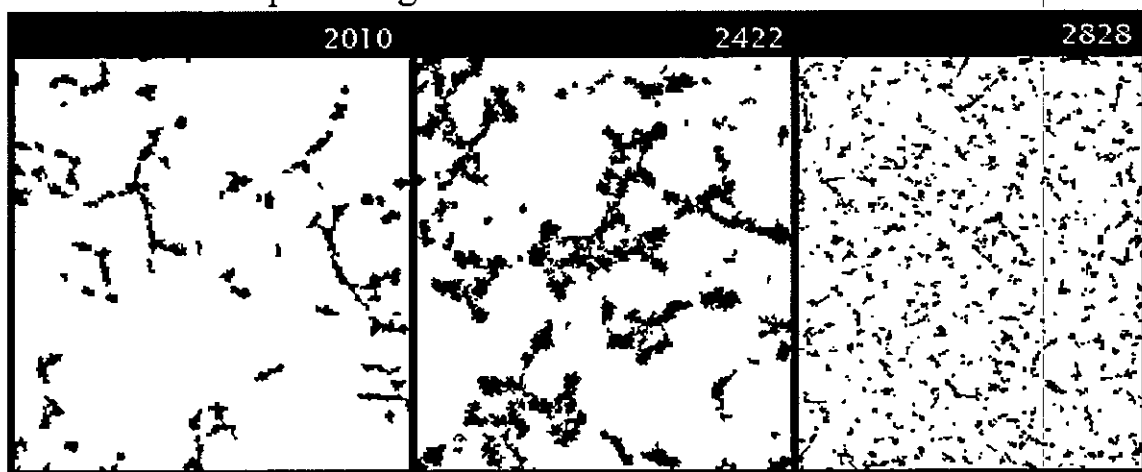
Des gels obtenus dans les mêmes conditions de chauffage ont été fixés au glutaraldéhyde et au tétraoxyde d'osmium, déshydratés, inclus dans une résine London Resin White, séchés et métallisés (Joandel-Monier, 1997). Des coupes ultrafines (70 nm), colorées à l'acétate d'uranyle et au citrate de plomb, ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM 505 Philips sous une tension d'accélération de 20 kV. Les photos ont été prises sur des films Ilford HP 5, 400 ASA, au grossissement 7000.

Les photographies de microscopie électronique à transmission ont été numérisées à l'aide d'un Scanner HP Scan Jet IICX avec une résolution de 253 DPI (dots per inch). La taille du pixel était, en conséquence, égale à 15 nm. Le format final des images était de 620x750 pixels, d'intensité lumineuse comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc).

Dans le but d'étudier la répartition des fibres (gris sombre) dans le gel (gris clair), l'étude a été conduite sur des images binarisées dans lesquelles chaque pixel était égal soit à 0 pour la matrice du gel, soit à 1 pour les amas de fibres (voir Planche 1). Le principe du traitement consistait à considérer les images comme des tamis, puis de calibrer ces tamis en le recouvrant à l'aide de cercles de diamètres croissants. Ces cercles étaient strictement limités à la zone étudiée : soit la trame du tamis (les particules), soit les pores (la matrice du gel). Généralement, plus le diamètre des cercles augmentait, moins il était possible d'en disposer. Cette procédure granulométrique a été réalisée en utilisant deux opérateurs de morphologie mathématique : l'ouverture pour l'étude de la trame et la fermeture pour l'étude des pores.

L'approche granulométrique par morphologie mathématique a été décrite par Serra (1982, 1989) et Chermant et Coster (1989). L'ouverture sur la trame consistait à faire des approximations morphologiques des particules protéiques au moyen de disques de diamètres croissants, puis de mesurer la surface totale obtenue à chaque diamètre utilisé. Ouverture et fermeture étant des opérations duales, la fermeture de la trame consistait à effectuer l'ouverture des pores. La surface restante, après approximation des "vides" du tamis au moyen de disques de diamètre croissant, était ainsi mesurée.

Planche 1 : exemple de 3 gels binarisés

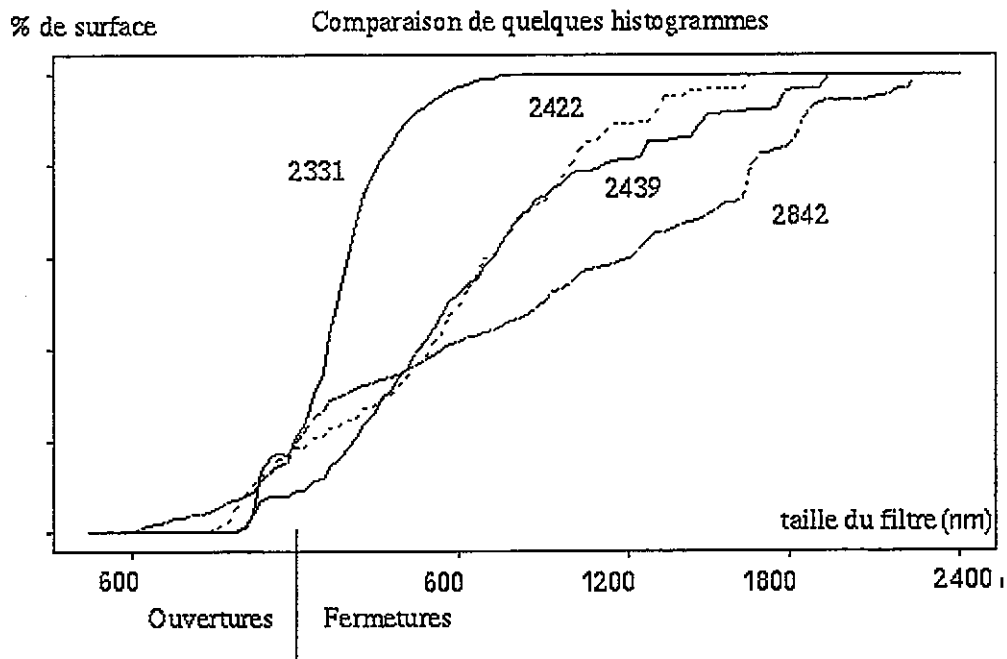


La série d'ouvertures puis de fermetures a, donc, fourni une série croissante de mesures d'aires. L'évolution en pourcentage de la surface totale de l'image constituait la "courbe granulométrique" (voir Planche 2). Il était, aussi, possible de sommer les images obtenues après chaque filtrage morphologique pour obtenir des représentations complètes du processus de tamisage (voir Planche 3). L'histogramme des niveaux de gris de ces images correspondait à la courbe dérivée d'ordre 1 de la courbe d'évolution surfacique.

Les courbes granulométriques ont été, alors, comparées deux à deux en utilisant la distance du Chi². Puis, l'analyse factorielle de tableaux de distances (AFTD) a été utilisée afin de distribuer les images dans un espace défini par un ensemble d'axes orthogonaux (Bouroche et Saporta, 1980). L'AFTD a fourni selon une procédure semblable à celle de l'ACP, (i) des représentations planes, synthétiques, maximisant la variance expliquée, (ii) une interprétation des axes de projection, (iii) une lecture

des relations entre variables technologiques, rhéologiques, et morphologiques.

Planche 2 : Comparaison de quelques courbes granulométriques



RESULTATS

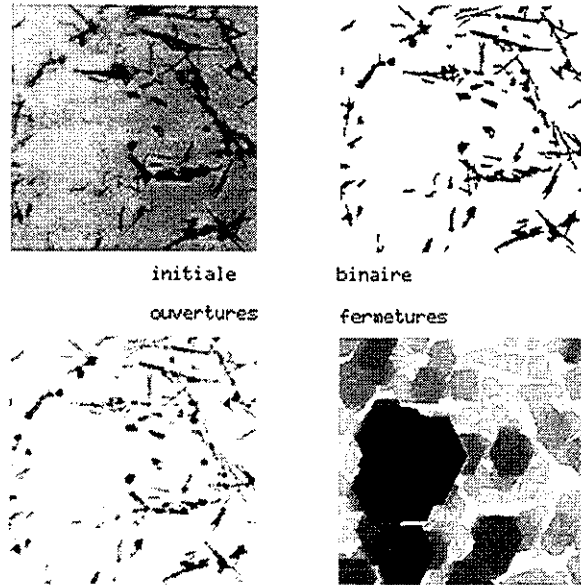
Propriétés rhéologiques et structurales des gels

Les conditions expérimentales utilisées ont permis d'obtenir des gels dont les propriétés rhéologiques, déterminées à la température de 20°C, variaient dans une large gamme. ($15 \text{ Pa} < G' < 1200 \text{ Pa}$; $5 < G'' < 50 \text{ Pa}$ et $1.5^\circ < \delta < 15^\circ$). De même, les structures observées en MET présentaient des organisations variées allant du réseau globulaire à des agrégats de grandes dimensions en passant par des associations en bâtonnets (planche 1).

AFTD

La méthode utilisée pour le traitement des images obtenues en microscopie électronique à transmission a permis d'appréhender la taille des particules, c'est à dire des agrégats protéiques qui constituaient la trame du gel, ainsi que celle des espaces entre les particules, soit les pores du gel.

Planche 3 : exemple de résultats de traitement



Les cinq premiers axes factoriels issus de l'AFTD regroupaient 98% de la variance totale. Après étude des corrélations entre les axes et les vecteurs "surface au diamètre n", et des contributions des individus-image à la variance portée par chaque axe, trois d'entre eux, regroupant plus de 88% de la variance totale, ont été retenus. L'axe 1 explique 52.1% de la variance ; il décrit la porosité à "moyenne portée" (maximum de corrélation à 0.97 pour des diamètres de fermeture de 60 pixels, soit 900 nm). Les gels denses sont projetés vers l'extrémité positive, les gels poreux vers l'extrémité négative. L'axe 2 explique 32.3% de la variance ; il décrit la porosité à "faible portée" (maximum de corrélation à -0.70 pour des diamètres de fermeture de 15 pixels, soit 225 nm). Les gels denses sont projetés vers l'extrémité négative, les gels poreux vers l'extrémité positive. L'axe 4 explique 4.1% de la variance ; il décrit la densité et la complexité locale des amas protéiques (double pic de corrélation inférieur à -0.70 pour des diamètres de fermeture à 5 pixels et d'ouverture à 7 pixels, soit 75 nm et 100 nm). Les gels denses sont projetés vers l'extrémité négative, les gels poreux vers l'extrémité positive.

Relations avec les conditions de milieu

Influence de la force ionique

Les plans factoriels 1x2 et 1x4 montrent l'influence de la force ionique sur la porosité à moyenne portée : les deux groupes de gels 0.2M KCl et 0.6M

KCl sont bien séparés par l'axe 1. A force ionique élevée, la taille des pores est nettement plus grande.

Figure 1 : plan factoriel 1x2

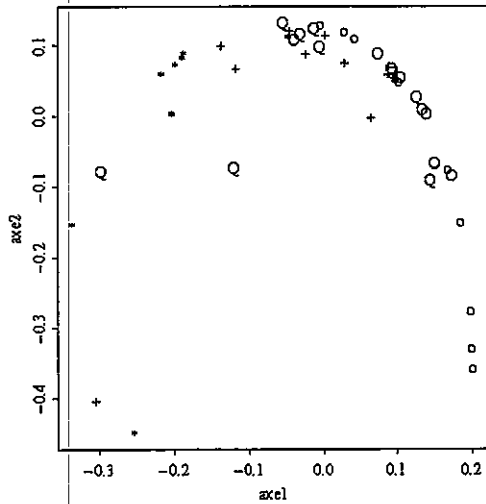
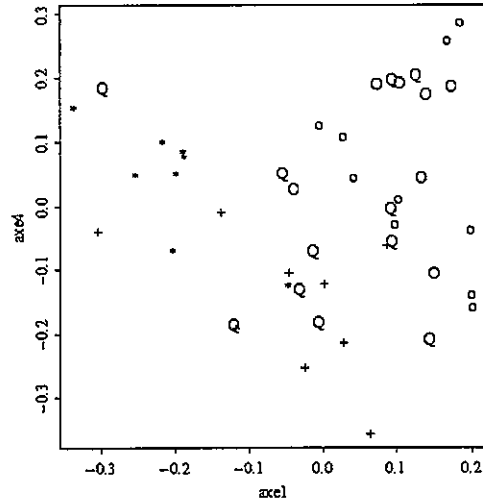


Figure 2 : plan factoriel 3x4



(Légende commune : * = 0.6 MKCl. 70°C ; + = 0.6 MKCl. 50°C ; Q = 0.2 MKCl. 70°C ; O = 0.2 MKCl. 50°C ; o = 0.2 MKCl. 4°C)

Effet de la température

L'effet de la température sur la granulométrie est dépendant de la force ionique. A force ionique élevée, les gels protéiques formés à 50°C ont des mailles de taille intermédiaire et sont constitués d'agrégats épais. Le chauffage jusqu'à 70°C induit une augmentation de la porosité des gels ainsi qu'une diminution de la taille des structures. A faible force ionique, la distribution des gels dans les plans 1.2 et 1.4 (Figures 1 et 2) confirme que les gels formés spontanément, par dialyse à 4°C, sont généralement constitués de filaments fins dispersés au sein de la matrice. Ainsi, avant le traitement thermique les gels sont assez denses. Le chauffage de ces filaments jusqu'à 50°C induit l'épaississement des filaments, probablement par un rapprochement des filaments. Par conséquent, les gels sont moins denses qu'à 4°C (Figure 1). Pour des températures de 70°C, les filaments sont encore plus épais et les gels plus aérés qu'à 50°C. L'effet principal du traitement thermique des solutions protéiques, de 30°C à 80°C, est une augmentation de la porosité des gels, quelle que soit la force ionique. L'effet sur la taille des structures est dépendant de la force ionique.

Interactions entre la force ionique et la température

Le traitement des images obtenues en MET permet de conclure sur les interactions entre la force ionique et la température. D'une manière générale, quelle que soit la température, les gels formés à force ionique élevée sont plus poreux que les gels obtenus à faible force ionique. Les filaments protéiques obtenus à 0,2 M KCl s'épaississent au cours du chauffage alors que les structures mises en place à force ionique élevée sont plus fines quand la température augmente.

Relations entre l'AFTD et les propriétés viscoélastiques

Les mesures rhéologiques (G' , G'' et δ) sont fortement reliées aux caractéristiques technologiques telles que la température et la force ionique. Généralement, l'augmentation de la force ionique conduit à une diminution des valeurs et des variances des modules G' et G'' . L'effet est similaire mais moins important sur les valeurs de δ . L'augmentation de température est responsable d'une part, de l'augmentation des valeurs et de la variance de G' et d'autre part, de la diminution de celles de δ , par contre elle a peu d'effet sur les valeurs de G'' . Il ne semble pas exister de relation simple entre les valeurs des projections des individus sur les axes factoriels précédents et les mesures rhéologiques. Aussi, il est préférable d'examiner les relations entre les caractéristiques rhéologiques et l'ultrastructure des gels à caractéristique technologique constante. La figure 3 indique que les relations entre les modules G' et G'' dépendent de la température. En effet, à 0,2 M KCl la relation positive entre G' et G'' est plus forte à 4°C et 50°C qu'à 70°C. De même, l'analyse de variance sur δ montre un effet de la température élevé sur la relation entre G' et δ (Figure 4) ainsi qu'un effet de la force ionique.

D'une manière générale, le module G' augmente avec la température. Les valeurs les plus élevées et les plus grandes variabilités sont observées à 70°C. La force ionique ne semble pas avoir une grande influence sur l'effet thermique. Lorsque la température de chauffage et la force ionique augmentent, les gels protéiques sont projetés vers l'extrémité négative de l'axe 1 soit les gels vers les plus poreux. Par contre, il n'apparaît pas de relation entre G'' et l'axe 1, excepté pour les gels obtenus à 50°C et à 0,2 M KCl.

Figure 3 : relations entre G' et G''

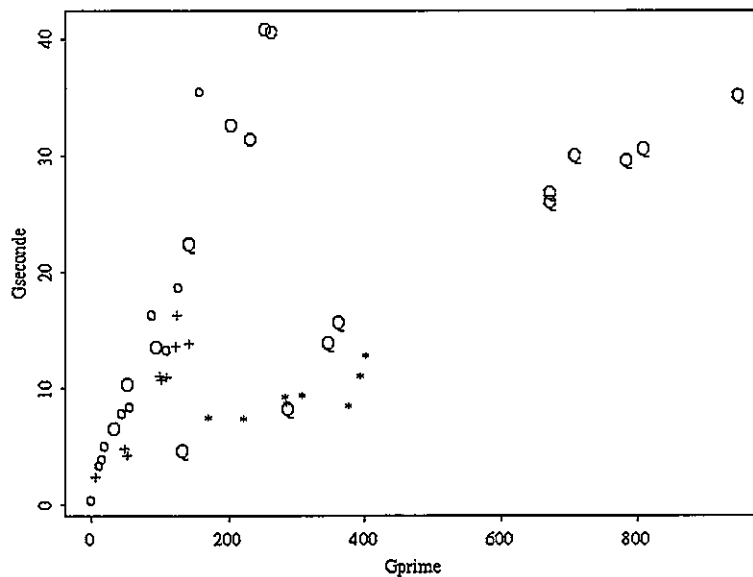
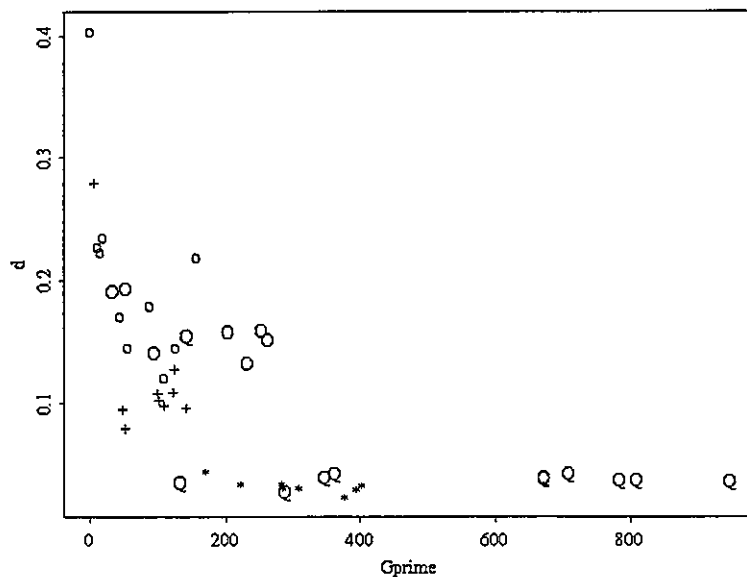


Figure 4 : relations entre G' et δ



CONCLUSION

Il apparaît difficile de trouver une relation précise entre les propriétés viscoélastiques et les propriétés morfo-granulométriques des images MET des gels. Toutefois, les résultats obtenus montrent clairement que le traitement thermique et la force ionique ont une grande influence les deux caractéristiques G' et G'' d'une part, et d'autre part sur l'organisation de l'ultrastructure des gels. La force ionique influe sur la porosité à l'échelle proche du micromètre ; la température, en interaction avec la force ionique, joue sur la porosité à l'ordre de 200 nm et sur l'épaississement des

amas protéiques, ainsi que sur les valeurs rhéologiques. Par contre, aucune influence du type musculaire sur les mesures macro et microscopiques des gels n'a pu être mise en évidence. Toutefois, les résultats pourraient être améliorés en travaillant les conditions d'acquisition des images numériques (prise de vue et numérisation directement sous le MET), et en augmentant l'échantillonnage spatial. De même, il semble très important d'apporter un soin extrême lors de l'étape de binarisation des images (influence des particules de très petite taille, quelques pixels). Il serait également possible d'utiliser la démarche granulométrique directement sur des images en niveau de gris, ce qui suppose une maîtrise parfaite du contraste général des images.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Chermant, J. L., Coster, M., 1989. Granulometry and granulomorphology by image analysis. *Acta Stereol.*, 10, 7-23.
- Bouroche, J. M., Saporta, G., 1980. L'analyse des données. Presses Universitaires de France, Paris, France.
- Boyer, C., Joandel, S., Roussilhes, V., Culioli, J., Ouali, A. 1996a. Heat-induced gelation of myofibrillar proteins and myosin from fast- and slow-twitch rabbit muscles. *J. Food Sci.*, 61, 1138-1142,1164.
- Boyer, C., Joandel, S., Ouali, A., Culioli, J. 1996b. Ionic strength effects on heat-induced gelation of myofibrils and myosin from fast and slow-twitch rabbit muscles. *J. Food Sci.*, 61, 1143-1148.
- Boyer, C., Joandel, S., Ouali, A., Culioli, J., 1996c. Determination of surface hydrophobicity of fast and slow myosins from rabbit skeletal muscles: Implication in heat-induced gelation. *J. Sci. Food Agric.*, 72, 367-375.
- Hermansson, A. M., Harbitz, O., Langton, M., 1986. Formation of two types of gels from bovine myosin. *J. Sci. Food Agric.*, 37: 69-84.
- Joandel-Monier S., 1997. Influence du polymorphisme musculaire sur les propriétés thermogélifiantes des protéines myofibrillaires. *Thèse d'Université*. Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.
- Offer, G., Moos, C., Starr, R., 1973. A new protein of the thick filaments of vertebrate skeletal myofibrils. *J. Mol. Biol.*, 74: 653-676.
- Serra, J., 1982. Image analysis and mathematical morphology. Academic Press, New York, USA.- Serra, J., 1989. Image analysis and mathematical morphology. Vol. II : Theoretical advances. Academic Press, New York, USA.

APPROCHE ALTERNATIVE POUR LA SIMULATION DU TEST DE CHOPIN

A. Omari ^(*), R. Neyhousser and R. Gaudu

Laboratoire MASTER-ENSCPB

Avenue Pey-Berland; BP108; 33402 Talence CEDEX FRANCE

^(*) : à qui toute correspondance doit être adressée

Résumé

L'objet de cette étude est une nouvelle approche pour simuler le test de chopin, lequel est utilisé pour apprécier la qualité des farines dans les industries agro-alimentaires. Cette approche diffère des précédentes par deux points principaux :

La loi de comportement utilisée est une loi de type Oldroyd B à trois paramètres et les équations du mouvement sont exprimées dans un repère codéformationnel . Les résultats obtenus par l'approche proposée sont en bon accord avec le résultat du test réalisé sur une farine du commerce.

INTRODUCTION

Dans l'industrie biscuitière, les échantillons de pâtes sont systématiquement soumis à des tests de Chopin dans le but d'évaluer leur possibilité de mise en oeuvre. Les tests alvéographiques sont basés sur l'évaluation du comportement rhéologique d'un échantillon de pâte qui est gonflé sous forme d'une bulle jusqu'à rupture. Durant le déroulement du test, l'échantillon de pâte est étiré dans deux directions : le long de parallèles et de méridiens (élongation biaxiale).

Le test est conduit d'une manière normalisée, précisant la température, l'humidité relative et les caractéristiques géométriques de l'échantillon. La composition du matériau est les différentes interactions biochimiques sont responsables de la réponse de l'échantillon . Il est

connu que les teneurs du matériau en gliadine et en gluténine influencent de manière déterminante la structure du réseau gluténique de la pâte. D'un point de vue mécanique ce problème a été considéré par Bloksma [1]. Les caractéristiques cinématiques du mouvement ont été obtenues sous les hypothèses suivantes :

- La forme de la bulle formée durant le test est sphérique.
- Le matériau est incompressible.
- Le déplacement des particules de matière (d'abscisse initial s) se fait normalement à la bulle.

Les différents paramètres géométriques sont indiqués sur la représentation schématique de la bulle présentée sur la figure 1. Les relations de 1 à 6 ci-dessous récapitulent les principaux paramètres utilisés.

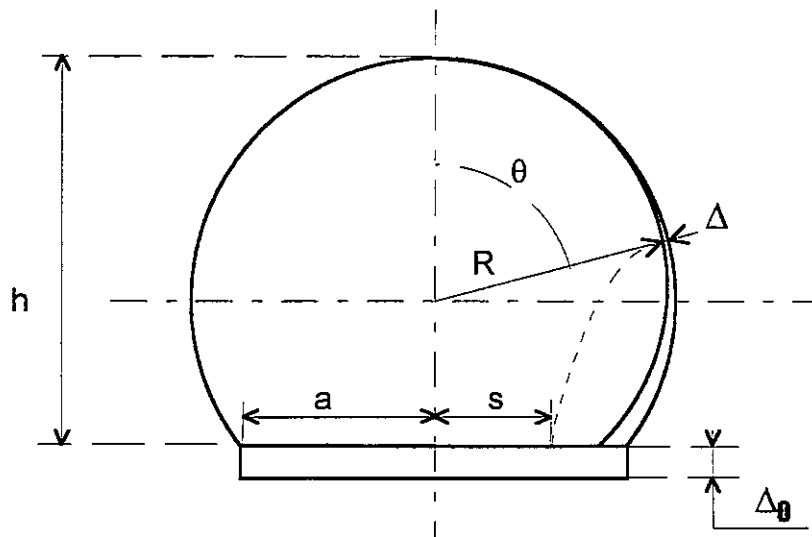


Figure 1 : Représentation schématique d'un échantillon gonflé de pâte (modèle de Bloksma)

$$\text{Le volume de la bulle } V = Q.t = \frac{\Pi}{6} h(h^2 + 3a^2) \quad (1)$$

Q est le débit d'air constant imposé.

$$\text{Le rayon de la sphère } R = \frac{(h^2 + a^2)}{2h} \quad (2)$$

$$\text{L'épaisseur du film } \Delta = \Delta_0 \left[\frac{(a^4 + s^2 h^2)}{a^2 (a^2 + h^2)} \right]^2 \quad (3)$$

$$\cos(\theta) = \frac{(a^4 - s^2 h^2)}{(a^4 + s^2 h^2)} \quad \sin(\theta) = \frac{2a^2 sh}{(a^4 + s^2 h^2)} \quad (4)$$

$$\text{La hauteur de la bulle } h(t) = \frac{1}{A^{\frac{1}{3}}} - \frac{a^2}{A^{\frac{1}{3}}} \text{ where } A = \frac{3Qt}{\Pi} + \frac{\sqrt{3}}{18} \sqrt{\left(108a^6 + \frac{972}{\Pi^2} Q^2 t^2\right)} \quad (5)$$

a et Δ_0 sont respectivement les valeurs initiales du rayon et de l'épaisseur de l'échantillon alors que s représente la position radiale d'une particule sur le disque de pâte avant le gonflement.

Dans une précédente publication Launay [2] a montré la bonne corrélation entre les quantités ci-dessus et les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, les composantes du taux de déformation peuvent être calculées en tout point de la bulle. En coordonnées sphériques, (r, θ , ϕ), et en supposant que le matériau subit un écoulement élongationnel pure nous avons :

$$\dot{e}_\theta = \dot{e}_\phi = -\frac{\dot{e}_r}{2} = \dot{e} = \frac{4Q}{\Pi} \frac{a^2 h (a^2 - s^2)}{(a^2 + h^2)^2 (a^4 + s^2 h^2)} \quad (6)$$

Il est à souligner que l'hypothèse ci-dessus (absence de cisaillement) n'est rigoureusement valable qu'à l'extrémité supérieure de la bulle .

Si l'on suppose par ailleurs que l'épaisseur du film de pâte est suffisamment faible pour considérer que le tenseur des contraintes reste constant, il existe une relation simple entre la pression intérieure P et la contrainte d'élongation T :

$$P = 2\Delta \frac{T}{R} \quad (7)$$

L'utilisation d'une loi rhéologique permet de calculer la pression P en fonction de la hauteur de la bulle ou du temps pour chaque élément de matière. Bloksma [3] a utilisé pour cela un modèle de Maxwell et bien que dépendant de l'abscisse s, ses résultats sont en accord qualitatif avec les résultats communément obtenus lors des tests de chopin.

Dans la présente publication, nous proposons une approche alternative du problème. Elle consiste en une modification aussi bien du formalisme que de l'équation rhéologique du matériau pour une description plus précise du comportement du matériau.

LA NOUVELLE APPROCHE PROPOSEE

Dans le but une prédiction plus fine du comportement de la pâte lors du test de Chopin, nous avons modifié l'approche classique précédente. S'inspirant d'un exemple similaire déjà traité par Bird et al. [4], deux modifications sont introduites :

Premièrement, le formalisme lui même est changé en adoptant une représentation codéformationnelle de l'écoulement. Dans un tel formalisme, l'utilisation de tenseurs covariants ou contravariants conduit aux mêmes résultats (à l'inverse du formalisme corotationnel).

Deuxièmement, un modèle rhéologique plus réaliste décrivant au mieux les écoulements élongationnels, lesquels sont dominants ici, doit être choisi. Pour cela un modèle de type Oldroyd B a été retenu. Nous pouvons alors écrire :

$$\overset{=}{\tau} = -\eta_1 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \overset{\cdot}{\gamma} + \frac{\eta_1}{\lambda_1^2} \left[1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right] \int_{-\infty}^t \overset{=}{\gamma}_{[0]} e^{-(t-t')/\lambda_1} dt' \quad (8)$$

Où $\overset{=}{\gamma}$ et $\overset{=}{\tau}$ sont respectivement les tenseurs de taux de déformation et de contrainte. $\overset{=}{\gamma}_{[0]}$ est le tenseur covariant de déformation ; $\overset{=}{\gamma}_{[0]}$; évalué à un temps passé t' et l'intégration est réalisée sur l'ensemble des temps passés t' . Si l'on suppose encore la forme sphérique de la bulle et en utilisant les paramètres géométriques définis plus haut, nous avons :

$$\overset{\cdot}{\gamma} = \begin{bmatrix} \frac{2}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial t} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{R} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_r \right) & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\gamma}_{\phi\phi} = -\left(\dot{\gamma}_{rr} + \dot{\gamma}_{\theta\theta} \right) \end{bmatrix} \quad (9)$$

et

$$\overline{\gamma}_{[0]} = \begin{bmatrix} 1 - \left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{R^2}{R'^2} \left(\frac{\partial\theta}{\partial\theta'}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & B \end{bmatrix} \quad (10)$$

Dans le test de Chopin réel, une pression initiale P_0 est imposée avant de début de l'enregistrement de la pression. A l'instant initial l'échantillon est alors approximativement de forme hémisphérique et $h(t)$ est constamment supérieur au rayon de la bulle. Les tenseurs ci-dessus peuvent être réécrits pour $h=a^2/s$ (à l'équateur de la bulle) et l'on a :

$$\overline{\gamma} = \begin{bmatrix} \frac{-8Q(h^2 - a^2)}{\Pi(h^2 + a^2)^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4Q(h^2 - a^2)}{\Pi h(h^2 + a^2)^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4Q(h^2 - a^2)}{\Pi h(h^2 + a^2)} \end{bmatrix} \quad (11)$$

et

$$\overline{\gamma}_{[0]} = \begin{bmatrix} 1 - \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \frac{1}{\alpha\beta} \end{bmatrix} \quad (12)$$

avec

$$\alpha = 16 \frac{(a^2 + h^2)}{\left(1 + \frac{h'^2}{h^2}\right)(a^2 + h^2)} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{4} \frac{\left(1 + \frac{h'^2}{h^2}\right)(a^2 + h^2)}{(a^2 + h^2)}^2$$

Nous avons utilisé ici $\text{Tr}(\dot{\gamma})=0$ et $\det[\mathbf{I} - \dot{\gamma}_{[0]}]=1$ qui découlent de l'incompressibilité du fluide et où \mathbf{I} est le tenseur unité.

Nous supposons maintenant que le film de pâte est suffisamment fin pour considérer que le tenseur des contraintes reste constant et les termes d'inertie dans les équations du mouvement sont négligeables vis à vis des autres forces. Ainsi la pression P dans la bulle est donnée par :

$$P(t) = - \int_R^{R+\Delta} \left(\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} \right) dr = \frac{\Delta}{R} (2\tau_{RR} - \tau_{\theta\theta} - \tau_{\phi\phi}) \quad (13)$$

L'utilisation des relations 7 à 9 permet le calcul de la pression $P(t)$ en fonction de la hauteur de la bulle pour des valeurs données des paramètres η_1 , λ_1 et λ_2 (le calcul étant initialisé à la pression P_0). Ces paramètres ont été estimés en soumettant l'échantillon de pâte à un test de compression en utilisant un analyseur de texture TAXT2 et en faisant l'hypothèse d'un comportement de type Jeffreys. Malgré la mauvaise reproductibilité des résultats expérimentaux et le caractère non purement élongationnel du test nous avons retenu les valeurs moyennes suivantes :

$$\eta_1 = 3.10^5 \text{ Pas}; \lambda_1 = 75 \text{ s}, \lambda_2 = 1.75 \text{ s}$$

L'étape suivante a été de soumettre l'échantillon de pâte à un test de Chopin comme décrit dans l'introduction. Il a été alors possible de comparer la pression calculée en utilisant le modèle d'Oldroyd B dans un repère codéformationnel avec l'alvéogramme obtenu à partir du test de Chopin (voir figure 2).

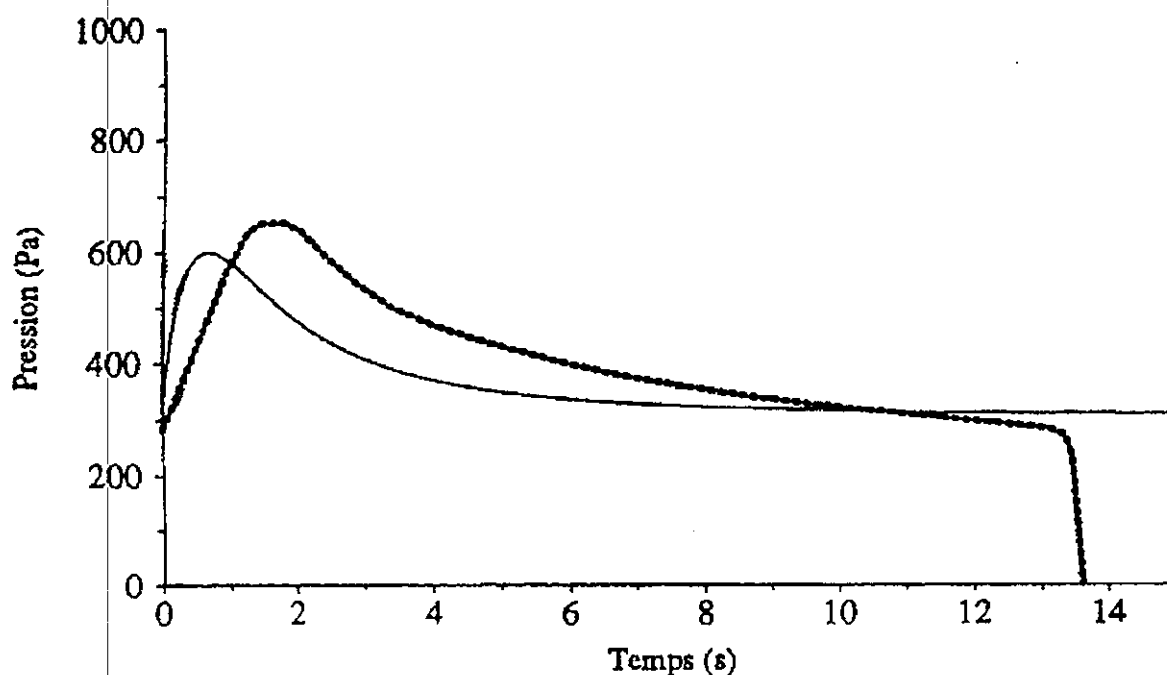


figure 2: Comparaison des pressions expérimentale (---) et calculée (---).

A l'examen de cette figure quelques commentaires peuvent être faits :

La magnitude de la pression calculée n'est pas très différente de celle déterminée expérimentalement et leur variation est de même type.

Pour les temps courts, la pression calculée augmente plus rapidement que la pression initiale. Cela est dû à la non prise en compte des effets de cisaillement et de ce fait le maximum de la pression calculée se trouve décalé vers les temps courts.

REFERENCES

- 1-Bloksma, A. H. Cereal Chemistry, Vol. 34, 1957.
- 2-.Launay, B. and BURE, J. Cereal Chemistry, Vol. 54, 1977.
- 3- Bloksma, A. H. Cereal Chemistry, Vol. 35, 1958
- 4-Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O. "Dynamics of Polymeric Liquids" Vol. 1, J. Wiley & Sons, 1977.

ETUDE EN LIGNE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES, DE L'EXPANSION ET DE LA CONTRACTION DES EXTRUDES LORS DE LA CUISSON-EXTRUSION

S. PASQUET, A. ARHALIASS
Département Génie Chimique (D.T.A.I.)
Université de Technologie de Compiègne - B.P. 649
60206 COMPIEGNE

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier en ligne les propriétés rhéologiques, l'expansion et la contraction de matériaux amylicés lors de la cuisson-extrusion.

Les propriétés rhéologiques et les indices d'expansion ont été mesurés en ligne grâce respectivement à un rhéomètre capillaire et à une technique d'imagerie originale.

Les résultats obtenus confirment le rôle primordial des propriétés rhéologiques sur l'expansion. Nous décrivons également les phases d'expansion et de contraction, et leur influence sur l'expansion finale.

Enfin, nous avons étudié les causes et les paramètres qui favorisent le phénomène d'expansion anisotrope.

SUMMARY

The aim of this work is to study on line rheological properties, growth and shrinkage of molten starches during extrusion-cooking.

The rheological properties and the growth index have been measured on line because respectively of a capillary rheometer and of an original imagery technique.

The results confirm the main role of rheological properties on growth. Growth and shrinkage phases have also been described, especially their influence on final growth.

Finally, we studied the causes and the parameters which further the anisotropic growth phenomenon.

INTRODUCTION

Les produits extrudés (biscuits apéritifs, snacks, pains plats, céréales pour petit-déjeuner) se caractérisent par une structure expansée. L'intérêt de maîtriser l'expansion en volume est d'obtenir tout d'abord les dimensions désirées mais surtout les propriétés texturales (croustillance, dureté...) et structurales (alvéoles...) tant recherchées.

Bien que beaucoup d'études aient été publiées sur l'expansion (LAUNAY et al., 1993) et notamment les travaux de DELLA VALLE et al. (1997), VERGNES et al. (1987) sur le rôle des propriétés rhéologiques, de COLONNA et al. (1983) sur l'influence des caractéristiques de la matière première ou encore de MOSSO et al. (1982) sur les paramètres opératoires ; peu ont été consacrées aux mécanismes de l'expansion et de la contraction (FAN et al., 1994 ; GUY et al., 1988 ; MITCHELL et al., 1994).

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de la dynamique de l'expansion et de la contraction. Une technique d'imagerie originale est présentée et nous permet de

mesurer en ligne les indices d'expansion radiale, longitudinale et volumique, le taux de contraction radiale, et les temps caractéristiques d'expansion et de contraction.

Nous analysons les relations entre les propriétés rhéologiques du fondu, les temps caractéristiques, les indices d'expansion et le taux de contraction, en fonction de différentes variables indépendantes du procédé (géométrie de la filière et débit d'alimentation...).

I - MATERIEL ET METHODES

I - 1 MATIERE PREMIERE

Le mélange extrudé se compose tout simplement d'eau et de farine de blé (Perceval type 55) dont la masse volumique particulière, mesurée par pycnométrie à gaz, est d'environ 1400 kg/m³ et le diamètre moyen des particules de 120 µm.

I - 2 CONDITIONS D'EXTRUSION

La cuisson-extrusion est réalisée sur un extrudeur bi-vis corotatives copénétrantes CLEXTAL BC 45. Les essais ont été effectués à teneur en eau (18,4 %) et à température (160°C) constantes. La géométrie de la filière cylindrique a été modifiée (la longueur de 12 à 80 mm et le diamètre de 5 à 8 mm) : le rapport longueur/diamètre de la filière est ainsi passé de 2 à 13,3.

Pour tous nos essais, le traitement thermomécanique subi par la matière est le même (MEUSER et al., 1984). Pour cela, nous réalisons toutes les expériences à Energie Mécanique Spécifique constante (E.M.S. = 500 kJ/kg), en compensant l'augmentation du débit d'alimentation par l'augmentation simultanée de la vitesse de rotation des vis (60 à 188 tr/mn) (WANG et al., 1990).

I - 3 MESURE EN LIGNE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Pour réaliser ces mesures, nous disposons, en ligne, d'un rhéomètre capillaire utilisant deux capteurs DYNISCO montés au ras de la paroi, permettant ainsi le calcul de la contrainte de cisaillement à la paroi τ_w .

Le comportement non-newtonien des matériaux amylicés nécessite de tenir compte de la correction de RABINOWITSCH-MOONEY pour calculer les taux de cisaillement à la paroi (γ_w). Ceci nous permet de mesurer les viscosités apparentes dans le rhéomètre $(\mu_a)_R$ et dans la filière $(\mu_a)_d$:

$$(\mu_a)_R = \left(\frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \right) \quad (1) \quad (\mu_a)_d = (\mu_a)_R \cdot \left[\frac{(\dot{\gamma}_w)_d}{(\dot{\gamma}_w)_R} \right]^{(n-1)} \quad (2)$$

I - 4 MESURE EN LIGNE DES PARAMETRES D'EXPANSION ET DE CONTRACTION

Une caméra C.C.D. équipée d'un obturateur réglable et d'un zoom est couplée à un système d'acquisition et de traitement des images, nous permettant de :

1. Filmer la sortie de l'extrudât.

2. Traiter les images (analyse de scène, filtrage...).
3. Mesurer les dimensions et les vitesses caractéristiques :
 Diamètres de l'expansion maximale, en régime établi (DRE), et des alvéoles (DA).
 Distances de l'expansion maximale et de la contraction.
 Sites de nucléation.
 Vitesses radiales et axiales.
4. Dédire les paramètres d'expansion et de contraction :
 Les indices d'expansions $(SEI)_{MAXI}$, $(SEI)_L$, $(LEI)_L$, et $(VEI)_L$.
 Le Taux de Contraction Radiale (TCR).
 Les temps d'expansion et de contraction.

Un exemple d'image obtenue est présenté ci-dessous :

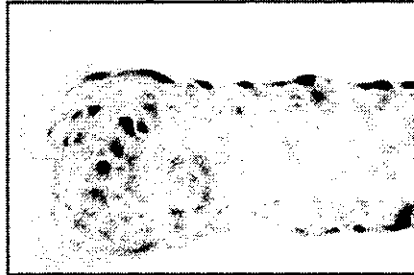


Figure 1 : Image traitée d'un extrudât en sortie de filière cylindrique.

II MECANISMES D'EXPANSION ET DE CONTRACTION

II - 1 DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES DES MECANISMES D'EXPANSION ET DE CONTRACTION

En sortie de filière, l'expansion finale est le résultat de deux phénomènes : le gonflement viscoélastique (dans le sens radial) et le gonflement par vaporisation de l'eau (radial et longitudinal). Dans notre cas, l'expansion due à la vaporisation de l'eau l'emporte devant le gonflement viscoélastique (PADMANABHAN et al., 1989). La différence de pression et de température entre la pâte et l'air environnant conduit, dans certaines conditions, à la formation de bulles de vapeur qui se transforment en alvéoles (fig. 2).

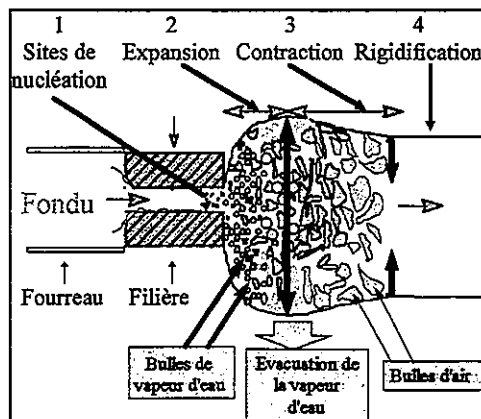


Figure 2 : Représentation schématique du grossissement des bulles dans le fondu en sortie de filière.

Nous pouvons décomposer en 4 étapes chronologiques les mécanismes de formation de ces alvéoles :

1) **Nucléation** : Lorsque la pression de vapeur d'eau devient supérieure à la pression du fondu, des sites de nucléation apparaissent. C'est le début de la formation des bulles. Les sites de nucléation peuvent se trouver dans ou hors de la filière.

2) **Expansion** : La vaporisation "instantanée" de l'eau produit un grossissement des bulles. L'expansion est d'autant plus rapide et plus importante que la différence de pression (ΔP) entre l'intérieur des bulles et l'air environnant est élevée, et que la viscosité (μ_a) du fondu est faible. La vaporisation de l'eau provoque une diminution de la température. Le jonc de l'extrudât atteint à la fin de cette étape son expansion maximale (D_{maxi}). L'expansion maximale est atteinte soit lorsqu'il y a équilibre entre la pression de vapeur et la pression du fondu soit lorsque des ruptures des parois dues à leur niveau maximum d'extensibilité apparaissent.

3) **Contraction** : La vapeur d'eau se refroidit et conduit à sa condensation à l'intérieur même des bulles. La pression intérieure des bulles devient inférieure à la pression du milieu environnant. La différence de pression (ΔP) est donc cette fois-ci négative, et les bulles rétrécissent. La baisse de température provoque une augmentation de la viscosité qui limite cette contraction.

4) **Rigidification** : Le refroidissement des parois modifie les propriétés physiques de l'extrudât. Le produit perd ainsi sa mobilité et la viscosité devient très élevée, les mouvements des parois des bulles cessent et la structure se rigidifie à une température d'environ 30°C au-dessus de sa température de transition vitreuse (FAN et al., 1994).

II - 2 DEFINITION DES PARAMETRES D'EXPANSION ET DE CONTRACTION

Les Indices d'Expansion radiale SEI, longitudinale LEI, et volumique VEI sur produit fini : (ALVAREZ-MARTINEZ et al., 1988)

$$SEI = \left[\frac{D_e}{D_d} \right]^2 \quad (3) \quad LEI = \left[\frac{\rho_d}{\rho_e} \right] \left[\frac{1}{SEI} \right] \left[\frac{1-H_d}{1-H_e} \right] \quad (4) \quad VEI = SEI \times LEI \quad (5)$$

Les Indices d'Expansion en Ligne :

$$(SEI)_L = \left[\frac{D_{RE}}{D_d} \right]^2 \quad (6) \quad (LEI)_L = \frac{V_{RE}}{V_d} \quad (7) \quad (VEI)_L = (SEI)_L \times (LEI)_L \quad (8)$$

$$(SEI)_{MAXI} = \left[\frac{D_{MAXI}}{D_d} \right]^2 \quad (9)$$

Taux de Contraction :

$$TCR = \text{Taux de Contraction Radiale} = \left(\frac{(SEI)_{MAXI} - (SEI)_L}{(SEI)_{MAXI}} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (10)$$

Anisotropie :

$$Ra = \text{Rapport d'Anisotropie} = \frac{\sqrt{SEI}}{LEI} \quad (11)$$

II - 3 MODELE THEORIQUE

La modélisation de l'expansion et de la contraction en sortie de filière se base sur le modèle de la dynamique de croissance d'une bulle sphérique dans un fluide visqueux. Le modèle découle principalement des travaux de AMON et DENSON (1988) sur les mousses

de polymères qui suppose qu'initialement l'eau supersaturée s'est formée pendant l'extrusion et que l'ébullition nucléée est hétérogène et instantanée. L'expansion se produit par diffusion dans la bulle d'un gaz dissout à partir de l'enveloppe supersaturée.

Les tensions de surface et interfaciale, les forces d'inertie, et les phénomènes d'élasticité sont négligés devant les forces de viscosité. KOKINI et al (1992) obtiennent l'équation suivante :

$$\Delta P = 4. \mu_a \cdot \frac{dR}{R \cdot dt} \quad (12)$$

La vitesse de grossissement des bulles (dR/dt) est contrôlée par la force de vaporisation (ΔP) et les forces visqueuses (μ_a). L'intégration de cette équation nous amène à obtenir une relation entre la variation du rayon de la bulle et le rapport $[(\Delta P/\mu_a) \cdot (\text{temps du phénomène})]$:

$$\int \frac{dR}{R} = \frac{\Delta P}{\mu_a} \cdot x. (\text{temps du phénomène}) \quad (13)$$

Le temps du phénomène se décompose en un temps d'expansion et en un temps de contraction. La prise en compte, dans l'analyse, de ces temps et du taux de contraction nous permet (MITCHELL et al., 1994) d'approfondir la connaissance des rôles respectifs des phases d'expansion et de contraction sur l'expansion finale.

III RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude de la cuisson-extrusion est d'autant plus complexe qu'il existe de nombreuses corrélations entre tous les paramètres du procédé. Chaque modification d'une variable indépendante se répercute de multiples façons sur les variables dépendantes, en raison des diverses interactions existant entre elles.

Nous limiterons notre présentation à l'influence de deux variables indépendantes (débit d'alimentation et géométrie de la filière) sur deux variables dépendantes (propriétés rhéologiques et expansion).

III- 1 INFLUENCE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Sur la figure (3a), nous observons une décroissance exponentielle de l'indice d'expansion volumique (VEI) lorsque la viscosité apparente (μ_a)_d augmente. La viscosité élevée est obtenue à faible débit. Par conséquent, un faible débit provoque une faible expansion en volume (VEI). A viscosité constante, l'augmentation du diamètre de la filière provoque l'augmentation de VEI. Les mêmes phénomènes sont observés pour différentes longueurs de filière (fig. 3b), à l'exception près que la longueur de la filière n'a aucune influence significative sur l'expansion.

L'augmentation du débit, comme la diminution du diamètre de la filière, provoquent une vitesse de cisaillement plus élevée d'où une viscosité plus faible diminuant ainsi les forces résistantes dues à la viscosité. L'expansion en volume augmente donc avec la vitesse de cisaillement.

Ces résultats confirment le rôle primordial des propriétés rhéologiques sur l'expansion des extrudés.

Les indices d'expansion radiale SEI et longitudinale LEI décroissent aussi exponentiellement lorsque la viscosité augmente (ou débit faible) et le diamètre de la filière diminue (PASQUET et al., 1997).

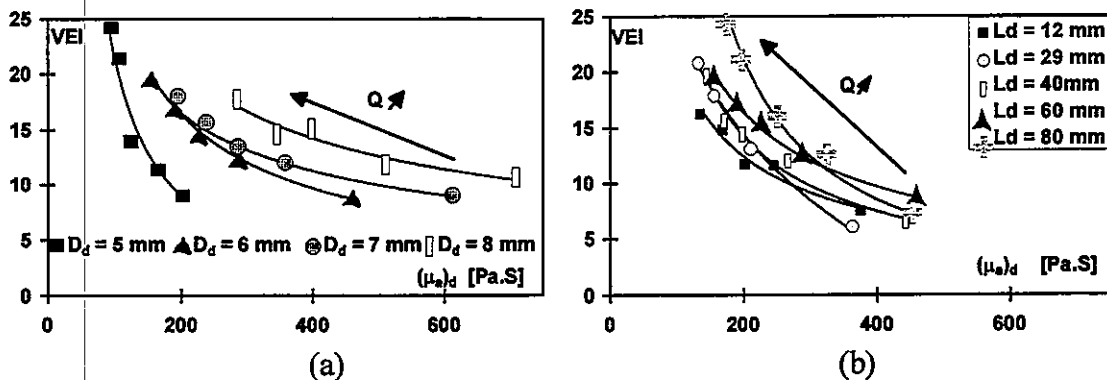


Figure 3 : Indice d'Expansion Volumique VEI en fonction de la viscosité apparente dans la filière $(\mu_a)_d$ pour (a) différents diamètres de filières, et pour (b) différentes longueurs de filières.

Nous obtenons (fig. 4) une corrélation linéaire entre VEI et le rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$ pour une géométrie donnée. Le modèle (équation 12) envisageait ce résultat. Nous confirmons ainsi les résultats trouvés par KOKINI et al. (1992). Ceci nous permet bien d'affirmer que l'accroissement des bulles est directement contrôlé par la viscosité du fondu.

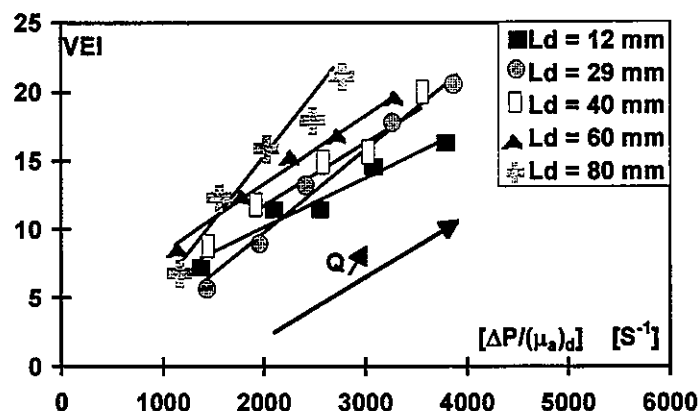


Figure 4 : Indice d'Expansion Volumique VEI en fonction du rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$ pour différentes longueurs de filières.

Cependant il est nécessaire pour mieux comprendre les différents types d'expansion (anisotropie...) et le rôle de la contraction, de décomposer le phénomène complet, en une phase d'expansion (temps d'expansion, $(SEI)_{MAXI..}$) suivie d'une phase de contraction (temps et taux de contraction...).

III - 2 ROLE DES PHASES D'EXPANSION ET DE CONTRACTION

PADMANABHAN et BHATTACHARYA (1989) se sont penchés sur les effets du gonflement viscoélastique et du gonflement par vaporisation de l'eau. Ils ont dénombré trois cas distincts, dans l'un, la vaporisation l'emporte et seule celle-ci provoque le phénomène d'expansion en volume. Expérimentalement, nous observons une expansion immédiate et unique en sortie de filière. L'extrudât présente une forte densité alvéolaire, résultant de la vaporisation de l'eau, comme l'ont supposé PADMANABHAN et BHATTACHARYA (1989) dans le cas décrit ci-dessus.

La représentation de l'indice d'expansion radiale maximale $(SEI)_{MAXI}$ (fig. 5a) et du taux de contraction radiale (TCR) (fig. 5b) en fonction du rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$ nous confirme le rôle de la vitesse de cisaillement sur la viscosité, et nous permet de montrer que les propriétés rhéologiques ont un effet sur la phase d'expansion (5a) comme sur la phase de contraction (5b). Lorsque le débit (Q) augmente, la viscosité diminue. Ceci conduit à une $(SEI)_{MAXI}$ élevée (fig. 5a) et à un taux de contraction radiale TCR faible (fig. 5b). A un faible diamètre de filière, correspond des forts taux de contraction radiale et indice d'expansion transversale maximale.

L'augmentation de la vitesse de cisaillement (augmentation du rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$) favorise donc l'expansion radiale maximale et défavorise la contraction radiale. Plus l'expansion radiale maximale ($(SEI)_{MAXI}$ fig. 5a) est importante, plus la contraction radiale (TCR fig. 5b) est faible.

Le degré d'anisotropie est donc lié à la fois à la phase d'expansion et à la phase de contraction.

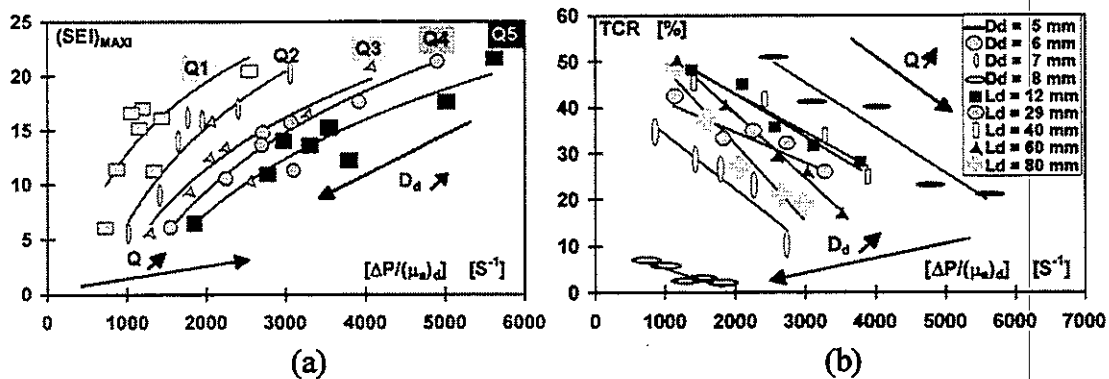


Figure 5 : Indice d'Expansion Radiale maximale $(SEI)_{MAXI}$ (a) et Taux de Contraction Radiale (b) en fonction du rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$.

Les temps d'expansion et de contraction (fig. 6) varient d'environ 3 à 17 msec selon que le rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$ est plus ou moins fort. Les propriétés rhéologiques jouent donc un rôle très important sur la cinétique de formation des bulles. En effet, la diminution de la viscosité (par l'accroissement du rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$) conduit à une réduction des temps d'expansion et de contraction (fig. 6), et à une augmentation de la vitesse d'expansion. La cinétique de développement des bulles en est modifiée.

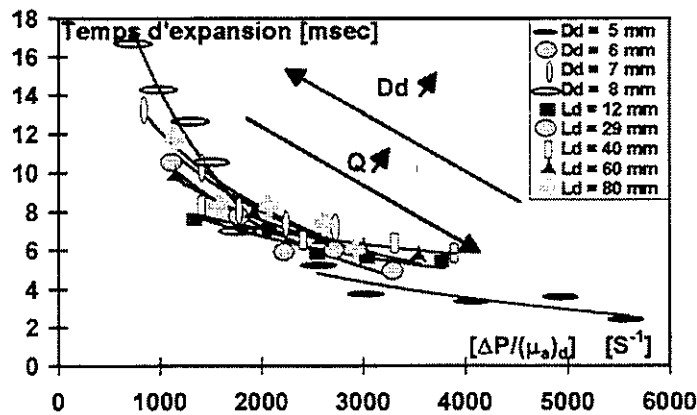


Figure 6 : Temps d'expansion en fonction du rapport $[\Delta P/(\mu_a)_d]$ pour différents diamètres et longueurs de filières.

La figure 6 étant suffisamment chargée, nous n'avons pas représenté les temps de contraction. Il faut savoir que les temps de contraction sont quasiment proportionnels aux temps d'expansion.

La diminution de la viscosité du fondu (μ_a)_d conduit (fig. 6) à une augmentation de la vitesse de grossissement des bulles (diminution du temps d'expansion) et à la diminution du taux de contraction radiale (fig. 5b). Par conséquent, VEI (ou ρ_e) est également corrélée au taux de contraction (fig. 7). Nous démontrons une fois de plus que la viscosité du fondu est bien l'un des facteurs prédominants dans les mécanismes qui gouvernent l'expansion.

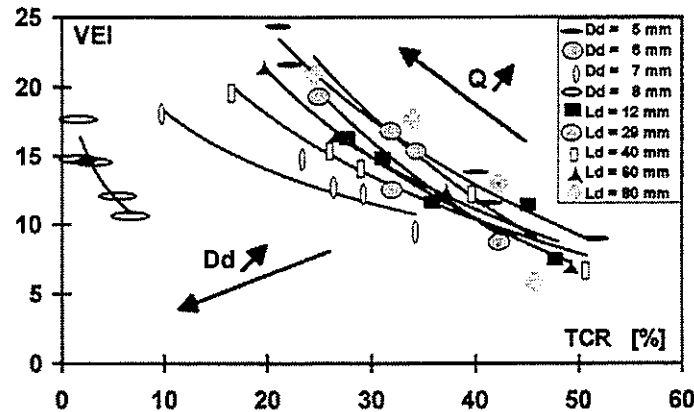


Figure 7 : Indice d'Expansion Volumique (VEI) en fonction du Taux de Contraction Radiale (TCR) pour différents longueurs et diamètres de filières.

III-3 EXPANSION ANISOTROPE

Dans le cas d'une expansion isotrope, un mélange de forme cylindrique voit son rayon et sa longueur évoluer respectivement d'une valeur R et L à une valeur $R_f = \alpha.R$ et $L_f = \alpha.L$. Les indices d'expansions radiale (SEI) et longitudinale (LEI) deviennent respectivement égaux à α^2 et α . L'expansion est isotrope lorsque $LEI = (SEI)^{1/2}$, c'est-à-dire si le rapport d'anisotropie ($R_a = (SEI)^{1/2}/LEI$) est égal à 1. Dans le cas où $R_a = (SEI)^{1/2}/LEI > 1$, l'expansion se développe plus dans le sens radial que longitudinal, l'anisotropie se fait en faveur de SEI.

La figure 8 représente le rapport d'anisotropie R_a en fonction du diamètre de la filière pour différents débits. Nous constatons que l'anisotropie en faveur de SEI ($R_a > 1$) est d'autant plus importante que le diamètre de la filière et le débit sont faibles, c'est-à-dire lorsque le taux de contraction radiale est favorisé (fig. 5b). L'anisotropie est liée directement au phénomène de contraction. Le rôle des propriétés thermophysiques de l'extrudât dans la phase de contraction est primordial. La contraction n'est pas isotrope et elle semble se développer préférentiellement dans le sens radial.

Cette anisotropie est attribuée aux effets élastiques et à la vitesse d'expansion radiale (voir les remarques précédentes).

Deux raisons pour lesquelles l'anisotropie se développe en faveur de SEI peuvent être expliquées simplement. D'une part, le grossissement des bulles se développe plus facilement dans le sens radial ; d'autre part, le gonflement viscoélastique n'est que transversal.

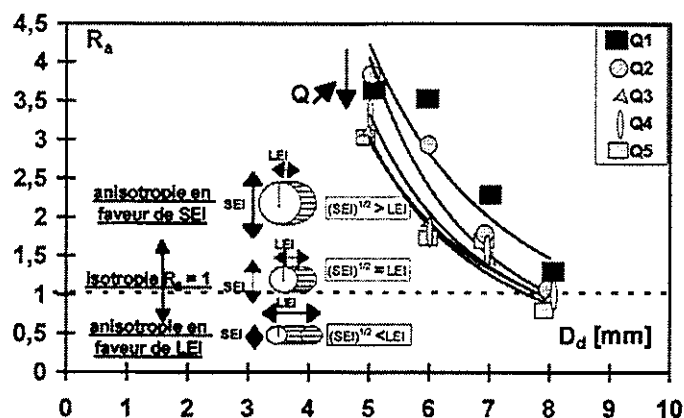


Figure 8 : Rapport d'Anisotropie R_a en fonction du diamètre de la filière pour différents débits.

En négligeant la variation de la masse volumique lors de la fusion de l'amidon, l'anisotropie calculée est plus forte que ce qu'elle est en réalité. C'est le cas ici où la masse volumique du fondu dans la filière (ρ_d) est considérée égale à la masse volumique de la matière première.

CONCLUSION

L'expansion "flash" des pâtes en sortie de filière est le résultat de divers phénomènes complexes dont la nucléation et la coalescence des bulles font partie.

L'utilisation en ligne d'un rhéomètre capillaire nous a permis tout d'abord de confirmer l'influence de la vitesse de cisaillement sur la viscosité, puis de montrer le rôle des propriétés rhéologiques sur les phases d'expansion et de contraction. Grâce à une technique d'imagerie originale, nous avons mesuré les temps d'expansion et de contraction, qui varient en fonction du débit et de la géométrie de la filière.

Nous avons également démontré que, dans notre cas, l'expansion et la contraction ne sont pas isotropes, et ont toutes les deux un axe de développement privilégié dans le sens radial. Cependant, nous percevons les limites des modèles théoriques d'expansion existants qui négligent les effets de la contraction.

Il serait nécessaire d'étudier le rôle de la teneur en amylose sur les mécanismes qui gouvernent l'expansion. Cela permettrait ainsi de mieux tenir compte de la diversité des matières premières utilisées dans les processus industriels.

NOTATION

α : coefficient d'isotropie	λ : coefficient de non circularité	μ_a : viscosité apparente [Pa.S]	τ : taux de cisaillement [Pa]	e : extrudât
D : diamètre [mm]	LEI : indice d'expansion longitudinal	Q : débit [kg/m^3]	V : vitesse axiale [m/sec]	h : hydraulique
ΔP : différence entre la pression de vapeur et la pression atmosphérique	L_c : longueur entre les 2 capteurs de pression = 40 mm	ρ : masse volumique [kg/m^3]	VEI : indice d'expansion volumique	L : en ligne
γ : vitesse de cisaillement [S^{-1}]	L : longueur [mm]	R : rayon de la bulle de vapeur [mm]		n : indice d'écoulement
H : teneur en eau [%]		R_a : rapport d'anisotropie		R : rhéomètre
		SEI : indice d'expansion radiale		RE : régime établi
			Indices	w : à la paroi
			A : alvéolaire	
			d : filière	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMON M., DENSON C.D., 1984, A Study of the dynamics of foam growth : Analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles, *Polymer Engineering and Science*, 53 (2), pages 609-615.
- ALVAREZ-MARTINEZ L., KONDURY K.P., HARPER J.M., 1988, A General Model for Expansion of Extruded Products, Volume 53, N°2, 1988, *Journal of Food Science*, pages 609-615.
- ARHALIASS A., PAIN J.P., GOULLIEUX A., PASQUET S. BOUVIER J.M., BOUZAZA D., 13-17 Avril 1997, Dynamics of Bubble Growth and Shrinkage during extrudate expansion, 7th International Congress on Engineering and Food, Brighton, pages .
- COLONNA P., MERCIER C., 1983, Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids, *Carbohydr. Polymers*, 3 (2), pages 87-108.
- DELLA VALLE G., VERGNES B., COLONNA P. et PATRIA A., 1997, Relations between Rheological Properties of Molten Starches and their Expansion Behaviour in Extrusion, *Journal of Food Engineering*, 31, pages 277-296.
- FAN J., MITCHELL J.R., BLANSHARD J.M.V., 1994, A computer simulation of the dynamics of bubble growth and shrinkage during extrudate expansion, *Journal of Food Engineering*, 23, pages 337-356.
- GUY R.C.E., HORNE A.W., 1988, Extrusion and co-extrusion of cereals, *Food Structure - its Creation and Evaluation*, eds BLANSHARD J.M.V., MITCHELL J.R., pages 331-349.
- KOKINI J.L., CHANG C.N., LAI L.S., 1992, The role of rheological properties on extrudate expansion, *Food Extrusion, Science and Technology*, editions KOKINI J.L., HO C.T., and M.V. KARWE. DEKKER, pages 631-652.
- LAUNAY B., 1994, Expansion des matériaux amylicés en sortie de filière : caractérisation expérimentale et interprétation, *La Cuisson-Extrusion*, Eds COLONNA P. et DELLA VALLE G., Lavoisier Tec&Doc, pages 165-202.
- MEUSER F., GIMMLER N., VAN LENGERICH B., 1984, A Systems Analytical Approach to Extrusion, *Thermal Processing and quality of Foods*, Elsevier, pages 619-630
- MITCHELL J.R., FAN J., BLANSHARD J.M.V., 1994, The shrinkage domain, *Extrusion communiqué*, pages 10-12.
- MOSSO K., JEUNINK., CHEFTEL J.-C., 1982, Température, pression, temps de séjour d'un mélange alimentaire dans un cuiseur-extrudeur bi-vis - influence des paramètres opératoires, *Industrie Alimentaire Agricole*, 99, 1-2, pages 5-18.
- PADMANABHAN M., BHATTACHARYA M., 1989, Extrudate expansion during extrusion-cooking of foods, *Cereal Foods World*, 34, pages 945-949.
- PASQUET S., ARHALIASS A., PAIN J.P., BOUVIER J.M., 24-26 Septembre 1997, Modélisation de la dynamique de l'expansion et de la contraction des produits alimentaires en sortie de filière, 6^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés, Paris.
- VERGNES B., VILLEMAIRE J.P., 1987, Rheological Behavior of low moisture molten maize starch, *Rheologica Acta*, 26, pages 570-576.
- WANG S.M., BOUVIER J.M., GELUS M., 1990, Rheological behaviour of wheat flour dough in twin-screw extrusion cooking, *International Journal of Food Science and Technology*, 25, pages 129-139.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le **Conseil Régional de PICARDIE** pour son soutien financier à ce projet.

SÉDIMENTATION D'UNE ET DEUX SPHÈRES EN RÉGIME DE NAVIER-STOKES

E. ROY, D. REUNGOAT, R. GAUDU

Laboratoire MASTER-E.N.S.C.P.B.

Université Bordeaux I, Av. Pey Berland, B.P. 108, 33402 Talence Cedex.

Résumé

La sédimentation, lorsqu'elle est présente, est un phénomène qui modifie les caractéristiques de l'écoulement de tout milieu dispersé. En régime de Navier-Stokes ($1 < Re < 100$), l'approche hydrodynamique est délicate, car l'effet inertiel non linéaire du fluide modifie graduellement le mouvement et l'interaction des particules.

Nous nous proposons ici d'observer les phénomènes hydrodynamiques locaux particules-fluide et particules-paroi en régime de Navier-Stokes grâce à un dispositif expérimental nouveau. Nous étudions la sédimentation d'une particule sphérique (de dimensions centimétriques) dans une cuve de section rectangulaire. La sphère et le fluide newtonien sont initialement au repos. Nous mesurons le champ des vecteurs-vitesse du fluide autour des particules dans la direction parallèle à l'écoulement. La technologie utilisée est celle de la P.S.V. (Particle Streak Velocimetry).

Abstract

Whenever sedimentation of particles occurs, the characteristics of the flow in a dispersed medium are modified. In the Navier-Stokes regime, the hydrodynamic approach is very hard because the non-linear inertial effect of the fluid gradually modifies the motion of the particles and their interactions. Here, we propose a new experimental setup to observe local hydrodynamic phenomena involving particle-fluid and particle-wall interactions in the Navier-Stokes regime. Sedimentation of a spherical particle (centimetric dimensions) in a rectangular container is studied. The sphere and the newtonian fluid are initially at rest. The velocity-vector field around the particles is measured in a direction parallel to the flow. The technique used is known as the P.S.V. (Particle Streak Velocimetry).

Mots clés: Sédimentation, tomographie laser, particules, traitement d'images, méthode P.S.V. (Particle Streak Velocimetry)

1 Introduction

Dans le domaine des écoulements mixtes fluide–solides, les interactions hydrodynamiques particules–fluide, les interactions particules–particules, et les interactions particules–parois, ainsi que l’inertie du fluide sont autant de phénomènes que l’on présume être à l’origine du réarrangement des particules pendant un écoulement.

Lors de la sédimentation de sphères, les différentes interactions hydrodynamiques qui apparaissent ont été étudiées en régime de Stokes, mais la description de ce type d’écoulement se fait en négligeant les termes d’inertie de l’écoulement fluide ($Re \ll 1$) [2].

Afin d’observer les interactions hydrodynamiques, nous présentons ici une expérience originale **en régime de Navier–Stokes** ($Re \simeq 15$), basée sur la sédimentation d’une et deux particules sphériques de dimensions centimétriques dans un fluide visqueux entre deux parois parallèles. La procédure et le système expérimental sont présentés dans la section 2. Les résultats expérimentaux sont donnés dans la section 3.

2 Dispositif expérimental

2.1 Technique de mesure

Nous utilisons la méthode classique de visualisation par traceur solide afin de mesurer le champ de vecteurs vitesses du fluide autour de la sphère en mouvement. Le système expérimental présenté à la figure 1 est le suivant:

Un système optique, composé d’un laser–Doppler à argon ¹ (A) est relié à une fibre optique (B) pour créer le plan lumineux d’observation, ajusté au milieu de la cellule (C) (hauteur 1500 mm). Lors des essais, l’acquisition des données anémométriques s’effectue en deux phases:

- **i–prise de l’image** obtenue avec un appareil photographique avec un objectif macro de 105 mm de distance focale ouvert à $f/2.8$ (D)
- **ii–analyse de l’image**, en utilisant un scanner pour numériser la photographie et le logiciel Analyse pour la traiter (E).

A l’instant initial, le fluide est au repos et la sphère est soutenue par un fil de 0.1 mm d’épaisseur (figure 2).

1. Spectra-Physics DANTEC

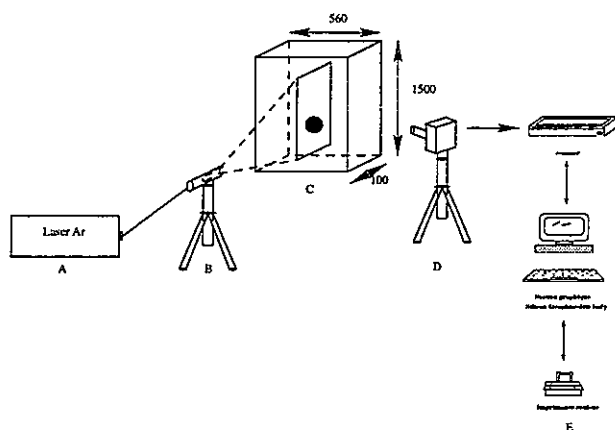


FIG. 1 - Dispositif expérimental

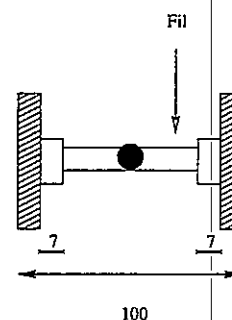


FIG. 2 - Lâcher de billes

2.2 Fluide, traceur et particules

Le fluide porteur est de l'huile blanche (Primol 352)ensemencé d'une fine poudre blanche de diamètre moyen égale à $50 \mu\text{m}$ (Rilsan). Ces caractéristiques sont les suivantes: sa masse volumique ρ est égale 867 kg.m^{-3} à $T = 30^\circ\text{C}$. Elle a de bonnes qualités optiques et son indice de réfraction vaut 1.57. La viscosité dynamique du fluide ensemencé η a été mesurée avec un rhéomètre² à contrainte contrôlée en cisillant le fluide entre un cône tronqué à sa base et un plan. A $T = 30^\circ\text{C}$, $\eta = 0.17 \text{ Pa.s}$.

Les particules, dans lesquelles est introduit le fluide porteur, de même masse (25,16 g) mais de diamètre variable ($891,902 < \rho_s < 896,166 \text{ kg.m}^{-3}$) sont des sphères en polychlorure de vinyle (P.V.C). Le rapport des masses volumiques entre des particules et le fluide est tel que $1,0282 < \frac{\rho_s}{\rho} < 1,0336$.

3 Résultats expérimentaux

3.1 Mouvement d'une sphère en régime stationnaire

La position initiale de la particule dans la cuve est connue et fixée. Dans un premier temps, nous avons choisi d'observer les phénomènes hydrodynamiques dans la phase stationnaire de l'écoulement. Il s'agit d'un fluide incompressible ($\nabla \cdot v = 0$) et nous pouvons supposer que notre écoulement est bidimensionnel (les parois verticales parallèles au plan n'ont pas d'effet sur l'écoulement). Le champ des vitesses du fluide v ne dépend que de deux composantes (axiales et transversales) et n'a aucune composante selon l'axe z .

$$M \text{ point du plan} \rightarrow v(M) = V_x(x, y)i + V_y(x, y)j$$

2. Carrimed CSL 100

3.1.1 Mesure de la vitesse moyenne de la sphère et du nombre de Reynolds de l'écoulement

Pour être dans le cadre de nos hypothèses en régime établi, l'appareil photographique est positionné afin que la distance parcourue par la sphère entre le lâcher et la prise du cliché soit égale à 730 mm. La dimension totale réelle du champ observé est égale à 135 mm. L'incertitude sur la mesure de la vitesse moyenne (calculée par 1) est égale à 4% en considérant $\Delta \delta = \Delta \lambda = 5$ pixels et $\Delta d = 10^{-5}m$.

$$\frac{\Delta U_m}{U_m} \leq \frac{1}{\Delta t} \left[\frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta \lambda + \Delta \delta}{\lambda - \delta} + \frac{\Delta \delta}{\delta} \right] \quad (1)$$

Le système a permis de réaliser avec un temps de pose Δt (0.5 s) plusieurs clichés reproductibles dont voici un exemplaire présenté à la figure 3. Pendant le temps $[t, t + \Delta t]$, le déplacement réel de la particule est égal à L . Sa mesure est validée par un repérage de l'espace en positionnant un régllet sur le bord de la cellule. La vitesse moyenne U_m de la particule et le nombre de Reynolds particulière Re sont alors définis par:

$$U_m = \frac{L}{\Delta t}$$

$$Re = \frac{\rho U_m d}{\eta}$$

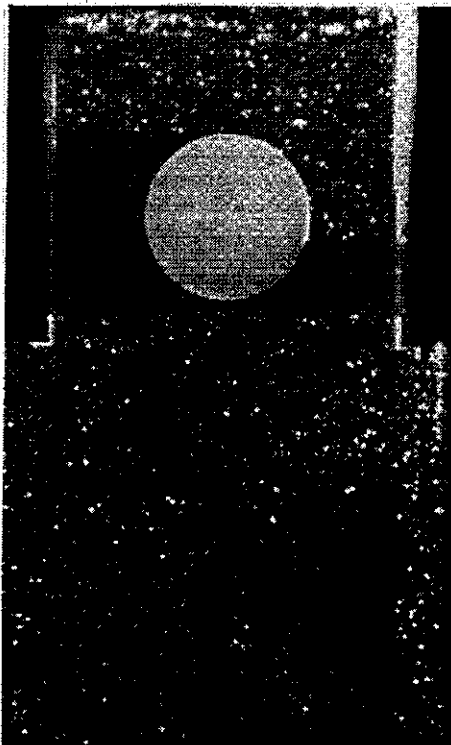


FIG. 3 - Particule à $t=0$

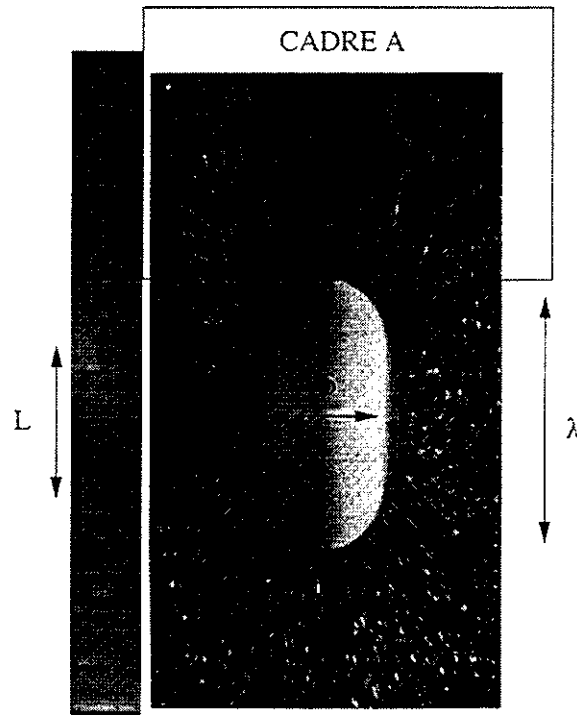


FIG. 4 - $Re = 14.589, U_m = 7.5761 \text{ cm.s}^{-1}$

Les résultats sont obtenus pour trois photographies numérisées avec une résolution de 1600 dpi (dot per inch).

taille de l'image (pixels)	d (mm)	$\frac{\rho_s}{\rho}$	δ (pixels)	λ (pixels)	L (cm)	U_m ($cm.s^{-1}$)	Re
[2755]x[4443]	37.75	1.0307	945	1866	3.6791	7.3582	14.166
[2755]x[4446]	37.77	1.0290	945	1867	3.6890	7.3781	14.212
[2750]x[4440]	37.76	1.0299	942	1860	3.6797	7.3595	14.172

3.1.2 Mesure du champ de vecteurs expérimentaux et profils de vitesse

L'image est numérisée: un traitement numérique par le logiciel Analyse permet de déterminer le nombre et la forme des segments détectés.

Enfin, les vecteurs du fluide sont obtenus en prenant la vitesse de référence V_{ref} correspondant au déplacement de la sphère (en pixels). L'orientation des vecteurs vitesses est obtenue par le code de Freeman.

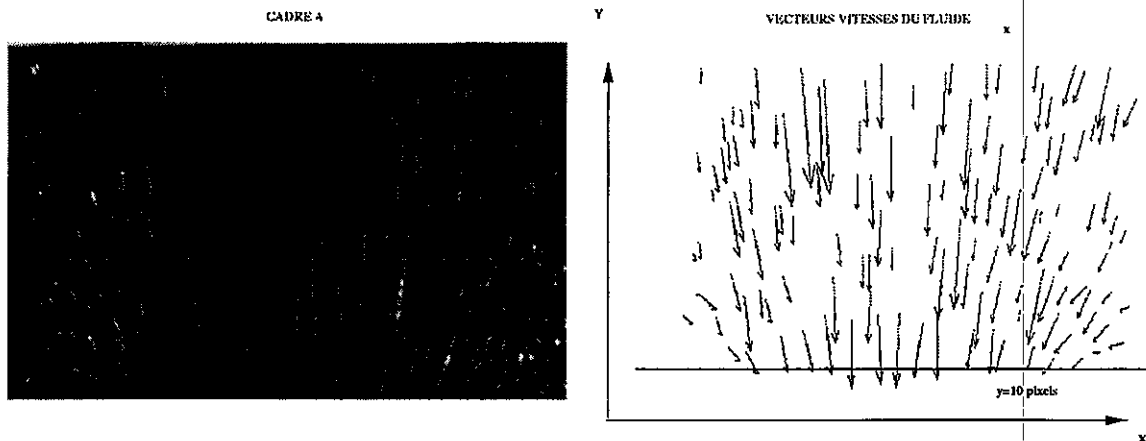


FIG. 5 - *Méthode Particle Streak Velocimetry*

Notre technique expérimentale permet d'obtenir le champ hydrodynamique dans une région de l'écoulement (cadre A Figures 4 et 5). Nous présentons respectivement les composantes axiales et transversales des vecteurs vitesses issus de la partie supérieure de l'image en fonction de la position en pixels selon l'axe x pour un y égal à 10 pixels. On peut remarquer que la vitesse du fluide à l'arrière de la particule admet une valeur proche de la vitesse de la bille 7.35 cm^{-1} (voir figures 6 et 7).

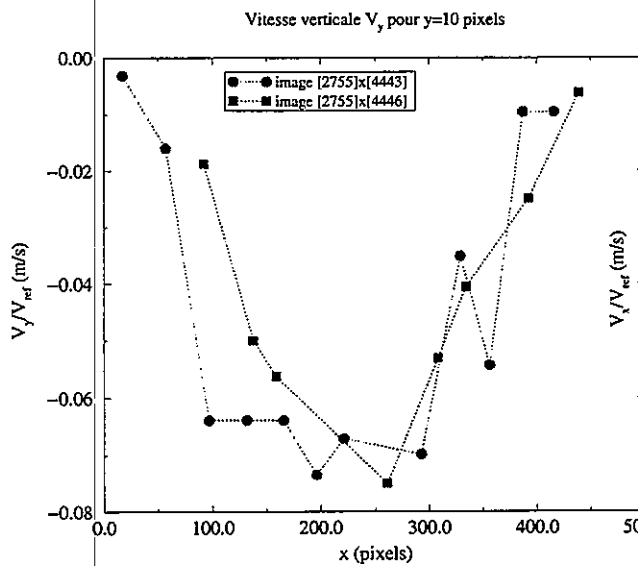


FIG. 6 - *Vitesse verticale*

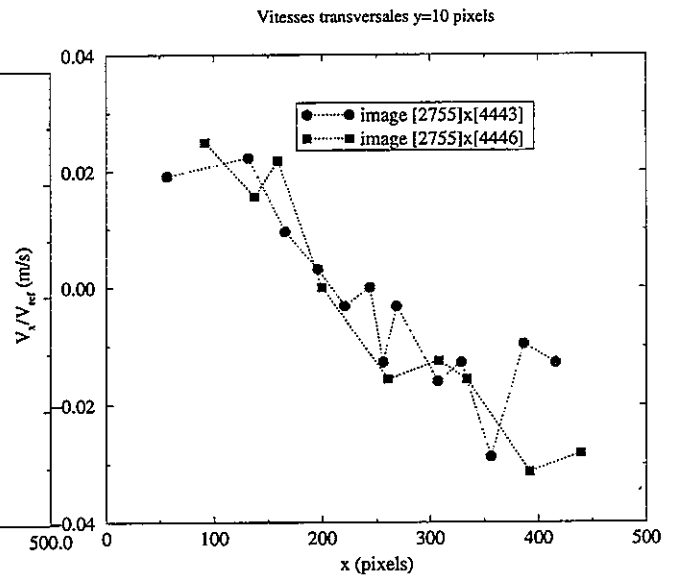


FIG. 7 - *Vitesse transversale*

3.2 Interactions particule-paroi et particule-fluide

Pour mettre en évidence les interactions particule-paroi, nous avons étudié le mouvement d'une sphère décentrée à l'instant initial. En régime de Navier-Stokes, le couplage entre l'inertie du fluide avec les interactions hydrodynamiques particule-paroi entraîne **une migration de la particule vers le centre de l'écoulement**: il existe une force de type Magnus (lift) qui est perpendiculaire à la vitesse de la sphère [1]. Le centre de la particule se situe à une distance initiale de 6.99 cm du bord gauche de la cellule (l'axe de l'écoulement est à 5 cm). Nous avons obtenu la trajectoire pendant un temps de pose égal à 15 s. Les bordures droites et gauches de la trace ainsi détectée sur le cliché expérimental nous permettent de remonter à l'équation de la trajectoire de la sphère en son centre. **La sphère migre vers le centre de l'écoulement, mais reste légèrement décentrée après avoir effectué une distance égale à 891 mm** (voir figures 8 et 9).

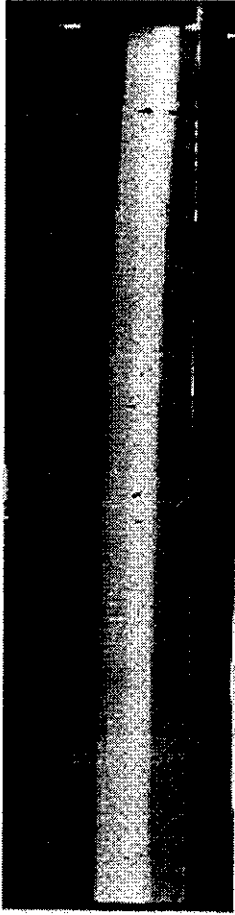


FIG. 8 - *Phénomène de migration*

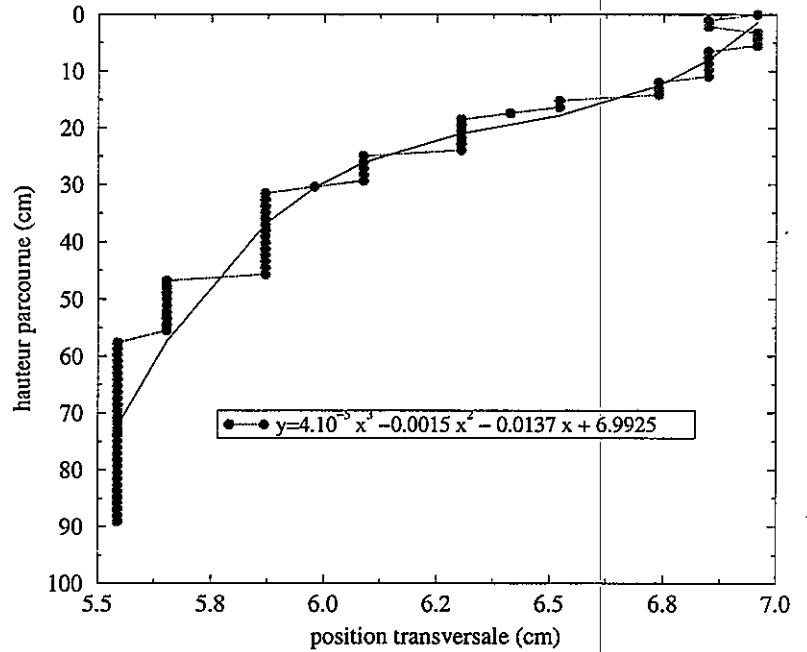


FIG. 9 - *trajectoire de la particule*

3.3 Interactions particule-paroi, particule-fluide et entre deux particules côte-à-côte

Notre système de lâcher de billes nous permet de positionner deux sphères côte-à-côte à $t = 0$ (diamètre égal à 37.75 mm respectivement). Le centre des deux sphères est respectivement à 4.208 cm et à 8.092 cm du bord gauche de la cellule. Au départ, l'intervalle entre les centres des deux billes est égal à 38.84 mm.

Nous avons déterminé l'équation de la trajectoire de chaque particule en prenant un temps de pose long égal à 15 s. Les deux sphères sédimentent côte-à-côte et nous avons observé un phénomène tridimensionnel lors du mouvement.

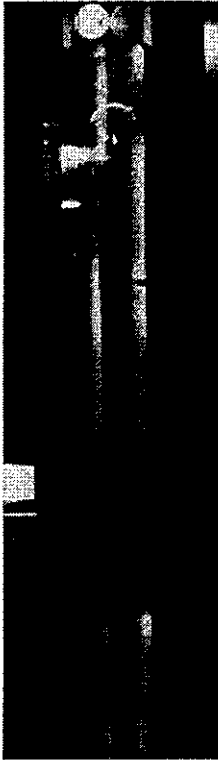


FIG. 10 - 2 particules côte-à-côte

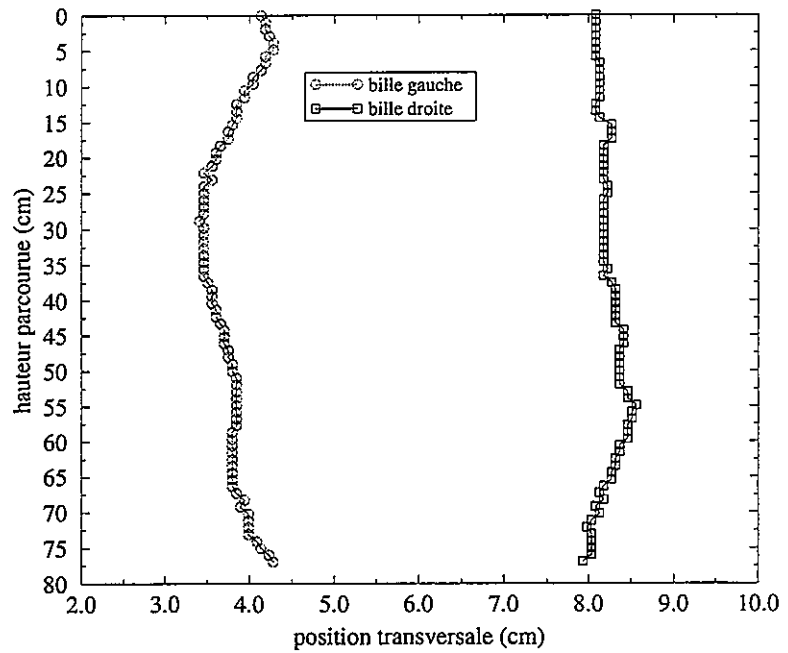


FIG. 11 - trajectoire des deux particules côte-à-côte

Conclusions et perspectives

Dans le régime de Navier-Stokes, pour un nombre de Reynolds voisin de 15, la technique P.S.V. (Particle Streak Velocimetry) nous permet de mesurer le champ de vecteurs vitesses autour d'une sphère en régime stationnaire. Notre dispositif expérimental nous permet d'obtenir l'équation de la trajectoire d'une sphère décentrée (migration) et de deux particules positionnées côte-à-côte. Il permettra de quantifier les interactions hydrodynamiques entre deux sphères positionnées l'une sur l'autre: effet D.K.T. (Drafting Kissing Tumbling) ainsi qu'un petit nombre de particules en sédimentation disposées en réseau.

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur A. Texier, directeur du Laboratoire de Mécanique des Fluides à l'Université de Poitiers (France) ainsi que Monsieur L. David pour l'aide précieuse apportée.

Références

- [1] FEUILLEBOIS F. Some theoretical results for the motion of solid spherical particles in a viscous fluid. *Multiphase science and technologie, Hemisphere publishing corporation*, 1989.
- [2] HAPPEL J. and BRENNER H. Low reynolds number hydrodynamics. *Kluwer Academic publishers*, 1983.

AGITATION DE FLUIDES RHEOEPASSISSANTS A L'AIDE D'UN AGITATEUR DE PROXIMITE

Guillaume DELAPLACE et Jean-Claude LEULIET

*I.N.R.A. - LGPTA, Laboratoire de Génie des Procédés et Technologie Alimentaires
369, Rue Jules Guesde, B.P. 39, 59651 VILLENEUVE D'ASCQ Cédex*

Résumé

Prédire la consommation de puissance d'un produit rhéologiquement sensible au sein d'une cuve mécaniquement agitée nécessite la connaissance d'un facteur K_s . Ce facteur K_s dépend de la géométrie du système et des paramètres rhéologiques du fluide. Très peu d'information sont disponibles sur les valeurs de K_s pour des fluides rhéoépaississants. Cette étude a pour but de répondre en partie à cette lacune. Nous avons déterminé les valeurs de K_s pour une suspension concentrée d'amidon avec un agitateur de proximité (type ruban hélicoïdal). Les valeurs de K_s ainsi déterminées ont été comparées à celle obtenues avec des fluides pseudoplastiques. Des hypothèses sont émises pour expliquer les valeurs importantes de K_s avec des fluides d'indice de structure supérieur à 1.

The optimal design of close clearance impellers requires the knowledge of power demands of the mixing equipment. In non-Newtonian mixing, this can be readily obtained using the Metzner and Otto concept. In this work, this concept and the determination of the K_s value for close-clearance impellers have been revisited in the case of shear-thinning and shear-thickening fluid. For poor shear-thinning fluid, it is shown that for our system the K_s value does not vary strongly with the power law index, and may be regarded as a constant for mixer purpose design. On the opposite for shear-thickening fluids the experimental data on dilatant system indicates that the relationship between the K_s value and the power law index is much more complex.

1. Introduction

Pour prédire la puissance consommée par un système d'agitation, on a souvent recours à deux grandeurs caractéristiques du système, classiquement appelées K_p et K_s . K_p est le produit du nombre de puissance N_p par le nombre de Reynolds Re obtenu lors de l'agitation en régime laminaire et isotherme de fluides Newtoniens. K_s est le rapport entre la vitesse de cisaillement moyenne ou représentative au sein d'une cuve, déterminée par la méthode de Metzner et Otto [1], et la fréquence de rotation de l'agitateur pour des fluides visqueux non-Newtoniens.

De nombreuses études expérimentales [2-3] ou semi-théoriques [4-6] ont permis d'obtenir les valeurs de K_p pour des systèmes de géométrie très diverse. De même on peut trouver dans la littérature un grand nombre d'études sur le facteur K_s pour l'agitation de fluides pseudoplastiques [3-7-8]. Cette valeur de K_s est, suivant les auteurs et les

systèmes d'agitation envisagés, soit une constante [9-10-13], soit dépendante des paramètres rhéologiques du fluide [11-12-14]. Ainsi pour des fluides pseudoplastiques suivant la loi en puissance, bon nombre d'auteurs [11-12-14] ont proposé des modèles prédictifs des valeurs de K_s fonction de l'indice de structure n du fluide.

L'état de l'art sur l'obtention de ces valeurs de K_s fait ressortir une lacune: toutes les valeurs ont été déterminées pour des fluides rhéofluidifiants ($0 < n < 1$). En revanche, on ne trouve que très peu de travaux sur les systèmes traitant de fluides rhéoépaississants ($n > 1$); ce comportement relativement rare se rencontre néanmoins dans le cas de dispersions très concentrées comme certaines solutions renfermant des amidons (> 40%) ou les sauces de couchage pour la fabrication du papier : ces produits sont évidemment à même d'être préparés en cuves mécaniquement agitées [15].

Dans cette étude, nous nous proposons de remédier à cette lacune et de tester le concept de Metzner et Otto pour des fluides d'indice de structure supérieur à 1. Pour ce faire, nous avons mesuré la puissance consommée lors de l'agitation de fluides rhéoépaississants (suspensions concentrées d'amidon à 50% p/p). Le mobile d'agitation utilisé est un agitateur de proximité de type Hélicoïdal (système PARAVISC® de la société EKATO), agitateur reconnu efficace pour le traitement de fluides fortement visqueux [16].

Pour estimer les propriétés rhéologiques du produit testé, deux types de mesures ont été retenus et comparés: des mesures avec des viscosimètres rotatifs classiques (cylindres coaxiaux et cône-plan) et d'autres basées sur l'écoulement du fluide en régime laminaire dans une conduite de section circulaire.

A partir de ces estimations des paramètres rhéologiques, nous avons déterminé puis discutée les valeurs du paramètre K_s obtenue par la méthode de Metzner et Otto.

2. Matériels et Méthodes

2.1. Matériels

2.1.1. Plate-forme expérimentale

Une vue schématique de la plate-forme expérimentale utilisée est donnée sur la Figure 1.

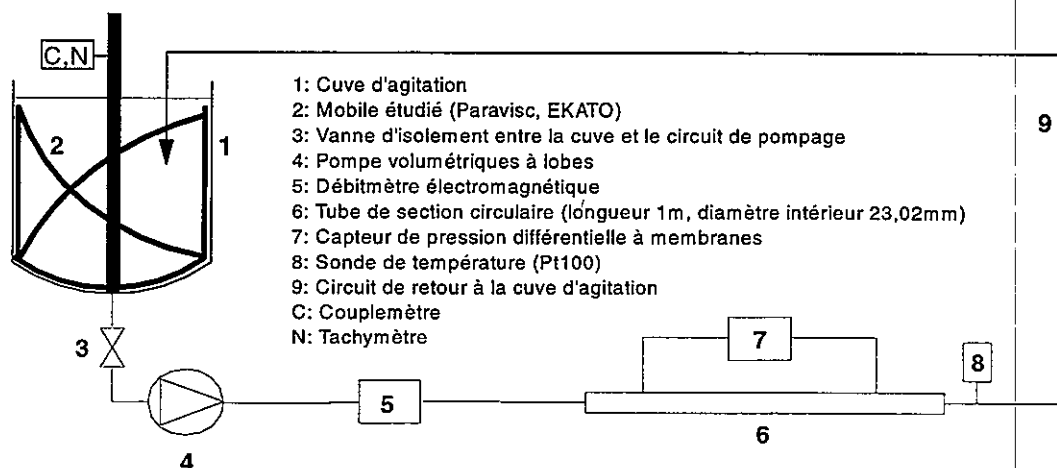


Figure 1: Plate-forme expérimentale d'agitation mélange.

La géométrie de l'agitateur utilisée et les principales dimensions du système d'agitation sont indiquées sur la Figure 2. La cuve, à fond bombée, est constituée dans sa partie supérieure d'un cylindre transparent de 0,346 m de diamètre et de 0,550 m de hauteur. La

hauteur du liquide au repos a été maintenue constante tout au long des essais et vaut 0,402 m (pour un volume total de fluide de 34 l). Les fortes viscosités des fluides traités et les faibles vitesses de rotation envisagées (< 60 trs / mn) nous ont permis de travailler sans contre - pôle.

2.1.2. Les mesures réalisées sur la cuve agitée

L'agitateur est mis en rotation (sens horaire ou anti-horaire) à l'aide d'un moteur à vitesse variable. La vitesse de rotation a été mesurée soit à l'aide d'un chronomètre pour les vitesses inférieures à 20 trs / mn, soit à l'aide d'un tachymètre électronique pour les vitesses supérieures (série F90 - DIMELCO).

Les mesures de couple ont été effectuées à l'aide d'un couplemètre à jauges de contrainte (Amplificateur de mesure AE301 pour pont de jauges HBM) de pleine échelle 0 - 100 N.m. La température du milieu est mesurée à l'aide d'une sonde à résistance de platine (100 Ω à 0°C) placée près de la paroi de la cuve.

Agitateur type PARAVISC® de la société EKATO (agitateurs à 2 rubans ($N_r = 2$))	
	Dimensions (m)
Diamètre agitateur, d	0,320
Hauteur de Fluide, H_L	0,400
Diamètre de la cuve, t	0,346
Largeur du ruban, w	0,032
Pas de l'hélice, s	0,560
Hauteur agitateur, l	0,340

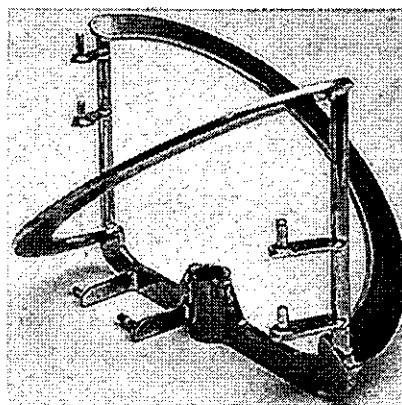


Figure 2: Les principales caractéristiques géométriques du système d'agitation.

2.1.3. Fluides utilisés

Les fluides Newtoniens testés sont des solutions aqueuses de glucose. Les concentrations ont été choisies pour obtenir différents niveaux de viscosité.

Les fluides rhéofluidifiants utilisés sont des solutions aqueuses de gomme guar à 3% (SBI Viscogum HV 3000 A), de gomme adragante 2% (Poudre 427 ALLAND & ROBERT), de Carboxy Méthyl Cellulose à 2% (CMC à 2% de Rhône Poulenc LTD) et d'alginate de soude à 3% (SBI Cecalgum S1300).

Le fluide rhéoépaississant testé est une suspension d'amidon (Adipate de di-amidon acétylé) à 50% (p/p). Cette solution a été obtenue en mélangeant intimement la poudre (CLEARAM® CH20 société ROQUETTE) à l'eau sous forte agitation au moyen du système PARAVISC® de la société EKATO à température ambiante.

2.1.4. Mesures des caractéristiques rhéologiques des fluides testés.

Pour les fluides Newtoniens et rhéofluidifiants, les propriétés rhéologiques ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre rotatif à vitesse imposée (CONTRAVES, type Rhéomat 30) équipé de différents systèmes de cylindres coaxiaux.

La courbe d'écoulement du fluide rhéoépaississant a été déterminé à l'aide de 3 systèmes de mesures différents:

- un viscosimètre rotatif à vitesse imposée (METTLER-Rhéomat 260; système de mesure: cylindres coaxiaux DIN 145).

- un viscosimètre rotatif à contrainte imposée (Carri-Med CS100; système Cône-Plan d'angle 2° et de rayon = 2 cm)
- une conduite circulaire véhiculant le fluide à caractériser en régime laminaire. Pour déterminer les caractéristiques rhéologiques du fluide à l'aide de cette conduite, les mesures réalisées sont celles effectuées sur un viscosimètre capillaire, à savoir la perte de charge (capteur de pression différentielle de pleine échelle 750 mb, système SCHLUMBERGER) et le débit (débitmètre électromagnétique de pleine échelle 0-7000 l/h, KROHNE).

2.2. Méthodes

2.2.1. Modélisation des propriétés physiques des fluides

Les fluides Newtoniens utilisés sont fortement thermodépendants, l'évolution de la viscosité Newtonienne μ avec la température θ a été traduite à l'aide de la relation empirique suivante:

$$\mu = a \theta^{-b} \quad (1)$$

Les valeurs des paramètres a et b sont données dans le Tableau 1.

Fluide	Masse volumique (Kg. m ⁻³)	Viscosité (Pa.s)	Température Cuve (°C)
Sirop de glucose pur	$\rho = 1429,2 - 6 \theta$	$\mu = 105689 \theta^{-2,607}$	17,5°C < θ < 17,9°C
Sirop de glucose + eau - Ech A	$\rho = 1405,1 - 5 \theta$	$\mu = 3709 \theta^{-1,979}$	21,3°C < θ < 23,4°C
Sirop de glucose + eau - Ech B	$\rho = 1455,7 - 3 \theta$	$\mu = 44640 \theta^{-2,720}$	23,9°C < θ < 24,6°C
Sirop de glucose + eau - Ech C	$\rho = 1416,4 - 0,9 \theta$	$\mu = 21112 \theta^{-2,685}$	24,2°C < θ < 25,6°C
Sirop de glucose + eau - Ech D	$\rho = 1393,9 - 5 \theta$	$\mu = 11154 \theta^{-2,706}$	25,2°C < θ < 25,9°C

Tableau 1: Evolution avec la température des propriétés physiques des fluides Newtoniens testés. Les échantillons A, B, C, D correspondent à différentes concentrations.

Pour les fluides pseudoplastiques, les courbes d'écoulement ont été modélisées à l'aide de la loi en puissance ou loi d'Ostwald qui s'est avérée tout à fait satisfaisante pour les plages de vitesse de cisaillement rencontrées:

$$\mu_a = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

Les valeurs des indices de consistances k et de structure n sont reportées dans le Tableau 2. Pour la plage de température rencontrée dans la cuve d'agitation, ces indices ont pu être considérés comme constants.

Fluide	k en Pa.s ⁿ	n	Plage de cisaillement (s ⁻¹)	K_s
Guar 3%	197,9	0,113	1,9 - 28	28,7
Adragante 2%	95,9	0,181	1- 60	32,1
CMC 2%	40,6	0,428	0,8 - 36	33,6
Alginate 3%	19,5	0,625	2,78 - 175	34,2

Tableau 2: Valeurs des paramètres rhéologiques et du facteur K_s pour les fluides pseudoplastiques.

Pour le fluide rhéoépaississant utilisé, la courbe d'écoulement n'a pas pu être décrite par une simple loi en puissance. Pour pallier cette difficulté, nous avons choisi de la modéliser par une loi en puissance "locale", cette méthode consistant à assimiler en tout point la courbe à sa tangente; la relation finale s'écrit ainsi:

$$\mu_a = k(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^{n(\dot{\gamma})-1} \quad (3)$$

Dans cette relation, les indices n et k ne sont plus des constantes mais dépendent cette fois-ci de la vitesse de cisaillement.

Pour l'ensemble des fluides utilisés, l'évolution de la masse volumique ρ avec la température a été modélisée par une loi du type (voir Tableau 1) : $\rho = a' - b' \theta$ (4)

2.2.2. Mesures de "viscosité" en ligne

Comme nous l'avons signalé, ces mesures ont consisté à suivre les évolutions de la perte de charge dans une conduite donnée en fonction du débit. En régime laminaire, pour un fluide suivant la loi puissance, la relation théorique entre ces grandeurs s'écrit:

$$\Delta P = \frac{4 L k}{D} \left(\frac{(3 n + 1)}{4 n} 8 \frac{\bar{u}}{D} \right)^n \quad (5)$$

ΔP est la perte de charge, D et L le diamètre et la longueur de la conduite et \bar{u} la vitesse moyenne de passage. Cette relation permet d'accéder aux valeurs des indices de structure n et de consistance k , sachant que ces valeurs seront associées à la vitesse de cisaillement en paroi $\dot{\gamma}_p$:

$$\dot{\gamma}_p = \frac{(3 n + 1)}{4 n} 8 \frac{\bar{u}}{D} \quad (6)$$

En définitive ces essais doivent venir confirmer les mesures de viscosité apparente réalisées aux viscosimètres rotatifs (Rhéomat ou Carri-Med), sachant que cette fois ci, la viscosité apparente se calcule à partir des données expérimentales par la relation:

$$\mu_a = \frac{\Delta P D}{4 L \dot{\gamma}_p} \quad (7)$$

2.2.3. Consommation de puissance dans une cuve d'agitation

Pour traduire ces essais de consommation de puissance, on a généralement recours aux courbes de puissance donnant l'évolution du nombre de puissance N_p avec le nombre de Reynolds Re , sachant que pour un fluide Newtonien:

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5} \quad (8) \quad \text{et} \quad Re = \frac{\rho N d^2}{\mu} \quad (9)$$

Pour un fluide newtonien, on obtient en régime laminaire des relations du type:

$$N_p = \frac{K_p}{Re} \quad (10)$$

Dans cette relation K_p est une constante purement géométrique.

Pour des fluides non-Newtoniens se pose le problème du calcul de la viscosité intervenant dans la définition du nombre de Reynolds. Pour contourner cette difficulté, Metzner et Otto [1957] préconise de déterminer une vitesse de cisaillement équivalente dans la cuve de telle sorte qu'en régime laminaire, les courbes de puissance soient identiques que le fluide soit Newtonien ou non.

Classiquement cette vitesse de cisaillement équivalente $\dot{\gamma}_e$ est reliée à la vitesse de rotation par une relation linéaire du type: $\dot{\gamma}_e = K_s N$ (11)

Dans cette relation K_s est un paramètre caractéristique dépendant de la géométrie du système étudié et éventuellement des paramètres rhéologiques du fluide agité.

3. Résultats et Discussions

3.1. Fluides Newtoniens:

Pour ces fluides, la Figure 3 montre la courbe de puissance obtenue en situation isotherme pour le système d'agitation retenu. Sur cette figure, on peut voir que le nombre de Reynolds critique marquant la fin du régime purement laminaire est de l'ordre de 60, valeur en accord avec les données de la littérature [17]. Pour des valeurs de nombre de Reynolds inférieures à 60, une régression linéaire effectuée sur le logarithme des variables N_p et Re permet d'aboutir à la valeur expérimentale du paramètre géométrique K_p : $K_p = 315$.

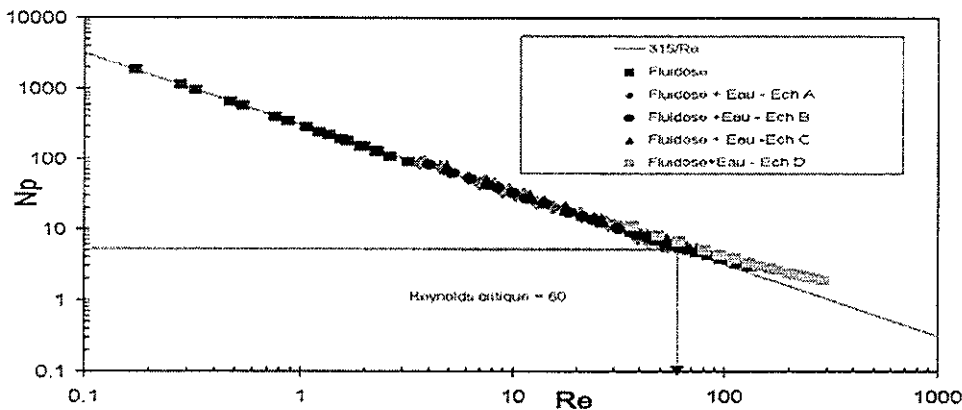


Figure 3: Courbe de Puissance du système d'agitation obtenue avec des fluides Newtoniens

Pour des agitateurs à rubans hélicoïdaux s'apparentant à notre agitateur, de nombreux auteurs [4,5,10,13,18] proposent des prédictions du facteur K_p en fonction des données géométriques du système. Parmi toutes les corrélations existantes, les plus précises semblent être celles préconisées par Chavan et Ulbrecht (1973) [4] et Delaplace et Leuliet (1997) [18]. Ces corrélations ont été testées et validées sur un très grand nombre d'agitateurs (50 pour la corrélation de Chavan et Ulbrecht et 145 pour celle de Delaplace et Leuliet)

En appliquant ces relations à nos données géométriques, les résultats sont les suivants:

- corrélation de Chavan et Ulbrecht: $K_p = 236$
- corrélation de Delaplace et Leuliet: $K_p = 249$

Deux raisons principales expliquent le fort écart entre ces valeurs et celle trouvée expérimentalement (voir Figure 2):

- notre agitateur n'est pas réellement un ruban hélicoïdal mais est constitué de 2 demi-ellipses inclinées à 45° par rapport au plan horizontal.
- dans la partie inférieure du mobile est adjointe une portion d'ancre contribuant fortement à augmenter la puissance consommée.

Des études menées au laboratoire tendraient à montrer que pour le système PARAVIS[®] étudié, le facteur K_p peut être prédit à l'aide de la relation modifiée de Delaplace et al. [18], relation qui prendrait la forme suivante:

$$K_p = 66 (N_r)^{0,84} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{t}{d} - 1 \right) \right)^{-0,29} \left(\frac{l}{d} \right) \quad (12)$$

Pour le système présenté ici, cette relation permet d'aboutir à une valeur de K_p de 318, valeur très proche de celle obtenue expérimentalement.

3.2. Fluides pseudoplastiques: le facteur K_s

Les valeurs expérimentales du facteur K_s déduites par application de la méthode de Metzner et Otto pour les fluides rhéofluidifiants apparaissent au Tableau 2. L'analyse de ce tableau permet de mettre en évidence les points suivants:

- Le facteur K_s augmente légèrement avec l'indice de structure ce qui est conforme avec les tendances observées par différents auteurs [11-12- 20].

- Les valeurs expérimentales de K_s pour les fluides faiblement rhéofluidifiants ($n > 0,3$) sont en accord avec les valeurs de K_s classiquement obtenues avec des agitateurs à rubans hélicoïdaux (de l'ordre de 30-40) [10 -11 -12 -13]

Si on admet comme la plupart des auteurs [10-11-12-13] que pour des fluides d'indice de structure n compris entre 0,3 et 1, la valeur du facteur K_s reste à peu près constante pour une géométrie fixée, on s'aperçoit qu'une très bonne estimation de cette valeur nous

est donnée par la corrélation proposée par Delaplace et Leuliet [18]:
$$K_s = \frac{2}{N_r} \frac{K_p}{\pi^2 \frac{l^*}{d} \frac{t}{d}} \quad (13)$$

avec l^* , la hauteur de l'hélice ($l^* = 0,280$ mètre)

En effet, avec cette relation, l'écart entre la valeur expérimentale ($K_s = 33,9$) et la valeur prédite ($K_s = 33,7$) pour notre système est inférieure à 10%.

3.3. Fluides rhéoépaississants

3.3.1. Détermination des paramètres rhéologiques

Signalons tout d'abord une particularité de la suspension d'amidon traitée: il s'est avéré que le produit a un comportement purement visqueux dès lors qu'il n'a jamais été cisailé au delà d'une certaine valeur critique de vitesse de cisaillement. Au delà le produit exhibe un comportement dépendant du temps. Toutes les expériences (viscosimètres, perte de charge et consommation de puissance) ont donc été réalisées en s'assurant que les vitesses de cisaillement appliquées au produit restaient faibles.

La Figure 4 donne l'évolution de la contrainte de cisaillement avec la vitesse de cisaillement obtenue soit par viscosimètre (vitesse ou contrainte imposée) soit par des mesures en ligne (conduite circulaire).

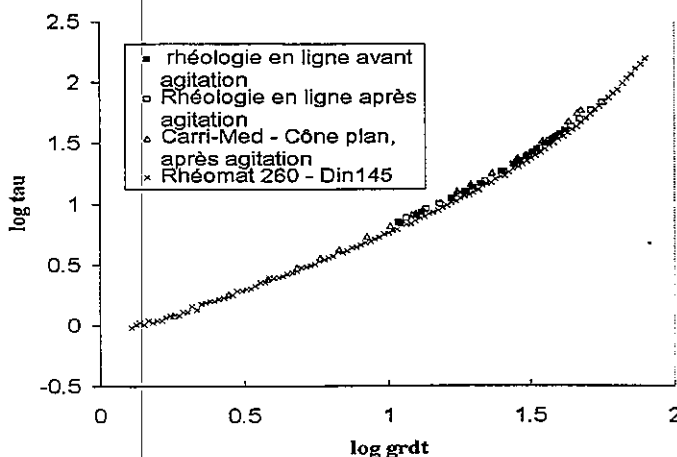


Figure 4:

Courbe d'écoulement ($\log \tau_p$ vs $\log \dot{\gamma}_p$) du fluide rhéoépaississant (suspension concentrée d'amidon) obtenue avec les différents systèmes de mesures

Plusieurs remarques peuvent être émises au vu de cette figure:

- tout d'abord on remarquera l'excellente concordance des courbes d'écoulement obtenues avec les différents systèmes de mesure. Cette concordance laisse présager d'une part de l'homogénéité du produit (les mesures en ligne sont réalisées sur l'ensemble du produit dans la cuve alors que celles réalisées au viscosimètre ne le sont que sur un petit échantillon prélevé au hasard dans la cuve) et d'autre part de sa stabilité dans le temps; il faut savoir en effet que les mesures en ligne ont été réalisées avant et après les essais de consommation de puissance.

- le comportement rhéologique de la suspension est remarquable: le produit est d'abord fortement pseudoplastique pour des faibles valeurs de vitesse de cisaillement, devient Newtonien aux alentours de 10 s^{-1} et enfin fortement rhéoépaississant au delà de cette valeur. A titre d'exemple les valeurs locales de l'indice de structure croissent de la valeur 1 à 10 s^{-1} jusque 2,7 pour une vitesse de cisaillement de 80 s^{-1} . Dans le même temps, les valeurs locales de l'indice de consistance décroissent de 0,56 à $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$

3.3.2. Consommation de puissance en cuve agitée

Les résultats expérimentaux (couple en fonction de la vitesse de rotation) apparaissent sur la Figure 5.

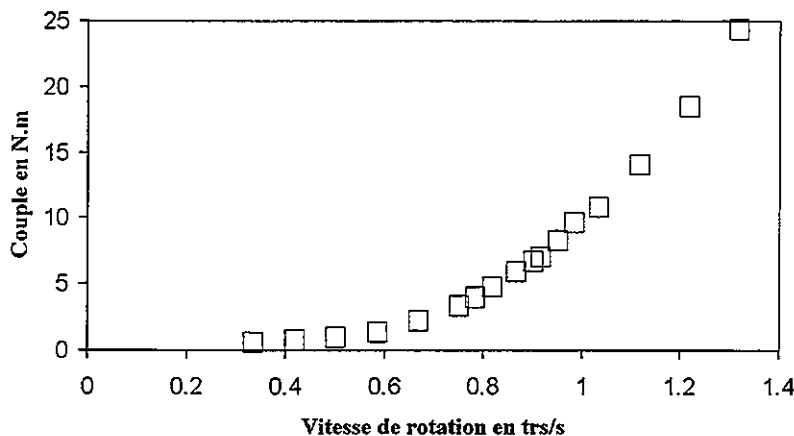


Figure 5:

Résultats expérimentaux obtenus sur le système agité mécaniquement avec la suspension concentrée d'amidon.

La concavité même de la courbe observée sur la Figure 5 montre d'emblée que le fluide agité est rhéoépaississant. En effet, en régime laminaire, la relation entre le couple et la vitesse de rotation est une relation linéaire pour un fluide Newtonien et pour un fluide pseudoplastique, la courbe obtenue a une concavité inversée par rapport à la notre.

Si l'on applique à ces données expérimentales la méthode de Metzner et Otto ou même la méthode préconisée par Rieger et Novak [9], on aboutit dans les deux cas à des relations entre vitesse de cisaillement équivalente $\dot{\gamma}_e$ et vitesse de rotation du type: $\dot{\gamma}_e = 130 N$. Cette valeur de K_s (130) semble anormalement élevée par rapport à celle observée pour les fluides pseudoplastiques (valeur de l'ordre 30). Calderbank et al. [21] et Metzner et Otto [22], ont pu observé avec d'autres types d'agitateurs pour des fluides rhéoépaississants le même phénomène. Néanmoins, il nous semble peu probable que pour des fluides d'indice de structure supérieur à 1, l'agitateur cisaille en moyenne 3 à 4 fois plus (pour une même vitesse de rotation) que pour un fluide pseudoplastique.

De ce fait, nous sommes convaincus que cette brusque augmentation de cisaillement résulte d'une modification de la géométrie du système engendrée par le caractère rhéoépaississant du fluide. C'est pourquoi, à l'instar des suggestions émises par les

auteurs précités, nous émettons l'idée suivante: pour une vitesse de rotation donnée, le produit est à priori très fortement cisailé aux abords directs de l'agitateur (plusieurs centaines de s^{-1}) et, à ces vitesses de cisaillement, le produit se comporte davantage comme un solide que comme un liquide. Cela signifie que les grandeurs géométriques du système d'agitation et en particulier la taille de l'entrefer sont considérablement modifiées dès que le produit est agité. Nous allons donc supposer que, pour chaque condition opératoire, l'agitateur garde une forme identique mais que son diamètre apparent varie en fonction de la vitesse de rotation. Cette hypothèse nous permet d'aboutir au système d'équations suivant:

$$d_a = \frac{2\pi C}{k K_p K_s^{n-1} N^n}$$

$$K_s = \frac{2}{N_r} \frac{K_p}{\pi^2 \frac{l^*}{d_a} \frac{t}{d_a}}$$

$$K_p = 66 (N_r)^{0,84} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{t}{d_a} - 1 \right) \right)^{-0,29} \left(\frac{l}{d_a} \right) \quad n = f(\dot{\gamma}_{eq}) \text{ et } k = f(\dot{\gamma}_{eq})$$

La résolution de ce système d'équations, pour chaque expérience réalisée, permet d'aboutir aux Figures 6 et 7 suivantes où nous avons porté d'une part l'évolution du diamètre apparent d_a en fonction de la vitesse de rotation et d'autre part celle du paramètre K_s en fonction de la valeur de l'indice de structure n .

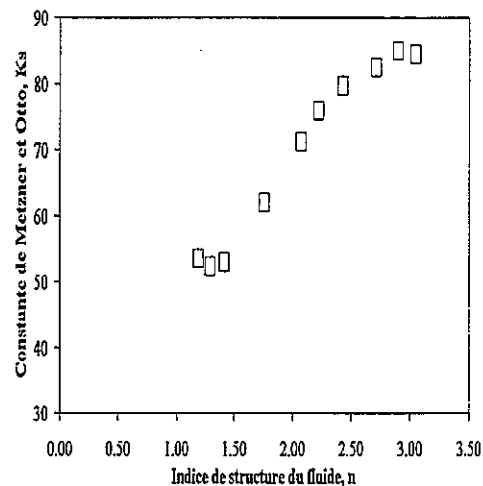
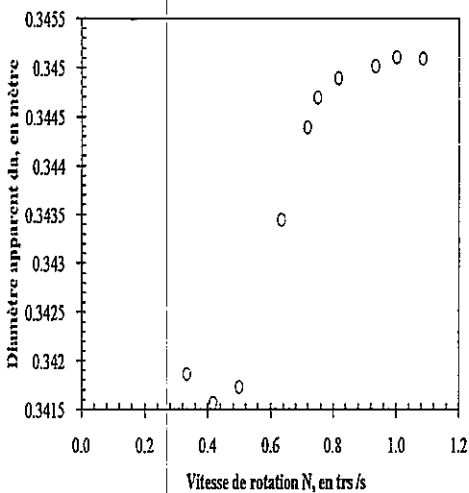


Figure 6 et 7: Evolution du diamètre apparent en fonction de la vitesse de rotation et évolution du paramètre K_s en fonction de l'indice de structure.

Si l'hypothèse que nous avons émise est vraie, la Figure 6 montre alors que, d'une part la taille de l'entrefer diminue effectivement avec la vitesse de rotation, ce qui signifie que la phase solide est d'autant plus importante que le produit est cisailé, et que d'autre part cet entrefer est très rapidement occupé quasi entièrement par une phase solide. La Figure 7 semble quant à elle valider l'hypothèse émise. En effet, cette figure montre que pour des valeurs de n légèrement supérieures à 1, la valeur de K_s est très voisine de celle trouvée pour les fluides pseudoplastiques ou Newtoniens. Cette Figure est néanmoins à analyser avec précaution car chaque point correspond en fait à un diamètre d'agitateur différent et donc finalement à un système d'agitation différent.

4. Conclusion

Ce présent travail a tout d'abord mis en évidence qu'il était possible d'obtenir, pour des suspensions d'amidon concentrées rhéoépaississantes, des courbes d'écoulement identiques à la fois avec des viscosimètres conventionnels (systèmes rotatifs à vitesse ou contrainte imposée) et avec des viscosimètres en ligne. Cette conclusion peut revêtir une certaine importance lors de la mise en situation réelle de tels produits, avec tous les avantages aujourd'hui reconnus des mesures de viscosité en ligne.

Enfin nous avons mis en évidence que ce type de produit modifiait considérablement la géométrie même du système d'agitation, du fait de la formation d'une couche de solide venant faire corps avec l'agitateur. Cette modification d'ordre purement géométrique entraîne bien évidemment des modifications considérables des performances du système d'agitation, et ce d'autant plus que l'entrefer initial est étroit. Il reste bien entendu à valider l'ensemble des hypothèses émises dans ce travail, ce qui nécessiterait sûrement de nombreux autres essais expérimentaux.

5. Références bibliographiques

- [1] METZNER A.B. and OTTO R.E., A.I.Ch.E. Journal., **vol 3**, n°1, p 3-10 (1957).
- [2] BLASINSKI H. and RZYSKI E., "A. I. Ch. E. - I. Chem. E. Symposium Series N°10 (1965) (London: Instn Chem. Engrs)
- [3] SKELLAND A.H.P., "Non-Newtonian Flow and Heat Transfer", Wiley, New York, NY (1967)
- [4] CHAVAN V.V. and ULBRECHT J., Ind. Eng. Chem., Process. Design and Development, **vol 12**, N°4, p 472-476 (1973) and Corrigenda Ind. Eng. Process Des. Develop., vol 13, N°3, (1974).
- [5] CHAVAN V.V., A. I. Ch. E. Journal, 29, N° 2, p 177-186 (1983).
- [6] TAKAHASHI K., ARAI K. and SAITO S., Journal. of Chemical. Engineering of Japan, **vol 13**, N°4, p147-150, (1980).
- [7] BLASINSKI H. and RZYSKI E., Int. Chem. Eng., 16 (4),751 (1976)
- [8] BLASINSKI H. and RZYSKI E., Int. Chem. Eng., 18 (4),708 (1978).
- [9] RIEGER F and NOVAK V., Trans. Instn. Chem. Engrs, **vol 51**, p 105-111 (1973).
- [10] SHAMLOU P.A. and EDWARDS M.F., Chemical Engineering Science, **vol 40**, N°9, p 1773-1781, (1985).
- [11] CARREAU P.J., CHHABRA R.P. and CHENG J., A.I.ChE. J. **39**, (9), pp 1421-1430 (1993).
- [12] BRITO-DE LA FUENTE E., LEULIET J.C., CHOPLIN L., TANGUY P.A., Chem. Eng. Res.& Des.,69, N° A4, p 324-331, (july 1991)
- [13] TAKAHASHI K., YOKOTA T. and KONNO H., Journal. of Chemical. Engineering of Japan, **vol 17**, N°6, p 657-659, (1984).
- [14] YAP C.Y., PATTERSON W.I. and CARREAU P.J., AIChE Journal, **vol 25**, p516-521, (1979).
- [15] MAKINEN M, NORDSTRÖM T, "Dispersing of Coating Clay" **TAPPI Coating Conference**", p 67-77 (1993).
- [16] TATTERSON G.B., A.I.ChE. Annual Meeting Miami Beach, p 2-7 (1986).
- [17] CHENG J. and CARREAU P.J., The Canadian. Journal of Chemical Engineering, **vol 72**, p 418-428 (1994)
- [18] DELAPLACE G. and LEULIET J.C., 6ème Congrès Français de Génie des Procédés, Paris (1997).
- [19] NAGATA S., NISHIKAWA M., HISAYUKI T., GOTOH S., Journal of Chemical Engineering of Japan, **vol 4**, N° 1, p 72-76, (1971).
- [20] CHENG J. and CARREAU P.J., Industrial Mixing Fundamentals with Applications, AIChE SYMPOSIUM SERIES, N°305, vol 91, p116-122. (1995),
- [21] CALDERBANK P.H. and MOO YOUNG M.B., Trans. Instn. Chem. Engrs. **vol 39**, p337-347, (1961).
- [22] METZNER A.B., FEEHS R.H., RAMOS H.L. and OTTO R.E., TUTHILL J.D., A.I.Ch.E. Journal., **vol 7**, N°1, 3-9 (1961).

ETUDE DE LA PUISSANCE D'AGITATION EN CUVE AEREE OU NON AEREE D'UN FLUIDE VISCOELASTIQUE.

A.Tolofoudy, H.Desplanches, F.Merly-Alpa, Y.Gaston-Bonhomme, J.L.Chevalier
ENSSPICAM, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20

Résumé:

Lors d'un procédé mettant en oeuvre un fluide viscoélastique, il est indispensable de pouvoir estimer la contribution de l'élasticité à l'aide d'un temps caractéristique t_ω ($t_\omega = \lim_{\omega \rightarrow 0} [G'/G''\omega] = \lim_{\omega \rightarrow 0} [\eta''/\eta'\omega]$) qui peut être issu de mesures dynamiques en mode oscillatoire. Celui-ci est introduit dans un nombre sans dimensions pour caractériser l'effet élastique en cuve agitée.

Les nombres adimensionnels choisis dans cette étude sont des nombres d'élasticité El_n ($El_n = t_\omega^{2-n} Kk_{mo}^{n-1}/\rho d^2$) et El_o ($El_o = t_\omega \eta_o / \rho d^2$); les propriétés rhéofluidifiantes étant quantifiées par l'indice de comportement d'Oswald n .

Cette étude a pour but de prédire la réduction du nombre de puissance N_p d'un fluide viscoélastique en milieu aéré ou non aéré par rapport aux liquides visqueux newtoniens ou purement rhéofluidifiants.

Summary

During industrial process using a viscoelastic fluid, it is necessary to be able to estimate the elasticity contribution through a characteristic time t_ω ($t_\omega = \lim_{\omega \rightarrow 0} [G'/G''\omega] = \lim_{\omega \rightarrow 0} [\eta''/\eta'\omega]$) determined by running dynamic oscillatory measurements. This time should be introduced in different dimensionless numbers.

The dimensionless number chosen in that study are elasticity numbers El_n and El_o : ($El_n = t_\omega^{2-n} Kk_{mo}^{n-1}/\rho d^2$) and $El_o = t_\omega \eta_o / \rho d^2$. They allow to evaluate the elastic component; the shear thinning properties are quantified by the Oswald index n .

This study wants to predict the reduction of power number N_p of a viscoelastic fluid in aerated or unaerated tank, compared to newtonian or shear thinning liquids.

I-INTRODUCTION

Pour quantifier l'élasticité d'un fluide viscoélastique, il est important de définir un temps caractéristique. Dans la littérature on constate une certaine incohérence quant au choix du temps « élastique » du fluide. Lors d'une précédente étude nous avons pu recenser et tester de nombreux temps [1].

Le temps déterminé par mesures dynamiques défini par Astarita [2] comme

$t_\omega = \lim_{\omega \rightarrow 0} [G'/G''\omega] = \lim_{\omega \rightarrow 0} [\eta''/\eta'\omega]$ a été choisi car il satisfait aux critères de choix prédéfinis: reproductibilité, évolution significative avec la concentration, facilité de mesure. Il a la même signification que le temps de relaxation de Maxwell, et il est nul pour les fluides newtoniens et rhéofluidifiants purs. Ce temps doit être introduit dans un

nombre sans dimensions afin de pouvoir prédire les régimes d'écoulement et aider l'ingénieur du Génie des Procédés à évaluer des grandeurs utiles de fonctionnement comme la puissance d'agitation ou le coefficient d'échange thermique.

Dans la littérature on utilise des nombres comme ceux de Deborah De ou de Weissenberg Wi qui sont définis comme le rapport du temps caractéristique du fluide à celui du procédé et le nombre d'élasticité défini comme le rapport des forces élastiques sur les forces visqueuses $El = Wi$ (ou De)/ Re . Ils permettent d'estimer l'effet de l'élasticité sur un processus donné.

Dans cette étude nous utiliserons les nombres d'élasticité El_n , ou El_o couplé avec n ($El_n = De^{2-n}/Reg t_\omega^{2-n} Kk_{mo}^{n-1}/\rho d^2$ ou $El_o = De/Reg_{(\eta \rightarrow \eta_0)} = t_\omega \eta_0 / \rho d^2$) indépendants du temps du procédé. Ils sont égaux dans le cas des fluides de Boger (fluide élastique de viscosité de cisaillement constante): $El_o = El_n$ ($n=1$).

Les nombres El_n ou El_o couplé avec n sont testés dans des corrélations qui prédisent la puissance d'agitation de fluides viscoélastiques en milieu aéré ou non aéré par rapport à la référence newtonienne.

I-EXPERIENCE

II-1 Dispositif expérimental de mesure de puissance

Le dispositif expérimental est une cuve standard chicanée en plexiglas de diamètre D égal à 0.455m. Les mobiles d'agitation sont des turbines Rushton telles que $d/D = 1/3$ et $1/2$. Pour différentes vitesses de rotation du mobile, la puissance est mesurée à l'aide d'un couple-mètre solidaire du moteur d'agitation.

II-2 Fluides étudiés

Les fluides étudiés sont des solutions des hauts polymères : de guar (IRANEX), de CMC (HERCULES) et de polyacrylamide PAA (HERCULES).

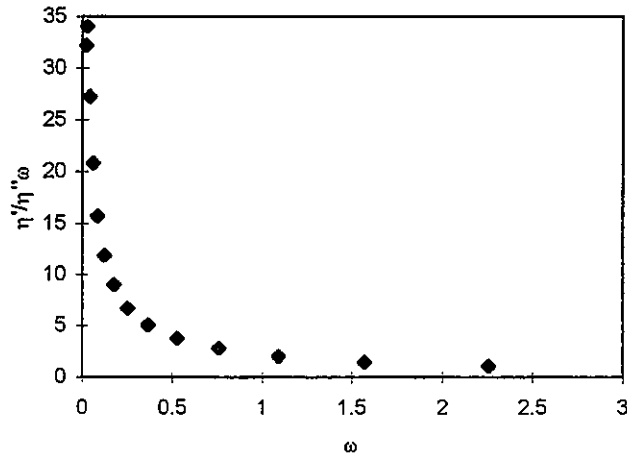
Leurs paramètres rhéologiques ont été déterminés à l'aide des rhéomètres Suck V10 (Dr Suck) et Rhéomat 30 (Sté Rheometrics) à 22 °C (tableau (1)). Les paramètres K et n sont mesurés à des gradients de vitesses compris entre 0 et 100 s^{-1} . La viscosité du plateau newtonien η_0 est déterminée par une extrapolation selon le modèle de Cross ($\eta = \eta_0 / (1 + \alpha \dot{\gamma}^\beta)$). La constante de Metzner-Otto (k_{mo}) est mesurée pour tous les fluides en régime laminaire. Elle décroît quand l'élasticité ou la rhéofluidifiante du fluide augmentent, en outre quand les deux propriétés sont présentes, leurs effets sur k_{mo} se compensent partiellement : $k_{mo} = 10 + 4n - 1.83nEl_o^{0.046}$ ($\Delta = 7.8$).

	paramètres rhéologiques					d/D = 0.33		d/D = 0.50	
	η_0	K	n	k_{mo}	t_ω (s)	El_n	El_o	El_n	El_o
Glycérine		-	1	-	0	0	0	0	0
GUAR 1.5%	20.6	13.5	0.32	11.8	6.1	2.2	5.6	0.98	2.5
CMC7H4C 1.5%	43.2	22	0.36	7.83	23.4	42.2	44.1	18.8	19.6
PAA 0.5 %	79.2	8.2	0.18	10.3	65.9	107	240.9	47.5	107.0
PAA 0.95%	381.6	16.9	0.158	9.6	58.3	189.6	1003.8	84.3	446.1

Tableau (1) : Paramètres rhéologiques et nombres d'élasticité des solutions étudiés à $T = 22^\circ C$

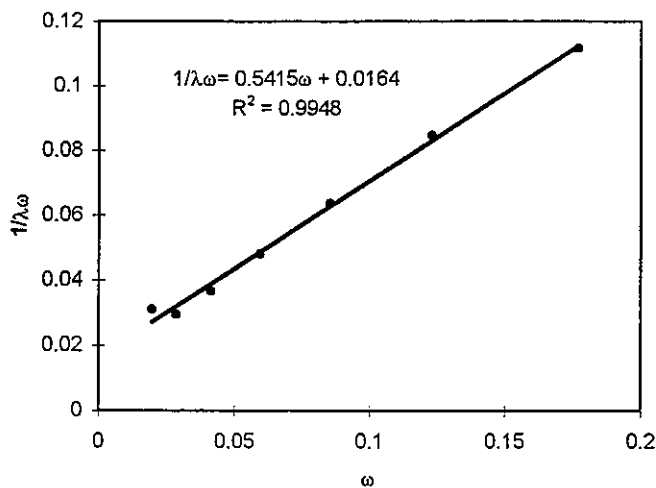
II-3 Procédure de détermination du temps caractéristique

L'exploitation des mesures oscillatoires conduites à basses fréquences (0.02 à 20 rad/s) obtenues avec le rhéomètre Suck V10 permet de tracer la courbe $\lambda_\omega = \eta''/\eta'\omega = f(\omega)$ (fig (1)) et de la modéliser pour extrapolation à fréquence nulle suivant la loi : $1/\lambda_\omega = f(\omega) = a + b\omega$ (fig 2). Le temps caractéristique retenu noté t_ω est égal à $1/a$. Ce temps est nul pour les fluides newtoniens et purement rhéofluidifiants.



fig(1) : Détermination du temps $\lambda_\omega = f(\omega) = \eta''/\eta'\omega$

Exemple d'une solution de PAA à 0.5% [K = 8.2 Pa.sⁿ ; n = 0.18]



fig(2) : Modélisation : $1/\lambda_\omega = f(\omega) = a + b\omega$

Exemple d'une solution PAA à 0.5 % [K = 8.2 Pa.sⁿ ; n = 0.18]

III - PUISSANCE D'AGITATION EN MILIEU NON AERE

La puissance d'agitation en cuve mécaniquement agitée est représentée sous forme adimensionnelle par N_p , $N_p = P/\rho N^3 d^5$. Elle dépend des propriétés rhéologiques, du régime d'écoulement du fluide, des dimensions géométriques de la cuve et du mobile. Dans le cas des fluides viscoélastiques mécaniquement agités dans une cuve par une turbine Rushton les écoulements primaires, secondaires ou tertiaires sont perturbés par la rhéologie. L'hydrodynamique de ces systèmes d'agitation est donc très complexe d'autant qu'il y a une synergie entre l'élasticité et la rhéofluidifiante.

La dominance des forces élastiques par rapport aux forces visqueuses entraîne une inversion d'écoulement et un grimpage du liquide le long de l'arbre du mobile (effet de Weissenberg) : c'est le cas des fluides de Boger. L'écoulement de fluides viscoélastiques rhéofluidifiants est intermédiaire entre celui des fluides rhéofluidifiants purs et celui des fluides de Boger ; l'amortissement des écoulements secondaires réduit la composante radiale du mobile entraînant ainsi une forte réduction de puissance.

Il est rare dans la littérature de trouver des équations prédisant N_p du régime laminaire jusqu'au régime turbulent. L'unique modèle est celui de Nagata [3] concernant les pales dont la forme simplifiée est donnée ci-dessous :

$$N_p = \frac{K_p}{Re} + B \left[\frac{1000 + 1.2 Re^{0.66}}{1000 + 3.2 Re^{0.66}} \right]^P \quad [I]$$

Pour notre étude nous proposons un modèle simplifié de Nagata décrit par Desplanches et col [5] :

$$N_p = \frac{K_p}{Re_g} + \frac{A + N_{pt} Re_g}{C + Re_g} \quad [II]$$

où K_p est une constante de puissance en régime laminaire (K_p ne varie que pour les fluides de Boger), N_{pt} la valeur limite du nombre de puissance en régime turbulent qui n'est pas atteinte pour tous les fluides étudiés. Les coefficients A et C et N_{pt} sont fonction du degré d'élasticité du fluide E_{ln} ou E_{lo} . Ils sont obtenus par glissement des courbes de puissance des fluides viscoélastiques sur celle de la référence newtonienne.

$$A = \frac{A_N}{1 + a E_{l}^{0.50}} ; \quad C = \frac{C_N}{1 + c E_{l}^{0.50}} ; \quad N_{pt} = N_{pt_N} - b E_{l}$$

avec : $K_p = 75$; $A_N = 1018$; $C_N = 431$; $N_{pt_N} = 5.3$

	a	c	Paramètre b de N_{pt}
$E_l \equiv E_{ln}$	4.83	0.65	0.01 pour $d/D = 0.33$ 0.031 pour $d/D = 0.50$
$E_l \equiv E_{lo}$	2.85	0.39	-

Les paramètres a et c seront notés : a_n et c_n pour $E_l \equiv E_{ln}$ et a_o et c_o pour $E_l \equiv E_{lo}$

Une simulation de l'équation [II] est représentée par la fig (3). Elle montre une réduction de la puissance des fluides viscoélastiques par rapport à celle des fluides newtoniens. Cette simulation révèle en outre deux catégories de fluides : les « fluides peu viscoélastiques » ($Eln < 10$) qui réduisent la puissance dans le domaine intermédiaire tandis les « fluides très élastiques » ($Eln > 30$) réduisent surtout celle-ci dans le régime turbulent [tableau (2)].

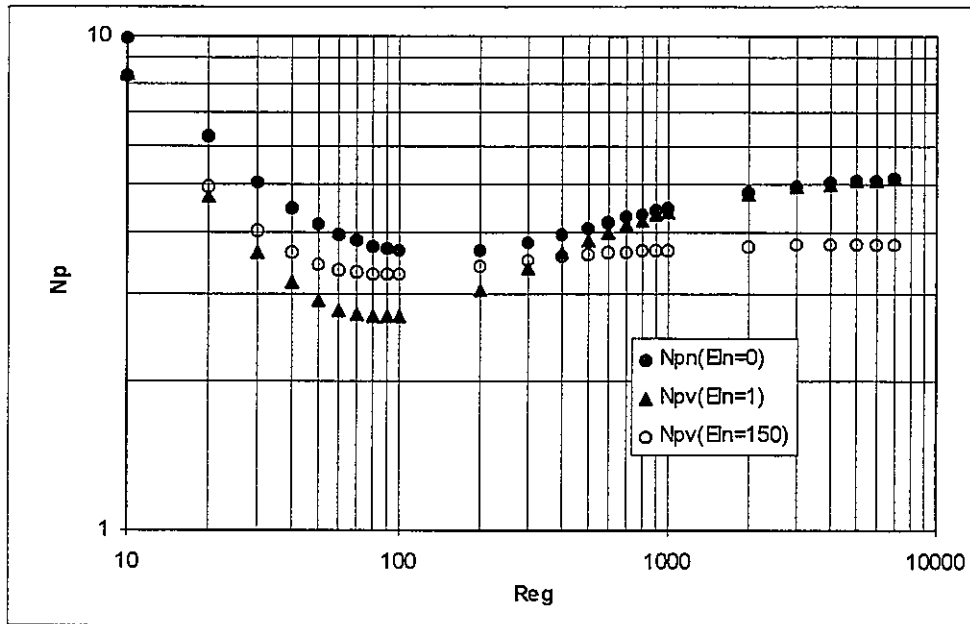


fig (3) - Simulation de la Puissance d'agitation des fluides viscoélastiques et newtoniens - Cuve : $H = D = 0.455m$ - Turbine Rushton : $d/D = 0.30$
 $A, C = f(Eln)$

Reg	$Npv(Eln = 1)/Npn$	$Npv(Eln=150)/Npn$
10	0.84	0.84
50	0.70	0.83
100	0.74	0.90
500	0.94	0.88
1000	0.98	0.82
2000	1.00	0.78
5000	1.00	0.74
7000	1.00	0.74
10000	1.00	0.74

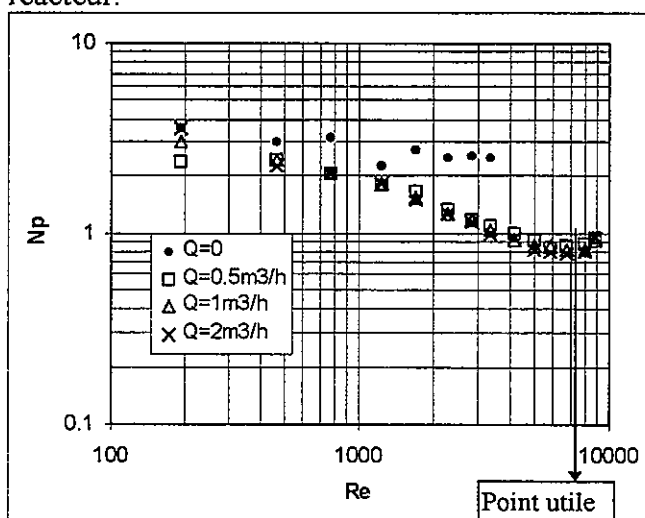
Tableau (2) - Réduction de la puissance d'agitation des fluides viscoélastiques Npv par rapport à la référence newtonienne Npn .

IV - PUISSANCE D'AGITATION EN MILIEU AERE

Le mécanisme de dispersion du gaz est totalement différent de celui des fluides newtoniens et rhéofluidifiants purs. Des cavités en forme d'enclume et des dédoublements de cavités ont été observés en arrière des pales du mobile dans le cas des

liquides viscoélastiques en cuve aérée par des auteurs comme Ranade & col [6] et Nienow & col [7]. Pour Hagi & col [8], les cavités observées sont de forme toroidale . Nous observons six grandes cavités stables qui semblent se rejoindre et déborder largement des pales.

En milieu aéré, la puissance d'agitation d'un fluide viscoélastique ($N_p = f(Re)$ à Q_g variable) passe par un minimum mais elle est indépendante du débit gazeux contrairement au cas des fluides newtoniens et rhéofluidants purs moyennement visqueux car les grandes cavités stables pour des nombres de Froude variant de 0.06 à 0.1 n'évoluent pas avec Q_g (fig 4). Ce résultat est comparable à celui obtenu par des auteurs comme Ranade & col [6]. Le minimum correspond au début du domaine utile du fonctionnement du réacteur.



fig(4) : Exemple de mesure puissance avec débit d'air :Solution PAA 0.2% ; $K = 1.17 \text{Pa.s}^n$; $n = 0.358$; $\tau_w = 43.3 \text{s}$; $E_{lo} = 16.05$ [Cuve : $H = D = 0.455 \text{m}$ - Turbine Rushton : $d/D = 0.50$]

La réduction de puissance due à la formation des cavités est d'autant plus marquée que l'élasticité du fluide est importante fig (5).

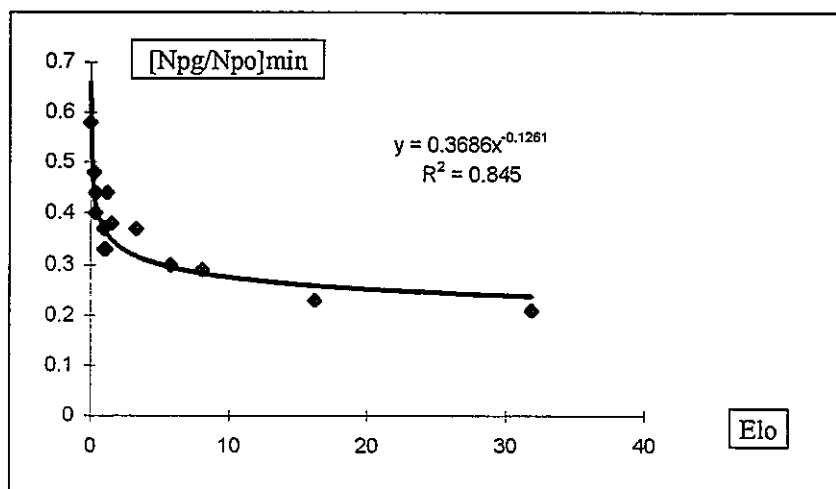


Fig (5) Réduction de puissance au point utile de fonctionnement en fonction du caractère élastique du fluide.

La puissance relative (N_{pg}/N_{po}) et le nombre de Froude correspondant au point utile de fonctionnement sont reliés à Elo par les équations ci-dessous :

$$[N_{pg}/N_{po}]_{\min} = 0.437/(1+0.031Elo) \quad (\Delta = 16) \quad [III]$$

$$Fr_{\min} = 0.588 + 0.105 Elo^{0.604} \quad (\Delta = 28.6) \quad [IV]$$

Bien que Nienow & col [7] caractérisent l'élasticité du fluide par les contraintes normales et non par Elo , ils observent une évolution de $(N_{pg}/N_{po})_{\min}$ semblable à celle présentée.

IV -CONCLUSION

La réduction de puissance d'agitation d'un fluide viscoélastique en milieu non aéré est d'autant plus marquée que son nombre d'élasticité est élevé ; il est donc très important d'être capable d'évaluer cette grandeur.

Par ailleurs, en milieu aéré la présence d'élasticité en stabilisant les cavités gazeuses en arrière des pales, rend la puissance indépendante du débit gazeux en deçà du domaine des fortes viscosités.

Les premières études d'échange thermique concernant les fluides viscoélastiques en cuve agitée montrent une réduction du coefficient de transfert en monophasique par rapport à la référence newtonienne et semblent révéler que les courbes des coefficients d'échange relatifs (du diphasique par rapport au monophasique) h_g/h_o en fonction du nombre de Reynolds ont une allure analogue à celles des courbes de puissance relatives N_{pg}/N_{po} .

Bibliographie:

- 1-Merly-Alpa (F), Desplanches (H), Tolofoudy (A), Laurent (N), Bonhomme (G.Y), Chevalier (J.L.) Temps caractéristique des fluides viscoélastiques
30^{ème} Colloque GFR, Bordeaux, p 587, 1995
- 2- Merly-Alpa (F), Tolofoudy (A), Desplanches (H), Chevalier (J.L.)
Characterisation of viscoelastic behaviour of some food industrial fluids
Proc. 1st Int. Symp. Food Rheol. & Struct, p 216, March 1997 Zurich
- 3-Astarita G., G. Marucci
Principles of non newtonian fluids mechanics
Mc Graw Hill -Maidenhead, New-York, p 249, (1974)
- 4-Nagata (S)
Mixing. Principles and applications. John Wiley 1975 USA
- 5-Desplanches (H), Chevalier (J.L.)
Mélange des pâtes de rhéologie complexes
Technique de l'ingénieur. (à paraître en 1998 série J Génie des Procédés).
- 6-Ranade V.R. and Ulbrecht J.
Gas dispersion in agitated viscous inelastic and viscoelastic liquid. Second European Conference on Mixing, Cambridge Paper F6, p 83, 1977
- 7-Nienow A.W, Widson D.J., Solomon J., Machon V. and Vleak J.
The effect of rheological complexities on power consumption in aerated agitated vessel,
Chem. Eng. Comm, 19, 273, 1983
- 8-H. Hagi and F. Yoshida

Gas absorption by non-newtonians fluids in sparged agitated vessels.
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. Vol.14 N°4,p 488, 1975.

Nomenclature

A; C , Paramètres de l'équation du nombre de puissance
 A_N, C_N , Valeurs des paramètres du nombre de puissance de la référence newtonienne
d, Diamètre du mobile (m)
D, Diamètre de la cuve (m)
De, Nombre de Deborah
 El_n , Nombre d'élasticité
 El_o , Nombre d'élasticité
Fr, Nombre de Froude
 G' , Module de stockage (Pa)
 G'' , Module de perte (Pa)
H, Hauteur de la cuve (m)
hg, Coefficient d'échange thermique en milieu aéré
ho, Coefficient d'échange thermique en milieu non aéré
K, Indice de consistance ($Pa \cdot s^n$)
kmo, Constante de Metzner-Otto
 K_p , Constante de la puissance d'agitation en régime laminaire
n, Indice de comportement
 N_p , Nombre de puissance
 N_{pg} , Nombre de puissance en milieu aéré
 N_{po} , Nombre de puissance en milieu non aéré
 N_{pn} , Nombre de puissance de la référence newtonienne
 N_{pt} , Nombre de puissance en régime turbulent
 N_{pt_N} , Nombre de puissance en régime turbulent de la référence newtonienne.
 N_{pv} , Nombre de puissance d'un fluide viscoélastique
P, Puissance d'agitation
 Q_g , Débit gazeux
Re, Nombre de Reynolds
 Re_g , Nombre de Reynolds généralisé
 t_ω , Temps naturel (s)
Wi, Nombre de Weissenberg
 Δ , Erreur relative moyenne en %
 η , Viscosité apparente (Pas)
 η_o , Viscosité à gradient nul (Pas)
 η' , Composante réelle de la viscosité complexe (Pas)
 η'' , Composante imaginaire de la viscosité complexe (Pas)
 λ_ω , Temps issu des mesures oscillatoires (s)
 ρ , Masse volumique (kg/m^3)
 ω , Fréquence (rad/s)

RHEOLOGIE DES EMULSIONS MULTIPLES EAU/HUILE/EAU: MECANISMES DE RUPTURE ET APPLICATIONS.

J.L. Grossiord¹, M. Seiller²

1 Laboratoire de Physique Pharmaceutique, 2 Laboratoire de Pharmacie Galénique et de Biopharmacie,
UFR des Sciences Pharmaceutiques, Université Paris Sud, 5 rue J.B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry.

Résumé:

Les émulsions multiples E/H/E sont des systèmes vésiculaires susceptibles de se prêter à des applications intéressantes. La libération de molécules fortement hydrosolubles encapsulées en phase interne nécessite la rupture des globules huileux et leur dispersion dans la phase externe. On distingue deux mécanismes de rupture, l'un produit par un gonflement osmotique, l'autre par application d'un cisaillement. Dans les deux cas, la rhéologie du système permet de décrire ou de contrôler le processus. Des exemples d'applications potentielles mettant à profit les capacités de protection et de libération de ces systèmes sont données dans le domaine agroalimentaire, cosmétique et thérapeutique.

Abstract:

The W/O/W multiple emulsions are vesicular systems which are likely to provide interesting applications. The release of very hydrosoluble molecules which were encapsulated in the internal phase requires the breakdown of the oily droplets and their dispersion in the external phase. Two different breakdown mechanisms can be considered, one induced by osmotic swelling, the other by applying a shear. In both cases, the system rheology is essential to describe or control the process. Examples of promising applications making use of the protection and release abilities of these systems are given in the agrifood, cosmetic and therapeutic fields.

1-Introduction

Les émulsions multiples eau/huile/eau présentent de très intéressantes possibilités dans le domaine de la protection puis de la libération immédiate ou différée de principes actifs encapsulés initialement en phase aqueuse interne. Si le caractère hydrosoluble du composé est suffisamment marqué, la libération ne peut s'effectuer par diffusion simple à travers la membrane huileuse de l'émulsion multiple. Elle nécessite une rupture des globules multiples qui peut intervenir soit sous l'effet d'un gonflement, soit sous l'effet d'un cisaillement. Quel que soit le mode de rupture du globule multiple, le processus est directement dépendant des propriétés rhéologiques du système, si bien que l'analyse rhéologique permettra une description quantitative des conditions et de la cinétique de rupture.

2-Définition et préparation

Les émulsions multiples eau/huile/eau sont constituées par des microglobules aqueux dispersés au sein de globules huileux. Les globules huileux sont à leur tour dispersés au sein d'une phase aqueuse externe. Ces systèmes présentant deux interfaces, leur formulation nécessite deux émulsionnants: un émulsionnant lipophile qui se positionne à la première interface E/H entre les microglobules d'eau interne et la phase huileuse, et un émulsionnant hydrophile qui se place à la seconde interface H/E entre les globules huileux et la phase aqueuse externe.

La méthode de préparation des émulsions multiples la plus couramment utilisée s'effectue en deux étapes: elle consiste, dans une première étape, à mélanger de l'eau et une solution huileuse d'émulsionnant lipophile et à réaliser alors une émulsion simple E/H ou émulsion primaire; puis, dans une seconde étape, à émulsionner cette émulsion primaire dans une solution aqueuse d'émulsionnant hydrophile qui va devenir la phase aqueuse externe de l'émulsion multiple

3-Mécanismes de rupture

3-1 Rupture sous l'effet d'un gonflement

S'il existe un gradient de concentration entre les phases aqueuses interne et la phase externe, tel que la concentration de l'ensemble des espèces hydrosolubles est plus élevée en phase interne qu'en phase externe, il va apparaître un flux aqueux osmotique de la phase externe vers la phase interne pour tenter de réduire ce gradient de concentration. Sous l'effet de ce flux aqueux les

microglobules aqueux vont gonfler jusqu'à ce que les globules multiples huileux atteignent une taille critique au delà de laquelle il y aura rupture de ces derniers et dispersion éventuelle du contenu des microglobules aqueux dans la phase aqueuse externe (figure 1). Bien que le ou les mécanismes responsables du transport aqueux à travers la couche huileuse prêtent encore à controverse (diffusion passive, diffusion facilitée au sein de micelles...), la réalité de ce flux est bien établie comme le démontrent de nombreuses publications (1 à 7).

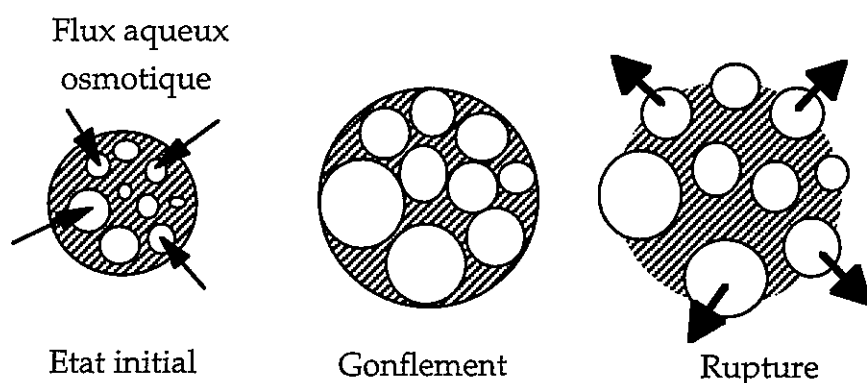


Figure 1: Schéma de principe d'une cinétique de gonflement-rupture

Pendant les phases successives de gonflement et de rupture, la fraction volumique des globules multiples va d'abord augmenter jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis diminuer au fur et à mesure de l'éclatement: la viscosité va suivre la même évolution, comme en témoigne le graphe de la figure 2 qui décrit un exemple d'évolution au cours du temps de la viscosité d'une émulsion multiple, lors d'une dilution hypoosmotique. Afin de bien vérifier que le processus de gonflement était provoqué par le gradient de concentration, on a reporté sur le même graphe l'enregistrement de la viscosité au cours du temps pour une dilution isoosmotique de la même formule: aucune évolution significative n'est mise en évidence.

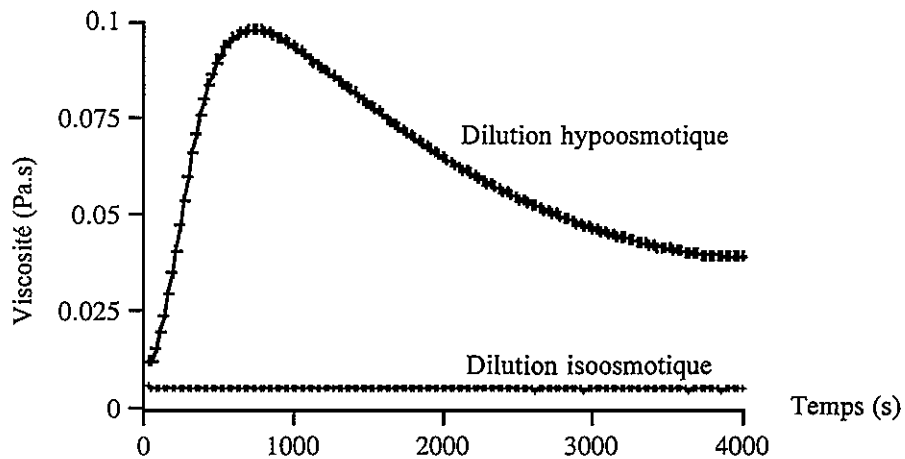


Figure 2: Evolution de la viscosité en fonction du temps en conditions hypoosmotique et isoosmotique.

Cette cinétique de gonflement-rupture dépend d'un grand nombre de paramètres de formulation, parmi lesquels la nature de l'huile, l'épaisseur de la membrane huileuse, mais aussi évidemment la différence de concentration de l'ensemble des composés hydrosolubles entre les phases aqueuses interne et externe qui joue le rôle de force motrice du processus. La concentration en tensioactif lipophile joue également un rôle essentiel, comme l'ont montré des travaux récents (8) A titre d'exemple, les figures 3 et 4 représentent l'évolution au cours du temps de la viscosité et de la fraction libérée d'un électrolyte initialement encapsulé en phase interne pour des dilutions hypoosmotiques de formules ne différant que par leur concentration X en tensioactif lipophile ($X = 1\%, 2\%, 3\%, 4\%, 6\%, 8\%, 10\%$)

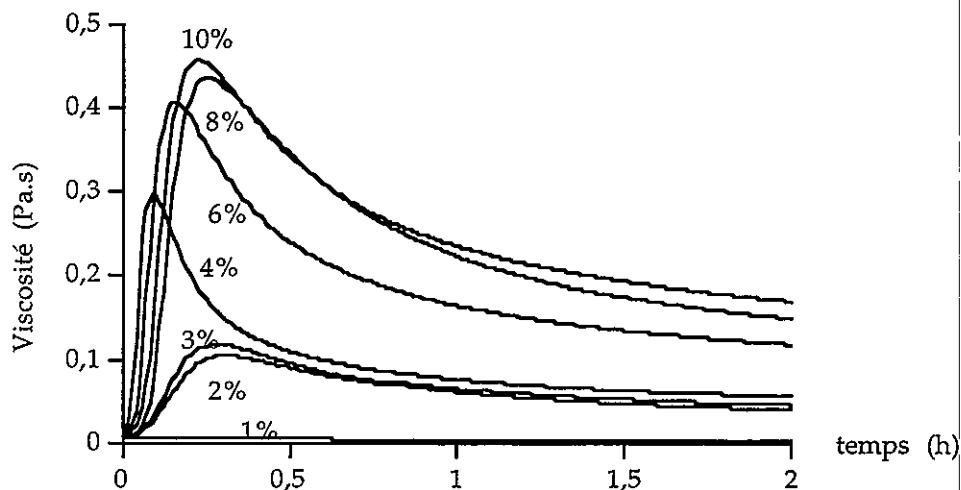


Figure 3: Evolution de la viscosité en fonction du temps en condition hypoosmotique pour différentes concentrations en tensioactif lipophile.

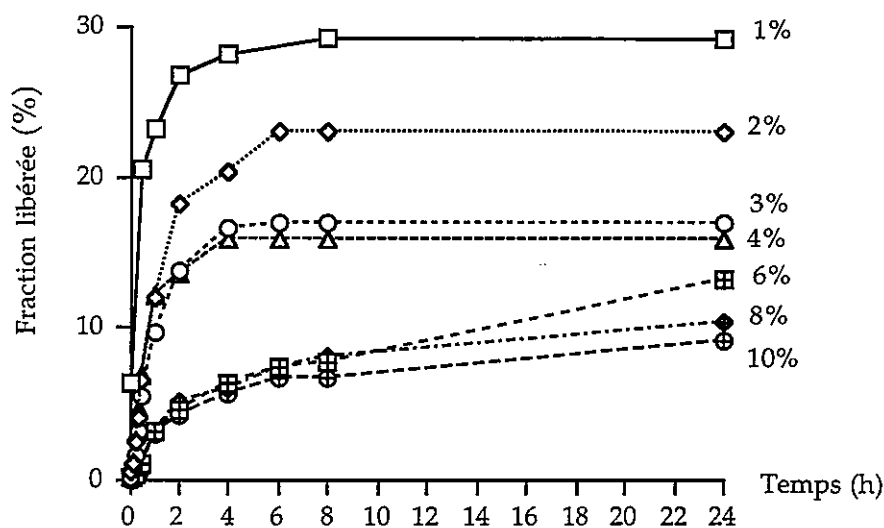


Figure 4: Evolution de la fraction libérée d'électrolyte en fonction du temps en condition hypoosmotique pour différentes concentrations en tensioactif lipophile.

On observe que l'augmentation du taux de tensioactif lipophile fait croître la valeur de la viscosité maximale (qui définit le taux de gonflement maximum) et diminue au contraire le taux de libération: plus l'émulsion multiple gonfle, moins elle libère.

Ce comportement pourrait provenir de la migration du tensioactif lipophile en excès dans la phase huileuse, soit vers la seconde, soit vers la première interface. Ces deux mécanismes pourraient se produire simultanément: la migration provoquerait un renforcement de la rigidité de la membrane huileuse dans le premier cas, et dans le second cas un retard à la coalescence des gouttelettes aqueuses internes, empêchant ainsi la formation de larges compartiments aqueux qui confèrent au globule une grande fragilité.

3-2 Rupture sous l'effet du cisaillement

Généralisant les travaux concernant les émulsions simples de Rumscheidt et Mason (9) au cas des émulsions multiples, Stroeve et Varanasi (10) ont montré que la rupture d'un globule multiple obéissait pour l'essentiel à la description habituelle: pour qu'il y ait fragmentation, il est nécessaire que le globule subisse préalablement une élongation suffisante. Ceci implique que la contrainte hydrodynamique de cisaillement soit supérieure à la contrainte de cohésion due aux forces capillaires. On traduit cette condition à l'aide d'un nombre adimensionnel We , appelé nombre de Weber, et qui permet de définir un bilan quantitatif entre ces deux contraintes:

$$We = \frac{\eta_c \dot{\gamma} d}{\sigma}$$

où η_c , $\dot{\gamma}$, d , et σ représentent respectivement la viscosité de la phase continue, la vitesse de cisaillement, le diamètre du globule et la tension interfaciale eau/huile.

Pour qu'il y ait rupture, il faut que We soit supérieur à une certaine valeur critique $(We)_{cr}$, qui est très voisine de l'unité. On peut donc considérer que la vitesse de cisaillement minimale entraînant la rupture est définie par la relation:

$$\dot{\gamma}_{min} = \frac{\sigma}{\eta_c d}$$

Toutefois, cette description, un peu simpliste, doit être complétée. En réalité le nombre de Weber critique dépend du rapport p de la viscosité de la phase dispersée η_d sur la viscosité de la phase continue η_c . La figure 5 représente le profil type du graphe $(We)_{cr} = f(p)$, pour une émulsion multiple donnée.

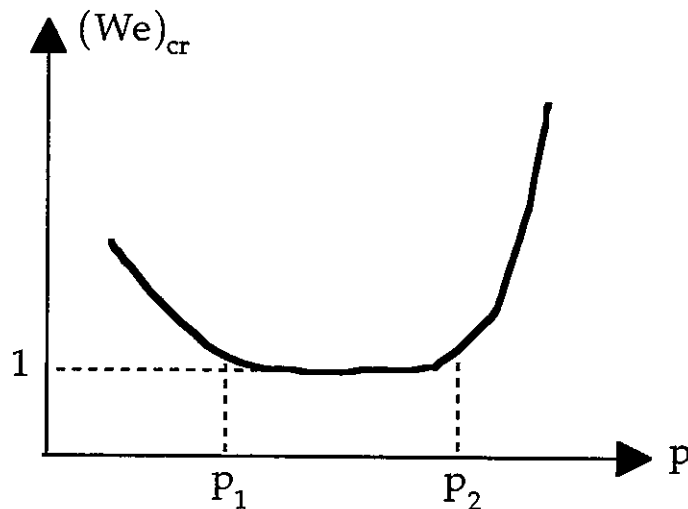


Figure 5: Profil type du graphe $(We)_{cr} = f(p)$ [d'après (10)]

On observe que si la valeur de $(We)_{cr}$ est indépendante de p et relativement proche de l'unité dans un certain intervalle $[p_1, p_2]$, en revanche ses valeurs varient à l'extérieur de cet intervalle et deviennent rapidement très supérieures à l'unité. Si bien que les conditions de cisaillement minimal entraînant la rupture sont définies par les relations:

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{\sigma}{\eta_c d} \frac{\eta_d}{\eta_c} \in [p_1, p_2]$$

p_1, p_2 : valeurs dépendant de la fraction volumique de l'émulsion primaire

Dans la perspective d'une maîtrise de la libération, il est important de connaître les modes de fragmentation mis en oeuvre lors de la rupture du globule multiple sous l'effet du cisaillement. En effet, la rupture ne s'accompagne pas automatiquement d'une libération totale du contenu aqueux des microglobules dans la phase externe. Selon le mode de fragmentation, la rupture peut s'effectuer en préservant plus ou moins l'intégrité des microglobules aqueux internes:

- si la fragmentation s'effectue à travers la seule phase huileuse (figure 6a), le globule multiple est susceptible de donner naissance à plusieurs globules multiples, sans entraîner nécessairement une libération: il suffit en effet qu'il y ait un excès de tensioactif hydrophile pour permettre une cicatrisation plus ou moins complète.

- si la fragmentation emprunte au contraire une voie traversant certains microglobules aqueux (figure 6b), il semble qu'une libération au moins partielle soit assurée.

La fragmentation a tendance à s'effectuer selon la voie de moindre résistance (11), si bien que le processus dépend évidemment étroitement des viscosités respectives de la phase huileuse et de la phase aqueuse interne, mais aussi des propriétés mécaniques de la membrane huileuse.

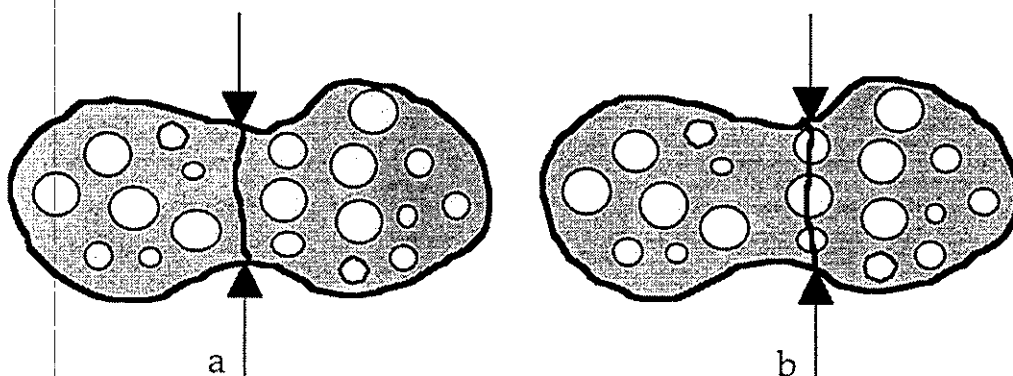


Figure 6: Modes de fragmentation d'un globule multiple [d'après (11)]

Un autre mode de fragmentation a été mis en évidence par Srinivasan et Stroeve (12): sous certaines conditions de concentration et de cisaillement, ces auteurs ont montré que les globules huileux peuvent expulser certains microglobules aqueux par leurs extrémités effilées. Certaines de ces gouttelettes demeurent observables dans la phase continue, ce qui signifie qu'elles sont sans doute recouvertes d'une fine couche d'huile et de tensioactifs.

4-Applications.

Si l'on excepte le secteur de l'industrie chimique où elles sont utilisées pour leurs propriétés de membranes liquides dans l'extraction et la séparation, les émulsions multiples sont encore très peu utilisées. Dans le domaine de l'agroalimentaire, de la cosmétique et de la pharmacie, la plupart des applications sont encore à l'état de projets, même si certains d'entre eux sont bien avancés.

Les applications qui laissent espérer les débouchés les plus rapides mettent à profit les qualités protectrices de ces systèmes vis à vis du milieu extérieur: il est en effet possible, en encapsulant la molécule active en phase aqueuse interne, de masquer son goût ou son odeur avant application ou encore de la protéger de l'oxydation, de la lumière, de la dégradation enzymatique.... La libération de la molécule s'effectue ultérieurement sous l'effet de la dilution et/ou de l'agitation par les mécanismes de rupture décrits précédemment.

Certaines applications thérapeutiques mettent en oeuvre ce processus: il en est ainsi de l'administration orale d'émulsions multiples E/H/E renfermant en phase aqueuse interne de l'insuline. Des études in vitro et in vivo sur des rats diabétiques (13, 14) ont mis en évidence une protection vis à vis des enzymes digestives (pepsine, trypsine, α -chymotrypsine), et surtout une diminution importante de la glycémie (figure 7)

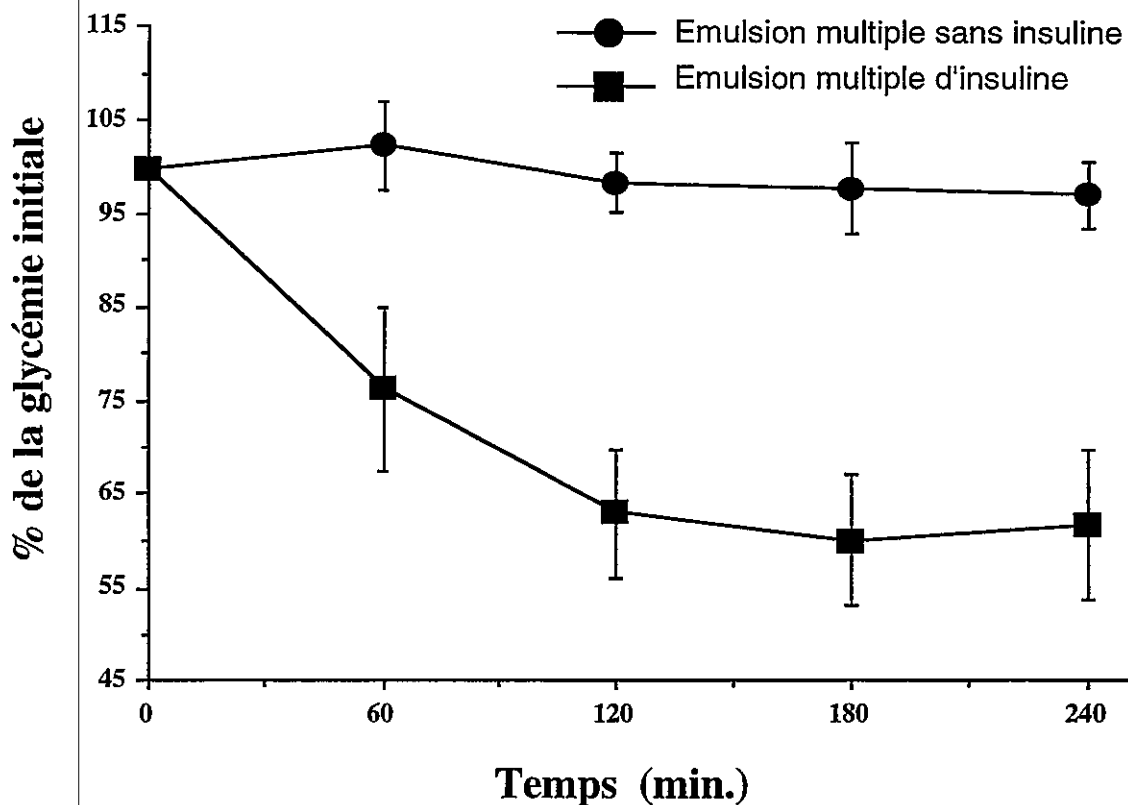


Figure 7: Evolution au cours du temps de la réduction de la glycémie après administration orale de deux émulsions multiples avec et sans insuline.

D'autres types d'applications en voie de se concrétiser ou déjà réalisées font appel aux propriétés texturales originales des émulsions multiples:

- pour réaliser des formes allégées de mayonnaise ou de sauce salade dont la texture est similaire à celle des émulsions simples traditionnelles

- pour jouer le rôle d'une crème cosmétique permettant une rémanence comparable à celle obtenue avec une émulsion huileuse, mais avec une texture aqueuse, hydratante, plus agréable que la texture huileuse.

Références bibliographiques

- (1) The Viscosity of W/O/W Emulsions: An Attempt to Estimate the Water Permeation Coefficient of the Oil Layer from the Viscosity Changes in Diluted Systems on Aging under Osmotic Pressure Gradients. Matsumoto S., Kohda M. J. Colloid and Interf. Sci., 73(1), 13, (1980).
- (2) Viscosity Change after Dilution with Solutions of Water-Oil-Water Emulsions and Solute Permeability Through the Oil Layer. Tomita M., Abe Y., Kondo T. Journal of Pharmaceutical Sciences, 71(3), 332-334, (1982)

- (3) Significance of Rheological Analysis in Studies on W/O/W Multiple Emulsions. J.-L. Grossiord, M. Seiller, F. Puisieux. *Rheol. Acta*, 32, 168-180, 1993.
- (4) Rheology: how to characterize and to predict the evolution of W/O/W multiple emulsions. I. Terrisse, M. Seiller, A. Rabaron, A. Magnet, C. Le Hen-Ferrenbach, J.-L. Grossiord. *Int. J. of Cosmetic Sc*, 15, 53-62, 1993.
- (5) An original topical W/O/W multiple emulsion containing different active substances encapsulated: formulation, characterization and study of release. S. Raynal, J.-L. Grossiord, M. Seiller, D. Clause. *J. of Contr. Release*, 26, 129-140, 1993.
- (6) Applications of Rheological Analysis to W/O/W Multiple Emulsions: Effect of the Incorporation of a Coemulsifier. I. Terrisse, A. Magnet, C. Le Hen-Ferrenbach, M. Seiller, J.-L. Grossiord. *Colloids and Surfaces*, 91, 121-128, 1994.
- (7) Study by differential scanning calorimetry, rheometry and electroconductimetry of Mass Transfers at subambient and ambient temperatures in multiple water/oil/water emulsions entrapping MgSO₄. S. Raynal, I. Pezron, L. Potier, D. Clause, J.-L. Grossiord, M. Seiller. *Colloids and Surfaces*, 91, 191-205, 1994.
- (8) Influence of lipophilic surfactant on the release kinetics of water-soluble molecules entrapped in a W/O/W multiple emulsion. N. Jager-Lezer, I. Terrisse, F. Bruneau, S. Tokgoz, L. Ferreira, D. Clause, M. Seiller, J.-L. Grossiord. *J. of Contr. Release*, 45, 1-13, 1997.
- (9) Particle motions in sheared suspensions. F.D. Rumscheidt, S.G. Mason. *J. Colloid Sci.*, 1, 101, 1969.
- (10) An experimental Study on Double Emulsion Drop Breakup in Uniform Shear Flow. P. Stroeve, P.P. Varanasi. *J. Colloid and Interf. Sci.*, 99(2), 360-373, 1984.
- (11) Effect of primary emulsions on microsphere size and protein-loading in the double emulsion process. Y.-F. Maa, C.C. Hsu. *J. Microencapsulation*, 14 (2), 225-241, 1997.
- (12) Subdrop Ejection from double emulsion drops in shear flow. M.P. Srinivasan, P. Stroeve. *J. of Membr. Sci.*, 26, 231-236, 1986.
- (13) Insulin in W/O/W multiple emulsions: preparation, characterization and determination of stability towards proteases in vitro. A. Silva Cunha, J.L. Grossiord, F. Puisieux, M. Seiller. *J. of Microencapsulation*, 14 (3), 311-319, 1997.
- (14) Insulin in W/O/W multiple emulsions: biological activity after oral administration in normal and diabetic rats. A. Silva Cunha, J.L. Grossiord, F. Puisieux, M. Seiller. *J. of Microencapsulation*, 14 (3), 321-333, 1997.

MOUSSES A RASER: CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES.

M. Arnaud-Roux, H. Andriantseho et J-L. Morançais.

L'OREAL, laboratoires de Recherche Avancée, Science de la Matière, 1, av. E, Schueller, 93600 Aulnay sous Bois.

RESUME

L'objet de cette étude était d'évaluer l'incidence du remplacement d'une matière première dans une formule de mousse à raser commercialisée. A l'état faiblement perturbé, ces mousses se comportent comme des gels faibles. Elles se fluidifient sous l'effet de forts cisaillements mais il n'existe quasiment pas d'hystérésis sur leur profil d'écoulement. Les valeurs d'angles de perte, de modules complexes et de viscosités varient légèrement avec le taux de vidange et la formule mais les variations moyennes sont inférieures à celles observées entre deux bombes présumées identiques. Par conséquent, l'utilisateur ne devrait pas percevoir de variation de compacité, fluidité et facilité d'étalement de la mousse lors de la modification de formulation.

SUMMARY

The aim of this study was to evaluate the influence of a raw material substitution on the rheological properties of a sealed shaving foam. Under small deformations, these foams react as weak gels. Under flow they present a shear thinning behavior with almost no thixotropy. The loss angles, complex modulus and viscosities values change with the emptying ratio of the spray and with the formula, but the mean variations are lower than those observed for two assumed identical foam sprays. Consequently, the consumer should not perceive any variation of compacity, fluidity and spreading behavior between the old and the new formula.

INTRODUCTION

Au cours de cette étude il s'agissait de contrôler l'invariance des propriétés rhéologiques d'une mousse à raser commercialisée, lors de la substitution d'une matière première de la formule par une autre afin d'éviter toute variation perceptible des propriétés à l'application. Une mousse à raser doit se comporter comme un solide viscoélastique sous faible déformation, tout en étant capable de s'écouler au delà d'une déformation critique pour

pouvoir s'étaler. Enfin, après étalement elle doit être capable de rester en place pendant la durée du rasage pour assurer la rétention de l'eau dans les poils de barbe (1). Par conséquent, les performances d'une mousse à raser seront influencées par ses propriétés viscoélastiques ainsi que par son comportement en écoulement. Des mesures de pénétration et en écoulement ont montré que les mousses à raser sont des produits qui se fluidifient sous l'effet de vitesses croissantes et pour lesquels les perturbations induites sont généralement réversibles (2,3).

PARTIE EXPERIMENTALE

1- Produits

Deux formules de mousses à raser conditionnées en bombe:

- une formule commercialisée produite industriellement et dénommée ancienne formule
- une formule contenant une nouvelle matière première de remplacement, préparée en laboratoire et dénommée nouvelle formule.

Une bombe de chaque formule a été utilisée pour suivre l'évolution de la mousse au cours du temps et quatre autres bombes pour effectuer les différentes caractérisations. Par la suite les mesures ont été réalisées pour chacune des bombes à trois taux de vidange différents: 4, 50 et 66 %. Le taux de vidange est obtenu en vidant une quantité contrôlée de mousse au travers du dispositif de propulsion. Après vidange les bombes sont maintenues au repos à 25°C pendant au minimum une nuit avant échantillonnage. La mousse est alors recueillie dans un verre de montre en sortie du dispositif de propulsion, puis immédiatement prélevée et mise en place dans le corps de mesure.

2- Caractérisations rhéologiques

Les différentes caractérisations ont été réalisées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed CSHR100) en utilisant des corps de mesure plan-cône en acrylique munis d'un dispositif anti-évaporation. Les mesures ont débutées 1 minute après la mise en place de l'échantillon dans le corps de mesure.

L'évolution du comportement viscoélastique de la mousse en fonction du temps écoulé depuis sa préparation a été suivie pendant 45 minutes à l'aide de mesures en oscillations à fréquence et amplitude de contrainte constantes (1Hz, 1 Pa).

Le comportement de l'échantillon à l'intérieur du domaine viscoélastique linéaire et au delà de ce domaine a été caractérisé pour une fréquence de 1 Hz en le soumettant à des contraintes sinusoïdales d'amplitudes croissantes comprises entre 0.5 et 175 Pa.

Le comportement en écoulement des mousses a été caractérisé en les soumettant au cycle de cisaillement suivant: rampe ascendante linéaire de contraintes de 0 à 230 Pa en 3 minutes, suivie d'un palier à 230 Pa pendant 1 minute puis d'une rampe descendante linéaire de 230 à 0 Pa en 3 minutes.

RESULTATS

1- Evolutions au cours du temps

L'évolution des propriétés viscoélastiques des mousses a été suivie en fonction du temps écoulé depuis le début de la mesure (Fig.1). En l'absence de problèmes de dessèchement les angles de perte n'évoluent pas avec le temps alors que les modules complexes diminuent de façon linéaire, à la précision expérimentale près. Par conséquent, le caractère plus ou moins élastique des mousses n'évolue pas pendant la durée de la mesure alors que leur consistance diminue au maximum de 10 % en 30 minutes. Ces mousses présentent une bonne tenue dans le temps.

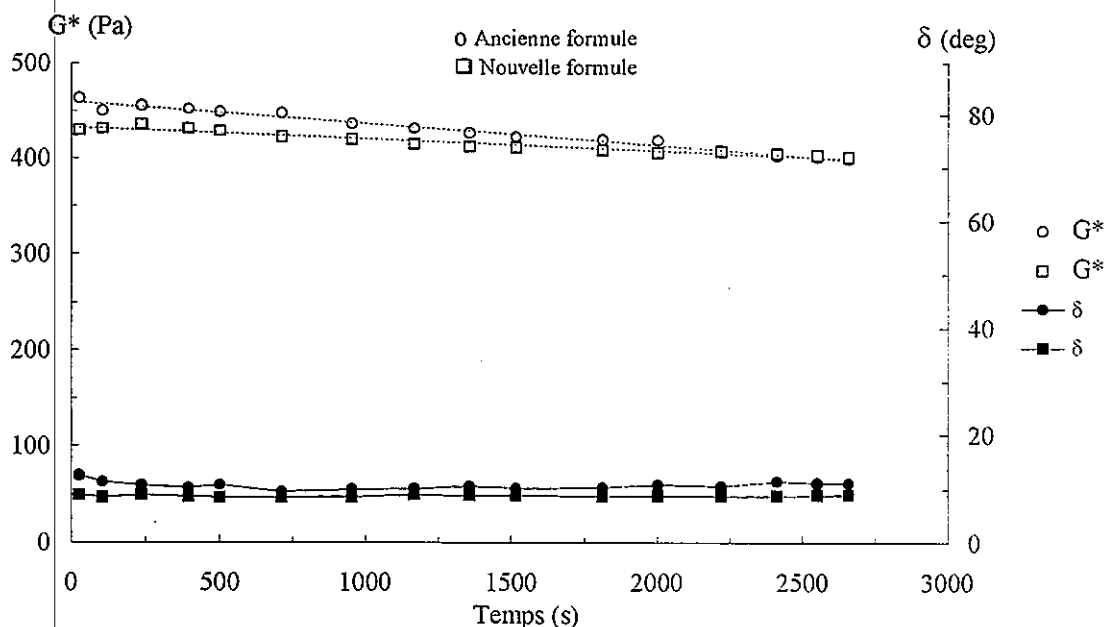


Fig.1: Ancienne et nouvelle formules: Modules complexes (G^*) et angles de perte (δ) mesurés à 1 Hz en fonction du temps écoulé depuis le début de la mesure.

2- Comportements viscoélastiques

Les courbes amplitudes de déformation et angles de perte en fonction de l'amplitude de la contrainte ont été déterminées pour chaque échantillon à une fréquence de 1 Hz. Quelle que soit la formule, le taux de vidange et la bombe considérés, les courbes présentent des allures identiques (Fig.2 et 3). A 1 Hz les limites des domaines viscoélastiques linéaires semblent identiques pour les deux formules aux trois taux de vidange. Les valeurs de contraintes et déformations critiques sont respectivement de l'ordre de 1 à 2 Pa et de 1 %.

Dans le domaine viscoélastique linéaire les échantillons se comportent comme des gels faibles avec des angles de perte d'environ 10° .

Au delà du domaine viscoélastique linéaire on observe une augmentation des valeurs de l'angle de perte avec la contrainte. La disparition complète des propriétés élastiques nécessitent des amplitudes de contrainte relativement élevées puisque les angles de perte sont tous inférieurs à 90° pour la plus forte contrainte appliquée, 175 Pa.

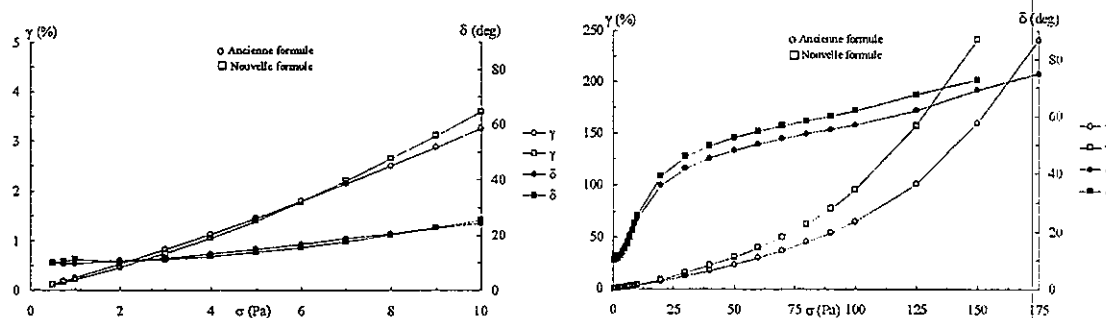


Fig.2 et 3: Ancienne et nouvelle formules: amplitudes de déformation (γ) et angles de perte (δ) mesurées à 1 Hz en fonction de l'amplitude de la contrainte.

3- Mesures en écoulement

Les profils d'écoulement, viscosités apparentes en fonction de la contrainte, déterminés au cours des cycles de cisaillement ont des allures similaires quels que soient la formule et le taux de vidange (Fig.4). Les échantillons présentent un comportement rhéofluidifiant. Pour certains il existe une légère hystérésis entre les courbes déterminées au cours des rampes ascendantes et descendantes mais les viscosités déterminées pour les plus faibles contraintes (inférieures à 10 Pa) au cours des rampes descendantes sont toutes supérieures ou égales à celles déterminées au cours des rampes ascendantes. Par conséquent, les destructions induites sous l'effet du cisaillement sont au moins partiellement réversibles.

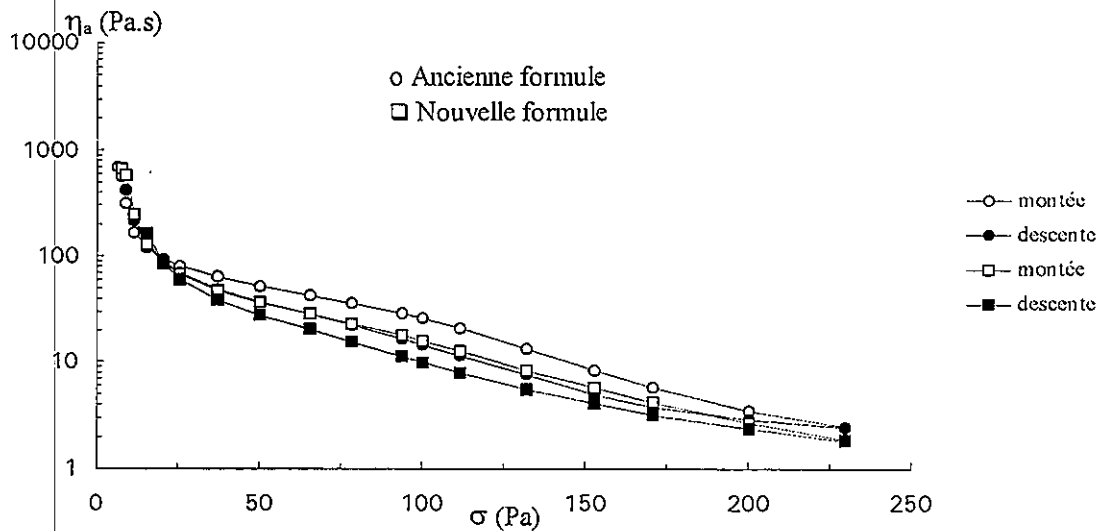


Fig.4: Ancienne et nouvelle formules à 4 % de vidange: viscosités apparentes mesurées au cours des rampes ascendantes et descendantes du cycle de cisaillement.

4- Incidence de la formule et du taux de vidange

Nous avons calculé pour chacune des formules à chacun des taux de vidange, les valeurs moyennes et écarts types des différents paramètres rhéologiques: modules complexes, angles de perte et viscosités apparentes. Ces valeurs calculées à partir des valeurs mesurées pour quatre bombes incluent les erreurs expérimentales inhérentes à la mesure rhéologique et les écarts éventuels d'une bombe à l'autre (Tableaux 1 et 2).

Les angles de perte sont identiques pour les deux formules et quelque soit le taux de vidange. Les valeurs des modules complexes déterminées pour une même formule à un même taux de vidange sur quatre bombes différentes présentent une faible reproductibilité. Les variations observées d'une formule à l'autre ne sont pas supérieures à celles observées pour deux bombes présumées identiques. D'une façon générale le module complexe tend à diminuer lorsque le taux de vidange augmente mais là encore les variations observées ne sont pas supérieures à celles observées entre deux bombes présumées identiques (Fig.5).

En écoulement, les viscosités moyennes, en particulier sous forts cisaillements, tendent à diminuer légèrement lorsque le taux de vidange augmente, et les viscosités moyennes de l'ancienne formule sont légèrement supérieures à celles déterminées pour la nouvelle formules (Fig.4, 6 et 7). Néanmoins, les variations observées sont du même ordre de grandeur que celles observées entre deux bombes présumées identiques.

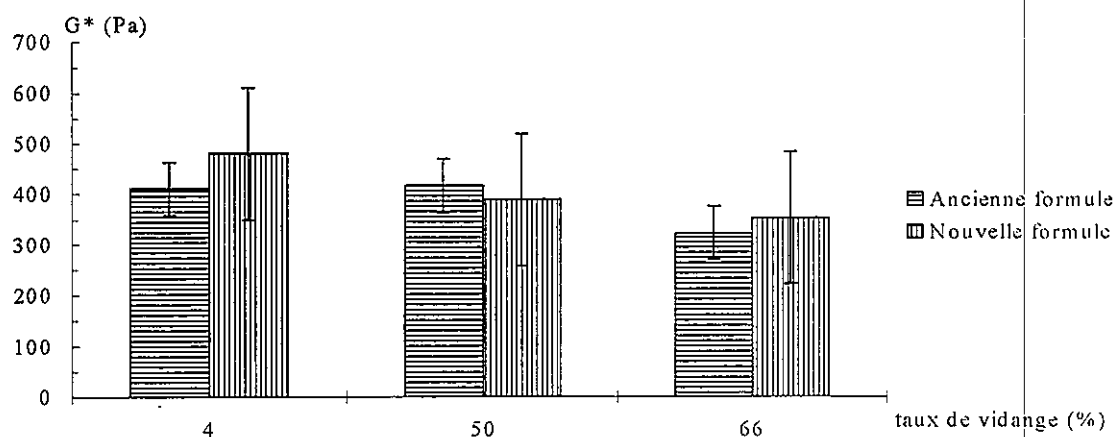


Fig.5: Modules complexes mesurés à 1 Hz en fonction du taux de vidange

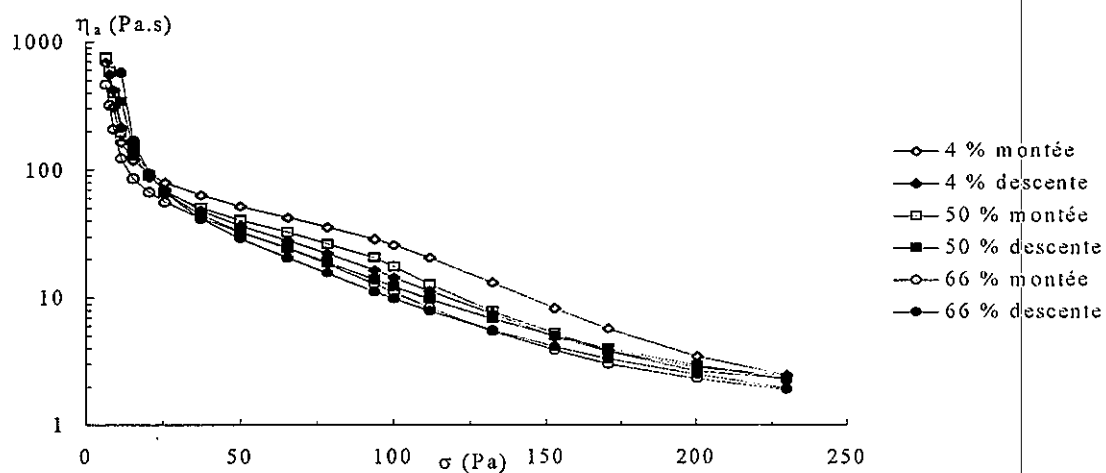


Fig.6: Ancienne formule à 3 taux de vidange: 4, 50 et 66 %: viscosités apparentes mesurées au cours des rampes ascendantes et descendantes du cycle de cisaillement.

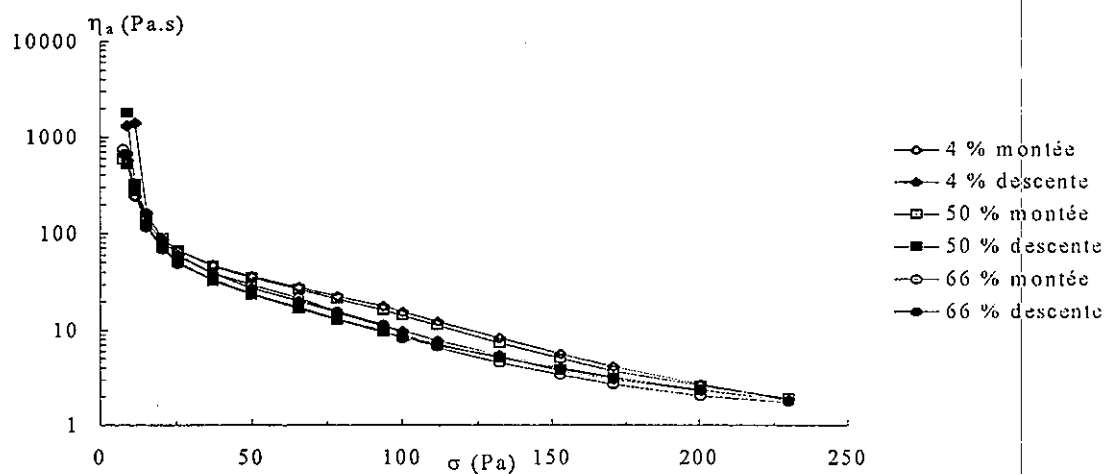


Fig.7: Nouvelle formule à 3 taux de vidange: 4, 50 et 66 %: viscosités apparentes mesurées au cours des rampes ascendantes et descendantes du cycle de cisaillement.

CONCLUSION

Le remplacement d'une des matières premières de la formule commercialisée par une nouvelle matière première n'induit pas de modification du comportement viscoélastique de la formule. La comparaison des valeurs moyennes obtenues montre que le caractère plus ou moins solide de la mousse ne varie pas entre 4 et 66 % de taux de vidange alors qu'il se produit une légère diminution des modules complexes et des viscosités apparentes. En écoulement il existe de légères différences entre les deux formules qui s'atténuent encore lorsque le taux de vidange augmente, mais les variations observées ne sont pas supérieures à celles observées entre deux bombes présumées identiques.

Lors de l'utilisation de ces mousses à raser, il ne devrait être perçu, au fur et à mesure de la vidange de la bombe qu'une faible variation des propriétés sensorielles reliées à leurs propriétés rhéologiques à savoir: apparence, tenue de la mousse et étalement. Enfin le remplacement d'une matière première par une autre (ancienne et nouvelle formule) ne devrait pas être perçu par l'utilisateur.

REFERENCES

- (1) M. M. Breuer and H-C.Tsai, "Measuring the viscoelastic properties of aerosol shaving foams", J. Soc. Chem., 35, 59-71 (January/February 1984).
- (2) M. E. ROSA, A.L. DIOGO and M.A. FORTES, "Measurement of foam viscosity by indentation", Langmuir, Vol.11, N°7, 1995, 2329-2333.
- (3) M-S. WU, M.E. SULLIVAN and D.J. YEE, "The viscosity of a foam (air in water emulsion)", Colloids and Surfaces, 12(1984) 375-380.

Tableau 1: Mesures dynamiques: modules complexes et angles de perte déterminées à 1 Hz pour une contrainte d'amplitude 1 Pa pour l'ancienne et la nouvelle formule à des taux de vidange de 4, 50 et 66 %.

Taux de vidange	Ancienne Formule		Nouvelle Formule	
	G* (Pa)	δ (deg)	G* (Pa)	δ (deg)
4 %	400 \pm 50	9.6 \pm 0.3	500 \pm 100	11 \pm 3
50 %	420 \pm 30	10.0 \pm 0.3	390 \pm 50	9.7 \pm 0.6
66 %	320 \pm 50	10.9 \pm 0.8	340 \pm 40	10.8 \pm 0.6

Tableau 2: Mesures en écoulement: viscosités apparentes déterminées au cours des rampes ascendantes (\nearrow) et descendantes (\searrow) du cycle de cisaillement pour des contraintes de 12, 50 et 230 Pa pour l'ancienne et la nouvelle formule à des taux de vidange de 4, 50 et 66%.

	Ancienne Formule		Nouvelle Formule	
Taux de vidange: 4 %				
σ (Pa)	$\eta_a \nearrow$ (Pa.s)	$\eta_a \searrow$ (Pa.s)	$\eta_n \nearrow$ (Pa.s)	$\eta_n \searrow$ (Pa.s)
12	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^2$	$(2.1 \pm 0.5) \times 10^2$	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^2$	$(1 \pm 2) \times 10^3$
50	$(5.2 \pm 0.7) \times 10^1$	$(3.7 \pm 0.2) \times 10^1$	$(3.6 \pm 0.3) \times 10^1$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^3$
230	2.5 ± 0.3	2.4 ± 0.3	1.9 ± 0.2	1.8 ± 0.3
Taux de vidange: 50 %				
12	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^2$	$(3 \pm 1) \times 10^2$	$(3 \pm 1) \times 10^2$	$(3 \pm 2) \times 10^2$
50	$(4.1 \pm 0.8) \times 10^1$	$(3.3 \pm 0.2) \times 10^1$	$(4 \pm 1) \times 10^1$	$(2.3 \pm 0.7) \times 10^1$
230	2.3 ± 0.3	2.3 ± 0.3	1.9 ± 0.7	1.8 ± 0.7
Taux de vidange: 66 %				
12	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^2$	$(6 \pm 2) \times 10^2$	$(3 \pm 2) \times 10^2$	$(3 \pm 1) \times 10^2$
50	$(3.3 \pm 0.1) \times 10^1$	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^1$	$(3.0 \pm 0.5) \times 10^1$	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^1$
230	1.9 ± 0.1	1.95 ± 0.07	1.7 ± 0.2	1.8 ± 0.2

CARACTERISATION DE LA TEXTURE DES ROUGES A LEVRES PAR UNE APPROCHE RHEOLOGIQUE

A. POULIN, J. F. TRANCHANT
Parfums Christian Dior - 45804 Saint Jean de Braye

RESUME

Les rouges à lèvres (RAL) sont des produits destinés à donner une couleur attractive aux lèvres. Le bâton de RAL est coulé dans un étui, ce qui facilite l'application et permet son transport dans un sac à main. Le compromis pour le formulateur est de créer des teintes attractives (mélanges de pigments), de réaliser le bâton (formulation de la base cireuse et de sa mise en forme) tout en gardant une bonne application cosmétique. Les études réalisées reposent sur les suivis rhéométriques et colorimétriques à chaque étape de fabrication. Ces outils permettent de contrôler les stades industriels mais sont aussi des aides à la formulation pour de nouveaux produits.

SUMMARY

Lipsticks are very common color cosmetics. The aim of every new formulae, for a lipstick chemist is to achieve a compromise, to create the shades (mixing different pigments), to mould the lipstick paste (mixing different waxes, oils, powders) and keeping a good cosmetic feeling. Different studies show that one can follow the different manufacturing stages with rheological and colorimetric measurements. These approaches allow us to effect quality assurance tests. For a new development, these measurements allow us to optimize different shades rapidly.

INTRODUCTION

Parmi les différents produits de maquillage, le RAL est le plus utilisé par les femmes. Les RAL sont destinés à donner une couleur attractive aux lèvres et à en modifier l'apparence et le modelé. Les RAL sont généralement présentés en bâton de 12 mm de diamètre et 30 mm de long, inséré dans un étui tournant muni d'un couvercle. Actuellement, les RAL sont des mélanges de corps gras fluides (huiles), pâteux (lanoline) et solides (cire) d'origine végétale, animale ou minérale; dans lesquels sont dispersés les pigments [1,2,3]. Cette composition

entraîne un mode de fabrication particulier (tableau 1)

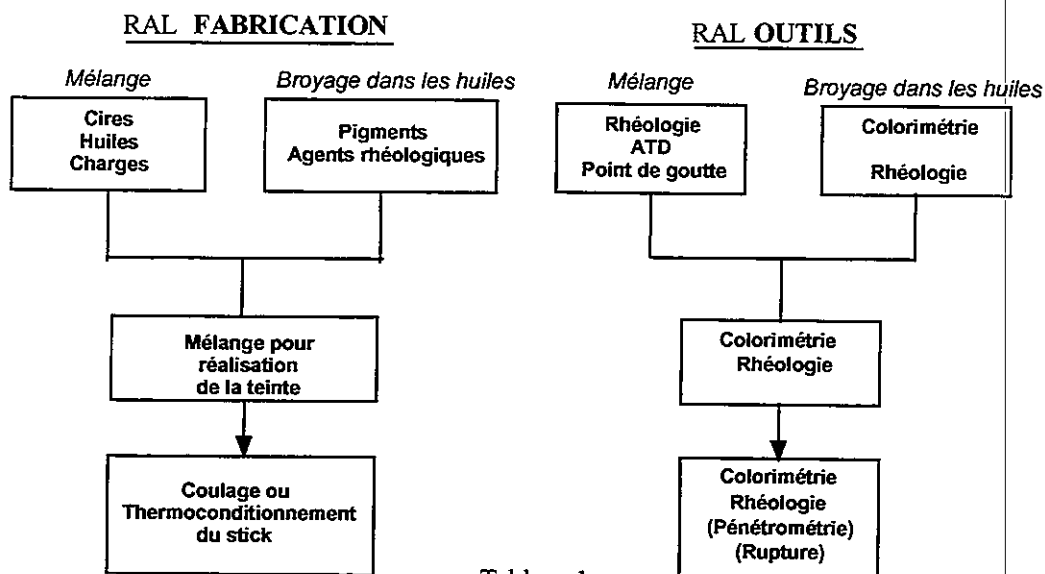


Tableau 1

Les pigments sont dispersés, broyés et homogénéisés, dans de l'huile (huile de ricin) à l'aide, par exemple, d'un broyeur (à billes ou tricylindres). Ce mélange est ajouté aux autres composants qui constituent la base non colorée du RAL. Le tout est maintenu en fusion et agité doucement sous agitateur planétaire, dans une cuve double enveloppe. Après les contrôles analytiques de fabrication de la pâte RAL, le produit est coulé dans des moules refroidis rapidement. Tout au long du processus de fabrication, les paramètres **couleur** et **texture**, importants pour la qualité cosmétique, sont suivis. Afin de satisfaire des critères cosmétiques, des caractéristiques physiques ainsi que des contraintes de production, l'objectif de cette étude est de détecter et d'évaluer les **interactions huile-cire-pigment**.

1) OPTIMISATION DU BROYAGE DES PIGMENTS

En raison des contraintes réglementaires, (ex. Food and Drug Administration), les pigments utilisés en cosmétique sont livrés sous forme de poudre. Ainsi, leur incorporation dans les fabrications nécessite de les broyer dans des liants appropriés. Dans le cas des RAL, la dispersion est réalisée dans l'huile de ricin.

Les paramètres mesurés pour optimiser la qualité du broyage sont :

- La rhéométrie (*efficacité du broyage sur la fragmentation des agrégats dans le liant considéré*).
- La mesure de la force colorante (*efficacité du broyage sur le développement de la couleur*).

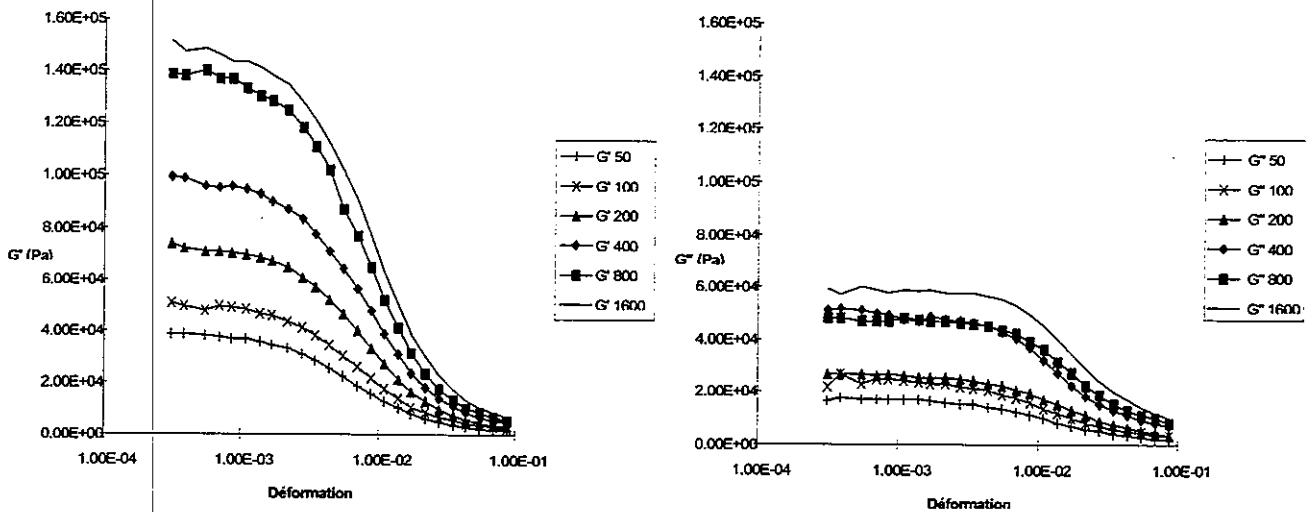
Au stade du laboratoire, il est possible de mesurer la force colorante d'un

pigment pour un liant donné, à l'aide d'un broyeur à plateaux et d'un spectrocolorimètre.

Le broyeur (type MULLER) est composé de deux disques en verre fritté, l'un fixe, l'autre rotatif. La pression exercée entre ces deux plateaux est réglable par un système de poids agissant sur le plateau supérieur fixe. Un compte tours permet de quantifier le broyage.

Dans un but comparatif, le développement des pigments est étudié en mesurant la consistance et la force colorante à 50, 100, 200, 400, 800, 1600 tours. Les analyses rhéologiques ont été réalisées à 20°C en géométrie plateau/plateau avec un rhéomètre à déformation imposée "RHEOMETRICS RFSII". Les courbes G' et G'' en fonction de la déformation (fig.1) montrent l'évolution de la viscoélasticité d'un broyé au fur et à mesure de la fragmentation des agrégats de colorants. L'optimisation du broyage pour le pigment étudié est obtenue à partir de 800 tours, l'évolution après 1600 tours étant peu significative.

Evolution des propriétés viscoélastiques du DC Red 7 en fonction du broyage



Les analyses colorimétriques sont réalisées avec un spectrocolorimètre "OPTRONIK C22S". Les différentes étapes du broyage sont mélangées à une base blanche dans des proportions bien définies. L'appareil mesure les coordonnées trichromatiques, K/Sx (bleu - vert), K/Sy (rouge), K/Sz (jaune). K étant la quantité de lumière absorbée par l'échantillon, et S la quantité de lumière diffusée. La courbe de la coordonnée principale (K/Sy pour le DC Red 7) en fonction du nombre de tours permet de visualiser la force colorante du pigment.

Figure 1

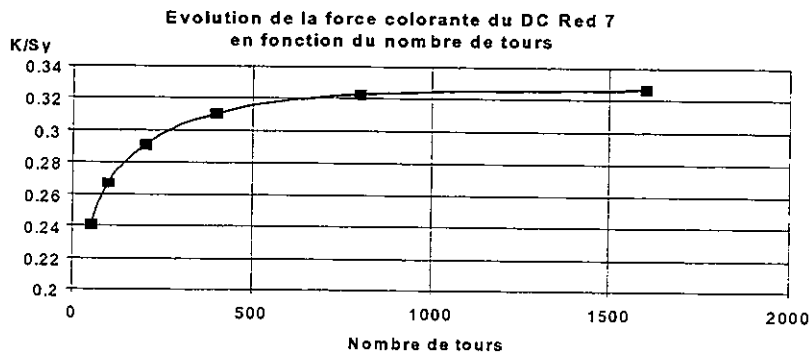


Figure 2

L'analyse de ces deux courbes (fig.1 et 2), permet de constater une bonne corrélation entre ces deux techniques. En effet, le développement couleur en fonction du broyage (fig. 2) tend vers une asymptote à partir de 800 tours. Ainsi l'utilisation de ces deux méthodes, permet pour un lot donné, de contrôler le développement du pigment dans le liant considéré. De plus, il est possible de comparer l'efficacité des différents broyeurs du stade laboratoire jusqu'au stade industriel. D'un lot à l'autre, les propriétés physico-chimiques intrinsèques des pigments peuvent être différentes, d'où une étude sur les réponses rhéométriques et colorimétriques.

2) INFLUENCE DE LA PHYSICO-CHEMIE DU PIGMENT SUR LA REPONSE RHEOLOGIQUE.

Suivant les propriétés du pigment (taille, surface spécifique, etc...) les réponses rhéologiques sont différentes.

Oxydes de Fer Rouge	Col (%)	ϕ (%)	\varnothing (μm)	ρ (g/cm^3)	S. Sp (m^2/g)	S mouillage ($\text{m}^2/100\text{g}$)	Forme	Couleur L=clarté A=Rouge B=jaune	Comportement rhéologique
Lot 1 (C1)	60	20,5	0,15	5,6	10	600	sphères	L= 58,36 A= 27,12 B=17,06	viscoélastique
Lot 2 (C2)	60	20,5	0,20	5,6	6	360	sphères	L= 58,83 A= 20,38 B= 6,76	viscoélastique
Lot 3 (C3)	60	21,7	0,25	5,2	4	240	sphères	L= 62,66 A= 14,91 B= 1,73	visqueux

Tableau 2

.col : Colorant.

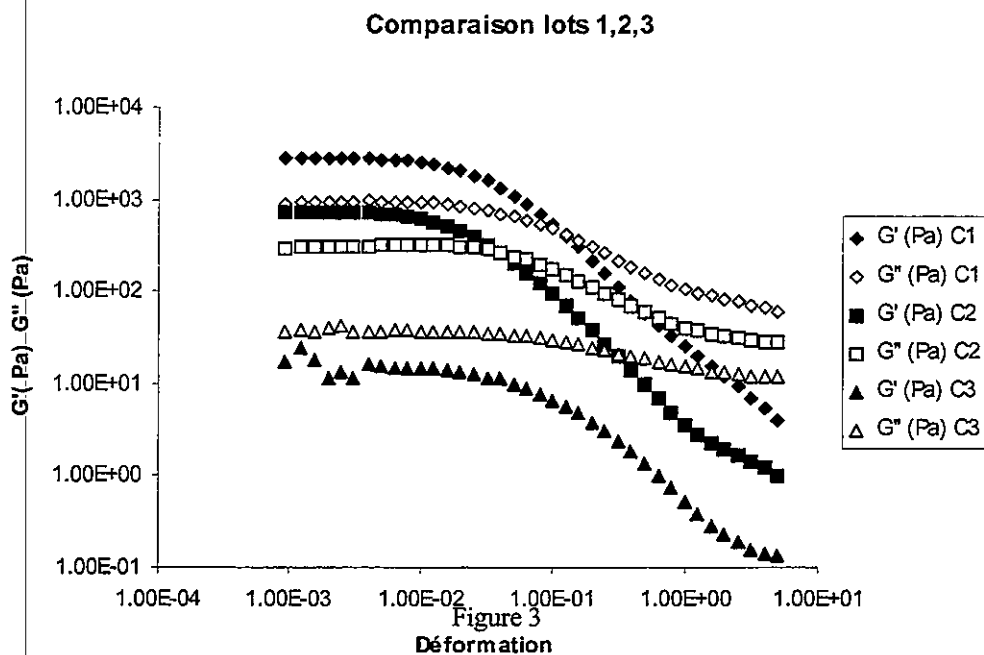
ϕ : Fraction volumique pigmentaire.

\varnothing : Diamètre moyen des particules observé au microscope électronique.

ρ : Densité.

S. Sp. : Surface spécifique.

Le tableau 2, montre que les différences notables entre ces trois oxydes de fer rouge, sont leur taille et leur surface spécifique. Les surfaces de mouillage, qui en résultent, gèrent le comportement rhéologique et couleur de ces monochromatiques (fig. 3).



Ainsi nous avons des variations de consistance suivant les lots d'un même pigment, comme pour les différents types de pigments. L'interaction entre les constituants du broyage est mesurée.

L'intérêt est maintenant d'évaluer le rôle des pigments dans la formulation d'un RAL. Le coulage s'effectue à une température de 80°C à 90°C d'où l'étude de l'effet du pigment sur la consistance de la base fondue, avant thermoconditionnement.

3) ROLE DE LA DISPERSION DES PIGMENTS DANS LA BASE CIREUSE FONDUE

Dans le processus de fabrication, cette étape correspond au mélange des monochromatiques sous agitation, dans de la base cireuse, de façon à obtenir les différentes teintes de RAL .

Au cours de cette étape, on contrôle :

- . la rhéométrie (*mesure de la viscoélasticité et de la reprise de structure lors du refroidissement*).
- . La colorimétrie (*ajustement de la teinte par rapport à un standard*).

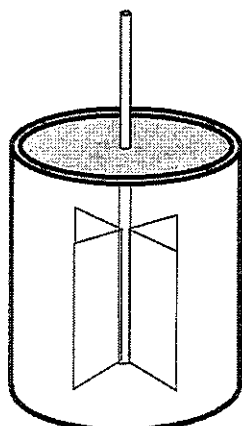


Figure 4

Compte tenu des différences de consistance des RAL en fonction de la température, nous avons utilisé une géométrie (fig. 4) composée d'une cuve solidaire du moteur dans laquelle est fondu le RAL et d'un système à quatre pales relié aux capteurs de couple. Cet outil est plongé délicatement dans l'essai, jusqu'à une profondeur définie.

Il est évident qu'avec ce type de géométrie on ne peut tenir compte que des valeurs instrumentales, c'est à dire le couple M (N.m) détecté par le capteur et l'angle de déformation θ (rad) ou la vitesse angulaire de déformation $\dot{\theta}$ (rad.s^{-1}), imposés par le moteur. A partir de ces valeurs, le rhéomètre et le logiciel retranscrivent des données en tous points proportionnelles aux grandeurs rhéologiques d'une géométrie conventionnelle [4]. La comparaison des différents produits est possible, à condition d'utiliser une même géométrie et dans des conditions identiques. Le protocole d'analyse est le suivant:

- 1) Après avoir fondu le RAL dans la cuve, à 86°C (température de coulage en production), un balayage en vitesse angulaire de déformation allant de 0.002 rad.s^{-1} à 20 rad.s^{-1} est appliqué. Ceci permet d'imposer à tous les RAL des conditions identiques pour les analyses suivantes :
- 2) Après un temps d'attente de 30 mn, le couple complexe T^* (N.m) = M/θ en fonction de θ (rad) à 86°C est enregistré (fig. 5).

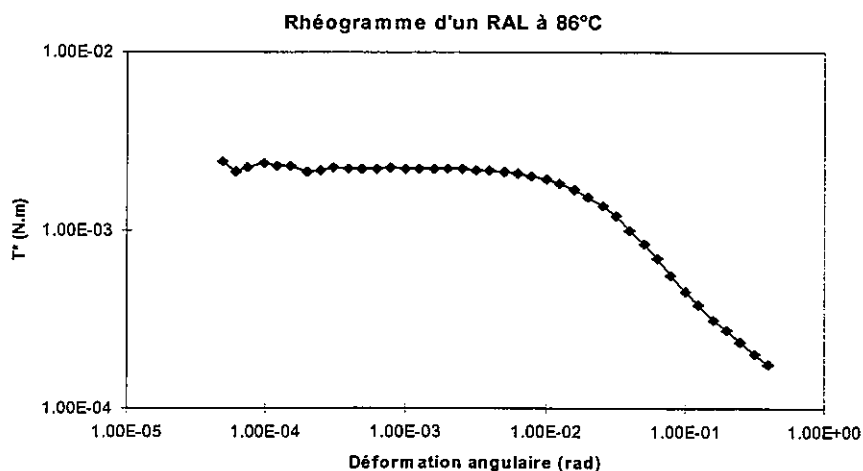


Figure 5

- 3) On refroidit ensuite le RAL de 86°C à 50°C à 1°C/mn . Simultanément le couple complexe T^* est enregistré en fonction de la température, à faible déformation et à une fréquence de 1 Hz.

Ces trois programmes sont chaînés automatiquement par l'appareillage. A partir de ces différentes analyses on peut comparer les valeurs de T^* plateau en

fonction des teintes (fig. 6) et comparer les reprises de consistance en fonction de la température (fig. 7).

Valeurs du plateau viscoélastique en fonction des teintes

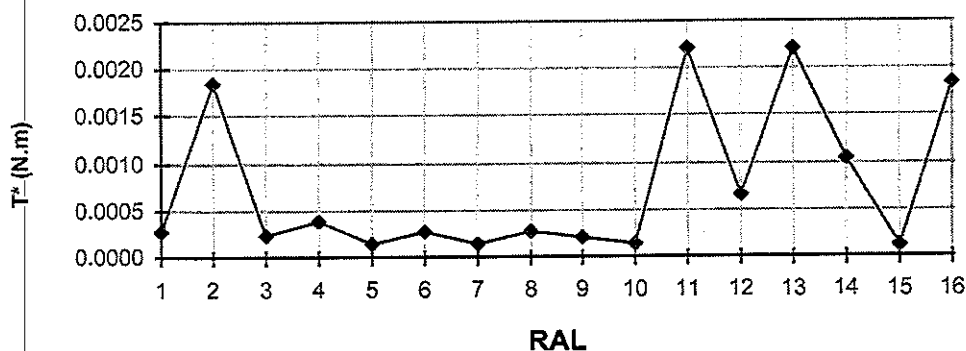


Figure 6

Reprise de consistance des RAL

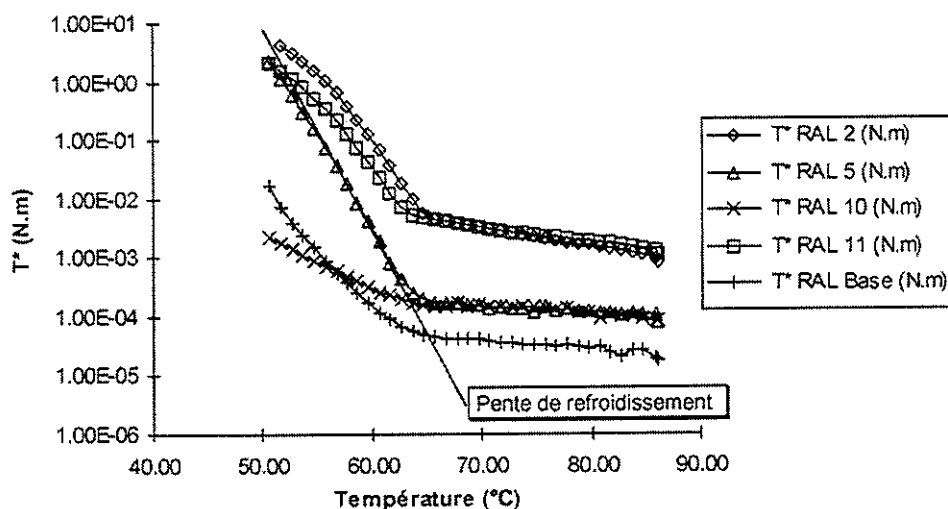


Figure 7

Comme on peut l'observer (fig. 7), à une même température de coulage, nous n'avons pas la même consistance suivant les teintes, d'où des propriétés d'écoulement différentes dans le moule de fabrication. De ces études on peut conclure, que dans la formulation les interactions pigments/base, à la température de coulage, sont liées au type de pigment et à la fraction volumique de ce dernier. La reprise de consistance en fonction de la température, malgré l'apparition de cristaux de cire au fur et à mesure du refroidissement, reste très fortement liée au type de pigment employé.

Comme on peut l'observer, il est difficile d'un point de vue instrumental, de mesurer la consistance d'une pâte de RAL en dessous de 50° C.

Traditionnellement dans l'industrie cosmétique, nous utilisons la rupture pour caractériser la résistance mécanique de nos RAL. Ces mesures s'effectuent

sur le produit dans son étui. Les réponses enregistrées sont souvent liées à des interférences étui/bâton, plutôt qu'à des différences de consistance, d'où des propriétés sensorielles en désaccord avec les propriétés mécaniques du RAL. Afin de mieux paramétrer la consistance du stick, nous avons développé une technique de pénétration à l'aiguille. Ainsi on peut suivre tout au long du cycle de refroidissement la consistance du RAL (pénétromètre FUDOH NRM.2002J).

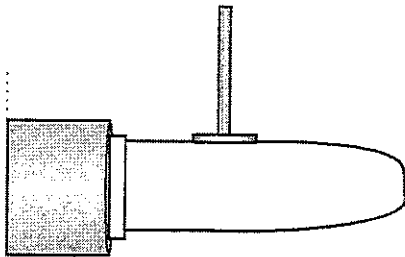


Figure 8

La mesure de rupture (fig.8) permet de connaître la force nécessaire pour casser un RAL au niveau de la cupule, qui est le point le plus fragile du bâton. Une moyenne sur vingt ruptures est calculée.

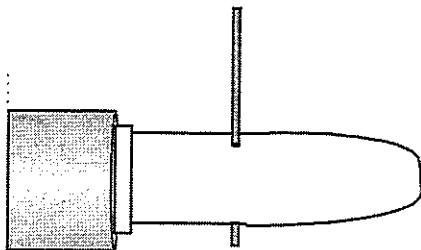


Figure 9

La technique de pénétrométrie (Fig.9) consiste à enregistrer le profil de la force exercée sur une aiguille pour traverser le bâton de RAL (la moyenne des maxima est reportée dans le tableau 3). Pour chaque teinte, cinq bâtons sont contrôlés au niveau de la pointe, du milieu et de la base du stick.

4) CONSISTANCE GÉNÉRÉE LORS DE LA MISE EN FORME ET DU THERMOCONDITIONNEMENT DU BATON.

RAL	T* (N.m)	Pénétration (g)	Rupture (g)	Pente refroidi.	Surface Spécifique (m ² /g)
1	2.60E-04	11.96	824	0.28	294.6
2	1.85E-03	14.59	685	0.22	343.8
3	2.26E-04	12.63	588	0.16	255.3
4	3.77E-04	11.57	744	0.20	257.3
5	1.36E-04	11.47	846	0.31	154.5
6	2.67E-04	11.23	685	0.20	168.5
7	1.42E-04	11.20	787	0.21	111.0
8	2.76E-04	11.26	850	0.28	199.8
9	2.11E-04	11.14	738	0.14	199.3
10	1.33E-04	11.04	669	0.09	107.7
11	2.22E-03	15.06	727	0.21	314.7
12	6.58E-04	14.27	722	0.21	319.0
13	2.21E-03	15.59	731	0.22	382.6
14	1.04E-03	13.63	700	0.19	254.0
15	1.07E-04	17.23	876	0.22	335.0
16	1.85E-03	14.70	691	0.19	530.5

Les résultats obtenus avec ces techniques sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3

5) ANALYSE DES RESULTATS

Les figures 10 et 11, issues du tableau 3, nous permettent de corréler les réponses des différentes mesures entre elles. Ainsi la pénétration est en accord avec la consistance T^* , d'où la possibilité d'ajuster la texture teinte à teinte. Les propriétés mécaniques (rupture) sont reliées à la vitesse de prise de consistance, d'où l'intérêt de bien maîtriser le processus industriel. A ce stade, la formulation peut changer les rapports entre les différentes matières premières, afin d'améliorer les propriétés de coulage.

Comparaison de la pénétration et de la consistance à 86°C.

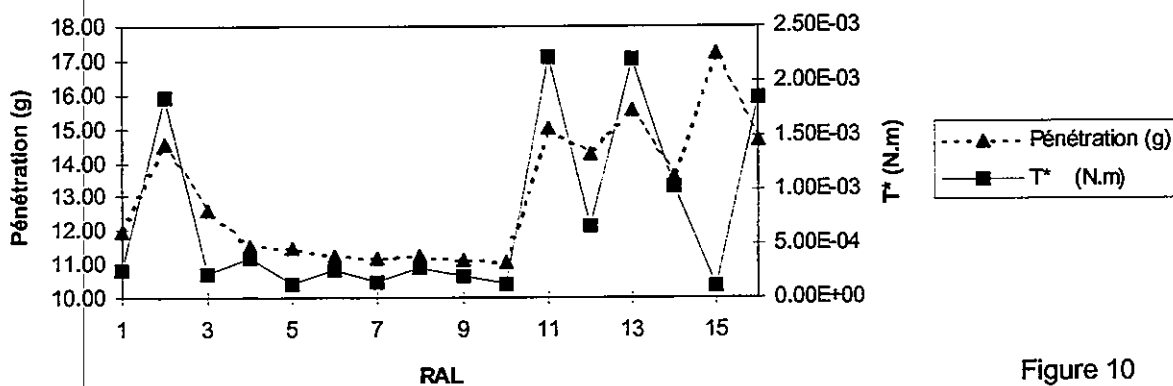
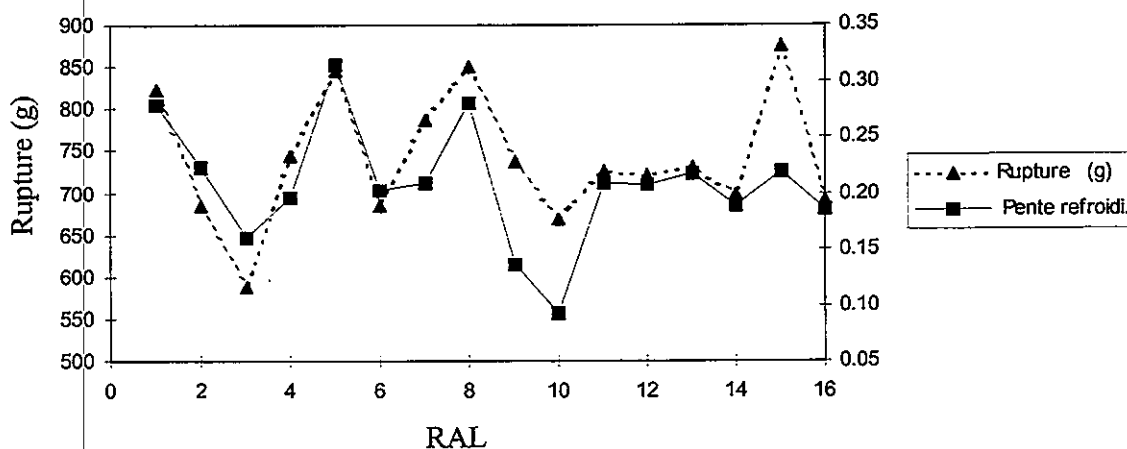


Figure 10

Comparaison rupture et prise de consistance lors du refroidissement.



. Pente de refroidissement voir figure 7.

Figure 11

6) CONCLUSION

Par ces différentes études, nous visualisons les interactions dues à la formulation, mais aussi l'influence des différents procédés de mise en oeuvre, sur la consistance des RAL. Par une approche physicochimique des matériaux, il est possible de contrôler toutes les étapes industrielles.

REFERENCES

- [1] MAISON, G. De NAVARRE
The Chemistry and Manufacture of Cosmetics
Continental Press, Orlando, Vol 4, 767-840 (1975)
- [2] J. KNOWLTON, S. PEARCE
Handbook of Cosmetic Science and Technology
Elsevier Advanced Technology, 147-155 (1993)
- [3] J. B. WILKINSON, R. J. MOORE
Harry's Cosmeticology
G. Goldwin, London, 314-332 (1982)
- [4] L. CHOPLIN and P. MARCHAL,
Proceedings XIIth Int. Congr. On Rheology,
A. Ait-Kadi et al. (eds), 665 (1996).

CARACTÈRES RHÉOLOGIQUES DE POMMADES GELS CONTENANT UN DÉRIVÉ ACRYLIQUE FORMULÉES À PARTIR D'UN PLAN D'EXPÉRIENCE

V. Lovera*, P. Claverie**, J.F. Cordoliani**, P. Michaud*
F. Rodriguez*, M. Sengelin***

* *Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques,
35 chemin des Maraîchers, 31062 Toulouse*

** *Laboratoires UPSA, Service de Développement Galénique, 47006 Agen*

*** *Institut de Mécanique des Fluides, Toulouse*

Résumé : L'étude rhéologique de formulations gélifiées à l'aide d'un dérivé acrylique est réalisée à l'aide d'un plan d'expérience composé de neuf points. Une analyse en composantes principales est utilisée afin d'établir une corrélation entre les différents paramètres mesurés (seuil d'écoulement, viscosité...) sur différents appareils (rhéomètre, analyseur de texture). La connaissance des propriétés rhéologiques de ces produits permettra ensuite au niveau industriel l'optimisation des caractères d'écoulement et d'étalement du produit lors du changement de dérivés acryliques dans la formulation.

Abstract : The rheological study of gelified formulations containing acrylic derivative is realised with the help of an experimental design of nine points. A Principal Components Analysis is used to establish a correlation between the different parameters measured (yield point, viscosity...) on different apparatuses (rheometer, texture analyser). The knowledge of rheological properties of these products will allow the industrial to optimize the flow and spread characteristics of the product when modifying acrylic derivative in the formulation.

INTRODUCTION

Le but de ce travail est l'étude des caractères rhéologiques de consistance et de viscosité [1, 2] de pommades gels formulées en vue d'un changement de dérivé acrylique dans la formulation.

Les produits étudiés sont des formulations gélifiées à base d'un dérivé acrylique en milieu aqueux et contenant un principe actif. Ces formulations ont été réalisées à partir d'un plan de Scheffé [3] avec contraintes (neuf points) prenant en compte la teneur en eau purifiée, en dérivé acrylique et en agent neutralisant afin de contrôler la viscosité, le pH et la solubilisation du principe actif.

Les études rhéologiques sont effectuées à l'aide de différents appareils : un viscosimètre à mobile tournant et géométrie non absolue afin de déterminer la viscosité (η) à vitesse de cisaillement imposée, un analyseur de texture permettant de mesurer la consistance (F_{max}) et l'adhésivité (F_{min}) par pénétrométrie et un rhéomètre cône-plateau permettant l'imposition de contraintes croissantes et la détermination du seuil d'écoulement (τ_0), de l'indice de consistance (K) et de l'indice de comportement (n).

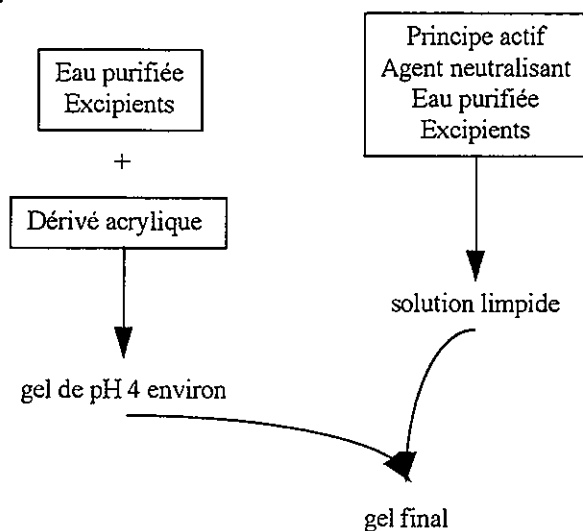
Les données de ce plan d'expérience sont ensuite soumises à une Analyse en Composantes Principales afin d'établir des corrélations éventuelles entre les paramètres provenant des différents appareils utilisés.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

FORMULE-TYPE

Principe actif	
Dérivé acrylique	variable 1
Agent neutralisant	variable 2
Eau purifiée	variable 3
Excipients qs 100 g	

MODE OPÉRATOIRE



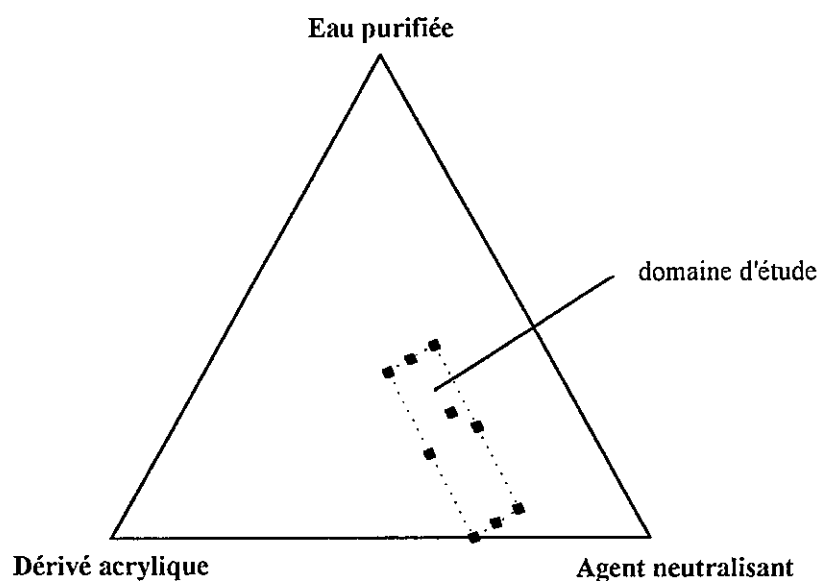
PLAN D'EXPÉRIENCE

Le but de ce plan d'expérience est d'étudier l'influence de trois variables (teneur en eau purifiée, en dérivé acrylique et en agent neutralisant) sur le pH et la viscosité des gels formulés. Les normes souhaitées par la formulation sont de 7,7 à 8,2 pour le pH et une viscosité (Brookfield) comprise entre 22 et 74 Pa.s.

Les formulations ont été réalisées à partir d'un plan de Scheffé (logiciel Nemrod®). Les formulations sont représentées dans un diagramme ternaire dont chaque sommet représente une variable. Pour une formulation donnée (plan de Scheffé classique), la valeur de chaque variable est comprise entre 0 et 1 et la somme des trois variables est égale à 1. Dans le cadre de ces expériences, ce plan est limité par des contraintes calculées d'après les normes de concentration imposées par la formulation : la teneur en eau purifiée varie de 0,001 à 0,454, la teneur en dérivé acrylique varie de 0,159 à 0,227 et la teneur en agent neutralisant varie de 0,386 à 0,772.

Ce plan se présente théoriquement sous la forme d'un pentagone dont chaque sommet, le milieu des côtés et le barycentre correspondent à une formulation, soit onze formulations au total. Selon les contraintes imposées, trois des formulations sont expérimentalement confondues. Au niveau du logiciel, ces trois points auront les mêmes réponses en terme de viscosité et de pH (formulations GY209, 209bis et 209ter, en italique). Notre plan se réduit donc à neuf formulations (numérotées en gras) représentées dans un diagramme ternaire (voir schéma) selon une matrice présentée dans le tableau ci-après.

Formulation	eau purifiée	dérivé acrylique	agent neutralisant
GY209	0,454	0,159	0,387
<i>GY209bis</i>	0,454	0,160	0,386
<i>GY209ter</i>	0,454	0,159	0,387
GY210	0,387	0,227	0,386
GY211	0,069	0,159	0,772
GY212	0,001	0,227	0,772
GY213	0,421	0,194	0,386
GY214	0,262	0,159	0,579
GY215	0,194	0,227	0,579
GY216	0,035	0,193	0,772
GY217	0,273	0,186	0,541



APPAREILLAGES UTILISÉS POUR L'ÉTUDE DES VARIABLES-RÉPONSES

1. pH-mètre

Le pH-mètre utilisé est le modèle HI8418 (Hanna), couplé à une sonde de température. Le pH est déterminé dans le gel à 10% dans l'eau purifiée laissé sous agitation pendant environ 30 minutes.

2. Viscosimètre à mobile tournant et géométrie non absolue

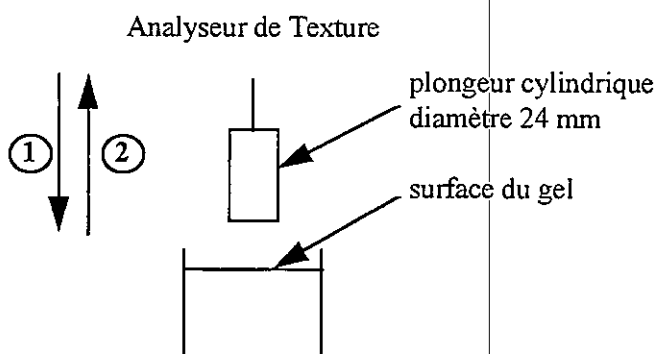
Il s'agit d'un viscosimètre de type Brookfield® permettant la mesure de la viscosité (η). Le mobile utilisé est le RV05 (rayon 5 mm) à une vitesse imposée de 2,5 tours/minute.

3. Analyseur de texture

Il s'agit de l'Analyseur modèle LFRA (Stevens). Cet appareil est constitué d'un plongeur cylindrique qui effectue un cycle charge (1) / décharge (2) à l'intérieur du gel selon les paramètres de vitesse et de profondeur désirés.

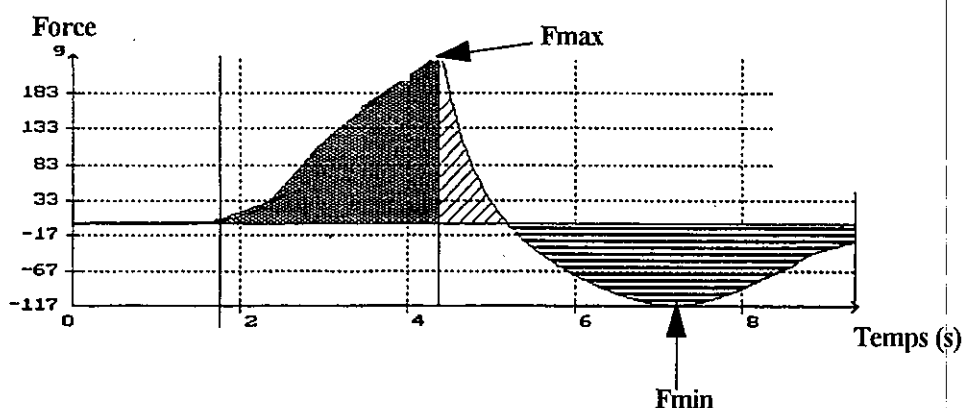
Protocole opératoire :

- vitesse de descente : 4 mm/s
- vitesse de montée : 4 mm/s
- distance d'enfoncement : 10 mm
- mobile cylindrique, diamètre 24 mm
- seuil de mesure : 2 g



Les résultats sont présentés sous la forme de courbes force / temps sur lesquelles plusieurs paramètres sont relevés :

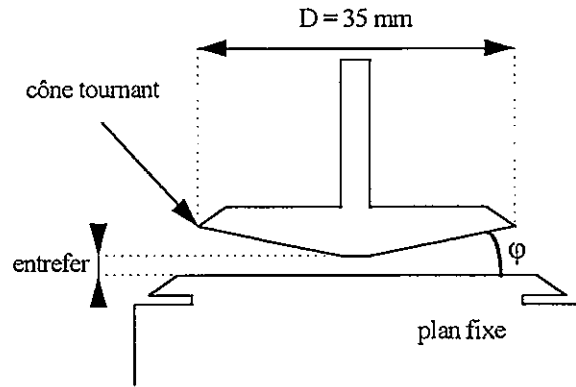
- F_{max} : force maximale (en g) exercée par le plongeur pour s'enfoncer dans le gel
- F_{min} : force minimale (en g) correspondant à la force maximale exercée par le gel pour s'opposer au retrait du plongeur



4. Rhéomètre cône-plateau

L'appareil utilisé est le rhéomètre RhéoStress modèle RS75 (Rhéo). Cet appareil permet, selon l'imposition d'une vitesse de cisaillement D (en s^{-1}) ou d'une contrainte τ (en Pa), de mesurer l'évolution de l'autre paramètre et de la viscosité η (en Pa.s) au cours du temps.

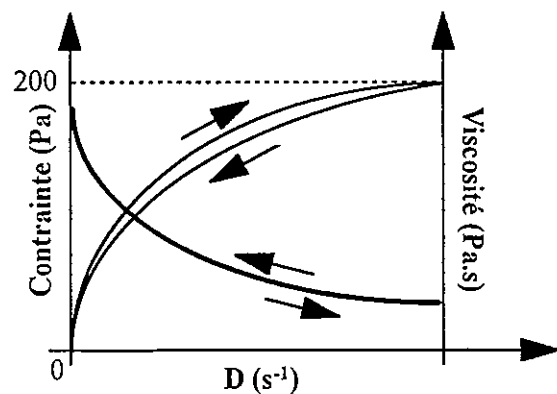
- diamètre du cône = 35 mm
- angle cône / plateau (φ) = 2°
- entrefer fixé = 0,105 mm



Deux approches sont utilisées pour le calcul du seuil d'écoulement (τ_0) de ces gels à comportement visco-plastique : l'application du modèle rhéologique d'Herschel-Bulkley, qui permet également de déterminer l'indice de consistance K et l'indice de comportement n (protocole n°1), ainsi qu'une méthode graphique fondée sur l'application d'une loi de puissance (protocole n°2).

Protocole opératoire n°1 : Les résultats sont exploités sous la forme de rhéogrammes représentant la contrainte (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement (D) en échelles linéaires. Le troisième axe (à droite) représente l'évolution de la viscosité (η) en échelle logarithmique.

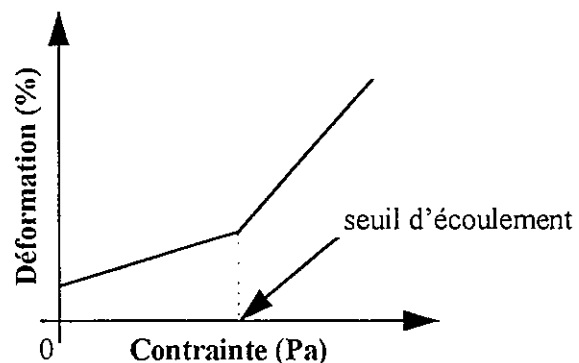
- rampe de contrainte (τ) imposée de 1 à 200 Pa en montée de 200 à 1 Pa en descente
- 60 points de mesure en progression logarithmique
- temps de mesure : 180s en montée 180s en descente



L'équation d'Herschel-Bulkley est : $\tau = \tau_0 + K.D^n$ avec D représentant la vitesse de cisaillement en s^{-1} , K l'indice de consistance et n l'indice de comportement du gel. Le modèle est appliqué sur la partie ascendante de la courbe et permet de déterminer τ_0 , K et n .

Protocole opératoire n°2 : Les résultats sont exploités sous la forme de courbes déformation (γ) en fonction de la contrainte (τ) en échelles logarithmiques.

- rampe de contrainte (τ) imposée sur une échelle de contraintes faibles
- 200 points de mesure en progression linéaire
- temps de mesure : 180s



Ce type de courbe présente un point d'inflexion définissant deux segments. Un modèle de régression mathématique (loi de puissance : $y = ax^b$) est appliqué sur ces deux segments. Le seuil d'écoulement est défini comme étant le point de croisement des régressions sur chaque segment.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

RÉSULTATS

Les résultats des mesures effectuées sur les différents appareillages sont présentés dans le tableau ci-après. En plus du pH, la notation utilisée est la suivante : η = viscosité en Pa.s; Fmax = dureté en g; Fmin = adhésivité en g; τ_0 (1) = seuil d'écoulement en Pa déterminé par le modèle d'Herschel-Bulkley; K = indice de consistance; n = indice de comportement; τ_0 (2) = seuil d'écoulement en Pa déterminé par la méthode graphique.

	pH	Brookfield	LFRA		Rhéostress RS75			τ_0 (2)
		η	Fmax	Fmin	τ_0 (1)	K	n	
GY209	7,04	24,8	14	-5	12,76	4,816	0,5138	10,23
GY210	6,70	140,8	46	-24	86,04	34,74	0,4283	62,10
GY211	8,76	28	14	-6	13,03	4,871	0,5221	11,65
GY212	7,93	73,6	26	-13	40,85	14,78	0,4685	36,31
GY213	6,80	86,4	33	-17	59,83	17,55	0,4776	43,30
GY214	7,70	25,6	14	-5	11,40	4,599	0,5161	11,92
GY215	6,50	72	24	-12	41,75	14,28	0,4699	40,84
GY216	7,97	54,4	21	-9	31,53	8,24	0,5211	20,31
GY217	7,42	51,2	20	-9	31,24	7,766	0,5246	25,06

Ces résultats nous permettent de définir nos formulations : il s'agit de gels rhéofluidifiants (n varie de 0,42 à 0,52), présentant un seuil d'écoulement.

Dans la zone étudiée, la présence de formulations ne répondant pas aux normes imposées (pH, viscosité) nous permet de valider le plan d'expérience utilisé pour la formulation des gels : en effet, le domaine étudié est suffisamment vaste pour prendre en compte toutes les formulations susceptibles de représenter notre optimum.

Cependant, les mesures de pH et de viscosité ne permettent pas à elles seules de définir parfaitement les caractéristiques physiques du gel comme la capacité à l'étalement par exemple. Des mesures complémentaires (seuil d'écoulement, pénétrométrie) sont donc réalisées à l'aide d'autres appareillages.

Dans le cas d'une faible teneur en dérivé acrylique (formulations GY209, 211 et 214), les paramètres étudiés varient peu malgré des variations importantes en eau purifiée (de 0,069 à 0,454) et en agent neutralisant (de 0,387 à 0,772).

Dans le cas d'une teneur élevée en dérivé acrylique (formulations GY210, 212 et 215), deux cas se présentent : pour une teneur élevée en eau purifiée et une teneur faible en agent neutralisant (GY210) les valeurs de consistance, seuil d'écoulement et viscosité sont élevées; une teneur faible en eau purifiée pour une teneur élevée en agent neutralisant (GY212 et 215) conduisent à des valeurs de consistance, seuil d'écoulement et viscosité faibles.

Ces résultats complémentaires sur analyseur de texture et viscosimètre, sont ensuite soumis à une Analyse en Composantes Principales afin de définir tout d'abord quels paramètres sont les plus discriminants pour la caractérisation des formulations étudiées. Dans un deuxième temps, l'ACP peut nous permettre d'établir des corrélations entre les différents appareillages utilisés.

ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

L'Analyse en Composantes Principales est réalisée à partir des sept paramètres étudiés sur les neuf formulations réalisées.

Le tableau suivant présente la matrice des corrélations des paramètres.

	pH	η	Fmax	Fmin	τ_0 (1)	K	n	τ_0 (2)
pH	1,000							
η	0,552	1,000						
Fmax	-0,554	0,992	1,000					
Fmin	0,547	-0,992	-0,997	1,000				
τ_0 (1)	-0,585	0,992	0,995	-0,995	1,000			
K	0,553	0,985	0,982	-0,979	0,969	1,000		
n	0,592	-0,908	-0,892	0,904	-0,879	-0,935	1,000	
τ_0 (2)	-0,626	0,978	0,962	-0,974	0,975	0,954	-0,929	1,000

$R^2 = 0,7067$ (seuil de significativité à 5%), \square coefficient non significatif

Nous constatons que, à l'exception du pH, tous les paramètres sont fortement corrélés entre eux. Ceci nous permet de dire que pour ces formulations et dans ce domaine de variation, le pH obtenu est indépendant et n'a pas d'influence sur les autres variables.

Les résultats obtenus montrent une forte corrélation entre trois paramètres provenant de différents appareils de mesure :

- η = viscosité mesurée sur le Brookfield
- Fmax = dureté mesurée sur l'analyseur de texture
- K = indice de consistance calculé d'après le modèle d'Herschel-Bulkley

Il est donc intéressant de voir que ces appareils abordent de la même manière différents phénomènes liés au comportement rhéologique.

D'autre part, les deux méthodes de détermination du seuil d'écoulement sont équivalentes dans le cas de notre étude (coefficient de corrélation $R^2 = 0,975$).

CONCLUSION

L'exploitation du plan d'expérience nous a permis d'étudier l'influence de trois variables (eau purifiée, dérivé acrylique et agent neutralisant) sur les caractéristiques rhéologiques des gels formulés.

Tous les paramètres rhéologiques étudiés ont été soumis à une Analyse en Composantes Principales et sont fortement corrélés entre eux. Dans le cas du développement d'une formule, l'exploitation d'un rhéogramme en contrainte imposée permet à elle seule de définir son comportement (pouvoir rhéofluidifiant, seuil de plasticité) ainsi que sa consistance.

Dans le cadre d'un contrôle en production d'un lot pharmaceutique, il ne semble pas nécessaire d'effectuer tous les tests. Une simple mesure sur viscosimètre à mobile tournant et à géométrie non absolue effectuée en parallèle à un test de pénétrométrie, permet d'appréhender à la fois la viscosité et la dureté (ou consistance) de manière discriminante pour chaque formulation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.L. GROSSIORD, J. BOUTON, A. COOLEN, F. LAURENÇON-COURTEILLE, P. MICHAUD, F. RODRIGUEZ. «Le point sur les mesures rhéologiques en pharmacie», Rapport d'une commission SFSTP, S.T.P. Pharma Pratiques, 4 (6), 461-476, 1994
2. G. COUARRAZE, J.L. GROSSIORD. «Initiation à la rhéologie», Tech. et Doc., Lavoisier, Paris, 1991
3. R. PHAN-TAN-LUU, D. FENEUILLE, D. MATHIEU. «Méthodologie de la recherche expérimentale : Matrices d'expériences appliquées aux mélanges»

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le Service de Développement Galénique des Laboratoires UPSA qui nous a fourni les produits utilisés dans le cadre de cette étude.

PROPRIETES RHEOLOGIQUES EN SOLUTION AQUEUSE DE DERIVES AMPHIPHILES DU CARBOXYMETHYLPULLULANE

I. Bataille^a, J. Huguet^a, G. Mocanu^b et G. Muller^a

^aUMR 6522 "Polymères, Biopolymères, Membranes", Université de Rouen,
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France

^bInstitut Petru Poni de Chimie Macromoléculaire, 6600 Iassi, Roumanie

Résumé

Deux types de carboxyméthylpullulanes (CMP, $DS_{COOH} = 0,9$) amphiphiles ont été préparés. Le CMP-6%-C₁₆ comporte des chaînes hexadécyle ($\approx 6\%$ en moles par rapport au nombre de cycles); dans le CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ sont incorporées des chaînes hexadécyle ($\approx 6\%$) et des chaînes butyle ($\approx 15\%$). Des études rhéologiques dans l'eau ont mis en évidence des propriétés épaississantes marquées pour les deux échantillons. La présence de chaînes butyle est favorable à l'établissement d'un réseau plus fort, ce qui se traduit par un comportement gélifiant. L'ajout d'un sel lyotrope (NaCl 0,1 M) tend à renforcer le réseau du CMP-6%-C₁₆. Pour le CMP-6%-C₁₆-15%-C₄, l'ajout de sel provoque une perte brutale du caractère élastique. Plus généralement, il a été montré que les propriétés associatives des carboxyméthylpullulanes amphiphiles dépendent de la nature et de la quantité de greffons alkyle, de la concentration en polymère, de la salinité et de la température.

Mots-clés : Pullulane, Polysaccharide, Polyélectrolytes, Polymères associatifs, Rhéologie, Gels.

Abstract

Two types of carboxymethylpullulans (CMP, $DS_{COOH} = 0,9$ with respect to the anhydroglucose units) were synthesized. The first, named CMP-6%-C₁₆, includes hexadecyl chains (ca. 6 %); in the second, called CMP-6%-C₁₆-15%-C₄, hexadecyl (ca. 6 %) and butyl chains (ca. 15 %) are incorporated. Rheological studies in water have evidenced in both cases markedly thickening properties. Presence of butyl chains enhances network strength, which induces a gelifying behaviour. Addition of lyotropic salt (0.1 M NaCl) tends to strengthen the CMP-6%-C₁₆ network. In the case of CMP-6%-C₁₆-15%-C₄, addition of NaCl involves a dramatic loss of elasticity. More widely, associative properties of amphiphilic carboxymethylpullulans have been shown to be dependent on the nature and amount of grafted alkyl chains, polymer concentration, ionic strength and temperature.

Keywords : Pullulan, Polysaccharide, Polyelectrolytes, Associative polymers, Rheology, Gels.

Introduction

Les polymères associatifs forment une importante classe d'épaississants en solution aqueuse. Ils sont constitués d'une chaîne principale hydrosoluble sur laquelle sont incorporées des chaînes hydrophobes, généralement alkyle. Elles sont ajoutées en faible quantité - quelques pourcents en moles - de façon à ce que le polymère amphiphile obtenu reste soluble dans l'eau.

Les propriétés originales des polymères associatifs sont dues à l'existence d'associations intra et/ou intermoléculaires qui s'établissent entre les chaînes latérales hydrophobes. Par rapport au précurseur, ces polymères présentent des modifications

notables des propriétés rhéologiques. Elles sont bien sûr liées à la conformation des macromolécules en solution et dépendent du domaine de concentration choisi pour l'étude.

En milieu semi-dilué à concentré, on remarque d'une manière générale l'apparition de propriétés épaississantes très marquées, voire gélifiantes. Elles sont la conséquence de la formation d'un **réseau tridimensionnel**. La cohésion du réseau étant assurée par les liaisons hydrophobes, les gels obtenus sont des **gels physiques faibles**. Ils peuvent être détruits sous cisaillement (rhéofluidité) et se reformer au repos, avec ou sans retard (réversibilité et thixotropie). Différents facteurs influent sur la force des associations : concentration du polymère, salinité, température, ...

Les polymères associatifs les plus répandus sont formés à partir de squelettes synthétiques^{1,2} Plus récemment, leur utilisation potentielle dans les sols (récupération assistée du pétrole), associée à un intérêt croissant pour la protection de l'environnement, a conduit à l'utilisation de précurseurs naturels, en l'occurrence les **polysaccharides**. Parmi ces derniers, les dérivés cellulosiques^{3,4,5} et les galactomannanes ont été les plus étudiés. Ils sont caractérisés par un squelette semi-rigide.

Le **pullulane** est un polysaccharide de fermentation fongique. Il est obtenu à partir de sources de carbone diverses (sucres ou amidon) fermentées par une levure noire, *Aureobasidium Pullulans*. Sa chaîne est neutre, linéaire, sans ramifications et est composée de motifs anhydroglucose reliés alternativement par deux liaisons $\alpha,1 \rightarrow 4$ et une liaison $\alpha,1 \rightarrow 6$ (voir figure 1). Cette dernière est responsable de l'importante **flexibilité** du squelette, inhabituelle chez les polysaccharides classiques. La souplesse du pullulane est à rapprocher de celle des polymères synthétiques.

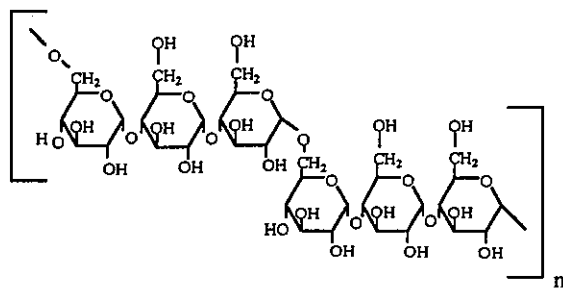


Figure 1 : Structure du pullulane

Compte-tenu des deux caractéristiques "antagonistes" (polysaccharide et flexible), il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés en solution de pullulanes modifiés. Afin de les comparer à celles de polymères associatifs chargés déjà étudiés, nous avons incorporé des charges dans le pullulane précurseur, sous la forme de

groupes acide carboxylique. Le **carboxyméthylpullulane** obtenu a fait l'objet d'une modification hydrophobe, consistant en l'incorporation de chaînes alkyle. Deux types de carboxyméthylpullulanes ont été préparés. L'un comporte des chaînes hexadécyle (environ 6 % en moles par rapport aux moles de cycles anhydroglucose) ; l'autre est porteur de chaînes hexadécyle (environ 6 %) et butyle (environ 15 %).

Les propriétés rhéologiques des deux échantillons ont été étudiées en solution aqueuse et l'influence de différents paramètres (concentration en polymère, salinité, température) sur les caractéristiques élastiques et visqueuses des solutions a été examinée.

Partie expérimentale

Produits :

Le pullulane de $\overline{M}_w = 210\ 000$ Da est commercialisé par Hayashibara Biochemicals. Les carboxyméthylpullulanes amphiphiles sont préparés suivant un mode opératoire décrit dans des travaux antérieurs⁶.

Préparation des solutions :

Les carboxyméthylpullulanes amphiphiles ont été dissous dans l'eau Milli-Q (Millipore) pendant environ 2 heures à la concentration de 5 g/l. Le volume des solutions est calculé suivant la concentration et le volume finaux désirés. Après obtention d'une solution limpide, cette dernière a été concentrée à l'aide d'une cellule d'ultrafiltration Amicon 8050 sous pression (4 Bars), équipée d'une membrane Amicon YM10 de seuil de coupure 10 000 Da. L'ultrafiltration est arrêtée lorsque le volume de solvant évacué correspond au volume à éliminer pour obtenir la concentration désirée.

Les solutions concentrées ont été homogénéisées au moins 1 heure et demie sous agitation mécanique (40 tours / minute) avec éventuellement un ajout d'une solution de NaCl concentré. La solution homogénéisée est mise à reposer au moins 1 heure et demie à 4 °C avant utilisation (une nuit dans le cas des solutions salines). La concentration exacte en polymère a été déterminée par un extrait sec.

Mesures rhéologiques :

Les mesures ont été effectuées à 25°C avec un rhéomètre Carri-Med CSL 100 à contrainte imposée, pilotées par le logiciel Carri 50 sous DOS. Les géométries utilisées sont le cylindre à double entrefer (entrefer 500 μm) pour les solutions les plus fluides (CMP précurseur, et solutions diluées de CMP-6%-C₁₆ et de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄) et la géométrie cône-plan (diamètre 4 cm, angle 2°, entrefer 55 μm) pour les solutions concentrées de CMP-6%-C₁₆ et de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄.

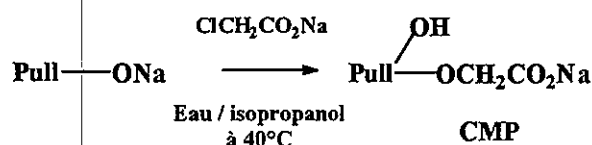
* Mesures en oscillation : les mesures de G', module élastique et de G'' module visqueux, ont été réalisées en effectuant des balayages en fréquence à deux déformations imposées, 20 et 50%. On vérifie ainsi que les modules sont indépendants de la contrainte dans le domaine étudié.

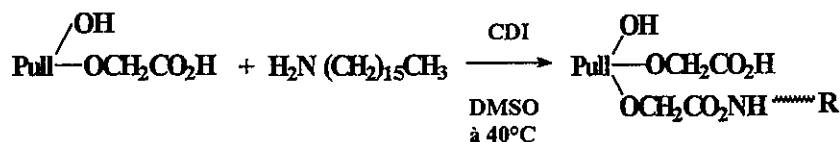
* Mesures de fluage : Les mesures ont été effectuées à différentes contraintes et une durée de 10 minutes a été choisie pour toutes les courbes de retard et de recouvrance. Une modélisation par combinaison de modèles de Voigt-Kelvin permet d'accéder au module dynamique G₀.

* Mesures en écoulement : elles consistent en un premier balayage en gradients de cisaillement, qui permet une détermination de la contrainte limite à appliquer sans excès de vitesse, suivi d'un balayage en contrainte aller-retour (5 min. + 5 min.) sur une autre fraction de l'échantillon. On trace la viscosité en fonction du gradient de cisaillement.

Résultats et discussion

Les deux carboxyméthylpullulanes modifiés ont été préparés selon les réactions suivantes :





La réaction de carboxyméthylation donne un carboxyméthylpullulane de degré de substitution (nombre de fonctions acides / nombre de cycles) de 0,9. Le précurseur est utilisé dans la synthèse des deux dérivés : le premier dérivé comporte environ 6% de chaînes hexadécyle et possède donc un DS d'environ 0,84. Il sera appelé par la suite CMP-6%-C₁₆ ou CMP monogreffé. Le second dérivé, outre 6% de chaînes hexadécyle, contient environ 15% de chaînes butyle, ce qui porte son DS à environ 0,7. Il sera appelé CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ ou CMP bigreffé.

Les deux CMP modifiés ainsi que le précurseur sont étudiés en solution aqueuse à pH supérieur à 7,3. On estime qu'à ce pH, les fonctions acide carboxylique sont sous forme carboxylate. Les trois échantillons sont donc porteurs de charges mais possèdent des DS différents. Ces charges anioniques créent entre elles des répulsions électrostatiques. Celles-ci peuvent rendre plus ou moins difficile le rapprochement des chaînes macromoléculaires. Les propriétés en solution des dérivés amphiphiles anioniques sont donc a priori dépendantes de paramètres intrinsèques comme le taux et la longueur des chaînes alkyle et la présence de charges, mais aussi de paramètres externes comme la concentration en polymère, la température et la présence de sel.

Dans un premier temps, nous avons mené notre étude rhéologique à 25°C dans l'eau et nous avons examiné l'effet des chaînes alkyle sur les propriétés en solution des carboxyméthylpullulanes amphiphiles.

Influence de la présence de chaînes hexadécyle et butyle

La **figure 2** représente les courbes d'écoulement du carboxyméthylpullulane précurseur CMP, du CMP-6%-C₁₆ et du CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ à 17 g/l dans l'eau. La viscosité apparente des solutions est tracée en fonction du gradient de cisaillement.

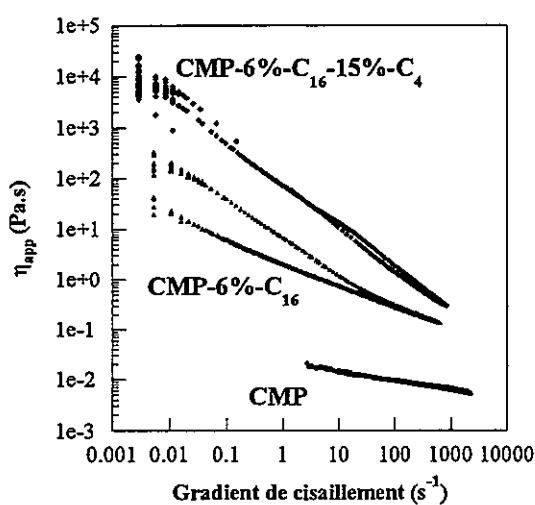


Figure 2 : Courbes d'écoulement du précurseur CMP et des deux CMP modifiés (C_p = 17 g/l dans l'eau)

Le précurseur est caractérisé par une viscosité apparente de l'ordre de 10⁻² Pa.s et un comportement légèrement rhéofluidifiant. La concentration critique de recouvrement du CMP étant estimée à environ 12 g/l dans NaCl 0,1 M⁶, les conditions de mesures exposées ci-dessus caractérisent un régime semi-dilué, où les macromolécules sont enchevêtrées. L'application d'un cisaillement élevé a pour effet de désenchevêtrer partiellement les macromolécules; ce qui se traduit par une légère baisse de la viscosité.

Le CMP-6%-C₁₆ présente une viscosité très supérieure à celle du précurseur (elle gagne deux décades à 10 s⁻¹) ainsi qu'un comportement rhéofluidifiant plus marqué. On note également l'apparition d'une thixotropie, caractérisée par une viscosité lors de la redescente en gradient de cisaillement plus faible que la viscosité initiale. L'augmentation de la viscosité est attribuée à l'établissement d'associations hydrophobes entre les chaînes hexadécyle. En régime semi-dilué, ces associations sont majoritairement de type intermoléculaire et tendent à former un réseau ; l'enchevêtrement simple des macromolécules se trouve consolidé. Les liaisons hydrophobes étant de faible énergie par rapport aux liaisons covalentes, elles peuvent être facilement rompues sous l'effet du cisaillement, ce qui provoque une rhéofluidité plus importante comparée à celle du précurseur. La quantité de chaînes hexadécyle présentes en solution étant toutefois faible, un délai est nécessaire pour que les associations hydrophobes se reforment, comme l'indique l'importante thixotropie observée.

La solution de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ présente une viscosité plus élevée que celle du CMP-6%-C₁₆. Elle gagne une décade à 10 s⁻¹. Elle s'accompagne d'une rhéofluidité importante alors que la thixotropie est quasi-inexistante. L'augmentation de viscosité peut être expliquée par la présence de chaînes butyle, qui contribuent à l'établissement d'associations hydrophobes supplémentaires. D'autre part, une diminution du taux de charges peut favoriser, grâce à la disparition de certaines répulsions électrostatiques, le rapprochement des chaînes principales et l'établissement d'associations hydrophobes. La plupart de ces associations, rompues sous cisaillement, se reforment plus rapidement que dans le cas du CMP-6%-C₁₆. L'explication à ce phénomène réside peut-être dans le nombre plus élevé de zones hydrophobes dans la solution de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄.

Afin d'examiner leurs caractéristiques viscoélastiques, nous avons effectué des mesures en oscillation sur les deux CMP modifiés. La **figure 3** montre les modules élastiques (G') et visqueux (G'') des deux échantillons à deux concentrations dans l'eau, ainsi que ceux d'une solution-témoin de CMP.

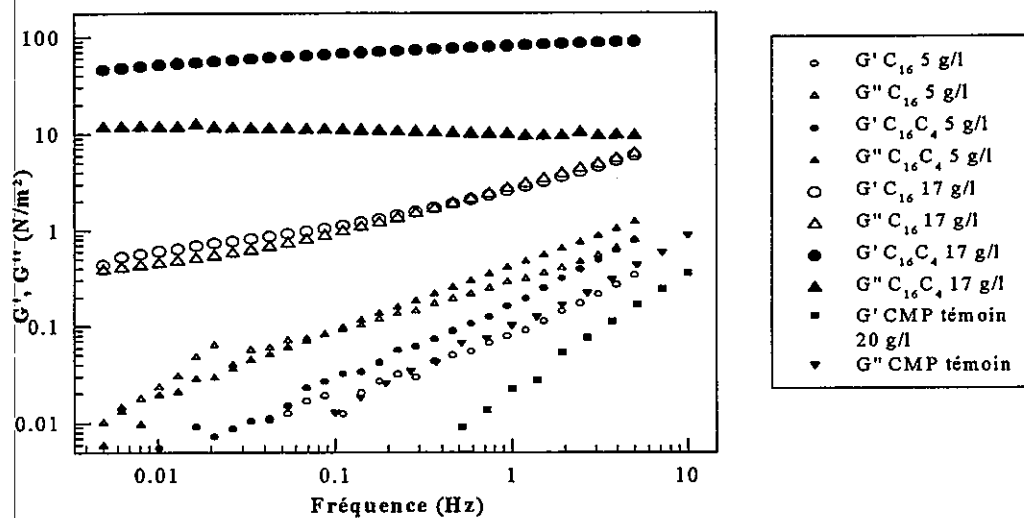


Figure 3 : Caractéristiques viscoélastiques de CMP-6%-C₁₆, de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ et du précurseur CMP dans l'eau.

Les modules élastique et visqueux de la solution de précurseur à 20 g/l sont faibles par rapport à ceux des solutions des CMP modifiés à 5 g/l, ce qui montre que

même à faible concentration, des associations hydrophobes intermoléculaires s'établissent en quantité non négligeable. Néanmoins, elles sont encore en nombre insuffisant pour former un réseau puisque les modules visqueux sont supérieurs aux modules élastiques.

A concentration plus élevée ($C_p = 17$ g/l), les comportements des deux CMP modifiés se différencient nettement. Les modules élastique et visqueux de la solution de CMP monogreffé sont confondus et fortement dépendants de la fréquence, ce qui caractérise une solution simplement enchevêtrée. Au contraire, les modules de la solution de CMP bigreffé sont nettement plus élevés et quasiment indépendants de la fréquence. La composante élastique est nettement dominante, ce qui met en évidence l'établissement d'un réseau renforcé par les chaînes butyle.

Le caractère élastique des solutions de CMP-6%-C₁₆ et de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ a été examiné par des mesures en régime transitoire, ainsi que le montrent la **figure 4** et le **tableau 1**. Sur le graphe sont représentées les courbes de fluage de solutions des deux CMP modifiés à 5 et 17 g/l. Le tableau 1 regroupe pour chaque solution la contrainte appliquée, la complaisance instantanée J_0 calculée par le logiciel Carri-Med et le module dynamique G_0 , inverse de la complaisance instantanée.

Solution	Contrainte (N/m ²)	J_0 (m ² /N)	G_0 (N/m ²)
CMP-6%-C ₁₆	0,1	0,237	4,2
CMP-6%-C ₁₆ -15%-C ₄	0,1	0,654	1,5
CMP-6%-C ₁₆	0,1	0,436	2,3
CMP-6%-C ₁₆ -15%-C ₄	10	0,0145	69

Tableau 1 : Complaisance et élasticité instantanées de solutions de CMP modifiés

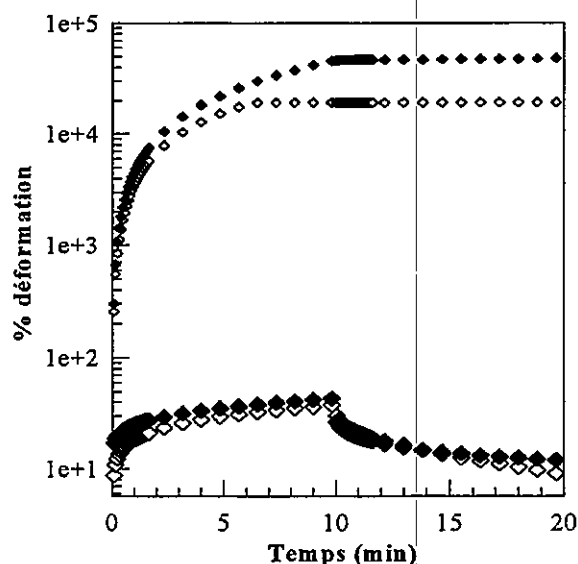


Figure 4 : Courbes de fluage de solutions de CMP modifiées (symboles blancs : CMP-6%-C₁₆; symboles noirs : CMP-6%-C₁₆-15%-C₄; petits : 5 g/l ; gros : 17 g/l)

Le tableau 1 montre que les contraintes appliquées aux deux solutions diluées sont semblables à celle appliquée à la solution de CMP monogreffé à 17 g/l et faibles (0,1 N/m²). Sur la figure 4, on voit que les déformations des solutions à 5 g/l sont comparables pour des contraintes semblables : comme il a été montré par les mesures oscillatoires, aucune différence de comportement n'est décelable entre les deux échantillons à cette concentration. Les modules dynamiques correspondants, comparables et de l'ordre de l'unité, sont caractéristiques de solutions peu structurées.

La solution concentrée de CMP bigreffé à 17 g/l, subissant une contrainte de 10 N/m², a un module dynamique élevé, de 69 N/m². Les solutions concentrées à 17 g/l se

différencient, car les déformations trouvées au bout de 10 minutes sont comparables alors que la contrainte appliquée est 100 fois supérieure dans le cas du CMP bigreffié ; cette observation illustre de façon qualitative la bonne tenue de son réseau. Le module G_0 correspondant, 30 fois supérieur à celui du CMP monogreffié (voir tableau 1), montre que les chaînes butyle ont un rôle important dans la cohésion de l'enchevêtrement.

Afin de résumer l'influence des chaînes alkyle sur la capacité des solutions enchevêtrées à former des gels faibles, nous avons porté le module élastique en fonction de la concentration pour les deux CMP modifiés. La **figure 5** est un diagramme bilogarithmique $G' = f(C_p)$, où le module est mesuré à une fréquence de 1 Hz.

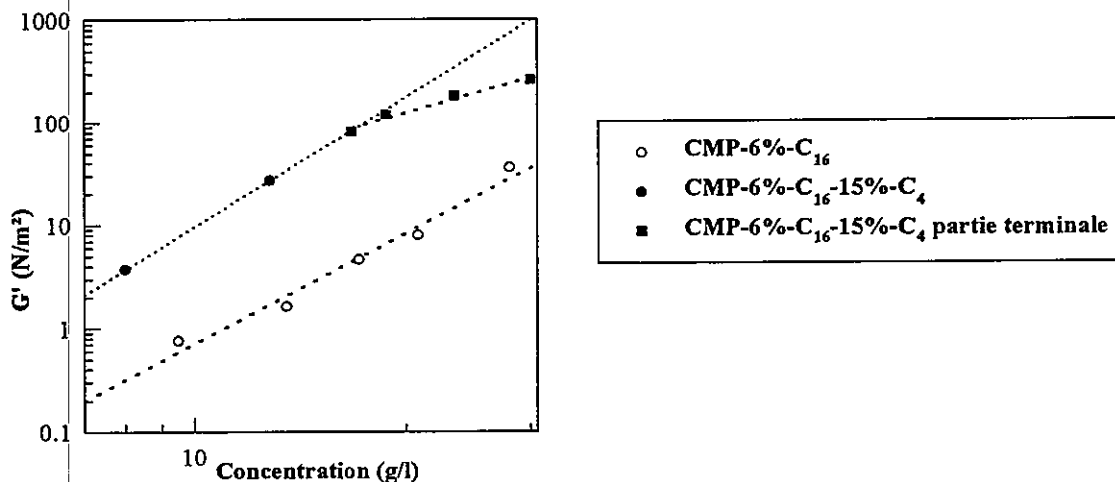


Figure 5 : Diagramme bilogarithmique $G' = f(C_p)$ de CMP-6%-C₁₆ et de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ dans l'eau (fréquence = 1 Hz)

Le CMP-6%-C₁₆ montre une évolution linéaire de G' en fonction de la concentration sur tout le domaine de concentrations considéré (de 9 à 28 g/l). La pente calculée de 3,6 traduit un comportement de solution enchevêtrée. Le CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ montre une évolution de G' un peu différente. Pour les solutions les plus diluées (de 8 à 17 g/l), une pente de 4,2 traduit la même tendance que le CMP-6%-C₁₆ à former des solutions simplement enchevêtrées⁷. Pour les solutions les plus concentrées (17 à 30 g/l), la pente prend une valeur de 1,9, proche de la valeur théorique de 2 annoncée pour les gels faibles ; cette évolution dénote une tendance à la formation de structures proches d'un gel physique.

Influence de paramètres externes : température et salinité

Nous avons étudié l'influence de paramètres externes tels que la température et la salinité sur la tenue des solutions de CMP modifiés.

Sur des solutions classiques, la température a un effet fluidifiant : l'agitation thermique augmente la mobilité des molécules. D'autre part, il a pu être montré sur des polymères associatifs neutres que la température renforçait les associations hydrophobes⁸. Ces deux effets étant antagonistes, leur importance relative devait être examinée.

La présence d'un sel tel que NaCl peut avoir des conséquences multiples. Le sel écrante les répulsions électrostatiques entre groupes carboxylate et peut donc favoriser le rapprochement des macromolécules, qui s'associent alors plus facilement. Il peut également modifier (abaisser) la solubilité dans l'eau d'un composé amphiphile. Enfin il a pu être montré que la présence d'un sel lyotrope comme NaCl renforçait les associations hydrophobes en améliorant l'organisation des molécules d'eau.

Nous avons dans un premier temps examiné l'influence de la température sur les caractéristiques élastiques et visqueuses du CMP-6%-C₁₆ à deux concentrations : 18 g/l, où la solution est viscoélastique et 28 g/l, concentration à laquelle la solution a un caractère élastique marqué.

La **figure 6** représente l'évolution des modules G' et G'' de CMP-6%-C₁₆ dans l'eau en fonction de la température.

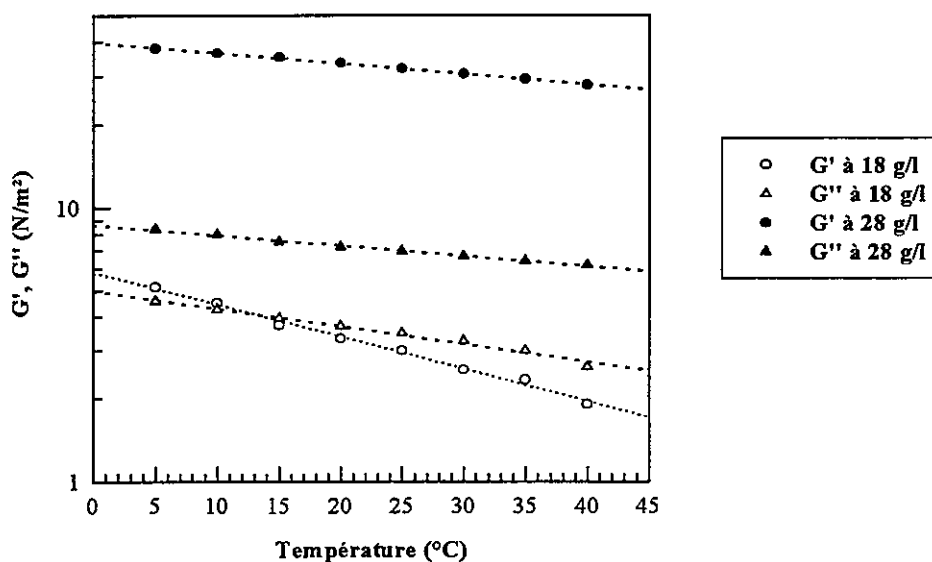


Figure 6 : Influence de la température sur les modules élastique et visqueux de CMP-6%-C₁₆ à deux concentrations dans l'eau (fréquence = 1 Hz)

Le diagramme montre qu'aux deux concentrations (18 et 28 g/l), les logarithmes des modules décroissent linéairement lorsque la température augmente de 5 à 40°C. Ceci nous permet d'accéder aux pentes des droites correspondantes. Bien que les valeurs de ces pentes n'aient pas de véritable signification physique, elles nous permettent une comparaison qualitative. A 18 g/l, où le réseau est peu dense, la température a une influence plus marquée sur G' que sur G'' . A 28 g/l, la température a une influence limitée (les pentes diminuent de 50% pour G'' et de 75% pour G'). Dans le domaine de températures considéré (entre 5 et 40°C), l'effet fluidifiant de la température prend le pas sur un éventuel renforcement des associations. Plus l'enchevêtrement des molécules de CMP-6%-C₁₆ est dense, moins la température a d'influence sur sa cohésion car la mobilité des chaînes est réduite à forte concentration.

Les comportements des deux CMPs modifiés sous l'influence combinée de la température et de la présence de NaCl ont été comparés grâce à des balayages en fréquence de 5 en 5 degrés, dans l'eau et dans NaCl 0,1 M. Pour plus de clarté, seule une fréquence (3 Hz) est représentée sur la **figure 7**.

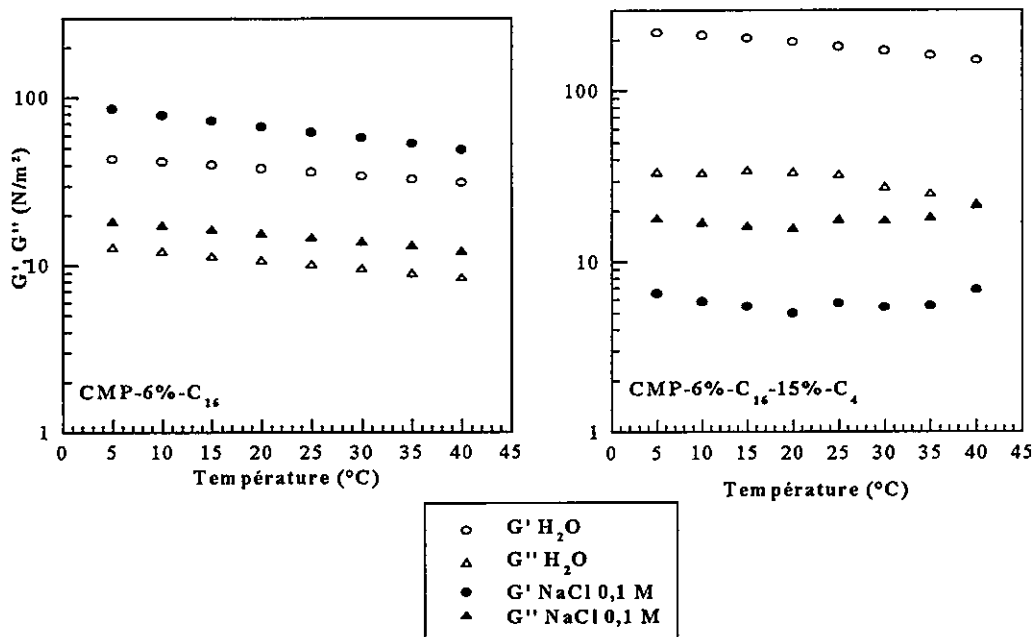


Figure 7 : Influence de la température sur les modules élastiques et visqueux de CMP-6%-C₁₆ et de CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ dans l'eau et dans NaCl 0,1 M
($C_{\text{CMP-6\%-C}_{16}} = 28 \text{ g/l}$; $C_{\text{CMP-6\%-C}_{16}\text{-15\%-C}_4} = 23 \text{ g/l}$; fréquence = 3 Hz)

La température a une influence limitée sur les modules G' et G'' des CMP modifiés. Elle est plus marquée dans le cas du CMP-6%-C₁₆ car les modules diminuent régulièrement lorsque la température augmente : la solution devient plus fluide.

On remarque un caractère élastique marqué pour le CMP-6%-C₁₆ dans l'eau quelle que soit la température. En présence de NaCl 0,1 M, on observe une augmentation des modules élastique et visqueux à toutes les températures. Ce phénomène est à rapprocher des observations déjà faites sur des polymères associatifs neutres que l'addition d'un sel lyotrope renforce les associations hydrophobes. La présence d'ions Na⁺ et Cl⁻ provoque une amélioration de l'organisation des molécules d'eau ; celles-ci ont alors plus tendance à exclure les molécules hydrophobes de leur organisation, qui s'associent de façon plus efficace. On peut également penser que l'écrantage des charges présentes sur le squelette a permis un rapprochement des macromolécules propice à la formation d'associations intermoléculaires.

Le CMP-6%-C₁₆-15%-C₄ présente des modules plus élevés que son homologue monogreffé dans l'eau, bien que sa concentration soit légèrement inférieure. Ainsi qu'il a été montré précédemment, les chaînes butyle sont responsables de cette amélioration du pouvoir épaississant, ainsi qu'une diminution de la densité de charges. Dans NaCl 0,1 M, les modules chutent, en particulier le module élastique. La solution est trouble et possède un caractère visqueux prédominant ($G' < G''$). L'ajout de NaCl provoque une destruction du réseau tridimensionnel. La "solution" est en fait composée d'agrégats qui glissent les uns sur les autres. Cette transformation est certainement à mettre à l'actif de l'hydrophobie plus grande du CMP bigreffé, qui ne lui permet pas de rester en solution en présence de sel. La baisse de solubilité est aggravée par la diminution du nombre de charges sur le squelette.

Conclusion

Deux carboxyméthylpullulanes amphiphiles ont été préparés et leur comportement rhéologique a été étudié. Les essais d'écoulement, de fluage et d'oscillation nous ont permis de mettre en évidence un pouvoir épaississant ainsi qu'un caractère élastique marqué des solutions concentrées. Le CMP modifié par des chaînes en C₁₆ et en C₄ montre des aptitudes à former des gels faibles dans l'eau, pour des concentrations supérieures à 20 g/l.

La température n'a qu'une légère influence sur les modules élastique et visqueux du CMP modifié en C₁₆. La présence de NaCl 0,1 M renforce le réseau des associations hydrophobes lorsque le polymère reste en solution (CMP-6%-C₁₆). Pour le CMP-6%-C₁₆-15%-C₄, une baisse de la solubilité dans le sel provoque la destruction du réseau et l'apparition d'un caractère nettement visqueux.

La coexistence de deux types de chaînes alkyle dans les carboxyméthylpullulanes semble très favorable à l'amélioration des propriétés épaississantes et gélifiantes de ce nouveau type de polymères associatifs. La répartition des zones hydrophobes dans la solution reste cependant difficile à décrire. La compréhension du mode d'association des chaînes alkyle nécessite la synthèse de nouveaux dérivés bigreffés. La préparation d'un CMP porteur de chaînes butyle nous permettra de distinguer les différences d'organisation entre les chaînes longues et les chaînes courtes.

Références

- ¹ Hill, A., Candau, F. & Selb, J., *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1991, 84, 61.
- ² Wang, K.T., Iliopoulos, I. & Audebert, R., *Polymer Bull.* 1988, 20, 577.
- ³ Landoll, L.M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982, 20, 443.
- ⁴ Picton, L., Merle, L. and Muller, G., *Int. J. Polym. Anal. Characterization* 1996, 2, 103.
- ⁵ Charpentier, D., Chapelle, S., Mocanu, G., Merle, L. & Muller, G., *Carbohydrate Polym.* (sous presse).
- ⁶ Bataille, I., Huguet, J., Mocanu, G., Carпов, A. & Muller, G., *Int. J of Biol. Macromol.* 1997, 20, 179.
- ⁷ Oakenfull, D., *J. Food Sci.* 1984, 49, 1103.
- ⁸ Picton, L. & Muller, G., *Prog. Colloid Polym. Sci* 1996, 102, 26.

ETUDE RHEOLOGIQUE DE DERIVES ASSOCIATIFS DE LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE

D. Charpentier, L. Merle et G. Muller

Laboratoire « Polymères, Biopolymères, Membranes » - UMR 6522 du CNRS
Université de Rouen 76821 Mont Saint Aignan

Résumé : Le comportement rhéologique de différents dérivés associatifs de la carboxyméthylcellulose a été étudié en régime dilué, semi dilué et concentré. L'incorporation de chaînes courtes (4 atomes de carbone) en proportion assez importante (25-30%) associée à de longues chaînes alkyle en faible pourcentage (3-6%) permet un renforcement appréciable de la structure dans l'eau (gel faible). Les propriétés rhéologiques sont affaiblies en milieu salin. L'influence d'un surfactant neutre (triton X100) dans l'eau et dans NaCl 0.05M montre qu'en régime concentré les interactions hydrophobes facilitent l'apparition d'un réseau malgré les répulsions électrostatiques. Un mécanisme de ces interactions intermoléculaires (C_4/C_{16}) est proposé.

Abstract : Rheological behavior of different associative carboxymethylcellulose derivatives were investigated in dilute, semi dilute and concentrated regime. The double modification with short chains (C_4), in notably large proportion (25-30%) and with long chains in low percentage (3-6%), strengthens greatly the structure in water (weak gel). These properties decrease as the ionic strength increases. The addition of surfactant (triton X100) in water or 0.05M NaCl solutions shows that, in the concentrated domain, the hydrophobic interactions facilitate the creation of a network, in spite of the electrostatic repulsions. A mechanism of these interactions (C_4/C_{16}) is proposed.

Introduction

Les polysaccharides modifiés de façon hydrophobe constituent une nouvelle classe de matériaux présentant de nombreuses applications industrielles (domaine alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, textile, ...). L'existence d'interactions hydrophobes *intra et/ou intermoléculaires* leur confère des propriétés associatives. Au-delà d'une concentration spécifique en polymère, leur présence entraîne des associations de type *intermoléculaire* responsables de l'augmentation de la viscosité. Pour élargir leur domaine de solubilité, même en milieu salin, l'incorporation de chaînes hydrophobes a été effectuée sur des polysaccharides chargés, dérivés de la cellulose et du pullulane [1] [2]. Différents dérivés associatifs de la CMC

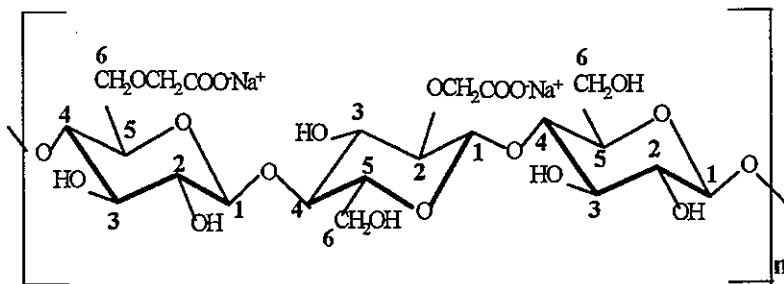


Schéma 1 : structure de la carboxyméthylcellulose

(Schéma 1) ont ainsi été obtenus par deux types de modification. Notre étude a porté sur

l'influence de la nature du greffon (simple : longues chaînes ou mixte : longues et courtes chaînes), l'influence de la concentration en polymère d'une part, et sur l'effet de cosoluté (sel, surfactant neutre) d'autre part.

Partie Expérimentale

Modification hydrophobe

La modification hydrophobe de la CMC a été effectuée de deux façons différentes (Schéma 2). La première, réalisée au laboratoire, consiste à activer en milieu organique (DMSO) les fonctions acide de la $CMCH^+$ par un carbodiimide (dicyclohexylcarbodiimide) puis à ajouter l'amine [1]. Les dérivés obtenus sont notés **L-CMC-% amine incorporée**. La deuxième série de dérivés modifiés (industriels *) a été obtenue par déshydratation à 140°C du sel d'ammonium à longue chaîne de la CMC [3]. Les dérivés obtenus sont notés **I-CMC-% amine incorporée**.

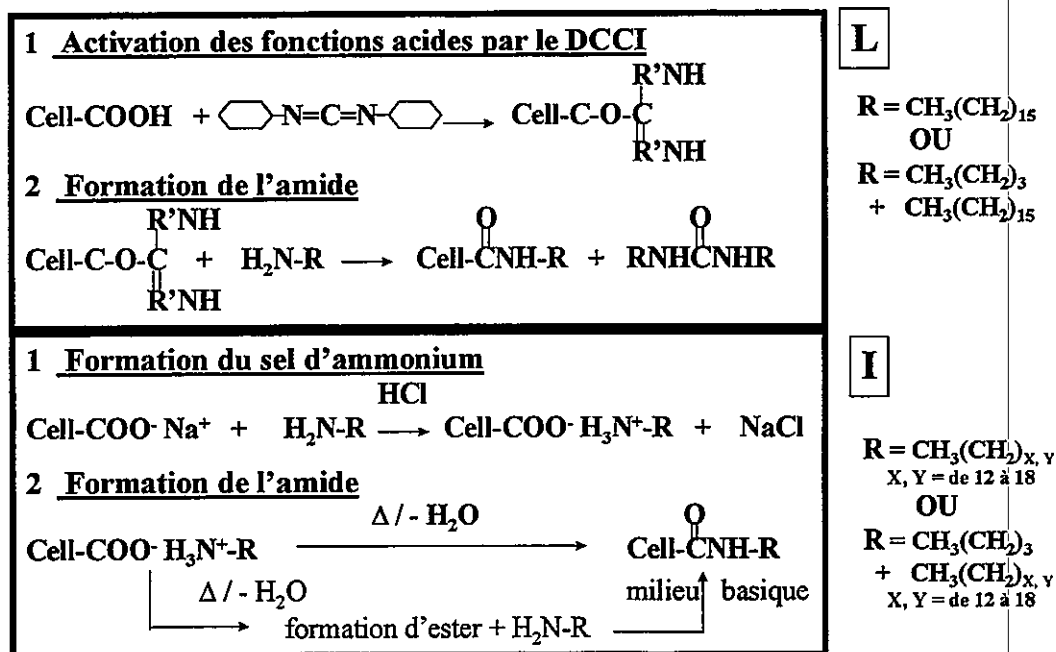


Schéma 2 : Modifications hydrophobes de la carboxyméthylcellulose

Le radical R utilisé pour les dérivés L-CMC est constitué soit de chaînes hexadécylamine (C₁₆), soit d'un mélange hexadécylamine et butylamine (C₄/C₁₆). Les dérivés I-CMC contiennent un mélange de chaînes alkyle comprenant 12 à 18 atomes de carbone (dans différentes proportions) seul ou associé à des chaînes butyle.

Préparation des solutions

Les échantillons étudiés sont obtenus en dispersant la poudre de polymère directement dans la solution désirée : soit dans l'eau milliQ, soit dans une solution à force ionique préalablement ajustée ou contenant du surfactant à différentes concentrations.

Techniques de mesures

Les mesures de diffusion de la lumière aux petits angles ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Chromatix KMX-6. L'étude rhéologique a été effectuée, en régime dilué et semi dilué avec un viscosimètre de type Couette à faible gradient de cisaillement (Low Shear 30 de Contraves). Un rhéomètre à contrainte imposée (Carri-Med CSL 100 Rhéo) a été utilisé pour les mesures en régime concentré. Les mesures d'écoulement ont été effectuées en contrainte imposée ce qui nous a permis d'accéder à de très faibles gradients de cisaillement (balayage effectué de $0.001s^{-1}$ à $1000s^{-1}$). Les propriétés viscoélastiques ont été étudiés en travaillant en pourcentage de déformation imposée. Le domaine de linéarité a été vérifié pour chaque échantillon.

Résultats et discussion

Une première étude sur les dérivés obtenus au laboratoire nous a permis de constater de fortes améliorations viscosifiantes à partir d'un taux de greffage de 4% [1]. L'analyse d'un dérivé greffé à 2% (C_{16}), présentant de faibles viscosités, a mis en évidence une dégradation de la macromolécule qui a lieu lors de la modification hydrophobe et la présence d'associations de type intramoléculaire.

Le tableau 1 présente les principales caractéristiques physico-chimiques dans NaCl 0.1M des dérivés possédant des propriétés intéressantes.

Dérivés Modifiés	DS COOH final	Mw (g.mol ⁻¹) NaCl 0.1M	A ₂ (ml.mol.g ⁻²)	[η] (ml.g ⁻¹) NaCl 0.1M	k'	C*
L-CMC	0.90	300 000	$4.04e^{-3}$	650	0.4	5.4
L-CMC- C_{16} 6%	0.84	$1.5 e^6$	$-2.4e^{-4}$	500	1	1.7
L-CMC- C_4 30%- C_{16} 6%	0.54	—#	—#	63	++	1.5
I-CMC- C_x 9%	0.47	$4.84e^6$	$-5.43e^{-3}$	280	3.1	1.4
I-CMC- C_4 30%- C_y 3%	0.52	$4.89e^6$	$-1.91e^{-3}$	280	2.1	2.5

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des dérivés associatifs de la CMC

(# L'importante perte à la filtration ($0.22\mu m$) rend ces résultats non représentatifs des macromolécules en solution.)

Les polymères comportant au moins 4% d'amine possèdent des masses molaires très élevées traduisant la présence d'agrégats. Cependant, les viscosités intrinsèques paraissent nettement plus faibles que celle du précurseur. Les fortes constantes d'Huggins obtenues dans ces cas traduisent d'importantes interactions polymère/polymère, conséquence des associations de type intra et/ou intermoléculaire. Ce résultat est confirmé par les valeurs décroissantes des seconds coefficients du Viriel dues à de mauvaises interactions polymère/solvant. Ceci suggère l'existence d'agrégats compacts qui permettent, au-delà d'une concentration spécifique en polymère, d'atteindre de très fortes viscosités. Ainsi, les concentrations à partir desquelles les propriétés viscosifiantes

deviennent performantes sont nettement plus faibles pour les dérivés modifiés que pour le précurseur.

Les dérivés modifiés par synthèse industrielle présentent, en régime dilué, des caractéristiques physico-chimiques similaires aux dérivés obtenus au laboratoire.

Influence du greffon

Une étude rhéologique en régime concentré ($C_p = 1.6\%$ dans l'eau) a été réalisée sur les différents dérivés modifiés au laboratoire (Figure 1).

La carboxyméthylcellulose présente un caractère légèrement rhéofluidifiant précédé d'un long plateau newtonien. En régime dynamique, ce système possède un caractère nettement visqueux ($G'' > G'$). Ce comportement est caractéristique d'une solution concentrée de biopolymères enchevêtrés.

L'incorporation de longues chaînes, **L-CMC-C₁₆ 6%**, fait apparaître une légère augmentation de la viscosité à faible gradient de cisaillement. La présence d'associations intermoléculaires semble renforcer l'enchevêtrement. Cependant, la viscosité devient inférieure à celle du précurseur à fort γ . La destruction de l'enchevêtrement par le cisaillement permet de départager l'influence de deux facteurs : la présence des agrégats compacts et la dégradation de la chaîne [1]. Le greffage améliore peu les propriétés dynamiques. En effet, le module visqueux du dérivé modifié reste identique à celui de la CMC. Toutefois, la composante élastique est légèrement supérieure à celle du précurseur. Ce système se comporte comme une solution de polymères enchevêtrés possédant quelques points de jonctions hydrophobes. Ces derniers ne sont pas en quantité suffisante pour entraîner un gain notable de viscosité.

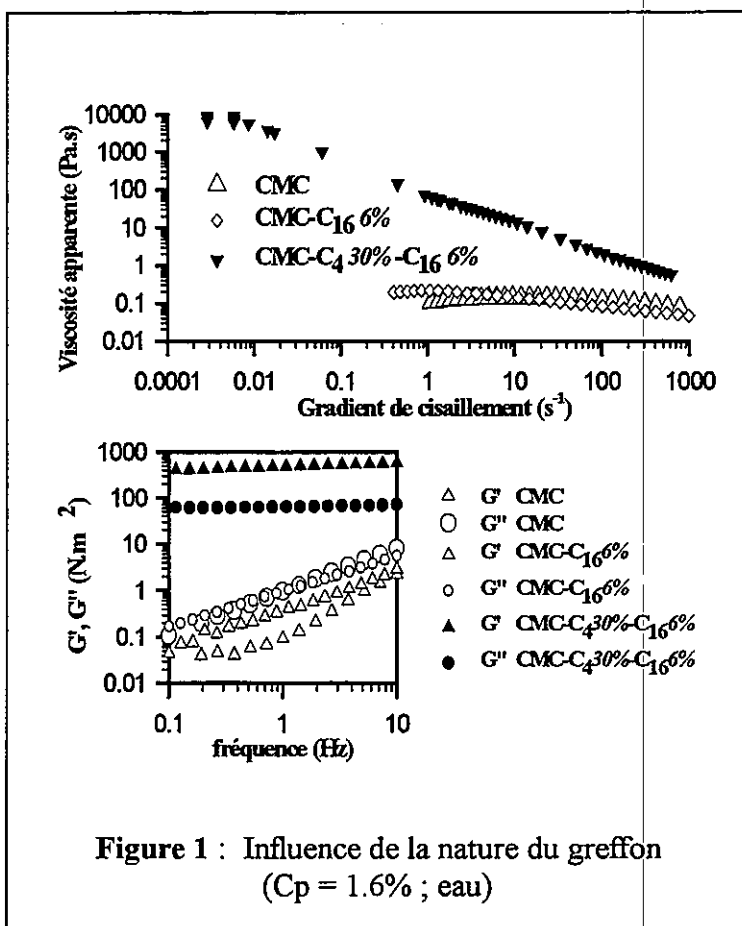


Figure 1 : Influence de la nature du greffon
($C_p = 1.6\%$; eau)

Le dérivé bigreffé **L-CMC-C₄30%-C₁₆6%** présente une augmentation spectaculaire de la viscosité à faibles γ et un caractère très rhéofluidifiant. Ce comportement est caractéristique d'un réseau fortement renforcé par les associations hydrophobes de type intermoléculaire. Les mesures en régime oscillatoire montrent des

modules élastiques nettement plus élevés que les modules visqueux. Les deux modules, dans ces conditions de mesure, sont pratiquement indépendants de la fréquence et la solution présente les caractéristiques d'un gel. D'autre part, le domaine de linéarité est beaucoup plus faible que pour le système précédent. Le polymère bigreffé permet donc l'établissement d'associations intermoléculaires (C_4/C_{16} , C_4/C_4 , C_{16}/C_{16}) beaucoup plus fortes que dans le cas du polymère monogreffé. Le système mixte entraîne l'apparition d'un réseau qui confère au milieu un état de gel faible [4].

Influence de la salinité

L'influence de la salinité a été réalisée sur les produits modifiés industriels. Ces dérivés mono et bigreffés présentent en régime concentré (dans l'eau) de fortes viscosités et des propriétés viscoélastiques démontrant l'existence d'un réseau. L'influence de la force ionique a été étudiée pour une concentration en polymère de 1.6% (Figure 2).

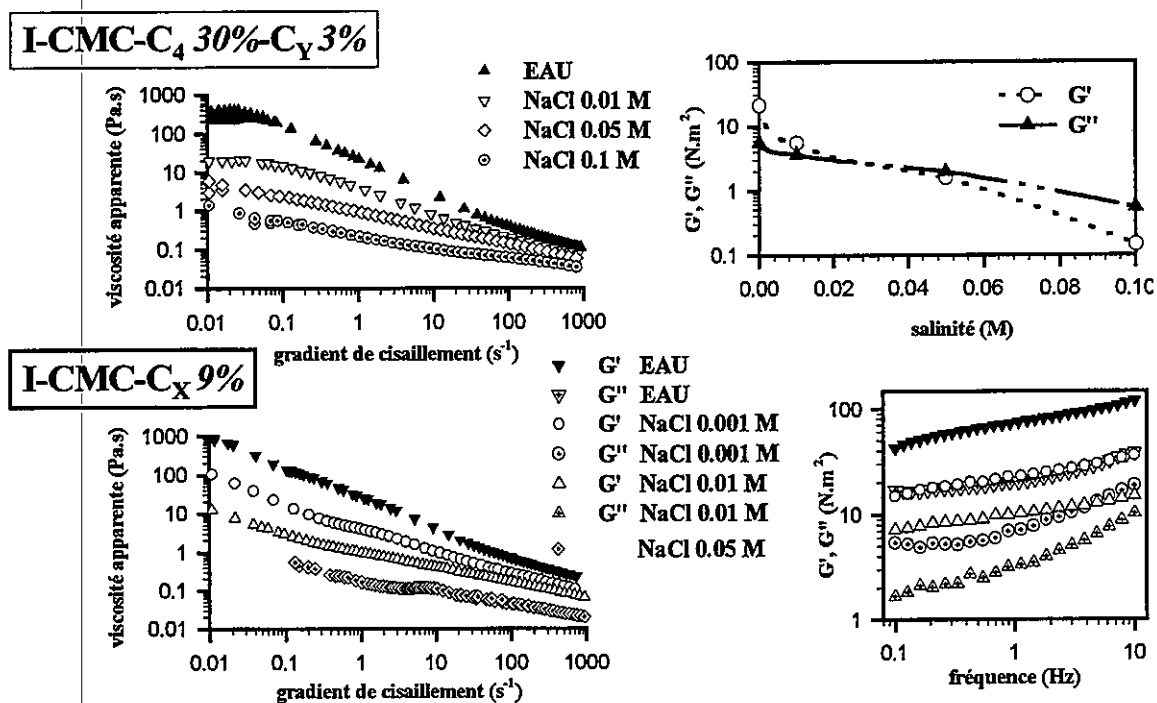


Figure 2 : Influence de la salinité $C_p = 1.6\%$

Les mesures viscosimétriques et dynamiques montrent une chute importante des paramètres rhéologiques (η , G' , G'') lorsque la force ionique du milieu augmente. Dans le cas du dérivé bigreffé, I-CMC- C_4 30%- C_Y 3%, G'' devient supérieur à G' . Le réseau obtenu par les associations intermoléculaires dans l'eau n'est pas conservé lorsque le milieu possède une salinité élevée. Dans ce cas, le système est représentatif d'un enchevêtrement de macromolécules. Le dérivé monogreffé, I-CMC- C_X 9%, conserve toujours, quelle que soit la force ionique, un module élastique supérieur au module visqueux. Pour la plus forte salinité étudiée (NaCl 0.05M), le système conduit à la formation d'un réseau mais de faible intensité.

Afin de mieux appréhender la contribution des interactions hydrophobes dans l'eau et dans un milieu salin, c'est-à-dire avec ou sans charge électrostatique, nous avons étudié ces deux types de polymères en présence d'un surfactant neutre (Triton X100).

Influence d'un surfactant neutre (Triton X100)

Régime dilué

La figure 3 représente le comportement viscosimétrique en régime dilué ($C_p = 0.1\%$) des polymères mono et bigreffés en fonction de la concentration en surfactant. Le triton X100 possède une concentration micellaire critique (cmc) de 0.2 mM dans l'eau et de 0.9 mM dans NaCl 0.05M.

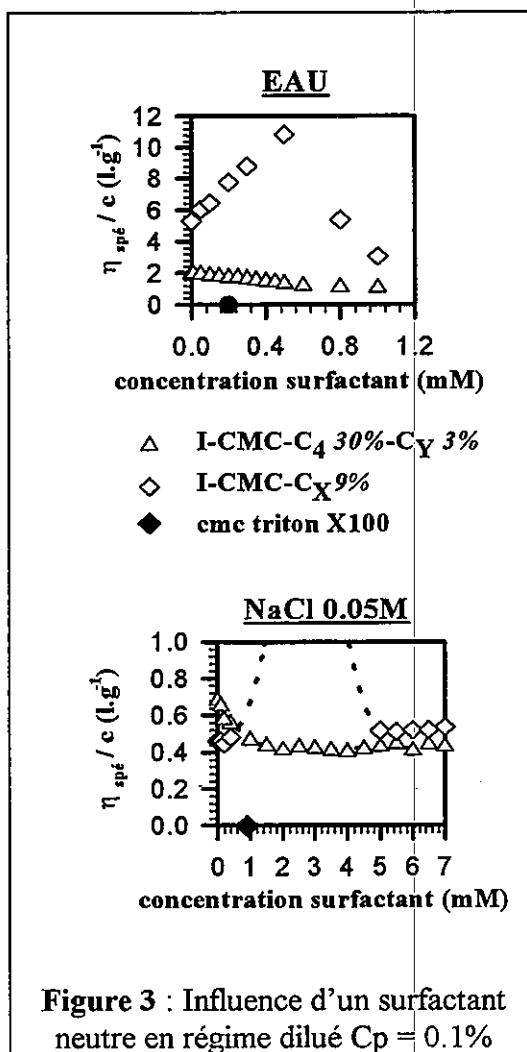
En présence d'un polymère associatif, le tensioactif va interagir avec les groupes hydrophobes en augmentant les points de jonction. Ceci se traduit en régime semi dilué, avant la cmc, par une augmentation de la viscosité. Au-delà de cette cmc, le surfactant va s'associer sous forme de micelles et créer, avec les chaînes hydrophobes, des entités mixtes. Celles-ci ne peuvent donc plus s'associer et les propriétés viscosifiantes du milieu diminuent [5].

Le polymère I-CMC-C₄30%-C_Y3% montre, quelque soit le milieu, une légère chute de la viscosité avec l'augmentation de la quantité de surfactant (figure 3). Ce dérivé présente en régime dilué les caractéristiques de chaînes macromoléculaires relativement compactes, attribuées à une forte proportion d'associations intramoléculaires. Le surfactant agit sur ces interactions hydrophobes en renforçant une structure de plus en plus dense ce qui conduit à une baisse de la viscosité.

En revanche, le dérivé I-CMC-C_X9% développe une hausse de viscosité.

Dans NaCl 0.05M, cette augmentation du pouvoir viscosifiant aboutit à une séparation de phase à partir d'une concentration en surfactant proche de la cmc (0.9 mM). Le système retrouve sa viscosité initiale pour des concentrations en triton assez élevées (5mM). Dans l'eau, aucune séparation de phase n'est observée et la plus forte viscosité du système est atteinte pour une concentration en surfactant de 0.5 mM. Au-delà de cette concentration, la viscosité décroît jusqu'à une valeur inférieure à celle de la solution dans l'eau pure.

Ce comportement peut s'expliquer par la conjugaison de l'hydrophobicité et du caractère polyélectrolyte. D'une part, il est démontré que les sels lyotropes (NaCl)



renforcent les associations hydrophobes [6]. D'autre part, les chaînes macromoléculaires présentent, en solution dans l'eau, une conformation relativement expansée due aux répulsions électrostatiques alors que, dans NaCl 0.05M, l'écrantage des charges entraîne une conformation plus compacte. En présence de surfactant, nous observons une hausse de viscosité nettement plus importante dans NaCl 0.05M que dans l'eau. Le surfactant ne peut pas connecter l'ensemble des chaînes hydrophobes car les macromolécules ont tendance à se repousser. Ce phénomène n'apparaît plus en présence de sel.

En régime dilué, la présence de charges électrostatiques semble limiter l'influence du tensioactif sur les interactions hydrophobes. Le dérivé I-CMC-C_x9% ne présente aucune augmentation de viscosité quelque soit le milieu. Ce système possède cependant la même densité de charge (DS~0.5) que le dérivé I-CMC-C₄30%-C_y3%. Le pourcentage de longues chaînes (3%) n'est pas suffisant pour permettre au surfactant d'établir des interactions avec les greffons.

Une quantité minimale de longues chaînes semble donc nécessaire, en régime dilué, pour faire apparaître des propriétés viscosifiantes importantes en présence de surfactant.

Régime concentré

Les figures 4 et 5 représentent respectivement l'évolution des polymères mono et bigreffés en régime concentré.

En solution dans l'eau, la viscosité apparente du dérivé I-CMC-C_x9% reste à peu près constante en fonction de la concentration en surfactant puis chute brutalement. L'introduction de triton (jusqu'à 0.8 mM) n'affecte pas la structure du milieu. Cependant, l'élasticité instantanée augmente en fonction de la concentration en surfactant jusqu'à atteindre un maximum (0.5 mM) pour ensuite chuter rapidement. Le

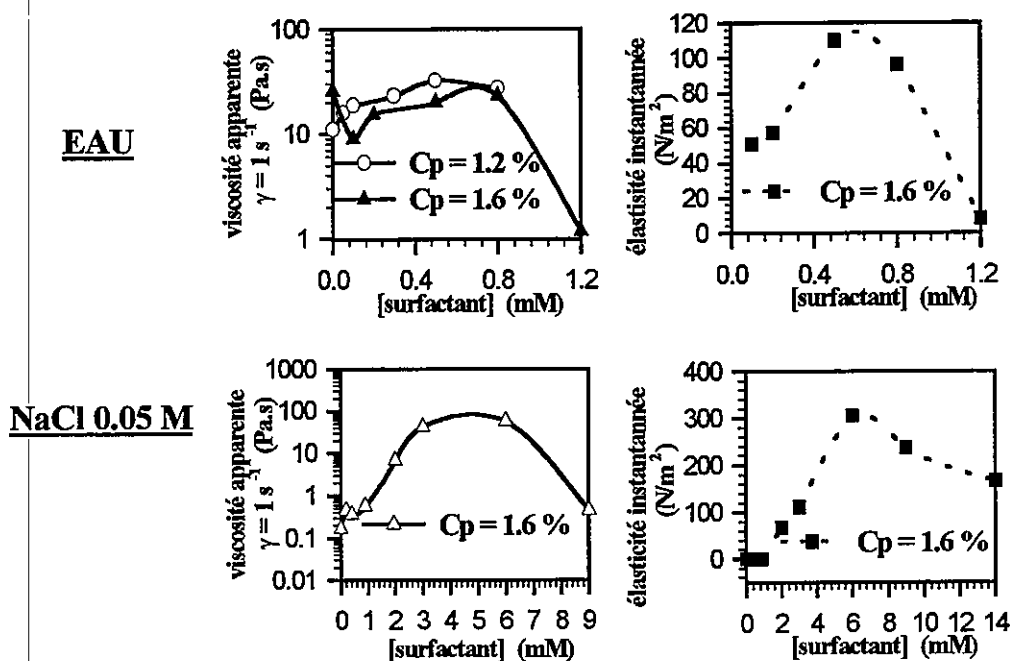


Figure 4 : Influence d'un surfactant neutre en régime concentré I-CMC-C_x 9%

réseau est déjà suffisamment structuré et la présence de surfactant n'apporte pas de gain de viscosité. Toutefois, les mesures en régime transitoire montrent que les différentes zones hydrophobes du réseau sont renforcées par le triton. Nous sommes en présence de micelles mixtes comprenant quelques chaînes hydrophobes. Au-delà d'une concentration de 0.5 mM, la viscosité et l'élasticité instantanée diminuent. Une quantité très importante de surfactant permet à chaque chaîne alkyle de participer individuellement à la formation des micelles mixtes empêchant ainsi l'apparition d'un réseau. Des mesures en régime dynamique (non présentées) confirment l'existence d'une solution enchevêtrée pour un mélange polymère monogreffé / surfactant 1.2 mM.

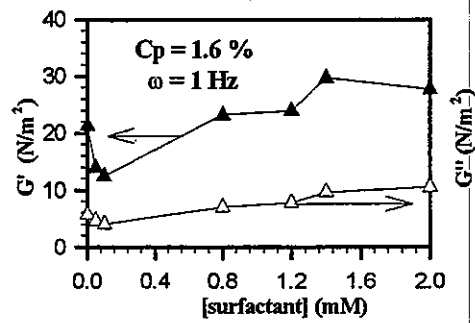
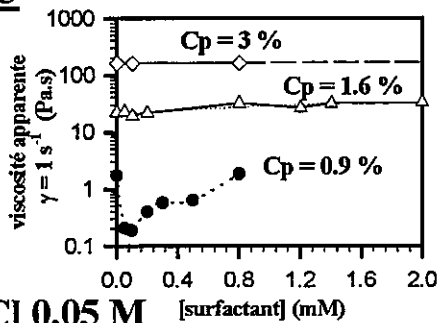
En milieu salin (NaCl 0.05M), la viscosité apparente du milieu augmente jusqu'à un plateau vers 3-6 mM de surfactant puis chute régulièrement. La viscosité est alors mille fois plus forte que celle sans tensioactif. Le profil de l'élasticité instantanée montre également un renforcement de la structure jusqu'à une concentration de 6 mM. Au-delà de cette concentration en tensioactif, les paramètres rhéologiques diminuent.

Ce polymère I-CMC-C_x9%, en solution dans NaCl 0.05M, induit la formation d'un réseau de très faible intensité. Les zones de jonctions sont fragilisées ce qui favorise la reptation de la chaîne principale. Les associations deviennent probablement fluctuantes et le tensioactif permet de renforcer la structure ainsi que la dynamique du système par l'intermédiaire de micelles mixtes comprenant plusieurs chaînes hydrophobes. L'importante augmentation de la viscosité suggère la création de nouveaux points de jonction.

Les propriétés rhéologiques du mélange surfactant / polymère monogreffé sont ainsi améliorées en milieu salin.

Le polymère I-CMC-C₄30%-C_Y3% (figure 5) présente le même comportement en présence de surfactant que le polymère monogreffé.

EAU



NaCl 0.05 M

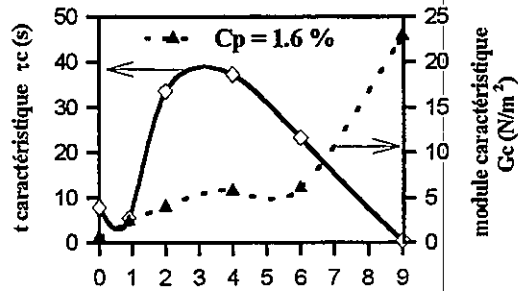
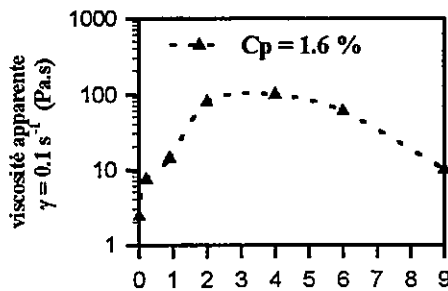


Figure 5 : Influence d'un surfactant neutre en régime concentré I-CMC-C₄ 30%-C_Y 3%

En solution dans l'eau, nous remarquons que les solutions concentrées à 1.6 et 3% en polymère présentent une viscosité constante quelle que soit la quantité de surfactant incorporée. Dans ce domaine de concentration en polymère, les propriétés viscoélastiques dénotent la présence d'un réseau structuré qui est renforcé par l'introduction de surfactant (figure 5).

Le dérivé bigreffé à une concentration de 0.9% présente les caractéristiques d'un réseau de faible intensité (mesures en régime dynamique non présentées). L'incorporation de surfactant entraîne, dans un premier temps, une chute de la viscosité. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, l'établissement de micelles mixtes confère au système des viscosités plus importantes (figure 5). Ainsi, le triton, en faible quantité, semble donc s'associer avec les chaînes alkyles empêchant ainsi l'établissement d'associations intermoléculaires.

Le caractère électrostatique ne semble pas être suffisamment important pour conserver la structure du réseau.

En solution dans NaCl 0.05M, le polymère I-CMC-C₄30%-C_Y3% se comporte comme une solution de polymère enchevêtré. L'introduction de surfactant entraîne une importante hausse de la viscosité (figure 5). Les mesures en régime dynamique montrent l'évolution du module et du temps caractéristiques en fonction de la concentration en surfactant. Le temps caractéristique (τ_c) représente le temps de désengagement des chaînes enchevêtrées d'après le modèle de la reptation [4] [5]. Le temps caractéristique est d'autant plus important que la concentration en surfactant augmente. Les points de jonction semblent renforcés puis deviennent de plus en plus nombreux ce qui ralentit de façon considérable le désengagement des chaînes les unes des autres. Au-delà d'une concentration en surfactant de 6 mM, τ_c diminue ce qui traduit une réduction des points de jonction. Cependant, le module caractéristique augmente de façon significative montrant ainsi que l'enchevêtrement initial n'est pas récupéré. Des micelles mixtes comprenant très peu de chaînes hydrophobes sont présentes en grande quantité dans le milieu sans intervenir dans le pontage des macromolécules.

Nous sommes en présence d'un enchevêtrement très dense dû à la quantité très importante de tensioactif mais ne possédant pas de points de jonction.

Les dérivés mono et bigreffés semblent évoluer de façon similaire en présence de surfactant. Dans l'eau, la conjugaison des associations hydrophobes et des charges électrostatiques conduisent à l'existence d'un réseau fortement structuré qui subit peu de modification en présence de triton. En revanche, en éliminant le caractère électrostatique, les systèmes deviennent soit un simple enchevêtrement de polymère, soit un réseau de faible intensité. Le triton associé à la force ionique permet dans ces deux cas d'accéder à un important renforcement de la structure.

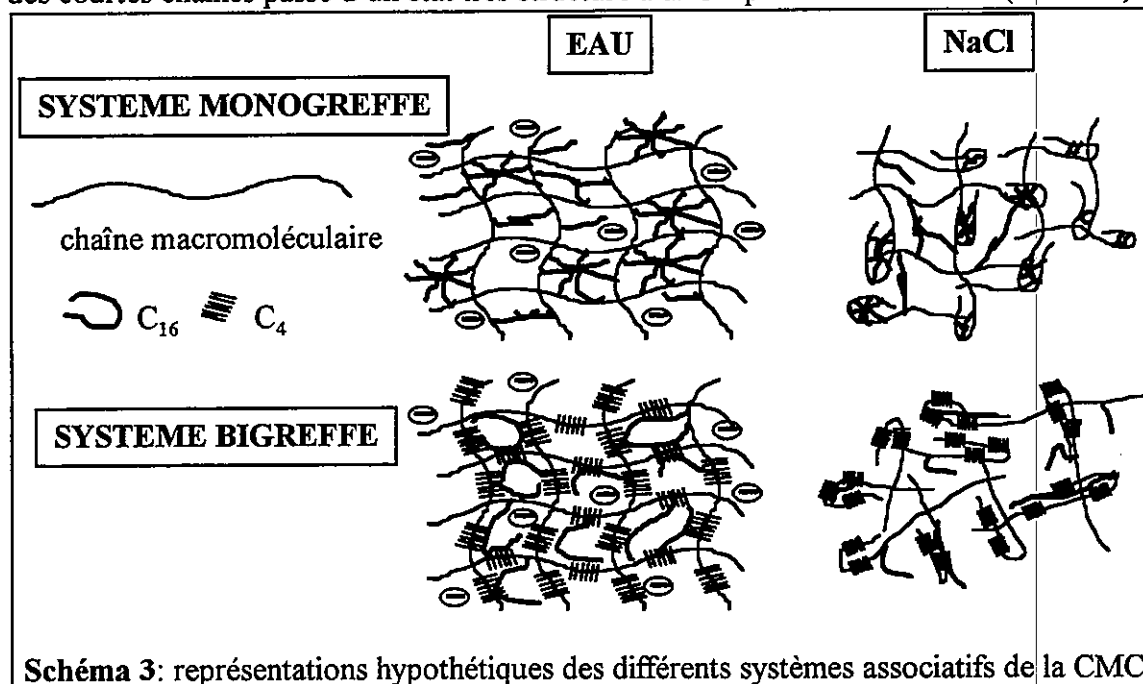
Conclusion

Différentes modifications hydrophobes ont été effectuées sur la carboxyméthylcellulose. L'introduction de longues chaînes alkyle (C₁₆ ou un mélange C₁₂-C₁₈) seules ou combinées à des chaînes butyle permet d'obtenir de bonnes propriétés associatives.

Dans l'eau, un système monogreffé conduit à un enchevêtrement de macromolécules enrichi de points de jonction hydrophobe. Pour une même concentration

en polymère, un réseau très structuré est obtenu pour le système bigreffé (I). Pour qu'un système monogreffé (L) présente les mêmes propriétés viscosifiantes que le système bigreffé (L), des plus fortes concentrations en polymère ou des taux de greffage plus élevés semblent nécessaires (à densité de charge égale).

En présence de sel, le polymère modifié uniquement par des longues chaînes conserve un réseau mais de faible intensité. Le dérivé contenant à la fois des longues et des courtes chaînes passe d'un état très structuré à un simple enchevêtrement (schéma 3).



L'incorporation d'un surfactant neutre (triton X100) permet de préciser que les associations hydrophobes, pour des concentrations en polymère suffisamment importantes, dominent les répulsions électrostatiques dans l'eau et entraînent l'établissement d'un réseau tridimensionnel. En milieu salin, la présence de tensioactif conduit à la formation de nouveaux points de jonction hydrophobe. L'écrantage des charges associé à un sel lyotrope (NaCl) permettent donc le renforcement des associations hydrophobes par l'intermédiaire d'un surfactant.

Remerciements :

* Les auteurs remercient la société Akzo Nobel (Hollande) qui a aimablement fourni les produits industriels (I).

[1] **New hydrophobically modified carboxymethylcellulose**
D. Charpentier, S. Chapelle, G. Mocanu, L. Merle, G. Muller *Carbohydr. Polym.* (sous presse)

[2] **Associative behaviour of hydrophobically modified carboxymethylpullulan derivatives**
I. Bataille, J. Hugué, G. Mocanu, A. Carpov, G. Muller, *Int J. of Biol. Macromol.*, (1997) Vol 20; 179

[3] Batelaan L.G. et al., (1994) *PCT WO 94/24 169*

[4] **Rheology of biopolymer solutions and gels** S.B. Ross-Murphy *New physico-chemical techniques for the characterization of complex food systems*, eds E. Dickinson *Blackie Academic & Professional*, (1995) 139

[5] **Propriétés en solution aqueuse d'éthers cellulosiques associatifs. Influence des cosolutés et de la température : conséquences rhéologiques** L. Picton *Thèse de l'université de Rouen*

[6] **Rheological properties of modified cellulosic polymers in semi-dilute regime : effect of salinity and temperature** L. Picton, G. Muller *Colloid Polym Sci* (1996) 102 : 26-31

“ REVERSIBILITE MECANIQUE ” DES GELS DE IOTA-CARRAGHENANE

C. MICHON, G. CUVELIER, P. VALLET, B. LAUNAY

ENSIA - Laboratoire de Biophysique des Matériaux Alimentaires
1, avenue des Olympiades - 91744 MASSY Cedex - France

RÉSUMÉ

Le phénomène de "réversibilité mécanique", propriété bien connue pour les gels de iota-carraghénane, a été étudié en détail pour un gel à 0,5% p/p dans 0,1 M équivalent NaCl. Les propriétés en régime dynamique ont été suivies lors de la gélification par refroidissement puis de la récupération après un cisaillement à froid. L'effet de plusieurs facteurs sur la récupération a été étudié : temps de gélification avant le cisaillement, durée du cisaillement et température de réalisation de l'essai. L'ensemble des résultats est discuté en fonction du taux d'hélices et de la température. Les résultats sont comparés à ceux obtenus lors d'une gélification sous cisaillement.

SUMMARY

The "mechanical reversibility", a well-known property of iota-carrageenan gels, has been studied in detail for a 0.5 wt% iota-carrageenan systems in 0.1 M equivalent NaCl. The viscoelastic properties have been followed during the gelation process at rest and then during the recovery after a shearing period. The effect of several factors on recovery has been studied : gelation time before shearing, shearing time, and temperature. The results are discussed using the mechanical spectra and the helix content versus temperature and are compared to those obtained for a gelation under shearing.

INTRODUCTION

Les gels de iota-carraghénane, polysaccharide sulfaté extrait de l'algue rouge *Euchema Denticulatum*, sont réputés pour leur propriétés "thixotropes" : sous cisaillement ils sont très largement détruits, ne présentant plus que les propriétés d'écoulement d'un liquide, et, au cours du repos, une récupération extrêmement rapide de leur structure peut se produire. Cette "réversibilité mécanique"

est largement utilisée dans des aliments comme les desserts lactés multicouches (Parker et Tilly, 1994).

Globalement, peu de travaux scientifiques décrivant les propriétés thixotropes du iota-carraghénane ont été publiés (Peigney-Nourry, 1987; Parker et Tilly, 1994; Baravian et Quemada, 1995).

Les résultats présentés ici ont pour but de contribuer à l'étude de l'effet d'un cisaillement après et pendant la phase de gélification sur la capacité des gels de iota-carraghénane à récupérer.

MATÉRIEL & MÉTHODES

L'échantillon de iota-carraghénane nous a été fourni par SBI ($\bar{M}_p \approx 10^6$ Dalton). La poudre est dispersée dans le solvant NaCl à température ordinaire puis solubilisée par chauffage sous agitation à 90°C durant environ 15min. Les concentrations en iota-carraghénane et en ions ont été respectivement choisies égales à 0,5% p/p et 0,1 M équivalent NaCl. 500ppm de NaN₃ ont été systématiquement ajoutés pour éviter tout développement microbien.

Les mesures de pouvoir rotatoire ont été effectuées à l'aide d'un polarimètre Perkin Elmer 241 MC équipé d'une cellule en verre thermostatée (chemin optique 10cm, volume 6ml, longueur d'onde 365nm).

Les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre Rheometric Scientific (RFS II), équipé de cylindres coaxiaux (R1/R2=0,92) et thermostaté à l'aide d'un bain marie à circulation externe. Les propriétés viscoélastiques (spectres mécaniques ou suivi de $G'(t)$ et de $G''(t)$ à 5 rad/s) ont été mesurées durant toutes les phases où le gel est au repos. Deux types d'histoires thermo-mécaniques ont été testées :

1 / *Gélification au repos durant un temps t_g ; cisaillement à $100s^{-1}$ durant un temps t_c puis récupération au repos durant un temps t_r (fig.1a).* Les conditions des histoires thermo-mécaniques testées dans ce cas sont :

- Températures de gélification : 25 et 40°C
- Temps de gélification, t_g : 1h et 10h
- Temps de cisaillement à $100s^{-1}$, t_c : 10s, 100s, 60min, 200min et 24h

2 / *Gélification sous cisaillement durant un temps t_{gc} , puis récupération au repos durant un temps t_r (fig. 1b).* Les conditions des histoires thermo-mécaniques testées dans ce cas sont:

- Température de gélification : 25°C
- Temps de gélification sous cisaillement à $100s^{-1}$, t_{gc} : 15min, 86min, 120min, 295min, et 685min.

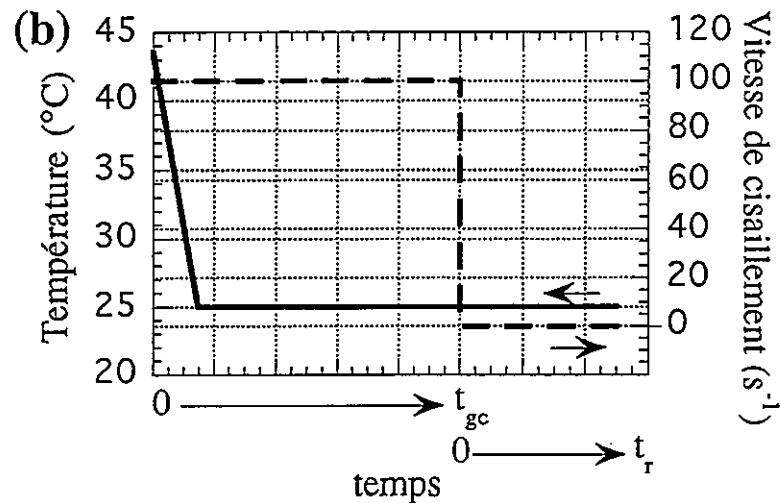
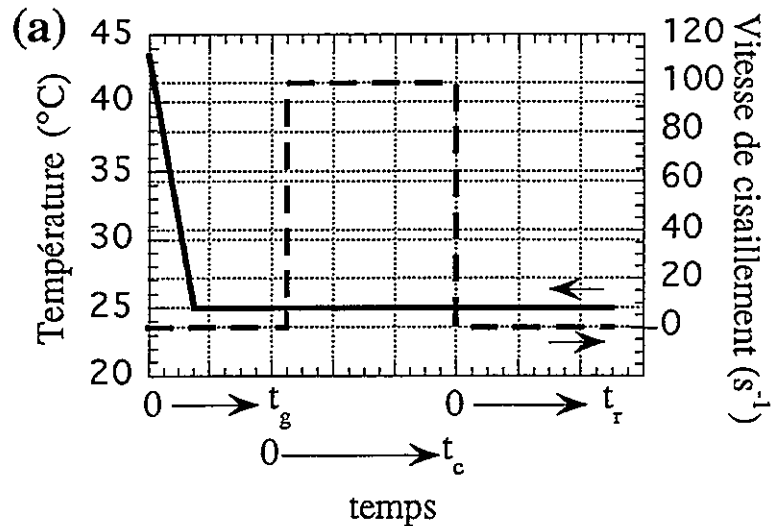


Figure 1 : Profils de température et de cisaillement en fonction du temps (a) gélification au repos : t_g est pris arbitrairement égal à 0 quand le produit passe le point de gel soit à 43,5°C, le produit est cisailé durant un temps t_c , t_r est pris égal à 0 dès l'arrêt du cisaillement. (b) gélification sous cisaillement : t_r est pris égal à 0 dès l'arrêt du cisaillement qui dure un temps t_{gc} .

RÉSULTATS & DISCUSSION

Le phénomène de gélification dans le cas du iota-carraghénane nécessite une transconformation pelote - hélice qui commence à environ 45°C dans nos conditions expérimentales (fig. 2). Cette température de transconformation est légèrement supérieure à la température de gélification (43,5°C) déterminée par la méthode du croisement des $\tan\delta$ (Michon *et al.*, 1996). Le gel est structuré par la formation d'hélices et leur association (Piculell, 1995). Ce phénomène

aboutit à la formation d'un réseau de taille infinie dont la structuration se poursuit bien au delà de la transition de phase. L'augmentation du module conservatif $[G'_g(t)]$ durant tout le processus de gélification (fig. 3) traduit cette évolution. Dans nos conditions expérimentales, un équilibre apparent dans l'évolution de la rigidité du gel ($G'_g(t)$) semble atteint au bout de 10h.

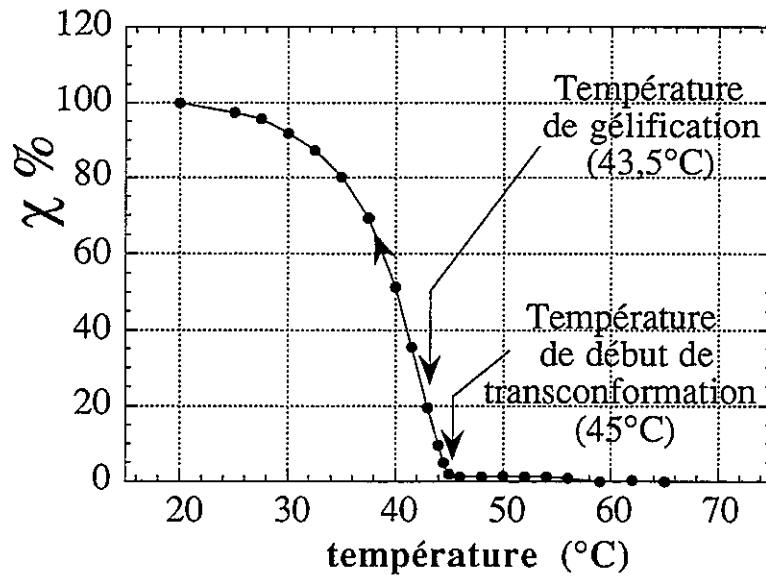


Figure 2 : Evolution du taux d'hélicité en fonction de la température (temps passé à chaque palier de température : 5min) en se basant sur un taux d'hélice arbitrairement fixé à 100% pour 20°C.

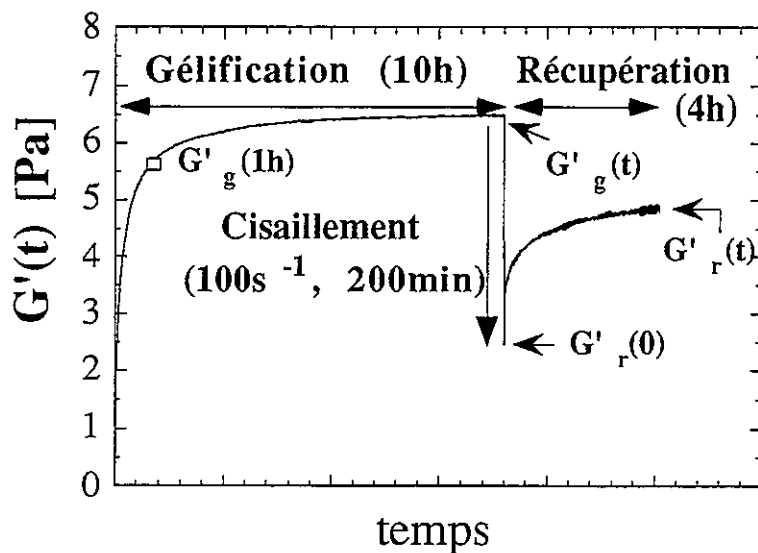


Figure 3 : Exemple d'évolution de G' durant une histoire thermo-mécanique donnée (température de gélification 40°C, $t_g=10h$, $t_c=200min$, $t_r=4h$), pulsation 5 rad/s, amplitude de déformation 5 à 10%.

Nous avons vérifié en modélisant les courbes à l'aide de l'équation d'Avrami que $G'_g(10h)$ peut être considéré comme sensiblement équivalent à $G'_g(\infty)$. Cet état d'équilibre apparent du gel structuré au repos sera pris comme référence pour évaluer la thixotropie.

Réversibilité mécanique suite à une gélification au repos

Le cisaillement entraîne un effondrement du gel qui se transforme en liquide dont on peut suivre l'évolution de la viscosité apparente. Il faut noter que la plus grande partie de la phase de destruction s'effectue durant les 30 premières secondes de cisaillement (fig. 4). L'évolution du module conservatif en fonction du temps durant la phase de récupération au repos [$G'_r(t)$] après un traitement mécanique (fig. 3) permet d'évaluer la capacité du gel à récupérer une structure. Durant la phase de cisaillement, la destruction du gel se traduit par une large diminution de G' : la première valeur de G' mesurée après le cisaillement [$G'_r(0)$] est plus de deux fois inférieure à $G'_g(10h)$ (fig. 3). La reconstitution d'une structure gélifiée est toutefois extrêmement rapide. Ainsi, un spectre en fréquence effectué immédiatement après l'arrêt du cisaillement, est typique d'un gel. La cinétique de récupération du gel se caractérise donc par une augmentation très rapide de $G'_r(t)$ dès l'arrêt du cisaillement (la valeur de $G'_r(0)$ mesurée en 5s est très certainement largement surestimée), puis par un ralentissement progressif pour atteindre un équilibre apparent au cours des heures qui suivent.

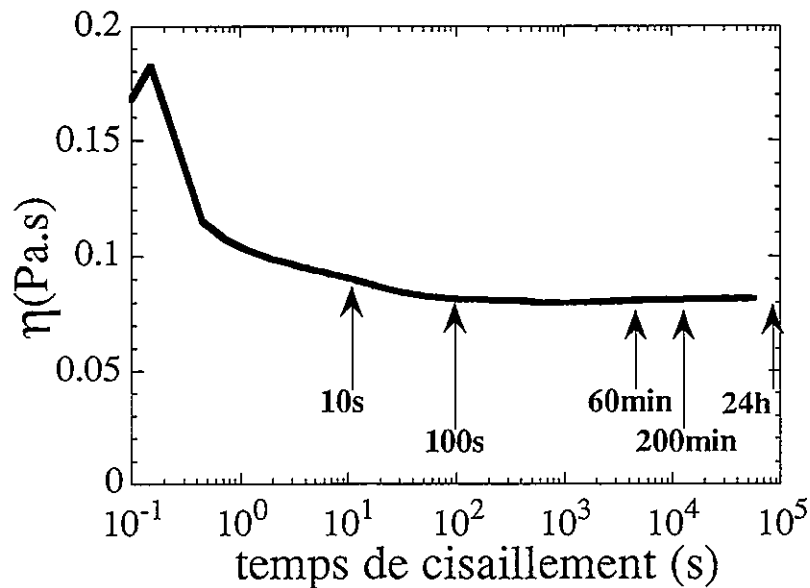


Figure 4 : Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps de cisaillement à la vitesse de $100s^{-1}$.

Un indice de structure peut être ainsi défini :
$$I_s(t) = \frac{G'(t)}{G'_g(\infty)}$$

où $G'(t)$ est pris égal à $G'_g(t)$ durant la phase de gélification et à $G'_r(t)$ durant la phase de récupération; $G'_g(\infty)$ correspond à la valeur de $G'_g(t)$ extrapolée à un temps de gélification infini à l'aide du modèle d'Avrami, il est pris égal à $G'_g(10h)$ dans cette étude. $I_s(\infty)$ est la valeur extrapolée de I_s à un temps infini de récupération, il correspond à la capacité maximum du gel à récupérer comparée à sa capacité maximum à se structurer lors d'une gélification par refroidissement au repos. Les principaux résultats sont regroupés dans les figures 5 et 6.

Globalement on constate que :

- *Plus la température est basse plus $G'_g(t)$ est élevé* : $G'_g(\infty)$ à 25°C est environ 4 fois supérieur à $G'_g(\infty)$ à 40°C (fig. 5).
- *Plus le temps de gélification est court, plus la récupération est importante* : $I_s(\infty)$ est plus élevé lorsque le temps de gélification est seulement de 1h (fig. 5). Il ne s'agit pas ici d'un simple effet cinétique puisque la référence est $G'_g(\infty)$.

Ainsi, un temps de gélification plus long et/ou une température de gélification plus faible conduisent à un système plus structuré avant le cisaillement et une plus faible capacité du gel à récupérer une structure (fig. 5 et 6). De plus l'interprétation de l'influence de la température doit prendre en compte l'évolution du taux d'hélice qui décroît très vite lorsque la température augmente (fig. 2). Le taux d'hélice à 40°C est environ égal à la moitié du taux d'hélice à 25°C.

On peut donc supposer que plus le système est proche de son point de gel (température élevée, temps de gélification court) plus les chaînes sont mobiles (taux d'hélicité moins élevé, moins de réticulation, G' plus faible), dans ces conditions le système aurait plus de facilité à évoluer.

Par ailleurs, on constate également que *plus le temps de cisaillement est long moins le système récupère* (fig. 5 et 6). Un temps de cisaillement très court (10s) conduit, après récupération, à un niveau de rigidité du gel égal ou même légèrement supérieur à celui obtenu lors d'une gélification par refroidissement au repos. Pour des temps de cisaillement plus longs, bien que l'évolution du système sous cisaillement ne soit que très peu perceptible au niveau de l'évolution de la viscosité apparente (fig. 4), la capacité de "récupération" est de plus en plus altérée. Tout se passe comme si le cisaillement entraînait progressivement la formation de structures qui seraient de moins en moins aptes à participer à la reconstruction du réseau gélifié lors de la récupération au repos et ceci de façon irréversible si la température n'est pas augmentée.

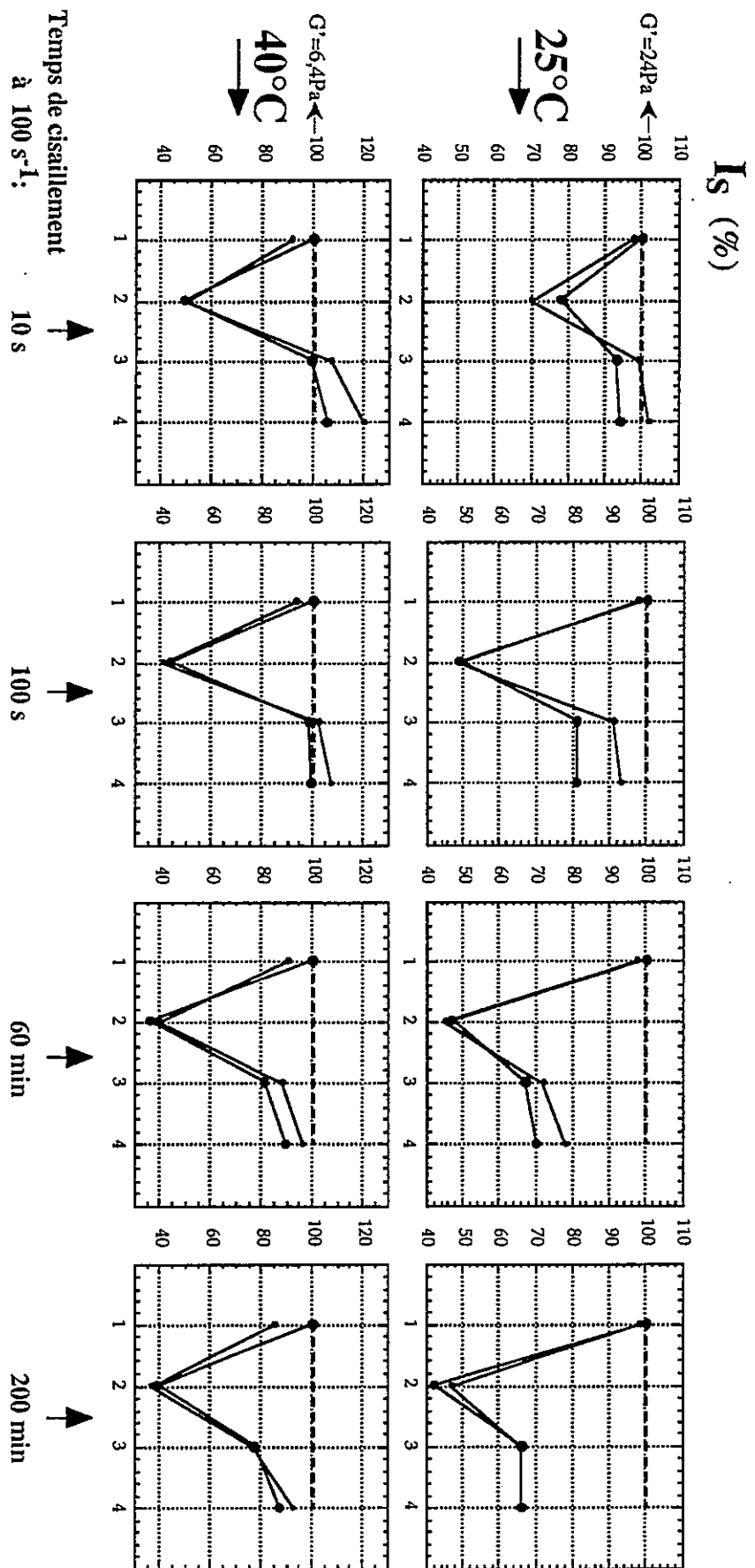


Figure 5 : Evolution de l'indice de structure I_s (%) en fonction du traitement mécanique effectué après une gélification au repos :

1. I_s du gel avant le cisaillement
2. I_s juste après le cisaillement
3. I_s après 4h de récupération au repos
4. I_s extrapolé-à-temps-de-récupération-au-repos-infini, $I_s(\infty)$ à 25°C et 40°C pour différents temps de cisaillement, t_c (10s, 100s, 60min and 200min). Temps de gélification au repos, $t_g = 1h$ (•), = 10h (●).

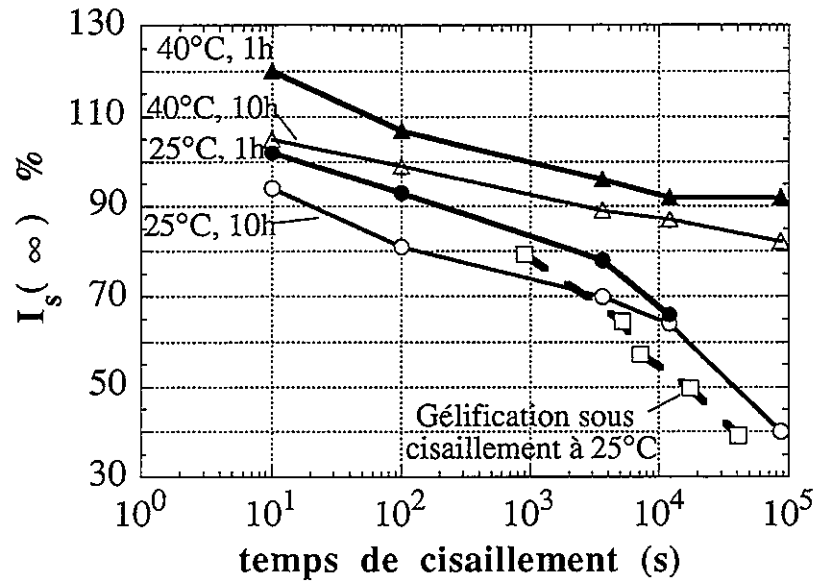


Figure 6 : Evolution de l'indice de structure extrapolé à temps de récupération infini en fonction du temps de cisaillement pour deux températures (40°C et 25°C) et deux temps de gélification au repos (1h et 10h) et pour des gélifications sous cisaillement à 25°C.

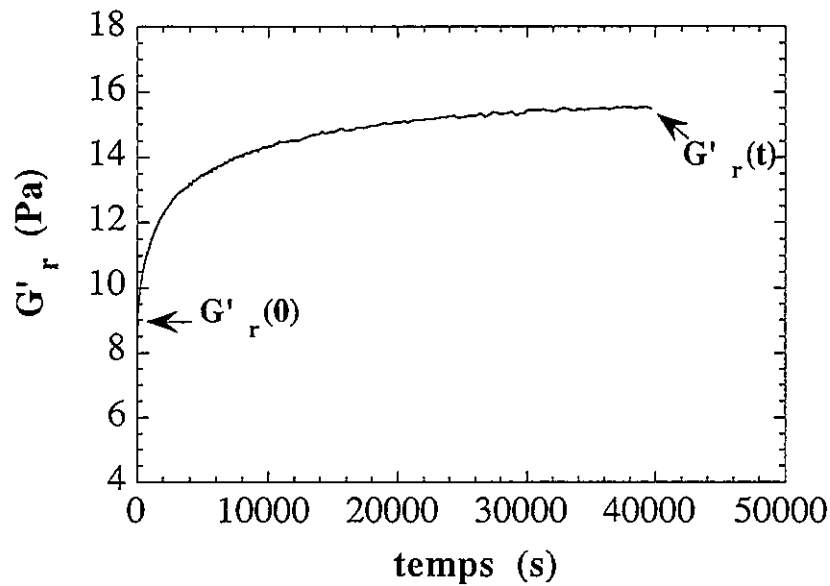


Figure 7 : Exemple d'évolution de G'_r en fonction du temps après une gélification sous cisaillement (température 25°C, t_{gc} 86min). Pulsation 5 rad/s, amplitude de déformation 5 à 10%.

Réversibilité mécanique suite à une gélification sous cisaillement

Compte tenu des comportements observés sur des systèmes cisailés après gélification au repos, il est intéressant d'étudier l'influence d'un cisaillement pratiqué au cours de la gélification. Nous avons retenu les mêmes conditions de température (25°C) et de

cisaillement (100s^{-1}) que dans l'étude précédente. G'_R et G''_R sont mesurés immédiatement après l'arrêt du cisaillement. Dans ce cas également un spectre typique d'un gel est obtenu dès les tous premiers instants de récupération. La figure 7 présente un exemple d'évolution de G'_R en fonction du temps. On constate que le module conservatif augmente selon une cinétique comparable à celle présentée sur la figure 3 : très rapidement dans un premier temps, puis de plus en plus lentement.

Si l'on observe les spectres en fréquence obtenus au bout de 10h de reprise suite à des expériences de gélification sous cisaillement durant des temps t_{gc} variables (fig. 8), on constate que, dans tous les cas, le système est à l'état gel et que le niveau de $G'_R(10\text{h})$ diminue lorsque le temps de cisaillement augmente. En extrapolant les résultats précédents on peut estimer le temps de cisaillement à 100s^{-1} qui serait nécessaire pour que le système ne récupère plus du tout ($G'_R(10\text{h}) = G'_R(0)$) , il serait supérieur à 42 jours.

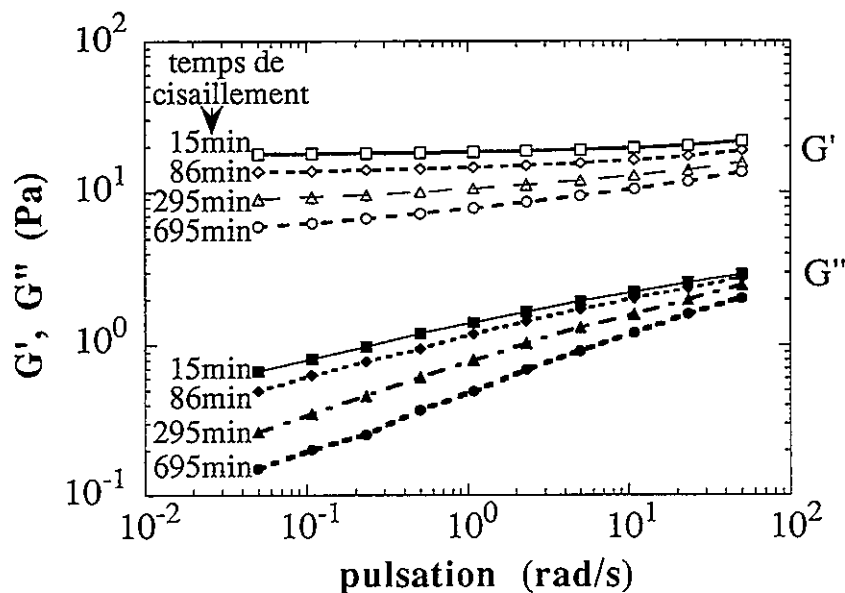


Figure 8 : Spectres en fréquence obtenue après gélification sous cisaillement puis 10h de récupération au repos. Les différents temps de cisaillement sont reportés sur la figure. Amplitude de déformation 5%, 25°C .

De la même manière que dans le paragraphe précédent, il est possible de définir un indice de structure en prenant comme référence la valeur de $G'_g(\infty)$ qui aurait pu être obtenue si le gel avait gélifié au repos durant un temps infini. Les valeurs de $I_s(\infty)$ ainsi obtenues sont reportées dans la figure 6. Elles sont systématiquement inférieures à celle obtenues lors d'une gélification au repos, mais évoluent de la même manière : elles diminuent lorsque le temps de cisaillement augmente. Plus le gel est cisailé longtemps moins il est capable de se structurer au repos ensuite.

CONCLUSION

Donner une explication à la réversibilité mécanique de ce type de gel est difficile sachant que la nature des zones de jonction comme les mécanismes de réticulation du gel ne sont toujours pas connus (Piculell, 1995). Quelle est la nature des "éléments" constituant le système "cassé" sous cisaillement ? Leur grande capacité à cicatriser au repos serait compatible avec l'hypothèse d'association par accollement de portions de chaînes (simple ou double hélice). Le modèle proposé par De Carvalho et Djabourov (1995) dans leur étude de la gélification sous cisaillement de gels de gélatine serait également compatible avec nos observations : lors de la phase de cisaillement le gel serait cassé en une multitude de micro-gels en périphérie desquels se situeraient des parties de chaînes pendantes. Lors de la phase de récupération au repos, ces fragments de gel pourraient se recoller en partie grâce aux chaînes pendantes. L'altération de la capacité de récupération sous l'influence du temps de cisaillement pourrait s'expliquer par une organisation des chaînes sous cisaillement rendant le système de moins en moins apte à la cicatrisation. Dans le cas de la gélification sous cisaillement des "billes" de gels se formeraient, leur taille dépendrait de la vitesse de cisaillement et le degré "d'immobilisation" des chaînes (proportion de chaînes rendues inaptées à participer à la cicatrisation) dépendrait du temps de cisaillement. Il en résulterait une capacité à se structurer dès l'arrêt du cisaillement toujours présente mais amoindrie lorsque le temps de cisaillement augmente.

Dans nos conditions expérimentales, les gels récupèrent, au moins partiellement, dans tous les cas. Cette propriété est intéressante pour les applications : cisailé pendant ou après la gélification, le système récupère et se retrouve à l'état gel dès que le cisaillement cesse.

RÉFÉRENCES

- BARAVIAN C. et QUEMADA D. 1995. *Les Cahiers de Rhéologie*, Vol. XIV, Numéro 1, 117-126.
- DE CARVALHO W. et DJABOUROV M. 1995. *Les Cahiers de Rhéologie*, Vol XIV, numéro 2, 637-645.
- MICHON C., CUVELIER G., LAUNAY B. et PARKER A. 1996. *J. Chim. Phys.*, 93, 819-827.
- PARKER A. et TILLY G. , 1994. In Philips G.O., Williams P.A. and Weldlock D.J. (eds), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 7*, 393-401, IRL press, London.
- PICULELL L., 1995. In : A. M. STEPHEN (ed), *Food Polysaccharides*, 205-244, M. Dekker, Inc., New York.
- PEIGNEY-NOURRY C., 1987. *Thèse de Docteur-ingénieur en Sciences alimentaires*, Universités de ParisVII, XI, ENSIA.

CARACTÉRISATION THIXOTROPIQUE DE LA GOMME DE GUAR

Barracó-Serra, M.; Adrià-Casas, M. A.; Torres-Cámara, R., López de Viñaspre, O.

Departament de Mecànica de Fluids
Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya
Avda. Diagonal, 647. Barcelona-08028

RÉSUMÉ

Nous présentons dans cette étude l'influence du temps dans le comportement rhéologique des solutions aqueuses d'hydrocolloïdes (gomme de guar). On a procédé à la détermination de la vitesse de déformation maximale pour ne pas voir de la rhéodestruction et on a quantifié la thixotropie par la considération de les surfaces définies chaque courbe reogrammique pour des essais répétitifs.

ABSTRACT

The object of this work was to study the rheological properties of hydrocolloid solution (guar gumm) and their correlation with time and environment conditions. The surfaces (under the rheogram) measure of repetitive rheogrammatic tests were a thixogrammatic parameter that represents the solution behaviour.

INTRODUCTION

Les gels d'hydrocolloïdes, connus ordinairement comme *gommes*, se retrouvent dans beaucoup d'applications dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique. L'utilisation des gommes (la gomme de guar dans ce cas là) est due à ses propriétés hautement viscofiantes et gelifiantes. Une des conséquences secondaires de son pouvoir viscofiant est aussi l'effet d'aide à l'émulsification. La réactivité avec les macromolécules protéiques et la formation de produits complexes stables, configurent les gommes comme des agents primaires pour des couches de protection. Tous ces faits provoquent le rôle d'additif de ses solutions aqueuses

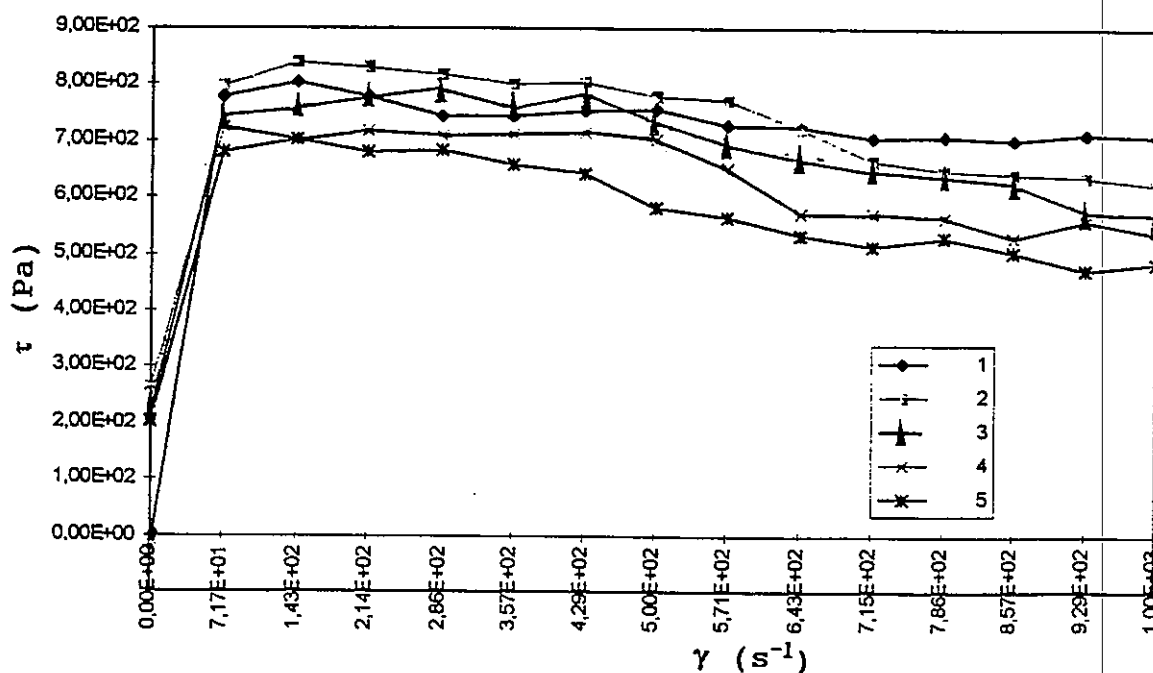
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Nous présentons dans cette étude l'influence du temps dans le comportement rhéologique de la façon suivante:

- Nous avons préparé des solutions en eau de concentrations 1%, 2%, 3%, 4% et 5% (relation poids/volume).

- D'abord nous avons analysé la vitesse de déformation maximale de toutes les solutions pour ne pas avoir de la rhéo-destruction.
- Après cela nous avons tracé les courbes rhéogrammiques successives, jusqu'à cette vitesse limite, sans arrêts intermédiaires.

Les températures essayées ont été 20°C, 30°C, 40°C et 50°C. Les mesures ont été faites avec un viscosimètre à cône-plateau type Haake Viscotester VT550 avec le cône rotatif de caractéristiques pK 2,5 at angle de 1°



CORBES RHÉOGRAMMIQUES SECESSIVES.

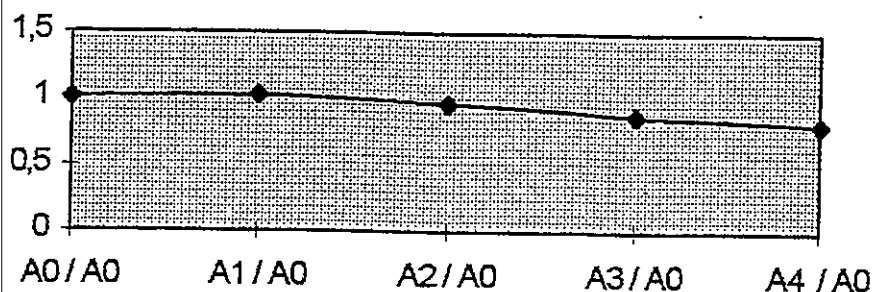
Gomme de guar (4%).
Température 40°C.

TRAITEMENT DES RÉSULTATS

Nous sommes partis du critère de Green et Weltmann, qui analyse la courbe d'hystérèse des rhéogrammes comme mesure du degré de thixotropie, pour chaque concentration et chaque température. On a quantifié le comportement thixotropique par la mesure des variations des aires thixotropiques (A_A) définies pour la branche montante de la corbe rhéogrammique et l'axe des vitesses de déformation. Nous avons défini le paramètre *vitesse de variation d'aire thixotropique* comme:

$$A_{SA} = \frac{dA_A}{dt}$$

Des du point de vue pratique nous avons procédé a cette détermination de façon adimensionnelle par rapport a la première surface.



RELATION D'AIRES THIXOTROPIQUES.

Gomme de guar (4%).
Température 40°C.

CONCLUSION

- En general, a chaque niveau cycle la surface de la courbe rhéogrammique est plus petite. Cet effet est plus remarquable en augmentant la température.
- Le comportement des échantillons est plastic et thixotropic.
- La mesure de la thixotropie avec la méthodologie proposée est valable, même pour montrer comportements anomals (concentration, 4% et température 40°C et 50°C). Il faut penser, pour cetttes conditions, l'existence des changements structurels.

BIBLIOGRAPHIE

- Dolz, M.; Hernández, M.J.; Pellicer, J. *Shear stress synergism index and relative thixotropic area*. Journal of Pharmaceutical Science 84/6, 728-732 (1995).
- Green, H.; Weltmann, R.N. *Analysis of the thixotropic pigment-vehicle suspensions*. Industrial and Engineering Chemistry, 15 (3), 201-206 (1943).
- Green, H.; Weltmann, R.N. *Equations of thixotropic breakdown for the rotational viscometer*. Industrial and Engineering Chemistry 18(3), 167-172 (1946).
- Cheftel, J.C.; Cheftel, H.; Besançon, P. *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*. Ed. Acubia (1992).
- Bavarian, C.; Quemadaa, D.; Parker, A. *A new methodology for rheological modelling of thixotropy. Application to hidrocolloids*. Proc. XIIth. Int. Congr. on Rheology (1996).

REMMERCIEMENTS

Nous tenons a remercier Mr.Pere Surià-Lladó pour sa collaboration expérimentale

RHEOLOGY OF TWO COMMERCIALY AVAILABLE COSMETIC OIL IN WATER EMULSIONS

A.H. Förster and T.M. Herrington*

Chemistry Department, Reading University, Whiteknights, Reading. RG6 6AD UK

Keywords: emulsion, rheology, cosmetics

Abstract

Rheological experiments were performed on two cosmetic o/w creams, CG Clarifying and CG Clean, before and after treatment (temperature, tumbling, centrifugation). Viscometry experiments were conducted in a shear rate range of 0.48-58.00 s⁻¹. Strain sweeps were carried out at 0.1 Hz, 1 Hz, 5 Hz, and 10 Hz. Finally frequency sweeps were performed in the linear viscoelastic region between 0.1 and 5 Hz. The characteristics of a "good" o/w cream were found to be: shear thinning behaviour; low yield stress; predominately elastic behaviour.

Résumé

Le comportement rhéologique de deux crèmes cosmétiques de type huile/eau (*CG Clarifying et CG Clean*), avant et après traitement (température, agitation, centrifugation) a été caractérisé. La viscosité des crèmes a été mesurée dans l'intervalle de vitesse de distorsion allant de 0.48 1/s à 58.00 1/s. Des essais de distorsion ont été réalisés aux fréquences de 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz. Enfin, des essais de fréquence ont été réalisés dans le domaine de comportement linéaire, à des fréquences comprises entre 0.1 Hz et 5 Hz. Il en résulte que les caractéristiques rhéologiques d'une bonne crème huile/eau sont les suivantes: comportement fluidifiant; faible seuil de plasticité; comportement essentiellement élastique.

Introduction

In recent years the cosmetic industry has acknowledged the importance of rheological assessments of raw materials as well as of the finished products. It has become possible to simulate the stresses encountered during

* To whom correspondence should be addressed

manufacturing, packaging, distribution, storage and application. Rheology has been also found to be extremely useful in terms of product characterisation and improvement. It is well known that the flow characteristics are among the most significant properties of a cosmetic emulsion. Consumers have various expectations in terms of stability, body, texture, consistency, greasiness, etc. and these parameters have a crucial impact on their buying preference. The industry has to be aware of this and should seek to meet the consumer demands. Indeed, most recent progress in the knowledge and understanding of emulsions has resulted in more sophisticated designs of cosmetic emulsions satisfying the desired properties of a "good" cream. In previous experiments¹ two w/o creams were tested. The results were used to identify the properties of a "good" w/o cream, which is well accepted by consumers. In this work two o/w creams - Cover Girl Clean Make-up and Cover Girl Clarifying, were chosen.

Experimental

Materials

The two pigmented commercial products, CG Clean Make-up and CG Clarifying Make-up, were obtained directly from the supplier. All experiments were performed on one sample batch avoiding problems occurring from differences in composition between various batches.

Rheological measurements

Two fundamentally different rheological experiments were performed using a strain-controlled Bohlin VOR rheometer. Firstly the sample was subjected to steady shear in a shear rate range of 0.45-58.00 s⁻¹. Although these experiments may result in a breakdown of the internal network, they help to characterise the sample behaviour. In this case the Casson model (Equation 1) was used to obtain the Casson plastic viscosity (η_{CA}) and the Casson yield stress (σ_{CA}).

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{CA}} + \sqrt{\eta_{CA}} \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Secondly oscillatory experiments were performed. Since cosmetic creams exhibit viscoelastic properties strain and frequency sweeps were carried out. The strain sweep measurements were used to determine the critical strain at which the system changes from linear to non linear viscoelastic response. The runs were conducted at frequencies of 0.1 Hz, 1 Hz, 5 Hz, and 10 Hz. The frequency sweeps were performed in the linear viscoelastic region between 0.1 Hz and 5 Hz. In both cases the storage (elastic) modulus G'

(Equation 2) and the dynamic viscosity η' (a measure of the viscous component, Equation 3) were obtained.

$$G^* = G' + iG'' \quad (2)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (3)$$

All measurements were performed at 35 °C, representing the approximate temperature encountered during topical application. Different stresses were administered to the samples before rheological measurements were taken. The samples were kept at 50 °C for 48 h or 2 weeks; they were tumbled at 40 rpm for 48 h or 2 weeks; or they were kept for 24 h at 50 °C and then centrifuged for 1 h at 4000 rpm. Two different geometries were used for the work: a bob and cup (C14) geometry for the oscillation tests; and a serrated plate (SP) for the viscosity measurements. No evidence of wall slip was found in the applied shear rate range by carrying out the same experiments in two different geometries.

Results and Discussion

CG Clarifying was the first chosen commercial o/w cream. Figure 1 illustrates the viscometry results, and the Casson parameters are presented in Fig. 2. All samples exhibited a shear thinning behaviour. The sample which was temperature treated and centrifuged, appeared to have suffered the biggest structural loss in its network ($\sigma_{CA} = 2.1$ Pa). The temperature treated sample showed a slight increase in yield stress ($\sigma_{CA} = 6.7$ Pa) when compared to the untreated sample ($\sigma_{CA} = 6.1$ Pa). The other samples indicated a structural loss by exhibiting a decrease in σ_{CA} . These findings are similar to the earlier w/o examined creams, where the temperature treated samples showed an increase in σ_{CA} and the tumbling and centrifuging treatments also resulted in a decrease of σ_{CA} . The η_{CA} values did not change significantly, apart from the temperature treated sample, which showed a decrease from $\eta_{CA} = 4.9$ Pa s (for the untreated sample) to $\eta_{CA} = 1.9$ Pa s. These findings can be explained by a simultaneous evaporation/coalescence phenomenon, which would result in slightly bigger droplets, leading to a smaller surface area of the interface, resulting in less friction within the sample and hence a decrease in η_{CA} and a slight increase in σ_{CA} .

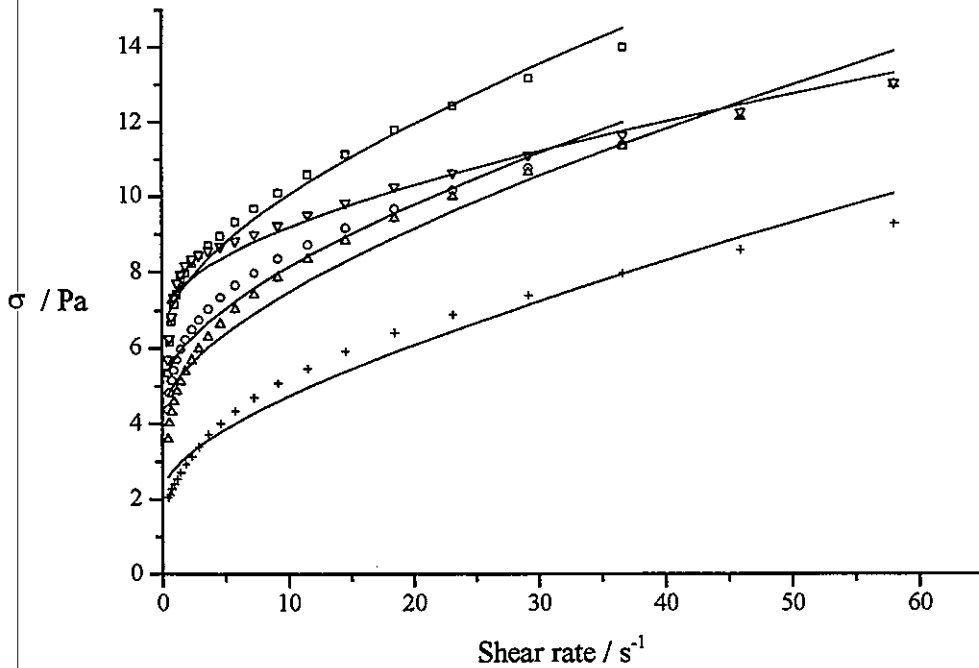


Figure 1. Viscometry results of CG Clarifying: (□) no treatment; (○) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (∇) 48 h at 50 °C; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

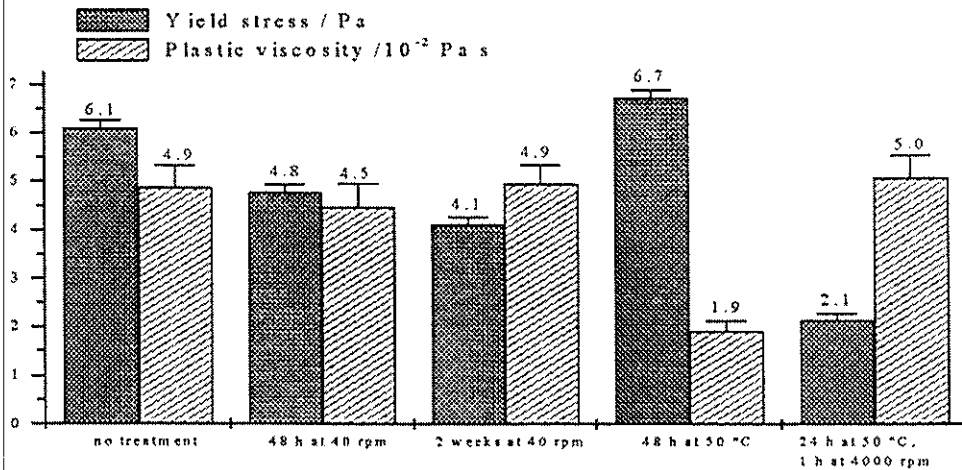


Figure 2. Casson parameters for CG Clarifying samples.

Secondly strain sweep experiments were conducted, the results at 1 Hz are illustrated in Fig. 3 and Fig. 4. G' and η' values were obviously lower after each of the treatments. The centrifuged sample again exhibited the lowest G' and η' values, followed by the sample which was tumbled for 2 weeks. These results agree with the low σ_{CA} values for both samples. Comparison of the results obtained at different frequencies is shown in Fig. 5. The curves of the untreated sample illustrate clearly the relationship between G'

and η' and the frequency. With increasing frequency the η' values decreased and the G' values revealed the opposite behaviour.

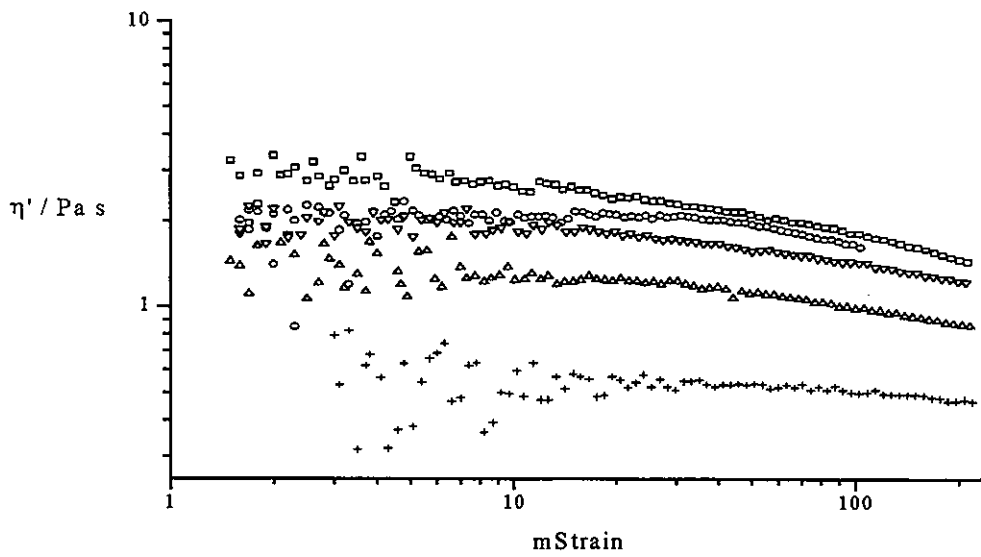


Figure 3. Variation of G' as a function of strain at 1 Hz for CG Clarifying: (\square) no treatment; (\circ) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (∇) 48 h at 50 °C; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

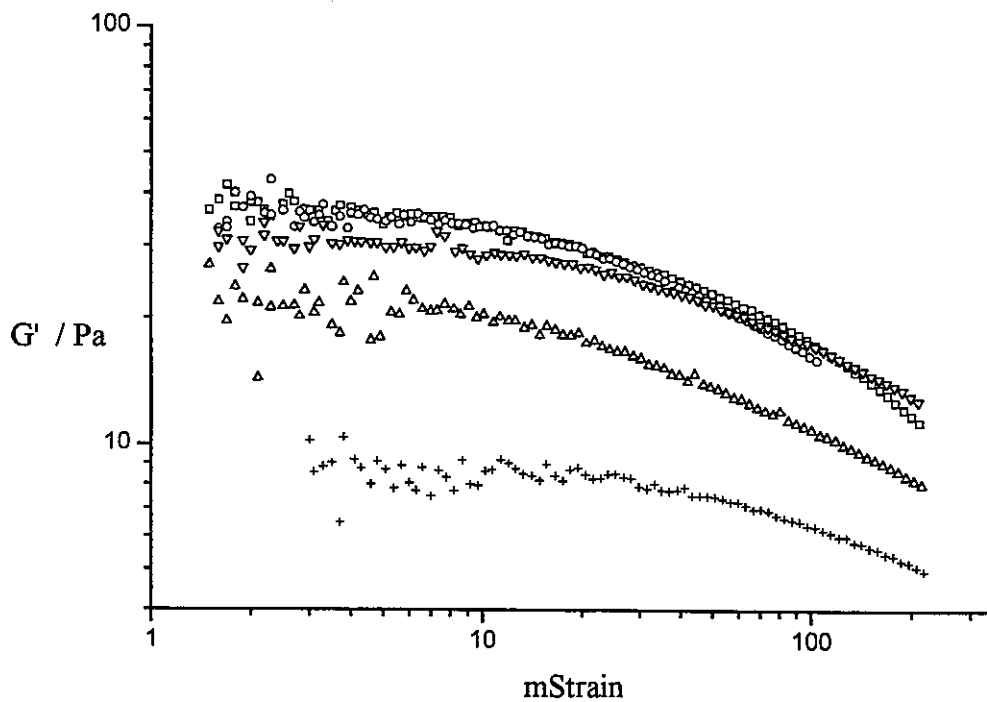


Figure 4. Variation of G' as a function of strain at 1 Hz: (\square) no treatment; (\circ) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (∇) 48 h at 50 °C; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

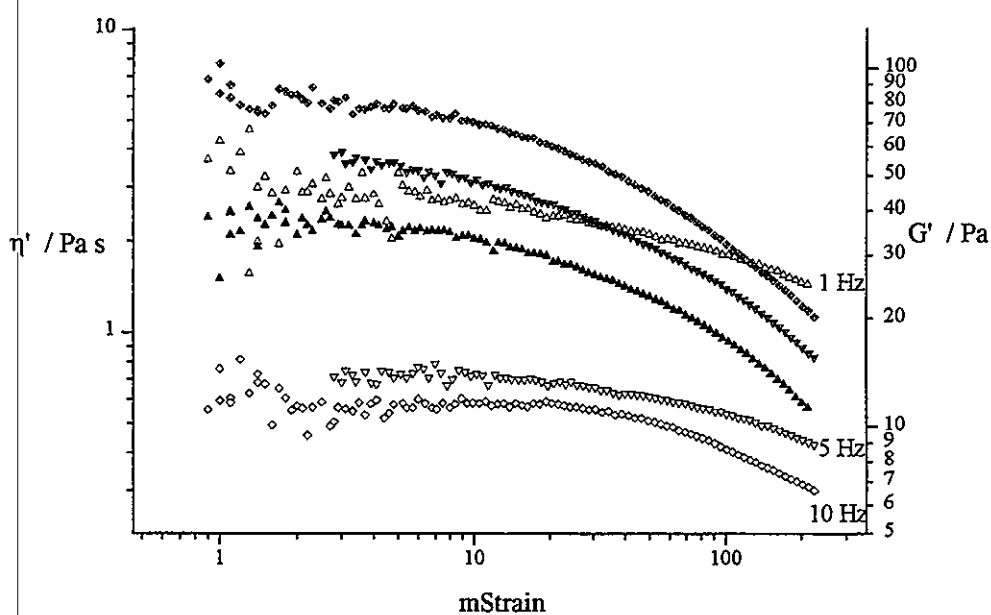


Figure 5. Variation of G' and η' of untreated CG Clarifying as a function of strain: (solid) G' ; (open) η' .

During frequency sweep (Fig. 6) G' values for the centrifuged sample were found to be the lowest followed by the 2 weeks tumbled sample.

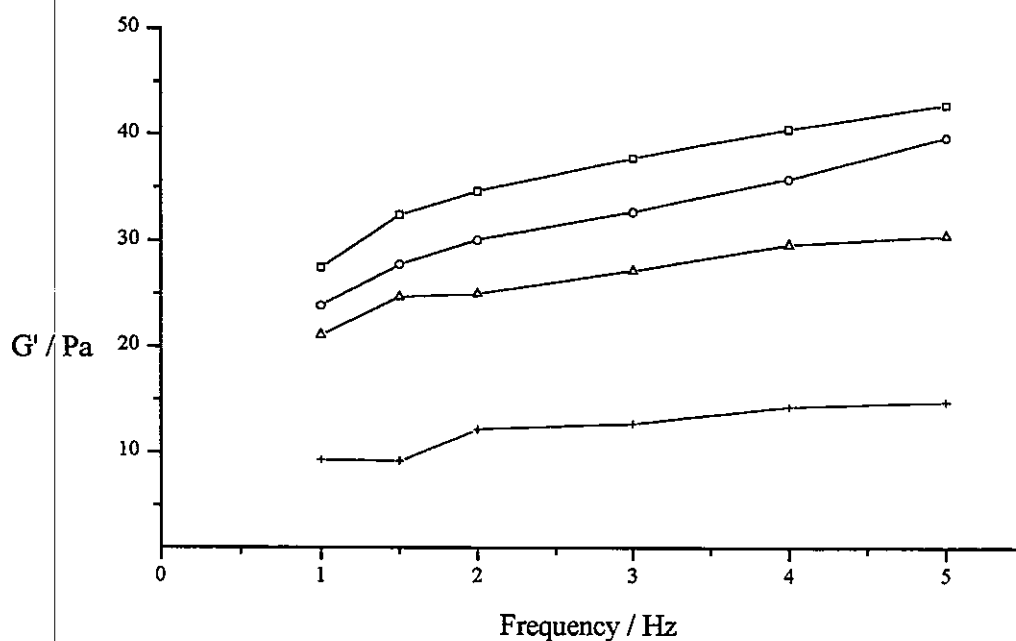


Figure 6. Variation of G' as a function of frequency for CG Clarifying: (□) no treatment; (○) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

In order to confirm the results obtained from the first sample, a second commercial sample, CG Clean, was examined in the same fashion. The viscometry results are shown in Fig. 7, and the Casson parameters in Fig. 8. This time the tumbled samples exhibited a gain in structure resulting in an increase in σ_{CA} (3.4 Pa, 3.0 Pa). The σ_{CA} values for the other treatments were fairly constant.

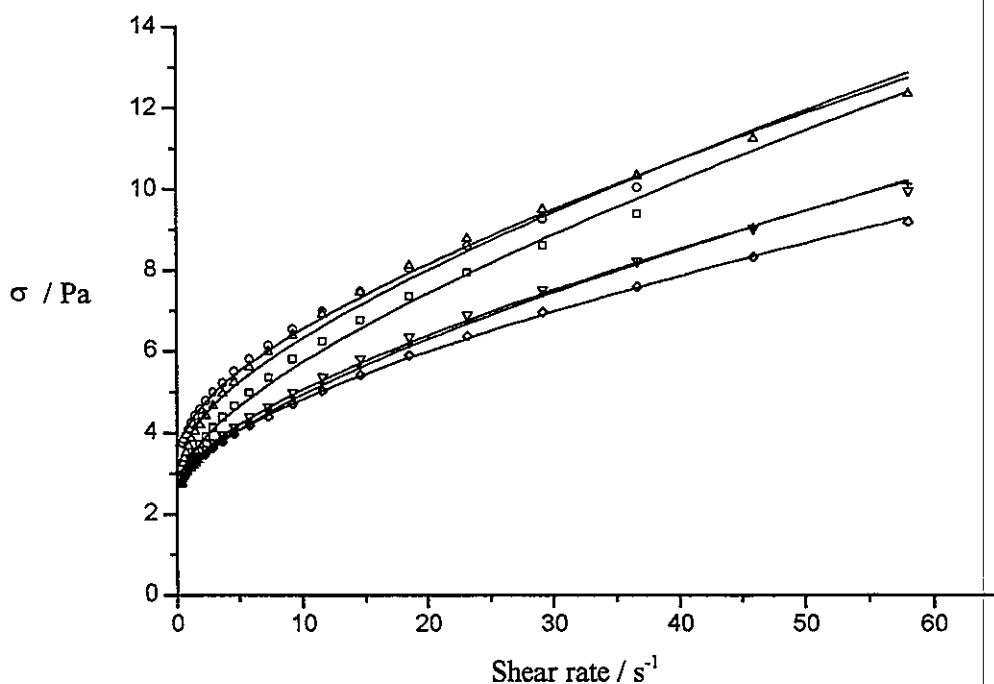


Figure 7. Viscometry results of CG Clean: (□) no treatment; (o) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (∇) 48 h at 50 °C; (◇) 2 weeks at 50 °C; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

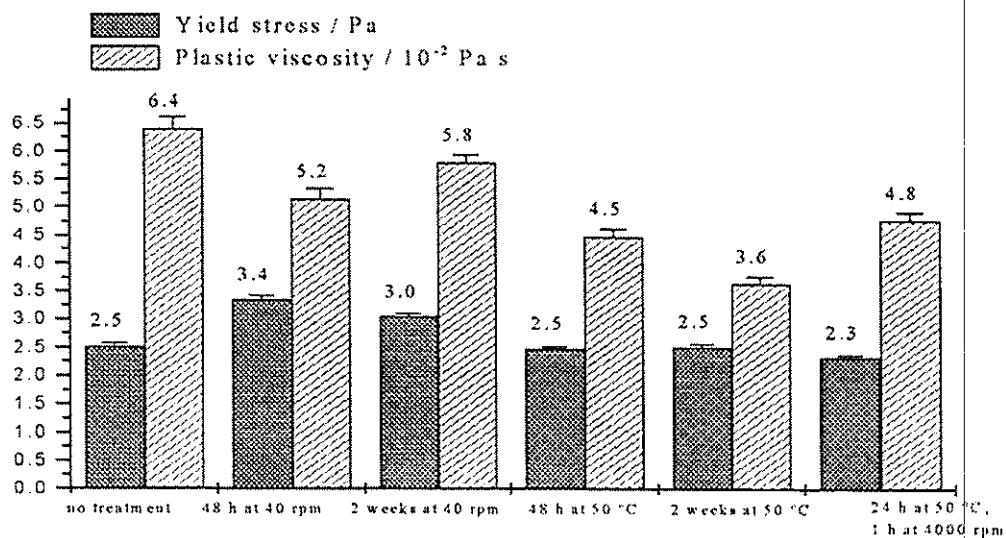


Figure 8. Casson parameters for CG Clean samples.

The fact that the tumbled samples for CG Clarifying showed a clear structural loss (Fig. 2), is in disagreement with the gain of structure in CG Clean. The slight increase in yield stress could be a result of a simultaneous flocculation/coalescence process. CG Clean has got a lower external water volume fraction. This will result in oil droplets with stronger interactions. During tumbling, which is basically a constant mixing of the sample, these droplets have a higher chance of interacting with each other, which leads to the formation of flocs, resulting in a higher σ_{CA} . On the other hand the constant movement could result in the formation of bigger droplets due to coalescence, of which the lower η_{CA} is an indication.

The strain sweep experiments (Fig. 9, Fig. 10) at 1 Hz showed a decrease in G' and η' values for all treatments. Whereas for the previous sample the centrifuged treatment resulted in the lowest G' and η' values, this time the temperature treatments gave the lowest η' values but for G' temperature and centrifugation were resulting in very similar curves. For the sample tumbled for 2 weeks, Fig. 11 shows the results at different frequencies. The same trend as seen earlier with CG Clarifying can be found here. η' values decreased and G' values increased with increasing frequency.

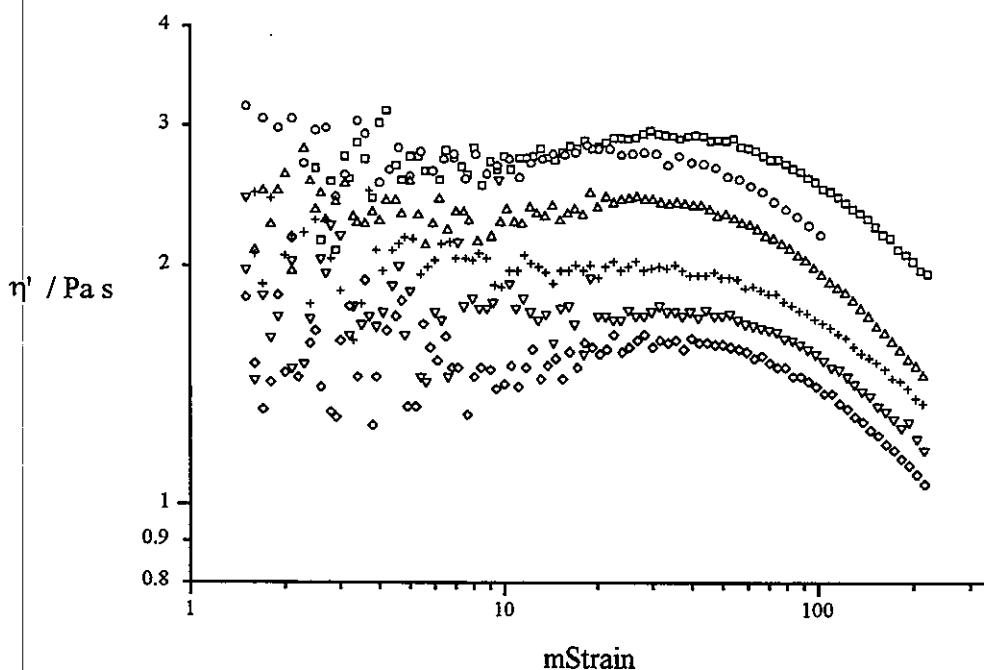


Figure 9. Variation of η' as a function of strain at 1 Hz for CG Clean: (\square) no treatment; (\circ) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (∇) 48 h at 50 °C; (\diamond) 2 weeks at 50 °C; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

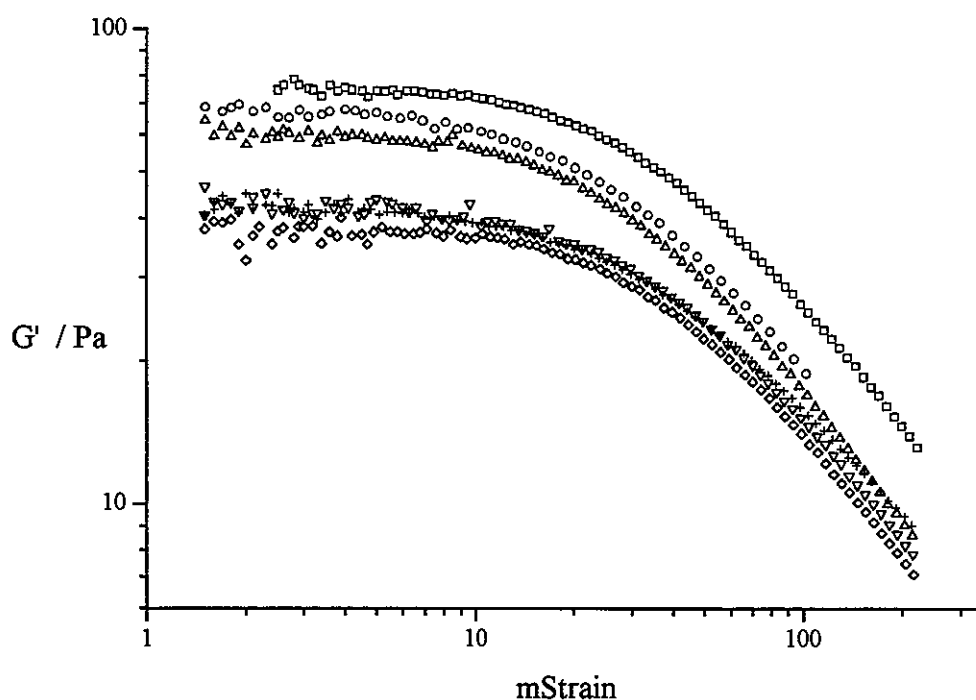


Figure 10. Variation of G' as a function of strain at 1 Hz for CG Clean: (□) no treatment; (o) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (∇) 48 h at 50 °C; (◇) 2 weeks at 50 °C; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

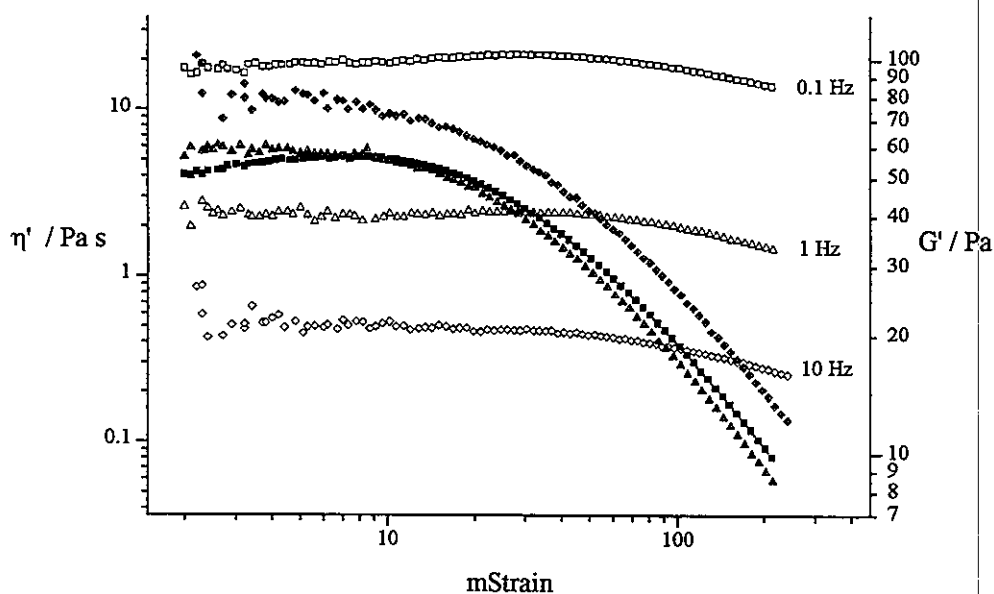


Figure 11. Variation of G' and η' of 2 weeks tumbled CG Clear samples as a function of strain: (solid) G' ; (open) η' .

In Fig. 12 the results from the frequency sweep are illustrated. Confirming the finding from the viscometry experiments, G' values of both tumbled

samples show the highest values. The lowest values were found for the sample which was temperature treated for two weeks.

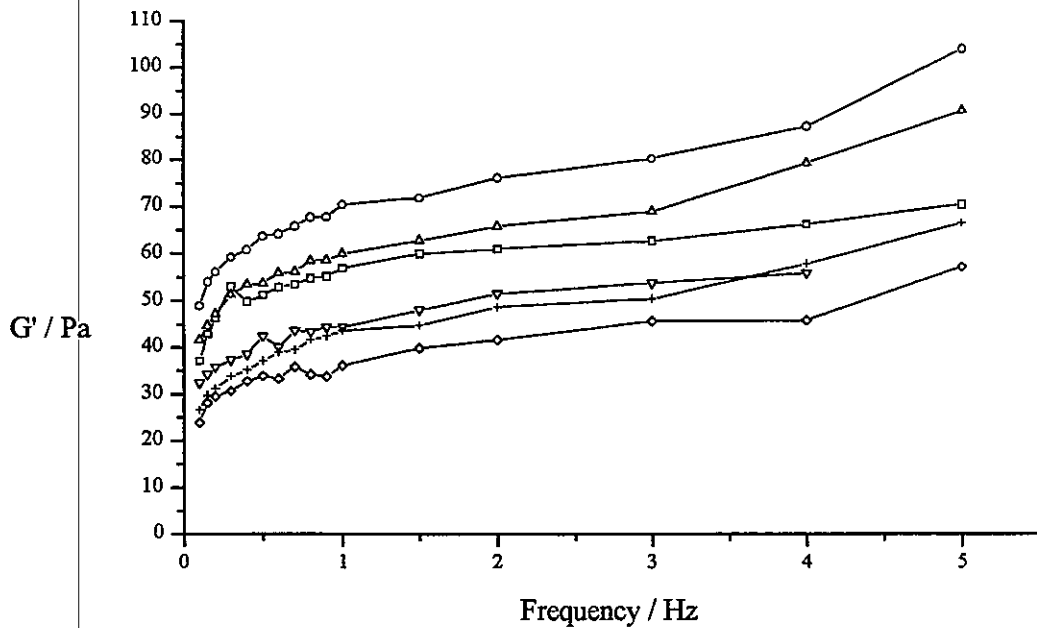


Figure 12. Frequency sweep results of CG Clean: (□) no treatment; (o) 48 h at 40 rpm; (Δ) 2 weeks at 40 rpm; (∇) 48 h at 50 °C; (◇) 2 weeks at 50 °C; (+) 24 h at 50 °C, 1 h at 4000 rpm.

Conclusion

Generally it can be concluded that a “good” o/w cream should have the following parameters. The samples tested exhibited a shear thinning behaviour combined with a low yield value. The values were found to be much lower than for the previously examined w/o creams, suggesting a lower internal phase volume fraction for the o/w creams. As for the w/o creams, it was found that the elastic component was higher than the viscous one, suggesting the existence of a strong internal network.

References

1. Förster, A.H. and Herrington, T.M., *Int. J. Cosm. Sci.*, **19**, 1-19, (1997).

SEPARATION DE PHASE, RHEOLOGIE ET STRUCTURE DES MELANGES CASEINE MICELLAIRE-GALACTOMANNANES

Sophie BOURRIOT, Catherine GARNIER et Jean-Louis DOUBLIER.
Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules, INRA, BP 71 627,
44316 Nantes Cedex 3, France.

Résumé : Les propriétés des mélanges caséine micellaire-galactomannanes ont été étudiées à 20°C, pH 7 et dans NaCl 0,25M. Dans ces conditions, ces mélanges donnent lieu à une de séparation de phase, probablement liée à un mécanisme de déplétion-floculation. Les propriétés d'écoulement et les caractéristiques viscoélastiques des polyosides sont très fortement modifiées en présence de caséine micellaire. La structure de ces mêmes systèmes est observée en microscopie confocale à balayage laser (MCBL) ; il apparaît alors très clairement que le processus de séparation de phase se traduit par la formation d'un réseau continu principalement constitué de micelles de caséine agrégées.

Abstract : The properties of micellar casein-galactomannan mixed systems have been investigated at 20°C, pH 7 and in 0.25M NaCl. In these conditions, the mixtures tended to phase separate probably due to depletion-flocculation mechanisms. The rheological properties of these mixed systems have been investigated and modifications of the flow and the viscoelastic properties were clearly evidenced in the two-phase domain. The ultrastructure of the galactomannan-micellar casein mixtures has been described using confocal laser scanning microscopy. In the biphasic domain, microscopic observations showed that the phase separation process has yielded a continuous network mostly composed of the aggregated micellar casein.

Introduction

Les mélanges de biopolymères sont très utilisés dans l'industrie agro-alimentaire en vue de donner aux produits la texture désirée. Ils sont notamment très présents dans la formulation des produits laitiers où la caséine micellaire représente la fraction protéique majoritaire (environ 80%, (1)). La connaissance des mécanismes intervenant dans les mélanges caséine-polyoside est alors indispensable à la maîtrise des propriétés spécifiques ainsi qu'à la mise au point de produits laitiers stables.

Les caséines micellaires ont un diamètre compris entre 20 et 600 nm (2) ; elles sont constituées de différentes fractions de caséine (α_s_1 , α_s_2 , β , κ) qui s'organisent au sein de la micelle en fonction de leur degré

d'hydrophobicité. La cohésion de la micelle est assurée par des ponts de phosphate de calcium ainsi que par des liaisons hydrophobes entre les différentes fractions de caséines (3). La micelle de caséine est ainsi en équilibre dynamique avec son environnement (4, 5).

Les galactomannanes sont principalement utilisés dans l'industrie en tant qu'agents épaississants. Leur chaîne principale est constituée d'unités D-mannopyranose liées en $\beta(1-4)$, portant des branchements latéraux constitués d'une seule unité D-galactopyranose liée en $\alpha(1-6)$ à la chaîne principale (6). Les différents galactomannanes, guar et caroube, se distinguent par le rapport mannose sur galactose qui est de l'ordre de 1,8 pour le guar et de 3,5 pour la caroube.

L'objectif de l'étude est (i) de comprendre les mécanismes physico-chimiques entre la caséine micellaire et un polyoside neutre et (ii) de caractériser le comportement des mélanges. Dans cette optique, une étude rhéologique a permis de caractériser l'organisation des systèmes d'un point de vue macroscopique. L'ultrastructure des mélanges a ensuite été observée par microscopie confocale à balayage laser (MCBL). Enfin, les diagrammes de phase correspondant aux différents systèmes ont été établis afin de connaître l'état des mélanges en fonction de leur composition.

Matériels et méthodes

Les caséines micellaires (CM) sont des phosphocaséinates de calcium natifs purifiés par ultrafiltration puis lyophilisés. Elles sont préparées au Laboratoire de Recherches et de Technologies Laitières de l'INRA de Rennes par P. Schuck. Leurs caractéristiques sont les suivantes : teneur en protéines : 90,7% ; protéines autres que caséine : 5% ; lactose 0,5% ; sels : 8,3%. Les échantillons de galactomannanes sont fournis par la société Systems Bio Industry (SBI, France). La viscosité intrinsèque de l'échantillon de gomme guar (G) est de 12,9 dl/g à 20°C dans une solution de chlorure de sodium à 0,25M et de 7,4 dl/g pour l'échantillon de caroube (LBG).

Les caséines micellaires sont dispersées à 10% (en poids) dans une solution de chlorure de sodium à 0,25M, à 20°C et à pH 7 par traitement aux ultrasons pendant 8 minutes à 50 Watts. La distribution en taille est contrôlée par un granulomètre laser (Malvern Mastersizer IP) et le diamètre moyen est de l'ordre de 300 nm, ce qui est en accord avec les données de la littérature (2). Les solutions de galactomannanes sont préparées à 1% (en poids) dans une solution de chlorure de sodium à 0,25M, à 20°C, sous agitation magnétique pendant une heure puis chauffées à 80°C pendant 30 minutes. Afin de comparer les diagrammes de phase, l'échantillon de guar a été dépolymérisé à la suite d'un traitement aux ultrasons (40 s à 10 Watts). La viscosité intrinsèque est alors abaissée à 8,5 dl/g. Les mélanges sont préparés à 20°C dans des tubes à essai.

L'étude rhéologique a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée, le Rheometrics Fluid Spectrometer (RFS II ; Piscataway, USA), équipé d'un système de mesure "cône-plan" (diamètre : 5 cm ; angle avec le plan : 0,04 rad ; distance de troncature : 50 μm). Les mesures ont été effectuées en régime permanent et en régime harmonique à 20°C et après un temps d'attente de 5 heures.

Les observations en MCBL ont été réalisées avec un microscope inversé Zeiss LSM 410 Axiovert, en mode fluorescence. La caséine micellaire est marquée avec de l'ANS (1-8-anilino-naphtalène sulfonate) qui a la propriété de s'adsorber au niveau des zones hydrophobes des protéines. Dans cet état particulier, l'ANS est fluorescent dans l'Ultraviolet. La longueur d'onde d'excitation du laser UV utilisé est 364 nm et l'émission de fluorescence est enregistrée entre 450 et 497 nm. Les échantillons de galactomannanes sont marqués de façon covalente avec de la rhodamine iso-thiocyanate (RITC). Le RITC peut être excité par un second laser à une longueur d'onde de 543 nm ; l'émission de fluorescence est alors enregistrée à une longueur d'onde supérieure à 570 nm. Les mélanges sont placés entre lame et lamelle. Ils sont observés avec un objectif de grossissement 40 à immersion dans l'eau.

Les diagrammes de phase ont été établis en fonction de la concentration en biopolymères des mélanges. Après un délai de 24 heures, les mélanges sont centrifugés à 1 500 g pendant 30 minutes. La séparation de phase est alors détectée à l'œil nu, les deux phases étant distinctement séparées lorsque la démixtion a lieu. La phase supérieure est enrichie en galactomannanes alors que la phase inférieure contient principalement des caséines. La teneur en caséines de la phase supérieure est obtenue par dosage des protéines à 277 nm au spectrophotomètre et les galactomannanes sont dosés au réfractomètre. La composition de la phase inférieure est alors déduite à partir des volumes.

Résultats

Courbes d'écoulement

La Figure 1 montre les courbes d'écoulement d'une solution de guar à 0,2%, d'une suspension de caséines à 3%, d'un mélange contenant 0,2% de guar et 1% de caséines et enfin, d'un mélange contenant 0,2% de guar et 3% de caséines. Il faut par ailleurs rappeler que la teneur en caséines du lait est de l'ordre de 3%. La suspension de caséines présente un comportement newtonien et est très peu visqueuse ($\eta = \tau/\dot{\gamma} = 9.10^{-3}$ Pa.s).

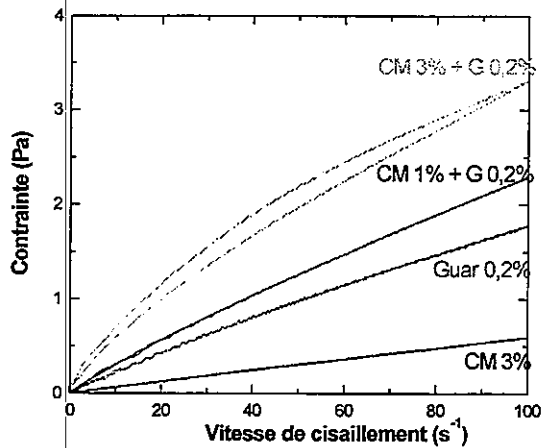


Figure 1 : Propriétés des mélanges sous cisaillement.

La solution de galactomannanes est légèrement rhéofluidifiante avec une viscosité apparente à 100 s^{-1} de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.s}$. Par contre, dans le cas des mélanges, les propriétés d'écoulement sont très nettement modifiées. La viscosité apparente des mélanges augmente et elle est supérieure à la somme des viscosités des systèmes contenant un seul type de macromolécules à la même concentration que dans le mélange. De plus, le mélange contenant 0,2% de guar et 3% de caséines présente un comportement légèrement thixotrope.

Propriétés viscoélastiques

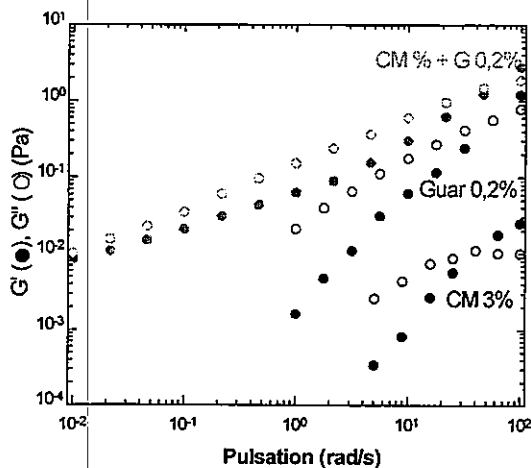


Figure 2 : Propriétés viscoélastiques des mélanges

La Figure 2 illustre le comportement viscoélastique des trois systèmes précédents. Les modules conservatif G' et dissipatif G'' sont portés en fonction de la pulsation ω . Dans le cas de la suspension de caséines et de la solution de guar, G' et G'' dépendent très fortement de la pulsation et les valeurs du module G' sont nettement inférieures à celles de G'' sur la majorité de la gamme de fréquences. Les systèmes à un seul type de

composant ont un comportement viscoélastique typique d'une solution macromoléculaire sans aucune organisation des biopolymères dans le milieu. En revanche, le système mixte Caséine-Guar présente des propriétés viscoélastiques très différentes. G' et G'' sont en effet nettement moins dépendants de la pulsation; en outre, les valeurs des modules G' et G'' sont plus élevées. Le système Caséines - Guar se comporte donc comme un système légèrement structuré.

D'après les mesures rhéologiques, aussi bien en régime permanent qu'en régime harmonique, il apparaît très nettement que l'ajout des galactomannanes aux caséines micellaires conduit à la formation de systèmes structurés. La structuration est par ailleurs d'autant plus prononcée que la concentration en biopolymères est élevée.

Observations microscopiques

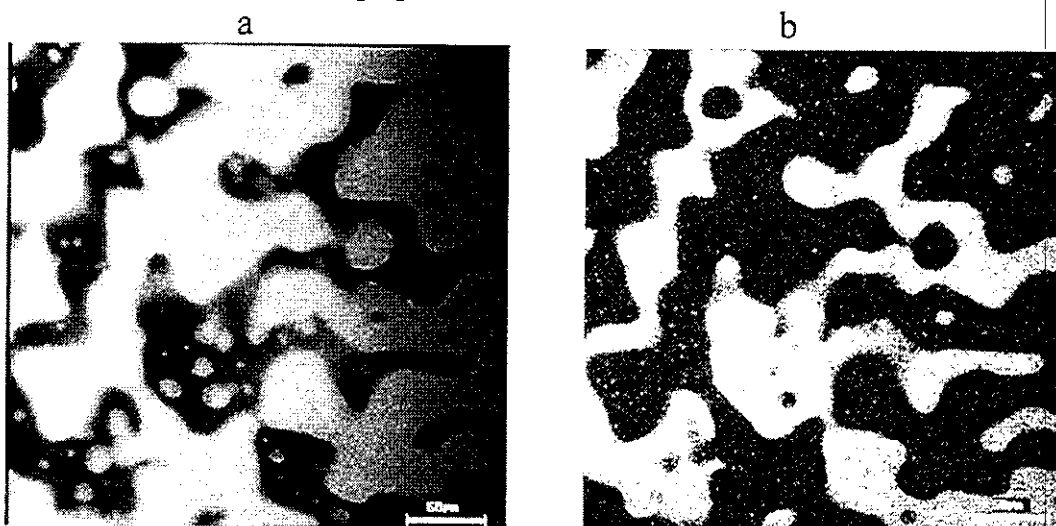


Figure 3 : Mélange Caséine (ANS)/Guar-RITC; observation à 364 nm (a), à 543 nm (b).

La Figure 3a correspond à un mélange contenant du guar marqué au RITC et des caséines micellaires marquées à l'ANS. Ce mélange est observé à 364 nm, c'est à dire à une longueur d'onde proche de la longueur d'onde correspondant au maximum d'excitation de l'ANS (372 nm). Les zones claires correspondent alors à la fluorescence de l'ANS et révèlent ainsi la présence des caséines micellaires. Par contraste, les zones sombres correspondent au guar, le RITC n'étant pas fluorescent à cette longueur d'onde. La Figure 3b illustre le même mélange, pris dans le même plan focal mais observé cette fois à 543 nm (longueur d'onde d'excitation du RITC). Les zones claires correspondent sur cette photographie à la fluorescence du RITC, ce qui permet de localiser la gomme guar dans le mélange ; par contraste, les zones sombres correspondent aux caséines micellaires. La comparaison des deux photographies précédentes permet d'observer que les zones claires de la photographie 1 correspondent aux

zones sombres de la deuxième photographie et inversement. Il est alors possible de localiser très précisément les biopolymères dans le mélange en fonction de la longueur d'onde choisie. Les observations suivantes seront réalisées à 364 nm, permettant ainsi de localiser directement les caséines micellaires.

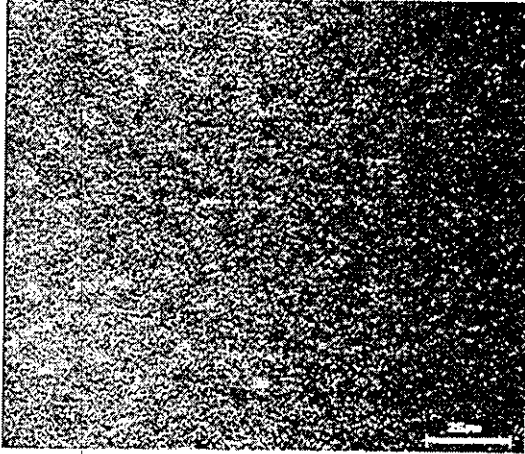


Figure 4 : Mélange Caséine (0,3%) + Guar (0,2%)
Observation à 364 nm.

La Figure 4 montre un mélange contenant 0,2% de guar et 0,3% de caséines micellaires. La fluorescence est répartie régulièrement dans le mélange, indiquant que les caséines sont dispersées de façon homogène dans le système.

La Figure 3 correspond à un mélange contenant 0,2% de guar et 3% de caséines (les concentrations sont identiques à celles utilisées pour les mesures rhéologiques). Dans ces conditions, les caséines micellaires apparaissent concentrées dans des gouttelettes d'une taille très variable (10-100 μ m) qui tendent à coalescer. Rappelons que la taille d'une micelle est de l'ordre de 0,3 μ m. Nous pouvons alors supposer que les caséines micellaires se sont agrégées et constituent la phase continue du milieu, structurant ainsi le système. Dans ce mélange, deux phases coexistent ; l'une est enrichie en caséines, l'autre est plus concentrée en guar. En revanche, pour de plus faibles concentrations, la séparation de phase n'a pas lieu (Figure 4).

Diagrammes de phase

D'après les observations microscopiques, il apparaît que les mélanges caséine-galactomannane démixtent au delà d'une certaine concentration en biopolymères. Les diagrammes de phase ternaires ont alors été établis afin de connaître l'état, monophasique ou biphasique, des mélanges en fonction de leur composition.

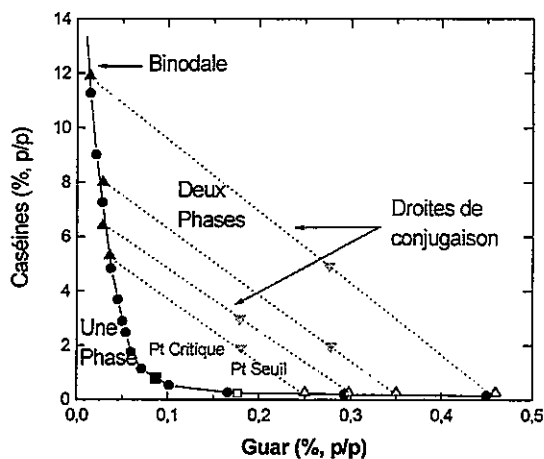


Figure 5 : Diagramme de phase du système caséines micellaires-guar dans NaCl 0,25M, à 20°C et à pH 7.

La Figure 5 présente les principales caractéristiques du diagramme de phase caséine-guar à 20°C et en présence de 0,25M NaCl. La courbe séparant la région monophasique de la région biphasique est la binodale (trait continu). Elle est construite par observation directe de la séparation de phase dans les tubes (points ●). Les mélanges initiaux, pris dans la zone biphasique (points ▼) se séparent alors en deux phases, la phase inférieure dont la composition est représentée par les points (▲) et la phase supérieure dont la composition est représentée par les points (Δ). L'analyse de chacune des phases permet de tracer les droites de conjugaison du diagramme. On sait que les mélanges dont la composition se situe sur une même droite de conjugaison se séparent en deux phases ayant les mêmes concentrations, seuls les volumes diffèrent. Le point critique (■) correspond à la composition d'un système démixtant en deux phases de même composition et de même volume (7) ; les coordonnées du point critique sont 0,8% de caséines et 0,09% de guar. Le point seuil (□) est défini comme la plus faible concentration totale en biopolymères conduisant à la séparation de phase (7) ; les coordonnées sont 0,18% de guar et 0,22% de caséines ; la concentration minimale donnant lieu à la démixtion est donc 0,40% pour le système caséine-guar.

La Figure 6 compare les binodales obtenues pour les systèmes caséine-guar, caséine-caroube et caséine-guar dépolymérisé. En présence de caroube et de guar dépolymérisé, le domaine monophasique est plus étendu que dans le cas du mélange caséine-guar. Les trois galactomannanes diffèrent par leur structure et par leur viscosité intrinsèque. La concentration en galactomannanes est multipliée par la viscosité intrinsèque de chaque galactomannane (Figure 7) ce qui permet de s'affranchir de la masse moléculaire des échantillons. Dans ces conditions, les trois binodales sont superposées. Il apparaît alors que la différence de structure n'affecte pas le comportement de séparation de

phase des systèmes. Seule la variation de la viscosité intrinsèque, donc la différence de volume occupé par la macromolécule, a une influence sur l'étendue des zones monophasique et biphasique

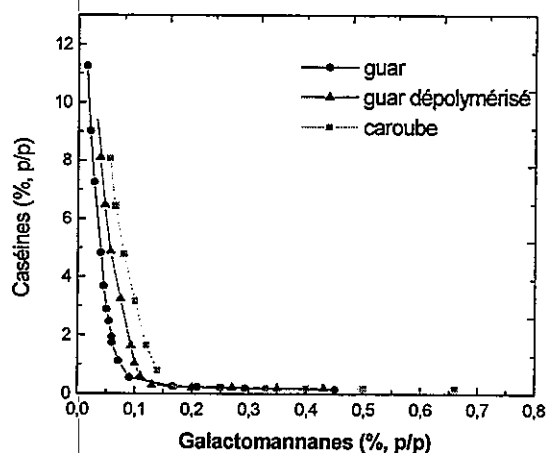


Figure 6 : Diagrammes de phase des systèmes caséine-guar, caséine-guar dépolymérisé, caséine-caroube.

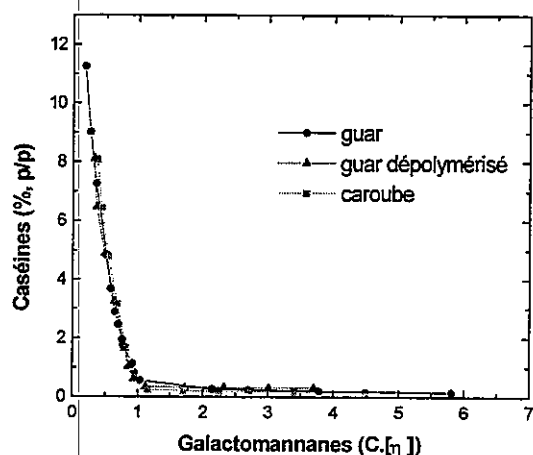


Figure 7 : Influence de la structure sur le comportement de séparation de phase des mélanges caséine-galactomannanes.

Discussion

Les résultats obtenus en rhéologie montrent une transition d'une solution macromoléculaire à un système structuré lorsque des galactomannanes sont ajoutés aux caséines micellaires, qu'il s'agisse de gomme guar ou de caroube (des résultats similaires ont été obtenus avec ce dernier galactomannane). D'après les observations microscopiques, ce comportement particulier est lié à un phénomène de séparation de phase. La démixtion peut alors être attribuée à l'agrégation des caséines micellaires, probablement par un mécanisme de déplétion-floculation. Le principe de la déplétion-floculation a été établi par Asakura et Oosawa (8, 9) dans le cas de sphères rigides en présence d'un polymère. Cette théorie

permet d'expliquer comment une suspension de particules sphériques peut être floculée lorsqu'un polymère est ajouté dans le milieu. Si le volume occupé par le polymère est supérieur à celui disponible entre deux particules, le polymère est exclu de la zone interparticulaire. La pression osmotique de la solution environnante est alors supérieure à la pression osmotique de la zone d'exclusion. Les particules ont tendance à se rapprocher afin de limiter la différence de pression, ce qui conduit à leur agrégation. En première approximation, les micelles de caséine peuvent être assimilées à des sphères et, de la même façon, les galactomannanes peuvent être exclus de l'espace existant entre les micelles, ce qui se traduit dans le milieu par une agrégation des caséines micellaires. Nous disposons de certains arguments qui tendent à confirmer cette hypothèse. Tout d'abord, nous avons observé que le mélange caséine (3%)-guar (0,2%) présente un comportement thixotrope ; l'organisation du système est ainsi perturbée sous l'action du cisaillement, indiquant que les liaisons entre les micelles de caséines sont de faible énergie. Ensuite, la dilution d'un système agrégé conduit à un système homogène stable, confirmant ainsi la nature des interactions entre les caséines (10) ; de plus, cette expérience montre que le processus d'agrégation est réversible et qu'il est fonction du volume disponible entre les caséines pour le galactomannane, ce qui est en accord avec le mécanisme de déplétion-floculation. Enfin, nous avons vu que la zone monophasique était moins importante pour le système caséine-guar que pour les systèmes caséine-caroube et caséine-guar dépolymérisé. Cette différence peut être expliquée par le biais de la déplétion-floculation. L'échantillon de guar a en effet une viscosité intrinsèque supérieure à celles des échantillons de caroube et de guar dépolymérisé ; il occupe ainsi un volume plus grand en solution et est, par conséquent, plus facilement exclu de l'espace entre les micelles de caséine. L'agrégation des micelles se fait donc pour des concentrations plus faibles en présence de guar qu'en présence de caroube ou de guar dépolymérisé.

En conclusion, il apparaît très clairement que les modifications du comportement des galactomannanes en présence de caséines peuvent être attribuées à l'agrégation de la caséine micellaire par floculation, induite par la présence des galactomannanes.

Remerciements

Nous remercions l'Institut CANDIA pour l'aide financière apportée à un des auteurs (S. Bourriot).

Références

1. H.E. Swaisgood, 'Developments in Dairy Chemistry', Fox P.F. (ed.), Applied Science Publishers, 1982, **1**, 1.
2. D.G. Schmidt, 'Developments in Dairy Chemistry', Fox P.F. (ed.), Applied Science Publishers, 1982, **1**, 60.
3. H.J.M. Van Dijk, *The Netherland Milk and Dairy Journal*, 1990, **44**, 65.
4. C. Holt, 'Advances in Protein Chemistry', Anfisen C.B., Edsall J.T., Richards F.M., Eisenberg D.S. (eds), Academic Press, 1992, **43**, 63.
5. H. Visser, 'Protein Interactions', Visser H. (ed.), VCH, 1992, 135.
6. R.L. Whilster, W. Dvovich, *Journal of Rheology*, 1948, **22**, 493.
7. V.B. Tolstoguzov, 'Gums and Stabilizers for the Food Industry', Phillips G.O., Williams P.A., Wedlock D.J. (eds), IRL Press, 1992, **6**, 241.
8. S. Asakura, F. Oosawa, *Journal of Chemical Physics*, 1954, **22**, 1255.
9. S. Asakura, F. Oosawa, *Journal of Polymer Science*, 1958, **33**, 183.
10. A.H. Clark, S.B. Ross Murphy, *Advances in Polymer Science*, 1987, **83**, 55.

COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE D'UNE PHASE LAMELLAIRE LYOTROPE EN RELATION AVEC LA NATURE DU SUBSTRAT

N. Jager-Lézer*, J-F. Tranchant▼, V. Alard▼, J. Doucet♣ et J-L. Grossiord*.

* Laboratoire de Physique Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie de Paris XI, 5 rue J.B. Clément 92296 Châtenay-Malabry

▼ Laboratoire de Physico-Chimie, Parfums Christian Dior, 1 rue d'enfer 45804 Saint Jean-de-Braye

♣ L.U.R.E, Bâtiment 209 D, Centre Universitaire Paris-Sud, 91405 Orsay.

Résumé

Différentes analyses rhéologiques sont réalisées sur une phase lamellaire donnée afin de déterminer et d'analyser son organisation structurelle.

Les résultats montrent un comportement rhéologique qui diffère en fonction de la nature chimique de la géométrie. Sur l'acier inoxydable, la phase lamellaire affiche un comportement liquide plastique. En revanche, sur le quartz, elle possède un comportement visqueux dominant et un caractère rhéofluidifiant.

Une analyse rhéologique fine permet de conclure à l'existence d'un cisaillement inhomogène sur le quartz. Ce cisaillement inhomogène pourrait s'expliquer par un alignement des feuillets lamellaires au voisinage du quartz.

Une analyse de diffraction des RX aux petits angles de l'échantillon lamellaire sur l'acier inoxydable et sur le quartz fait apparaître un effet d'orientation des feuillets lamellaires parallèlement aux surfaces solides. Contrairement à l'acier inoxydable, cette orientation est quasi parfaite au voisinage du quartz.

Abstract

Different rheological analysis were performed on a standard lamellar system in order to determine and analyse its structural organisation.

The results showed a rheological behavior which depended on the chemical nature of the geometry. For stainless steel substrates, the rheological profile presented a liquid plastic behavior with a predominantly elastic character for low stresses. In the case of quartz, the rheological behavior was different, displaying a predominantly viscous and shear-thinning character. A detailed rheological analysis allowed us to conclude on the existence of an inhomogeneous shear effect of the sample on quartz, probably induced by a local alignment effect of the lamellar layers in the vicinity of the quartz plates.

X-ray analysis of the lamellar sample placed on either stainless steel or quartz showed an orientation effect of the lamellar layers according to a parallel direction to the solid surfaces. However, on quartz substrates, this orientation was almost perfect in the vicinity of the plates and more marked than that observed on stainless steel substrates.

Introduction

Depuis de nombreuses années, les phases lamellaires ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique (1-7).

Ces structures mésomorphes sont fréquemment incorporées en phase continue de systèmes dispersés influençant largement leurs propriétés rhéologiques. On les trouve ainsi présentes dans une vaste gamme de produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques.

Les phases lamellaires confèrent des propriétés rhéologiques et texturales, et jouent un rôle primordial dans la stabilité des formulations.

Bien que de nombreuses études aient déjà porté sur l'influence du cisaillement dans l'organisation des phases lamellaires (3, 5, 6), très peu de travaux n'ont jusqu'à ce jour analysé le profil rhéologique de systèmes lamellaires en fonction de la nature du substrat sur lequel ils évoluent. Une précédente étude (8) avait mis en évidence une différence de comportement en fonction de la nature du support.

Dans cette optique, une analyse plus soignée est menée afin d'établir une caractérisation rhéologique des phases lamellaires en utilisant des géométries qui diffèrent par leur nature chimique afin d'évaluer les conséquences sur le comportement rhéologique.

Ainsi, des géométries de nature chimique différente, les unes en acier inoxydable, les autres en quartz sont choisies.

Des analyses rhéologiques en régime d'écoulement sont menées. Des mesures de diffraction de RX aux petits angles sont ensuite corrélées avec les profils rhéologiques dans le but de déduire l'arrangement des phases lamellaires sur les différents supports.

Matériels et méthodes

1- Matériels

La phase lamellaire étudiée est constituée d'un tensioactif non ionique, d'eau et de vaseline. Le tensioactif non ionique utilisé est un polyéthylène glycol éther d'alcool oléique (HLB=12.4) (ICI surfactant, Clamart, France).

La composition est la suivante :

Polyéthylène glycol éther d'alcool oléique	75.5%
Eau	18.5%
Vaseline	6%

2- Méthodes

Afin de caractériser ce système lamellaire, des analyses rhéologiques et de diffraction des RX sont entreprises.

Analyse rhéologique

Le comportement rhéologique du système lamellaire est étudié à $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ sur un rhéomètre à contrainte imposée Haake RS100 (Rhéo, Champlan, France).

Différentes géométries de cisaillement sont choisies en fonction de leur nature chimique, acier inoxydable ou quartz. Les 2 géométries de cisaillement employées sont de même symétrie plan/plan mais elles présentent des caractéristiques différentes:

- dans le cas de l'acier inoxydable, un plan de 2 cm de diamètre,
- dans le cas du quartz, un plan de 4 cm de diamètre.

Les géométries en quartz sont lavées dans un mélange d'acide sulfochromique puis abondamment rincées dans de l'eau distillée.

L'ensemble des mesures rhéologiques est réalisé pour 3 valeurs différentes du gap : 200 μm , 500 μm , 1000 μm .

Une analyse en régime d'écoulement à l'équilibre est entreprise. Au cours de ce test, l'échantillon est soumis, à partir d'un instant donné, à une contrainte τ instantanée, maintenue

constante pendant un temps t (temps d'attente choisi de façon à ce que le régime permanent soit atteint, $t_{\text{expérimental}} = 180\text{s}$). Simultanément, on suit l'évolution au cours du temps de la déformation de cisaillement γ correspondante : on enregistre le gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ lorsqu'un équilibre d'écoulement est atteint.

Analyse de diffraction de RX aux petits angles

Les mesures de RX donnent des informations sur la structure et l'arrangement adoptés par les phases lamellaires en fonction de la nature chimique du substrat. La source de RX est une source synchrotron du L.U.R.E. (Orsay, Université Paris-Sud). La longueur d'onde du faisceau est de $1,475 \text{ \AA}$.

Une analyse de diffraction aux petits angles est réalisée sur une phase lamellaire donnée placée sur un substrat avec des distances échantillon-plaque de détection de 361 mm pour l'acier inoxydable et 348 mm pour le quartz (Station D43) (Figure 1)

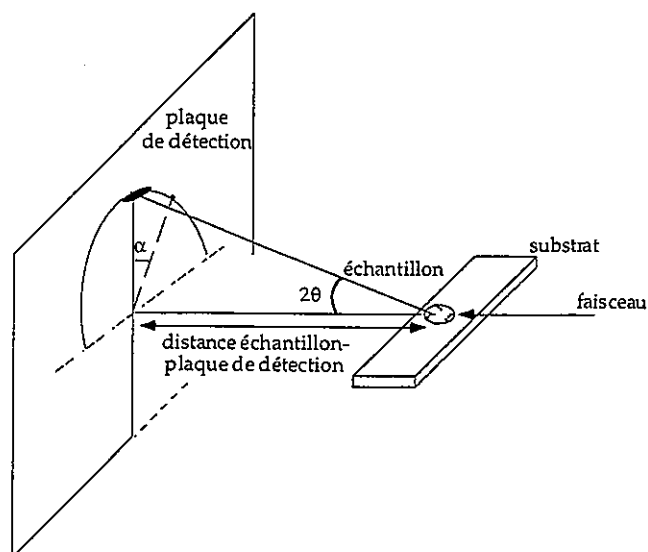


Figure 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental de RX où θ est le demi angle de diffraction et α est l'angle diédral entre le plan vertical et le plan de diffraction.

Résultats et Discussion

Des analyses en régime d'écoulement permanent à l'équilibre sont entreprises sur les deux types de substrat.

La figure 2 représente l'évolution logarithmique de la déformation en fonction de la contrainte pour une phase lamellaire évoluant sur l'acier inoxydable. Sur ce support, la phase lamellaire

présente un comportement liquide plastique caractérisé par une contrainte seuil proche de 25 Pa.

Une analyse similaire est réalisée sur le quartz, où la phase lamellaire affiche un comportement liquide visqueux sans contrainte seuil mesurable (figure 3).

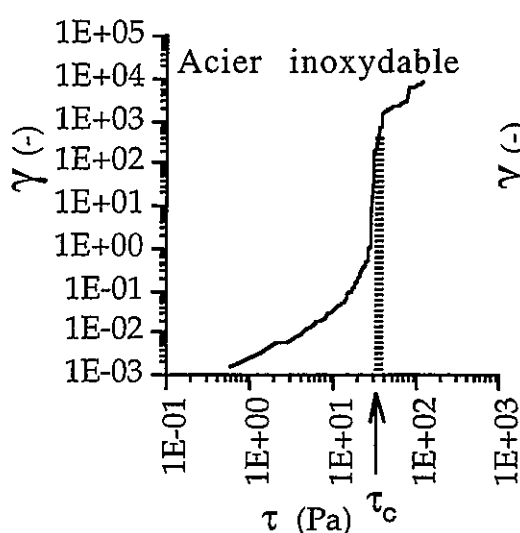


Figure 2: Représentation logarithmique de la déformation en fonction de la contrainte pour une phase lamellaire placée sur l'acier inoxydable (gap de 200 μm)

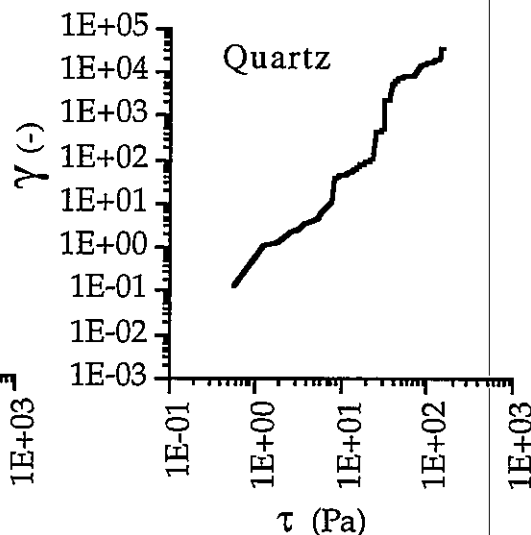


Figure 3: Représentation logarithmique de la déformation en fonction de la contrainte pour une phase lamellaire placée sur le quartz (gap de 200 μm)

Ces résultats ne sont pas affectés par le type de géométrie. En effet, quel que soit le type de géométrie en acier inoxydable, cône/plan ou plan/plan, aucune différence dans le profil rhéologique n'est observée. Les mêmes résultats sont obtenus avec les géométries en quartz.

Afin de comprendre l'origine de ces différences de comportements rhéologiques, une analyse plus fine des propriétés d'écoulement est entreprise sur les substrats en acier inoxydable et en quartz.

Les variations du cisaillement à l'intérieur de l'échantillon en géométrie plan/plan sont prises en compte en définissant une valeur de la contrainte de cisaillement corrigée, obtenue à partir de la relation suivante (8) :

$$\tau_{\text{corrigée}} = \frac{M}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}} \right] \quad \text{où } M \text{ et } R \text{ sont}$$

respectivement le couple appliqué et le rayon du plateau.

L'étude de l'influence du gap sur les rhéogrammes d'écoulement n'a montré aucune répercussion sur la réponse rhéologique pour la géométrie en acier inoxydable. En revanche, une situation différente est observée sur le quartz comme en témoigne la **figure 4**. Ce graphe représente l'évolution de la contrainte de cisaillement corrigée en fonction du gradient de cisaillement pour trois valeurs différentes du gap, à savoir 200 μm , 500 μm , 1000 μm . Il apparaît que les courbes ne sont pas superposables. En revanche, l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse angulaire (**figure 5**) montre que ces courbes sont parfaitement confondues.

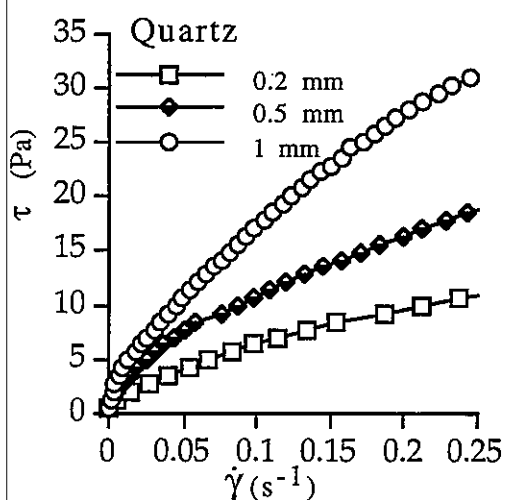


Figure 4: Influence du gap sur l'évolution de la contrainte corrigée en fonction du gradient de cisaillement pour une phase lamellaire placée sur une surface en quartz.

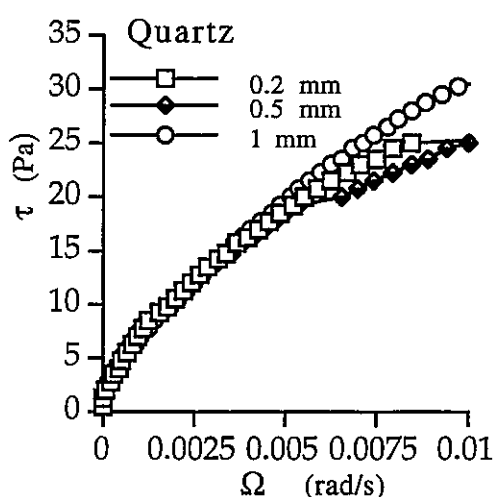


Figure 5: Influence du gap sur l'évolution de la contrainte corrigée en fonction de la vitesse angulaire pour une phase lamellaire placée sur une surface en quartz.

Ces résultats sont incompatibles avec l'hypothèse d'un cisaillement homogène de l'échantillon. Ils suggèrent, au contraire, que l'échantillon est scindé en 3 parties comme le schématise la **figure 6** : deux films au voisinage du quartz qui sont cisailés, et une partie centrale, prise en sandwich qui ne l'est pas.

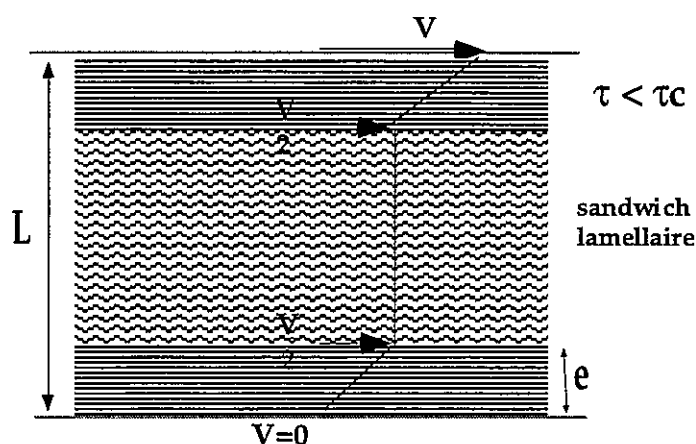


Figure 6 : Représentation schématique d'une phase lamellaire placée entre 2 plateaux en quartz: L, l'entrefer; e, l'épaisseur du film au contact des plateaux en quartz; V, la vitesse du plateau supérieur.

En considérant que le plateau supérieur est animé d'une vitesse V, la relation qui relie la contrainte de cisaillement à la vitesse s'écrit sous la forme :

$$\tau = \eta \frac{V}{2e} \quad \text{où } \eta \text{ et } e \text{ sont respectivement la}$$

viscosité et l'épaisseur du film. Ainsi, la relation précédente peut encore s'écrire :

$$\tau = \eta \frac{L}{2e} \dot{\gamma} \quad (1) \quad \text{où } \dot{\gamma} \text{ est le gradient de}$$

cisaillement virtuel, calculé en considérant, un cisaillement homogène et L est l'entrefer entre les 2 plateaux.

D'autre part, en exprimant V comme une fonction de la vitesse angulaire Ω , il est possible d'écrire :

$$\tau = \eta \frac{R}{2e} \Omega \quad (2)$$

Au travers de cette analyse théorique, il est possible d'expliquer d'une part que les rhéogrammes $\tau - \dot{\gamma}$ ne sont pas confondus et dépendent de l'entrefer, et d'autre part que les graphes $\tau - \Omega$ sont confondus mais indépendants de l'entrefer.

L'hétérogénéité de l'échantillon pourrait s'expliquer par un alignement parallèle local des feuillet lamellaires au voisinage des plateaux en quartz. Ceci expliquerait le comportement d'écoulement observé aux plus faibles valeurs de la contrainte de cisaillement.

Lorsque l'on s'écarte de la surface en quartz, les feuillet ne sont plus parfaitement orientés parallèlement au support si bien que le

sandwich lamellaire possède un comportement plastique, et n'est pas cisailé aux faibles valeurs de la contrainte.

Dans le cas des supports en acier inoxydable, il semble que la totalité de l'échantillon soit homogène et qu'il ne soit pas parfaitement orienté même au voisinage des plateaux. Par conséquent, l'échantillon affiche un comportement plastique.

Des analyses de diffraction des RX aux petits angles sont réalisées afin de vérifier cette hypothèse d'orientation des feuillets lamellaires.

Les mesures de RX sont enregistrées en fonction de la distance du substrat (acier inoxydable ou quartz) placé horizontalement. En tenant compte du diamètre du faisceau incident (100 μm), la hauteur de résolution est égale à la hauteur de l'échantillon irradiée. Au voisinage du substrat, une partie du faisceau est absorbée. La position 0 (= surface) est établie comme étant la position pour laquelle l'intensité du faisceau transmis n'excède pas 0,5% de l'intensité totale du faisceau (moins de 2 μm de la surface).

A une distance inférieure à 10 μm de la surface, les 2 figures de diffraction, des échantillons déposés sur l'acier inoxydable ou le quartz, fournissent un demi cercle avec une zone très intense sur la verticale. Ceci témoigne d'une orientation des feuillets majoritairement parallèle à la surface.

L'épaisseur d'une bicouche sur les 2 supports est estimée à 69 $\text{\AA} \pm 1 \text{\AA}$ grâce à la relation bien connue de Bragg.

Une analyse attentive des profils d'intensité en fonction de l'angle diédral α (angle entre le plan de diffraction et le plan vertical) a permis de déceler une très nette différence entre les substrats. La figure 7 illustre les différents profils détectés. Bien que la distance à mi hauteur reste proche (5,6° pour l'acier inoxydable et 3,4° pour le quartz), les alignements des couches sont très différentes si l'on tient compte de la résolution expérimentale ($\Delta_{\text{res}} = 3,3^\circ$). En tenant

compte de l'approximation usuelle $\Delta_{\text{real}} = \sqrt{(\Delta_{\text{exp}}^2 - \Delta_{\text{res}}^2)}$ (10), il est possible de conclure que les feuillets sont quasi parfaitement parallèles à la surface en quartz (0,1°) tandis que cet arrangement se perd sur l'acier inoxydable puisque les feuillets sont inclinés (4,5°).

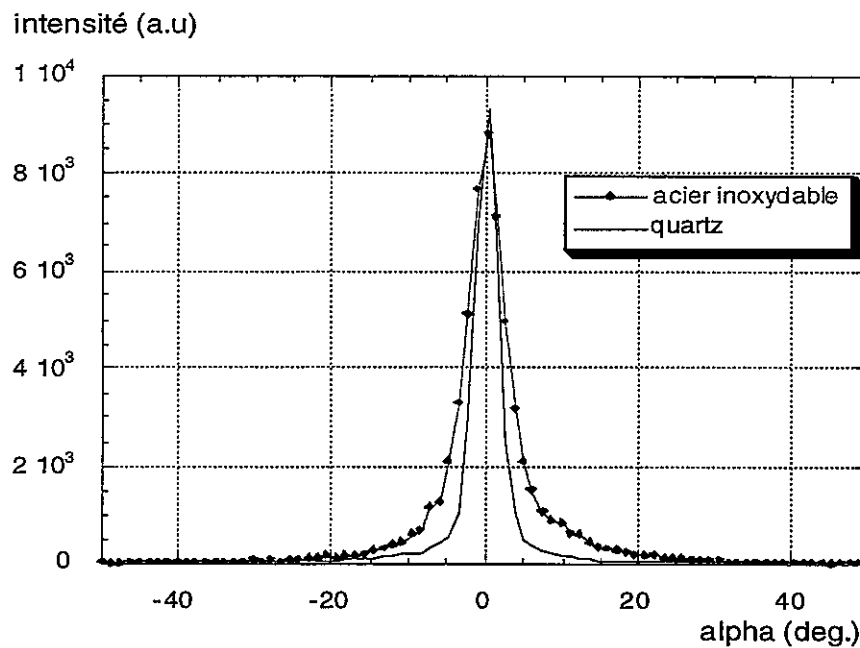


Figure 7: Evolution de l'intensité en fonction de α , pour une phase lamellaire placée sur le quartz ou l'acier inoxydable.

Lorsque l'on s'écarte de la surface, l'organisation des feuillets devient de plus en plus lâche tout en conservant une certaine orientation jusqu'à 500 μm quel que soit le substrat, sans aucune distinction entre les deux.

Ainsi, les RX fournissent la preuve indiscutable de l'hypothèse d'orientation des feuillets établie lors des analyses rhéologiques.

Bien que des travaux concernant les mécanismes possibles d'orientation des cristaux liquides aient été publiés (11, 12), l'origine mal connue des effets d'alignement reste encore à élucider.

Conclusion

L'originalité de ce travail réside dans le fait que la nature chimique du substrat joue un rôle primordial dans l'alignement des feuillets lamellaires et par conséquent sur le comportement rhéologique de l'échantillon lamellaire. En effet, sur l'acier inoxydable, la phase lamellaire possède un comportement plastique caractérisé par un seuil d'écoulement alors que sur la quartz, elle affiche un comportement liquide visqueux.

Les analyses de RX aux petits angles ont permis de confirmer que l'arrangement des feuillets lamellaires apparaît dès que l'échantillon est placé entre rotor et stator avant même qu'une

contrainte soit appliquée : *le substrat est à lui seul un facteur d'orientation.*

De plus, ces mesures de diffraction attestent d'un alignement parallèle des feuillets quasi parfait sur le quartz au contraire de l'acier inoxydable.

Ainsi le cisaillement inhomogène entre les plateaux de quartz peut s'expliquer par une hétérogénéité dans l'orientation de l'échantillon, celle-ci étant en étroite relation avec la nature chimique du substrat.

Références

- 1- Oswald P. and Allain M. Rheology and structural defects in a lyotropic lamellar phase, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1988**, 126, 45-53.
- 2- Roux D., Nallet F., Diat O. Rheology of lyotropic lamellar phases, *Europhysic Letters*, **1993**, 24, 53-58.
- 3- Diat O., Roux D. and Nallet F. Lamellar phase under shear : SANS measurements, *J. Phys. IV*, **1993**, 3, 193-204.
- 4-Roux D., Safinya C.R., Nallet F. Lyotropic lamellar La phases in Partially Ordered Systems: Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers, Gelbart W.M., Ben-Shaul A., Roux D. (Springer-Verlag Ed New York), **1994**, 303-346.
- 5- Luger J., Linemann R., Richtering W. Shear orientation of a lamellar lyotropic liquid crystal, *Rheologica Acta*, **1995**, 34, 132-136.
- 6- Weigel R., Luger J., Richtering W. and Lindner P. Anisotropic small angle light and neutron scattering from a lyotropic lamellar phase under shear, *Journal de Physique II France*, **1996**, 6, 529-542.
- 7- Gupta V.K., Krishnamoorti R., Kornfield J.A., Smith S.D. Role of strain in controlling lamellar orientation during flow alignment of diblock copolymers, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1359-1362.
- 8- Jager-Lezer N., Tranchant J.L., Alard V., Ringard C., Grossiord J.L., Impact de l'alignement des phases lamellaires lyotropes sur le comportement rhologique, *Cahier de Rhologie*, 31^o Colloque du GFR, **1996**, vol 15, 1, 84-89.
- 9- Ohta Y., Kojima T., Takigawa T., Masuda T. Effect of strain amplitude on viscoelastic properties of concentrated solutions of styrene-butadiene radial block copolymers, *J. Rheol.*, **1987**, 31, 711-724.
- 10- Warren B.E. X-ray diffraction methods, *J. Appl. Phys.*, **1941**, 12, 375-383.
- 11- Cognard J. Alignment of nematic liquid crystals and their mixture, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 78, suppl. 1.1.
- 12- Utchida T., Seki H. Surface alignment of liquid crystals, in *Liquid Crystals. Applications and Uses*, (Bahadur B. Ed) **1994**, vol III, 5-63.

ÉTUDE D'EXCIPIENTS DE COMPRESSION EN RELAXATION DE FORCE À L'AIDE D'UN ANALYSEUR DE TEXTURE

O. Galley*, V. Lovera*, J.F. Cordoliani**, P. Michaud*, F. Rodriguez*

* *Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques,
35 chemin des Maraîchers, 31062 Toulouse*

** *Laboratoires UPSA, Service de Développement Galénique, 47006 Agen*

Résumé : L'étude de l'aptitude à la compression de poudres à usage pharmaceutique est réalisée à l'aide d'un analyseur de texture dans un domaine de contrainte faible (environ 10 MPa). Les variations des paramètres caractérisant la compression et la relaxation des poudres ont été étudiées en fonction du lubrifiant utilisé. Une étude de l'influence de la granulométrie sur ces paramètres a également été effectuée pour un des produits testés. En relaxation et en compression, il est possible de différencier les produits de manière significative. L'influence de la lubrification et de la granulométrie sur les paramètres testés a également pu être mise en évidence.

Abstract : A study of pharmaceutical powders is realised using a texture analyser. The compression behaviour is determined in a low pressure field (about 10 MPa). Variations of parameters characterizing compression and relaxation of the powders have been studied as a fonction of the lubricant used. A study of the granulometry influence has been made for one of the products. During relaxation and compression, it is possible to differentiate the products in a significant way. The influence of granulometry and lubrication on the parameters tested was also established.

INTRODUCTION

L'aptitude à la compression de sept poudres à usage pharmaceutique (excipients de compression) est étudiée en relaxation de force^[1] à l'aide d'un analyseur de texture^[2]. L'analyse des paramètres de compression (tassement, densification), et de relaxation (pourcentage de relaxation de force, temps de demi-relaxation) de ces poudres soumises à de faibles contraintes (10 MPa) est réalisée sur la poudre vrac et dans le cas de l'addition de lubrifiants^[3, 4] (stéarate de magnésium, talc). L'influence de la granulométrie est également déterminée sur des populations granulométriques de phosphate de calcium^[5] (Ditab[®]).

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les excipients testés sont (lots vrac) : deux celluloses microcristallines de granulométrie contrôlée différente (Avicel[®] PH101, lot n°12155* et Avicel[®] PH102, lot n°15495*), deux phosphates dicalciques dihydratés (Encompress[®], lot n°N7D et Ditab[®], lot n°057741), deux lactoses monohydratés (lactose Fast Flo, lot n°15005* et lactose Cooper, lot n°15839*) et un amidon pré-gélatinisé (Sta-RX, lot n°506028).

La lubrification interne de la poudre est effectuée à l'aide de deux lubrifiants : le stéarate de magnésium (lot n°21211*) 1% m/m ou le talc (lot n°44423*) 4% m/m. Les mélanges sont réalisés à l'aide d'un mélangeur planétaire Turbula® type T2C (W.A. Bachoven, Basle, Suisse) pendant 20 minutes à 62 tours par minute. Les fonctions de ces deux lubrifiants sont différentes : le stéarate de magnésium a des propriétés anti-adhérentes qui limitent les frictions entre les particules alors que le talc agit plutôt comme un agent d'écoulement des poudres.

Cinq populations granulométriques sont obtenues après tamisage du lot vrac de Ditab® avec une colonne de quatre tamis d'ouvertures de maille 80, 125, 200 et 315 µm.

COMPRESSION

L'analyseur de texture utilisé est le modèle TA-XT2 (Rhéo, Champlan, France) équipé d'un capteur de force modèle 25-1 pouvant mesurer des forces allant jusqu'à 25 kg et du logiciel de traitement de données Texture Expert version 5.16 sous Windows®. La géométrie de mesure utilisée est un poinçon plan cylindrique de 5 mm de diamètre. La chambre de compression est constituée par une pièce métallique permettant le réglage de la hauteur de chambre. Le remplissage de la chambre est effectué par gravité et arasage à l'aide d'une spatule.

Cinq mesures sont effectuées en relaxation de force par produit et par mode opératoire. La vitesse de déplacement du poinçon supérieur est de 5 mm/s et la contrainte imposée est de 10 MPa. La relaxation de force est observée pendant 30 secondes. Le seuil de déclenchement de la mesure est de 5 g. La fréquence d'acquisition des données est de 400 Hz.

Les études sur les sept excipients sont effectuées à masse constante (100 mg). Les populations granulométriques du lot de phosphate de calcium (Ditab®) sont étudiées à hauteur de chambre constante (8 mm).

La phase de compression est analysée par l'étude des courbes de contraintes en fonction de la densité apparente de la poudre dans la chambre de compression. La phase de tassement de la poudre est l'intervalle représenté par la variation de densité apparente observée pour une contrainte inférieure à 0,1 MPa. La vitesse de densification des poudres est caractérisée par la pente de la partie linéaire de la courbe après la phase de tassement (phase de consolidation).

La relaxation des poudres est étudiée en considérant plusieurs paramètres : **F_{max}-F_{30s}** représente la différence entre la force exercée sur le poinçon supérieur au moment du blocage de la géométrie (**F_{max}**) et la force au bout des 30 secondes de relaxation (**F_{30s}**). Cette expression, ramenée à **F_{max}** et notée **ΔF_{relax}** (en %), caractérise l'importance de la relaxation par rapport à la force imposée. Le temps de demi-relaxation ou **t_{1/2relax}** (en ms) représente le temps de relaxation au bout duquel la force exercée sur le poinçon supérieur est égale à la moitié de (**F_{max}-F_{30s}**). Ceci nous permet de caractériser la vitesse de relaxation de la poudre.

La reproductibilité des mesures est validée sur les cinq échantillons réalisés par le calcul de la moyenne (μ), de l'écart-type (σ) et du coefficient de variation (CV). Le seuil d'acceptabilité des mesures (coefficient de variation) est fixé à $\pm 10\%$ et vérifié pour tous les paramètres étudiés.

GRANULOMÉTRIE LASER

L'étude granulométrique des poudres sans lubrification et des fractions granulométriques du Ditab® est réalisée à l'aide d'un granulomètre laser modèle LS100Q (Coulter Corporation, Miami, USA) équipé du module voie sèche.

Plusieurs diamètres (en μm) sont relevés sur les courbes en volume / pourcentage cumulé : la **médiane** ou d50 (diamètre moyen de 50% des particules) et le **mode** (valeur la plus élevée de la distribution). Le **coefficient de variation** (en %) exprime l'étalement de la distribution.

MESURES DE DENSITÉ APPARENTE

La masse moyenne des compacts est déterminée sur cinq essais à l'aide d'une balance de précision Precisa 80A-200M (précision au 1/10ème de mg). Le volume du compact au cours de la compression est calculé par le produit de la surface du poinçon ($19,635 \text{ mm}^2$) par la hauteur de la colonne de poudre. Cette dernière est déterminée par différence entre le déplacement du poinçon supérieur et la hauteur de chambre à vide. La densité apparente du compact représente le rapport de la masse moyenne sur le volume du compact.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

ÉTUDE DES EXCIPIENTS SANS LUBRIFICATION (LOTS VRAC)

1. Étude granulométrique

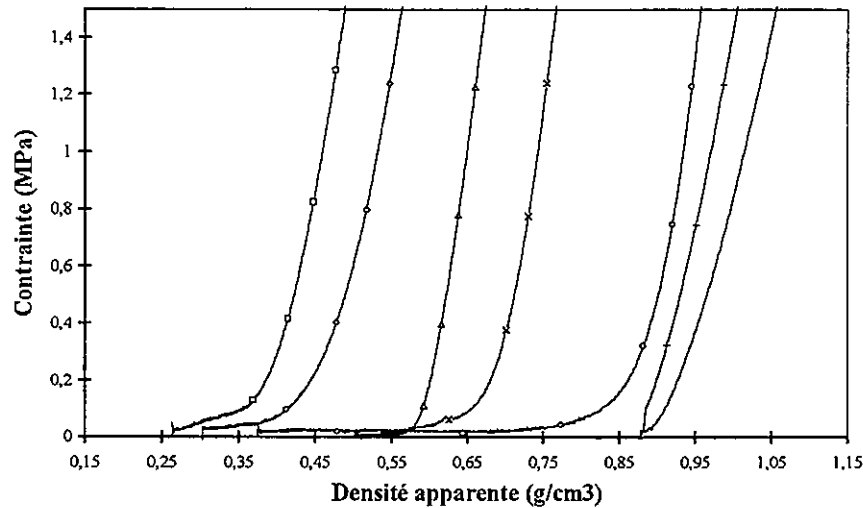
Le tableau 1 présente les paramètres granulométriques des lots étudiés. Ces lots présentent des coefficients de variation peu élevés, à l'exception du lactose Cooper. Ceci traduit une distribution granulométrique homogène. Selon leur médiane, il est possible de classer les excipients : lactose Cooper \approx Avicel PH101 \ll Sta-RX \approx lactose Fast Flo $<$ Avicel PH102 \approx Ditab \ll Encompress.

	Médiane (μm)	Mode (μm)	CV (%)
<i>Avicel PH101</i>	71,3	96,5	59,3
<i>Avicel PH102</i>	146,8	185,3	58
<i>Encompress</i>	180,8	203,5	39,2
<i>Ditab</i>	159,5	168,8	39,7
<i>Lactose Fast Flo</i>	108,3	127,6	42,7
<i>Lactose Cooper</i>	67,0	66,4	92,4
<i>Sta-RX</i>	93,1	127,6	56,5

Tableau 1 : Paramètres granulométriques des lots vrac

2. Étude de la phase de compression

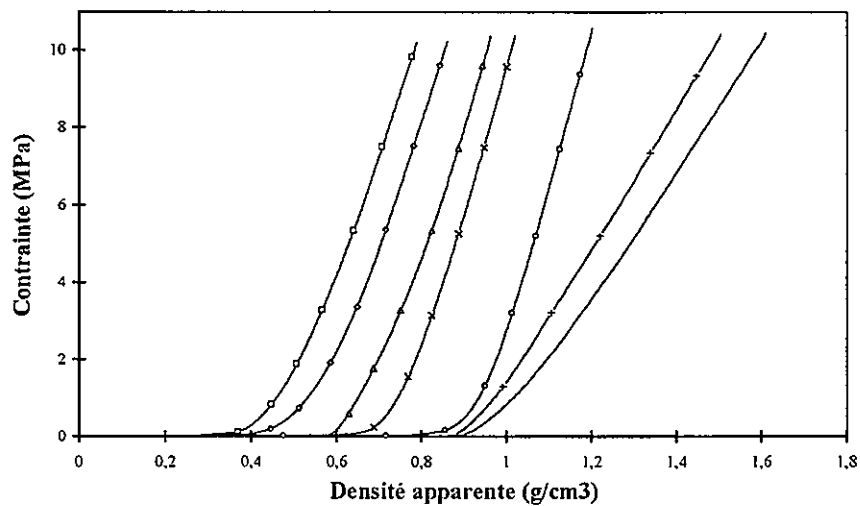
Le graphe 1 permet de visualiser la phase de tassement des poudres.



Graph 1 : Étude de la phase de tassement; \square Avicel PH101; \diamond Avicel PH102; $+$ Encompress; — Ditab; \circ lactose Cooper; \triangle lactose Fast Flo; \times Sta-RX

La densité apparente des poudres avant compression permet de classer les excipients en trois groupes : les celluloses et le lactose Cooper (densité $< 0,4 \text{ g/cm}^3$), les phosphates de calcium (densité $> 0,85 \text{ g/cm}^3$) et l'amidon et le lactose Fast Flo (densités intermédiaires). Tous les produits, à l'exception des phosphates de calcium, présentent une phase de tassement, le lactose Cooper ayant la phase la plus importante.

Le graph 2 représente la phase de compression complète et permet de différencier significativement le comportement de chaque produit.



Graph 2 : Étude du comportement en compression; \square Avicel PH101; \diamond Avicel PH102; $+$ Encompress; — Ditab; \circ lactose Cooper; \triangle lactose Fast Flo; \times Sta-RX

Dans la phase de consolidation, les phosphates de calcium présentent une vitesse de densification plus faible que les autres produits. La granulométrie élevée et le comportement fragmentaire sous contrainte des phosphates dicalciques dihydratés^[6] génèrent des particules plus petites qui imposent une densification prolongée.

La densité apparente finale des compacts permet de séparer les excipients en deux groupes : les celluloses, l'amidon et le lactose Fast Flo de densité apparente inférieure à 1 g/cm^3 , le lactose Cooper et les phosphates de calcium de densité apparente supérieure à 1 g/cm^3 . Cette différence est due à la densité apparente initiale élevée des phosphates de

calcium et pourrait être due à une phase de tassement importante reliée à une mauvaise organisation des particules dans la matrice dans le cas du lactose Cooper.

3. Paramètres de relaxation

Le tableau 2 présente les paramètres de relaxation des poudres.

	Fmax - F30s (N)	ΔF_{relax} (%)	t1/2relax (ms)
<i>Avicel PH101</i>	43,3	21,8	117
<i>Avicel PH102</i>	45,9	22,8	108
<i>Encompress</i>	13,6	6,6	197
<i>Ditab</i>	14,7	7,2	155
<i>Lactose Cooper</i>	20,2	10,0	102
<i>Lactose Fast Flo</i>	61,9	30,7	270
<i>Sta-RX</i>	41,1	20,4	157

Tableau 2 : Paramètres de relaxation des poudres vrac

Les phosphates de calcium et le lactose Cooper ont une relaxation de force très faible ($\Delta F_{relax} \leq 10\%$), les autres produits relaxent de façon plus importante, en particulier le lactose Fast Flo. Le comportement plastique des poudres est donc déjà observable à faible contrainte.

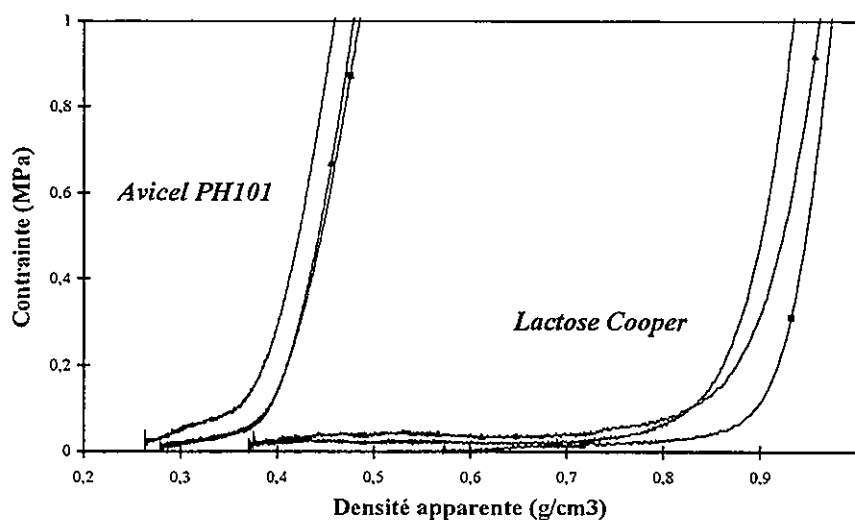
Le temps de demi-relaxation (t1/2relax) permet de constater la faible vitesse de relaxation du lactose Fast Flo et de l'Encompress[®], le Ditab[®] et le Sta-RX possédant des vitesses intermédiaires alors que la vitesse la plus importante est observée pour les celluloses et le lactose Cooper.

INFLUENCE DE LA LUBRIFICATION

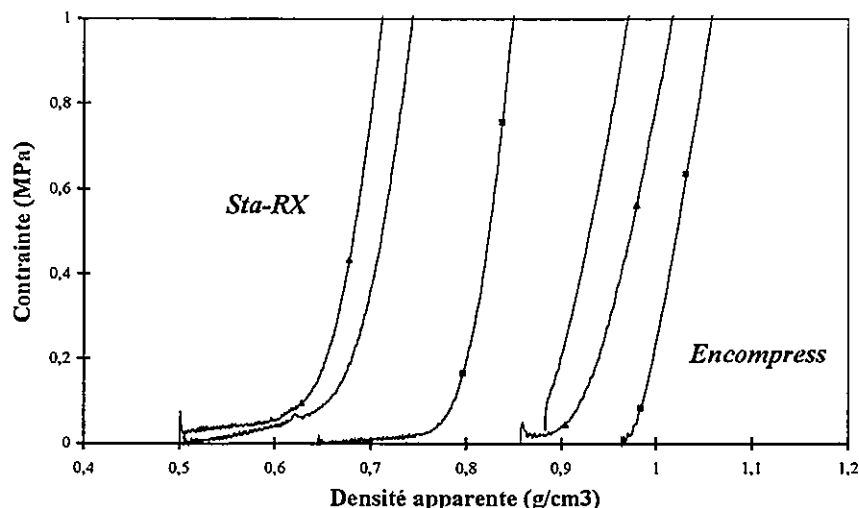
1. Étude de la phase de compression

Les graphes 3, 4, 5 et 6 permettent de visualiser l'influence des lubrifiants sur la phase de compression dans le cas de l'Avicel[®] PH101, du lactose Cooper, du Sta-RX et de l'Encompress[®].

Les graphes 3 et 4 étudient la phase de tassement des poudres.



Graph 3 : Influence de la lubrification sur la phase de tassement
 — non lubrifié; ▲ stéarate de magnésium; ■ talc

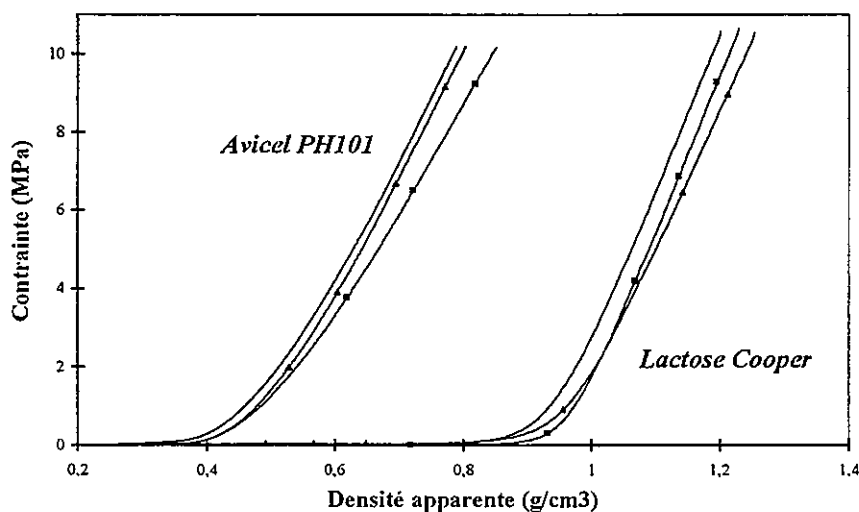


Graph 4 : Influence de la lubrification sur la phase de tassement
 — non lubrifié; ▲ stéarate de magnésium; ■ talc

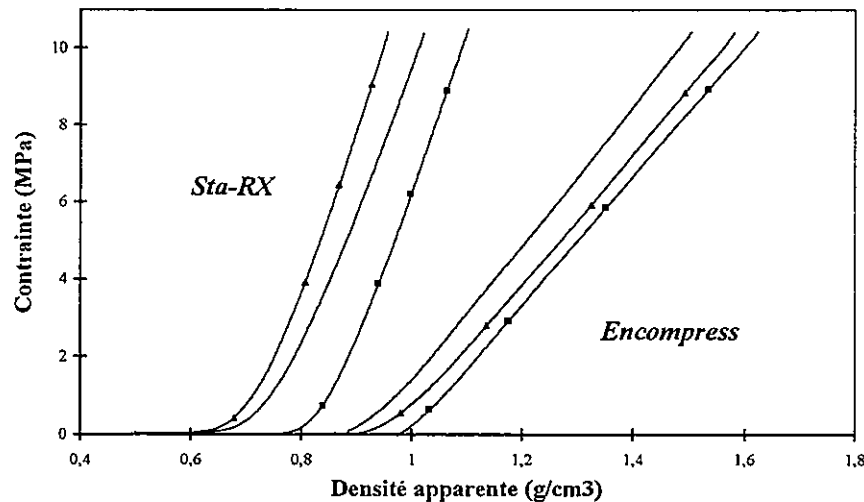
Le stéarate de magnésium augmente la densité apparente initiale des produits de manière significative, à l'exception de l'Avicel® PH101. Ce phénomène peut être dû à une meilleure organisation des particules à l'intérieur de la chambre de compression. La phase de tassement reste inchangée par rapport à la poudre vrac, sauf dans le cas du lactose Cooper où celle-ci est diminuée environ de moitié.

Le talc n'a pas d'influence significative sur la densité apparente initiale. La phase de tassement est peu modifiée sauf dans le cas de l'Encompress® (apparition d'une phase) et du Sta-RX (légère diminution). Le rôle d'agent d'écoulement du talc se traduit par une amélioration de l'écoulement des particules de granulométrie et de densité apparente initiale élevées, ce qui est le cas de l'Encompress®.

Les graphes 5 et 6 présentent le comportement des poudres pendant la phase de compression.



Graph 5 : Influence de la lubrification sur la compression
 — non lubrifié; ▲ stéarate de magnésium; ■ talc



Graph 6 : Influence de la lubrification sur la compression
 — non lubrifié; ▲ stéarate de magnésium; ■ talc

Le stéarate de magnésium augmente la densité apparente finale de tous les produits. Cette augmentation n'est que la résultante de l'augmentation de la densité apparente initiale par rapport à la poudre vrac, sauf dans le cas du lactose Cooper et de l'Avicel® PH101. De plus, la vitesse de densification est inchangée par rapport à la poudre vrac sauf pour l'Avicel® PH101. Dans le cas du lactose Cooper, la diminution de la densification totale est uniquement due à la diminution de la phase de tassement. Pour l'Avicel® PH101, l'augmentation de la densité apparente finale est reliée à la diminution de la vitesse de densification.

Le talc augmente la densité apparente finale de tous les produits, à l'exception du Sta-RX où une diminution est observée. Ce phénomène est dû à une diminution de la phase de tassement couplée à une augmentation de la vitesse de densification. Pour les autres produits, cette vitesse n'est pas modifiée par rapport à la poudre vrac, sauf dans le cas du lactose Cooper (diminution importante de la pente sans modification de la phase de tassement).

2. Étude de la phase de relaxation

L'étude de la phase de relaxation est présentée dans le tableau 3.

	Fmax - F30s (N)			ΔFrelax (%)			t1/2relax (ms)		
	vrac	stéarate	talc	vrac	stéarate	talc	vrac	stéarate	talc
Avicel PH101	43,3	57,2	45,3	21,8	28,8	22,7	117	180	122
Encompress	13,6	14,1	14,2	6,6	6,9	7,0	197	117	163
Lactose Cooper	20,2	21,1	21,4	10,0	10,2	10,4	102	83	85
Sta-RX	41,1	44,4	46,7	20,4	21,5	22,7	157	214	180

Tableau 3 : Paramètres de relaxation des poudres lubrifiées

Le stéarate de magnésium ne modifie pas significativement le pourcentage de relaxation, sauf dans le cas de l'Avicel® PH101 où l'augmentation constatée est couplée à une augmentation de t1/2relax. Ce temps est également augmenté pour le Sta-RX et diminue pour les deux autres produits.

Le talc n'a pas d'influence sur le pourcentage de relaxation. Les temps de demi-relaxation sont également peu modifiés, sauf dans le cas du Sta-RX.

INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE

1. Étude granulométrique des populations

Le type de produit choisi pour cette étude (phosphate dicalcique dihydraté, Ditab®) relaxe très peu ($\Delta F_{relax} < 10\%$) mais possède une répartition granulométrique suffisamment grande pour pouvoir être étudiée (voir tableau 1).

Chaque population granulométrique est caractérisée par une analyse en granulométrie laser (tableau 4) pour contrôler la répartition des particules après tamisage.

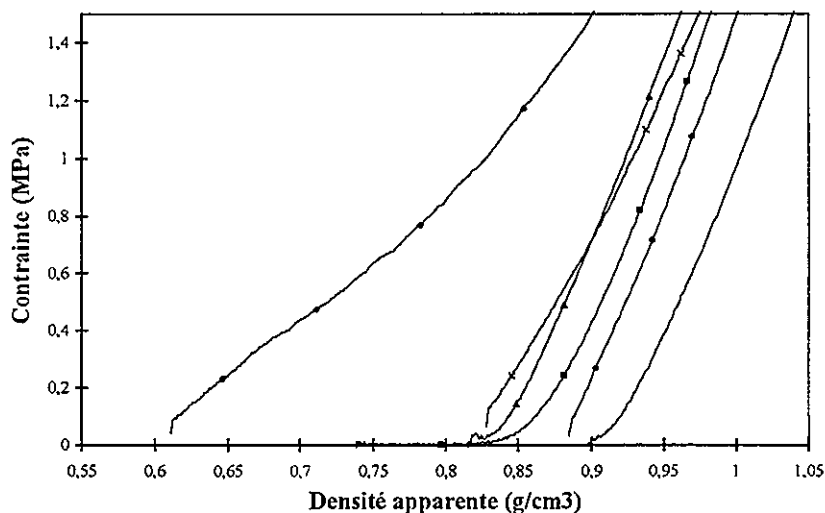
Tranche granulométrique	Médiane (μm)	Mode (μm)	CV (%)
$< 80 \mu\text{m}$	60,2	60,9	138,5
80-125 μm	117,6	112,1	69,4
125-200 μm	176,2	177,3	54,2
200-315 μm	277,4	280,3	71,1
$> 315 \mu\text{m}$	506	516,4	74

Tableau 4 : Granulométrie laser sur les populations granulométriques de Ditab®

Seule la tranche granulométrique de diamètre inférieur à 80 μm possède un coefficient de variation supérieur à 100% dû à l'apparition d'un volume de particules non négligeable de diamètre inférieur à 14 μm . La population de diamètre supérieur à 315 μm montre des diamètres très élevés par rapport à la maille de tamis utilisée pour sa séparation.

2. Étude de la phase de compression

Les graphes 7 et 8 présentent le comportement des populations lors de la compression.

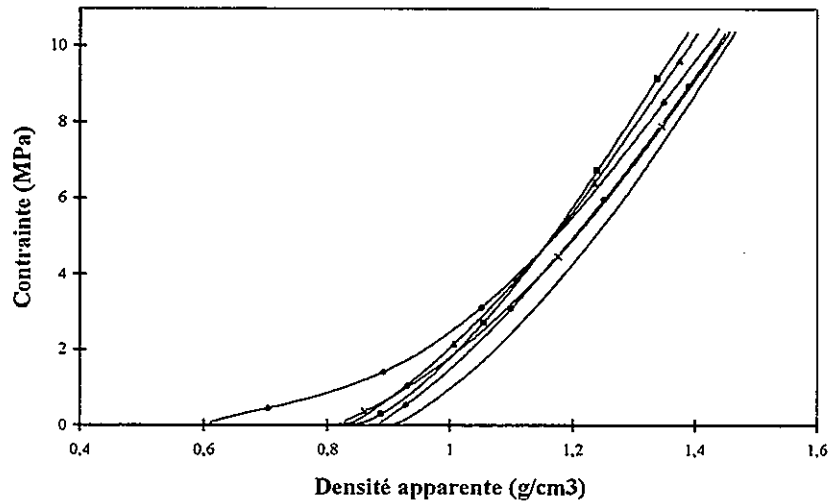


Graph 7 : Influence de la lubrification sur la phase de tassement

— vrac, ■ $< 80 \mu\text{m}$; ▲ 80-125 μm ; ● 125-200 μm ; × 200-315 μm ; ◆ $> 315 \mu\text{m}$

Les populations granulométriques peuvent être classées en fonction de leur densité apparente initiale : diamètre supérieur à 315 μm $<$ inférieur à 80 μm $<$ 80-125 μm $<$ 200-315 μm $<$ 125-200 μm $<$ vrac. La densité apparente faible constatée pour la population $> 315 \mu\text{m}$ et $< 80 \mu\text{m}$ peut s'expliquer pour les grosses particules par leurs

volumes inter-particulaires importants et pour les fines particules par la faible organisation de la colonne de poudre due aux nombreux contacts inter-particulaires. Les autres populations ont une densité apparente avant compression à peu près équivalente. La population de diamètre inférieur à 80 μm possède une phase de tassement importante par rapport aux autres populations.



Graph 8 : Influence de la lubrification sur la compression

— vrac, ■ < 80 μm ; ▲ 80-125 μm ; ● 125-200 μm ; × 200-315 μm ; ◆ > 315 μm

Le graph 8 montre que la population > 315 μm présente la densification la plus importante. La population de diamètre inférieur à 80 μm présente la pente la plus faible pendant la phase de consolidation et la densité apparente finale la plus faible. Les populations 200-315 μm et 125-200 μm conduisent à des densités apparentes finales identiques bien que la densification du 200-315 μm soit plus importante.

3. Étude de la phase de relaxation

Le tableau 5 caractérise la phase de relaxation des populations.

Populations granulométriques	Fmax-F30s (N)	ΔF_{relax} (%)	t1/2relax (ms)
vrac	14,3	7,0	100
< 80 μm	13,6	6,7	100
80-125 μm	14,8	7,3	80
125-200 μm	15,2	7,5	80
200-315 μm	14,9	7,3	88
> 315 μm	18,6	9,0	162

Tableau 5 : Paramètres de relaxation des populations granulométriques du Dita[®]

Seul l'échantillon de diamètre >315 μm se différencie par une relaxation légèrement plus élevée. La population de diamètre < 80 μm possède le plus faible pourcentage de relaxation.

Le temps de demi-relaxation permet de constater que la vitesse de relaxation de la poudre est la plus rapide pour les populations 80-125 μm , 125-200 μm et 200-315 μm . La population < 80 μm relaxe légèrement moins vite. L'échantillon > 315 μm possède quant à lui la vitesse de relaxation la moins rapide.

CONCLUSION

L'analyse à faible contrainte en relaxation de force a permis de différencier significativement les produits étudiés. Ce test a mis en évidence :

- la phase de tassement importante du lactose Cooper,
- la vitesse de densification lente des phosphates de calcium,
- le pourcentage de relaxation élevé du lactose Fast Flo.

L'étude de l'influence des lubrifiants a permis de caractériser :

- le rôle prépondérant du stéarate de magnésium sur la phase de tassement et sur la densité apparente initiale des produits étudiés,
- l'augmentation de relaxation de la cellulose microcristalline Avicel® PH101 en présence de stéarate de magnésium,
- la diminution de densification de l'amidon modifié Sta-RX en présence de talc.

Pour le Ditab®, l'influence de la granulométrie est visible uniquement sur les paramètres de compression. La relaxation n'est influencée que dans le cas d'une granulométrie élevée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 - HIESTAND E.N., WELLS J.E., POET C.B., OCHS J.F., Physical process of tableting, J. Pharm. Sci., 66 (1977) 510-519.

2 - CARMONA P., MICHAUD P., CORDOLIANI J.F., CHULIA D., RODRIGUEZ F., Validation d'un analyseur de texture pour la caractérisation rhéologique des poudres, Cahiers de Rhéologie, Vol. XIV Nr. 4, (1996) 807-817.

3 - KERVINEN L., SARRIOLA M. and YLIRUUSI J., Stress relaxation of lactose compressed with and without magnesium stearate, 10th Pharm. Technol. Conf., Vol I, 568-576, Bologna, 1991.

4 - VROMANS H., LERK CF, Densification properties and compactibility of mixtures of pharmaceutical excipients with and without magnesium stearate, Int. J. Pharm., (1988), 46, 183-192.

5 - SCHMIDT P.C. and HERZOG R., Calcium phosphates in pharmaceutical tableting. 2. Comparison of tableting properties, Pharm. World Sci., Vol. 15 Nr. 3, (1993), 116-122.

6 - MUNOZ-JUIZ A. and coll., Analysis of the physical characterization and the tabletability of calcium phosphate-based materials, Int. J. Pharm., 110 (1994) 37-45.

COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE COMPARÉ DE DEUX HYDROGELS CHIMIQUES

J.L. Trompette*, E. Fabrègue, G. Cassanas

Laboratoire de Physique Industrielle et du Traitement de l'Information
Faculté de Pharmacie, 15 avenue Charles Flahault - 34060 Montpellier Cedex 1

Résumé.

Le comportement rhéologique de deux hydrogels, gels de poly(acrylate de sodium) et de polyacrylamide, synthétisés en présence du même agent de réticulation, le N,N' méthylène *bis*-acrylamide, a été étudié.

La loi de variation de la norme du module de rigidité complexe $|G^*|$ en fonction de la concentration en monomère (acrylate de sodium ou acrylamide) dépend de la nature de celui-ci. Ce comportement différent a été attribué à l'influence des propriétés des monomères constitutifs sur la structure du réseau gélifié. Les résultats expérimentaux ont suggéré que l'exposant de variation dépendait de la longueur et de la conformation des chaînes polymères entre les points de réticulation du réseau.

Abstract.

The rheological behavior of two hydrogels, poly(sodium acrylate) and polyacrylamide gels, synthesized in the presence of the same crosslinking agent molecule, N,N' methylene *bis*-acrylamide, has been investigated.

The different scaling of the norm of the complex shear modulus $|G^*|$ versus the monomer concentration (sodium acrylate or acrylamide) was ascribed to the influence of the properties of the monomer molecules on the crosslinked structure. The experimental results have allowed the suggestion that the elasticity exponent value was dependent on the length and on the conformation of the polymer chains connecting the junctions points of the network.

Introduction.

Compte tenu de leurs propriétés spécifiques de transport, certains hydrogels chimiques, comme les gels de PHEMA par exemple (1), ont connu depuis une dizaine d'années un regain d'intérêt pour leur utilisation dans des applications biomédicales et pharmaceutiques (2,3). Parmi celles-ci, l'emploi de systèmes polymériques biodégradables pour la libération contrôlée des principes actifs occupe une place de choix. Par ailleurs, des hydrogels synthétiques comme les gels de polyacrylamide, se sont récemment révélés particulièrement intéressants pour l'obtention de nanoparticules solides en phase aqueuse (4).

Dans ces systèmes, la compréhension du processus de diffusion des espèces solutés à travers les mailles du réseau gélifié formé est une donnée importante pour leurs applications. Des mesures rhéologiques et de gonflement à l'équilibre ont été souvent réalisées afin de déterminer certains paramètres caractéristiques des réseaux gélifiés, comme M_x la masse moléculaire des chaînes polymères entre les points de réticulation ou encore la largeur moyenne (notée ξ) des mailles constitutives du réseau

correspondant. Cependant, ces paramètres ne correspondent bien souvent qu'à des valeurs approchées car leur détermination repose sur l'utilisation de modèles de réseaux idéaux sans défauts (boucles, chaînes pendantes, enchevêtrements...). Néanmoins, des mesures de diffusion dynamique de la lumière sur certains gels ont permis d'obtenir des informations directes et plus précises sur la structure interne de ces réseaux macromoléculaires tridimensionnels (5).

Dans le cas des gels permanents, pour lesquels les liaisons formées présentent un caractère irréversible, chaque réseau conserve dans sa structure interne 'l'histoire' de sa formation (6), de sorte que l'on peut faire l'hypothèse qu'un paramètre macroscopique comme le module de rigidité complexe, soit intimement lié à la structure microscopique du réseau gélifié. Ces systèmes offrent ainsi l'opportunité d'étudier la relation qui pourrait exister entre leur comportement rhéologique et leur structure interne. Dans le travail ici présenté, le comportement rhéologique des gels de poly(acrylate de sodium) et de polyacrylamide a été étudié de façon à analyser l'influence de la nature des molécules de monomères sur les propriétés viscoélastiques des hydrogels en relation avec leur microstructure interne.

Matériel et méthodes.

Préparation des gels :

Les hydrogels chimiques d'acrylate de sodium (AAcNa, Aldrich) et d'acrylamide (AAM, Aldrich), obtenus en présence du même agent de réticulation le N,N' méthylène bis-acrylamide (Bis, Aldrich), ont été préparés par voie radicalaire dans des tubes transparents en plastique de 3,9 cm de diamètre, contenant une même quantité d'eau déminéralisée et distillée (10 ml). Les solutions ont été dégazées pendant 30 minutes avant de rajouter dans chacune d'elles une même masse (10 mg) d'initiateur persulfate de sodium (Per, Fluka) soit $[Per] = 4,2 \text{ mmol/kg}$, et une goutte d'une solution aqueuse de catalyseur N,N,N',N'-tétraméthyl éthylène-diamine (TMEDA, Aldrich) pour amorcer la réaction de gélification à température ambiante. Les gels obtenus ont été laissés au repos pendant 12 heures avant toute analyse.

Mesures rhéologiques :

L'appareil utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CSL 100 travaillant en régime dynamique. Tous les gels ont été étudiés à 25°C en utilisant un système de mesure plan-plan de 4 cm de diamètre, avec un entrefer de 7000 μm , à la même fréquence de 3 Hz et avec une amplitude maximale de déformation de 10 %.

Mesures de diffusion de la lumière :

Les intensités de la lumière diffusée par les solutions aqueuses des homopolymères de poly(acrylate de sodium) (PAAcNa) et de polyacrylamide (PAAm) ont été mesurées à l'aide du spectrophotomètre commercial SEM-633 (source laser He-Ne, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$). L'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) pour les homopolymères PAAcNa et PAAm est respectivement de 0,231 et 0,183 ml/g.

Résultats et discussion.

Etude rhéologique :

Pour les différents gels étudiés, les valeurs du module élastique G' sont très proches de celles de $|G^*|$; la valeur de l'angle de perte est comprise entre 3 et 15°.

Les résultats des variations de $|G^*|$ avec la concentration en monomère sont reportés sur les figures 1 et 2 suivantes.

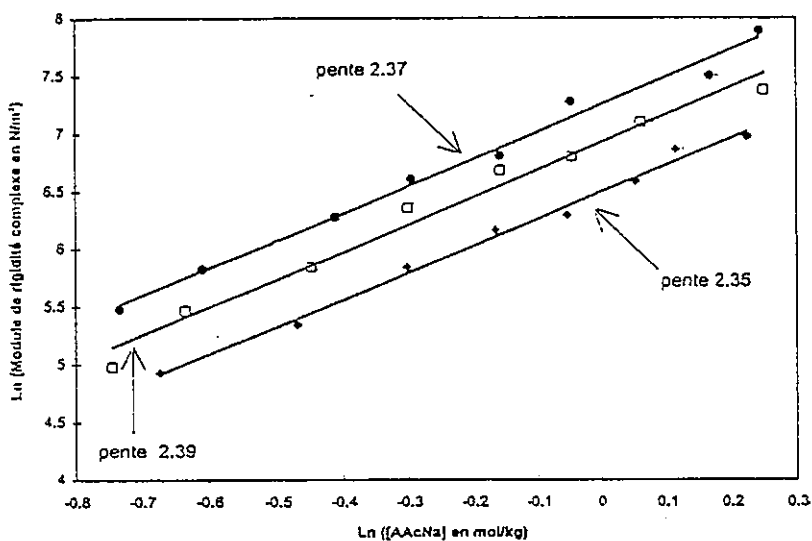


Figure 1 : Représentation bilogarithmique de la variation de la norme du module de rigidité complexe en fonction de la concentration en acrylate de sodium pour $[Bis] = 19$ (◆); 32,1 (□) et 58,5 (●) mmol/kg.

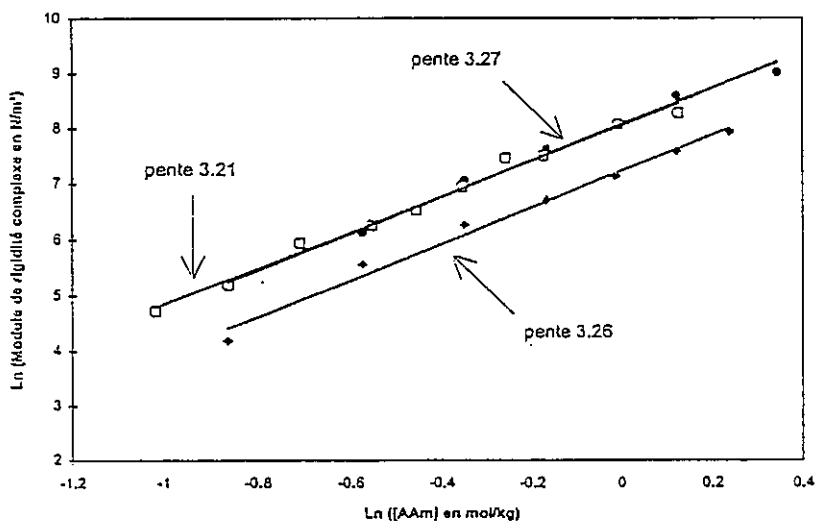


Figure 2 : Représentation bilogarithmique de la variation de la norme du module de rigidité complexe en fonction de la concentration en acrylamide (AAM) pour $[Bis] = 6,42$ (◆); 19,2 (□) et 32,1 (●) mmol/kg.

Comme prévu, les gels sont plus rigides en présence d'une quantité plus grande de réticulant (7). Etant donné que la concentration en amorceur est la même pour tous les échantillons étudiés (4,2 mmol/kg), on peut faire l'hypothèse que la longueur des chaînes polymères augmente avec la concentration $[M]$ en monomère. Ainsi les

variations $|G^*| = f([M])$ peuvent être interprétées comme traduisant l'effet de l'augmentation de la longueur des chaînes constitutives du réseau sur la rigidité des gels résultants. Pour chaque type de gel, les pentes des trois droites de régression ne sont pas significativement différentes (coefficient de détermination $r^2 = 0,993$); quelle que soit la concentration en réticulant utilisée, on peut proposer les lois de variation suivantes :

$$|G^*| \sim [AAcNa]^{2,4 \pm 0,2} \quad \text{et} \quad |G^*| \sim [AAm]^{3,3 \pm 0,2}$$

Etant donné que le même agent de réticulation a été utilisé, les deux lois de variation obtenues suggèrent que la structure réticulée des réseaux gélifiés est influencée par les propriétés des molécules de monomère.

La figure 3 illustre le comportement rhéologique comparé pour les deux types de gels préparés avec la même concentration en réticulant $[Bis] = 32,1 \text{ mmol/kg}$. Il apparaît clairement que quelle que soit la concentration en monomère, la rigidité des gels de polyacrylamide est plus grande que celle des gels de poly(acrylate de sodium), ce qui montre que la réaction de copolymérisation avec les unités de Bis génère une élasticité du réseau différente selon la nature des monomères constitutifs.

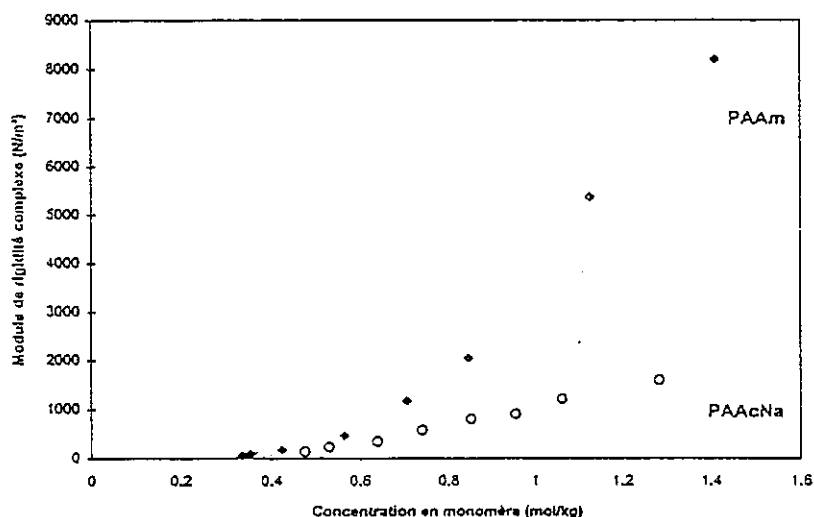


Figure 3 : Variation comparée de la norme du module de rigidité complexe en fonction de la concentration en monomère pour $[Bis] = 32,1 \text{ mmol/kg}$, gels de poly(acrylate de sodium) (O) et de polyacrylamide (◆).

Propriétés spécifiques des monomères :

Des études antérieures sur la cinétique de polymérisation radicalaire des monomères d'acrylamide ont montré que la constante de vitesse de propagation de l'acrylamide était la plus grande parmi toutes celles des monomères vinyliques communs (8). Ces résultats ont suggéré que l'acrylamide était un monomère unique à cause de sa faible constante de transfert au monomère ($C_M = 2.10^{-4}$) et de la très grande valeur du rapport $k_p/(k_t)^{1/2}$ ($= 3,5$), où k_p et k_t désignent respectivement la constante de vitesse de propagation et la constante de vitesse de terminaison. Ces auteurs ont conclu que ce monomère était ainsi capable d'être très fortement homopolymérisé et donc de conduire à de très grandes chaînes macromoléculaires.

Afin de vérifier ces propriétés spécifiques dans le cas de notre étude, des homopolymères de PAAcNa et PAAm ont été préparés dans les mêmes conditions

expérimentales que celles décrites précédemment, mais sans ajout d'agent de réticulation. Pour une concentration identique en monomère $[AAcNa] = [AAM] = 0,42$ mol/kg, la caractérisation en solution aqueuse des polymères formés a été réalisée par diffusion de la lumière; les résultats sont les suivants :

- pour PAAcNa : $M_w = 1,40.10^5$ g/mol et $R_g = 98,5$ nm.
- pour PAAm : $M_w = 1,314.10^6$ g/mol et $R_g = 77,6$ nm.

La très grande masse moléculaire moyenne en poids obtenue pour le polymère PAAm met en évidence la tendance marquée des monomères d'acrylamide à s'homopolymériser. Dans le cas du polymère PAAcNa, la présence d'effets de répulsion de charges (provenant de l'ionisation des groupements acryliques acides) empêche ces monomères de former d'aussi grandes macromolécules. Par ailleurs, on peut remarquer (valeurs du rayon de giration R_g) que la présence des répulsions électrostatiques dans le cas des polyélectrolytes de PAAcNa permet à ces chaînes polymères d'adopter une conformation plus étendue que celles du polymère neutre de PAAm en milieu aqueux dépourvu de sel.

Influence des propriétés des monomères sur la structure des gels :

La propension des molécules d'acrylamide à s'homopolymériser se traduit dès le début de la gélification par une réaction d'extension des chaînes de polyacrylamide de sorte que la croissance de la structure réticulée s'apparente à un processus de pseudo vulcanisation. Ainsi, les molécules de Bis vont permettre la formation des réseaux gélifiés par réticulation tridimensionnelle des structures polymériques concentrées, qui résultent des enchevêtrements de longues chaînes de polyacrylamide pratiquement formées. Cette description du mécanisme réactionnel est en accord avec le modèle de Silberberg décrit dans la littérature (9), basé sur des études de perméabilité des gels de polyacrylamide.

Dans le cas des gels de poly(acrylate de sodium), la réaction de gélification doit probablement provenir de la croissance de petits agrégats chargés indépendants, issus de la copolymérisation entre les monomères ioniques d'acrylate de sodium et les molécules de Bis, jusqu'à l'apparition d'un réseau continu.

Ainsi, dans le cas des gels de polyacrylamide, le processus d'extension de chaîne est supposé jouer un rôle prédominant avant que la réticulation par les molécules de Bis entre véritablement en jeu; alors que dans le cas des gels de poly(acrylate de sodium) la réaction de gélification devrait résulter de la réticulation de chaînes bien plus petites. On peut en déduire que la longueur des chaînes polymériques constitutives entre les points de réticulation du réseau sera par conséquent plus petite (en moyenne) dans le cas des gels de PAAcNa. Cela a un effet sur la rigidité des gels et peut expliquer la raison pour laquelle la rigidité des gels de PAAm est plus grande que celle des gels de PAAcNa pour une concentration donnée en monomère (voir figure 3), mais aussi se traduire par un effet plus important de la longueur des chaînes sur la rigidité des gels (exposant de variation plus grand dans le cas des gels de PAAm).

Au vu de ces résultats, on peut supposer que la dimension fractale d_f (décrivant la façon dont les agrégats constitutifs en croissance occupent le volume) doit être plus petite dans le cas des gels de PAAcNa. Cela peut justifier la différence entre les deux exposants de variation car la dimension fractale dépend du mécanisme de réticulation d'un système gélifiant donné (10).

D'autre part, compte tenu des propriétés de chaque monomère on peut supposer que la conformation des chaînes constitutives du réseau est différente. Les chaînes de PAAcNa doivent être plutôt étirées du fait des effets de volume exclu dus aux répulsions

électrostatiques; celles-ci doivent probablement présenter une distribution non Gaussienne; tandis que les chaînes neutres et plus longues de PAAm doivent se présenter sous une conformation plus enroulée, car plus flexibles. Ces deux types de conformation de chaînes peuvent engendrer une contribution différente sur la rigidité du réseau gélifié. Cela peut expliquer les différences de loi de variation obtenues; plus grande est la contribution sur le module élastique, plus fort est l'exposant de variation.

Conclusion.

Les études rhéologiques ont permis de souligner l'influence de la nature des monomères sur les propriétés viscoélastiques des hydrogels chimiques et de se faire une idée plus précise sur la structure interne des gels étudiés.

L'analyse des résultats expérimentaux a suggéré que l'exposant de variation dépendait de la longueur et de la conformation des chaînes polymères constitutives entre les points de réticulation du réseau. Ainsi, les gels de PAAm seraient formés selon un processus de pseudo vulcanisation où les molécules de Bis permettraient le pontage entre des chaînes assez longues et flexibles, alors que les hydrogels de PAAcNa devraient plutôt résulter de la réticulation de chaînes plus courtes et de conformation étirée.

Références.

- 1- N.A. Peppas, in *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, CRC Press: Boca Raton, 1987, vol, I,II.
- 2- N.A. Peppas, H.J. Moynihan, L.M. Lucht, *J. Biomedical Research*, **19**, 397 (1985).
- 3- S.C. de Smedt, A. Lauwers; J. Demeester, M.J. Van Steenberg, W.E. Hennink, S.P. Roefs, *Macromolecules*, **28**, 5082 (1995).
- 4- K. Yorigoe, K. Esumi, *Langmuir*, **11**, 4199 (1995).
- 5- S. Pajevic, R. Bansil, C. Konak, *Macromolecules*, **28**, 7536 (1995).
- 6- J.E. Martin, D. Adolf, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 311 (1991).
- 7- Y. Cohen, O. Ramon, I.J. Kopelman, S. Mizrahi, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **30**, 1055 (1992).
- 8- D. Hunkeler, A.E. Hamielec, in *Water-Soluble Polymers*, S.W. Shalaby, C.L.McCormick, G.B. Butler, Eds.; ACS Symposium Series: Washington, 1991, chap. 5,6.
- 9- A. Silberberg, in *Polymers in Aqueous Media*, J.E. Glass, Ed.; ACS Symposium Series: Washington, 1989, p. 3.
- 10- D. Durand, in *Structure des Polymères et Méthodes d'Etudes*, GFP Series, 1990, vol.8.

RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE D'AMIDONS PLASTIFIES

Della Valle G.¹, Buléon A.¹, Carreau P.J.², Lavoie P.A.², Vergnes B.³

1. INRA, Centre de Recherches Agro-alimentaires, BP 71627
44316 Nantes cedex 3
2. CRASP, Ecole Polytechnique, CP 6079, Montréal (QC), H3C 3A7,
Canada
3. CEMEF, Ecole des Mines de Paris, BP 207
06904 Sophia-Antipolis cedex

Après plastification par extrusion en présence de glycérol, de l'amidon de blé est moulé pour former des pastilles à des fins d'étude rhéologique. Le domaine viscoélastique linéaire est très étroit ($\gamma < 2 \cdot 10^{-3}$), et, dans cette limite, les balayages de fréquence montrent que l'amidon plastifié (PLS) se comporte comme un solide viscoélastique, même à haute température. Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent l'existence de cristaux qui, noyés dans la phase amorphe, constitueraient un réseau. Après un traitement mécanique, celui-ci est affaibli comme le montrent les baisses de cristallinité (RX) et des modules conservatif et dissipatif.

Wheat starch is plasticized with glycerol by extrusion and then molded to form pellets for rheological testing. Within linearity domain ($\gamma < 2 \cdot 10^{-3}$) frequency sweep tests show that plasticized starch (PLS) behaves like a viscoelastic solid, even at high temperature. X-ray diffraction patterns show the existence of crystallites, embedded in an amorphous phase, thus possibly creating a network. Additional thermomechanical treatment reduces crystallinity and leads to a drop of storage and loss moduli.

INTRODUCTION

L'eau, ainsi que les autres constituants mineurs des matériaux alimentaires, peut agir comme un plastifiant sur l'amidon, notamment dans les transformations de produits céréaliers (Slade et Levine, 1987). Les amidons plastifiés (PLS) sont utilisés à des fins non-alimentaires, notamment comme matériaux d'emballage (Savary *et al.*, 1993), et peuvent également être considérés comme des substrats modèles pour des applications alimentaires. Toutefois, leur emploi requiert une meilleure connaissance de leur comportement rhéologique, ce qui pose le problème du potentiel de la rhéométrie rotationnelle pour élucider la structure de ce matériau et en prévoir l'impact sur les propriétés d'usage. Dans une étude précédente, nous avons établi les conditions de stabilité et mis en évidence le rôle de l'eau pour obtenir des résultats fiables (Della Valle *et al.* 1996). Le but de ce travail est de préciser le lien entre la structure des PLS et leur comportement rhéologique dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

MATERIEL ET METHODES

L'amidon de blé (Amylose Aquitaine, F-33 Bordeaux) de teneur en eau initiale 13% est destructuré et plastifié en présence de glycérol (Merck) ajouté au taux désiré sur un extrudeur bi-vis Clextral BC 45 ($T > 120^{\circ}\text{C}$) en évitant l'expansion en sortie de filière. Les joncs granulés sont ensuite thermomoulés ($10'$, 140 bar, 150°C) et les pastilles déshydratées par séchage sous vide (60°C , 72 h) ou conditionnées à une teneur en eau ($\text{MC} = 0,14$) par maintien en humidité relative ($A_w = 0,57$).

Les mesures sont effectuées sur un rhéomètre Bohlin (CSM) à contrainte imposée, à plateaux parallèles de diamètre 25 mm, avec plateau supérieur rugueux. Le bord extérieur de l'échantillon est enduit de graisse silicone afin de réduire l'évaporation. Aucune perte de plastifiant au cours du test n'a été décelée par comparaison des résultats d'analyse thermogravimétrique avant et après test rhéologique. Sauf précision contraire, les tests ont été effectués à déformation constante ($\gamma = 10^{-3}$) et dans une gamme de fréquence

de 10^{-2} à 10 Hz afin d'en réduire la durée, comme suggéré précédemment (Della Valle *et al.* 1996).

La cristallinité résiduelle est décelée par diffractométrie aux rayons X sur un équipement INEL (40 kV, 30 mA), par sélection de la radiation $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 0,15405$ nm). Un détecteur sensible de position courbe (INEL CP/20) permet de mesurer les intensités diffractées après des périodes d'exposition de deux heures.

RESULTATS ET DISCUSSION

Domaine de linéarité

Un exemple de résultats de balayage de contraintes jusqu'à 2400 Pa, à 150°C , est montré en figure 1 pour un PLS déshydraté ($\text{MC}=0$) contenant 27% de glycérol. Le domaine linéaire, très étroit, est limité aux déformations inférieures à 0,2 %, ce qui est comparable aux résultats obtenus pour des gels de biopolymères (Ross-Murphy, 1995), dont le comportement se rapproche de réseaux colloïdaux de particules lorsque $\gamma > 0,05$. Ce résultat nous conduit à imposer une déformation de 0,1 % pour les tests en balayage de fréquence.

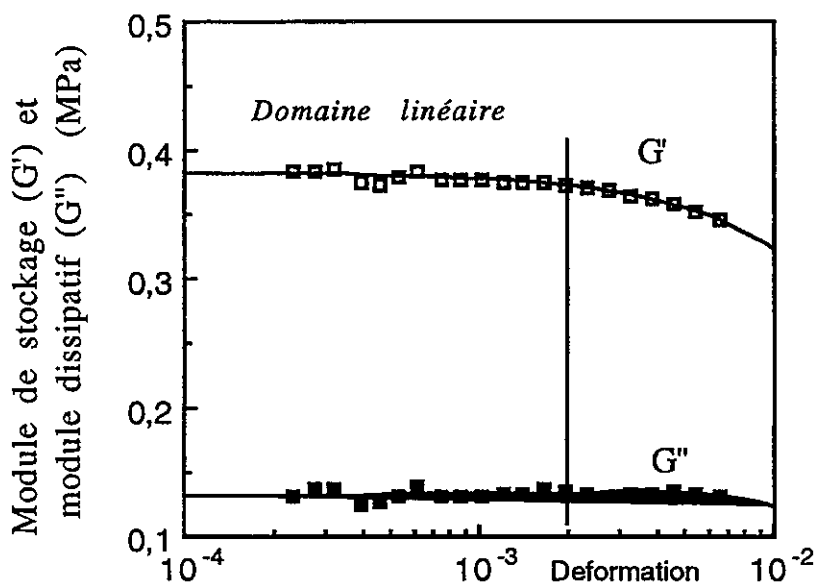


Figure 1: Exemple de balayage de contrainte pour un PLS déshydraté ($\text{ami/gly} = 63/27$) à 150°C , $f=1\text{Hz}$.

Structure et comportement des PLS

Un résultat exemplaire de ce type de test est présenté en figure 2 pour un PLS (MC = 0,14, 90°C). Dans la gamme de fréquence 0,01 - 10 Hz, G' est toujours supérieur à G'' et les modules tendent tous deux vers un plateau à basse fréquence, avec une valeur du module complexe de l'ordre de 40 kPa. Ces observations indiquent que l'amidon plastifié se comporte comme un matériau structuré plutôt que comme un fluide visqueux, à l'instar de ce qui est établi pour les pâtes de farine de blé {Dus et Kokini (1990), Contamine *et al.* (1995)} et expliqué, dans ce cas, par l'existence d'un réseau protéique. Ce comportement peut également être rapproché de celui du PVC, alors expliqué par la présence d'une cristallinité résiduelle et d'une structure faiblement réticulée (Huneault *et al.* 1992). Dans le cas des PLS, ce résultat est surprenant, dans la mesure où leur état, après traitement thermomécanique par extrudeuse bi-vis, devrait être amorphe, et leur température de transition vitreuse T_g inférieure à la température ambiante pour des compositions analogues en eau et en glycérol {Kirby *et al.* (1993), Lourdin *et al.* (1997)}. L'amidon plastifié est donc, en principe, supposé se comporter comme un fluide visqueux plutôt que comme un matériau solide. Un examen attentif de la structure du matériau PLS permet de lever cette apparente contradiction.

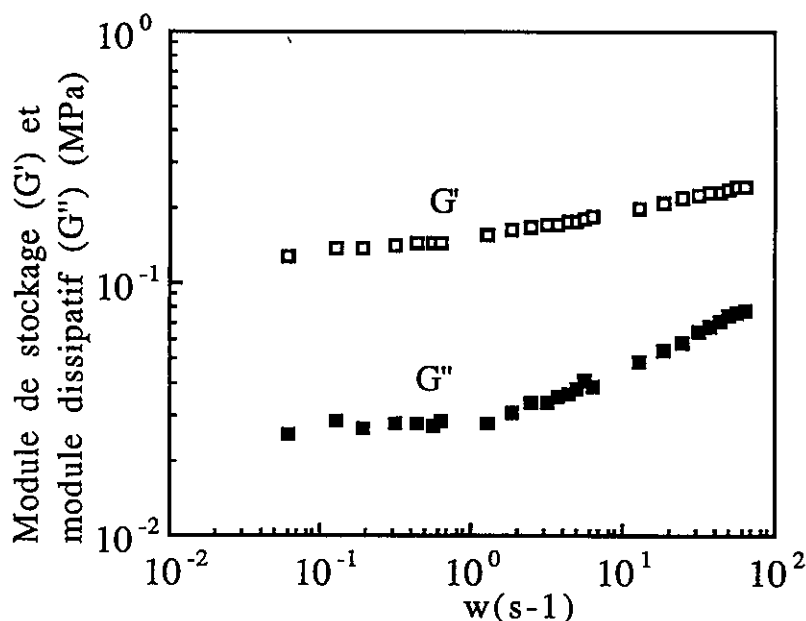


Figure 2: Résultat d'un balayage de fréquence ($\gamma=10^{-3}$) pour un PLS (Ami/gly/eau= 54/32/14) à 90°C.

En effet, pour le même échantillon, sous forme de granulé, le diffractogramme obtenu aux RX montre l'existence d'une structure cristalline de type Vh, révélée par les pics obtenus aux angles $2\theta = 12,9$ et $19,8^\circ$ (figure 3, diagramme a). Les mêmes valeurs sont obtenues pour l'échantillon thermoformé (diagramme b), avec des pics plus grands et plus étroits, ce qui reflète un accroissement de la taille des cristaux. Ces observations montrent l'existence d'une structure cristalline semblable à celle formée par les complexes amylose-lipides.

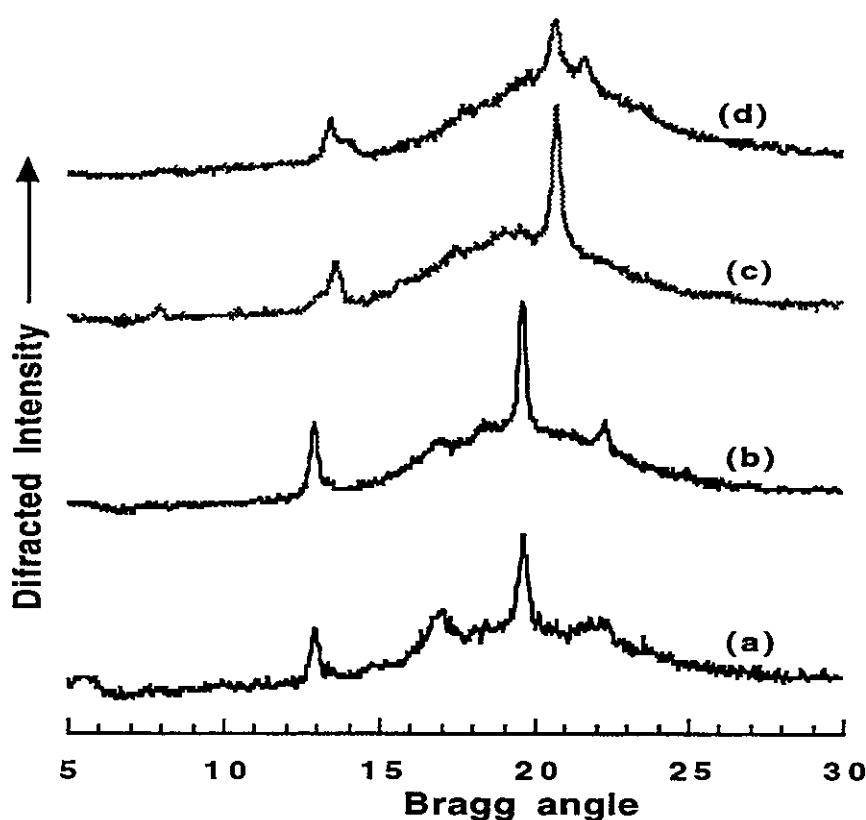


Figure 3: Diffractogrammes RX de PLS:

- (a) granulé (ami/gly/eau = 54/32/14);
- (b) id.(a) après thermomoulage;
- (c) id.(b) après déshydratation;
- (d) id. (c) après traitement thermomécanique préalable.

Une telle structure, bien connue pour l'amidon extrudé en présence d'eau, est créée par refroidissement après traitement et disparaît par fusion vers $90-120^\circ\text{C}$ (Colonna *et al.* 1989). Aucun pic de fusion n'a cependant été décelé par passage du PLS en DSC pour des

températures inférieures à la température de dégradation de l'amidon ($T = 200^{\circ}\text{C}$). La structure cristalline existe donc encore à la température des tests rhéologiques (90 et 150°C). Van Soest *et al.* (1996), ainsi que Simmons et Thomas (1995), ont déjà mentionné l'existence de structures cristallines de type Vh dans des PLS et, respectivement, en mélange avec des alcools polyvinyliques jusqu'au moins 150°C . La présence de telles structures expliquerait le comportement solide à une température bien supérieure à T_g . Comme T_g est inférieure à la température ambiante (le matériau est souple), la macrostructure des amidons plastifiés est vraisemblablement composée de domaines cristallins de faible taille ($15 - 30 \text{ \AA}$), noyés dans une matrice amorphe de faible T_g . Ces domaines, qui occuperaient 15 à 30 % du matériau, restreindraient la mobilité de la phase amorphe et l'amidon plastifié se comporterait comme un matériau partiellement réticulé. En effet, comme pour l'amidon natif, les chaînes macromoléculaires contribuent aux deux phases, amorphe et cristalline. Ainsi, le comportement viscoélastique des matériaux PLS résulterait de l'élasticité du réseau cristallin et de la viscoélasticité de la phase amorphe.

Effet d'un traitement thermomécanique

Avant mise en forme définitive, les granulés de PLS peuvent être soumis à un traitement thermomécanique additionnel appliqué par mélangeur interne bi-came Brabender (90°C , 15 mn, 40 rpm). L'énergie mise en œuvre, calculée à l'aide de la mesure du couple, est alors de l'ordre de 10 J/g . Les tests rhéologiques sont pratiqués à 150°C sur des échantillons déshydratés afin de prévenir les effets d'une évaporation de l'eau pendant le traitement mécanique. Par rapport à l'échantillon non traité, une baisse significative des modules est observée (figure 4) : de l'ordre de 60 % pour G' , et de 70 % à basse fréquence à 35 % à haute fréquence pour G'' . Ceci est dû à une destructuration du matériau, soit par coupure des chaînes, soit par fusion des cristallites. Le premier phénomène est improbable ici, dans la mesure où il nécessite la mise en œuvre d'énergie plus élevée, de l'ordre de 100 J/g dans le cas du passage d'amidon peu hydraté sur le rhéomètre à pré-cisaillement Rhéoplast[®] (Vergnes *et al.* 1987).

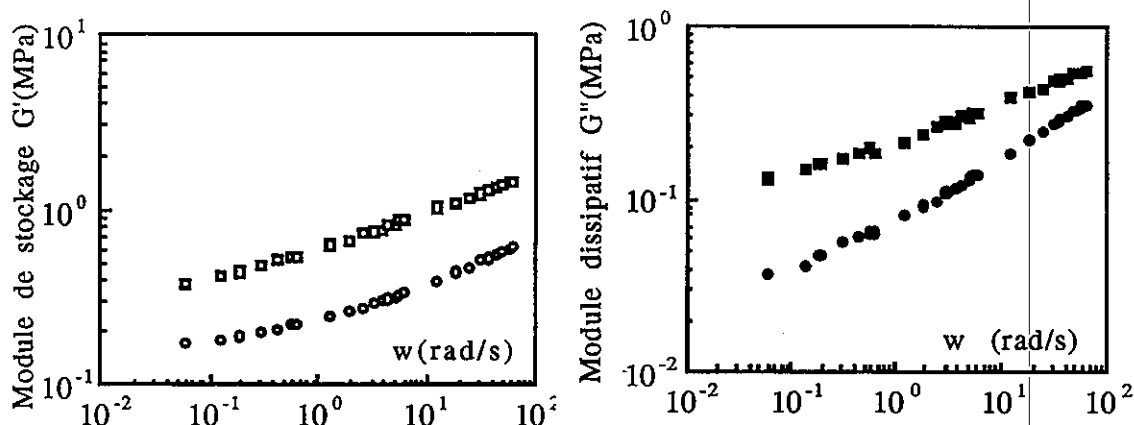


Figure 4: Variations des modules en fonction de la fréquence pour un échantillon de PLS (ami/gly = 63/37) avant (\square, \blacksquare) et après (\circ, \bullet) traitement thermomécanique ($\gamma=10^{-3}$, 150°C).

Une fois encore, considérons les diffractogrammes de ces matériaux, non traité et traité, afin d'en préciser les modifications structurales (figure 3, diagrammes c et d). Par comparaison avec le diagramme b du matériau humide ($\text{MC} = 0,14$) non traité, le diagramme c montre une translation des pics de diffraction vers des angles $2\theta = 13,6^{\circ}$ et $20,9^{\circ}$, ce qui reflète une structure cristalline Va, forme anhydre du type Vh. Le diagramme d montre l'existence des deux formes, mais surtout, une diminution significative de taille des pics. Cette baisse de cristallinité peut donc être due au traitement mécanique additionnel, en accord avec l'importante baisse des modules.

CONCLUSION

Après définition des conditions expérimentales, ce travail montre que la rhéométrie rotationnelle apporte des renseignements précieux pour la mise en œuvre des amidons plastifiés et l'obtention de propriétés d'usage intéressantes. En particulier, la comparaison des résultats avec ceux issus de la diffractométrie des rayons X montre que les PLS sont constitués d'une matière amorphe maintenue par un réseau cristallin qui lui confère un comportement viscoélastique solide. Ce réseau peut être affaibli par un traitement thermomécanique additionnel conduisant à une fusion partielle des cristallites. Ces étapes incluant le refroidissement et la recristallisation doivent cependant être étudiées plus précisément

afin de déceler le seuil d'énergie ou de déformation requis pour l'obtention d'un comportement proche de celui d'un fluide visqueux, à l'instar de bon nombre de thermoplastiques fondus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Colonna P., Tayeb J., Mercier C. 1989. "Starch and starchy products".
In : Extrusion cooking, edited by Mercier C., Linko P. and Harper J.M. (AACC St Paul,), 247-319.
- Contamine A.S., J. Abecassis, M.H. Morel, B. Vergnes and A. Verel,
1995. The effect of mixing conditions on the quality of dough and biscuits, *Cereal Chem.*, 72, 516-522.
- Della Valle G., Carreau P., Lavoie P.A., Vergnes B. 1996. Rheological behavior of plasticized starches. VIIth Int. Congr. on Rheology, Aug. 18-23, Québec, 39.
- Dus S.J. and Kokini J.L. 1990. Prediction of the non-linear viscoelastic properties of a hard wheat flour dough using the Bird-Carreau constitutive model ", *J. Rheol.*, 34, 1069-1084.
- Huneault M.A., Carreau P.J., Lafleur P.G., Gupta V. 1992. Extrudate swelling and viscoelasticity of rigid PVC compounds. *J. Vinyl Technology*, 11, 175-81.
- Kirby A.R., Clark S.A., Perker R., Smith A.C. 1993. The deformation and failure behaviour of wheat starch plasticized with water and polyols. *J. Mat. Sci.* 28, 5937-42.
- Lourdin D., Bizot H., Colonna P. 1997. Antiplasticization in starch-glycerol films ? *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 1047-53,.
- Ross Murphy S.B. 1995. Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. *J. Rheol.* 39, 1451-63.

- Savary C., Colonna P., Della Valle G. 1993. Matériaux d'emballage à base d'amidons et de leurs dérivés. *Ind. Céréales*, 10, 17-29.
- Simmons S. and Thomas E.L. 1995. Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/Poly(ethylene-vinyl alcohol) blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 2259-2285.
- Slade L., Levine H. *Industrial polysaccharides*. 1987. Gordon & Breach. 387-430.
- Van Soest J.J.G., Hulleman S.H.D., de Wit D. and Vliegenthart J.F.G. 1996. Crystallinity in starch plastics. *Ind. Crops Products*, 5, 11-22.
- Vergnes B., Villemaire J.P., Colonna P., Tayeb J. 1987. Interrelationships between thermomechanical treatment and macromolecular degradation of maize starch in a novel rheometer with preshearing. *J. Cereal Sci.* 5, 189-202.

AGGREGATION PROPERTIES OF A FOOD PROTEIN IN ORGANIC SOLVENT.

Denis Renard¹, Paul Robert², Geneviève Llamas³ and Eric Dufour³

¹*Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules*

²*Laboratoire de Technologie Appliquée à la Nutrition*

³*Laboratoire d'Etude des Interactions des Molécules Alimentaires*

Institut National de la Recherche Agronomique (INRA)

BP 71627 - 44316 Nantes Cedex 03 - France

RESUME. Notre étude a porté sur l'agrégation et la gélification à température ambiante d'une protéine globulaire issue de l'industrie laitière, la β -lactoglobuline (BLG), en solvant eau-éthanol (50/50% v/v). Les diagrammes de changements d'états établis en fonction du pH ont permis de mettre en évidence qu'un état gel se mettait en place sur une échelle de temps allant de la minute à la semaine suivant les conditions physico-chimiques. Les cinétiques d'agrégation, suivies à la fois par spectroscopie infra-rouge et mesures rhéologiques en régime oscillant, dépendent très fortement du pH initial de la solution, le processus étant le plus rapide à pH 7. L'agrégation de la BLG induite par l'addition d'éthanol se caractérise par la formation de feuillets β intermoléculaires. Les agrégats dans les gels, étudiés par diffusion des neutrons aux petits angles, sont identiques à pH 7, 8 et 9 et sont compacts et plus ou moins ramifiés. Des agrégats rigides corrélés entre eux à courte distance sont présents à pH 2.

SUMMARY. The aggregation and gelation properties of β -lactoglobulin (BLG), a globular protein from milk industry, was studied in hydroethanolic mixture (50/50% v/v) at room temperature. The phase state diagrams as a function of pH showed that a gel state appeared after a period ranging from one minute to one week depending on the physicochemical conditions. The aggregation kinetics, studied by infra-red spectroscopy and dynamical rheological measurements, depend strongly upon the pH, the process being the fastest at pH 7. Alcohol-induced aggregation of BLG was characterized by the formation of intermolecular hydrogen bonded β -sheet structures. The aggregate structure in the final gels, studied by small angle neutron scattering, was similar at pH 7, 8 and 9. At these pH values, aggregates were compact and more or less branched while rigid aggregates correlated at short distances were revealed at pH 2.

INTRODUCTION

Under certain physico-chemical conditions, native protein structure may undergo conformational changes such as dissociation and denaturation which may lead to aggregation and coagulation/gelation above a critical protein concentration. Gelation of globular proteins is generally triggered by a conformational change of the protein induced by a rise in temperature or a solvent modification. For example, β -lactoglobulin (BLG) is highly sensitive to heating in a temperature interval ranging from 60 to 100 °C.

Thermal denaturation of BLG is characterised, in a first step, by changes in the secondary and tertiary structures of the protein exposing to the solvent hydrophobic residues, and, in a second step, by hydrophobic interactions leading to an aggregation process of the transconformed molecules (1, 2, 3). A lot of information have been obtained by various techniques on BLG heat-set gels. Microscopy (4), light and neutron scattering (5, 6, 7, 8) and infrared spectroscopy (9, 10) methods have been extensively used to investigate the structure of protein aggregates and gels.

Addition of solute may also strongly influence the temperature at which protein denaturation, precipitation, aggregation and gelation occur, and the final structures of the gels (11, 12). For instance, Elysée-Collen and Lencki (11, 12) investigated the effects of ethanol, ammonium sulfate combined with temperature on the phase diagram behavior of gelatin and ovalbumin solutions. The authors showed that these systems displayed different morphologies, depending on the experimental conditions. It is well known that the addition of weak protic solvents such as alcohols may have broad effects on the protein conformation changing both the bulk dielectric constant of the medium, the solvent-solute interactions and the organization of the hydrophobic moieties in the globulin core.

BLG is the major protein of bovine milk whey, and its structure and unfolding transitions have been extensively studied. Native BLG is a predominantly β -sheet protein composed of nine anti-parallel β -strands and one α -helix as determined by X-ray cristallography (13, 14) and it exists in various oligomeric states as a function of pH, ionic strength, temperature and concentration (15, 16, 17). Structural changes of BLG in dilute solutions under the influence of alcohols have been extensively studied by spectroscopic methods (18, 19, 20). When the dielectric constant of the solvent is low, the protein predominantly adopts an α -helical conformation in a large pH range. Whereas β -strand to α -helix transition was not pH dependent at low protein concentration, infrared studies pointed out that the conformation of BLG in water/ethanol mixtures depended markedly on the pH values. For protein concentrations in the millimolar range, the secondary structure of the protein in 50% v/v ethanol shows a higher α -helix content at pH 8 than at pH 7. In addition, BLG may aggregate and gel at room temperature in hydroalcoholic solutions depending upon the pH and the concentration used (21).

As BLG conformational changes induced by various environmental conditions have been well characterized, this protein seems particularly attractive to investigate the precise mechanisms of globular protein aggregation and gelation. In this work, the gelation kinetics at 25 °C of BLG in 50/50% v/v water/ethanol mixtures and for three different pH values were followed by rheological methods and Fourier transform infrared spectroscopy. The critical concentration for gelation as a function of ethanol concentration and of pH in the range 2-9 was previously established. The final gel structures were also investigated by small-angle neutron scattering in order to have informations on the BLG aggregates at the mesoscopic scale. The results obtained on alcohol-set gels are discussed in the light of the literature known on heat-set gels.

EXPERIMENTAL SECTION

Material. The BLG sample used was kindly purchased from Besnier-Bridel (Retiers, France). It was prepared from sweet or mixed whey by α -lactalbumin precipitation at acidic pH, ion-exchange chromatography of the residual whey, ultrafiltration and spray-

drying (22). Reversed-phase HPLC indicated that BLG purity was 94% and that α -lactalbumin (3%) and Bovine Serum Albumin (2%) were the main protein contaminants.

Preparation of protein solutions. The protein was dissolved in water and the pH was adjusted in the range 2-9 with NaOH or HCl solutions (0.1 or 1 M). Sodium azide was added (2 % v/v) to the protein solutions in order to avoid bacterial growth. The solutions were stirred overnight and undissolved material was removed by centrifugation at 16000 g for 40 min. Protein concentration was calculated from the optical density at 278 nm, corrected for turbidity, using the value $A_{1\text{cm}}^{1\%} = 9.6$ for the specific absorption coefficient (23). The appropriate volumes of water and ethanol were extemporaneously added to the BLG stock solutions to give the desired concentrations of BLG hydroalcoholic solutions; the ethanol concentrations were 0, 30, 40, 50% (v/v).

The effective pH of an alcohol/water mixture is changed by the presence of significant amounts of alcohol. In this paper, the pH always refer to the BLG aqueous solutions.

Establishment of the critical concentration for gelation. Protein solutions (1 ml) at different concentrations and pH values ranging from 2 to 9 were mixed in sealed glass tubes with pure ethanol solutions to give a final ethanol concentration of 50% (v/v) in the mixture. These mixtures were then homogenized by vortexing the tubes few seconds. After standing at room temperature, the tubes were periodically tilted in order to determine the physical state. When the meniscus did not deform upon tilting, the system was considered to have gelled (we thus were very close to observe the equilibrium gel state in these conditions). Similar experiments were performed for BLG solutions at pH 7 as a function of ethanol concentrations (30, 40 or 50% v/v in the final mixture). The equilibrium gel state was reached in a time interval ranging from one minute to one week following the pH, protein and ethanol concentrations used. After a certain time, in some cases, syneresis phenomenon was evidenced, the volume expelled from the network being essentially ethanol; these systems were automatically excluded from further analysis.

Dynamical rheological measurements. Small-amplitude oscillatory shear experiments were performed at 25 °C on water/ethanol (50/50% v/v) -set protein gels at pH 7, 8 or 9 with a Carri-Med CS 50 rheometer using the cone-and-plate geometry (cone diameter 4 cm; angle 3.58°). The gels (protein concentration in the mixture of 2.56% w/v) were formed in-situ in the rheometer and the gelation kinetics were followed at 1 Hz under 0.01 strain amplitude during 80 h. The characteristics of the final system were described by the mechanical spectrum recorded between 10^{-3} and 10 Hz under 0.03 strain amplitude only when both the storage and loss moduli G' and G'' kept constant at the end of the kinetic at 1 Hz. The experiments were done in triplicate.

Kinetic of gelation by infrared spectroscopy. The infrared spectra were recorded between 1595 and 1720 cm^{-1} at 2 cm^{-1} intervals on a Fourier transform spectrometer IFS25 (Brucker). The ATR cell used in this study was made of a ZnSe crystal allowing 6 internal reflections (SPECAC). The cell was thermostated and all the experiments were performed at 25 °C. A total of 200 scans were collected and averaged for both background and sample measurements. Since water strongly absorbs in the amide I region, the backgrounds were obtained using hydroalcoholic solutions (50% ethanol, v/v). In this way, an autosubstraction of the solvent spectra was achieved (21).

The gelation kinetics performed in 50% ethanol solutions were studied at two different pH values (7 and 8) for 10 hours, the protein concentration being 2.56% w/v. While the first spectrum was recorded 3 min after the beginning of the kinetic, the following spectra were collected every 5 min for 6.5 hours, and then every 20 min until 10 hours. The experiments were performed in triplicate.

A baseline correction of the spectra was achieved using the SPECTRAFILE software (Heyden & Son, GMBH). Moreover, the spectral data were normalised so that the area under each spectrum was 1.

Small-Angle Neutron Scattering (SANS). SANS experiments were performed at the Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, France) using the PAXY multidetector instrument. The spectra were recorded for each sample using two different spectrometer configurations (changing the incident wavelength λ and the distance of the sample to the detector). Two partially overlapping ranges for the wavevector $q=4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$, θ being the scattering angle, were thus covered: $4.4 \cdot 10^{-2}$ - $4.5 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ and $2.9 \cdot 10^{-1}$ - 1.4 nm^{-1} . The data were normalized for transmission and sample path length and divided by the water spectrum. In order to obtain an absolute intensity scale, we used the absolute value of the water intensity in units of cross-section (cm^{-1}). A subtraction of the appropriate background, taking into account the H/D exchange on the protein, was done assuming that a 40/60 % v/v $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ solvent composition matched the scattering intensity of BLG solution, corresponding to 80 % of labile hydrogens exchangeable with the solvent (24). For globular proteins, the scattering intensity at a given wavevector q can be written as:

$$I(q) = A P(q) S(q) \quad \text{or} \quad (N_a d^2 / \Delta\rho^2) I(q) / C = MP(q)S(q)$$

$P(q)$ is the 'form factor' of the macromolecule, and $S(q)$ is the 'structure factor' which accounts for intermolecular interactions. The quantity A is a factor which includes the concentration C , the mass M , the density d , Avogadro's number N_a and the neutron contrast $\Delta\rho^2$; $\Delta\rho^2$ was calculated taking into account the scattering length densities of the solvent composition (a 50/50 v/v $\text{D}_2\text{O} / \text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ solvent mixture was used in this study). The scattering intensity $I(q)$ was finally expressed in terms of molecular mass as the density and the contrast variation of BLG in a 50/50% v/v $\text{D}_2\text{O} / \text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ mixture are known ($d = 1.332 \text{ g.cm}^{-3}$ and $\Delta\rho = 5.55 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

RESULTS

1. Phase state diagrams of BLG in water/ethanol mixtures.

a) pH dependence. Three morphologies were evidenced in water/ethanol/BLG systems with increasing protein concentration and whatever the pH used: at low protein concentration, almost transparent liquids were observed; at intermediate protein concentration, very stiff gels with a milky opalescence were obtained whereas the turbidity increased dramatically in the gels formed at high protein concentration; the gels observed in these conditions appeared as opaque fragile egg white-like coagulates. Moreover, the higher the protein concentration was, the higher the syneresis phenomenon was observed indicating of demixion process in the samples. Thus, in all cases, increasing the protein concentration results in a less homogeneous or a coarser gel structure. An interesting feature was that the addition of electrolyte (0.1M NaCl for

instance) to the protein stock solution resulted, when mixing with ethanol solution, in an opaque solid structure which had a gel-like appearance but was found to crumble when squeezed between the fingers. Similar observations were done when BLG solutions were mixed with ethanol at pH 6 where fragile milky particle gels were always obtained which flowed under a small deformation (when tilting the tube for instance). Figure 1 displays the phase behaviour of BLG in 50/50% v/v water/ethanol mixtures at different pH values.

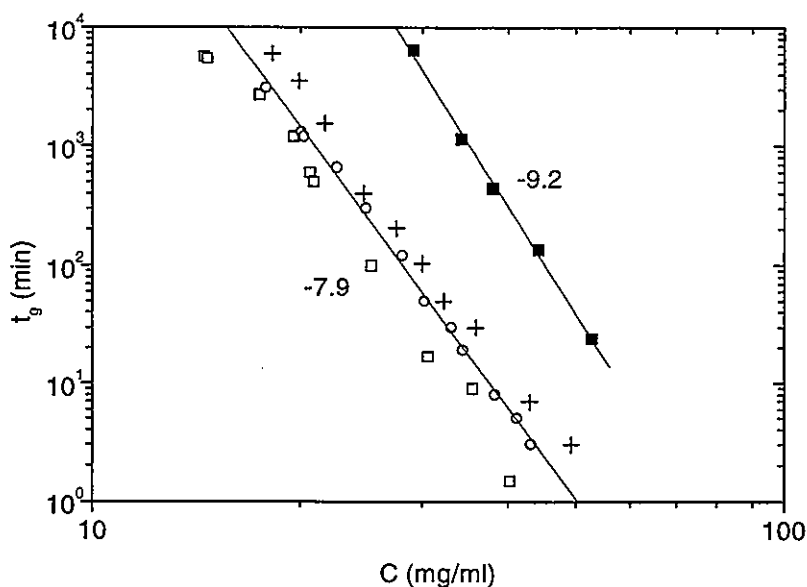


Figure 1: Phase diagrams of β -lactoglobulin in 50/50% (v/v) water/ethanol mixtures: determination of the critical gelation concentration as a function of pH (displayed by the gelation time t_g as a function of the protein concentration C) on a log-log scale. The solid lines correspond to linear regression fits of the experimental points with their respective slope values. (■) pH 2; (□) pH 7; (○) pH 8; (+) pH 9.

The experimental points represent the critical gelation concentrations and the results are expressed in terms of the gelation time t_g as a function of the protein concentration C on a log-log form. The systems were considered as gels only when an equilibrium state was reached, i.e. standing at rest the samples at room temperature after gelation during one week before to define the final structure (solution, gel with or without syneresis, precipitate). The results displayed on Figure 1 indicate both that t_g becomes longer with the decrease in C but also that the critical gelation concentration shifts towards higher protein concentration as the pH of the solution increases from 2 to 9. The straight lines on figure 1 indicate that t_g can be explained by power laws of C with the same slope value of 7.9 ± 0.1 for the 7, 8 and 9 pH values; a slope value of 9.2 ± 0.2 is found for pH 2. The increase of the negative net charge on the protein favours the electrostatic double layer repulsions and slows down the aggregation process between BLG molecules. Nevertheless, the differences of phase behaviour observed as a function of pH in the water/ethanol mixtures are not so pronounced compare to those obtained in aqueous solvent after an elevation of temperature (2). Moreover, the critical gelation concentrations obtained for heat-set aqueous gels were much higher than those obtained for the gels formed at ambient temperature in hydroalcoholic mixtures. These arguments would suggest that the change of the dielectric constant value of the solvent by the addition of ethanol in the protein solution would induce marked differences in the gelation process.

b) *Ethanol concentration dependence.* Figure 2 displays the critical gelation concentration of BLG obtained for different water/ethanol ratios at pH 7; the results are also expressed in terms of the gelation time t_g as a function of the protein concentration C in a log-log form.

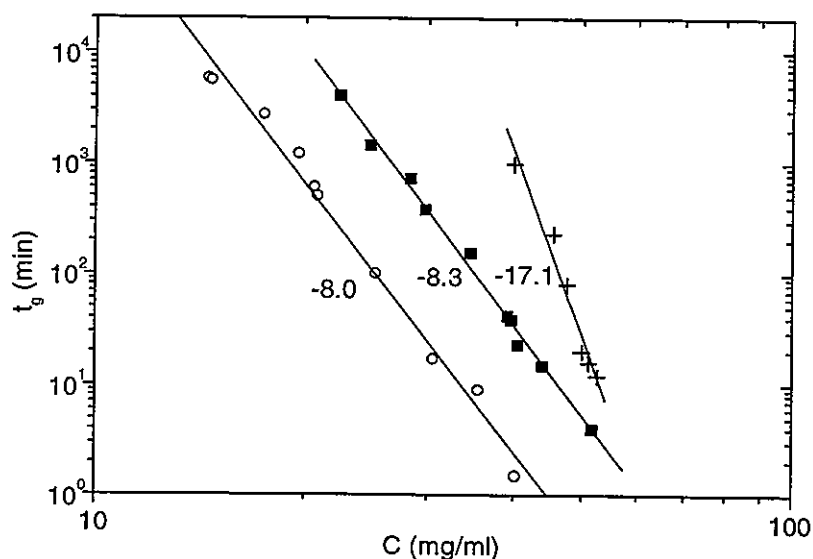


Figure 2: Phase diagrams of β -lactoglobulin at pH 7; determination of the critical gelation concentration as a function of the ethanol concentration (% v/v) on a log-log scale. The solid lines corresponds to the linear regression fits of the experimental points with their respective slope values. (+) 30/70%; (■) 40/60%; (○) 50/50% (v/v) ethanol/water mixtures.

The data show clearly that the lower the ethanol concentration in the mixture is, the higher the critical gelation concentration is for BLG solutions at pH 7. Moreover, the increase of protein concentration results in a large increase of turbidity characteristic of a coarser network structure whatever the ethanol concentration used. Nevertheless, for a same protein concentration, the turbidity level developed in the gels was higher as the ethanol concentration increased. We tried to induce the formation of a network with 20/80% v/v ethanol/water mixtures and the minimum of protein concentration to obtain a gel was 4.6% w/w for a one week gelation time. In this case again, t_g can be explained by power laws of C (slopes on Figure 2). It is suggested that the concentration dependence on t_g becomes much stronger with the decrease in ethanol concentration, as indeed it appears with the increase of the slope values (ranging from 8.0 to 17.1 with the decrease of the ethanol concentration from 50% to 30% v/v).

2. Kinetics of gelation of BLG in water/ethanol mixtures.

a) *Rheological measurements.* A kinetic approach of the elasticity of the network obtained after addition of ethanol (50% v/v) to the protein solution by means of small deformation dynamical rheological measurements was investigated. Figure 3 displays typical traces of the storage modulus G' and the loss modulus G'' measured on BLG gels ($C=2.56\%$ w/v) as a function of pH at 1 Hz under 0.01 strain amplitude.

The chosen protein concentration (2.56% w/v) was a compromise between a reasonable experimental time to reach an equilibrium value of the moduli and a system without syneresis. The results show clearly that the gelation process is highly dependent on the pH value of the solution, i.e. the increase of the net charge on the protein would tend to slow down the kinetic process as the repulsive barriers between charged proteins have to

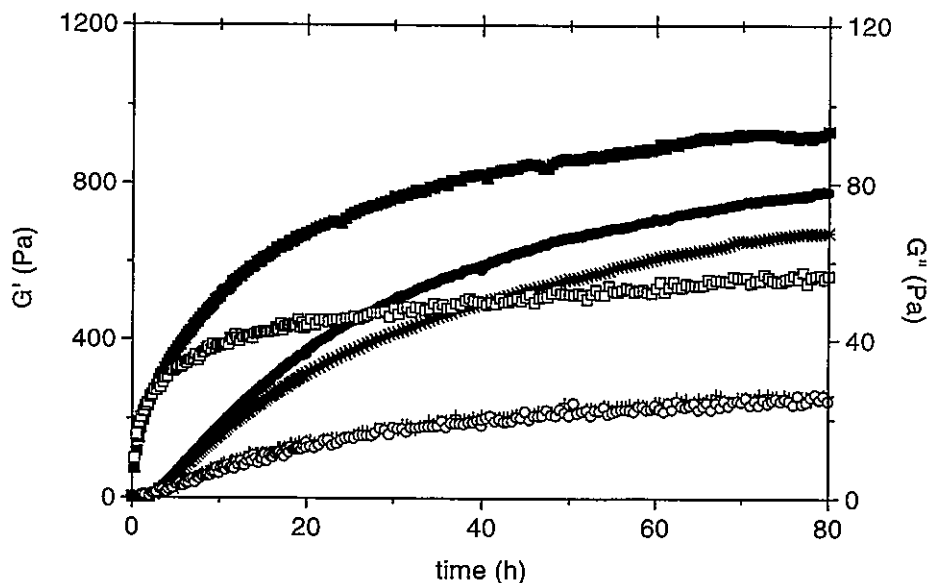


Figure 3: Gelation kinetics of β -lactoglobulin solutions ($C=2.56\%$ w/v) in 50/50% (v/v) water/ethanol solvent as a function of pH; evolution of the storage modulus G' (filled symbols, left axis) and the loss modulus G'' (empty symbols, right axis) as a function of time (h) at 25 °C and 1 Hz under 0.01 strain amplitude. (■ □) pH 7; (*, +) pH 8; (● ○) pH 9

be levelled off. Nevertheless, the gelation process seems rather complex at pH 9 where it would not depend only on the net charge on the protein as revealed by the evolution of the moduli; a slow chemical denaturation of BLG is known to occur at this pH that promotes the aggregation process (25). The gelation process is the fastest at pH 7 where the kinetic profiles for both G' and G'' values display no lag time. Moreover, the storage modulus G' would tend to reach an equilibrium value around 950 Pa at the end of the kinetic, whereas the G'' values continue to increase slightly with time. This slow evolution of both G' and G'' moduli is also noticed for the gelation kinetics obtained at pH 8 and 9 where no equilibrium values are reached at the end of the kinetic. We also notice that the G'' values obtained at pH 8 and 9 are quite similar indicating the same level of viscosity in these networks. An original feature of these gels formed in water/ethanol mixtures is that the G'/G'' ratio is very high, i.e. the G'' values are very low irrespectively of the pH used. Moreover, the higher the pH value is, the lower the G'' values are. For example, the G'/G'' ratio values are of 16, 26 and 32 for the BLG gels formed at pH 7, 8 and 9 respectively. Whatever the pH used, the mechanical spectra of the resulting gels were not so informative since the dependence of both moduli G' and G'' on the frequency was slight within the experimental window.

b) *Infra-red spectroscopy.* The changes of secondary structure during BLG gelation in 50/50% v/v water/ethanol solvent were followed by infra-red spectroscopy. At pH 7, the spectrum obtained after 3 min of gelation was characterised by two maxima at 1646 and 1630 cm^{-1} (Figure 4a). While the absorption band at 1646 cm^{-1} could be assigned both to α -helical and random structures, the peak at 1630 cm^{-1} may describe β -sheets. Indeed, native BLG displays a maximum at 1632 cm^{-1} (21). However, it could be surprising that in 50% ethanol, BLG exhibits such a high content in intramolecular β -sheets. In addition, the changes in the shape of the spectra with time (see below) might suggest that this band results from intermolecular β -sheets which are usually observed at about 1620 cm^{-1} . In 50% ethanol, aggregation is a fast phenomenon at pH 7 and it may explain the presence of the band at 1630 cm^{-1} on the spectrum recorded after 3 min.

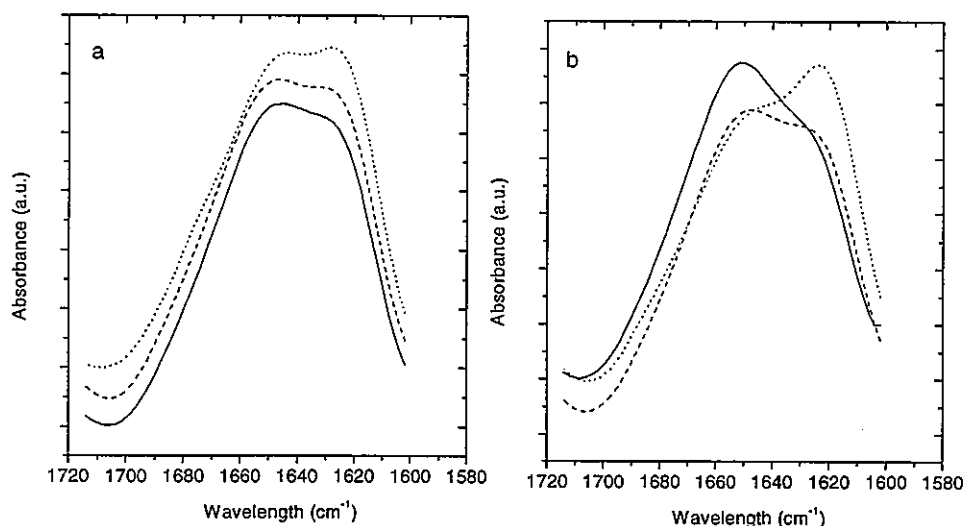


Figure 4 : Infra-red spectra of β -lactoglobulin (2.56% w/v) gelation at pH 7 (a) or pH 8 (b) in 50/50% (v/v) water/ethanol solutions as a function of time. 3 min (—); 28 min (- -); 600 min (---)

In order to assign unambiguously this band, more experiments are however necessary. The relative intensities of the two maxima were similar at pH 7.

A different pattern exhibiting a maximum at 1648 cm^{-1} and a weak shoulder at about 1630 cm^{-1} was observed at pH 8 for the spectrum recorded after 3 min of gelation (Figure 4b). The spectral data of BLG in 50% ethanol solution indicated that the percentage of α -helix was higher at pH 8 compare to pH 7. The pH dependency of BLG secondary structure in water-ethanol mixtures has been previously reported for high protein concentration solutions (21).

A change in the infrared spectral data was observed between 3 and 600 min for the two pH values investigated. The gel formation was characterised by a shift of the absorption band at 1630 cm^{-1} to about 1625 cm^{-1} with a noticeable increase in its intensity which became predominant after 600 min. Alcohol-induced aggregation of BLG is characterised by the formation of intermolecular hydrogen bonded β -sheet structures. Similar observations have been reported for BLG heat-set gels (10).

Despite the two sets of spectral data exhibited similar trends during the time course of gelation, the increase of the intensity of the band at about 1625 cm^{-1} was lower at pH 7 than at pH 8 (see figures 4a and 4b). In order to get a deeper insight into BLG conformational changes, Principal Component Analysis (PCA) was applied on the two sets of 87 normalized spectra corresponding to the two different pH values (data not shown). The main conclusions of this mathematical treatment indicate that intermolecular β -sheets are formed during the aggregation process. In parallel, there is a decrease of the α -helix content of the protein. These structural changes of BLG are more important for the experiment carried out at pH 8 than at pH 7.

3. Scattering behaviour of BLG gels in water/ethanol mixtures.

SANS is a useful technique for the investigation of the structure of protein aggregates and gels at a mesoscopic scale. The SANS curves of BLG gels formed in 50/50% v/v water/ethanol mixtures as a function of pH are displayed on Figure 5.

The scattered intensity $I(q)$ expressed in molecular mass (g/mol) is displayed as a function of the wave vector q (nm^{-1}) on a log-log scale. The curves corresponding to the

BLG gels formed at pH 7, 8 and 9 are quite identical and showed similarities with those obtained at the same pH values for BLG heat-set gels formed at high ionic strength (26).

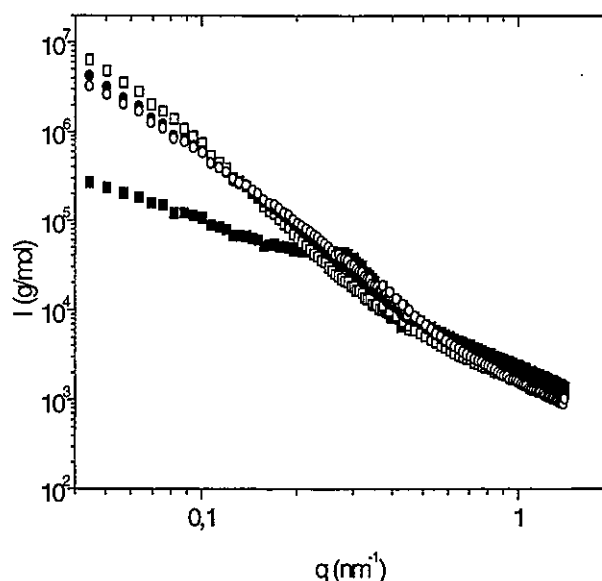


Figure 5: Scattering profiles $I(q)$ (g/mol) versus q (nm^{-1}) on a log-log scale for β -lactoglobulin gels in 50/50% v/v water/ethanol mixtures. (■) pH 2 ; $C=4.45\%$ w/w; (□) pH 7 ; $C=2.56\%$ w/w; (●) pH 8 ; $C=3.03\%$ w/w; (○) pH 9 ; $C=3.02\%$ w/w.

The gels formed under an elevation of temperature presented branched and heterogeneous structures and the internal dynamic of the aggregates was intermediate between that of a flexible polymer and that of rigid structures (7, 8). Considering the alcohol-set gels formed at pH 7, 8 and 9, the similar intensity values for the three gels at $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ suggested that the elementary subunit constitutive of the aggregates was the same at the three pH values. Moreover, the apparent slope values obtained in the intermediate q range (values ranging from 2.7 to 3.3) indicated that compact structures were formed when aggregation took place in water/ethanol solvent. The structure of the aggregates at the SANS scale seemed independent of the net charge of the protein unless for these networks formed above the isoelectric point of the BLG.

By the contrary, the structure of the aggregates formed at pH 2 in 50/50% v/v water/ethanol mixture (Figure 5) was completely different. At this acidic pH, the scattering profile seems to be characterised by a fractal regime at low q values with an apparent fractal dimension near 1.3 for this system, indicating the formation of linear aggregates more or less branched at the SANS scale. Similar conclusions were brought about the heat-set gels formed at pH 2 where an apparent fractal dimension value of 1.0 was found (26). The new feature in the alcohol-set gels is that a correlation peak appears in the intermediate q range ($q_{\text{max}} = 0.27 \text{ nm}^{-1}$), giving a mean interaggregate distance of 23 nm ($2\pi/q_{\text{max}}$). These observations would mean that stiff charged aggregates would be formed when ethanol is added to the BLG solution at pH 2 and that preferential distances would be maintained between these structures giving rise to a correlation peak at the SANS scale.

CONCLUSION

The data obtained on the molecular, mesoscopic and macroscopic levels showed that the kinetics of gelation of BLG in water/ethanol solvent at 25 °C were pH dependent

contrary to the spatial arrangements of the aggregates in the final structures unless above the isoelectric point of the protein. Preliminary results showed that the alcohol-induced gelation of BLG could involve at least two states. First, aggregates would be formed where BLG monomers would be connected through intermolecular β -sheet. During this step, the elasticity of the network is negligible (the elastic modulus remains near zero). Second, the protein network would build up as shown by the increase of G' values. This stage is characterised by any or minute changes in the infrared spectra suggesting that aggregate interactions would not involve secondary structure changes in BLG monomer.

REFERENCES

1. de Wit J.N. (1990) *J. Dairy Sci.*, **73**, 3602-12.
2. Renard D. and Lefebvre J. (1992) *Int. J. Biol. Macromol.*, **14**, 287.
3. Roefs P.F.M. and de Kruif K.G. (1994) *Eur. J. Biochem.*, **226**, 883.
4. Stading M., Langton M. and Hermansson A.M. (1992) *Food Hydrocolloids*, **6**, 455.
5. Griffin W.G., Griffin M.C.A., Martin S.R. and Price J. (1993) *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, **89**, 3395.
6. Griffin W.G. and Griffin M.C.A. (1993) *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, **89**, 2879.
7. Renard D., Axelos M.A.V., Boué F. and Lefebvre J. (1996) *Biopolymers*, **39**, 149.
8. Gimel J.-C., Durand D. and Nicolai T. (1994) *Macromolecules*, **27**, 583.
9. Casal H.L., Kohler U. and Mantsch H.H. (1988) *Biochim. Biophys. Acta*, **957**, 11.
10. Boye J.I., Ismail A.A. and Alli I. (1995) *J. Dairy Res.*, **63**, 97.
11. Elysée-Collen, B. and Lencki R. W. (1996a) *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1651.
12. Elysée-Collen, B. and Lencki R. W. (1996b) *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1658.
13. Papiz, M.Z., Sawyer, L., Eliopoulos, E.E., North, A.C.T., Findlay, J.B.C., Sivaprasadarao, R., Jones, T.A., Newcomer, M.E. and Kraulis, P.J. (1986) *Nature*, **324**, 383.
14. Monaco H.L., Zanotti G., Spadon P., Bolognesi M., Sawyer L. and Eliopoulos E.E. (1987) *J. Mol. Biol.*, **197**, 695.
15. Timasheff S.N. and Townend R. (1964) *Nature*, **203**, 517.
16. Zimmerman J.K., Barlow G.H. and Klotz I.M. (1970) *Arch. Biochem. Biophys.*, **138**, 101.
17. Aymard P., Durand D. and Nicolai T. (1996) *Int. J. Biol. Macromol.*, **19**, 213.
18. Tanford C., De P.K. and Taggart V.G. (1960) *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6028.
19. Dufour E., Bertrand-Harb C. and Haertlé T. (1993) *Biopolymers*, **33**, 589.
20. Dufour E., Genot C. and Haertlé T. (1994a) *Biochim. Biophys. Acta*, **1205**, 105.
21. Dufour E., Robert P., Bertrand D. and Haertlé T. (1994b) *J. Prot. Chem.*, **13**, 143.
22. Rialland J.P. and Barbier J.P. (1988) *US Patent 4*, **782**, 138.
23. Townend R., Winterbottom R.J. and Timasheff S.N. (1960) *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3161.
24. Jacrot B. and Zaccai G. (1981) *Biopolymers*, **20**, 2413.
25. Roels H., Preaux G. and Lontie R. (1966) *Arch. Int. Biochem.*, **74**, 522.
26. Renard D. (1994) PhD Thesis, Université de Nantes, France.

MATERIAUX A BASE DE PROTEINES DE BLE : ETUDE RHEOLOGIQUE DU GLUTEN PLASTIFIE AVEC DU GLYCEROL

Andreas Redl*, Stéphane Guilbert, Bruno Vergnes

ENSA.M, 2 place Viala, 34060 Montpellier (France)CEMEF, Ecole de Mines de Paris, BP 207, 06904 Sophia Antipolis (France)

Résumé

Le comportement rhéologique du gluten plastifié avec du glycérol a été étudié dans un mélangeur instrumenté et avec un rhéomètre plan-plan en cisaillement oscillatoire. Le comportement dans le mélangeur est caractérisé par un maximum de couple situé entre 55 et 60 °C, indépendant de la teneur en glycérol. Le spectre mécanique du mélange gluten glycérol est similaire à celui d'un mélange gluten/eau, avec le module élastique supérieur au module visqueux sur toute la gamme de fréquences étudiées. Une augmentation de la température entraîne une baisse des modules viscoélastiques, mais il apparaît que le produit n'est pas thermorhéologiquement simple. Le glycérol a un effet plastifiant qui peut être décrit par une loi exponentielle.

Summary

The rheological behaviour of a gluten plasticized with glycerol has been studied in a batch mixer and with an oscillatory shear rheometer. Torque evolution in the batch mixer is characterised by a maximum between 55 and 60 °C, non dependent on glycerol content. The mechanical spectra of the gluten/glycerol mix are similar to those of classical gluten/water dough, with a storage modulus higher than the loss modulus over the frequency range under study. A temperature increase induces a decrease of moduli, but it appears that the product is not rheologically simple. Glycerol has a plasticizing effect, which can be classically described by an exponential dependence.

1. Introduction

Face à des problèmes d'environnement, l'utilisation de polymères naturels en tant que matière première pour des matériaux d'emballages, de conditionnement et de films à usage agricole, présente les avantages incontestables de mettre en jeu des ressources renouvelables et des matériaux recyclables et/ou biodégradables. Les travaux de Gontard et al. (1992, 1993, 1996) ont permis de démontrer que le gluten de blé présente des propriétés filmogènes tout à fait intéressantes. Des films homogènes, transparents, résistants et insolubles dans l'eau ont pu être obtenu par dispersion des protéines de gluten dans un milieu solvant, étalement de la dispersion en couches minces et séchage. Leurs propriétés barrières à l'humidité ont pu être suffisamment améliorées pour devenir tout à fait voisine de celles des films de polyéthylène, et notamment grâce à l'incorporation de composés de nature lipidique (cire d'abeille, paraffine, etc.). Ces travaux ont mis en évidence que la complexité des protéines du gluten d'une part, et la

diversité de ses fractions d'autre part, pouvaient être mises à profit pour réaliser à partir d'un même matériau de base, des films possédant des propriétés fonctionnelles extrêmement différentes. Cependant, le procédé de fabrication des films, basé sur la dispersion des protéines dans un solvant (procédé dit de "casting") ne semble pas facilement et économiquement extrapolable à échelle industrielle. Ces études ont cependant permis de mettre en évidence le caractère thermoplastique du gluten de blé dans certaines conditions de traitement. Au même titre que l'amidon, la présence d'eau ou d'autres plastifiants permet en effet d'abaisser la température de transition vitreuse du gluten et de travailler en dessous des températures de décomposition du polymère (Gontard et al., 1996 ; Kalichevsky et al., 1992 ; Hoseney et al., 1986) qui pourrait ainsi être mis en forme par les techniques traditionnellement utilisées pour les polymères thermoplastiques synthétiques (extrusion, injection, moulage...). Ceci permet de penser que les coûts de transformation pourraient être les mêmes que ceux des polymères synthétiques et que la mise en forme de matériaux à base de gluten pourra être réalisée sur les lignes de fabrication existantes sans modification importante.

L'originalité et le caractère innovant du projet correspondent d'une part à la mise au point de nouveaux films biodégradables et recyclables à partir d'un polymère d'origine agricole peu coûteux pour des applications non alimentaires et d'autre part l'utilisation d'une technique de mise en forme bien maîtrisée pour les polymères synthétiques, l'extrusion-étirage. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'acquérir des connaissances concernant les propriétés d'écoulement des protéines de gluten au cours de l'extrusion.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Matières premières et préparation des mélanges

Nous avons utilisé un gluten vital (Amylum Aquitaine, Bordeaux, France) avec une teneur moyenne en protéines de 79.8 % (ms) et une humidité de 6.2 % (ms), mélangé avec du glycérol anhydre (Prolabo, France) dans un mélangeur interne (Rheocord, Haake, Allemagne). Le couple et la température du produit sont enregistrés en continu. La chambre de mélange n'est pas thermostatée et peut être considérée comme adiabatique.

Des mélanges avec 5 teneurs différentes en glycérol ont été préparés (30; 37,5; 45; 52,5 et 60 % ms). La durée du mélange est déterminée par rapport au temps nécessaire pour atteindre le couple maximal, t_{pic} , conformément à la procédure des pâtes boulangères (Walker et Hazeltown, 1996). La chambre de mélange (50 cm³) est rempli avec 50,2 g de mélange, ce qui correspond à un taux de remplissage de 80 %. La vitesse de rotation est de 30 rpm.

Le pâton issu du mélangeur est découpé en tranches circulaires de 24 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur avec un couteau, puis un emporte pièce. Le pâton issu du mélangeur est découpé en tranches circulaires de 24 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur avec un couteau puis un emporte pièce.

2.2. Mesures rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des matériaux sont déterminées avec un rhéomètre oscillatoire (RMS 800, Rheometrics, Piscataway, Etats Unis) à partir des analyses suivantes réalisées successivement sur chaque échantillon : (1) Un balayage en fréquence entre 0,1 et 100 rad/s avec une déformation de $\gamma_0 = 2\%$, 1% ou 0,5% (selon le domaine linéaire du matériau), (2) Un balayage en déformation entre 0,3 et 100% à une fréquence de 1 rad/s, (3) Un balayage en temps réalisé à une fréquence de $\omega = 1$ rad/s avec une déformation de $\gamma_0 = 2\%$, 1% ou 0,5%. Les analyses sont réalisées à différentes températures (de 30 à 80°C). Les échantillons sont placés entre les plateaux parallèles du RMS 25 minutes après la fin du mélange et comprimés pendant 5 min avec 50% de la force nominale de l'appareil. La force normale est alors relâchée, la hauteur de l'échantillon est déterminée et la série de mesures est lancée.

3. Résultats et discussion

3.1. Comportement dans le mélangeur

La Figure 1a montre une courbe type de l'évolution du couple et de la température lors du mélange de gluten avec du glycérol dans le mélangeur interne.

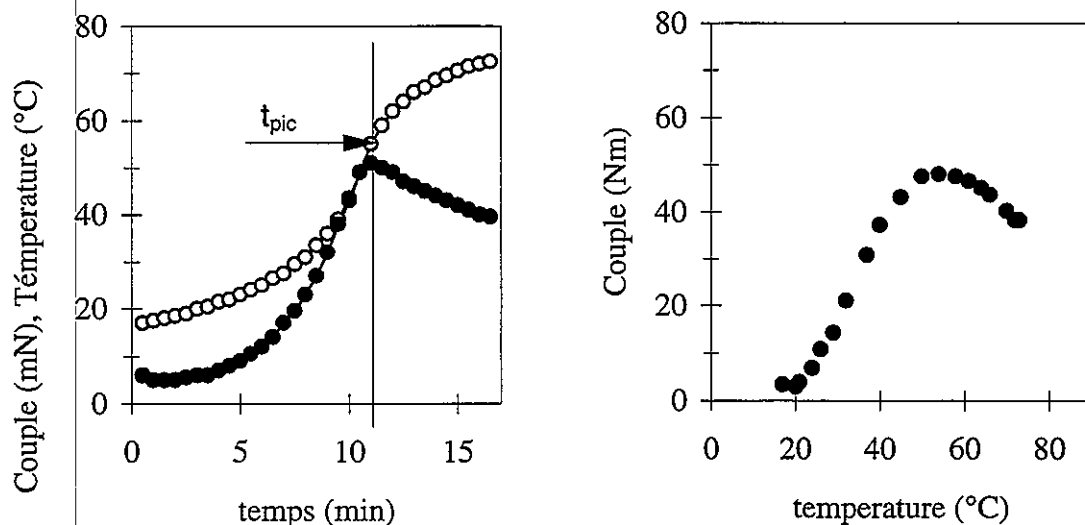


Fig. 1 : Evolution du couple (●) et de la température (○) en fonction du temps de mélange (a) et évolution du couple en fonction de la température (b) pendant le mélange du gluten avec 45 % de glycérol.

L'enregistrement du couple se caractérise par une montée exponentielle jusqu'à un maximum, suivie par un affaiblissement presque linéaire. Parallèlement, la température augmente de manière exponentielle jusqu'au maximum du couple au delà duquel l'augmentation de la température s'infléchit. Contrairement aux courbes de type farinographe, une stabilité du couple après le maximum ne peut pas être observée.

La Figure 1b montre l'évolution du couple en fonction de la température. Les évolutions du couple en fonction de la température, et notamment au niveau de

l'augmentation initiale du couple jusqu'à un maximum, peuvent traduire la transition initiale de structure correspondant au passage d'un mélange poudre-liquide à un mélange structuré. On peut supposer que la structuration du mélange augmente avec l'énergie mécanique apportée ce qui entraîne l'augmentation de sa viscosité et ainsi du couple. Le maximum du couple est situé à une température entre 50 et 60°C. Il est probable qu'un changement de la structure du mélange ait lieu à cette température. L'existence d'une température critique de 55 à 75 °C pour le comportement du gluten a été rapportée par Schofield et al. (1985), Attenburrow et al. (1990) et Tsiami et al. (1997). Schofield et al. (1985) supposent que les protéines de haut poids moléculaire se déplient à partir d'une température de 55°C, ce qui faciliterait l'échange sulfhydrique/disulphide entre les groupements ainsi exposés.

La diminution du couple après le maximum pourrait être simplement due à la thermodependance de la viscosité du mélange structuré.

Pour des teneurs en glycérol entre 37.5 et 52.5 le temps nécessaire pour atteindre le couple maximal (t_{pic}) varie de 7.5 à 18 (min) mais l'évolution du couple avec le temps réduit (t/t_{pic}) reste très similaire, comme le montre la Figure 2a.

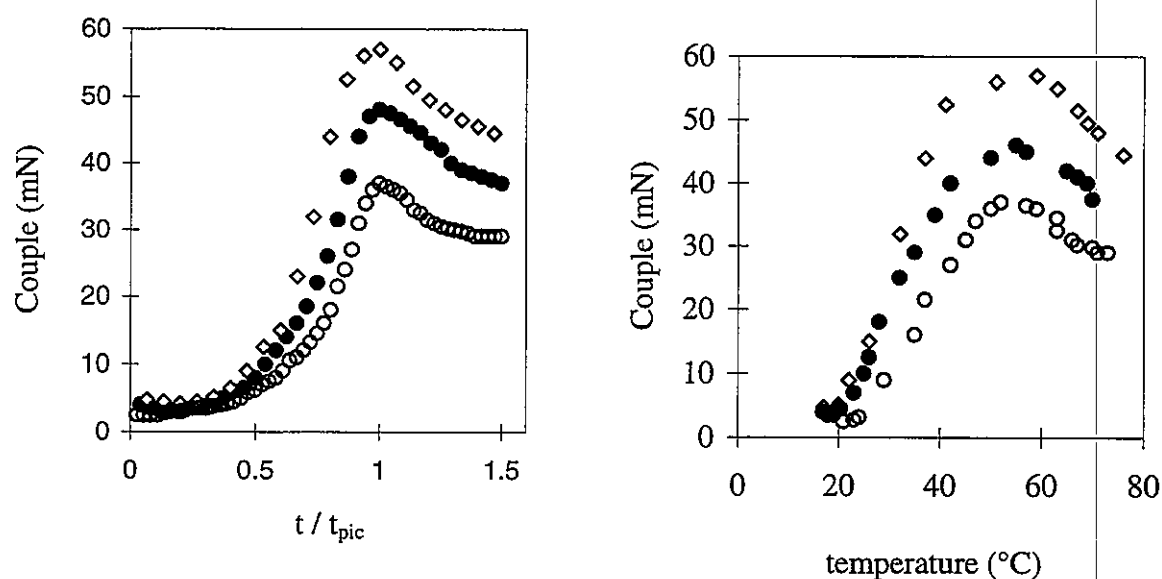


Fig. 2 : Evolution du couple en fonction du temps de mélange (a) et en fonction de la température (b) pendant le mélange du gluten avec le glycérol pour différentes teneurs en glycérol : (◇) 37.5%, (●) 45%, et (○) 52.5%.

La Figure 2b montre l'évolution du couple en fonction de la température et on peut observer que le maximum du couple est toujours entre 55 et 60°C, pour les trois teneurs en glycérol étudiées. Cela renforce l'hypothèse de l'existence d'une température critique pour le comportement du gluten entre 55 et 60°C. Il apparaît que cette température critique ne dépend pas de la composition du mélange et donc pas de sa température de transition vitreuse (T_g), si l'on admet que la T_g d'un polymère plastifié change avec la teneur en plastifiant (Ferry, 1980).

3.2. Comportement Rhéologique

La Figure 3 montre un spectre mécanique d'un mélange gluten/glycérol à 80°. Malgré le fait que la température de mesure est au delà de la température de transition vitreuse, le gluten plastifié se comporte comme un solide viscoélastique structuré.

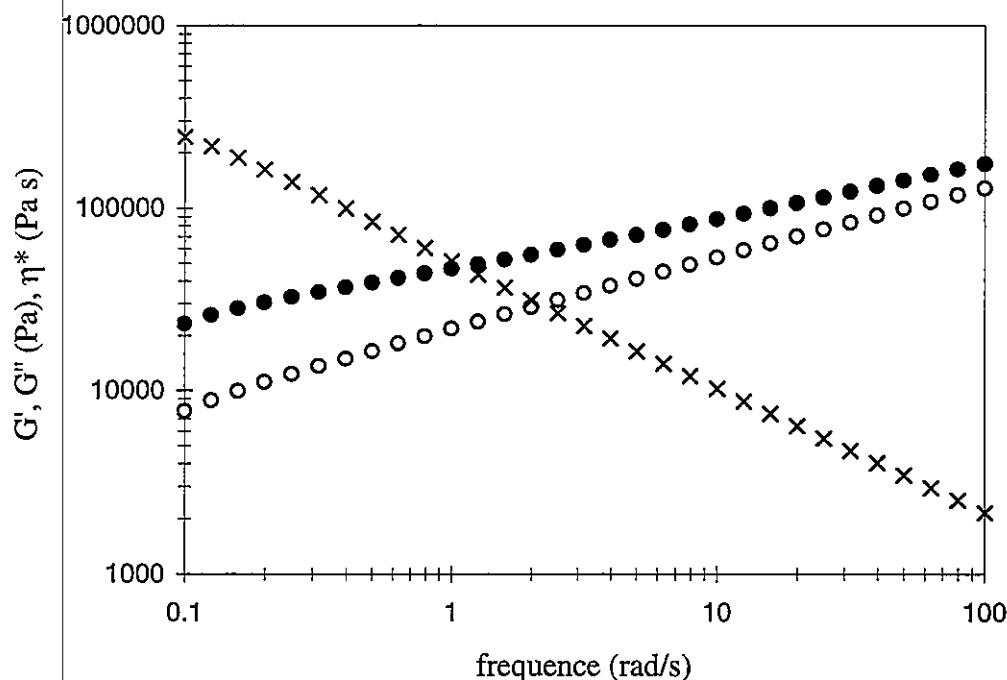


Fig. 3. Evolution des modules élastiques G' (●), visqueux G'' (○) et de la viscosité complexe η^* (x) avec la fréquence de sollicitation à 0,2 % de déformation (80 °C, 45 % glycérol).

Un tel comportement est comparable avec celui des mélanges gluten/eau (Berland et Launay, 1995; Khathkar et al., 1995; Kokelaar et al., 1996) et des gels de xanthane (Richardson et Ross-Murphy, 1987b). Le module élastique à 1 rad/s vaut $4.7 \cdot 10^4$ Pa et le module de perte $2.2 \cdot 10^4$ Pa. L'ordre de grandeur est comparable avec celui de pâtes boulangères faiblement hydratées : $2 \cdot 10^4$ à $1 \cdot 10^5$ Pa, pour 35 à 44 % d'humidité (Navickis et al., 1982; Berland et Launay, 1995). Les modules de stockage et de perte croissent de façon linéaire sur une représentation double logarithmique. La pente de la courbe du module de perte (0.4) est supérieure à celle du module de stockage (0.33). La viscosité complexe η^* suit une loi puissance pour toutes les fréquences testées, sans plateau newtonien à faibles vitesses de cisaillement:

$$\eta^* = K \omega^{n-1} \quad (2)$$

avec $K = 49800 \text{ Pa s}^n$ et $n = 0.31$.

La dépendance des modules élastiques et visqueux exhibe un comportement intermédiaire entre un réseau permanent et un réseau temporaire enchevêtré. Le module élastique d'un réseau permanent ou gel chimique serait indépendant de la fréquence de sollicitation. Tandis que pour un réseau temporaire ou enchevêtré, le spectre mécanique montre une région terminale pour les faibles fréquences et un plateau pour les fréquences intermédiaires (Clark et Ross-Murphy, 1987, Ferry, 1980). Pour un tel comportement intermédiaire, Ross-Murphy (1995) a proposé le terme d'un réseau

partiel ou physique, formé par des interactions de faible énergie ou durée de vie entre les chaînes polymériques.

3.2.1. Effet de la température

Les spectres mécaniques ont été déterminés de 30 à 80°C pour le mélange de gluten/glycérol à 45%. Comme attendu, les modules décroissent si la température augmente. Une superposition temps/température a été tentée afin d'obtenir une courbe maîtresse. Le principe de la superposition Temps/température est applicable si le matériau ne subit pas un changement d'état physique en fonction de la température (Ferry, 1980). On peut déterminer un facteur de glissement a_T de façon que :

$$G''(\omega, T_{ref}) = G''(\omega a_T, T) \quad (2)$$

Où T_{ref} est la température de référence (80°C) et ω la fréquence de sollicitation. La température de référence a été choisie de façon arbitraire : elle correspond à la température du matériau à la fin du mélange et est donc la température maximale que le mélange a atteint. La dépendance d'un tel facteur de glissement avec la température peut être décrite de façon approximative ($r^2=0.99$) par une loi de type Arrhénius :

$$a_T = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (3)$$

où E est l'énergie d'activation (J/mol), R la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol), T la température de mesure (K) et T_{ref} la température de référence (K). Pour le mélange de gluten/glycérol à 45%, l'énergie d'activation de la thermodépendance du facteur de glissement a_T est de $11,4 \cdot 10^4$ J/mol.

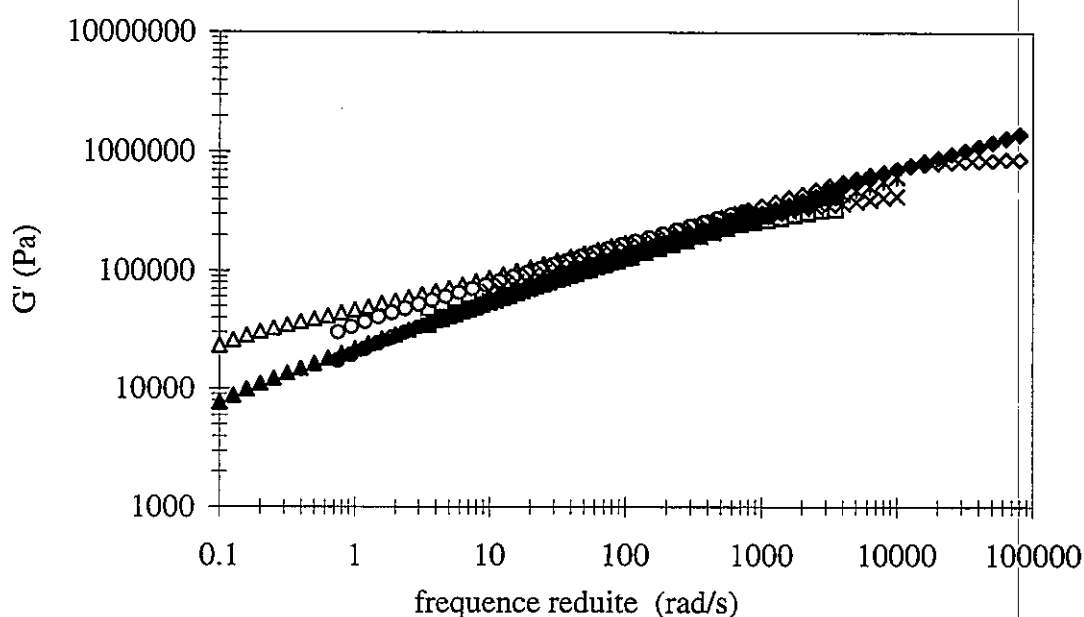


Fig. 4. Superposition temps/température des modules élastiques (G') et visqueux (G'') à une température de référence de 80° (45% teneur en glycérol). Symboles ouvertes, G' ; symboles pleins, G'' ; 80°C° (triangles), 60 °C (cercles) 50°C (carrés), 40 °C (croix); 30 °C (diamants).

La Figure 4 montre les courbes superposées des modules élastiques et visqueux. La superposition est possible pour les modules visqueux G'' , mais ne s'applique pas vraiment pour les modules élastiques G' . Ceci indique que principalement les interactions élastiques sont affecté par la température. Le fait que le principe de superposition temps/température n'est pas applicable peut indiquer qu'une réaction chimique a lieu.

En conclusion on peut dire que le mélange gluten glycérol ne se comporte pas comme un matériau thermorheologiquement simple, mais l'effet de la température peut néanmoins être évalué en utilisant le principe de superposition temps /température.

3.2.2. Effet de la teneur en glycérol

L'influence du glycérol comme plastifiant à été étudiée à 80°C, de 30% à 60%. Comme attendu, l'augmentation de la teneur en glycérol entraîne une diminution des modules : par exemple, à 1 rad/s, le module élastique est réduit par un facteur 8 si la teneur en glycérol change de 30 à 60%. Comme un plastifiant peut avoir un effet similaire à la température sur la mobilité des chaînes polymériques, le principe du glissement des spectres mécaniques sur l'axe de la fréquence a été appliqué. Ce principe a été utilisé antérieurement pour étudier l'influence de la teneur en eau sur le comportement rhéologique de l'amidon fondu (Vergnes et al., 1993; Della Valle et al., 1996) et des semoules hydratées (Le Roux et al., 1995).

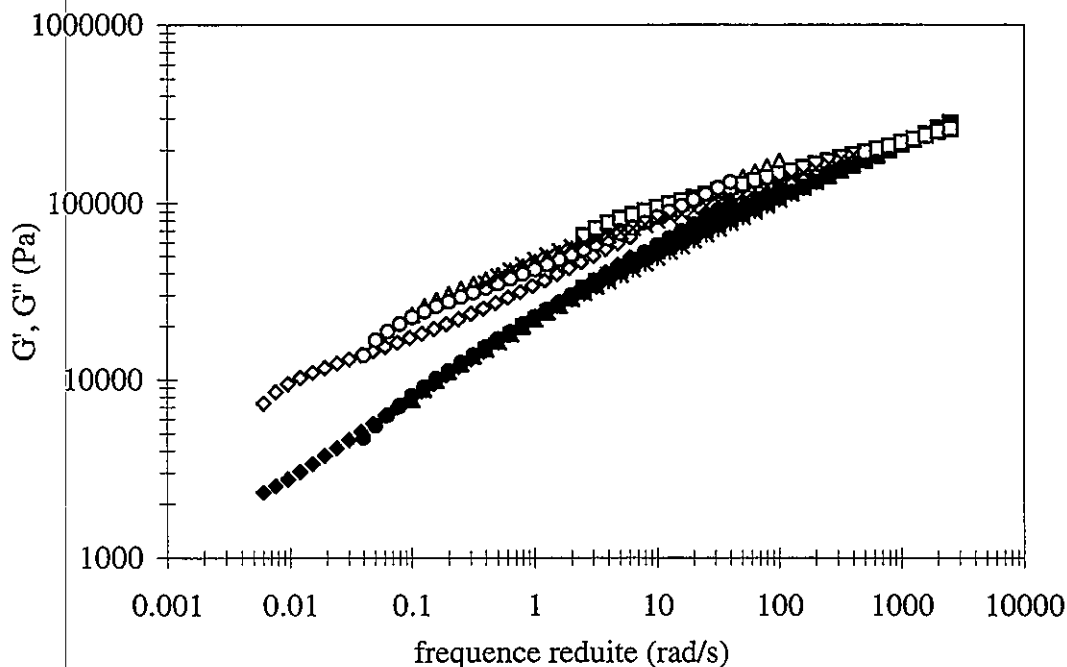


Fig. 4. Superposition temps/plastifiant des modules élastiques (G') et visqueux (G'') à une teneur en glycérol de référence 45% (température 80°C). Symboles ouvertes, G' ; symboles pleins, G'' ; 30% (carrés), 37,5% (croix), 45% (triangles), 52,5% (cercles), 60 % (diamants).

De la même façon que pour la température, on peut alors déterminer un facteur de glissement a_G pour obtenir :

$$G''(\omega, GC_{ref}) = G''(\omega a_G, GC) \quad (4)$$

où GC est la teneur en glycérol (% ms) et GC_{ref} la valeur de référence (45% ms).

La Figure 8 montre les courbes superposées des modules élastiques et visqueux. La superposition est possible mais, comme pour l'influence de la température, le résultat est bien meilleur pour les modules visqueux que pour les modules élastiques. La dépendance du facteur de glissement (a_G) de la teneur en glycérol peut être décrite par une loi exponentielle ($r^2 = 0.98$).

$$a_G = \exp\left[-\alpha(GC - GC_{ref})\right] \quad (5)$$

Le paramètre de dépendance exponentielle α a été trouvé égal à 17.7 (Pour GC exprimé en valeurs nominales). Une telle dépendance exponentielle des modules viscoélastiques ou de la viscosité avec la teneur en plastifiant a été trouvée pour des pâtes boulangères (Berland et Launay, 1995) et pour l'amidon plastifié (Vergnes et Villemaire, 1987; Senouci et Smith, 1988; Willet et al., 1995; Della Valle et al., 1997 ab). La dépendance des modules dynamiques, surtout celle du module visqueux, reste plus ou moins linéaire et décroît avec la teneur en glycérol. Ceci pourrait indiquer que les forces structurales du mélange changent avec la teneur en glycérol. Si l'on considère que la dépendance des modules dynamiques avec la fréquence de sollicitation mécanique reflète les forces intermoléculaires en jeu, on peut observer que les forces intermoléculaires augmentent avec la diminution de la teneur en glycérol. Gontard et al. (1993) supposent que le glycérol, comme plastifiant des films de gluten, pourrait diminuer les 'densités' d'interactions protéiques directes, en s'intercalant entre les différents points de liaisons possibles des chaînes polypeptidiques. Avec le glycérol, les liens interprotéiques des résidus glutamine de forte énergie (deux liaisons hydrogène) seraient remplacés par des liens glutamine/glycérol/glutamine, d'énergie plus faible.

4. Conclusion

Le mélange gluten/glycérol apparaît être sensible à son histoire thermomécanique. Une température critique où le comportement du mélange gluten/glycérol change peut être identifiée entre 55 et 60 °C. Ce changement de comportement est indépendant de la teneur en glycérol. Le spectre mécanique du mélange gluten/glycérol est similaire à celui d'un mélange gluten/eau, avec un module élastique supérieur au module visqueux sur toute la gamme de fréquences étudiées. Une augmentation de la température entraîne une baisse des modules viscoélastiques, mais il apparaît que le produit n'est pas thermorhéologiquement simple. Le glycérol a un effet plastifiant qui peut être décrit par une loi exponentielle.

5. Références Bibliographiques

- Attenburrow G, Barnes DJ, Davies AP, Ingman SJ (1990) Rheological Properties of Wheat Gluten. *J Cereal Sci* 12:1-14
- Berland S, Launay B (1995) Rheological Properties of Wheat Flour Doughs in Steady and Dynamic Shear: Effect of Water Content and some Additives. *Cereal Chem* 72:48-52

- Clark AH, Ross-Murphy SB (1987) Structural and Mechanical Properties of Biopolymer Gels. *Adv Polym Sci* 83:57-192
- Della Valle G, Colonna P, Patria A, Vergnes B (1996) Influence of Amylose Content on the Viscous Behavior of Low Hydrated Molten Starches. *J Rheol* 40:347-362
- Della Valle G, Carreau PJ, Lavoie PA, Vergnes B (1997 a) Rheological Behavior of Plasticized Starches, in : 1st Intern. Symp. on Food Rheology and Structure. EJ Windhab and C Wolff (eds.), 348-350, Vincentz Verlag, Hannover
- Della Valle G, Buleon A, Carreau PJ, Lavoie PA, Vergnes B (1997 b) Relationships between Structure and Viscoelastic Behavior of Plasticized Starches. submitted to *J Rheol*
- Ferry JD (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley, New-York
- Gontard N, Guilbert S, Cuq JL (1992). Edible Wheat Gluten Films : Influence of the main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. *J Food Sci* 57:190-195
- Gontard N, Guilbert S, Cuq JL. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J Food Sci* 58(1): 206-211.
- Gontard N, Ring S, (1996) Edible Wheat Gluten Film: influence of water content on glass Transition temperature. *J. Agric.Food Chem.* 44(11): 3474-3478.
- Hoseney RC, Zeleznak K, Lai CS (1986) Wheat Gluten: a Glassy Polymer. *Cereal Chem* 63:285-286
- Kalichevsky MT, Jaroszkiewicz EM, Blanshard JMV (1992) Glass Transition of Gluten. 1:Gluten and Gluten-Sugar Mixtures. *Int J Biol Macromol*, 14:257-266
- Khatkar BS, Bell AE, Schofield JD (1995) The Dynamic Rheological Properties of Glutens and Gluten Subfractions from Wheats of Good and Poor Bread Making Quality. *J. Cereal Sci* 22:29-44
- Kookelaar JJ, van Vliet T, Pins A (1996) Strain Hardening Properties and Extensibility of Flour and Gluten Doughs in Relation to Breadmaking Performance. *J Cereal Sci* 24:199-214
- Le Roux D, Vergnes B, Chaurand M, Abecassis J (1995) A Thermomechanical Approach to Pasta Extrusion. *J Food Eng* 26:351-368
- Navickis LL, Anderson RA, Bagley EB, Jasberg BK (1982) Viscoelastic Properties of Wheat Flour Doughs: Variation of Dynamic Moduli with Water and Protein Content. *J Text Studies* 13:249-264
- Richardson RK, Ross-Murphy SB (1987) Non-Linear Viscoelasticity of Polysaccharide Solutions. 2: Xanthan Polysaccharide Solutions. *Int J Biol Macromol* 9:257-264
- Ross-Murphy SB (1995) Structure-Properties Relationships in Food Biopolymer Gels and Solutions. *J Rheol* 39:1451-1463
- Schofield JD, Bottoley RC, Timms MF, Booth MR, The Effect of Heat on Wheat Gluten and the Involvement of Sulphydryl-Disulphide Interchange Reactions. *J Cereal Sci* 1:241-253
- Senouci A, Smith AC (1988) An Experimental Study of Food Melt Rheology. I. Shear Viscometer and a Capillary Rheometer. *Rheol Acta* 27:546-554
- Tsiami AA, Bot A, Agterof WGM, Groot RD (1997) Rheological Properties of Glutenin Subfractions in Relation to their Molecular Weight. *J Cereal Sci*, in press
- Vergnes B, Villemaire JP (1987) Rheological Behaviour of Low Moisture Molten Maize Starch. *Rheol Acta* 26:570-576
- Vergnes B, Della Valle G, Tayeb J (1993) A Specific Slit Die Rheometer for Extruded Starchy Products. Design, Validation and Application to Maize Starch. *Rheol Acta* 32:465-476
- Walker CE, Hazeltown JL (1996) Dough Rheological Tests. *Cereal Foods World*, 41:23-28
- Willet JL, Jasberg BK, Swanson CL (1995) Rheology of Thermoplastic Starch : Effects of Temperature, Moisture Content, and Additives on Melt Viscosity. *Polym Eng Sci* 35:202-210

MISE AU POINT D'UN GEL BUCCAL BIOADHESIF À BASE D'ACIDE DELTA AMINO-LEVULINIQUE UTILISÉ EN THÉRAPIE PHOTODYNAMIQUE

AUTEURS: K. BENBEKHALED*, AM. LERAY**, A. GOUYETTE **, T. PATRICE***, C. MERLE**.

* Pharmacie : Centre Regional de Lutte Contre le Cancer. NANTES.

** Laboratoire de Galénique : Faculté de Pharmacie NANTES.

*** Département LASER : Hopital Laennec CHU de NANTES.

Abstract: The aim of our work is to formulate a bioadhesive gel with ALA (AminoLevulinic Acid) as protoporphyrin IX (PpIX) precursor for photodynamic therapy (PDT), in order to apply topically on small tumor localized in buccal cavity. Eight gels were prepared by mixing poly acrylic acid (Carbopol 934N) and hydroxypropyl methylcellulose (Methocel E4M). The choice of the gel has been evaluated by the analysis rheologic, and we confirmed the adhesivity with the continuous flow adhesion cell. We assigned the fluorescence signal in vivo was consecutive at the synthesis of PpIX from excess ALA incorporated in the bioadhesive gel.

Résumé : Le but de notre travail est de formuler un gel buccal bioadhesif à base d'ALA (Acide delta AminominoLevulinique) comme précurseur de synthèse de la protoporphyrine IX (Pp IX), ce dernier est utilisé en thérapie photodynamique (PDT). Huit gels ont été préparés avec un mélange de polymère d'acide acrylique (Carbopol 934N) et d'hydroxypropyl méthylcellulose (Méthocel E4M). Le choix du gel a été évalué par analyse rhéologique de type RHEO TA-XT2, la cellule d'adhésion à flux continu nous confirme son adhésivité. Le signal de fluorescence obtenu in vivo est consécutif à la synthèse de PpIX, à partir d'ALA incorporé dans le gel bioadhésif.

INTRODUCTION

Les tumeurs solides de petite taille et disséminées au niveau de la cavité buccale sont traitées préférentiellement par la thérapie photodynamique(1), son principe: une substance photosensibilisante est irradiée par un rayon L.A.S.E.R qui va générer des espèces cytotoxiques de type oxygène singulet et des radicaux libres. Les

cytotoxiques de type oxygène singulet et des radicaux libres. Les agents photosensibilisants sont: l'hématoporphyrine dérivé (HPD) (2) et le tetrahydroxyl phénylchlorine (mTHPC) (3).

Enfin une autre catégorie est représentée par l'acide delta aminolevulinique (ALA) qui est un précurseur de synthèse de la protoporphyrine IX (PpIX) (4 , 5).

Le traitement des tumeurs que nous proposons repose sur l'application d'un gel bioadhésif à base d'ALA qui permet de libérer le principe actif (ALA) directement au niveau des cellules tumorales, ce qui évite une injection systémique. Le gel à usage local devrait posséder les caractéristiques suivantes :

1)Etre facilement administrable par pulvérisation sur les muqueuses;

2)Posséder une bioadhésivité suffisante pour permettre la pénétration du principe actif (ALA) dans la cellule cancéreuse et la synthèse de la protoporphyrine IX (PpIX)

3)Etre transparent optiquement pour permettre les mesures fluorimétriques destinées à la mise en évidence du métabolisme du principe actif (ALA);

4)Avoir un pH au environ de 6,5 pour assurer la stabilité du PA.

MATERIELS ET METHODE

1)Polymères utilisés et Principe actif.

1-1)Méthocel E4M Premium .

Il s'agit de l'hydroxyl-propylmethyl cellulose (6) choisi parce qu'il figure dans la composition de la salive artificielle de la British Pharmacopeia.

1-2)Carbopol 934 N.

C'est un polymère de d'acide acrylique de très haut poids moléculaire, dispersible sous forme de poudre fine dans l'eau et nécessitant une neutralisation avec une base pour développer des propriétés épaississante et adhésive (7).

1-3)Acide delta Aminolevulinique(ALA).

La solution aqueuse d'ALA à 5% est limpide, stable pendant 3 jours au réfrigérateur; à pH supérieur à 8, la molécule d'ALA se transforme en une amide cyclique (8) .

2) Matériels utilisés.

Les critères de sélection des gels seront basés sur l'utilisation des tests permettant d'évaluer leur propriété adhésive.

2-1) pH mètre.

Il permet de s'assurer que le pH n'est pas supérieur à 6,5.

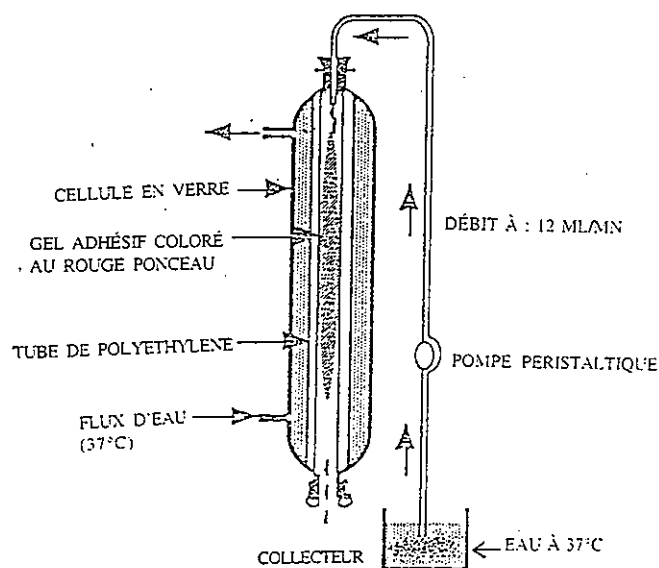
2-2) Analyseur rhéologique de type RHEO TA-XT2.

Il permet d'évaluer la consistance et l'adhésivité des gels. Le test choisi est la mesure de la force de compression avec retour à la position normale (initiale). Pour effectuer ce test on a sélectionné les paramètres suivants :

- un volume de gel de 60 cm³ mis dans un cristalliseur;
- une force de 10 g avec un mobile P50: Cylindre 50 mm ;
- une pré-vitesse de descente vers le gel de 1mm/seconde;
- un déplacement à l'intérieur du gel d'une épaisseur de 10 mm;
- une vitesse au contact du gel 1mm/seconde;
- une post-vitesse (retour du mobile à la position initiale) 1mm/seconde

on applique une force de compression contre le gel, et au retour à la position normale le gel résiste à la sortie du mobile. C'est cette force d'adhérence qui est exprimée par la surface sous la courbe (force/temps) au dessous de l'axe des abscisses. Chaque mesure est effectuée 3 fois.

2-3) Cellule d'adhésion à flux continu (9). (Voir le Schéma)



CELLULE D'ADHÉSION À FLUX CONTINU

2-3-1) Mode opératoire .

Le rouge ponceau a été choisi comme marqueur car ce colorant a une affinité pour le Carbopol 934N et le Méthocel E4M. On mélange 2 mg de rouge ponceau pour 1 g de gel. À l'aide d'une seringue on introduit 5 à 7 g de gel coloré dans le tube flexible de faible diamètre. On établit un circuit continu d'eau distillée à 37°C dont le débit est de 12ml/mn.

L'eau de lavage va drainer le gel à tester, elle sera collectée à la sortie de la cellule, aux temps de 2 mn, 5 mn, 10 mn...180 mn..Une mesure colorimétrique des différents prélèvements d'eau colorée est faite au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 520 nm correspondant à l'absorption du rouge ponceau; puis on exprime le pourcentage de rouge ponceau retenu par rapport à la quantité de gel mise au départ en fonction du temps, chaque gel est testé 3 fois.

2-4) Spectrofluorimètre L.A.S.E.R à fibre optique .

Une fibre optique de 600 micromètres de diamètre interne permet de conduire le faisceau de lumière excitatrice vers l'échantillon à examiner et recueille simultanément la fluorescence émise (10).

3) Les formulations.

3-1-2) Préparation des solutions de Méthocel E4M.

Le **tableau I** décrit les différentes solutions de Méthocel E4M réalisées.

Solutions	1	2	3	4	5
NaCl	400 mg	400 mg	400 mg	400 mg	400 mg
Méthocel E4M	5,2 g	8 g	10 g	11 g	12 g
Eau distillée qs	400 ml	400 ml	400 ml	400 ml	400 ml
% Méthocel E4M	1,3%	2%	2,5%	2,75%	3%

3-2-3) Préparation des suspensions de Carbopol 934N.

Le **tableau II** décrit les différentes solutions de Carbopol 934N réalisées.

solutions	6	7	8
Carbopol 934N	0,5 g	0,6 g	0,7 g
Eau distillée qs	200 ml	200 ml	200 ml
% Carbopol 934N	0,25%	0,30%	0,35%

L'association de Méthocel E4M et le Carbopol 934N est utilisée pour optimiser les propriétés bioadhésives (12,13).

le **tableau III** résume les différents mélanges réalisés:

Mélanges	9	10	11	12	13	14	15	16
NaCl	200 mg	200mg	200 mg	200 mg	200 mg	200 mg	200 mg	200 mg
Carbopol 934N	0,05 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,4 g	0,3 g
Méthocel E4M	0,3 g	1 g	1,5 g	2 g	2,5 g	3 g	4 g	4,5 g
Eau distillée qs	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml
%Carbopol 934N	0,025%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,2%	0,15%
+								
%Méthocel E4M	0,15%	0,5%	0,75%	1%	1,25%	1,5%	2%	2,25%

TABLEAU III: mélanges associant le Carbopol 934N et le Méthocel E4M.

RESULTATS ET DISCUSSION

1)Pulvérisation .

Le test de pulvérisation nous a permis d'éliminer un certain nombre de préparations : les solutions **3**, **7** et **8** parce que leur viscosité trop élevée ne permet pas leur pulvérisation.

2)Comportement des gels avec l'analyseur rhéologique.

Le **tableau IV** décrit les résultats (surface sous la courbe en mm²); ce sont les mélanges **15** et **16** qui présentent la plus forte adhérence. Seuls ces gels feront l'objet des expérimentations suivantes.

Mélanges	9	10	11	12	13	14	15	16
Carbopol 934N	0,025%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,2%	0,15%
+								
Méthocel E4M	0,15%	0,50%	0,75%	1%	1,25%	1,50%	2%	2,25%
surface sous la courbe m m 2	24,5	195	306	404	410	683	798	915

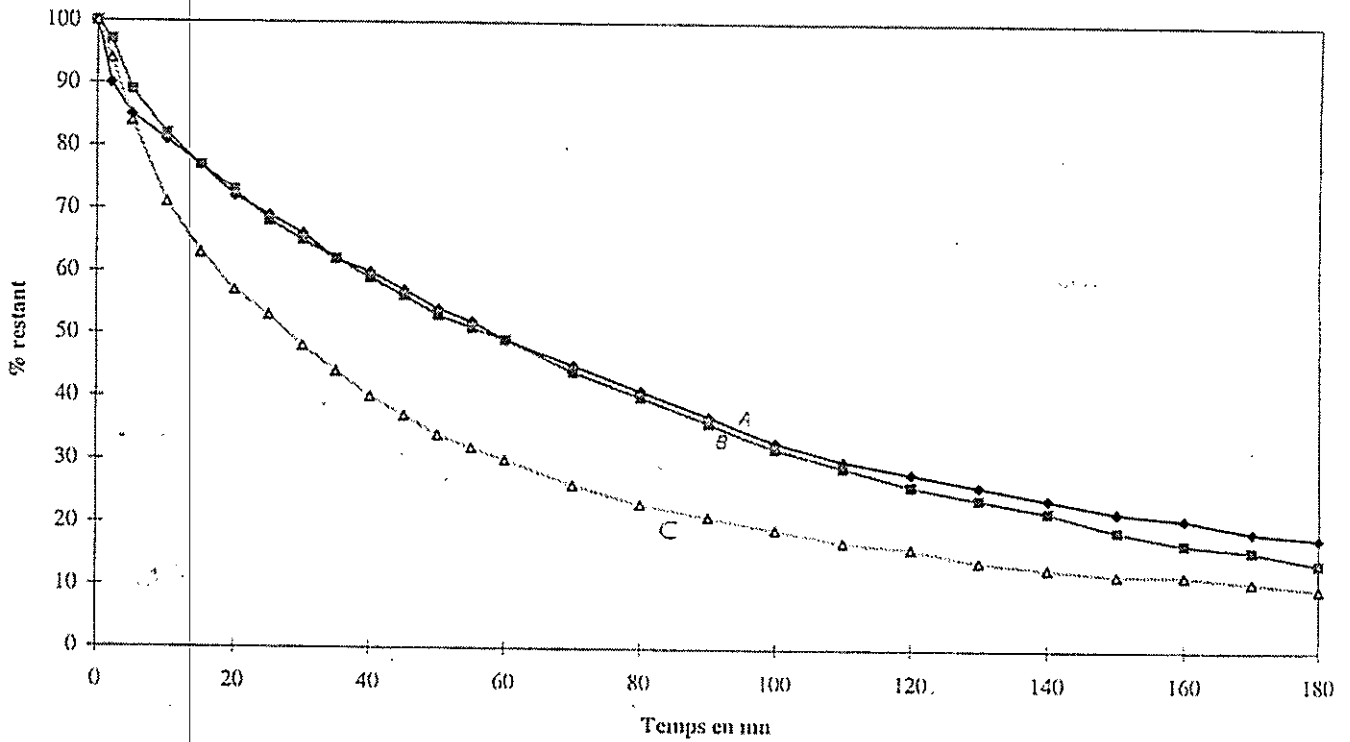
Tableau IV: résumant les résultats obtenus avec l'analyseur rhéologique

3) Evaluation in vitro. (voir courbes)

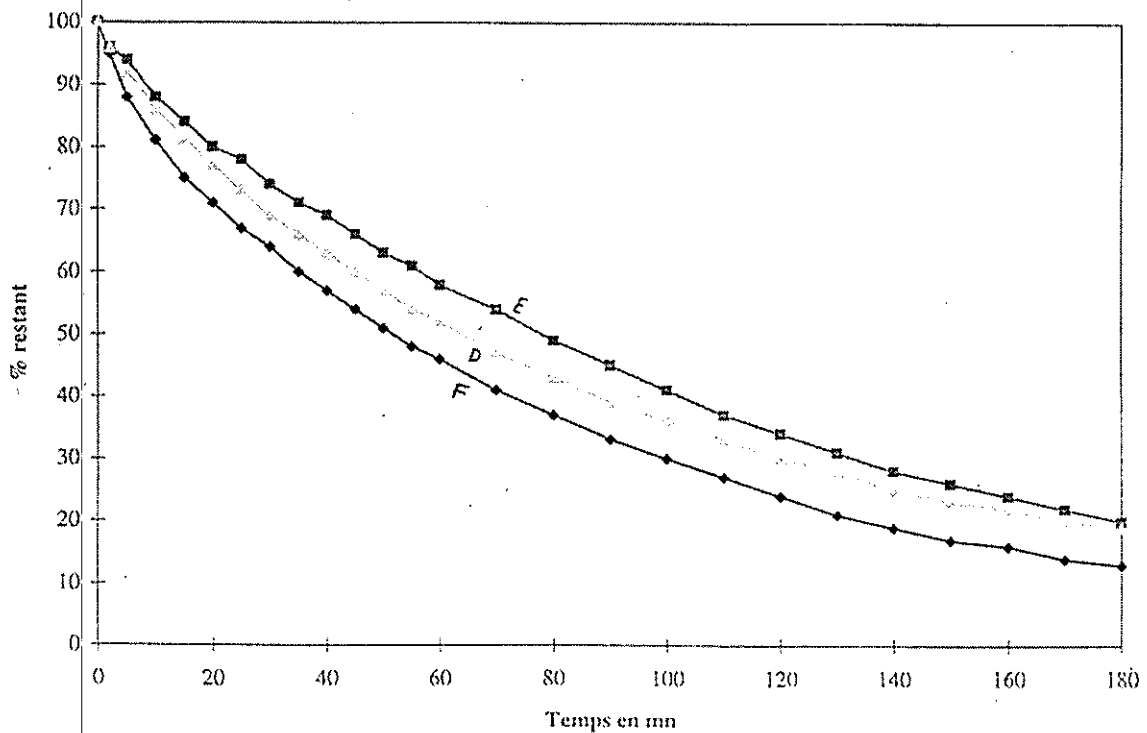
Les courbes obtenues expriment le % de gel retenu in vitro en fonction du temps.

Le test in vitro met en évidence l'adhésivité des mélanges 15 et 16, et il nous confirme que le mélange 16 est plus adhérent.

CARBOPOL 934 N 0.2 % + METHOCEL E4M 2%



CARBOPOL 934N 0.15 % + METHOCEL E4M 2.25%



4) Evaluation in vivo.

4-1) Principe .

Les animaux utilisés sont des souris mâles OFIOPS; après application du gel au niveau du palais, à l'aide du spectrofluorimètre à fibre optique on analyse la cinétique de transfert de l'ALA contenu dans le gel vers les cellules du palais pour synthétiser la PpIX. Le spectre présente deux pics d'émission l'un vers 630 nm et le second moins intense vers 700 nm(10,13).

4-2) Expérimentation .

Les souris sont endormies à l'éther, on applique le gel à la concentration 1 mg de PA/g de gel au niveau du palais; la longueur d'onde d'excitation de la protoporphyrine IX est à 514 nm, et l'émission de la fluorescence est à 630 nm. L'enregistrement du signal de fluorescence est fait toutes les 15 mn et ceci pendant 120 mn. Les mélanges testés sont comparés à un témoin qui est la solution aqueuse d'ALA .

1/ ALA à 1 mg/g de gel : Carbopol 934N 0,2% + Méthocel E4M 2%

2/ ALA à 1 mg/g de gel: Carbopol 934N 0,15% +Méthocel E4M 2,25%

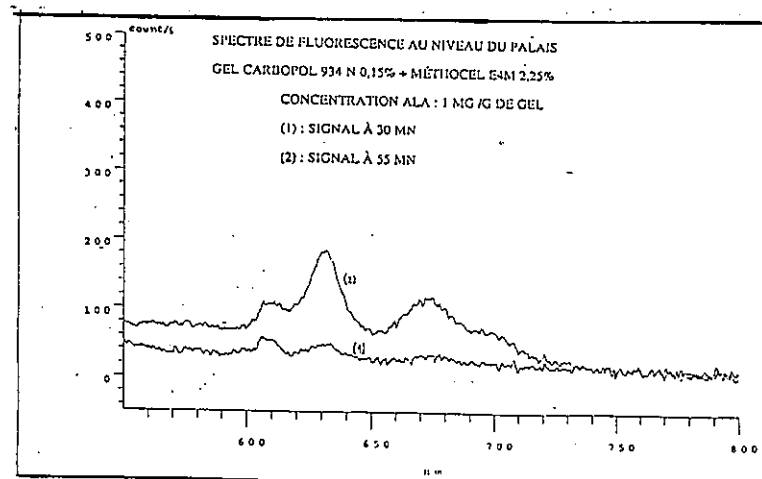
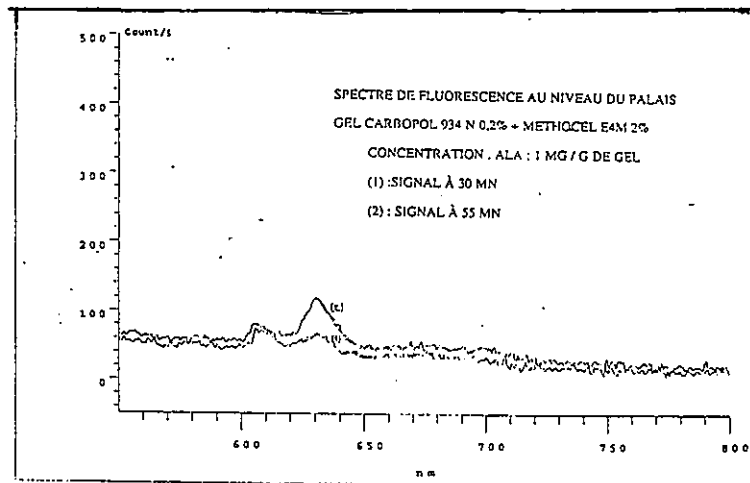
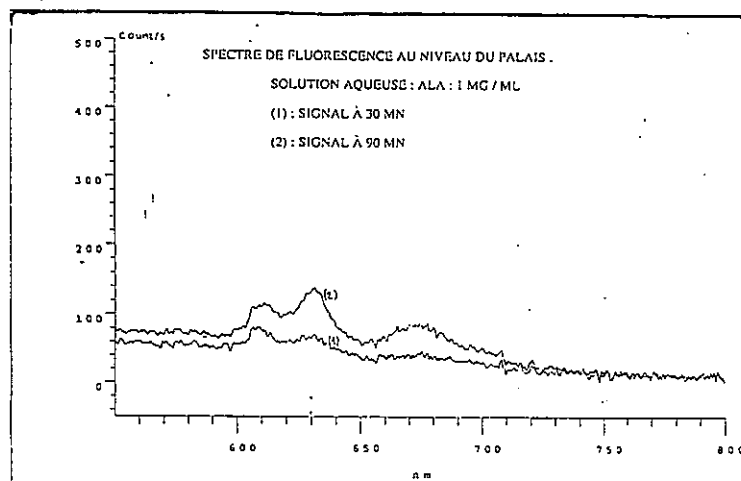
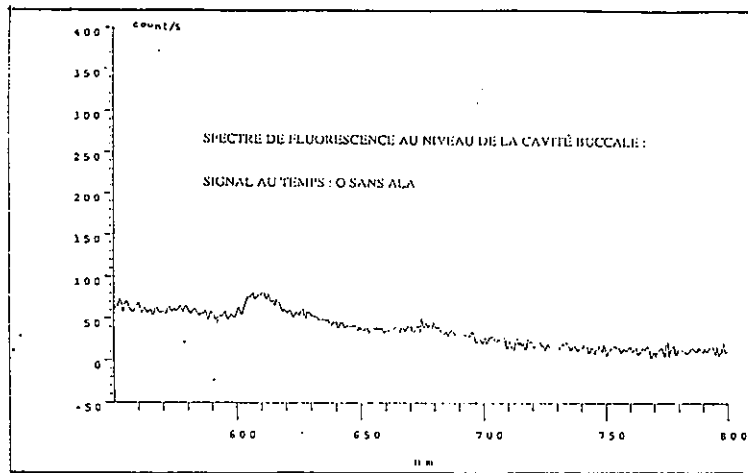
3/ ALA à 1 mg/ml de solution aqueuse.

Au départ, une mesure de fluorescence a été effectuée sans ALA et juste après l'application de 0,4 ml de gel (en 2 fois à 30 mn d'intervalle) au niveau du palais, pour avoir le signal de fluorescence au temps = 0, et de vérifier s'il ya une interférence avec la muqueuse buccale et les polymères utilisés. Pour confirmer la synthèse de PpIX à partir d'ALA exogène, on a enregistré le signal de fluorescence toutes les 15 mn.

4-3) Commentaires

Les résultats obtenus in vivo indiquent bien que la fluorescence mesurée est consécutive à la synthèse de la PpIX, à partir d'un apport d'ALA incorporé dans le gel, (voir les spectres obtenus).

Le mélange **16** présente une intensité de fluorescence plus importante et obtenu plus rapidement par rapport à la solution témoin.



Le tableau V rapporte les résultats de la fluorescence mesurée.

Solutions testées	Solution aqueuse:	Mélange 1 5	Mélange 1 6
	ALA= 1mg/ml	Carbopol 934N 0,2% + Méthocel E4M 2%	Carbopol 934N0,15% + Méthocel E4M 2,25%
Intensité de fluorescence: unité = count/s à une longueur d'onde d'excitation = 514 nm	64	56	108
Le temps d'obtention du signal maximal après application du gel.	90 mn	55 mn	55 mn

Tableau V : résumant les mesures de fluorescence au niveau de la cavité buccale

CONCLUSION

La réalisation d'un gel buccal bioadhésif doit répondre en priorité aux critères suivants :

il doit être facilement pulvérisable sur la zone à traiter et avoir un pH voisin de 6,5 pour assurer la stabilité de l'ALA.

Les mesures d'adhérences effectuées à l'aide de l'analyseur rhéologique TA-XT2 ont permis de simplifier le choix des différents gels réalisés, choix confirmé par les essais en cellule d'adhésion à flux continu. Une expérimentation in vivo a permis de corréler le signal de fluorescence enregistré au niveau du palais à la bioadhésivité des gels testés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) ANNE E PEATSON.; MICHAEL W LEACH.; J.HIGGINS.
Photodynamic thérapie for nasal and aural squamous cell carcinoma in cat. JAVMA, VOL 202, N° 8, April 15, 1993.
- 2) KENNEDY JC.; POTTIER RH.; PROSS DC.
Photodynamic thérapy with endogenous protoporphyrine IX : Basic principles and present clinical experience.
J photochem. photobio B Biology, 6 (1990) 143-148
- 3) MORLET L.
Thèse pharmacie, n° 1024, NANTES, 1995.
- 4) KENNEDY J; and POTTIER ROY H.
Endogenous protoporphyrin IX , a clinically useful photosensitizer for photodynamic thérapy.
J Photochem. Photobio B BIOL, 14 (1992) 275-292.
- 5) IINUMA S; FARSHI S.S; ORTEL B and HASSAN T.
A méchanistic study of cellular photodestruction with 5 aminolaevulinic acid induced porphyrin.
Br . j . Cancer (1994). 70, 21-28.
- 6) Laboratoire DOW chemical compagny: Information technique.
- 7) Laboratoires BF GOODRICH : Information technique.
- 8) Laboratoires SIGMA : Fiche technique.
- 9) IOOS P.; GOUYETTE A.; LERAY A.M.; PATRICE T.; MERLE C.
Bioadhésive polymers as platforms for Oral Barret's oesophagus treatment: Formulation and evaluation of various water-soluble bioadhésive polymers. 1st world Meeting APGI/APV BUDAPEST 9-11 Marsh 1995.
- 10) WORNAX-COISMANN V.; CORDEL S.; LENZ P. and al.
Spectrofluoremetric analysis in vivo : Application to kinetics of ALA induced fluorescence . J Photochem. , Photobiol.B. Biol. (in press)
- 11) GARCIA-GONZALEZ N.; BLANCO-FUENTE and al.
In vitro charecterisation of bioadhésive metoclopramide tablets for buccal application prepared with polyacrylic acid and hydroxypropyl methylcellulose.
STP Pharmasciences 1992, 2 (6), 494-499.
- 12) PONCHEL G.; TOUCHARD F and al .
Bioadhesive analysis of contrlled release systems.
International Journal of pharmaceutic, 1987, 38, 65-70.
- 13) BEDWELL J.; ROBERT Mac Aj.; PHILIPPS D .and
Fluorescence distribution and photodynamic effet of ALA induced pPIX in tthe DMH rat colonic tumour model.
Br . j Cancer , 1992, 65, 818-824.

ETUDE DE L'EVOLUTION DU SYSTEME AU COURS D'UN PROCEDE DE FABRICATION DE DISPERSIONS DE VESICULES LIPIDIQUES

F. Huguenin et J-L. Morançais

L'OREAL laboratoires de recherche avancée, 1 avenue Eugène Schueller
B.P. 22, 93601 Aulnay sous bois.

Résumé

L'évolution du système au cours d'un procédé de fabrication de dispersions de vésicules (« niosomes »), impliquant l'évaporation d'une solution organique des lipides dispersée dans un milieu aqueux, a été suivie par diverses méthodes : microscopie optique, granulométrie, rhéométrie, conductimétrie et mesure de la fraction volumique des particules dispersées (ϕ). L'élimination complète du solvant est précédée par une brusque variation des propriétés du système et conduit à la formation d'une dispersion concentrée ($\phi > 70\%$) de petites vésicules (220 nm) présentant un taux d'encapsulation élevé ($\sim 4,5 \mu\text{l/mg}$).

Abstract

The evolution of the system during a process designed for the preparation of vesicles dispersions (« niosomes ») and implying the evaporation of an organic solution of the lipids dispersed within a aqueous medium, has been investigated using several methods : optical microscopy, particle sizing, rheometry, conductimetry and measurement of the volume fraction of the dispersed particles (ϕ). The completion of the solvent clearance is preceded by an abrupt variation in the properties of the system and gives rise to the formation of a concentrated dispersion ($\phi > 70\%$) of small vesicles (220 nm) exhibiting a high encapsulation rate ($\sim 4,5 \mu\text{l/mg}$).

INTRODUCTION

Les vésicules lipidiques sont des particules constituées par une membrane close encapsulant une fraction de la solution aqueuse utilisée pour leur préparation. La membrane est elle-même formée d'une ou de plusieurs couches bimoléculaires de lipides espacées par des feuilletts aqueux.

Dans le cas particulier des niosomes, les lipides sont en majorité de type non ionique tels que des dérivés glycérolés et le cholestérol choisis ici mais d'autres constituants peuvent être utilisés (Ref. 1).

-A l'échelle du laboratoire les dispersions de vésicules sont souvent préparées par la méthode de A. D. Bangham qui consiste à disperser, par secouage en présence de la solution aqueuse à encapsulée, un film lipidique préalablement déposé sur la paroi d'un ballon. Le traitement aux ultrasons des vésicules multilamellaires (MLV) ainsi obtenues permet de préparer de petites vésicules unilamellaires (SUV).

-D'autres méthodes sont également pratiquées pour la préparation des SUV, en particulier le procédé REV (« Reverse phase evaporation », Réf. 2) dans lequel les vésicules sont formées par évaporation du solvant d'une solution organique des lipides contenant des microgouttelettes d'une solution aqueuse. A l'échelle industrielle ce type de procédé peut-être intéressant car il permet de préparer des vésicules de petites dimensions sans recours à des moyens de dispersion puissants.

-Le procédé étudié ici est plus simple que le procédé REV et s'en distingue par le fait que le mélange de la solution organique des lipides et de la solution aqueuse constitue initialement un système diphasé à l'échelle macroscopique.

-Afin d'accéder à une bonne maîtrise de ce procédé, des prélèvements effectués en cours de fabrication ont été caractérisés par des mesures de conductimétrie destinées à identifier la nature du milieu continu (aqueux ou organique), des mesures de fraction volumique dispersée dont le but était de mettre en évidence et de quantifier l'encapsulation du milieu aqueux par les lipides. Des observations microscopiques et des mesures rhéométriques en oscillations ont également été pratiquées. La granulométrie des niosomes obtenus a été mesurée par diffusion quasiélastique de la lumière.

MATERIELS ET METHODES

Composition et procédé de fabrication de la dispersion de niosomes

Les niosomes sont préparés à partir d'un mélange: hexadécyléther de polyglycérol (3 motifs glycérol en moyenne) / cholestérol / dihexadécylphosphate dans les proportions pondérales : 47,5/47,5/5.

Dans une cuve équipée d'une raclante, une solution de glucose ($m_{glu} = 0,17 \text{ Kg}$) et de glycérol ($m_{gly} = 0,18 \text{ Kg}$) dans 4,39 Kg d'eau (+conservateur) est ajoutée au temps $t = 0$ à une solution des lipides ($m_{lip} = 0,71 \text{ Kg}$) dans le dichlorométhane ($m_{CH_2Cl_2} = 2,92 \text{ Kg}$).

Dans une première étape de « distillation » ($0 < t \leq 55$ min), le dichlorométhane est éliminé à pression ambiante sous agitation vers 40°C puis les traces de solvant sont entraînées avec une partie de l'eau vers 40°C sous vide modéré (étape de « concentration », $55 \text{ min} < t \leq 145$ min).

Les teneurs en eau ($\%\text{H}_2\text{O}$) et en dichlorométhane ($\%\text{CH}_2\text{Cl}_2$) dans les prélèvements sont mesurées par dosage de Karl-Fischer et par chromatographie en phase gazeuse, respectivement.

Mesure de la fraction volumique dispersée

Le principe de la méthode utilisée est le suivant : un volume V_i d'échantillon du système est dilué par addition d'un volume V_f d'une solution de glycérol 0,3 M et d'azoture de sodium $3 \cdot 10^{-3}$ M (conservateur) dans l'eau ($V_i/V_f \sim 1/50$).

En admettant que les niosomes restent inaltérés dans cette opération, la concentration molaire en glucose ($[\text{glu}]_f$), utilisé comme « marqueur », dans le milieu continu du système dilué ne dépend que de la fraction volumique (ϕ) des phases dispersées.

La mesure de $[\text{glu}]_f$, effectuée ici par un dosage enzymatique, permet ainsi de calculer ϕ à l'aide d'une formule simplifiée sur la base de l'approximation ($V_i \pm V_f \sim V_f$):

$$\phi \sim 1 - ([\text{glu}]_f \cdot V_f / [\text{glu}]_i \cdot V_i)$$

où $[\text{glu}]_i$ représente la concentration molaire en glucose dans la phase aqueuse du système tel que :

$$[\text{glu}]_i = (m_{\text{glu}} / m_{\text{sec}}) (1 - \%\text{H}_2\text{O} - \%\text{CH}_2\text{Cl}_2) / M_{\text{glu}} [1 - \%\text{CH}_2\text{Cl}_2 - (1 - \%\text{H}_2\text{O} - \%\text{CH}_2\text{Cl}_2) (m_{\text{lip}} / m_{\text{sec}})].$$

avec : $m_{\text{sec}} = m_{\text{lip}} + m_{\text{glu}} + m_{\text{gly}}$ (extrait sec) et $M_{\text{glu}} = 180$ g (masse molaire du glucose).

L'intérêt de cette méthode, qui n'est fiable que pour des dispersions concentrées ($\phi > 20\%$), est qu'elle peut s'appliquer à des systèmes contenant des particules de caractéristiques très variables, sous réserve qu'elles soient peu sensibles à une dilution isoosmotique, inertes et imperméables vis à vis du marqueur choisi. Dans le cas présent, ces conditions sont a priori bien remplies car les niosomes ne sont que très lentement perméables au glucose (Ref 1) et assez résistants aux chocs osmotiques.

Après élimination du dichlorométhane, ϕ représente la fraction volumique des niosomes dont le taux d'encapsulation (T_e) mesuré en μl de solution encapsulée par mg de lipides est donné par la formule suivante :

$$T_e = (\phi / c_{\text{lip}}) - \rho_{\text{lip}}$$

où clip et ρ_{lip} représentent respectivement la teneur en lipides dans le système et leur masse volumique.

On a $\text{clip} = (\text{mlip} / \text{msec}) (1 - \% \text{H}_2\text{O})$ et on admettra que $\rho_{\text{lip}} \sim 1 \text{mg}/\mu\text{l}$.

Microscopie optique

Les observations sont réalisées en lumière naturelle ou polarisée à l'aide d'un microscope Diaplan (Leitz).

Conductimétrie

La conductance des échantillons (C) est mesurée à l'aide d'un galvanomètre associé à une électrode constituée de deux fils de platine distants de 0,5cm et soumis à une différence de potentiel de 4 volts.

Rhéométrie

Des essais harmoniques ont été réalisés à 25°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed CS 100) équipé d'un corps de mesure plan-plan en inox (plan mobile de 1cm de diamètre; entrefer de 1500 μm). Les échantillons sont soumis à un balayage en contraintes d'amplitudes croissantes à la fréquence $f = 0,1 \text{ Hz}$.

Granulométrie

La répartition en taille des vésicules est caractérisée par un diamètre moyen (d) et un indice de polydispersité (Q) calculés par la méthode des cumulants à partir de mesures réalisées par diffusion quasiélastique de la lumière (QLS) à l'aide d'un Coulter N4 (Coulter Electronics Inc.) sur des échantillons dilués par une solution de glucose 0,3 M et d'azoture de sodium $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

RESULTATS

Aspect macroscopique, microscopique et granulométrie du système

La diminution progressive de la teneur en dichlorométhane (Figure 1) au cours du procédé de fabrication de la dispersion de vésicules conduit à l'évolution suivante :

-Pour $t \leq 30 \text{ min}$ ($\% \text{CH}_2\text{Cl}_2 \geq 25$), la dispersion est instable et donne lieu à une démixtion entre une phase organique inférieure limpide et une phase supérieure blanchâtre.

-Pour $30 \text{ min} < t < 48 \text{ min}$ ($21 > \% \text{CH}_2\text{Cl}_2 > 11$), la préparation est devenue un produit blanc homogène. L'examen microscopique de ce système tel quel et dilué par l'eau montre que la préparation est une dispersion de gouttelettes très hétérogènes en tailles dans une phase continue aqueuse.

-A la fin de l'étape de distillation ($48 \text{ min} \leq t \leq 60 \text{ min}$; $7 \geq \% \text{CH}_2\text{Cl}_2 \geq 0$) la fluidité du système diminue brutalement et ce dernier devient un gel qui ne s'écoule pas sous son propre poids.

-Du point de vue de la microscopie optique, la taille moyenne et la polydispersité en tailles des particules dispersées diminuent fortement et le système devient pratiquement irrésoluble. En parallèle, la granulométrie du système devient mesurable par QLS (Tableau 1).

-Au cours de l'étape de concentration ($60 \text{ min} < t \leq 145 \text{ min}$) la granulométrie du système évolue peu (tableau 1). L'aspect microscopique reste également pratiquement inchangé mais on note toutefois l'apparition progressive d'une fraction très minoritaire de niosomes multilamellaires biréfringents.

Conductimétrie

Le niveau de conductance ($5 \mu\text{S} < C < 40 \mu\text{S}$) mesuré au cours du procédé (Figure 2) est assez élevé ce qui laisse supposer, en accord avec les observations en microscopie optique, que la phase continue du système reste de type aqueux tout au long de la fabrication. On note néanmoins que la conductance est inférieure à celle de la phase aqueuse utilisée dans la préparation, telle que ($C = 62 \mu\text{S}$) ou saturée de dichlorométhane ($C = 53 \mu\text{S}$) et surtout que la fin de l'étape de distillation ($48 \text{ min} \leq t \leq 60 \text{ min}$) s'accompagne d'une brusque augmentation de C qui évolue peu ensuite.

Rhéométrie

Le profil obtenu (Figure 3) pour l'évolution du module complexe $G^*_{0,1}$ et de l'angle de perte $\delta_{0,1}$ du système montre que la fin de l'étape de distillation ($48 \text{ min} \leq t \leq 60 \text{ min}$) s'accompagne d'une augmentation modérée mais nette du niveau de consistance ($G^*_{0,1} \uparrow$) du système et de son caractère gel ($\delta_{0,1} \downarrow$). Au cours de l'étape de concentration ($60 \text{ min} < t \leq 145 \text{ min}$) cette évolution se poursuit de façon plus atténuée.

Mesure de la fraction volumique dispersée.

L'étape de distillation s'accompagne d'une forte augmentation de la fraction volumique des particules dispersées (figure 4) attribuée à la formation des niosomes. Après élimination complète du dichlorométhane ($t \geq 60 \text{ min}$), la fraction volumique des niosomes atteint environ 75%. L'étape de concentration ($60 \text{ min} < t \leq 145 \text{ min}$) affecte assez peu la fraction volumique mais conduit à une diminution du taux d'encapsulation des niosomes (tableau 1).

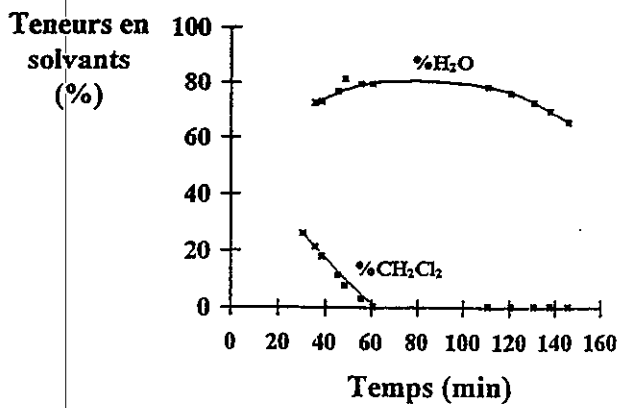


Figure 1

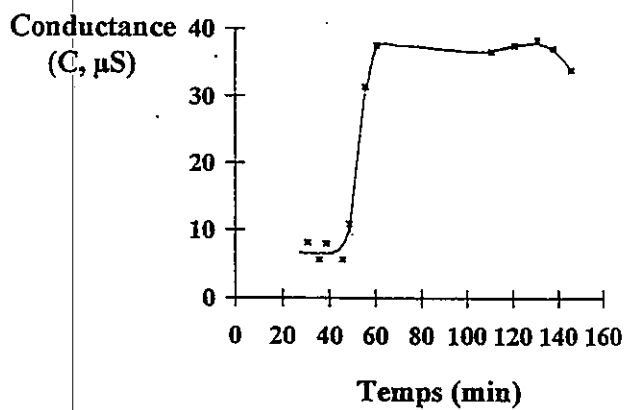


Figure 2

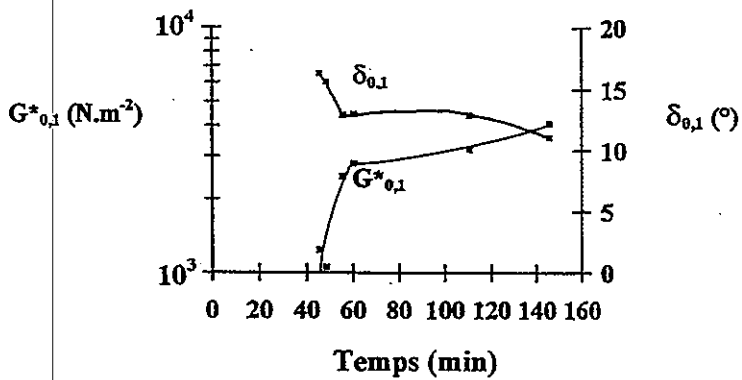


Figure 3

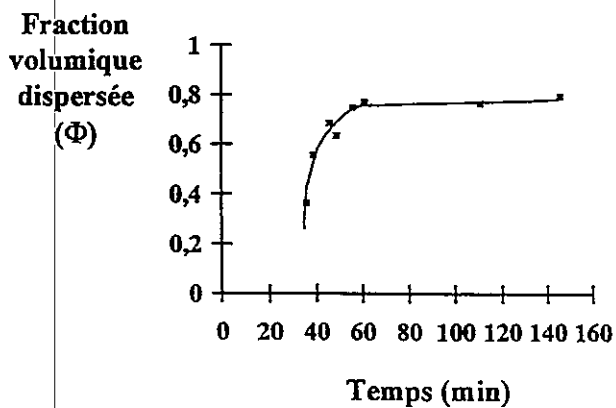


Figure 4

Tableau 1

Temps (t, min)	Fraction volum. (ϕ)	Taux encapsul. (Te, $\mu\text{l}/\text{mg}$)	Diam. moyen (d, nm)	Polydispersité
35	0,36			
38	0,55			
45	0,68			
48	0,63			
55	0,74		229	0,26
60	0,77	4,5	219	0,20
110	0,76	4,3	218	0,19
145	0,79	2,4	221	0,19

DISCUSSION

Etape de « distillation »

Dans le procédé de fabrication des niosomes expérimenté ici, le système initialement polyphasé et instable devient progressivement plus homogène lorsqu'on élimine le dichlorométhane et la fin de l'étape de distillation s'accompagne d'une variation très nette de l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques que nous avons mesurées (figures 1 à 4).

-La taille et la polydispersité en tailles des particules dispersées diminuent fortement du point de vue de la microscopie optique et devient mesurable par QLS (Tableau 1).

-En parallèle, la fraction volumique dispersée (ϕ) (Figure 4), la consistance et le caractère solide du système augmentent (Figure 3).

-La conductance, dont le niveau indique que le milieu continu du système est aqueux augmente également (Figure 2).

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante :

L'évaporation du dichlorométhane conduit à une augmentation de la concentration des lipides dans la phase organique ($\%lip / (\%lip + \%CH_2Cl_2)$) qui favorise la stabilisation de l'interface eau / dichlorométhane par les lipides et permet ainsi une réduction de la taille des gouttelettes dispersées. Lorsque la teneur en dichlorométhane devient localement insuffisante pour solubiliser les lipides, ces derniers s'hydratent et conduisent à la formation des niosomes.

La représentation de ϕ en fonction du rapport $\%lip / (\%lip + \%CH_2Cl_2)$ laisse supposer que les niosomes se forment progressivement au cours du procédé. Cette hypothèse est confortée par la coexistence de

très petites particules et de grosses gouttelettes tant que la quasi totalité du solvant n'est pas éliminée.

L'augmentation de la conductance du système est attribuée à une augmentation, dans la phase aqueuse, de la concentration en ions H^+ provenant de la dissociation du dihexadécylphosphate à la surface des niosomes. En accord avec cette hypothèse, l'augmentation de C , qui devient très nette pour $\%lip / (\%lip + \%CH_2Cl_2) \sim 80\%$ (Figure 6), intervient lorsque la surface spécifique des niosomes ($\sim \phi / d$) augmente brutalement du fait de la diminution de leur taille ($t \sim 55$ min, Tableau 1).

Le système obtenu après élimination pratiquement complète du dichlorométhane ($t \sim 60$ min) est constitué d'une dispersion très concentrée ($\phi \sim 75\%$) de niosomes de petites dimensions (220nm). Ce système est par conséquent de bonne qualité du point de vue des objectifs poursuivis, puisque la taille des niosomes est particulièrement faible compte tenu des moyens de dispersion peu énergiques utilisés (raclante) et que leur taux d'encapsulation ($Te = 4,5 \mu l/mg$) est néanmoins élevé.

Le maximum théorique (correspondant à $\phi = 100\%$) pour Te serait en effet de $6 \mu l/mg$ pour la composition pondérale obtenue à ce stade. Les calculs effectués à partir de l'épaisseur des lamelles mesurée par diffraction des rayons X ainsi que les résultats obtenus par microscopie électronique sur des systèmes semblables laissent supposer que les niosomes formés sont majoritairement unilamellaires.

L'obtention de fractions volumiques supérieures à celle attendue pour un empilement aléatoire de particules sphériques identiques ($\sim 63\%$), s'explique par la polydispersité en taille relativement élevée des niosomes.

Étape de « concentration »

L'étape de « concentration » du système affecte assez peu la granulométrie (Tableau 1) et la fraction volumique des niosomes (Figure 4), par contre elle conduit à une diminution de leur taux d'encapsulation (Tableau 1).

Au cours de la concentration, tout se passe comme si l'eau soutirée au système était essentiellement prélevée au détriment du coeur aqueux des niosomes. On note en effet qu'entre le début ($t = 60$ min) et la fin ($t = 145$ min) de cette étape la diminution de la fraction volumique de solution encapsulée dans les niosomes ($\sim \phi - C_{lip}$) est d'environ 7% tandis que celle du milieu continu ($\sim 1 - \phi$) n'est que de 2%.

Fraction
volumique
dispersée
(Φ)

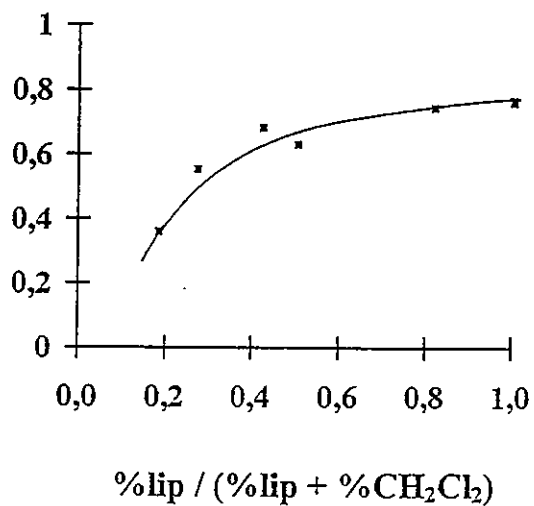


Figure 5

Conductance
(C, μ S)

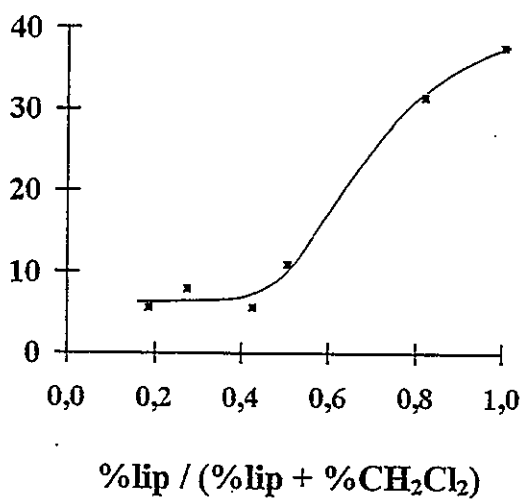


Figure 6

$G^*_{0,1}$ ($N \cdot m^{-2}$)

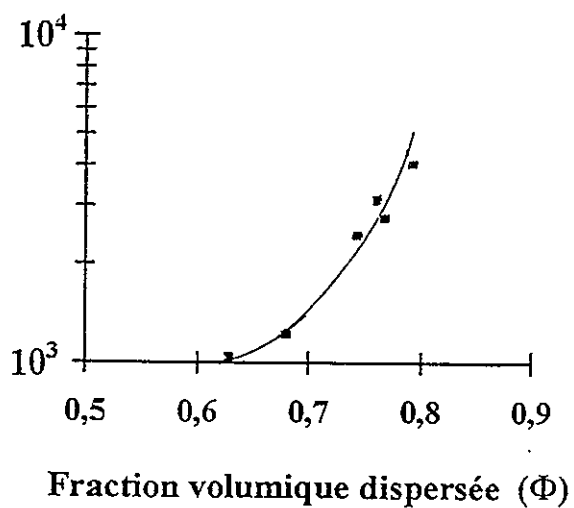


Figure 7

L'étape de concentration entraîne donc une dégradation de la dispersion avec une augmentation de la proportion de niosomes plurilamellaires dont les plus gros ont pu être détectés par microscopie optique en lumière polarisée.

Du point de vue rhéologique, les étapes de distillation et de concentration s'accompagnent d'une augmentation de la consistance et du caractère solide du système (Figure 3). Sur la base d'une étude précédente (Réf. 3), cette évolution attendue est attribuée à la fois à l'augmentation de la fraction volumique et à la diminution de la taille des niosomes au cours du procédé. On note cependant que l'augmentation de G^* en fonction de ϕ (Figure 7) reste assez modérée compte tenu des fortes valeurs de ϕ mesurées. Ce comportement pourrait être lié à la déformabilité de la membrane des niosomes et/ou traduire l'occurrence de phénomènes de lubrification dûs aux forces de répulsion électrostatique entre les niosomes.

CONCLUSION

Le procédé de fabrication par évaporation d'une solution organique des lipides dispersée dans un milieu aqueux permet d'obtenir sous agitation modérée une dispersion de vésicules de très bonne qualité du point de vue de la finesse des vésicules et de leur taux d'encapsulation. Un optimum du point de vue de ces deux critères est atteint lorsque la teneur en solvant au sein du système devient pratiquement nulle. Toutes les méthodes utilisées pour suivre l'évolution de ce système au cours du procédé permettent de mettre en évidence cet optimum mais les essais rhéométriques et surtout la conductimétrie sont les plus simples à mettre en oeuvre à cet effet.

REFERENCES

1. G. Vanlerberghe and J-L. Morançais, « Niosomes in perspective », S.T.P. Pharma Sciences 6 (1), 5-11 (1996).
2. C. Pidgeon and S. Mc NEELY, « Multilayered vesicles prepared by reverse-phase evaporation : liposome structure and optimum solute entrapment », Biochemistry, 26, 17-29 (1987).
3. F. Morinet, J-L. Morançais, A. Lety et G. Vanlerberghe, « Comportement rhéologique de dispersions aqueuses de vésicules lipidiques », 24ème Colloque du Groupe français de rhéologie, MRT, 20 (1989).

GELIFICATION FRACTALE DE LAIT DE VACHE, DE CHEVRE ET DE BREBIS

M M Ould-Eleya, N Vétier, S Desobry-Banon, J Hardy

Laboratoire de Physico-Chimie et Génie Alimentaires
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries
Alimentaires

Institut National Polytechnique de Lorraine
2, avenue de la Forêt de Haye
54500 Vandoeuvre-Les-Nancy, France

RÉSUMÉ

Une étude rhéologique de gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis a été réalisée. La dépendance log-log des modules viscoélastiques, G' et G'' , en fonction de la concentration caséique de ces trois types de gels correspond à un comportement type fractal. Les dimensions fractales, calculées d'après les principaux modèles d'élasticité des gels colloïdaux, sont confrontées aux valeurs de la littérature.

ABSTRACT

This paper concerns a rheological study of acid gels from cow, goat and sheep skim milks. The log-log dependence of G' and G'' moduli as a function of casein concentration revealed a fractal type behavior of these gels. The fractal dimensions calculated according to the main literature models are discussed in relation with previous works.

INTRODUCTION

La fabrication de la plupart des produits laitiers comprend une phase de gélification des protéines. Ainsi, les gels de protéines laitières, obtenus par voies microbienne (acide) et enzymatique, occupent le premier rang, en quantité et en valeur, dans la production mondiale de gels (de Kruif et al, 1995).

Les propriétés rhéologiques du gel, qui conditionnent la qualité texturale du produit fini, sont intimement liées à l'état structural des particules caséiques, à leur distribution spatiale dans le réseau ainsi qu'à leur environnement physico-chimique au moment de la formation des liaisons particules-particules (Bremer et al, 1990; Roefs et van Vliet, 1990). Les forces d'interactions interparticulaires peuvent être de type électrostatique (essentiellement attractive) et hydrophobe, en plus des attractions de van der Waals, toujours présentes, et des effets stériques et entropiques liés aux conformations des protéines (Roefs et van Vliet, 1990; Arshad et al, 1993). La détermination de la dépendance des modules viscoélastiques (G' et G'') du gel en fonction de la fréquence des oscillations (spectres mécaniques) et de la concentration caséique peut fournir des informations sur la nature des liaisons et la distribution spatiale des particules de caséines dans le réseau de gel (Roefs, 1986; Zoon et al, 1988; Arshad et al, 1993).

Une caractérisation plus fine de la structure du gel est obtenue grâce à la détermination de la dimension fractale. Une dimension fractale faible est le signe que les agrégats formant le gel sont ramifiés et ténus tandis qu'une dimension fractale élevée révèle des agrégats denses (Lin et al, 1989). Horne (1987, 1989) a montré que les agrégats caséiques, formés en milieu dilué par addition d'éthanol et de présure, sont de nature fractale et ont respectivement une dimension fractale de 2,40 et 2,21. Certains auteurs (Bremer et al, 1989, 1990; Shih et al, 1990; Walstra et al, 1991; Chaplain et al, 1994), considérant que le gel colloïdal n'est qu'un entassement homogène d'agrégats fractals, ont tenté de relier une propriété macroscopique caractéristique du gel à une caractéristique de la sous-structure fractale (agrégats) comme, par exemple, la taille moyenne de ces derniers. Ils ont obtenu des lois du type :

$$\text{propriété} \propto \phi^{\left(\frac{K}{3-D}\right)} \quad (1)$$

où K est en général une constante, D la dimension fractale et ϕ la fraction volumique des particules dans la suspension colloïdale.

Les propriétés macroscopiques, en général utilisées, sont les modules viscoélastiques G' et G'' et le coefficient de perméabilité B_p , mesuré à partir de la loi de Darcy. Lorsque les propriétés macroscopiques du gel ne sont pas déterminées par la sous-structure fractale mais par d'autres éléments structuraux, alors ces lois d'échelle ne s'appliquent pas.

Dans la présente étude, les données rhéologiques obtenues sur des gels de lait de vache, de chèvre et de brebis sont interprétées d'un point de vue fractal. Les modèles utilisés relient les modules G' et G'' du gel à la fraction volumique des particules ϕ . Les valeurs de dimension fractale obtenues sont confrontées à celles de la littérature qui concernent essentiellement les gels de caséines d'origine bovine.

MATERIELS ET METHODES

Laits de vache, de chèvre et de brebis

Les laits de chèvre et de vache sont des laits frais de mélange issus de la traite de troupeaux de chèvres (race Alpine chamoise, 80 individus) et de vaches (race Frisonne Holstein, 100 individus) appartenant au domaine expérimental de l'ENSAIA (Bouzule, Nancy). Le lait de brebis provient de la traite d'un troupeau (plus de 100 individus) de brebis (race Manech) appartenant à un exploitant agricole situé dans les Vosges (88).

Les laits ont été écrémés par centrifugation (1000g.) à 4 °C pendant 30 min. Afin d'éviter un développement microbien, 0,01% d'azoture de sodium (NaN_3) ont été ajoutés aux différents laits.

Les échantillons de lait de différentes concentrations en caséines ont été obtenus par ultrafiltration sur un module de laboratoire équipé d'une membrane YM100 (Amicon, Epemont, France) de seuil de coupure 100 kDa.

Acidification du lait

Les laits ont été acidifiés par hydrolyse de différentes quantités de Glucono-Delta-Lactone (GDL) selon l'origine du lait et la concentration en caséines. Le pH final du gel acide a été choisi égal à pH 4,2 car il correspond au pH isoélectrique le plus bas, celui des caséines caprines (Vespérini-Jaubert, 1992).

Détermination de la teneur en caséines du lait

Les teneurs en azote total (NT) et en azote non caséique (NCN) dans les différents laits acidifiés ont été dosées par la méthode de micro-Kjeldhal (IDF, 1993).

Mesures rhéologiques

L'appareil utilisé, pour les mesures dynamiques, est un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CS1000 muni d'une géométrie plan - cône ($\alpha = 2^\circ$; $R = 3$ cm). Le logiciel d'oscillation permet de travailler en mode de déformation fixée. Afin de demeurer dans la région de viscoélasticité linéaire (dont la limite est environ à 35 milliradians), une déformation imposée d'amplitude égale à 10 milliradians a été choisie. Les modules élastique et visqueux des gels sont mesurés à une fréquence de 1 Hz.

Dès l'homogénéisation de la GDL dans le lait, un volume de 2,4 mL du mélange est déposé sur le plan du rhéomètre et laissé 16 heures à 30 °C. Afin d'éviter la déshydratation de l'échantillon, l'ensemble plan - cône est placé dans une chambre saturée en eau.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Effet de la concentration caséique sur les spectres mécaniques des gels acides

Les spectres mécaniques des gels acides à différentes concentrations caséiques sont présentés dans la figure 1. La dépendance en fréquence des modules G' et G'' , sous forme de loi de puissance $G \propto f^n$, est observée pour les 3 concentrations caséiques étudiées. Les valeurs de G' et G'' sont plus élevées aux fortes concentrations caséiques. Néanmoins, les valeurs du

module G' ou G'' des gels acides de lait de chèvre, sont proches les unes les autres pour les trois concentrations caséiques, particulièrement aux fréquences élevées (5 à 10 Hz). D'autre part, l'accroissement des modules G' et G'' avec la fréquence (Fig 1) est la preuve de l'existence, dans ces gels, de liaisons avec des temps de relaxation de l'ordre de la période de la sollicitation mécanique imposée (inverse des fréquences) (Roefs, 1986).

Effet de la concentration caséique sur les modules viscoélastiques des gels acides

Les modules viscoélastiques G' et G'' des gels acides augmentent fortement et de manière parallèle avec la concentration caséique du lait; les valeurs de G' étant supérieures à celles de G'' (Fig 2). Ces modules montrent une dépendance en fonction de la concentration caséique du lait, sous forme de loi de puissance $G \propto C^\mu$. L'exposant μ , déduit de la relation $\log G' \text{ vs. } \log C$ est respectivement égal à 2,39, 2,70 et 2,18 pour les gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis. Les exposants déduits à partir de la relation $\log G'' \text{ vs. } \log C$, pour les gels acides de laits de vache et de brebis sont identiques aux précédents; seul l'exposant μ correspondant au gel acide de lait de chèvre (2,4) est légèrement différent. Hormis une valeur de 4,6 obtenue par Roefs (1986) puis Bremer et al (1990) sur des gels acides de lait de vache et de caséinate de Na, les valeurs de μ dans la littérature fluctuent entre 2,4 et 2,6 pour des gels de lait reconstitué de vache (high-heat et low-heat) acidifiés par GDL et par HCl (Roefs, 1986; van Vliet et Keetels, 1995).

La tangente de perte, $\text{tg}\delta$, des gels acides de laits de vache et de brebis est indépendante de la concentration caséique du lait, dans cette gamme de concentration. Une valeur moyenne de 0,25 et 0,28 est obtenue pour les gels de lait de vache et de brebis respectivement. Pour les gels de lait de chèvre, $\text{tg}\delta$ est élevée (0,37) à la concentration caséique naturelle du lait puis diminue et se stabilise à une valeur de 0,27 aux concentrations caséiques supérieures. L'invariance de la tangente de perte avec la concentration caséique s'explique par le fait que $\text{tg}\delta$ ne dépend que de la nature des liaisons et de l'importance relative des différents types de liaisons et non du nombre total de liaisons (Roefs, 1986).

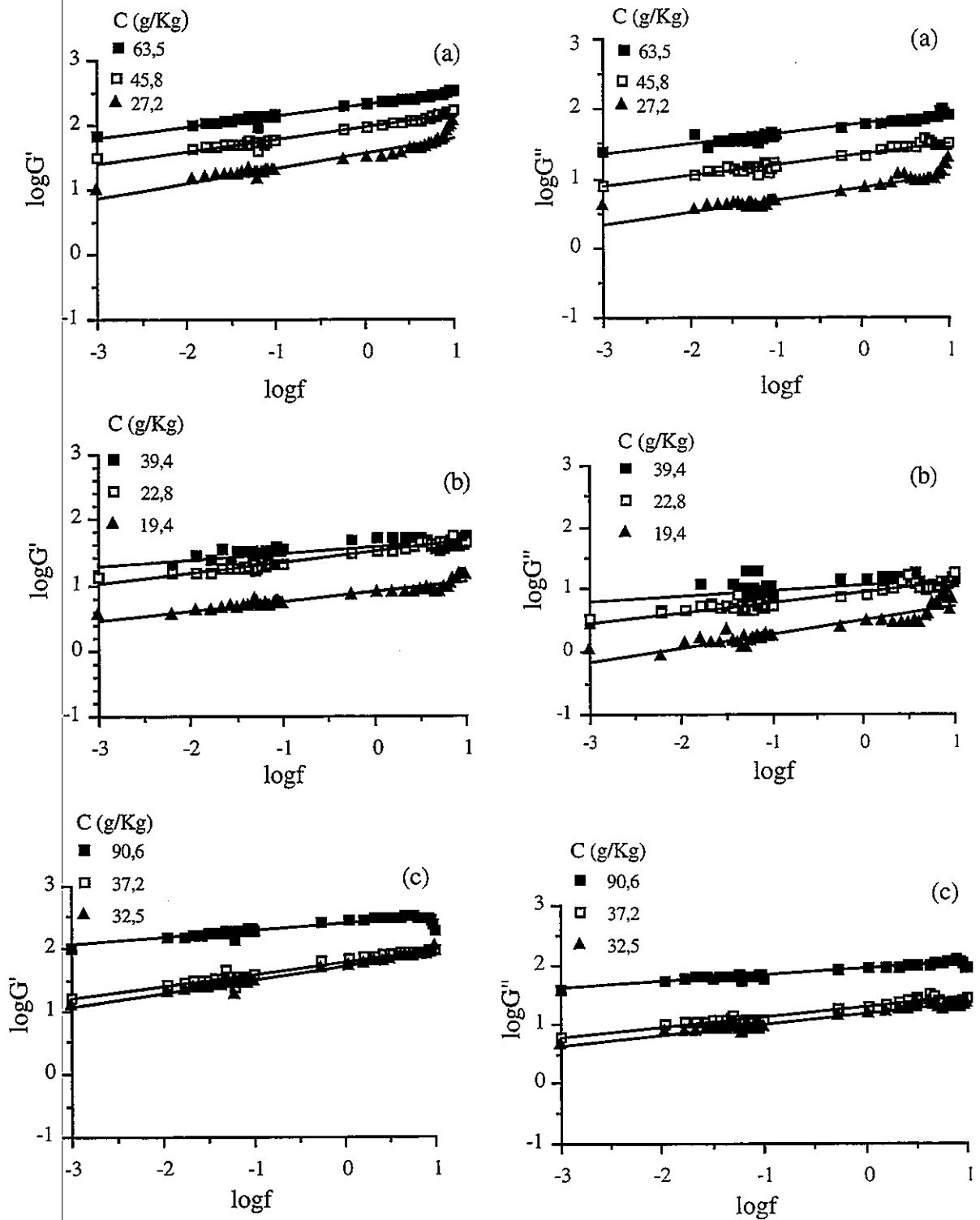


Fig 1. Spectres mécaniques typiques de gels acides de laits écrémés de vache (a), de chèvre (b) et de brebis (c), à différentes concentrations caséiques C (g/Kg). Les laits ont été acidifiés pendant 16h à 30°C. $\text{pH} = 4,2$.

L'accroissement de la concentration caséique entraîne essentiellement une augmentation du nombre de liaisons et n'affecte pas à priori le type de liaisons présentes dans le gel. Toutefois certains types de liaisons peuvent être renforcées, après l'acidification du lait. La force ionique à pH final (pH 4,2) est en effet plus élevée pour les gels avec une concentration caséique élevée, à cause de la solubilisation du phosphate de calcium micellaire (Roefs et al, 1990; van Vliet et Keetels, 1995).

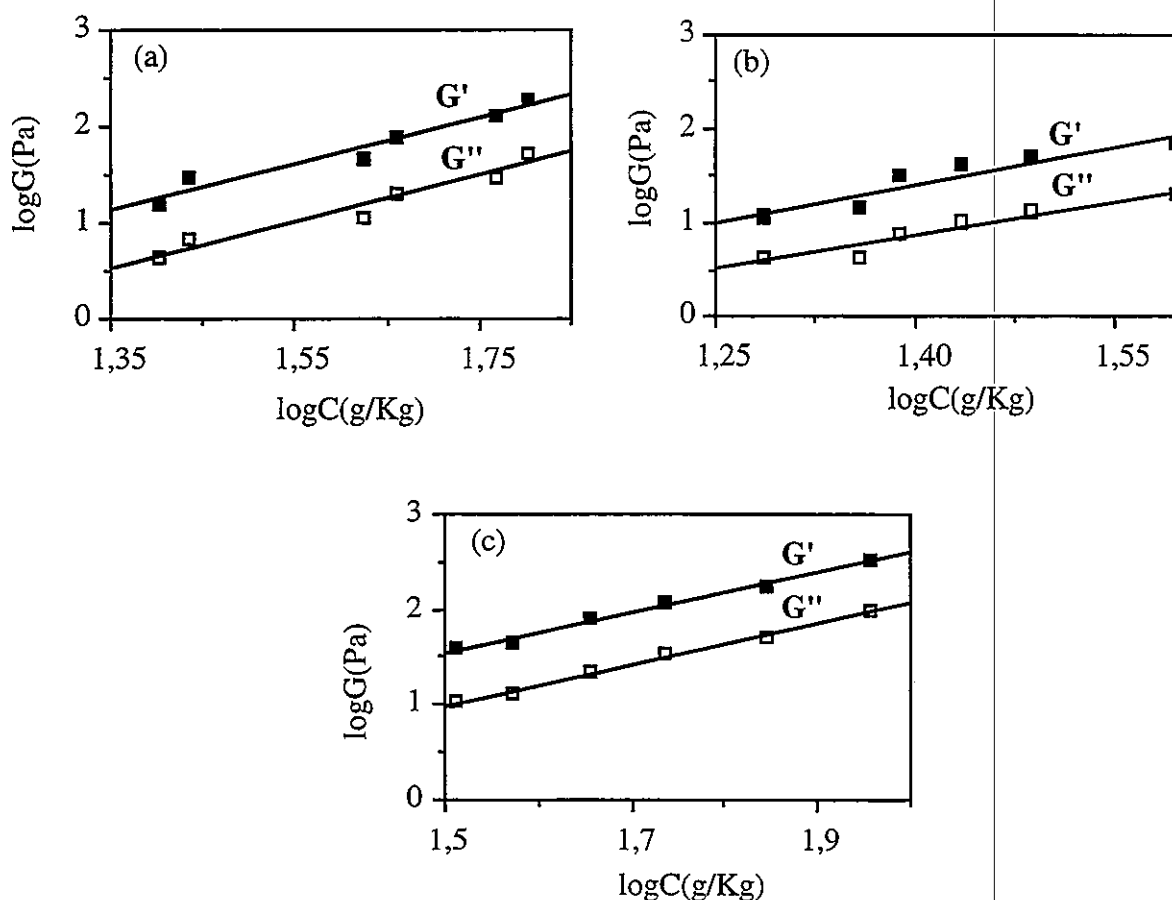


Fig 2. Module élastique (G') et module visqueux (G'') de gels acides de laits écrémés de vache (a), de chèvre (b) et de brebis (c) en fonction de la concentration caséique (C) du lait. Les laits ont été acidifiés pendant 16 heures à 30 °C. pH = 4,2. $f = 1$ Hz.

D'autre part, on peut considérer que les valeurs de $\text{tg}\delta$ sont identiques, pour ces trois types de gels à une fréquence de 1 Hz et lorsque la concentration caséique du lait est supérieure à environ 20 g/Kg. Ce qui signifie que le rapport entre les

liaisons permanentes (comportement élastique) et les liaisons susceptibles de se rompre (comportement visqueux) est le même pour ces trois types de gels acides de lait.

Détermination de la dimension fractale des gels acides

L'existence d'une relation, sous forme de loi de puissance, entre les modules viscoélastiques des gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis et la concentration caséique (Fig 2) impliquerait une organisation fractale du gel, dans le domaine de concentration caséique considéré. Dans ce domaine de concentration en caséines, Bremer (1992) obtient une relation log-log équivalente entre les modules viscoélastiques de gels acides de caséinate de Na et la concentration caséique. Les valeurs de dimension fractale sont calculées à partir de la dépendance des modules du gel en fonction de la concentration en caséines ($G \propto C^\mu$) et non à partir de leur dépendance en fonction de la fraction volumique des micelles de caséines ($G \propto \phi^\mu$) en raison de la difficulté de déterminer précisément la fraction volumique des protéines (Bremer et al, 1989, 1990; Stading et al, 1993). Au pH naturel du lait, une relation linéaire, entre la concentration caséique et la fraction volumique des micelles de caséines, a effectivement été observée par Chaplain et al (1994) sur une gamme de fraction volumique allant jusqu'à 0,30.

La dimension fractale des gels acides de laits écrémés de vache, de chèvre et de brebis est calculée (Tab I) d'après les modèles de Bremer et al (1989, 1990), dans le cas de chaînes de particules linéaires et courbes, le modèle de Shih et al (1990), dans le cas du régime de liaisons interflocs faibles et celui de Chaplain et al (1994).

Validité des modèles

Les gels de caséines bovines sont caractérisés par des dimensions fractales comprises entre 2,20 et 2,36; ces valeurs ayant été calculées à partir de différents paramètres dont la taille moyenne des agrégats, la turbidité, le coefficient de perméabilité, la contrainte de fracture et le module élastique (Bremer et al, 1989, 1990; Nieuwenhuijse et Walstra, 1991).

Tab I. Exposant μ de la loi de puissance $G' \propto C^\mu$ et dimensions fractales des gels acides de laits écrémés de vache, de chèvre et de brebis calculées à partir des différents modèles de la littérature. Les laits ont été acidifiés pendant 16 heures à 30 °C. pH = 4,2. f = 1 Hz.

Type de gels acides	Exposant μ	Modèles			
		Bremer et al, 1989 $G \propto \phi^{3-D}$	Bremer et al, 1990 $G \propto \phi^{3-D}$	Shih et al, 1990 $G \propto \phi^{3-D}$	Chaplain et al, 1994 $G \propto \phi^{\frac{8-2D}{3-D}}$
Lait de vache	2,39	2,16	1,74	2,58	-2,13
Lait de chèvre	2,70	2,25	1,88	2,62	0,01
Lait de brebis	2,18	2,08	1,62	2,54	-8,11

D'après le Tableau I, il apparaît que le modèle de Chaplain et al (1994) donne des résultats aberrants. Chaplain et al (1994) ont développé leur modèle dans le but de prédire le comportement en loi de puissance ($G' \propto \phi^3$) qu'ils ont observés pour des gels présure de lait. Toutefois leur modèle ne permet de prédire ce comportement différent qu'en considérant la dimension fractale du gel comme étant égale à 1. Or, pour ce type de gels, Bremer et al (1989), en calculant la dimension fractale du gel à partir des diverses méthodes précédemment citées, montrent qu'elle est de l'ordre de 2,2. Le modèle de Shih et al (1990), dans le cas d'un régime de liaisons interflocs faibles ($G \propto \phi^{3-D}$), conduit à des valeurs élevées et peu distinctes les unes des autres. Des deux modèles de Bremer et al (1989, 1990), le modèle du gel à chaînes de particules linéaires ($G \propto \phi^{3-D}$) donne les valeurs de dimension fractale les plus proches de celles de la littérature c'est à dire $2,16 \pm 0,02$, $2,25 \pm 0,03$ et $2,08 \pm 0,02$ respectivement pour des gels de laits de vache, de chèvre et de brebis. Le comportement rhéologique de nos trois types de gels acides se rapproche également des gels étudiés par Bremer et al (1989). L'exposant μ est alors égal à 2,6 et, d'autre part, l'évolution de $tg\delta$ en fonction de la concentration caséique apparaît indépendante de la concentration caséique et égale à 0,26 à 30 °C (Bremer, 1989, 1992). Cette valeur est très proche

de la valeur moyenne (0,25) que nous obtenons pour les gels acides de lait de vache à 30 °C.

CONCLUSION

Les spectres mécaniques des gels acides de lait et la dépendance des modules viscoélastiques du gel en fonction de la concentration caséique apportent des informations sur la nature des liaisons et la distribution des particules de caséines dans le réseau de gel. Il apparaît ainsi que les liaisons présentes dans les gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis sont de même nature. D'autre part, l'importance relative des liaisons susceptibles de se rompre par rapport aux liaisons permanentes dans ces trois types de gels, exprimée par $\text{tg}\delta$, est identique lorsque la concentration caséique du lait est supérieure à une certaine valeur (20 g/Kg).

Par ailleurs, l'application des concepts récents de la géométrie fractale semble intéressant quant à la quantification de la distribution spatiale des particules de caséines dans le réseau de gel. Il apparaît ainsi que ces trois types de gels seraient formés par des agrégats caséiques de nature fractale. Le modèle de Bremer et al (1989), dans le cas de réseaux avec des chaînes de particules linéaires, semble le plus réaliste pour décrire le comportement d'échelle de ces trois types de gels acides de lait. La dimension fractale est légèrement différente selon le type de lait : elle est respectivement égale à 2,16, 2,25 et 2,08 pour les gels de laits de vache, de chèvre et de brebis. Les agrégats caséiques dans le gel acide de lait de brebis pourraient être les plus ramifiés et les plus ténus alors que ceux dans le gel de lait de chèvre seraient les plus denses. La dimension fractale permet ainsi de différencier d'un point de vue structural trois gels acides de laits de différentes origines. Des travaux en cours montrent également l'influence de paramètres physico-chimiques, comme la température, sur la dimension fractale de gels de lait. Il demeure à corréler la dimension fractale du gel à des données technologiques et finalement sensorielles afin d'estimer l'intérêt de D en tant que critère prédictif de la qualité du produit final.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Arshad M, Paulson M, Dejmek P (1993) Rheology of buildup, breakdown and rebodding of acid casein gels. *J Dairy Sci* 76, 3310-3316
- Bremer LGB (1992) Fractal Aggregation in relation to formation and properties of particle gels. Thèse, Wageningen Agricultural University, Wageningen
- Bremer LGB, van Vliet T, Walstra P (1989) Theoretical and experimental study of the fractal nature of the structure of acid casein gels. *J Chem Soc Faraday Trans I*. 85, 3359-3372
- Bremer LGB, Bijsterbosch BH, Schrijvers R, van Vliet T, Walstra P (1990) On the fractal nature of the structure of acid casein gels. *Colloid Surface* 51, 159-170
- Chaplain V, Mills P, Djabourov M (1994) Elastic properties of networks of fractal clusters. *Colloid Polym Sci* 272, 991-999
- de Kruif KG, Hoffmann MAM, van Marle ME, van Mil PJJM, Roefs SPFM, Verheul M, Zoon N (1995) Gelation of proteins from milk. In : *Faraday Discuss 101* : Gels. 6-8 Septembre, Paris
- IDF (1993) Lait. Détermination de la teneur en azote. Standard 20B. Int Dairy Fed, Brussels, Belgium
- Horne DS (1987) Determination of the fractal dimension using turbidimetric techniques. *Faraday Discuss. Chem Soc* 83, 259-270
- Horne DS (1989) Application of fractal concepts to the study of caseinate aggregation phenomena. *J Dairy Res* 56, 535-541
- Lin MY, Lindsay HM, Weitz DA, Ball RC, Klein R, Meakin P (1989) Universality in colloid aggregation. *Nature* 339, 360-362
- Nieuwenhuijse JA, Walstra P (1991) Application of fractal aggregation theory to the heat coagulation of milk products. In :

Food polymers, gels and colloids (Dickinson E , ed). Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 523-526

Roefs SPFM (1986) Structure of acid casein gels. A study of gels formed after acidification in the cold. Thèse, Wageningen Agricultural University, Wageningen

Roefs SPFM, van Vliet T (1990) Structure of acid casein gels. II. Dynamic measurements and type of interactions forces. *Colloid Surface* 50, 161-175

Roefs SPFM, de Groot-Mostert AEA, van Vliet T (1990) Structure of acid casein gels. I. Formation and model of gel network. *Colloid Surface* 50, 141-159

Stading M, Langton M, Hermansson AM (1993) Microstructure and rheological behaviour of particulate β -lactoglobulin gels. *Food Hydrocolloids* 7, 195-212

van Vliet T, Keetels CJAM (1995) Effect of preheating of milk on the structure of acidified milk gels. *Neth Milk Dairy J* 49, 27-35

Vespérini-Jaubert, A (1992) Composition et caractéristiques structurales de la micelle de caséine caprine. Influence de divers paramètres physico-chimiques. Thèse ENSA, Rennes

Walstra P, van Vliet T, Bremer LGB (1991) On the fractal nature of particle gels. In : *Food Polymers, gels and colloids* (Dickinson E ed) Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 369-382

Zoon P, van Vliet T, Walstra P (1988) Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. I. Introduction. *Neth Milk Dairy J* 42, 249-269

COAGULATION ACIDE DU LAIT ETUDIEE PAR RHEOLOGIE, SPECTROSCOPIE ET MICROSCOPIE

Herbert S.^{1,2}, Bouchet B.², Riaublanc A.¹, Gallant D.J.² et Dufour E.¹
Institut National de la Recherche Agronomique- ¹L.E.I.M.A. et ²L.T.A.N.
rue de la Géraudière, B.P. 71627- 44316 NANTES cedex 3- France.

Résumé

Les propriétés rhéologiques du coagulum en cours de formation et après stabilisation, ont été caractérisées par le suivi des modules G' et G'' . Un accessoire de fluorescence frontale a été utilisé pour enregistrer des spectres d'émission des tryptophanes lors de la coagulation. La collection spectrale a été traitée par analyse en composantes principales. La séparation des spectres sur la carte factorielle 1-2 est corrélée aux changements de structure intervenant lors de la coagulation. La structure du réseau protéique a été étudiée par microscopie confocale. Les résultats structuraux sont analysés par rapport aux données rhéologiques, prises comme références.

Abstract

Rheological properties of coagulum during its formation, and after stabilisation were characterised by the recording of G' and G'' modulus. Using a front-surface accessory, the tryptophan spectra were recorded during the coagulation. This spectral collection was then analysed by principal component analysis. It was shown that the distribution of the spectra on the map defined by principal components 1 and 2 correlated to the structure changes observed during the coagulation. The structure of the protein network was also examined by confocal microscopy. The structural results were analysed according to rheological data, used as references.

Introduction

L'optimisation de la texture des produits alimentaires en général, et des produits laitiers en particulier, demeure un enjeu majeur pour les industries agro-alimentaires. Une meilleure connaissance des relations

structure-texture est nécessaire à l'amélioration du contrôle et de l'optimisation de la texture des produits. Leur étude nécessite donc le développement de nouvelles méthodes de caractérisation de la structure des aliments.

Les objectifs de cette étude étaient de développer, sur un système bien caractérisé (la coagulation du lait entier par la glucono- δ -lactone), une méthode de spectroscopie de fluorescence frontale pour suivre l'évolution des interactions protéine-protéine et protéine-matière grasse. Cette étude avait également pour but de développer une méthode de microscopie confocale à balayage laser pour caractériser la structure du réseau protéique du coagulum. Les données sur la structure du coagulum, obtenues par spectroscopie et microscopie, ont été analysées par rapport aux résultats rhéologiques.

Matériel et méthodes

Matériel

La coagulation du lait a été réalisée à partir d'un lait entier, grand mélange (Coopérative du Val d'Ancenis), dont le pH a été ajusté à 6,7 par addition d'acide chlorhydrique 1 N. La coagulation du lait a été effectuée par une acidification progressive par de la glucono- δ -lactone (GDL) à une concentration de 17,5 g/l (Roquette, France). Les cinétiques de coagulation ont été réalisées à 30 °C.

Rhéologie

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre à contraintes imposées (Carri-Med) équipé d'un système de mesure de géométrie cône-plan (diamètre : 4cm ; angle : 3°58 ; inertie : 4 μ N.m.s², truncature : 113 μ m). L'évolution des propriétés rhéologiques pendant la coagulation du lait a été suivie par l'enregistrement des modules de stockage (G') et de perte (G'') mesurés à une fréquence de 1 Hz (déformation : 1,5% ; contrainte : 0,006 N.m⁻²). Aucune mesure n'a été effectuée pendant les 90 premières minutes de la cinétique de coagulation afin d'éviter au maximum les perturbations du milieu avant la formation du coagulum. Ces modules ont ensuite été enregistrés toutes les 10 minutes jusqu'à 1050 minutes soit 17h30 après le début de la cinétique. En effet, après 17h30 de cinétique, G' et G'' n'évoluent pratiquement plus et le réseau protéique est alors stabilisé. Le gel a ensuite été soumis à un

balayage en fréquence de 0,01 à 10 Hz (déformation : 1.5%; contrainte : 0,006 N.m⁻²).

Les données ont été collectées et les paramètres rhéologiques ont été calculés sur un ordinateur IBM équipé du logiciel Carri-Med 50.

Les balayages en temps et en fréquence ont été réalisés 3 fois.

Spectroscopie de fluorescence frontale

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre SLM 4800 équipé d'un accessoire de fluorescence frontal. L'angle d'incidence de la radiation d'excitation est de 60° afin de s'assurer que la lumière réfléchie, les phénomènes de radiation dispersée et de dépolarisation soient minimisés. Tous les spectres ont été corrigés des déformations instrumentales en excitation par une cellule de rhodamine placée dans un canal de référence.

La cinétique de coagulation du lait a été suivie pendant 5 heures. Un spectre d'émission des tryptophanes a été enregistré toutes les 5 min pendant les 3 premières heures puis toutes les 10 min durant les 2 dernières heures. Le suivi des cinétiques de coagulation a été réalisé 3 fois. Les résidus tryptophanes des protéines (sonde intrinsèque) ont été utilisés comme marqueurs des protéines. Les spectres d'émission des tryptophanes ont été enregistrés entre 305 et 400 nm (longueur d'onde d'excitation maximale 290 nm).

Traitements mathématiques et Analyse en Composante Principale (ACP)

Afin de faire abstraction des variations d'intensité des spectres dues en partie à des variations optiques du milieu, les données de fluorescence ont été normalisées (Bertrand et Scotter, 1992) et lissées. Puis une ACP a été réalisée sur ces données normalisées et lissées pour optimiser la description de l'ensemble des données de fluorescence avec une perte minimum d'informations (Joliffe, 1986). Les composantes principales 1 et 2 ont été utilisées pour réaliser la carte factorielle décrivant les variations observées entre les spectres (Bertrand et al. 1987).

Microscopie confocale à balayage laser

L'étude de la structure du réseau protéique du coagulum a été réalisée sur un microscope confocal à balayage laser ZEISS LSM 410.

Afin de pouvoir observer le réseau protéique en microscopie confocale, une sonde fluorescente spécifique des protéines, la fuchsine acide (Merck ; C.I. 42685 ; Abs. Max. 540-545nm), préparée dans l'eau (solution mère à 100 mM), a été ajoutée initialement au lait à une concentration finale de 0,25 mM.

Dès l'ajout de la GDL, les échantillons ont été placés dans des lames à cavités de 800µm de profondeur. Ces lames ont été placées durant la cinétique de coagulation dans une étuve à 30°C. Après la formation du coagulum, les lames ont immédiatement été transférées sur la platine chauffante (30°C) du microscope. L'échantillon a été excité par le laser vert, (raie à 543 nm) pour observer le réseau protéique. La structure du réseau protéique a été reconstituée par l'association dans un seul plan des 25 images enregistrées selon l'axe z du coagulum, ces images correspondant à autant de sections optiques (épaisseur de 1 µm).

Résultats et Discussion

Etude des propriétés rhéologiques du coagulum en cours de formation et après stabilisation

Les propriétés rhéologiques, au cours de la coagulation acide du lait, ont été caractérisées par le suivi des modules G' et G'' . L'évolution de ces modules est représentée dans la figure 1.

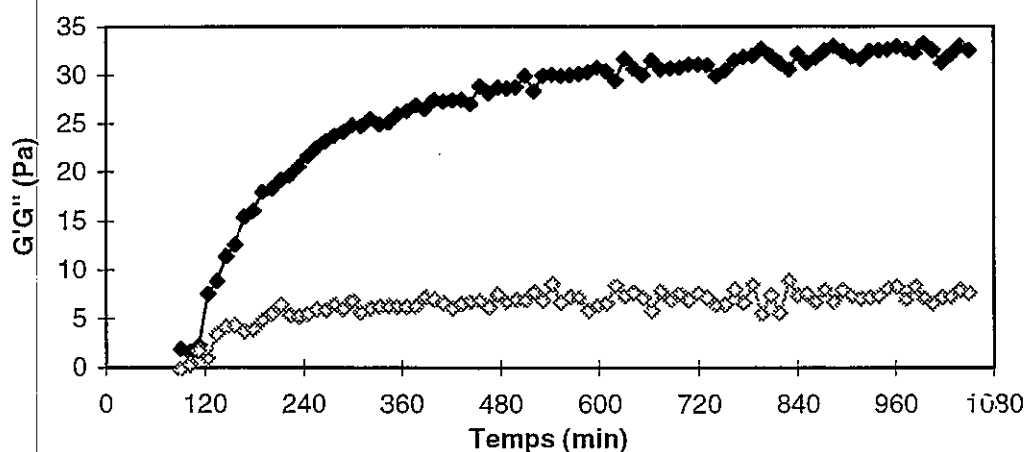


Figure 1: Evolution des modules G' et G'' au cours de la coagulation acide du lait. G' (◆), G'' (◇).

La formation du coagulum se décompose en trois phases. La première phase d'une durée de 110 min correspond à la période de latence. Les modules G' et G'' demeurent constants et possèdent des valeurs très faibles (inférieures à 5 Pa). Au cours de cette période, suite à l'abaissement progressif du pH, une déminéralisation des micelles de caséines est opérée entraînant une dissociation de celles-ci en leurs sous-unités, les sous-micelles. Dans une seconde phase, une évolution rapide du module G' est constatée. L'évolution du module G'' reste beaucoup plus faible. Cette augmentation des modules G' et G'' est amorcée au temps 110 min après ajout de la GDL. Ce temps correspond au point de gélification du système. La phase d'augmentation du module G' est reliée à la phase d'agrégation des caséines engendrant la formation du coagulum. En effet, à l'approche du point isoélectrique des caséines, une neutralisation de la charge et une réduction importante de l'hydratation de celles-ci se s'opèrent engendrant la formation d'un réseau protéique tridimensionnel. Enfin, dans une dernière phase, un plateau est amorcé après 5h30 d'acidification. La valeur du module G' au plateau est assez faible. Elle se situe aux environs de 30 Pa. L'obtention de ce plateau indique une stabilité relative de la structure tridimensionnelle du réseau protéique formé.

Un spectre mécanique a été enregistré après la formation et la stabilisation du réseau protéique, soit 17h30 après le début de la coagulation. Il est présenté figure 2.

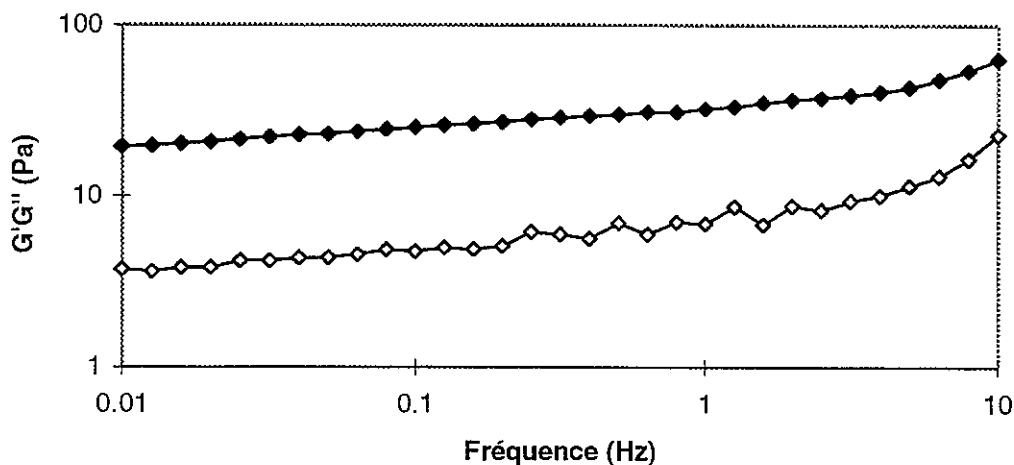


Figure 2: Spectre mécanique obtenu après la formation et la stabilisation du réseau protéique du coagulum. G' (◆), G'' (◇).

Le spectre mécanique montre que les valeurs de G' sont plus élevées que celles de G'' à toutes les fréquences et augmentent lorsque la fréquence augmente. Toutefois, les valeurs de G' et G'' demeurent peu élevées. L'évolution des modules G' et G'' s'effectue suivant deux droites parallèles (excepté pour les fréquences supérieures à 5 Hz). Ce spectre mécanique présente les caractéristiques d'un gel de nature faible.

Etude de l'évolution de la structure au cours de la coagulation du lait par spectroscopie de fluorescence frontale

La spectroscopie de fluorescence est une technique très sensible et rapide qui permet d'étudier les propriétés des molécules biologiques comme, par exemple, la structure des protéines et les interactions protéines-lipides dans des systèmes dilués ($DO < 0,1$). Or, cette technique ne peut être appliquée à l'étude de systèmes complexes comme les produits alimentaires présentant une absorbance très élevée ($DO > 2$). La spectroscopie de fluorescence frontale permet par contre d'étudier des échantillons turbides et visqueux. Dans ce cas, seule la surface de l'échantillon est observée. La spectroscopie de fluorescence frontale a été encore peu utilisée et a essentiellement servi pour l'étude de solutions fortement concentrées comme des échantillons de sang non dilués (Hirsch et Nagel, 1989) et des échantillons de gluten de blé (Genot et al., 1992).

Lors de cette étude, un de nos objectifs était de développer une méthode en spectroscopie de fluorescence frontale afin de pouvoir étudier les évolutions des interactions protéine-protéine et protéine-lipide au cours de la coagulation acide du lait. Pour cela, des spectres de fluorescence d'émission des tryptophanes (protéines) ont été enregistrés au cours de la cinétique de coagulation du lait. Ces spectres ont été normés afin de s'affranchir de l'évolution de l'intensité qui peut résulter de la modification optique du milieu au cours de la coagulation. L'observation visuelle des spectres met en évidence un léger déplacement du maximum du pic d'émission des tryptophanes (332 nm) vers les basses longueurs d'onde au cours de la coagulation (résultats non montrés). En raison du nombre important de spectres acquis au cours de la cinétique de coagulation et des faibles différences observées entre chaque spectre, une ACP a été réalisée sur les spectres normalisés et lissés afin de pouvoir retirer le maximum d'information de ces données.

La carte factorielle définie par les composantes principales 1 et 2 réalisée sur les spectres de fluorescence normés et lissés des tryptophanes est présentée figure 3.

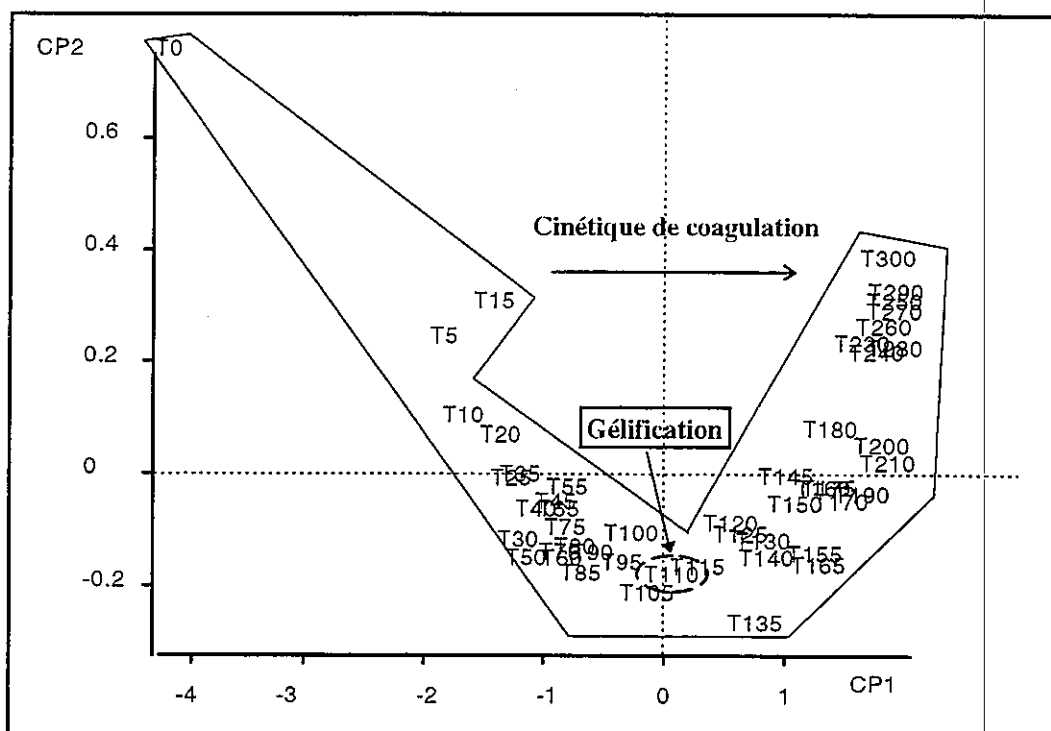


Figure 3: carte factorielle 1-2 de l'analyse en composantes principales réalisée sur les spectres d'émission des tryptophanes normés et lissés.

Chaque point de la carte ACP correspond à un spectre acquis au cours de la cinétique de coagulation. Cette carte ACP présente une répartition des spectres sous la forme d'un nuage en croissant parabolique, caractéristique de l'effet Guttman (Saporta, 1990). Cet effet Guttman traduit l'existence d'un fort gradient au sein des données et indique une très forte prépondérance de l'axe 1. Cette prépondérance est confirmée par le fait que la composante principale 1 donne 94,1% de l'information des spectres enregistrés alors que la composante principale 2 ne contribue qu'à 2,1% de l'information. Cette composante principale 1 sépare les spectres, acquis au cours de la cinétique de coagulation, en fonction du temps et de manière relativement ordonnée (de gauche à droite). De plus, elle sépare les spectres acquis entre 0 et 105 min (T0-T105) (valeurs négatives) et ceux acquis entre 115 et 300 min (T115-T300) (valeurs positives) de la cinétique de coagulation. Le spectre acquis au temps de 110 min (T110) correspond au temps de gélification déterminé précédemment par les mesures rhéologiques. Par conséquent, sur l'axe 1, une discrimination est observée

entre la phase de latence, où s'opère la dissociation des micelles de caséines en sous-micelles, et la phase de coagulation où les caséines s'agrègent. Sur cette carte ACP, on constate également qu'à partir du spectre acquis au temps de 230 min (T230), les spectres ne sont plus séparés par la composante principale 1. Cela indiquerait une stabilisation de la structure. Or, à partir du temps 230 min, le module G' commençait à s'infléchir, traduisant un début de stabilisation du réseau protéique.

Les résultats de l'ACP indiquent que les résidus tryptophanes des protéines sont sensibles aux changements environnementaux intervenant lors de la coagulation acide du lait. Ces changements environnementaux des tryptophanes induisent des modifications spécifiques dans la forme des spectres d'émission de fluorescence des tryptophanes qui permettent de suivre l'évolution de la structure au cours de cinétique de coagulation acide du lait.

Etude de la structure du réseau protéique du coagulum observée par microscopie confocale à balayage laser

La microscopie confocale à balayage laser est une nouvelle technique performante et intermédiaire entre la microscopie à fluorescence classique qui permet d'étudier les échantillons à l'état hydraté mais avec une résolution limitée, et la microscopie électronique qui possède une bien meilleure résolution mais nécessite une préparation d'échantillons importante. En effet, la microscopie confocale permet l'étude des échantillons dans leur état naturel, non déshydraté, mais également l'acquisition de sections optiques et la reconstruction de la structure 3D d'un échantillon à partir des sections optiques enregistrées selon l'axe z de l'échantillon.

Notre objectif était de développer une méthode de microscopie confocale pour étudier la structure pseudo-3D du réseau protéique du coagulum. Pour cela, une sonde fluorescente spécifique des protéines, la fuchsine acide a été ajoutée initialement au lait. Immédiatement après la formation du coagulum, 25 sections optiques de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur ont été enregistrées selon l'axe z . La structure du réseau protéique du coagulum (pseudo-3D), résultant de l'empilement dans un seul plan de l'ensemble de ces 25 sections optiques est présentée Figure 4:

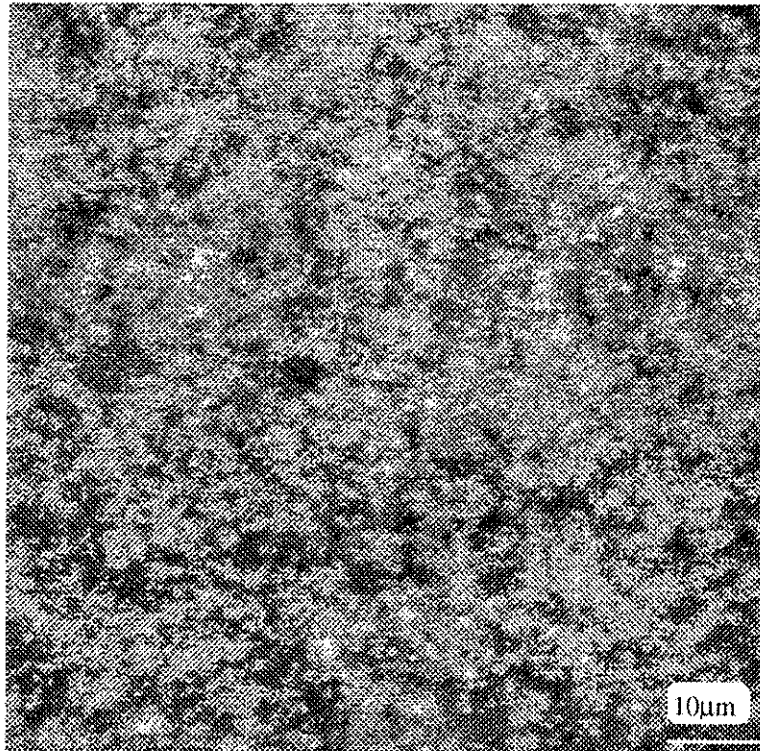


Figure 4: Structure du réseau protéique du coagulum (pseudo-3D), résultant de l'association dans un seul plan de 25 sections optiques d'une épaisseur de $1\mu\text{m}$, obtenue par microscopie confocale à balayage laser.

Le réseau protéique du coagulum présente une structure diffuse, résultant de l'association des caséines en petits agrégats. Ce réseau renferme dans ses mailles de petits et nombreux espaces interstitiels remplis par la phase aqueuse et les globules gras (parties sombres de l'image).

Le spectre mécanique obtenu sur le coagulum présente les caractéristiques d'un gel faible. Par conséquent, cette structure diffuse du réseau protéique du coagulum engendrerait un coagulum de faible tenacité.

Conclusion

Les différentes étapes de la formation du coagulum ont été étudiées à différents niveaux d'observation : macroscopique (rhéologie), microscopique (microscopie confocale) et moléculaire (spectroscopie de fluorescence). L'association de ces 3 techniques complémentaires, présente un potentiel important dans l'étude de la formation du coagulum.

Actuellement les 2 méthodes de fluorescence sont testées sur des coagulums présentant des propriétés rhéologiques différentes.

Remerciements

Cette étude a été financée dans le cadre d'un programme européen FAIR n°CT96-1056. Nous remercions Geneviève Llamas pour son assistance technique et Jean-Louis Doublier pour ses conseils au cours de l'étude rhéologique.

Abréviations: Glucono- δ -lactone (GDL), module de stockage (G'), module de perte (G''), Analyse en Composante Principale (ACP).

Références Bibliographiques

Bertrand D., Robert P., Launay D. et Devaux M.F. (1987). Application of Principal Component Analysis to the determination of fat and protein content of milk by near-infrared spectroscopy. Rapid Analysis in Food Processing and Food control. Proc. Euro Food Chem. IV. 1-4 june, Loen, Norway.

Bertrand D. et Scotter C.N.G. (1992). Application of multivariate analyses to NIR spectra of gelatinized starch. Appli. Spectrosc. 46, 1420-1425.

Genot C., Tonetti F., Montenay-Garestier T., Marion D. et Drapon R. (1992). Front-face fluorescence applied to structural studies of proteins and lipid-protein interactions of visco-elastic food products. 2- Application to wheat gluten. Sci. Alim. 12, 687-704.

Hirsch R.E. et Nagel R.L. (1989). Stopped flow front-face fluorometer : a prototype design to measure hemoglobin R \rightarrow T transition kinetics. Anal. Biochem. 176, 19-21.

Jolliffe I.T. (1986). Principal Component Analysis. Springer, New York, 271.

Saporta G. (1990). In : Probabilités. Analyse des données et statistiques. Ed. Technip, Paris.

CINETIQUE DE GELIFICATION ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE GELS D'AMIDON / PROTEINES LAITIERES

V. Breton-Dollet, J. Korolczuk, J.F. Maingonnat
INRA-LGPTA, 369, rue Jules Guesde, BP 39, 59651 Villeneuve-d'Ascq,
France

Résumé

La réaction de gélification suit une cinétique d'ordre 1. La présence du caséinate de sodium et du concentré de protéines du lactosérum dans de gels d'amidon de maïs diminue fortement l'énergie d'activation d'écoulement et la fermeté des gels à l'équilibre, augmente la constante des vitesses de gélification et le rapport module dissipatif / module conservatif.

Summary

Gelation kinetics and rheological properties of maize starch / milk proteins gels

Starch pastes gelation follows the kinetics of the first order reaction. The presence of sodium caseinate or whey protein concentrate in the maize starch gels greatly diminishes the activation energy of flow and the final gel firmness, increases the reaction rate constant and rises the loss to storage modulus rate.

Introduction

La production actuelle d'amidon dans le cadre des pays membres de la CEE est de 6 MT et représente 20 % de la production mondiale. En France, 44 % de la production est utilisée dans le secteur alimentaire en tant qu'épaississant ou stabilisant ou est convertie en sirop de glucose et utilisée pour la confiserie et les glaces (MAURY et ROGUE, 1986). Dans les aliments, l'amidon est en présence de protéines. BARLOW et al. (1973) et DAHLE (1971) ont étudié les relations entre les protéines de céréales et les amidons de céréales. Les propriétés thermiques et rhéologiques des gels protéiques de poisson contenant des types différents d'amidon ont été étudiées (WU *et al.*, 1985, KIM, 1987, KIM et LEE, 1987). La présence des protéines de gluten provoque une diminution de l'élasticité du gel d'amidon de maïs (LINDAHL et ELIASSON, 1986). Par contre, des interactions spécifiques entre l'amidon et les caséines, résultant de la formation d'un complexe avec altération des propriétés rhéologiques, ont été mises en évidence (HERMANSSON, 1979). Cet auteur a montré que les propriétés du complexe amidon/caséinate sont indépendantes de la

nature du caséinate employé (caséinate d'ammonium, de sodium ou de calcium), et de la source d'amidon. Le caséinate réduit, voire élimine le degré de thixotropie de l'amidon. Il provoque la rupture des grains d'amidon et la formation d'agrégats, ce qui altère l'aptitude de l'amidon à épaissir ou gélifier. Par contre, LELIEVRE et HUSBANDS (1989) ont trouvé une augmentation de la viscosité du complexe, qu'ils attribuent à un phénomène de synergie, mais MARZIN *et al.* (1994) ont démontré que le caséinate de sodium a un effet drastique à la fois sur le gonflement et sur la solubilité de l'amidon de blé, et qu'il n'y aurait pas d'interaction entre amidon et caséinate. Un système à base de lait contenant de l'amidon de maïs a été utilisé pour élucider le rôle de la β -lactoglobuline dans la gélification du lait, et montre que des enchevêtrements de protéines et de molécules d'amidon sont responsables des changements de viscosité (LING, 1984, TAKEUSHI, 1969). AGUILERA *et al.* (1994) n'observent pas d'interaction entre l'amidon de manioc et les protéines du lactosérum. L'addition des protéines augmente la température du pic de viscosité de l'amidon riche en amylopectine, et retarde la gélatinisation peut être à cause d'une compétition pour l'eau disponible.

Le but de ce travail était d'analyser la cinétique de gélification des empois d'amidon de maïs à 5% avec les protéines laitières, en choisissant des protéines qui ne gélifient pas : caséinate de sodium et qui gélifient au cours du chauffage : protéines du lactosérum.

Matériels et méthodes

L'amidon de maïs employé provient de laboratoire SIGMA (réf. 90-05-25-8, lot 89F0965 et 53H0061). Les protéines utilisées sont : le caséinate de sodium (EURIAL, Herbignac), le concentré de protéines du lactosérum délipidé à 85% de protéines (EURIAL, Herbignac).

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre cône-plan à contrainte imposée (CARRI-MED CS100, Rhéo, Grande Bretagne) en régime harmonique. La déformation appliquée sur l'échantillon est de 0.1 à 4,3% à une fréquence de 0.01 à 5 Hz.

Les empois sont préparés dans un autoclave à une température de 120°C pendant 30 minutes. Les propriétés rhéologiques sont étudiées au cours de refroidissement de 90 à 25°C à une vitesse de 3°C/min et pendant 12 heures à 25°C.

Résultats et discussion

Au cours du refroidissement des empois d'amidon de maïs à 5%, on observe une augmentation continue du module complexe (G^*) en fonction de la composition des empois (Fig. 1). Elle est la plus importante pour les empois de maïs seul. L'addition du caséinate de sodium ou de protéines du

sérum diminue considérablement la fermeté des empois et de gels.

Le phénomène de gélification au cours du refroidissement est accompagnée d'un changement de forme d'énergie. Nous avons donc calculé l'énergie d'activation d'écoulement (E en J/mol) à partir de la dérivée du logarithme du module (G en Pa) contre la température absolue (T en °K) :

$$E = d[\text{Log}(G)] / d(1/RT) \quad (1)$$

où R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.°K).

Pour les différents empois, E varie entre 2 et 43 kJ/mol (Fig. 2) en fonction de la température et de leurs composition. Elle augmente nettement entre 80 et 70°C et ensuite diminue progressivement. Cette courbes peut être modélisée comme une courbe de Gauss représentée par l'équation :

$$E = A \exp[-(T - T_0)^2 / 2S^2] \quad (2)$$

où A est l'amplitude de l'énergie d'activation d'écoulement (J/mol), T_0 est la température pour laquelle l'amplitude est maximale et S la largeur du pic à 0,6 de l'amplitude (°C).

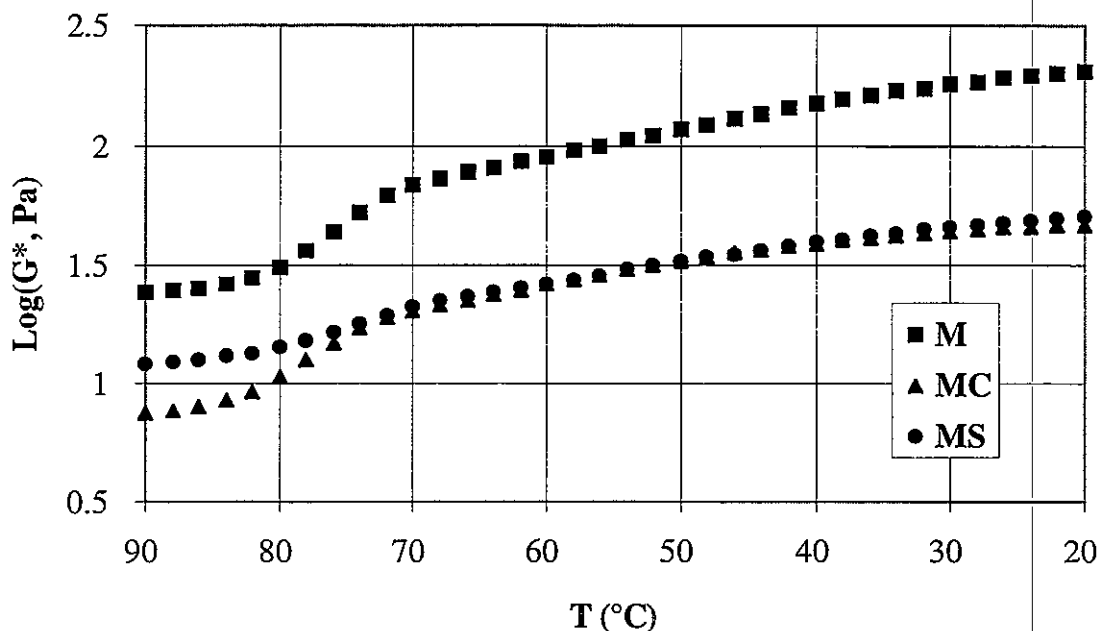


Fig. 1: Evolution du module complexe (G^*) pendant le refroidissement des empois d'amidon de maïs seul à 5% (M), soit avec 2.5% de caséinate de sodium (MC), soit avec 2.5% de protéines du lactosérum (MS).

Ainsi, l'évolution de cette énergie semble pouvoir être décomposée en deux courbes de Gauss : une relativement étroite, avec $S \sim 5^\circ\text{C}$, $A \sim 30$ à 40 kJ/mol et $T_0 \sim 75^\circ\text{C}$ et une deuxième beaucoup plus large, avec $S \sim 30^\circ\text{C}$, $A \sim 10$ kJ/mol et $T_0 \sim 60^\circ\text{C}$. Ceci suggère que le processus de gélification

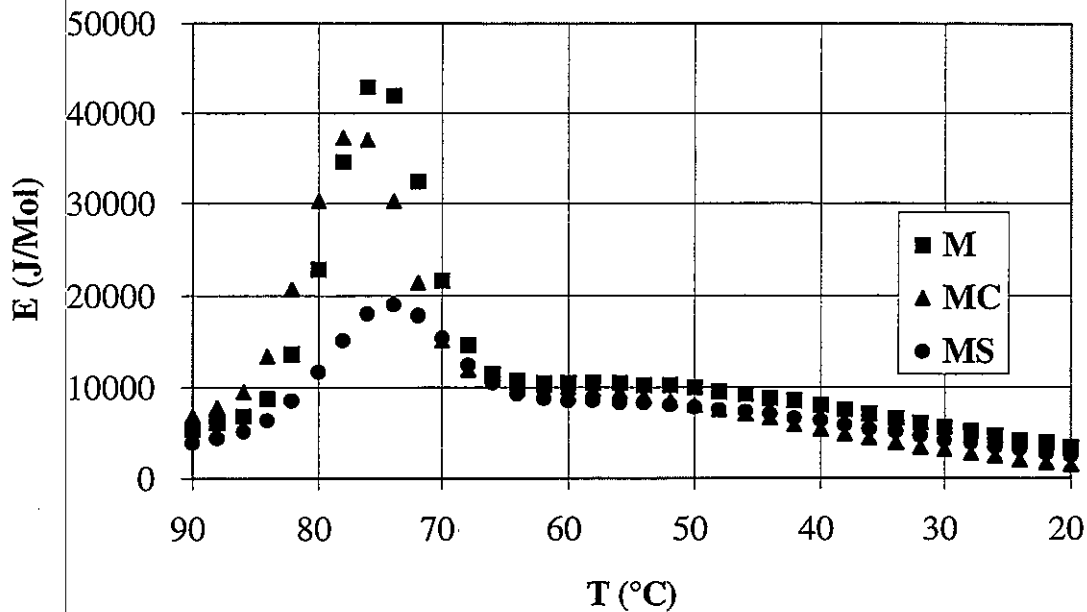


Fig. 2: Evolution de l'énergie d'activation d'écoulement (E en J/Mol) durant le refroidissement des empois d'amidon de maïs seul à 5% (M), soit avec 2.5% de caséinate de sodium (MC), soit avec 2.5% de protéines du lactosérum (MS).

puisse se décomposer en deux phénomènes : une phase rapide et une phase lente correspondant probablement à l'agrégation de l'amylose et de l'amylopectine respectivement (MILES *et al.*, 1985a, SVEGMARK *et al.*, 1993, BRETON *et al.*, 1994, 1995). La présence de protéines laitières dans des empois diminue nettement l'amplitude (A) de l'énergie d'activation d'écoulement. En fait, le refroidissement d'un empois d'amidon de maïs aboutit à la formation d'un gel opaque élastique qui peut être considéré comme un composite avec des granules d'amidon enchâssés dans une matrice d'amylose gélifiée. Le phénomène de gélification correspond à la rétrogradation ou la cristallisation d'amylose (DOUBLIER, 1989). Les protéines laitières perturbent la cristallisation et la formation de la structure continue du gel.

Après le refroidissement, la fermeté du gel continue à augmenter et les modules se rapprochent de leurs valeurs à l'équilibre respectives (Fig. 3). C'est une phase de maturation qui se poursuit au-delà de 12 heures. Elle traduit un renforcement du réseau. La cinétique de gélification peut être décrite comme la succession de deux étapes. La formation d'un réseau tridimensionnel entraîne, dans un premier temps, une brusque augmentation du module complexe (G^*) visible au début de refroidissement (Fig. 1 et 2). Elle correspond à la formation des zones de jonction entre les chaînes de polymères. Dans un second temps, G^* croît beaucoup plus lentement, pendant le refroidissement et au cours du temps de stockage de gels (Fig. 3). Cette étape ne peut se mettre en place qu'à partir d'une certaine température de refroidissement. En effet, si nous

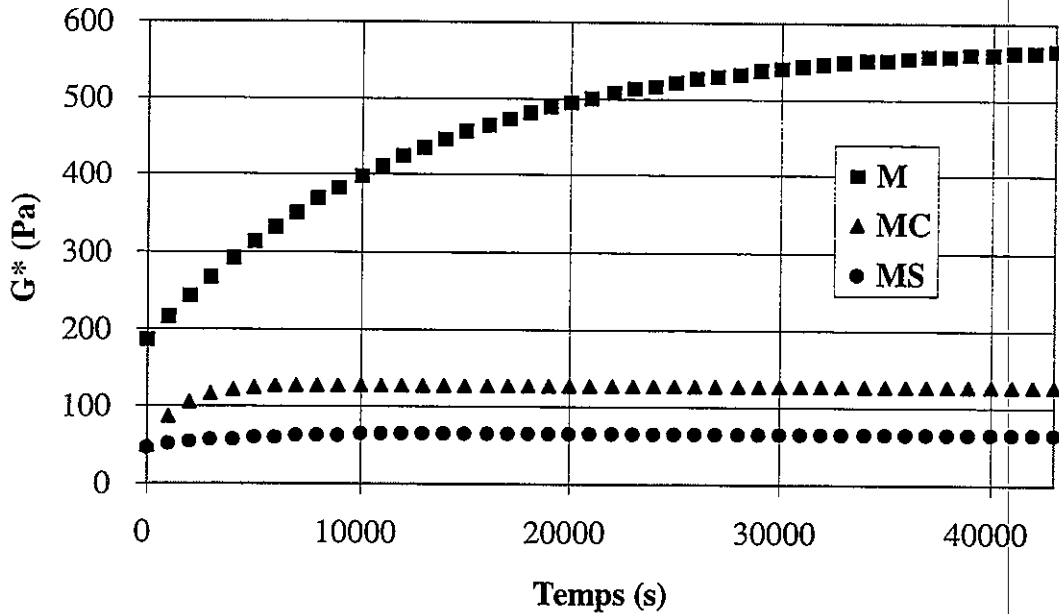


Fig. 3: Evolution du module complexe (G^*) au cours du temps à 25°C pour des empois d'amidon de maïs seul à 5% (M), soit avec 2.5% de caséinate de sodium (MC), soit avec 2.5% de protéines du lactosérum (MS).

suivons l'évolution du module complexe (G^*) pendant 15 heures à 70 ou 50°C, sa valeur reste constante. La cinétique de gélification ne se poursuit qu'en dessous de 35°C.

La gélification pendant la phase lente peut être modélisée suivant la cinétique d'une réaction d'ordre 1 :

$$G = G_i + (G_e - G_i) [1 - \exp(-k t)] \quad (3)$$

où G_i et G_e sont respectivement les valeurs initiale et à l'équilibre du module complexe (en Pa), k est une constante de vitesse de la réaction de gélification (en s^{-1}) et t est le temps (en s).

Il faut toutefois préciser que nous avons essayé d'autres modèles tels qu'un modèle polynomial ou l'équation d'Avrami. Ce modèle a été utilisé par WONG et LELIEVRE (1982b) pour expliquer la rétrogradation. Ils ont suivi la cinétique de gélification sur 180 heures et ont trouvé une pente initiale de 1 pendant les premières heures et ensuite une pente de 2. Pour notre part, nous nous situons dans la phase où l'exposant d'Avrami est voisin de 1. Le modèle d'ordre 1 est celui qui nous permet la meilleure prédiction de la variation du module complexe en fonction du temps, c'est pourquoi nous l'avons retenu.

Pour les trois types de gels étudiés (M, MC et MS) les valeurs de G_i , G_e et k sont respectivement : 198 (± 1.1), 49 (± 0.8) et 46 (± 1) Pa, 578 (± 1.9), 127 (± 0.4) et 65 (± 1) Pa et 8 (± 0.8), 63 (± 6.6) et 24 (± 3.9) s^{-1} . La présence des protéines lactières diminue fortement la fermeté des gels à l'équilibre et augmente la constante de vitesse de gélification. Les

cinétiques de gélification sont plus rapides pour l'amidon seul, probablement en raison de l'incompatibilité thermodynamique entre les protéines et polysaccharides. Des résultats similaires ont été trouvés pour un amidon de blé à 6% en mélange avec 7,5% de caséinate de sodium (MARZIN, 1993).

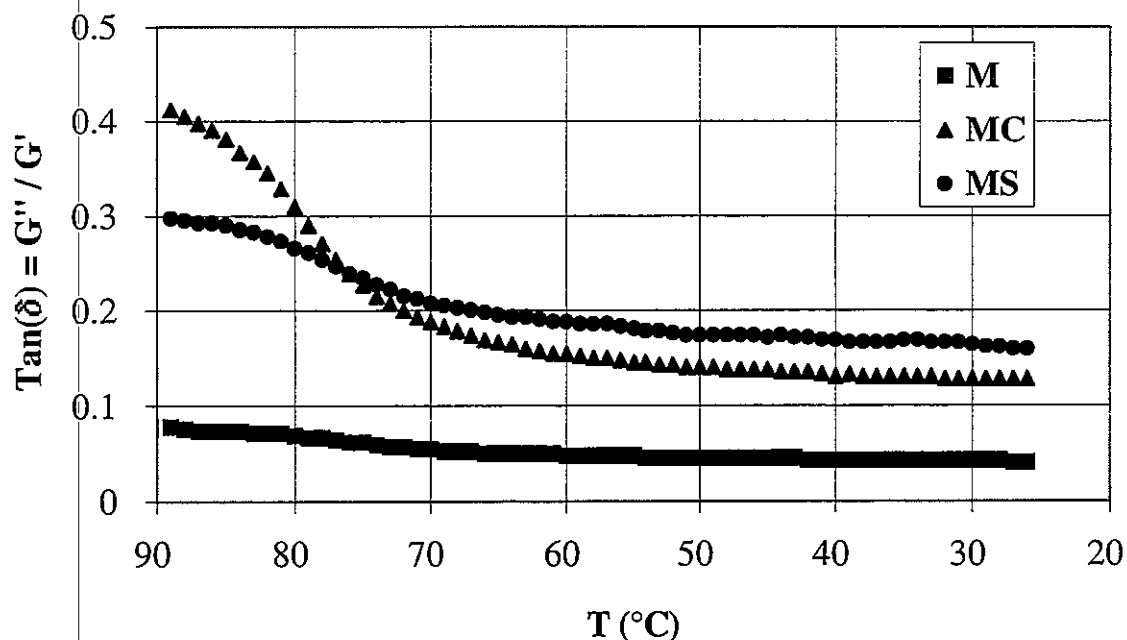


Fig. 4: Evolution de $\text{Tan}(\delta) = G'' / G'$ pendant le refroidissement des empois d'amidon de maïs seul à 5% (M), soit avec 2,5% de caséinate de sodium (MC), soit avec 2,5% de protéines du lactosérum (MS).

Au cours du refroidissement des empois on observe une diminution du rapport module dissipatif / module conservatif $G''/G' = \text{tan}(\delta)$. Toutefois, déjà à 90°C, les empois ont un caractère élastique (Fig. 4). Le niveau de (G''/G') se stabilise à 0,03-0,05 pour des gels d'amidon seul (M) et à 0,12-0,17 pour des gels contenant les protéines lactières. On a observé qu'une très légère diminution du rapport G''/G' au cours de 12 heures de stockage des gels à 25°C.

Le module conservatif (G') à 25°C est presque indépendant de la fréquence pour des gels d'amidon de maïs seul (Fig. 5). Les valeurs du module dissipatif (G'') augmentent un peu avec la fréquence. Ce comportement est caractéristique de l'empois assimilé à un gel "faible" (ALLONCLE et DOUBLIER, 1991). Ceci montre que le gel n'a pas encore tout à fait atteint la situation de quasi-équilibre où les modules (G') et (G'') deviennent indépendants de la fréquence. La différence entre les modules vient de la différence de fermeté des gels $G' \gg G''$, le caractère élastique du produit prédomine par rapport au caractère visqueux, ce qui met en évidence le caractère élastique du système qui apparaît relativement

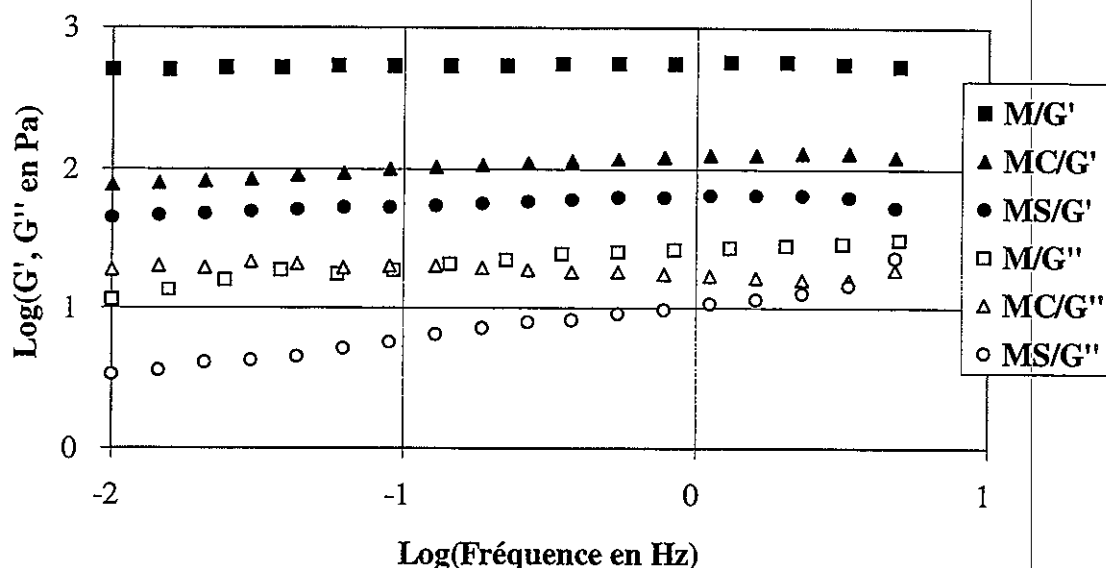


Fig. 5: Evolution du logarithme des modules conservatif (G') et dissipatif (G'') des gels d'amidon de maïs seul à 5% (M), soit avec 2.5% de caséinate de sodium (MC), soit avec 2.5% de protéines du lactosérum (MS) à 25°C en fonction du logarithme de la fréquence.

structuré, c'est-à-dire que les granules d'amidon forment un réseau tridimensionnel au sein duquel se trouvent des chaînes non impliquées. Par analogie avec les mélanges amylose-amylopectine, la formation du réseau est assurée par les molécules linéaires d'amylose alors que les molécules ramifiées d'amylopectine ne seraient pas impliquées dans le réseau (DOUBLIER et LLAMAS, 1993). Les interactions, ainsi mises en jeu dans le système étudié, semblent être relativement fortes et stables, de manière à ce que la structure formée soit proche de celle d'un solide. Par contre, nous observons une légère augmentation des modules conservatif et dissipatif pour les mélanges amidon de maïs/protéines laitières avec l'augmentation de la fréquence de 0,01 à 5 Hz (Fig. 5). Toutefois, nous retrouvons toujours la relation ($G' \gg G''$) qui caractérise les empois et les gels d'amidon. Le niveau du module conservatif (G') est là encore dix fois supérieur au module dissipatif (G''). Ceci indique le caractère multiphasique du gel : plusieurs réseaux se superposent.

A 25°C, les gels d'amidon seul présentent un comportement linéaire jusqu'à 10% environ en déformation : le module complexe (G^*) reste à un niveau constant entre 1 et 10% (Fig. 6). Pour une déformation entre 10 et 30%, on observe une légère augmentation du module : le gel obtenu après 12 heures est rigide et bien structuré puisqu'il faut lui appliquer une déformation de 14% avant de voir une augmentation du module. La rupture du gel se produit pour une déformation entre 30 et 50%. Les différences entre les deux vitesses de cisaillement au cours de l'empesage sont négligeables. Les points obtenus après la rupture et donc la zone

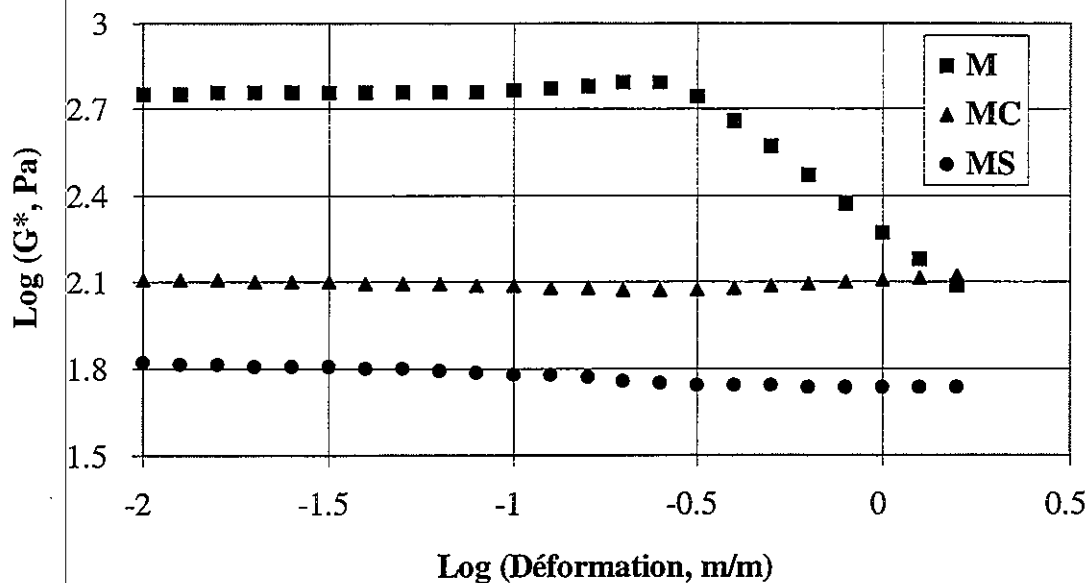


Fig. 6: Evolution du logarithme du module complexe (G^*) des gels d'amidon de maïs seul à 5% (M), soit avec 2.5% de caséinate de sodium (MC), soit avec 2.5% de protéines du lactosérum (MS) à 25°C en fonction du logarithme de la déformation.

d'irrégularité ne correspondent plus à la définition rigoureuse des modules. De même, les gels obtenus avec les mélanges amidon de maïs/protéines sont stables et résistants. Il faut appliquer une déformation supérieure à 100% pour provoquer la rupture des gels amidon de maïs/protéines lactières.

Références

- AGUILERA, J.M., ROJAS, E., LOZANO, S. -1994- Rheological, mechanical and microstructural properties of protein-starch gels. **Fourth European Rheology Conference**, Sevilla, Spain, pp. 209-211
- ALLONCLE, M., DOUBLIER, J.L. -1991- Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. **Food Hydrocoll.**, 5 455-467
- BARLOW, K.K., BUTTROSE, M.S., SIMMONDS, D.H., VESK, M. -1973- The nature of the starch protein interface in wheat endosperm. **Cereal Chem.**, 50 443-454
- BRETON, V., KOROLCZUK, J., DOUBLIER, J.L., MAINGONNAT, J.F. -1994- Influence du traitement thermique sur les propriétés rhéologiques d'amidon de maïs et de mélanges amidon/protéines lactières. **Actes du 7ème Colloque TIFAN**, Cologne du Gers, 12-14 septembre, 101-108
- BRETON, V., KOROLCZUK, J., DOUBLIER, J.L., MAINGONNAT, J.F. -1995- Rheological properties of maize starch pastes and gels. **Rheology** 95, 5 24-28
- DAHLE, L.K. -1971- Wheat protein-starch interaction in some starch-binding effects of wheat-flour proteins. **Cereal Chem.**, 48

707-714

- DOUBLIER, J.L. -1989- Rheological properties of cereal carbohydrates. in **"Dough rheology and baked product texture"** eds. H. Faridi, J.M. Faubion, Van Nostrand Reinhold, New-York, 111-155
- DOUBLIER, J.L., LLAMAS, G. -1993- A rheological description of amylose-amylopectine mixtures. in **"Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties"**, eds. Dickinson E., Walstra P., **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 138-146
- HERMANSSON, A.M.-1979- Protein/starch complex. 4159982 **U.S. Patent Office**
- KIM, J.M. -1987- Effect of starch on texture, structure and freeze-thaw stability of surimi gels. **Thesis, Univ. of Rhode Island, USA**
- KIM, J.M., LEE, C.M. -1987- Effect of starch on textural properties of surimi gels. **J. Food Sci.**, 52 722-725
- LELIEVRE, J., HUSBANDS, J. -1989- Effects of sodium caseinate on the rheological properties of starch pastes. **Starch**, 41 236-238
- LINDAHL, L., ELIASSON, A.C. -1986- Effects of wheat proteins on the viscoelastic properties of starch gels. **J. Sci. Food Agric.**, 37 1125-1132
- LING, L.H. -1984- Effect of heat denaturation of whey proteins on the rheological properties of corn starch-milk systems. **Thesis**
- MARZIN, C. -1993- Interactions caséines-polyosides, étude rhéologique. Certificat de biotechnologies, Nantes
- MARZIN, C., DOUBLIER, J.L., LEFEBVRE, J. -1994- Effect of sodium caseinate on pasting and gelation properties of starch. **Food Macromolecules and Colloids Conference**, Dijon
- MAURY, A., ROGUE, J. -1986- Les polysaccharides. **Biofutur**, sept. 86, 17-31
- MILES, M.J., MORRIS, V.J., ORFORD, P.D., RING, S.G. -1985a- The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydr. Res.**, 135 271-281
- SVEGMARK, K., KIDMAN, S., HERMANSSON, A.M. -1993- Molecular structures obtained from mixed amylose and potato starch dispersions and their rheological behaviour. **Carbohydr. Polym.**, 22 19-29
- TAKEUSHI, I. -1969- Interaction between protein and starch. **Cereal Chem.**, 46 570-579
- WONG, R.B.K., LELIEVRE, J. -1982a- Rheological characteristics of wheat starch pastes measured under steady shear conditions. **J. Appl. Polym. Sci.**, 27 1433-1440
- WU, M.C., LANIER, T.C., HAMANN, D.D. -1985- Thermal transitions of admixed starch/fish protein systems during heating. **J. Food Sci.**, 50 20-25

OBTENTION DE GEL PAR APPLICATION DE HAUTES PRESSIONS A UN CONCENTRE DE PROTEINES DE LAIT

Famelart M.H. (1), Chapron L. (1), Brulé G. (2), Maubois J.L. (1)

(1) INRA, Laboratoire de Recherches de technologie Laitière, 65, rue de St Briec,
35042 Rennes Cedex, France

(2) ENSAR, 65, rue de St Briec, 35042 Rennes Cedex

Avec la collaboration de Bretagne Biotechnologie Alimentaire

Résumé:

L'application de hautes pressions (400MPa-10 min) à un concentré de protéines de lait à 150 g.kg⁻¹ d'extrait sec conduit à l'obtention de gel. L'étude de la température au cours du traitement (4, 20 ou 40°C), de stockage (2j) et de mesure (4 ou 20°C), ainsi que du pH du concentré a été réalisée pour comprendre la nature des interactions formées. La force, l'élasticité et la blancheur du gel étaient mesurées, ainsi que le poids de sérum relargué et sa teneur en calcium. La fermeté, l'élasticité des gels diminuaient, et le poids de sérum augmentait avec l'augmentation de la température de traitement. Au cours du stockage à 20°C, la force et poids de sérum augmentaient. La force et l'élasticité des gels étaient maximales à pH 5,8-5,9. Ces résultats montrent que la dissociation de la micelle par les températures basses ou l'acidification est favorable à l'obtention de gels fermes.

Abstract:

Gels were obtained by high pressure treatment of milk concentrates at 150 g.kg⁻¹ dry content at 400MPa-10 min. The effect of the temperature of treatment (4, 20 or 40°C), of storage time (2 d) and of measurements (4, 20°C), and of the pH of the concentrates was studied to understand the nature of involved interactions. The force, elasticity and lightness of gels were measured, as the serum weight and its calcium concentration. Gel firmness and elasticity decreased and the serum weight increased with the increase in treatment temperature. During storage at 20°C, gel firmness and serum weight increased. Firmness and elasticity of gels were maximal at pH 5.8-5.9. These results showed that micelle dissociation either by low temperature or acidification was favourable to the formation of firm gels.

INTRODUCTION

D'après Famelart *et al.* (1997), un traitement de hautes pressions de 200 ou 400 MPa pendant 10 min à 20°C appliqué à un concentré de lait obtenu par ultrafiltration ou microfiltration à 80-120 g.kg⁻¹ de protéines conduit à l'obtention de gels, alors qu'un lait additionné de caseinate de sodium à la même teneur en protéine ne gélifie pas. Les gels les plus fermes sont obtenus à 400 MPa à la teneur la plus élevée en protéines, à pH 5,9, sans ajout de chlorure de sodium, ni de citrate de sodium. L'ajout de citrate était favorable à l'augmentation de fermeté quand la teneur en protéines était maximale et que le pH valait 6,6. L'objectif de ce travail était de poursuivre l'étude des facteurs de la gélification des concentrés de lait par les hautes pressions, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Nous avons étudié l'influence de la température lors du traitement de pressurisation, de la température de conservation et des mesures rhéologiques, du pH du concentré, ainsi que l'influence de l'ajout de chlorure de calcium et de citrate de sodium.

MATERIELS ET METHODES

Concentrés

Une poudre de lait écrémé cru microfiltré (extrait sec 933,8; matière azotée totale 609,4; matière azotée non caséinique 63,6; matière azotée non protéique 10,8 g.kg⁻¹; Schuck *et al.*, 1994) était dissoute dans de l'eau milli-Q contenant 0,2 g.kg⁻¹ d'azoture de sodium à 50°C sous forte agitation mécanique. Le pH était ajusté à 5,9, sauf lorsque des valeurs de pH sont spécifiées. L'ajustement du pH se faisait à l'aide de HCl 1N sous agitation. L'extrait sec final était de 168,9 g.kg⁻¹ pour l'étude de la température et de 146,8-153,5 g.kg⁻¹ pour la suite de l'étude. L'addition de chlorure de calcium à une concentration finale de 5,1 g.kg⁻¹ (46 mM en CaCl₂) a été effectuée par ajout d'une solution mère à 255,27 g.kg⁻¹ de CaCl₂ et l'addition de citrate de sodium à une concentration finale de 0, 0,25 g.kg⁻¹ (1,3 mM en citrate) ou 0,5 g.kg⁻¹ (2,6 mM en citrate) de citrate, par ajout de solutions mères à 25 g.kg⁻¹ de citrate à pH 5,2. Les ajouts étaient réalisés sous agitation au Polytron et le pH était ajusté à 5,9 après addition des sels. Les concentrés sont conditionnés par fractions de 100 ml en boyaux plastiques de 22,3 mm de diamètre (EDL, Krehalon, France) fermés par 2 noeuds à chaque extrémité et stockés une nuit à température ambiante.

Pressurisation

La pressurisation avait lieu le lendemain sur un pilote GEC ALSTHOM ACB à 400 MPa pendant 10 min. Le temps de montée et de descente de la pression était respectivement d'environ 135 s et 60 s. La température au cours de la pressurisation était régulée à 20°C, sauf lors de l'étude de l'effet de la température.

Caractérisations

Les caractérisations sont faites l'après-midi du jour de pressurisation (J0), et éventuellement pendant les 2 jours suivants (J+1, J+2). Dans le cas de l'étude de la température, les gels étaient conservés soit à 4°C soit à 20°C immédiatement après pressurisation et caractérisés à leur température respective de stockage. Pour l'étude du

pH et de l'addition des sels, les gels sont conservés à 4°C et caractérisés à J0 après thermostatisation à 20°C pendant 1 h. Les gels étaient démoulés et coupés en tronçons de 20 mm d'épaisseur. La force de résistance des gels était mesurée à 6 mm d'enfoncement (30% enfoncement) à 1 mm.s⁻¹ à l'aide du TA-XT2 (Rhéo, France) équipé d'un capteur de 5 kg et d'un plateau inox de 29 mm de diamètre. L'élasticité était calculée comme le rapport de la force à 10 min de relaxation et de la force avant le début de la relaxation, après un enfoncement du plateau de 2 mm à 10 mm.s⁻¹. La blancheur était mesurée comme le L du système L,a,b, mesuré sur un colorimètre (CR-300, Minolta) calibré avec une plaque blanche (Minolta, Y=92,4; x=0,3161; y=0,3325). Le gel (environ 5 mm d'épaisseur) était placé contre une plaque de verre de façon à couvrir toute la fenêtre de mesure du colorimètre et 3 mesures successives se faisaient à travers le verre. Les gels étaient centrifugés en 2 fractions de 22,4 g chacune à 10 900 g pendant 20 min à 20°C dans des tubes Nalgène de 50 ml. Le sérum relargué était mesuré par pesée après retournement. Les quantités de protéines dans ces sérum relargués étaient estimées par mesure de densité optique à 280 nm après dilution environ au 1/500 dans de l'EDTA (10 mM, pH 10) et le calcium étaient mesuré par spectrométrie d'absorption atomique selon la méthode de Brulé *et al.* (1974) dans le concentré avant pressurisation et dans les sérums relargués.

RESULTATS

Effet de la température de pressurisation pour les gels mesurés à 4°C à J0

L'augmentation de la température de pressurisation de 4 à 40°C s'accompagnait d'une diminution de la force et de l'élasticité des gels, d'une augmentation de la blancheur des gels, et du poids de sérum relargué (Fig.1). Les concentrations en calcium dans les sérums augmentaient lorsque la température de pressurisation augmentait de 20 à 40°C. Par contre, les gels pressurisés à 4°C avaient une concentration en calcium dans le sérum un peu plus élevée qu'après une pressurisation à 20°C.

Evolution au cours du stockage à 4°C

La force des gels évoluait peu au cours du stockage, tandis que l'élasticité des gels montrait une nette augmentation, de 24 à 34% pour les concentrés pressurisés à 4°C. Les concentrations en calcium des sérums diminuaient au cours du stockage pour les concentrés pressurisés à 4°C, de 0,84 à 0,80 g.kg⁻¹ de sérum. La blancheur des gels diminuait faiblement pour les concentrés pressurisés à 40°C, de 81 à 78. Les quantités de sérum relargués n'évoluaient pas.

Effet de la température de pressurisation pour les gels mesurés à 20°C à J0

Les mêmes observations sont faites à 20°C : l'augmentation de la température de pressurisation s'accompagne d'une diminution de la force, et de l'élasticité des gels, et d'une augmentation des poids de sérum relargués. Par contre, la blancheur des gels était indépendante de la température de pressurisation. Les concentrations de calcium des sérums montraient la même tendance qu'à 4°C : une diminution de la concentration en

calcium des sérums quand la température de pressurisation passe de 4 à 20°C, et une augmentation quand la température passe de 20 à 40°C. Toutefois, la diminution des concentrations de calcium quand la température de pressurisation augmentait de 4 à 20°C était plus importante pour les gels mesurés à 20°C que dans le cas des gels mesurés à 4°C.

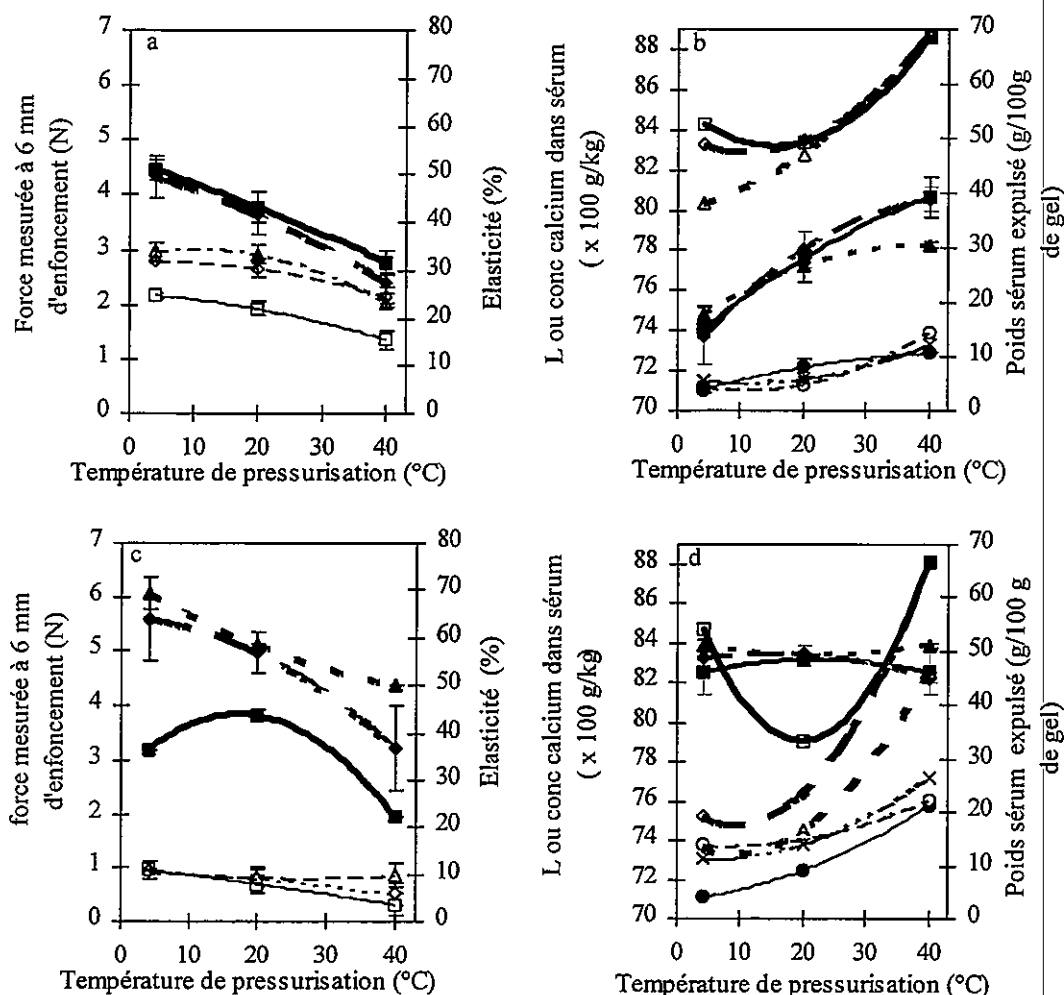


Fig 1 : Effet de la température de pressurisation sur la force (en N), l'élasticité (en %), la blancheur (L) des gels, ainsi que le poids de sérum relargué (en g/100g de gel) et la concentration en calcium dans ces sérums (en x 100 g/kg).

a et b : gels stockés et mesurés à 4°C, c et d : gels stockés et mesurés à 20°C.

a et c : trait épais : force; trait fin : élasticité; trait continu : J0, tirets : J+1; pointillés : J+2;

b et d : trait épais : calcium; trait moyen : L; trait fin : poids sérum relargué; trait continu J0, tirets : J+1; pointillés : J+2;

Evolution au cours du stockage à 20°C

La force des gels et les poids de sérum relargués augmentaient fortement au cours du stockage à 20°C, tandis que l'élasticité et la blancheur des gels ne montraient que de faibles variations. Les forces des gels après 2 j de conservation à 20°C étaient plus élevées qu'à 4°C. Les concentrations en calcium des sérums diminuaient comme au

cours du stockage à 4°C, mais dans une plus forte proportion et pas seulement pour les gels préparés à 4°C. La concentration en calcium diminuait de 0,85 à 0,75 g.kg⁻¹ pour les gels formés à 4°C et de 0,88 à 0,83 g.kg⁻¹ pour les gels formés à 40°C.

Pour l'ensemble des conditions de cette étude, les valeurs d'élasticité étaient faibles, inférieures à 35% pour les gels stockés et mesurés à 4°C et encore plus faibles pour les gels mesurés et stockés à 20°C, puisqu'elles étaient inférieures à 10%.

La blancheur des gels étaient aussi beaucoup plus élevée pour les gels stockés et mesurés à 20°C qu'à 4°C.

La concentration en protéines des sérums relargués présentait la même allure que les concentrations en calcium, sauf que les concentrations protéiques pour les gels stockés à 20°C étaient supérieures à celles des gels conservés à 4°C.

Effet de l'addition de chlorure de calcium et de citrate de sodium

Aucun effet de l'ajout de chlorure de calcium ou de citrate de sodium n'a été observé sur les mesures rhéologiques des gels, pour les 2 répétitions. Tout au plus une augmentation de la concentration de calcium dans les sérums relargués lors de l'ajout de chlorure de calcium. Vingt % du calcium ajouté se retrouvaient dans les sérums (environ 1 g.kg⁻¹ d'augmentation de la concentration en calcium dans les sérums).

Effet du pH des concentrés

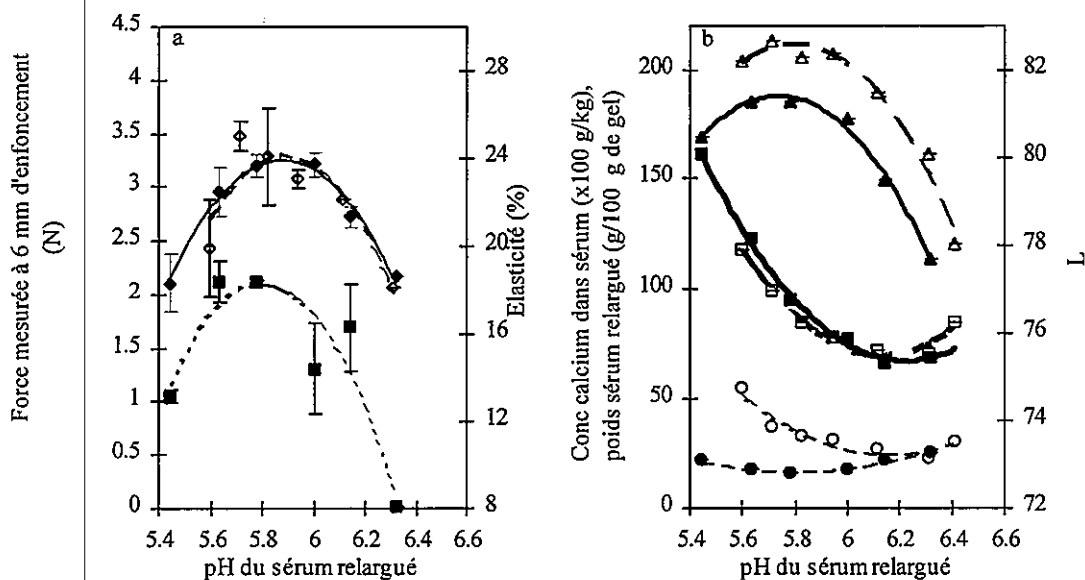


Fig 2 : Effet du pH du sérum relargué (ou du concentré) sur :
a : la force et l'élasticité des gels; ◆, ◇ : force (trait continu et tirés pour les 2 répétitions); trait pointillé : élasticité;
b : le poids de gel relargué (trait fin), la concentration en calcium des sérums (trait épais) et la blancheur des gels (trait moyen).

Les valeurs maximales de la force, de l'élasticité et de la blancheur des gels étaient obtenues aux environ de pH 5,8-5,9. Le poids de sérum relargué montrait aussi un minimum entre pH 5,8 et 6,2. Les concentrations en calcium des sérums étaient presque constantes à $0,7 \text{ g.kg}^{-1}$ ou diminuaient faiblement entre pH 6,4 et 6,1, puis elles augmentaient jusqu'à $1,6 \text{ g.kg}^{-1}$ à pH 5,4. Les concentrations en protéines dans les sérums relargués étaient minimales à pH 5,8-5,9.

DISCUSSION

L'application d'un traitement haute pression de 400MPa pendant 10 min à un concentré de protéines laitières permet d'obtenir des gels. On sait que le lait soumis à un traitement de hautes pressions de 100 à 600 MPa subit des modifications physicochimiques et d'aspect : la blancheur du lait diminue, les micelles de caséine sont fragmentées, les concentrations de minéraux sériques augmentent légèrement, l'azote et la teneur en β -lactoglobuline contenus dans le sérum diminuent et l'hydrophobicité exposée ou de surface augmente (Johnston, 1995; Gaucheron *et al.*, 1997). La gélification des concentrés de protéines de lait serait due à la présence des caséines sous forme micellaire. En effet, les protéines sériques seules ne conduisent pas l'obtention de gel à ces valeurs de pH (Famelart *et al.*, 1997). Par ailleurs, des dispersions de micelles de caséines natives dans de l'eau ont également permis d'obtenir des gels (résultats non publiés). Cette gélification est probablement le fait des interactions non covalentes, car aucun travail n'a reporté, pour l'heure, une formation de liaisons covalentes par traitement de hautes pressions. Il est connu que les hautes pressions peuvent stabiliser les interactions hydrogènes, et déstabiliser les interactions hydrophobes (Heremans, 1995), ce qui est à d'ailleurs à l'origine de la dénaturation des protéines globulaires, et à la formation de gels de protéines de blanc d'oeuf ou de lactosérum par pressurisation (Van Camp & Huyghebaert, 1995; Funtenberger *et al.*, 1995).

Ce travail avait pour objectif de préciser la nature des interactions mises en jeu. Par modification de la température du traitement, c'est la présence d'interactions hydrophobes qui est testée, tandis que le rôle des interactions électrostatiques est étudié, par modification du pH ou de la force ionique.

Lorsque la température de pressurisation augmentait de 4 à 40°C, les gels étaient de plus en plus agrégés (L augmente), de moins en moins fermes (force diminue) et de moins en moins élastiques. Ils retenaient moins bien leur sérum après une centrifugation, et la teneur en calcium retenu dans le gel diminuait (calcium des sérum augmente). L'augmentation de la température du traitement de pressurisation ne s'est pas accompagnée d'une augmentation de fermeté des gels et de leur aptitude à retenir le sérum; ceci peut vouloir dire que, soit les interactions hydrophobes ne joueraient aucun rôle dans l'élaboration du réseau, soit que l'élaboration du réseau nécessiterait d'affaiblir les interactions hydrophobes natives de la micelle. La réduction des interactions hydrophobes intramicellaires par les basses températures pendant le traitement de hautes pressions permettrait l'apparition en surface de sites hydrophobes, et la création de nouvelles interactions hydrophobes intermicellaires.

Au cours du stockage, la concentration en calcium retenu dans les gels augmentait, surtout dans le cas des gels conservés et mesurés à 20°C. Cette augmentation de la

concentration de calcium dans le réseau s'accompagnait d'une forte augmentation de la fermeté des gels. Les gels évoluaient au cours du stockage à 20°C; le calcium semblait migrer vers le gel, provoquant probablement une réorganisation du réseau.

Tout ce qui est favorable à la dissociation de la micelle apparaît comme un facteur favorable à l'obtention des gels : c'est le cas des basses températures appliquées lors de la pressurisation et de l'acidification. Dans une étude préalable, Famelart *et al.* (1997) ont montré que la pressurisation de concentrés de lait à 400 MPa pendant 10 min conduit également à la formation de gels. Lorsque la concentration en protéines est maximale (114 g.kg⁻¹) et le pH maximal (pH 6,6), un ajout de citrate à 4 g.kg⁻¹ augmente la fermeté des gels. La dissociation de la micelle par l'ajout de citrate est donc également favorable à la formation des gels. Dans cette étude, un effet positif du citrate n'a pas été observé. Ceci est probablement dû au fait que les concentrations en citrate étaient plus faibles (0,25 ou 0,50 g.kg⁻¹) que dans l'étude de Famelart *et al.* en 1997 (2 ou 4 g.kg⁻¹). Par ailleurs, l'effet positif du citrate dans Famelart *et al.* (1997) est observé exclusivement à pH 6,6, c'est-à-dire en l'absence de dissociation de la micelle par acidification. L'ajout de citrate dans l'étude présente a été réalisé à pH 5,9, donc en présence d'une légère dissociation de la micelle par l'acidification.

Les effets positifs des facteurs étudiés sur la formation de gels de protéines de lait peuvent s'expliquer d'une part par la dissociation des interactions hydrophobes par les basses températures et d'autre part par la dissociation des minéraux colloïdaux par les basses températures, l'ajout de citrate et la réduction du pH. En effet, selon Davies et White (1960), les concentrations de calcium et de phosphore ultrafiltrables du lait augmentent lorsque la température diminue de 20 à 3°C; de faibles augmentations sont également rapportées par Dalglish et Law (1989). Cette solubilisation minérale peut être corrélée à l'augmentation de la solubilité du phosphate de calcium (Pierre et Brulé, 1981). L'effet positif de l'abaissement du pH rapporté par Famelart *et al.* (1997) étaye aussi l'hypothèse de l'importance de la structure des micelles. En effet entre pH 6,6 et 6,0, la voluminosité de la micelle diminue par réduction de la charge des chaînes protéiques. Banon et Hardy (1992) expliquent cette réduction de voluminosité par le placage du caseinomacropéptide, sorte de cheveux du colloïde, sur la surface de la micelle. Ce placage entraînerait une diminution de la protection stérique des micelles contre l'agrégation et serait favorable à la formation d'interactions.

L'évolution de la teneur en calcium des sérums (Fig.1) est contraire à l'effet de la température seule. Il est bien connu, en effet, que les minéraux de la phase colloïdale sont déplacés vers la phase aqueuse lors d'un refroidissement du lait (Walstra et Jenness, 1984). Ceci prouve que les minéraux joueraient un rôle dans la formation du réseau. Le froid peut dissocier le calcium de la micelle et le rendre disponible pour participer à l'élaboration du réseau au cours de la pressurisation. Ceci explique que les teneurs en calcium retenues dans les gels réalisés à 4°C étaient plus élevées que pour des gels réalisés à 40°C. Cette rétention du calcium dans le réseau s'accompagnait d'ailleurs d'une fermeté plus élevée.

La courbe de l'évolution de la concentration en calcium des sérums en fonction du pH de l'exsudat (et donc du pH des concentrés avant pressurisation) montrait une faible évolution entre pH 6,4 et 6,1. Pourtant, la courbe de la concentration en calcium

ultrafiltrable du concentré en fonction du pH doit montrer une augmentation régulière avec le pH décroissant (Le Graet & Brulé, 1993). La concentration en calcium dans les sérums relargués était donc anormalement basse pour les pH inférieurs à 6,2. Ces résultats indiquent que le calcium devrait jouer un rôle dans l'édification du réseau, puisqu'il est probablement retenu dans les gels. Pourtant, l'étude n'a pas montré d'effet du calcium ajouté sur les fermetés des gels. Les basses températures comme 4°C ou l'acidification solubilisent probablement du phosphate de calcium. C'est sous cette forme qu'il pourrait être retenu dans les gels. Par contre, l'ajout de chlorure de calcium induit une augmentation de calcium ionique, de calcium dissout, et de phosphate et citrate de calcium colloïdal (Van Hooydonk *et al.*, 1986). Mais ces sels de calcium n'ont pas nécessairement les mêmes structures que les sels colloïdaux natifs, et peuvent ne pas intervenir sur la formation des gels.

Les gels de protéines de lait obtenus par pressurisation présentaient des valeurs d'élasticité faibles. Ces gels peuvent adopter la forme du récipient dans lequel on les moule, après pressurisation.

REFERENCES

- Banon S. & Hardy J. (1992). A colloidal approach of milk acidification by glucono-delta-lactone. *J. Dairy Sci.*, **75**, 935-941.
- Brulé G., Maubois J.L. & Fauquant J. (1974). Etude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. *Lait*, **54**, 600-615.
- Dalgleish D.G. & Law A.J.R. (1989). pH-Induced dissociation of bovine casein micelles II. Mineral solubilization and its relation to casein release. *J. Dairy Res.*, **56**, 727-735.
- Davies D.T. & White J.C.D. (1960). The use of ultrafiltration and dialysis in isolating the aqueous phase of milk and in determining the partition of milk constituents between the aqueous and dispersed phases. *J. Dairy Res.*, **27**, 171-190.
- Famelart M.H., Chapron L., Brulé G. & Maubois J.L. (1997). Soumis à *J. Food Eng.*
- Funtenberger S., Dumay E. & Cheftel J.C. (1995). Pressure-induced aggregation of β -lactoglobulin in pH 7.0 buffers. *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.*, **28**, 410-418.
- Gaucheron F., Famelart M.H., Mariette F., Raulot K., Michel F. & Le Graet Y. (1997). Combined effect of temperature and high-pressure treatments on physicochemical characteristics of skim milk. *Food Chem.*, **59**, 439-447.
- Heremans K. (1995). High pressure effects on Biomolecules. In *High pressure processing of foods*, Ed. Ledward D.A., Johnston D.E, Earnshaw R.G & Hasting A.P.M., Nottingham Univ. Press.
- Johnston D.E. (1995). High pressure effects on milk and meat. In *High pressure processing of foods*, Ed. Ledward D.A., Johnston D.E, Earnshaw R.G & Hasting A.P.M., Nottingham Univ. Press.
- Le Graet Y. & Brulé G., (1993). Les équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique. *Lait*, **733**, 51-60.

- Pierre A. & Brulé G., (1981). Mineral and protein equilibria between the colloidal and soluble phases of milk at low temperature. *J. Dairy Res.*, **48**, 417-428.
- Schuck P., Piot M., Mejean S., Fauquant J., Brulé G. & Maubois J.L. (1994). Déshydratation des laits enrichis en caséine micellaire par microfiltration; comparaison des propriétés des poudres obtenues avec celles d'une poudre de lait ultrapropre. *Lait*, **74**, 47-63.
- Van Camp J. & Huyghebaert A. (1995). A comparative rheological study of heat and high pressure induced whey protein gels. *Food Chem.*, **54**, 357-364.
- Van Hooydonk A.C.M., Hagedoorn H.G. & Boerrigter I.J. (1986). The effect of various cations on the renneting of milk. *Neth. Milk Dairy J.*, **40**, 369-390.
- Walstra P. & Jenness R. (1984). *Dairy chemistry and physics*, Wiley, New York.

UTILISATION DE LA COMPRESSION UNIAXIALE A VITESSE CONSTANTE DANS L'ETUDE DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES PATES BISCUITIÈRES

1) MAACHE-REZZOUG. Z.

Université de La Rochelle. Laboratoire Maîtrise des technologies Agro-Industrielles (LMTAI). Avenue Marillac 17042 La Rochelle Cedex 1.
Email : zrezzoug@lmtai.univ-lr.fr.

2) BOUVIER. J.M.

CLEXTRAL. 1, Rue du Colonel Riez. B.P. 10.- 42702 FIRMINY Cedex.

3) ALLAF .K.

Université de La Rochelle. Laboratoire Maîtrise des technologies Agro-Industrielles (LMTAI). Avenue Marillac 17042 La Rochelle Cedex 1.
Email : kallaf@lmtai.univ-lr.fr.

4) TAYEB .J.

Biscuiterie Nantaise (B.N). 60200 Compiègne.

Résumé

Des échantillons cylindriques de pâte biscuitière ont été sollicités en compression uniaxiale, à vitesse constante. L'influence du temps de repos de la pâte et de la température des échantillons testés a été étudiée sur les rhéogrammes obtenus. Les résultats montrent que F_{max} (force maximale) augmente avec le repos de la pâte pour se stabiliser à 40 minutes environ. L'accroissement de la température de la pâte induit une diminution de la hauteur des rhéogrammes, qui se traduit par des F_{max} faibles. Par ailleurs, nous avons étudié l'effet de la vitesse de sollicitation sur deux paramètres rhéologiques; la viscosité de la pâte et le temps de relaxation obtenus à partir des rhéogrammes, décrits par le modèle de Maxwell convecté. L'augmentation de la vitesse de compression est suivie par un accroissement de la viscosité et une diminution du temps de relaxation.

Summary

Cylindrical biscuit dough samples have been solicited by uniaxial compression, at constant crosshead speed. The influence of the rest time of the dough and the sample temperature has been studied with the obtained

rheograms. Results shows that F_{max} (maximal force) increases with the rest time and stabilise up to 40 minutes approximately. The increase of the temperature induces a diminution of rheograms height, which translated into weak F_{max} . Furthermore, we have studied the effect of compressional crosshead speed on two rheological parameters; the viscosity and the relaxation time obtained from rheograms described by the convected Maxwell model. The increase of crosshead speed is followed by an increase of the viscosity and a diminution of the relaxation time.

I. INTRODUCTION

La maîtrise des procédés industriels nécessite la prise en compte de la qualité du produit fini. L'analyse et la quantification de cette qualité, en vue d'intervenir en temps réel, restent les principaux objectifs de l'industrie moderne. Apprécier la qualité des pâtes est un bon moyen de cerner les limites du procédé de fabrication, mais également d'apprécier l'aptitude technologique de la farine. L'introduction de l'aspect rhéologique des pâtes dans l'industrie biscuitière, est d'un intérêt technologique évident. En effet, il intervient à tous les niveaux de la fabrication : pétrissage, phase de repos relaxation, laminage-découpe, et début de cuisson.

La pâte de farine de blé présente un comportement viscoélastique combinant à la fois les propriétés d'un fluide purement visqueux et d'un solide élastique, solide de Hooke, (HIBBERT et PARKER, 1975 ; FAUBION et HOSENEY, 1990). Pendant longtemps, le comportement viscoélastique des pâtes de farine a été appréhendé suivant une approche globale, basée sur des mesures empiriques (SCOTT BLAIR, 1967 ; 1969) obtenues avec des instruments spécifiques conçus à cet effet ; tels que l'amylographe Brabender, l'alvéographe de Chopin (POMA et BURE, 1967) et le farinographe (BLOKSMA, 1972a). Cependant, il a été difficile d'établir des liens entre les paramètres empiriques et les grandeurs rhéologiques. D'autre part, l'approche rhéologique de la pâte par viscosimétrie (BLOKSMA et NIEMAN, 1975 ; WANG, 1991) ou par déformation en extension de la pâte, principalement l'extensographe (NAFIDI, 1988 ; RASPER *et al.*, 1991), n'est pas adaptée à ce type de produit, puisque très concentré (18 % de teneur en eau environ). En ce qui concerne les appareils d'élongation uniaxiale (RASPER, 1975), si la méthode convient pour tester ce type de pâte, les protocoles expérimentaux sont complexes, tant au niveau de la mise en forme des échantillons que du test lui-même. Par ailleurs, très peu d'études ont été entreprises sur le comportement des pâtes de farine de blé en compression uniaxiale. BAGLEY et CHRISTIANSON (1986, 1987, 1988) ont utilisé ce mode de déformation dans l'étude des propriétés rhéologiques des pâtes de farine de blé à faible teneur en eau. Les difficultés théoriques restent identiques à

celles des tests d'élongation, mais le mode de déformation est plus facilement réalisable sur le plan expérimental. Ces mêmes auteurs ont interprété les rhéogrammes obtenus, représentant l'évolution de la contrainte en fonction du temps, par un modèle viscoélastique linéaire : le modèle de Maxwell convecté, qui a déjà été utilisé en 1977 par PETRIE pour décrire des essais en élongation uniaxiale.

II. MATERIELS ET METHODES

Mesure des propriétés rhéologiques

Les pâtes biscuitières ont été réalisées à l'aide d'un pétrin de laboratoire suivant un protocole bien établi (MAACHE-REZZOUG, 1995). Les températures en fin de pétrissage ont été maîtrisées au demi-degré près, par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe. Les pâtes ont été ensuite stockées dans une enceinte régulée à 31°C. La mise en forme cylindrique des pâtons (25 mm de diamètre et 20 mm de hauteur) réalisée à l'aide d'un découpoir mécanique a permis de minimiser les "erreurs" de découpe. La mise en forme se fait à l'intérieur d'une enceinte thermorégulée de façon à maintenir aux différents échantillons des températures voisines (écart maximum de 0,3°C).

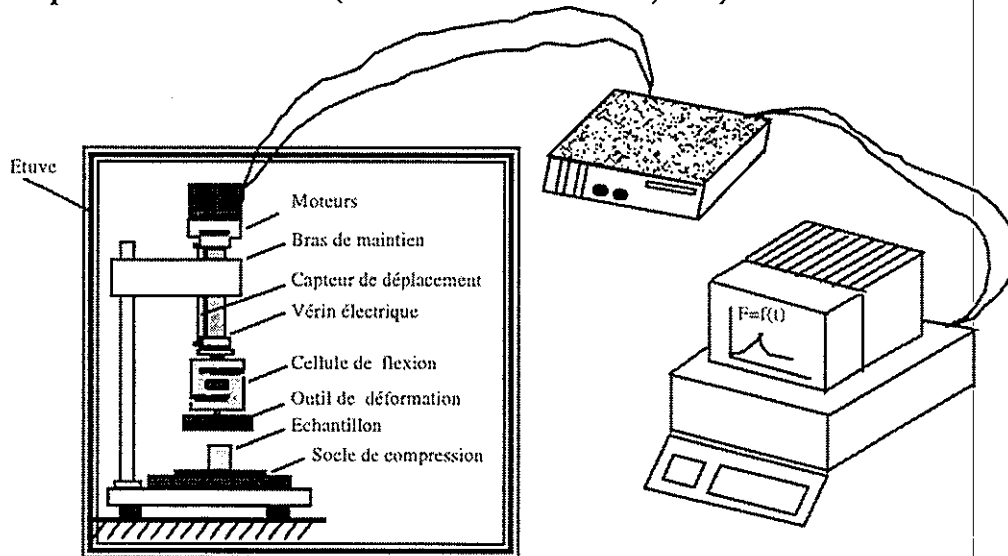


Figure 1 : Dispositif expérimental.

Les propriétés rhéologiques des pâtes biscuitières sont mesurées au moyen d'un test de compression uniaxiale à vitesse constante fixée à 0,7 mm/s. Le dispositif expérimental (Figure 1) comporte un vérin différentiel actionné par deux moteurs pas à pas. Un micro-ordinateur P.C. qui permet le pilotage du vérin et le suivi de l'évolution de la force dans le temps. Les plaques parallèles de compression sont largement lubrifiées avec de l'huile de silicone. L'intérêt de la lubrification est d'atténuer les frottements entre

l'échantillon sollicité et les deux plateaux de compression (CULIOLI et SHERMAN, 1976). En effet, elle permet de se rapprocher des conditions idéales de déformation, en retardant l'apparition de la forme tonneau, l'échantillon garde une forme parfaitement cylindrique lorsque les taux de déformation sont importants.

Analyse des rhéogrammes

Les rhéogrammes obtenus sont des courbes représentant la réponse en force de l'échantillon en fonction du temps pour une déformation apparente de 50 %. Le profil-type est présenté sur la figure 2, il comporte deux phases: une phase de compression, obtenue par déformation du pâton à vitesse constante, et une phase de relaxation de la contrainte à déformation constante.

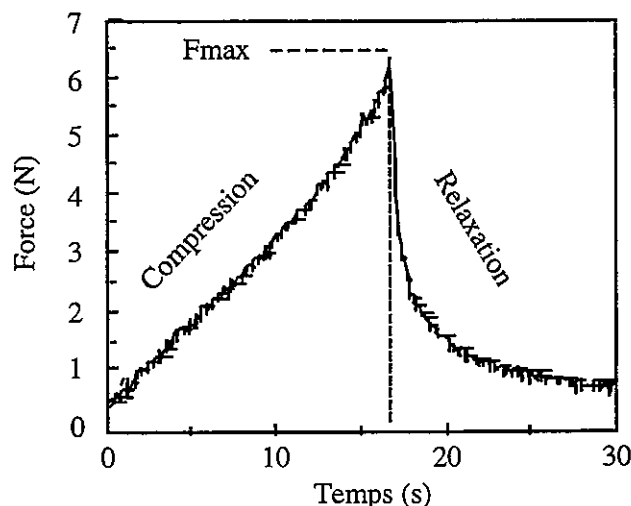


Figure 2 : Rhéogramme-type obtenu en compression-relaxation pour une déformation apparente de 50 % et une vitesse de déplacement de 0,7 mm/s.

Modélisation

Le modèle de Maxwell convecté a été retenu pour caractériser rhéologiquement les pâtes biscuitières. Sa loi de comportement fait appel à la contrainte mesurée lors de la sollicitation du matériau. Dans notre cas, cette grandeur n'est pas une donnée expérimentale directement accessible. Pour transformer les rhéogrammes Force-Temps, en rhéogrammes Contrainte-Temps, nous avons considéré la surface de contact comme "idéale". L'échantillon est supposé conserver lors de la déformation son volume et une forme parfaitement cylindrique. La surface idéale pour une déformation isovolume et parfaitement cylindrique s'exprime alors, à un instant t quelconque, par la relation :

$$S(t) = \frac{h_0}{h(t)} S_0$$

Où, S_0 et $S(t)$ sont respectivement, la surface initiale et la surface de contact échantillon/plaque de compression à un instant t . h_0 et $h(t)$ sont respectivement la hauteur initiale du pàton et la hauteur de l'échantillon à un instant t . Les courbes force-temps ont été converties en rhéogrammes contrainte-temps, la contrainte $T(t)$ étant donnée par la relation :

$$T(t) = \frac{F(t)}{S(t)}$$

Les courbes Contrainte-Temps ont été décrites par le modèle de Maxwell convecté (BAGLEY *et al.*, 1988) :

$$\lambda^2 \ddot{T} + 2\lambda \dot{T} + \left[1 - 2\lambda^2 \frac{V_0^2}{h^2} \right] T = 3\eta \frac{V_0}{h} \quad \text{Avec, } h=h(t)=h_0 - V_0 \cdot t$$

V_0 est la vitesse linéaire constante de l'outil de déformation ($m.s^{-1}$). λ et η sont respectivement le temps caractéristique du produit (s) et la viscosité de cisaillement (Pa.s).

La résolution de l'équation différentielle et l'identification de λ et η ont été faites numériquement en utilisant le support d'une base de données mathématiques (bibliothèque IMSL). La pertinence du programme d'optimisation des deux paramètres a été vérifiée sur des rhéogrammes de pâtes biscuitières obtenus par compression uniaxiale à vitesse constante de 0,7 mm/s (MAACHE *et al.*, 1993), où le modèle traduit correctement les résultats expérimentaux dans la gamme de déformation étudiée.

III : RESULTATS

III.1 : L'influence du temps de repos

Au laboratoire, le test de compression-relaxation a débuté après 5 minutes de repos de la pâte, temps nécessaire pour découper le premier pàton ; les essais suivants ont été effectués à raison d'un essai toutes les 5 minutes. Il faut noter que les essais de compression relaxation ne sont comparables qu'à des temps de repos identiques (la consistance de la pâte évoluant dans le temps), chaque point de la courbe a été répété trois fois. Soulignons que, l'exploitation des temps de repos importants (supérieurs à 60 min. par exemple) est quasi-impossible, vu qu'on est confronté au dessèchement et à l'effritement des pâtes, même en maintenant aux pàtons des températures constantes.

Sur la figure 3, on constate que l'augmentation du temps de repos de la pâte est suivie par un accroissement de la force maximale (F_{max}), augmentation quasi-linéaire jusqu'à 25 minutes de repos de la pâte pour se

stabiliser aux temps de repos supérieurs. Le repos permet d'homogénéiser l'hydratation du réseau gluténique de manière à optimiser le développement des biscuits dans le four. Un temps de repos minimum est nécessaire pour stabiliser la pâte sur la ligne de production, et ce dans le but de mieux maîtriser les dimensions des biscuits, la longueur notamment.

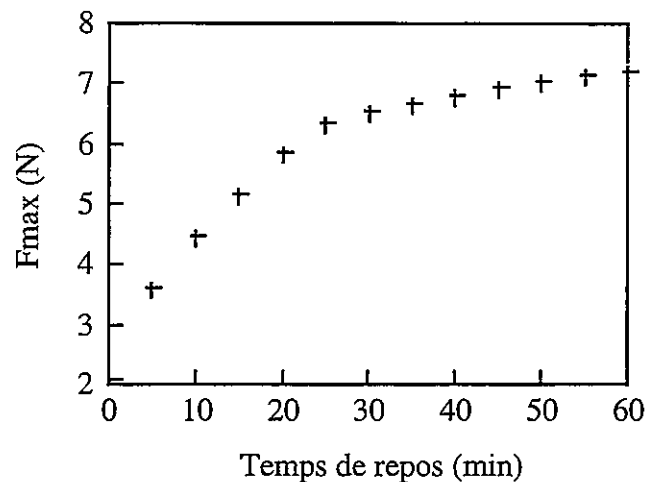


Figure 3 : Impact du temps de repos sur Fmax mesuré à 50 % de déformation apparente. Essais réalisés sur une farine de blé M, lot 1108.

III.2 : Influence de la température

La température est un paramètre clé dans le protocole expérimental. En effet, elle intervient à plusieurs niveaux. Tout d'abord lors du pétrissage; il est impératif de maîtriser la température de la pâte en fin de pétrissage. Sur la ligne de production, toute variation de la température affecte directement l'aptitude technologique de la pâte et par voie de conséquence, les dimensions des biscuits en sortie de four. Ensuite, lors du repos de la pâte, une température élevée favorise le dessèchement de la pâte en surface (appelé "effet de croûte").

Afin de ressortir l'effet de la température sur le paramètre réponse Fmax, quatre pâtes de formulation identique ont été fabriquées par le pétrin de laboratoire à partir d'une même farine S (lot 1106). Pour les quatre essais, bien que les quantités d'agents liants (sucre, eau et agents levants) aient été maintenues constantes, des écarts significatifs de température en fin de pétrissage (environ 5°C) ont été obtenus en modifiant la température des prémélanges liquides et de l'eau circulant dans la double enveloppe.

La figure 4 montre l'évolution de la force maximale (Fmax) en fonction du temps de repos, pour quatre températures différentes. L'écart de température entre ces pâtes se traduit directement par des différences significatives au niveau de Fmax. En effet, plus la température est élevée,

plus F_{max} est faible. L'accroissement de la température provoque un adoucissement de la texture du mélange (essai 4), la pâte est douce et collante. Cependant, l'abaissement de la température provoque l'effet inverse ; les pâtes sont plus fermes et plus consistantes. En outre, le profil non régulier de l'essai 4 montre la sensibilité des mesures à la découpe des pâtons, vu qu'il s'agit d'une pâte difficilement maniable, car extrêmement douce.

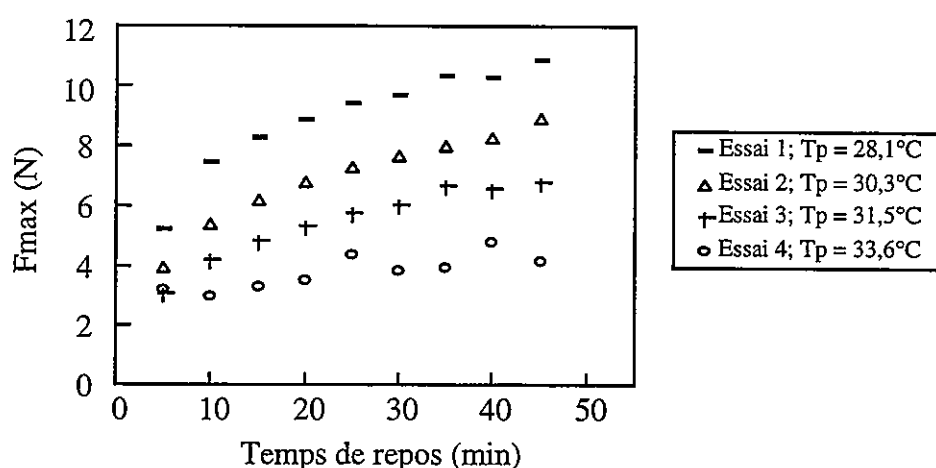


Figure 4 : influence du temps de repos sur la force maximale enregistrée (F_{max}). Chaque point expérimental représente une moyenne de trois valeurs. T_p , étant la température enregistrée en fin de pétrissage.

III.3 : Rôle de la vitesse de compression

La vitesse de compression affecte les critères rhéologiques lorsque le matériau est viscoélastique avec un comportement non linéaire. Aussi, il est nécessaire d'étudier son influence sur les variables réponses sélectionnées en compression uniaxiale, qui sont la viscosité et le temps de relaxation. Ainsi, dans une étude spécifique, a été explorée une gamme de vitesse allant de 2,5 à 0,05 mm/s, sur des pâtes fabriquées au laboratoire et parfaitement identiques. Vue la faible dispersion des résultats sur chacune des séries d'essais, toute variation notée lors de ces essais est le résultat d'un effet de la vitesse de compression.

L'exploitation à l'aide du modèle de Maxwell convecté des rhéogrammes obtenus avec des vitesses de déformation de 2,5 à 0,5 mm/s n'a pas posé de problème. Cependant, le programme d'optimisation diverge pour les deux dernières vitesses (0,1 mm/s et 0,05 mm/s); le modèle ne décrit pas les rhéogrammes expérimentaux jusqu'à 50 % de déformation.

La figure 5 présente l'évolution de la viscosité de la pâte en fonction du temps de repos, chaque point de la figure étant une moyenne de 3 à 4

essais. On constate en raison du comportement non linéaire des pâtes biscuitières, que l'augmentation de la vitesse de compression est suivie par un accroissement de la viscosité de la pâte. En effet, la viscosité est d'autant plus importante que la vitesse de compression est grande.

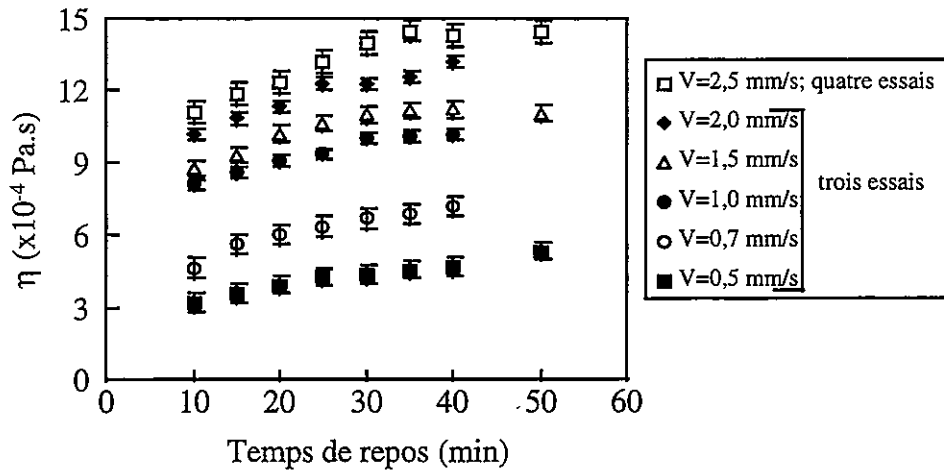


Figure 5 : variation de la viscosité de la pâte biscuitière pour différentes vitesses de compression.

Egalement, l'influence de la vitesse de compression est clairement mise en évidence sur le temps de relaxation. En effet, sur la figure 6, on constate que l'augmentation de la vitesse de compression provoque une diminution du temps de relaxation, de 2 à 0,5 secondes pour des vitesses variant respectivement de 0,5 mm/s à 2,5 mm/s. BAGLEY et CHRISTIANSON (1988) ont déduits pour trois vitesses de compression étudiées, que les temps de relaxation déterminés à partir de rhéogrammes modélisés par le modèle de Maxwell convecté, reflètent le temps de déformation de l'échantillon lors de sa compression.

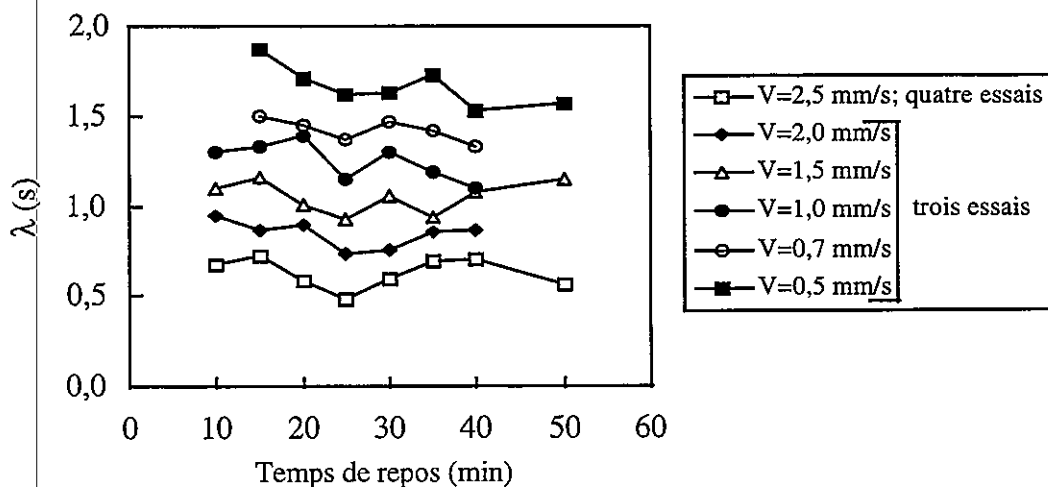


Figure 6 : Effet de la vitesse de compression sur le temps de relaxation λ à différents temps de repos.

IV : CONCLUSION

Un point délicat du protocole expérimental défini est la maîtrise de la température des pâtes en fin de pétrissage et pendant leur repos. Ce qui permet d'opérer dans un domaine quasi-isotherme, et donc de s'affranchir du paramètre température lors des mesures rhéologiques. Le modèle de Maxwell convecté permet donc d'étudier l'influence de la vitesse de compression sur la réponse en contrainte de l'échantillon. En effet, l'impact de la vitesse de compression sur les deux paramètres rhéologiques est très significative. La viscosité est d'autant plus importante que la vitesse de compression est grande. Tendances inversées par le temps de relaxation.

Dans l'état actuel des choses, l'emploi de ce modèle est limité à des vitesses de compression supérieures à 0,5 mm/s. En effet, ce modèle n'arrive pas à déduire des rhéogrammes les paramètres rhéologiques pour des faibles vitesses de sollicitation (0,1 mm/s et 0,05 mm/s). Dans ces conditions, il n'est plus possible de modéliser les courbes jusqu'à 50 % de déformation : le modèle ne converge plus et les valeurs de η et λ ne sont pas optimisées. Aussi, il est important de définir une même vitesse pour pouvoir comparer les essais. La vitesse que nous avons retenue pour l'étude du comportement rhéologique de la pâte biscuitière, est de 0,7 mm/s; les rhéogrammes sont alors exploitables jusqu'à 50% de déformation apparente, déformation subie par les pâtes biscuitières lors du laminage.

V : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BAGLEY E. B., CHRISTIANSON D. D., 1986. Response of commercial chemically leavened doughs to uniaxial compression. In : Fundamentals of Dough Rheology. Ed. Faridi and Faubion. Association of cereal chemists, Inc. Minneapolis, MN., P. 27-36.

BAGLEY E. B., CHRISTIANSON D. D., 1987. Stress relaxation of chemically leavened dough-data reduction using the BKZ elastic fluid theory. J. Rheol., 31, 405-413.

BAGLEY E. B., CHRISTIANSON D. D., MARTINDALE J. A., 1988. Uniaxial compression of a hard wheat flour dough : data analysis using Upper Convected Maxwell model. J. Text. Stud., 19, 289-305.

BLOKSMA A. H., NIEMAN W., 1975. The effect of temperature on some rheological properties of wheat flour doughs. J. of Text. Stud., 6, 343-361.

CULIOLI J., SHERMAN P., 1976. Evaluation of gouda cheese firmness by compression tests. J. of Text. Stud., 7, 353-372.

- FAUBION J. M., HOSENEY R. C., 1990. The viscoelastic properties of wheat flour dough. In : Dough Rheology and Baked Product Texture., H. Faridi and J. M. Faubion, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
- HIBBERT G. E., PARKER N. S., 1975. Measurement of the fundamental rheological properties of wheat flour doughs. *Cereal Chem.* 52, 1-23.
- MAACHE-REZZOUG Z., 1995. Contribution à l'étude de l'aptitude technologique des pâtes biscuitières. Thèse de docteur ingénieur, UTC de Compiègne, France.
- MAACHE-REZZOUG Z., BOUVIER J. M., PATRAS C., 1993. Modélisation du comportement rhéologique des pâtes de farine de blé en compression uniaxiale. 4ème Congrès Français de génie des procédés, 21-23 sept., Grenoble.
- NAFIDI M., 1988. Etude du comportement rhéologique des pâtes de farine. Thèse de docteur ingénieur, UTC de Compiègne, France.
- PETRIE C. J. S., 1977. On stretching Maxwell models. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2, 221-253.
- POMA J., BURE J., 1967. praktische anwendung mathematischer interpretation des Chopin alveogramm kurven, *Brot und Gebäck*, 6, 119-126.
- RASPER V. F., 1975. Dough rheology at large deformation in simple tensile mode. *Cereal. Chem.* 52, PP. 24-41.
- RASPER V. F., PRESTON K. R., 1991. The extensograph handbook. American Association of cereal chem., St. Paul, Inc., 1-50.
- SCOTT BLAIR G. W., 1967. Rheology theory and applications. Ed. F. Eirich, 4, Academic press, New York.
- SCOTT BLAIR G. W., 1969. Elementary rheology. Ed. 1967, Academic press, Londres and New York.
- WANG S. M., 1991. Comportement rhéologique des pâtes de farine de blé en relation avec le procédé de cuisson-extrusion. Thèse de docteur ingénieur, UTC de Compiègne, France.

SIMULATION DU COMPORTEMENT DES MATERIAUX GRANULAIRES DE L'INTERFACE MATERIAUX - PAROIS DES SILOS EN ECOULEMENT

B.Yacoub & J.C.Roth

LPMM , Groupe de recherche génie civil, Université de Metz.

Résumé : La simulation du comportement des matériaux granulaires aux cours d'écoulements à l'interface matériau - paroi est réalisé à l'aide du matériau de Schneebeli. La caractérisation de l'état de contrainte et de la déformation est étudiée au cours d'un essai de cisaillement (boite de CASAGRANDE). Il apparaît au cours de ces essais des pics de contrainte représentant l'effet Stick - Slip ainsi que le phénomène de dilatance ; une explication de ces comportements à l'aide d'un modèle simple est proposé.

Abstract : The simulation of material - wall interface behaviour during granular material flow necessitate parameters studies with Schneebeli analogical material . The stress and strain states characterization is studied with shearing test (Casagrande cell). Its appear during the test a maximum stress value corresponding at the stick -slip effect and the dilatancy phenomena . A simple model is proposed to explain this behaviour .

1 - INTRODUCTION

Dans nos travaux précédents [2] nous avons montré que la modélisation du comportement des matériaux granulaires à l'interface matériaux - paroi de silo permettait, en statique, d'approcher avec précision l'état de contrainte en paroi de silo. Notre objectif est d'étendre cette caractérisation à la vidange des silos.

Pour réaliser la simulation du comportement dynamique nous avons développée une étude expérimentale sur modèles réduits avec le matériau analogique de Schneebeli. Dans cette approche expérimentale il est indispensable de mettre en évidence les paramètres influençant l'état de contrainte. Les premiers résultats obtenus [7] caractérisent les liens entre la géométrie et la rugosité du matériau avec le profil de vitesse dans la couche limite ou interface matériau - paroi.

La mesure directe de la contrainte de cisaillement en paroi sur silos réels ou silos modèles étant délicate nous avons utilisé la boite de cisaillement de CASAGRANDE pour déterminer l'état de contrainte et de déformation du matériau analogique en respectant les ordres de grandeur de la vitesse d'écoulement en paroi et de la contrainte de confinement des matériaux dans les silos que nous avons étudiés.

Après avoir décrit rapidement les conditions expérimentales nous nous intéressons aux relations entre la contrainte de cisaillement maximum, la variation relative de volume, la vitesse de cisaillement, la contrainte de confinement ainsi que la géométrie des rouleaux.

L'approche de la dilatance et sa caractérisation étant fondamentale pour déterminer l'état de contrainte nous essayerons d'établir les conditions de son existence.

2 - ETUDE EXPERIMENTALE

Cette étude expérimentale a pour but l'étude des paramètres influençant le comportement de l'interface. Les essais réalisés à la boîte de CASAGRANDE sont classés en trois types suivant l'objectif des paramètres à étudier, en considérant des possibilités différentes de déplacement des rouleaux.

- 1 : Dans les deux demi - boîtes les rouleaux sont libres de tout mouvement.
- 2 : On tolère le mouvement des rouleaux dans une demi - boîte uniquement.
- 3 : Les rouleaux dans les deux demi - boîtes sont privés de mouvement.

Au cours de cette étude expérimentale, nous avons examiné l'influence : du confinement, de l'état de surface de la paroi, du diamètre des rouleaux, de la vitesse de cisaillement et de la géométrie de la boîte pour chaque type d'essais. Les paramètres utilisés sont définis ainsi pour notre étude:

- a) Confinement (N): Nous avons utilisé trois valeurs pour la contrainte de confinement notés N1, N2, N3 correspondant respectivement à 0.01, 0.015 et 0.02 Mpa.
- b) Etat de surface : nous avons fait varier la rugosité du milieu en utilisant un revêtement de paroi constitué de rouleaux de différents diamètres.
- c) Diamètre des rouleaux (R) : Cinq diamètres de rouleaux: 2, 3,4,5 et 6mm ont été utilisés.
- d) Vitesse (V):Les échantillons sont sollicités par cinq vitesses:0.3,0.4,0.6,0.9et1.2 mm/mn.
- e) Géométrie : Deux boîtes de dimensions différentes : 36 cm² et 72 cm², ont été utilisées.

3 - PARAMETRES CARACTERISTIQUES

Le comportement de l'interface matériaux granulaires - parois dépend des paramètres généraux suivants :

- La contrainte de confinement ;
- La vitesse de cisaillement ;
- Le diamètre des rouleaux ;

Les trois cas d'étude se différencient par les éléments suivants :

- 1 - Les dimensions de la boîte,
 - Angle de frottement grain - grain ;
 - Indice des vides.
 - 2 - Les dimensions de la boîte,
 - Indice des vides.
 - Porosité,
 - Rugosité ;
 - 3 - Porosité,
 - Rugosité ;
 - Rigidité tangentielle, forme et orientation des aspérités .
- Rigidité tangentielle, forme et orientation des aspérités .

4 - OBSERVATIONS EXPERIMENTALES ET ANALYSES

Au cours du cisaillement à la boîte de CASAGRANDE les courbes de contrainte de cisaillement en fonction du déplacement, présentent deux phases :

Phase 1 : Cette phase commence au moment du lancement de l'essai et prend fin quand tous les grains situés dans le plan de cisaillement rentrent en contact les uns avec les autres. Le matériau à l'intérieur de la demi - boîte supérieure présente plusieurs zones, alors que celui de la demi - boîte inférieure reste tel qu'il était au repos, comme le montre la figure 1.

Zone1 : Cette zone n'a subit aucune modification, donc l'état de contrainte et la structure restent tels qu'ils étaient au repos.

Zone2 : Cette zone a subit deux modifications : dans la structure et dans l'état de contrainte, avec la création d'un plan de cisaillement séparant cette zone de la zone1, dont l'orientation est identique à celle d'un matériau actif (poussée).

Zone3 : Changement dans la structure (moins dense) et l'état de contrainte devient le même que celui d'un matériau lâche. Cette zone présente aussi une frontière avec la zone1, dont l'orientation est identique à celle d'un matériau à l'état passif (butée).

Remarques :

- La zone 3 est plus grande que la zone 2.

- La 1^{ère} phase est une étape de préparation de l'échantillon, pour atteindre les conditions limites de contraintes et de structure, pour la création du plan de cisaillement.

Phase 2 : Cette phase commence au moment où tous les grains situés au niveau du plan de cisaillement rentrent en contact les uns avec les autres, elle est marquée par l'apparition d'une 4^{ème} zone qui est le plan de cisaillement imposé par le mouvement opposé des deux demi - boîtes , cette phase est montrée par la figure2.

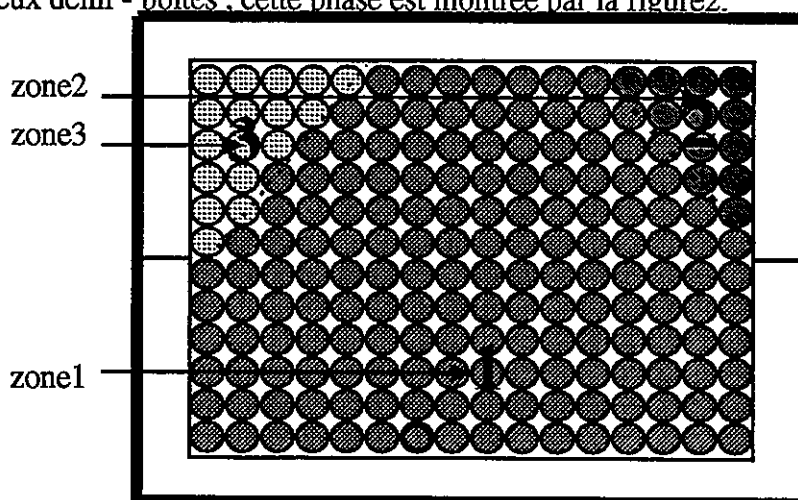


Figure 1: phase 1

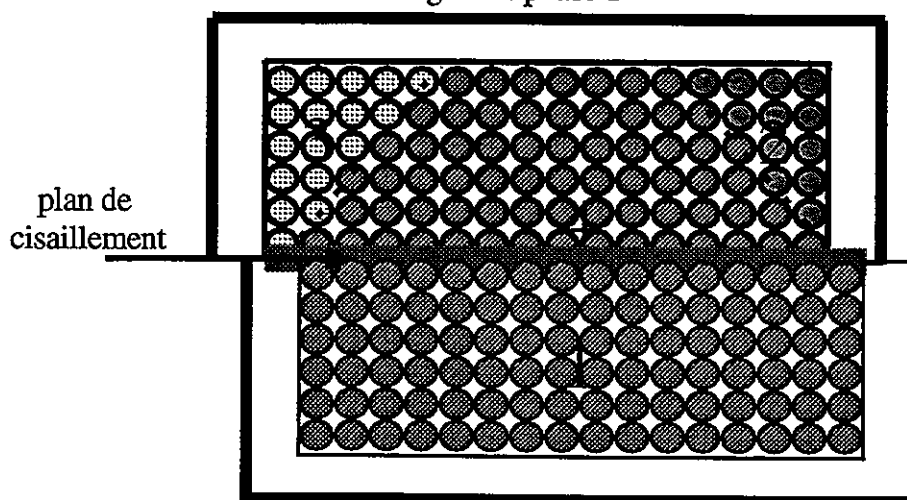


Figure 2 : phase 2

Les différentes zones du matériau au cours du cisaillement dans la boîte de CASAGRANDE.

5 - ANALYSE DU COMPORTEMENT

Le comportement global d'un matériau au cours du cisaillement se compose d'un comportement primaire et d'un comportement secondaire.

Le comportement primaire où le matériau subit des modifications dans la structure donne un nouvel état de contrainte et de déformation limite de type élastique ou plastique qui dépend du diamètre des rouleaux, on peut dire que le matériau cherche un état d'équilibre, mais il évolue vers un état qui est instable ou stable périodiquement.

Le comportement secondaire est caractérisé par les états limites de contrainte et de déformation pour qu'il y ait écoulement au niveau de la surface de séparation des deux demi - boîtes. Ceci correspond à la création du plan de cisaillement. Ce comportement est aussi caractérisé par un phénomène spécifique au cisaillement en général et surtout celui des matériaux granulaires : c'est le phénomène STICK - SLIP, qui est en général a caractère local et répétitif. Ce phénomène est du à la géométrie et au mouvement aléatoire des grains au niveau du plan de cisaillement. Ce type de mouvement donne lieu a un autre phénomène caractérisant aussi le comportement des matériaux granulaires qui est la DILATANCE.

Le pas du STICK - SLIP correspond au moins au diamètre d'un grain.

6 - ANALYSE DU PHENOMENE STICK - SLIP

La comparaison entre la courbe de la contrainte (τ instantanée) de cisaillement et de la variation de la hauteur du couvercle de la boîte de cisaillement (Δh) en fonction des déplacements (e) montrent que :

- si aux fluctuations de la courbe $\Delta h - e$ correspondent des fluctuations de la courbe $\tau - e$ le phénomène est global, c'est - à - dire il se produit sur toute la surface de cisaillement une « rupture globale ». Dans ce cas la surface de cisaillement est répartie sur toute la surface de séparation des deux demi - boîtes, par contre s'il n'y a pas de correspondance entre les fluctuations de la courbe $\tau - e$ et $\Delta h - e$, alors le phénomène est local.

Le phénomène STICK - SLIP dans le cas du cisaillement des matériaux granulaires est caractérisé par des pics, ces pics sont très remarquable dans le cas des matériaux à forte rugosité dont la rigidité tangentielle des aspérités est forte, il est dû à l'enchevêtrement désenchevêtrement des grains, des aspérités ou des rouleaux.

En réalité ce phénomène cache en fait un autre, celui qui se passe entre la force de cisaillement (F_c) et la résistance au frottement (R_f).

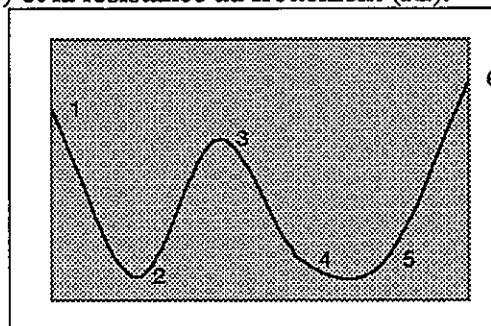


Figure 3 : Le phénomène « STICK - SLIP »

Dans la figure 3 le « STICK » qui est représenté par la ligne 2-3 se produit lorsque la vitesse relative entre les grains est proche de zéro à cause d'une forte résistance au frottement (R_f). Le « SLIP » représenté par la partie 3-4, dans la figure, se produit de deux façons :

- Soit brutalement par la diminution de la rugosité.

- Soit progressivement par l'évolution de la force de cisaillement jusqu'à la limite de la résistance au frottement.

Ainsi, dans le cas du STICK ($R_f > F_c$) la force de cisaillement augmente fortement pour un petit déplacement ce qui peut provoquer une forte variation de volume, donc une forte dilatance du matériau, par contre en «SLIP» ou la force de cisaillement (F_c) dépasse la résistance au frottement (R_f) provoquant un déplacement des grains, donc une diminution du volume et chute brutale de la résistance au frottement.

La question qui se pose est : Comment pouvons nous déduire à partir des fluctuations de la courbe contrainte - déformation la nature du «STICK - SLIP», c'est - à - dire comment savoir s'il y a rupture ou désenchevêtrement des grains ? Cela peut se faire en comparant les courbes contraintes - déformations pour un matériau granulaire comme le matériau analogique de Schneebeli avec un autre matériau de nature différente et dont l'état de surface est très rugueux et formé d'aspérités, pour lequel la rupture se produit localement, dans ce cas la force de résistance au cisaillement est reprise uniquement par une partie de la surface cisailée.

Remarques :

- La rupture ou chute globale de la contrainte de cisaillement brusque ou non provoque une variation de volume donc une dilatance, mais la rupture locale peut ne pas provoquer de variations de volume donc pas de dilatance.

- Le type de mouvement des grains est conditionné par les forces de contact entre eux.

- Le glissement mobilise beaucoup plus de frottement que le roulement.

- Les fluctuations sont d'autant plus grandes que le diamètre des grains est grand ou que la rugosité du matériau est grande.

- L'amplitude du pic dépend de l'état de la structure du matériau, donc de l'indice des vides de ce dernier, dans le cas d'un milieu lâche il est remplacé par un adoucissement moins marqué.

7 - MODELE CINEMATIQUE DU FROTTEMENT ET DE LA DILATANCE

Ce modèle est basé sur la vitesse de déplacement des rouleaux. Soient deux rouleaux a et b de vitesse V_a et V_b proche l'un de l'autre le phénomène STICK - SLIP se fait de la façon suivante :

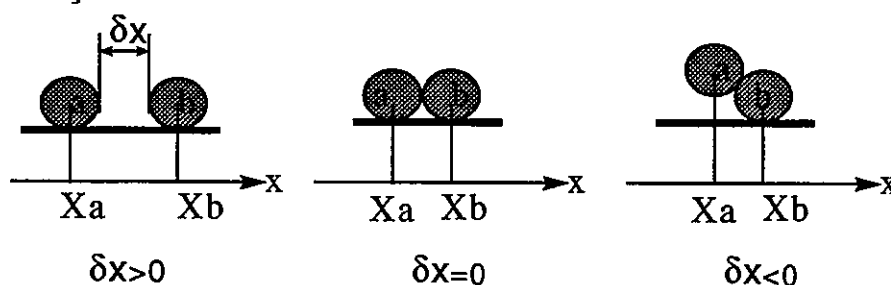


Figure 4 : Représentation du STICK - SLIP

On a : $X_b = X_a + \delta X + \alpha R$ avec : X_b, X_a : position du rouleau b et a respectivement.

R : diamètre des grains.

α : coefficient compris entre 0 et 1.

1°) Si $\delta x > 0$: Cela veut dire qu'il n'y a pas de contact entre les grains a et b, donc la force de contact est nulle (pas de frottement grain - grain), le mouvement de roulement

du grain sur lui même ou de glissement s'il existe, car les lois de glissement ou de roulement pour chaque grains sont vérifiées, est un mouvement uniforme autour d'un axe ayant une direction fixe dans l'espace. Ainsi il ne peut pas y avoir de STICK entre les deux grains.

2°) Si $\delta x = 0$: Donc il y a contact entre les deux grains, c'est-à-dire qu'il y a frottement entre eux, à cette étape est - ce - qu'il y a blocage ou pas ? pour répondre à cette question on distingue 3 cas :

- $V_a < V_b$, pas de STICK.

- $V_a = V_b$, comme $\delta x = 0$ donc les deux grains sont en contact mais ils se déplacent à la même vitesse, ainsi il n'y a pas de STICK et les lois de frottement ou de glissement peuvent comme ils peuvent ne pas être vérifié.

- $V_a > V_b$, Dans ce cas si δx est toujours égal à zéro, alors le grain a est bloqué par le grain b ce qui va donner lieu au phénomène STICK. Ce qui provoque une augmentation de la force de contact, donc augmentation de la force de frottement, si la résistance au frottement est plus grande que la force de glissement il y aura toujours blocage, ainsi les lois du frottement ou de glissement ne sont pas vérifiées. Mais si la force de frottement ou la force de contact dépasse la valeur de la résistance au frottement il y' aura déblocage ce qui donne lieu au phénomène SLIP, ainsi le grain va se déplacer dans un sens vertical avec vérification des lois de frottement de glissement ou de roulement, ce qui produit une variation de volume donc dilataance, c'est le 3^{ème} cas.

3°) Si $\delta x < 0$: $X_b = X_a + \alpha R$ avec $\alpha < 1$. Dans ce cas le grain a veut se débloquent et il va le faire petit à petit ou brusquement, suivant l'état macro - structural, donc suivant les conditions aux limites en mouvement et en forces.

8 - ETUDE DU FROTTEMENT

Les études expérimentales sur différents matériaux , réalisées par plusieurs auteurs ([1],[4]) dans des différents laboratoires, ont montré que le frottement des matériaux granulaires est un phénomène très complexe du fait de l'existence de plusieurs paramètres (physiques ou mécaniques) qui peuvent avoir une influence sur le frottement et du fait aussi, dans certains cas, de l'impossibilité d'étudier chaque paramètre indépendamment des autres.

Au cours de notre étude expérimentale concernant l'influence de la vitesse, du diamètre des rouleaux et du confinement par rapport à la contrainte de cisaillement, les résultats on montré que la contrainte de cisaillement présente un comportement plus au moins identique pour les différents paramètres, ce comportement est de type élastique ou élastoplastique. Il peut être de type fragile pour les gros diamètres des rouleaux, il est caractérisé par des pics, par un palier, une valeur maximale de la contrainte de cisaillement comme le montre les figures ci - dessous.

Influence de la vitesse :

Les différentes vitesses exploitées sont les suivantes $V_3 = 0.6$ mm/mn, $V_4 = 0.9$ mm/mn et $V_5 = 1.2$ mm/mn voir les courbes sur les figures 5, 6, 7 et 8.

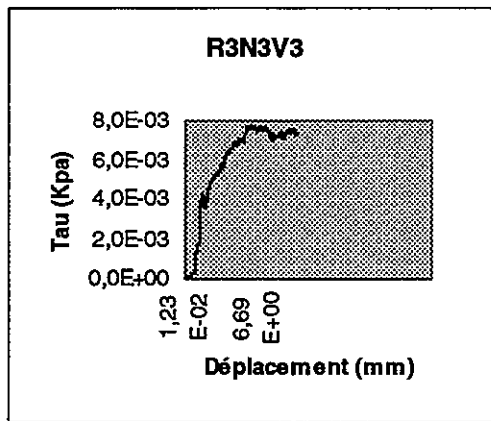


Figure :5

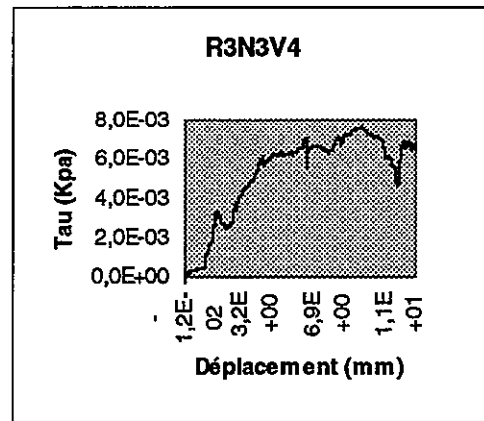


Figure :6

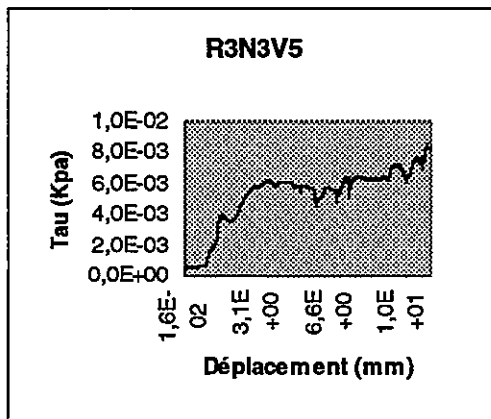


Figure :7

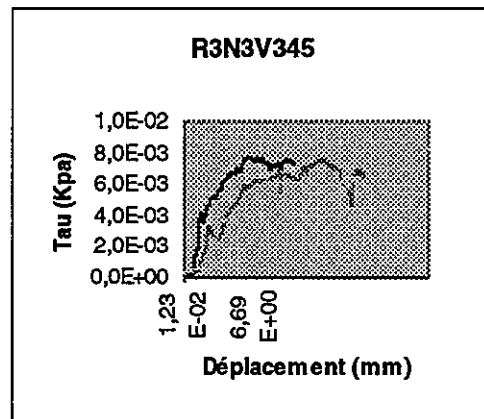


Figure :8

Influence du diamètre des rouleaux :

L'effet des rouleaux utilisés, R2 = 2mm et R3 = 3mm, est montré par la figure 9 et la figure10 ci - dessous.

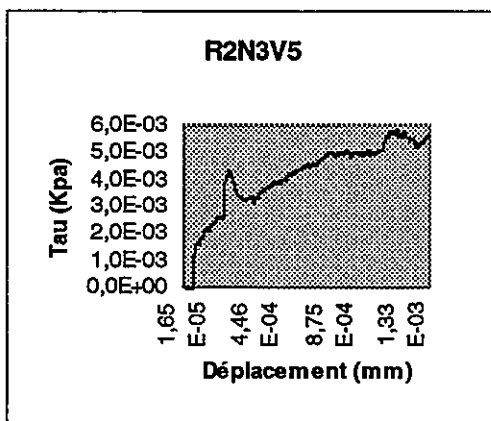


Figure :9

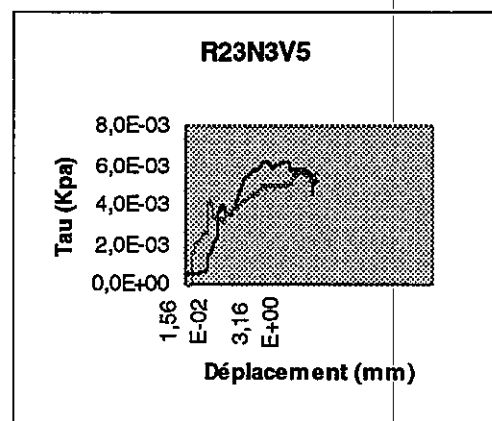


Figure :10

Influence de la contrainte de confinement :

La contrainte de confinement appliquée est définie par N1= 0.2 Kpa et N3 = 0.1 Kpa dont l'influence est représentée par les courbes des figure 11 et figure12.

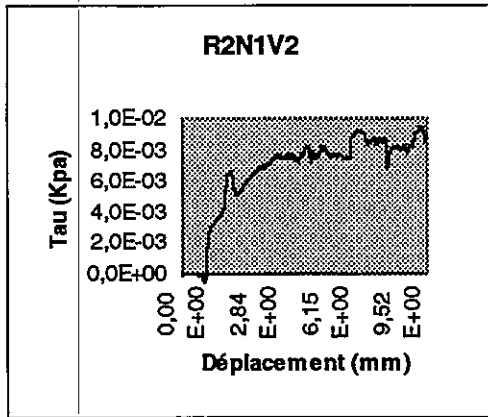


Figure :11

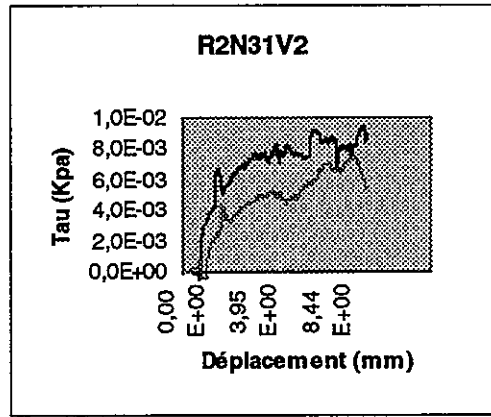


Figure :12

Au cours de notre étude expérimentale concernant l'influence de la vitesse, du diamètre des rouleaux et du confinement sur la contrainte de cisaillement maximale, les résultats ont montré que la valeur maximale de la contrainte de cisaillement augmente avec l'augmentation de la vitesse, du confinement et du diamètre des rouleaux comme le montre respectivement les figures 13, 14 et 15.

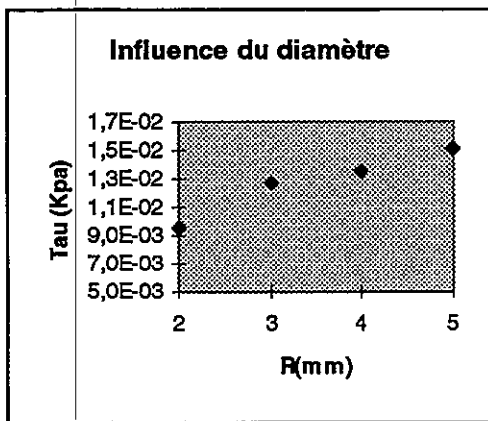


Figure :13

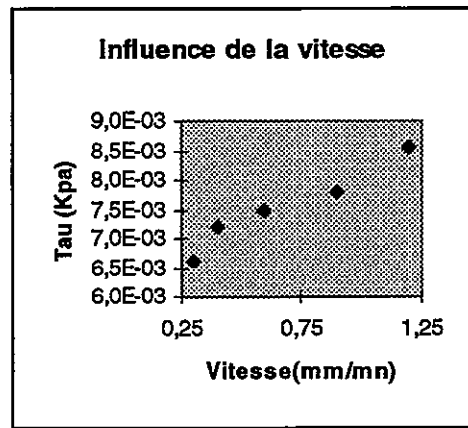


Figure :14

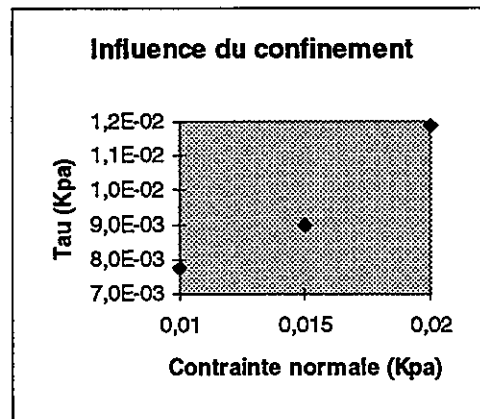


Figure :15

9 - ETUDE DE LA DILATANCE

Le comportement d'un matériau granulaire au cours de l'écoulement dépend de l'état de la structure, tel est le cas aussi pendant le cisaillement. Ainsi un matériau granulaire lâche ne se comporte pas de la même manière qu'un matériau dense, les deux subissent un changement de volume, le premier subit une diminution et le deuxième une augmentation, cette augmentation ROWE [3] en 1962 l'a nommée dilatance.

Au cours de notre étude expérimentale nous avons réalisé des essais de cisaillement à la boîte de CASAGRANDE en utilisant le matériau analogique de Schneebeli avec une structure dense, nous avons constaté que la dilatance varie sous forme sinusoïdale, donc elle est périodique et la période dans ce cas est fonction du diamètre des rouleaux, on peut l'écrire sous cette forme $P = \omega R$.

- Avec :
- ω est un coefficient, qui peut être écrit sous la forme (A x fonction périodique), dépend du diamètre des rouleaux.
 - R le diamètre des rouleaux.
 - A est l'amplitude caractérisant la courbe de la dilatance.

La figure 16 montre qu'au bout d'un cycle le matériau a changé de structure, la différence entre l'état initial et le premier cycle est de 12%, donc il a subi un réarrangement et il est devenu moins dense. L'amplitude de cette fonction varie aussi périodiquement jusqu'à ce que le matériau atteigne un état d'équilibre stable, cette variation dépend de l'état du matériau.

La mesure de la dilatance au cours de cisaillement à la boîte de CASAGRANDE, d'un matériau granulaire n'est pas chose facile, c'est pourquoi on a proposé un modèle simple basé sur le déplacement des couches de rouleaux les unes par rapport aux autres et la variation de la surface en projection des vides entre elles, ce modèle est valable pour les matériaux dont l'état est lâche ou dense. Le modèle est montré par la figure 17.

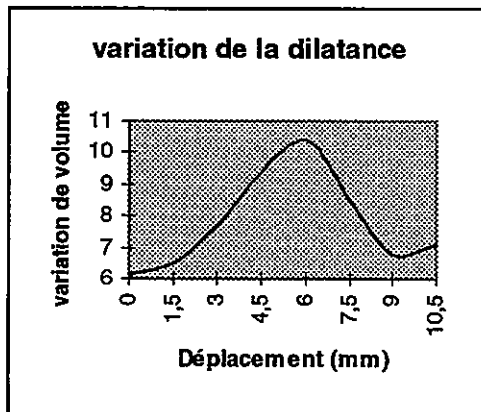


Figure :16

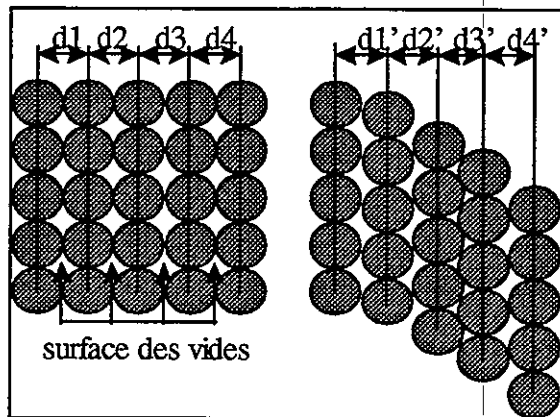


Figure :17

Les résultats donnés par ce modèle pour les matériaux lâche ou dense sont représentés par les figures 18, 19, 20 et 21.

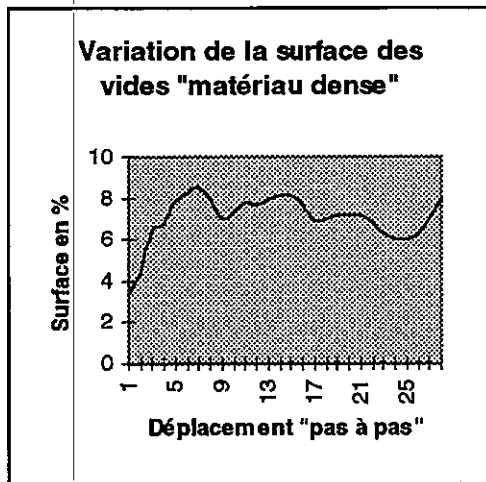


Figure :18

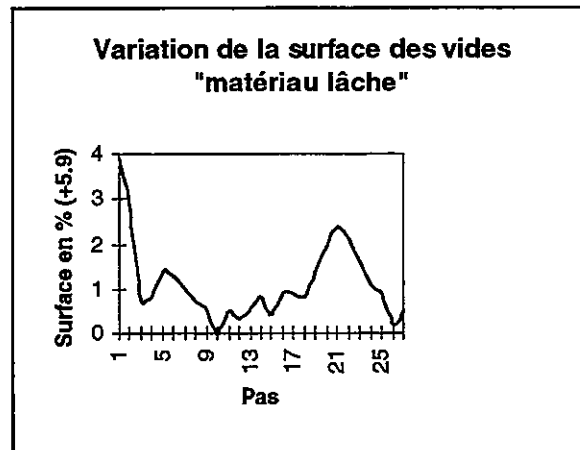


Figure :19

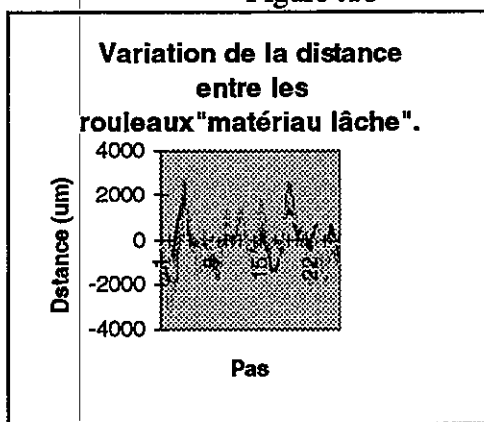


Figure :20

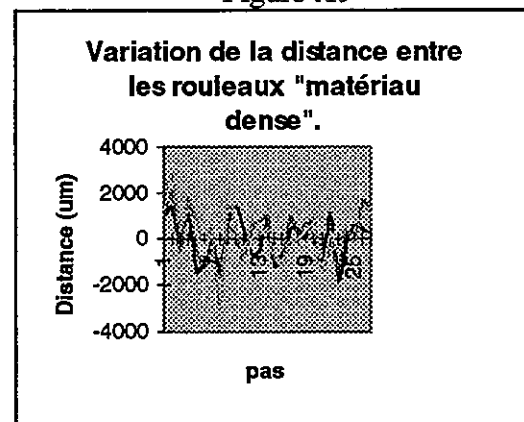


Figure :21

10 - CONCLUSION

Cette étude expérimentale et l'analyse paramétrique effectuée au cours de la simulation du comportement de l'interface matériau - paroi dans un silo au cours de la vidange, permet de valider le modèle cinématique et l'approche effectuée pour caractériser la dilatance. Les sous résultats obtenus confirment les valeurs de variation de volume obtenues au cours de cisaillement de matériaux granulaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] KHATIS, « Etude micro-macro du frottement » Thèse de doctorat U.S.T. Lille 1995.
- [2] NADDAF, A. « Modélisation par éléments finis des actions des matériaux granulaires sur les parois de silos. » Thèse de doctorat Université de Metz 1995.
- [3] Weisse, D. « Modélisation de l'écoulement gravitaire d'un matériau granulaire . » Thèse de doctorat I.N.P.L Nancy 1991.
- [4] YACOUB ,B. « Modélisation de l'écoulement gravitaire des milieux granulaires dans un silo » D.E.A Université de Metz 1994.
- [5] B.YACOUB , J.C.ROTH, N.E. ABRIAK « Caractérisation de l'écoulement à l'interface matériau - paroi dans le cas des écoulements gravitaires » 2^{ème} Cong.Nat. de Mécanique, Casablanca, Maroc, Avril1995.
- [6] B.YACOUB & J.C.ROTH. « The characteristics of 'material-wall interactions' in silo during emptying : Flow pattern and pressure distributions » proc.Balkam : powders & grains1997 -DURHAM-USA

CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE DE SOLUTÉS VISCOÉLASTIQUES UTILISÉS EN CHIRURGIE OPHTALMOLOGIQUE.

Geneviève Llamas¹, Jean-Louis Llamas² & Jean-Louis Doublier¹.

¹ INRA- BP 711627- 44316 Nantes Cedex 03.

² Clinique Sourdeille - Place Anatole France - 44000 Nantes.

Résumé

Les comportements rhéologiques de 5 S.V.E. (4 à base de polysaccharides, 1 à base de collagène) ont été évalués. Les quatre SVE à base de polysaccharides présentaient des comportements qualitativement comparables : comportement rhéofluidifiant avec viscosité limite η_0 et comportement viscoélastique typique de celui d'une solution macromoléculaire. Les différences se situaient au niveau des ordres de grandeur de η_0 , de la largeur de la zone newtonienne, des modules ainsi que du point de croisement $G'-G''$ aux fréquences élevées. Le dernier système à base de collagène présentait le comportement viscoélastique d'un gel faible. Ses propriétés d'écoulement étaient nettement différentes des précédentes avec notamment l'absence de viscosité limite η_0 . Ces résultats démontrent qu'il est possible, sur la simple base de la caractérisation viscoélastique, d'apprécier les intérêts respectifs de chacune de ces substances au niveau d'un acte chirurgical.

Abstract.

The rheology of 5 ophtalmic viscoelastics has been investigated using viscosity and viscoelasticity measurements. Four of these substances were composed of polysaccharides. They exhibited a shear-thinning behaviour with a limiting newtonian viscosity η_0 at low shear rate. This flow behaviour together with the viscoelastic properties in oscillatory shear were reminiscent of macromolecular solutions. The main difference laid in the value of η_0 , the range of the newtonian zone, the value of G' and G'' and also the location of the cross-point $G'-G''$. The properties of the other substance, based on collagen, were dramatically different. They were typical of a weak gel and the flow curve did not exhibit any limiting viscosity. From these results, it is illustrated how the performance of

ophthalmic viscoelastics can be predicted by means of viscoelastic measurements.

Introduction.

L'intérêt de l'usage des substances viscoélastiques (S.V.E.) en chirurgie de la cataracte découle directement de leurs propriétés rhéologiques : ils présentent une viscosité élevée au repos, un comportement rhéofluidifiant prononcé pour permettre une manipulation aisée du produit en écoulement et une absence de thixotropie. Les solutés viscoélastiques (SVE) utilisés en ophtalmologie sont des systèmes macromoléculaire aqueux relativement peu concentrés. Les polymères employés sont assez divers : il s'agit le plus généralement de polysaccharides (hyaluronates, hydroxyméthylcellulose, chondroïtine sulfate) mais des préparations à base de collagène ou de polymères synthétiques ont également été envisagées. Malgré leur désignation de substances viscoélastique, leur caractérisation est essentiellement réalisée sur la base de leurs propriétés d'écoulement, les caractéristiques viscoélastiques étant assez peu évoquées : au mieux des mesures en régime dynamique à une seule fréquence sont indiquées (Bothner et Wik, 1989). On notera également que des caractérisations viscoélastiques plus complètes ont été présentées tout récemment dans lesquelles l'application du principe de Cox-Merz était envisagée pour prédire les propriétés viscoélastiques à très haute fréquence (Amzallag *et al*, 1997). Il est malgré tout évident que les caractérisations viscosimétriques, bien que nécessaires, ne suffisent pas pour apprécier le caractère viscoélastique du système. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés rhéologiques de S.V.E. du commerce à la fois par viscosimétrie et par viscoélasticimétrie.

Matériels et Méthodes.

Matériels.

La gamme de SVE est maintenant extrêmement large (Lebuisson et Earth, 1992). Nous avons donc choisi dans la panoplie disponible quelques-uns d'entre-eux qui nous sont apparus représentatifs de ce qui est proposé.

- Healonid® et Amvisc® à base de hyaluronate de Na (1%) avec des masses moléculaires de 2,5 à 4 10⁶

- Viscoat[®], mélange de hyaluronate de Na (3%) et de chondroïtine sulfate (4%) avec des masses moléculaires de l'ordre de 00000 et 30000.
- Occucoat[®] à base d'hydroxypropylméthylcellulose (concentration:2%) avec une masse moléculaire de l'ordre de 80000.
- Collagel[®] à base de collagène type IV (concentration:1,4%) pour lequel la masse moléculaire serait de l'ordre de 10^6 .

Il est à noter que ces masses moléculaires pour la plupart indiquées par les fournisseurs ne sont données qu'à titre indicatif. Dans tous les cas, les échantillons étaient présentés sous une forme "prête à l'emploi" dans des volumes inférieurs à 1 ml.

Méthodes.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à 22° C à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics (RFS II). Le système de mesure était un système cône-plan (diamètre du cône : 2,5 cm; angle : 0,04 radians). Les courbes d'écoulement ont été établies sur la plage de vitesses de cisaillement entre 100 et 0,025 s⁻¹. Du point de vue du comportement viscoélastique, le même système de mesure a été employé. Les mesures ont été réalisées en régime harmonique sur une gamme de fréquences comprises entre 0,01 à 100 rad/s avec l'amplitude de déformation fixée à 5%.

Résultats.

Propriétés d'écoulement.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la figure 1. On distingue deux types de courbes. Celles correspondant à Healonid[®], Amvisc[®], Viscoat[®] et Occucoat[®] ont une allure comparable : il s'agit du comportement rhéofluidifiant classique des solutions macromoléculaires avec un plateau (viscosité limite, η_0) vers les faibles vitesses de cisaillement. Cette viscosité limite varie de façon importante selon les échantillons (>100 Pa pour Healonid[®] et Amvisc[®], environ 30 Pa pour Viscoat et seulement 10 Pa pour Occucoat[®]). Ces résultats sont cohérents avec ceux généralement publiés (Amzallag, 1997). On remarque en particulier que la zone limite newtonienne est plus étendue dans le cas de Occucoat[®] et Viscoat[®] que pour Amvisc[®] et Healonid[®] de telle sorte que les

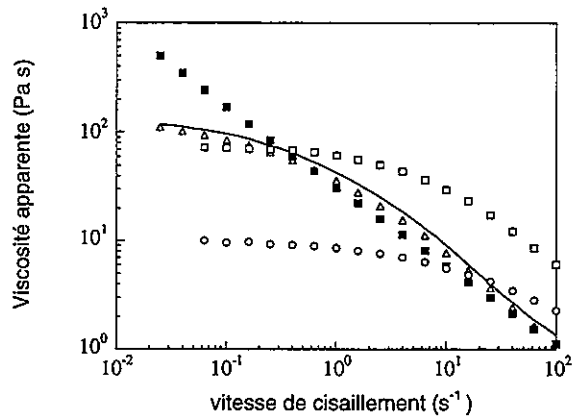


Figure 1: Courbes d'écoulement; traits continus : Amvisc[®]; (Δ) Healonid[®]; (o) Occucoat[®]; (□) Viscoat[®]; (■) Collagel[®].

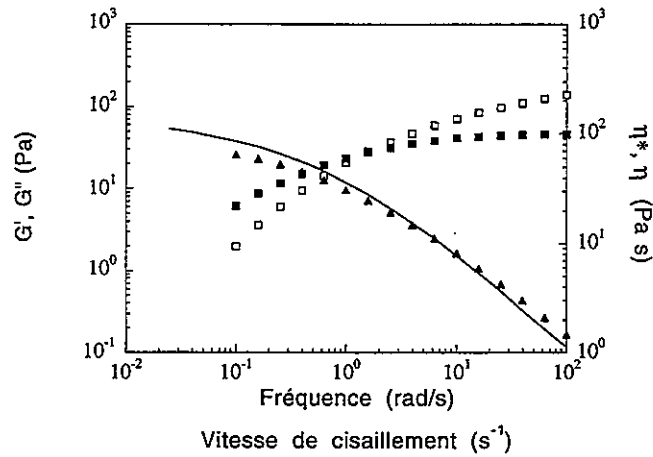


Figure 2: Spectre mécanique de Healonid[®]. G' (□), G'' (■), $|\eta^*|$ (▲); traits continus: courbe d'écoulement.

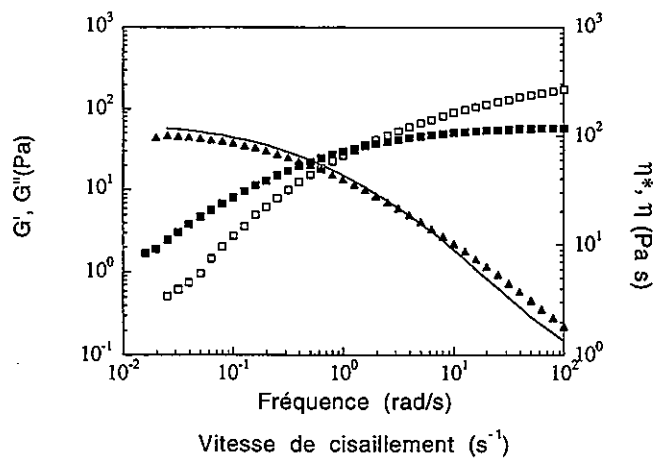


Figure 3: Spectre mécanique de Amvisc[®]. G' (□), G'' (■), $|\eta^*|$ (▲); traits continus: courbe d'écoulement.

courbes d'écoulement se croisent et que la viscosité apparente à vitesse élevée (typiquement à 100 s^{-1}) de ces deux derniers devient inférieure à celles des deux premiers. On remarque également que les courbes d'écoulement de Amvisc® et Healonid® sont entièrement superposées. Puisqu'il s'agit dans les deux cas de hyaluronate de sodium à concentration équivalente (1%), il est probable que les masses moléculaires soient du même ordre de grandeur.

Le deuxième type de comportement est observé dans le cas du Collagel®. On ne constate pas de viscosité limite η_0 et la courbe reflète un comportement très rhéofluidifiant. Comme nous le verrons au niveau du comportement viscoélastique, il s'agit ici d'un système gélifié et il n'est pas possible de comparer directement ce résultat aux précédents du fait d'une différence de structure du milieu.

Comportement viscoélastique.

Les Figures 2 et 3 présentent les courbes de variation des modules de stockage (G') et de perte (G'') en fonction de la fréquence (ω) pour Healonid® et Amvisc®, respectivement. Dans la littérature spécialisée, G' est souvent présenté comme le module élastique tandis que G'' est désigné comme le module visqueux. En fait, comme l'illustrent ces figures, ces deux paramètres varient de façon importante avec la fréquence et, dans ce cas, une telle désignation n'a pas de sens. Il est plus important de considérer l'allure générale de ces courbes. Il apparaît nettement que ces deux figures reflètent des spectres de solutions macromoléculaires relativement concentrées, avec notamment un point de croisement $G'-G''$ vers 1,5-2 rad/s. Nous avons également comparé les courbes d'écoulement aux courbes de variation du module de la viscosité complexe $|\eta^*|$. Bien que les deux courbes soient assez voisines, on constate de légers écarts entre les courbes d'écoulement et les courbes $|\eta^*(\omega)|$ signifiant qu'il n'est pas réellement possible d'appliquer le principe de Cox-Merz.

Les Figures 4 et 5 montrent les résultats obtenus pour Viscoat® et Occucoat®. L'allure générale de ces courbes est assez comparable. On constate une variation importante de G' et G'' avec la fréquence. Aux faibles fréquences, G'' est très nettement supérieur à G' et les 2 courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ tendent à se recouper à des fréquences élevées : 15 rad/s pour Viscoat® et 100 rad/s pour Occucoat®. Une autre différence se situe au niveau des valeurs absolues de G' et G'' ,

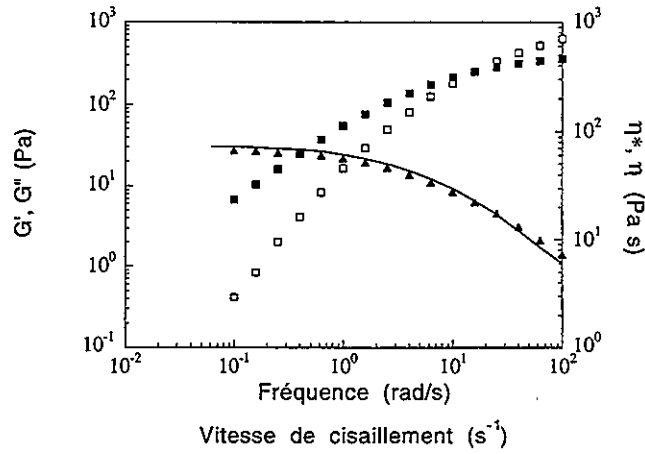


Figure 4: Spectre mécanique de Viscoat[®]. G' (\square), G'' (\blacksquare), $|\eta^*|$ (\blacktriangle);
traits continus: courbe d'écoulement.

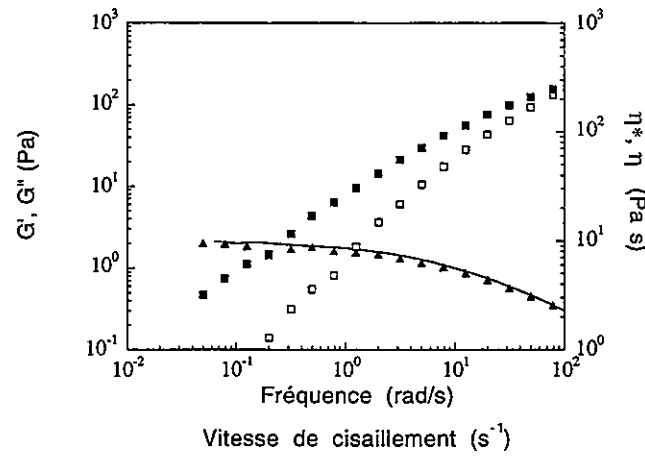


Figure 5: Spectre mécanique de Occucoat[®]. G' (\square), G'' (\blacksquare), $|\eta^*|$ (\blacktriangle);
traits continus: courbe d'écoulement.

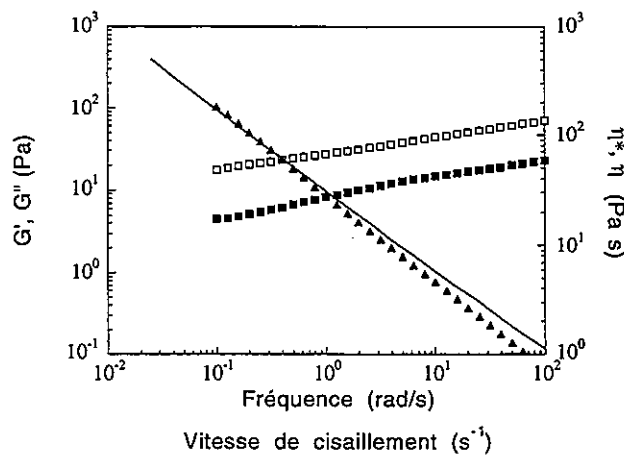


Figure 6: Spectre mécanique de Collagel[®]. G' (\square), G'' (\blacksquare), $|\eta^*|$ (\blacktriangle);
traits continus: courbe d'écoulement.

plus élevées dans le cas de Viscoat que pour Occucoat. Ces différences concordent avec celles observées en viscosimétrie. En comparaison des résultats obtenus dans les Figures 2 et 3, on remarque donc que, si pour ces quatre échantillons l'allure générale des spectres mécaniques est assez similaire, l'essentiel des différences réside dans la position du point d'intersection entre les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. On constate en particulier que celui-ci se situe à des fréquences d'autant plus élevées que le milieu est moins visqueux.

Comme pour les propriétés d'écoulement, le résultat obtenu avec Collagel[®] est totalement différent : $G'(\omega)$ est assez nettement supérieur à $G''(\omega)$ quelle que soit la fréquence, et les variations de ces deux fonctions sont beaucoup plus faibles. On confirme donc ici la grande différence de comportement entre ce dernier S.V.E. et les autres : il est clair que Collagel[®] présente le comportement d'un gel faible alors que les autres systèmes correspondent sans ambiguïté à des solutions macromoléculaires.

Discussion.

Ces deux types de mesures rhéologiques fournissent des indications à deux niveaux:

- sur la façon dont les macromolécules s'organisent dans le milieu.
- sur le comportement prévisible du S.V.E. en cours d'utilisation.

Les comportements présentés par Healonid[®], Amvisc[®], Viscoat[®] et Occucoat[®] sont de même type. Il s'agit de solutions macromoléculaires semi-diluées; ceci signifie que dans le milieu les macromolécules, bien que extrêmement enchevêtrées, ne présentent pas d'interactions entre elles. L'apparence de "gel" est liée à la très haute viscosité du milieu, notamment pour Healonid[®] et Amvisc[®]. Les paramètres qui déterminent la rhéologie du milieu sont (i) la structure chimique du polysaccharide, (ii) sa masse moléculaire, (iii) sa concentration. On sait en particulier que η_{sp0} (la viscosité spécifique à vitesse de cisaillement nulle) varie avec la masse moléculaire et la concentration selon une loi du type:

$$\eta_{sp0} = K C^a M_w^b$$

avec a et b de l'ordre de 3 à 4 au delà de C^* à condition que $M > M_c$, M_c étant une masse moléculaire critique. Ainsi, pour le hyaluronate en 0,1 M NaCl, les valeurs de a et b seraient toutes deux égales à 4 (Fouissac *et al*, 1993).

Le comportement de collagel traduit une organisation des macromolécules totalement différente. Il s'agit d'un gel au sens réel du terme. Dans ce cas, de fortes interactions existent entre macromolécules du fait de la formation d'un réseau tridimensionnel. S'agissant de collagène, il est très probable que les zones de jonctions sont formées de triples hélices. La concentration reste cependant assez basse, le gel est "faible" et donne donc l'impression de s'écouler mais son comportement à l'écoulement diffère totalement de celui d'une solution macromoléculaire puisque les macromolécules sont solidaires les unes des autres.

L'étude du comportement viscoélastique en régime harmonique fournit des éléments d'information essentiels sur la nature des interactions impliquées. Dans le cas des solutions macromoléculaires, on observe la zone de transition entre la zone terminale vers les faibles fréquences et la zone plateau. Pour Viscoat® et Occucoat®, la zone terminale est assez bien décrite : les pentes des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont très proches de 2 et 1, respectivement. Mais on accède tout juste à la zone plateau, les points de croisement $G'-G''$ étant très proches de la limite supérieure des fréquences de mesure. A l'inverse, pour Healonid® et Amvisc®, la zone plateau est décrite sur près de 2 décades. A partir de ces spectres il devrait être possible d'accéder aux paramètres suivants, en complément du paramètre η_0 :

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) / |G^*(\omega)|^2$$

J_e^0 étant la complaisance de cisaillement en régime stationnaire, le temps de relaxation terminal τ_1 :

$$\tau_1 = \eta_0 J_e^0$$

et la masse moléculaire entre enchevêtrements M_e par le biais de la relation :

$$G_e^0 = \rho RT / M_e$$

avec ρ , la densité, R la constante des gaz, T la température absolue et G_e^0 le module de stockage au plateau.

Ainsi, J_e^0 pour Healonid[®] et Amvisc[®] seraient légèrement inférieures à 10^{-1} Pa^{-1} ; ces valeurs sont assez proches de celles indiquées par Yanaki et Yamaguchi (1990) pour les hyaluronates en 0.15M NaCl. Par ailleurs, les temps de relaxation seraient de l'ordre de 0,5 s pour Viscoat[®], 0,15 s pour Occucoat[®] et 8 s pour Amvisc[®] et Healonid[®]. La hiérarchie qui s'en dégage est donc similaire à celle obtenue par la simple considération des points d'intersection G'-G". Cependant, la fenêtre d'observation est trop limitée pour décrire les comportements viscoélastiques de manière aussi complète que souhaitée. En particulier, il serait nécessaire d'accéder à des fréquences plus élevées pour connaître avec plus de précisions G_e^0 et pouvoir en déduire la masse moléculaire entre enchevêtrements.

D'un point de vue pratique, les S.V.E. doivent répondre à deux critères essentiels sur le plan rhéologique: une viscosité élevée au repos (à vitesse de cisaillement nulle) et une faible viscosité apparente sous cisaillement élevé (au moment de l'injection et de l'élimination). Tous les échantillons semblent répondre à ces critères. On peut cependant imaginer que les propriétés de gel de Collagel[®] risquent d'aboutir à des comportements très différents par rapport aux autres S.V.E.. La "viscosité" est très élevée (pratiquement infinie) à faible vitesse de cisaillement mais le produit, sous l'effet du cisaillement à l'injection et à l'évacuation, risque de se déplacer en bloc. Par ailleurs, l'élimination des résidus S.V.E. risque d'être plus difficile. En effet, le caractère solution macromoléculaire des autres fait que le polysaccharide est soluble en milieu aqueux en toutes proportions, aboutissant à un effet de dissolution et à une faible viscosité qui faciliterait l'évacuation de ces résidus. Pour Collagel[®], le résultat risque d'être différent: le gel ne peut pas réellement se dissoudre du fait de sa cohésion. on peut d'ailleurs remarquer que ce produit a été retiré du marché.

Conclusion.

Les outils rhéologiques que nous avons employés constituent un moyen idéal pour caractériser et maîtriser le comportement des S.V.E.. L'étude réalisée n'est que préliminaire et n'a pas la prétention de quantifier avec précision ces propriétés. Nous

illustrons cependant l'utilité des mesures viscoélastiques en complément des mesures viscosimétriques. S'il nous apparaît que les deux catégories de comportement sont bien établies, il est certain que des études complémentaires seraient nécessaires de manière à préciser l'effet de certains paramètres tels que la nature du polymère, sa masse moléculaire, sa concentration.

Références.

Amzallag T. (1997)

Aspects physiques des substances viscoélastiques.
Réflexions Ophtalmologiques, n° spécial, pp. 3-8.

Amzallag T., Iza M. & Grossiord J.L. (1997)

Utilisation du principe de Cox-Merz pour estimer la viscosité de substances viscoélastiques à haute fréquence.
Ophtalmologie, 11 (sous presse).

Bothner H. & Wik O. (1989)

Rheology of intraocular solutions. in; "Viscoelastic materials : basic science and clinical applications". Rosen E.S. (ed.), Vision and Visual health Care, Pergamon Press, vol.2, pp. 3-23.

Fouissac E., Milas M. & Rinaudo M. (1993)

Shear-rate, concentration, molecular weight, and temperature viscosity dependences of Hyaluronate, a wormlike polyelectrolyte.
Macromolecules, 26, 6945-6951.

Lebuisson D.A. & Earth F. (1992)

Les solutions viscoélastiques à usage chirurgical intra-oculaire.
Application à la chirurgie du segment antérieur de l'œil.
J. Fr. Ophtalm., 15, 133-15.

Yanaki T. & Yamaguchi T. (1990)

Temporary network formation of hyaluronate under physiological condition.
Biopolymers, 30, 415-425.

INFLUENCE DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS RHÉOMÉTRIQUES ET LA STRUCTURE DES GELS THIXOTROPES D'ARGILE

Frédéric Pignon, Albert Magnin et Jean-Michel Piau

Laboratoire de Rhéologie*
Domaine Universitaire B.P. 53
38041 Grenoble Cedex 9, France

RESUMÉ

Une **argile** de type hectorite, constituée de particules discotiques de taille nanométrique, utilisée dans les formulations cosmétiques et pharmaceutiques, a été étudiée par la combinaison de mesures de diffusion de différents rayonnements (neutrons, lumière) et de mesures rhéométriques. L'origine de la **transition sol-gel** et du développement d'un seuil de contrainte, provient de la formation d'amas de la taille du micromètre, associés en une masse fractale d'une dimension croissante avec la fraction volumique en particules. L'évolution du comportement rhéologique de la phase gel a été étudiée en fonction du **temps de vieillissement** et du contenu ionique. Un accroissement de ces deux paramètres entraîne une augmentation de la dimension fractale, ce qui se traduit par une densification de la structure des gels et une augmentation du seuil de contrainte et des modules viscoélastiques de la dispersion.

SYNOPSIS

A **clay** of the hectorite type, consisting of discotic particles of nanometric size, used in cosmetical and pharmaceutical formulations, was studied by combining scattering measurement for various types of radiation (neutron, light) and rheometric measurements. The origin of the **sol-gel transition** and the development of a yield stress, comes from the formation of micrometer-sized aggregates, which combine in a fractal mass with a fractal dimension D that increases with the particle volume fraction. The evolution of the gel phase rheological behavior was studied as a function of **aging time** and ion content. The increase of the fractal dimension with these two parameters is correlated to a densification of the structure and higher viscoelastic moduli and yield stress of the dispersion.

I - INTRODUCTION

Dans les formulations de produits cosmétiques et pharmaceutiques, un des intérêts techniques particulier recherché, est de donner une structure à un système initialement liquide. Une des composantes nécessaire à la réussite d'un produit, est la maîtrise de la stabilité au cours du temps de cette structure, en fonction de ses paramètres physico-chimiques pertinents. Parmi les dispersions colloïdales, une argile synthétique, la Laponite XLG est utilisée pour donner cet aspect gélifiant.

Mots clés : stabilité, colloïde, argile, agrégation, fractal, force ionique, seuil, thixotropie.

* (Université Joseph Fourier Grenoble I, Institut National Polytechnique de Grenoble et UMR 5520 du CNRS).

Cette argile possède un niveau de pureté qui convient pour les applications pharmaceutiques visant à former des structures reproductibles (Vercamen, 1992).

Cette argile synthétique du type hectorite, est constituée de particules en forme de disques (30 nm de diamètre, 2 nm d'épaisseur) (Ramsay et Lindner, 1993). Les particules présentent une anisotropie marquée et une charge de surface de polarité différente sur leurs bords et sur leurs faces. En conséquence, l'agencement des particules au sein d'un milieu aqueux sera fortement influencé par la fraction volumique en particules et par le contenu ionique du milieu environnant. A un pH = 9,5 et à une faible force ionique $[\text{NaCl}] \leq 5.10^{-3} \text{ M}$, cette argile en dispersion dans l'eau forme un gel thixotrope transparent.

De nombreux modèles structuraux relatifs à cette dispersion d'argile ont déjà été proposés par différents auteurs, pour tenter d'expliquer l'origine de la formation du gel. Certains auteurs (Van Olphen, 1977) (Lockhart, 1980) proposent une structure en château de carte, d'autres une structure due principalement aux répulsions électrostatiques entre les particules d'argile esseulées (Ramsay et Lindner, 1993). Morvan *et al.* (1994), ont proposé une organisation à grande échelle, c'est à dire un réseau plus ou moins dense aboutissant à une structure hétérogène. Mourchid *et al.* (1995) ont proposé la formation de micro-domaines de particules orientées, induisant la formation de grandes régions ayant une densité en particules inférieures. L'apparition de la phase gel serait due alors à l'interconnexion de ces micro domaines. Pignon *et al.* (1996 a et b, 1997) grâce à une étude de la structure au repos par diffusion de différents rayonnements (X, neutrons et lumière) sur une gamme de vecteurs d'ondes étendue, ont montré que l'échelle pertinente de la structure est l'échelle de longueur de l'ordre du micromètre. La structure au repos des gels est constituée d'agrégats denses, d'une taille avoisinant le micromètre, connectés en une masse fractale, c'est à dire une alternance de zones denses et de zones moins denses en particules. Les mesures de seuils d'écoulement et de modules viscoélastiques corrélées à ces informations structurales ont permis de montrer, que la dimension fractale de la structure est un paramètre déterminant du comportement macroscopique.

Le but de cet article est d'étudier d'une part, l'**origine** de la formation de la **phase gel** et son évolution en fonction du temps de vieillissement et d'autre part, l'influence du contenu ionique sur la phase gel à un temps de vieillissement fixé.

La maîtrise de la stabilité temporelle de ces gels colloïdaux passe par une meilleure compréhension des mécanismes qui engendrent la formation de la structure à l'échelle mésoscopique, mais aussi par la corrélation de ces données structurales avec les propriétés mécaniques macroscopiques de ces matériaux complexes (seuil d'écoulement, modules viscoélastiques, thixotropie). C'est pourquoi nous avons associé aux mesures rhéométriques de volume, des mesures de diffusion de différents rayonnements (Neutrons, lumière) de manière à couvrir un domaine d'échelle de longueur d'observation allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Dans une première partie, la formation de la phase gel et son évolution au cours du temps seront étudiées en fonction de la fraction volumique en particule, dans des conditions physico-chimiques de pH et de force ionique fixées.

Dans une deuxième partie, à fraction volumique donnée et à temps de vieillissement fixé, l'évolution de la structure et des propriétés mécaniques seront mise en évidence en fonction du contenu ionique des dispersions.

II - MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1 - Matériaux

Les suspensions de Laponite XLG, sont préparées sous fort cisaillement dans une solution d'eau distillée et de NaCl, à une température de 20°C. Un gel thixotrope transparent, à un pH de 9,5, et à une force ionique de 10^{-3} M est obtenu dans un domaine de concentrations en

argile de $0,9 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ g/ml, ce qui correspond à une fraction volumique ϕ_v de 0,35 à 2 %. Le temps de vieillissement, noté t_p , correspond au temps écoulé depuis la fin de la préparation de l'échantillon.

II.2 - Techniques rhéométriques

Toutes les mesures ont été effectuées à une température contrôlée de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Pour les fractions volumiques supérieures à 0,40%, les points de mesure ont été obtenus en géométrie cône-plan (rayon $r = 24,5$ mm, angle $\alpha = 0,076$ rad) sur un rhéomètre rotatif à vitesse imposée Weissenberg - Carrimed. Des barres de torsions ont été utilisées. Pour éviter les effets d'interface, les surfaces des outils ont été recouvertes de papier de verre d'une rugosité de $200 \mu\text{m}$, excepté sur la partie centrale. Pour éviter l'évaporation de l'échantillon, l'atmosphère a été saturée en eau autour de l'appareillage.

Pour des fractions volumiques allant de 0,02 % à 0,40 %, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à vitesse contrôlée LS 40 de la marque Contraves. La géométrie utilisée est une géométrie du type Couette. Pour les fractions volumiques inférieures à 0,31 %, les caractéristiques de cette géométrie sont : rayon intérieur $r_i = 6$ mm, rayon extérieur $r_e = 6,5$ mm, hauteur effective $h_{\text{eff}} = 19,8$ mm. Pour $0,31 \% < \phi_v \leq 0,40 \%$, les caractéristiques de cette géométrie sont : $r_i = 2$ mm, $r_e = 6$ mm, $h_{\text{eff}} = 6,6$ mm.

Les mesures de seuil d'écoulement ont été effectuées avec la technique du scissomètre (Pignon, *et al.* 1996 a).

Les mesures de modules viscoélastiques G' et G'' au cours du temps, ont été effectuées à une déformation γ et une fréquence F définies comme suit ($0,005 \leq \gamma \leq 0,1$) et ($0,01 \leq F \leq 1$) et appartenant au domaine linéaire de mesure (Pignon *et al.*, 1997). Pour éviter les phénomènes perturbateurs tels que la localisation du cisaillement (Pignon *et al.*, 1996 b et c), la mesure des modules viscoélastiques a été effectuée sans précisaillement, après écrasement de l'échantillon dans l'entrefer du cône plan.

II.3 - Diffusion de lumière statique

Le banc laser utilisé a été développé et réalisé au Laboratoire de Rhéologie à Grenoble (Dorget *et al.*, 1995). Il est constitué d'un faisceau laser (He-Ne) de 2mW et de longueur d'onde 6328 Å, d'une lentille de Fresnel faisant office d'écran diffusant. Le détecteur est une caméra vidéo à capteur CCD 752*582 Pixels. Un obturateur permet de faire varier le temps d'acquisition de 1/50 à 1/10000 s. L'analyse se fait par l'intermédiaire d'un traitement d'image, et au moyen d'un logiciel permettant de réaliser les opérations classiques d'intégration. L'échantillon est placé entre deux lames de verre dans une cellule de cisaillement à faces parallèles. Une cellule a été installée sur ce banc pour la présente étude (Pignon *et al.*, 1996 d). L'épaisseur de l'échantillon est fixée à 0,30 mm, les mesures en transmission donnent pour cette faible épaisseur, indépendamment de la fraction volumique, des résultats satisfaisants ($I_{\text{transmise}}/I_{\text{incident}} \approx 0,95$).

II.4 - Diffusion de neutrons aux petits angles

Les mesures ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, avec le multi-détecteur D11, à une longueur d'onde de 6 Å. Les distances entre le détecteur et l'échantillon ont été fixées à 2,5 ; 10 et 35,7 m avec des collimations respectives du faisceau de 2,5 ; 20,5 et 40,5 m (Lindner et Oberthür, 1984). L'épaisseur totale d'échantillon traversée par le rayonnement est de 1 mm.

III - RÉSULTATS

III.1 - Formation et stabilité temporelle de la phase gel

- Texture des gels au repos

Les premiers résultats concernant la formation d'un gel de Laponite (Pignon *et al.* 1996 a et b ; 1997), ont montré que la formation des gels est due à une agrégation aux grandes échelles de longueur de l'ordre du micromètre à quelques micromètres. Le réseau qui s'établit

lors du gonflement de la suspension pour aboutir à la formation d'un gel thixotrope, provient de la formation d'agrégats de l'ordre du micromètre, composés d'un empilement dense de sous unités de quelques dizaines de nanomètres. Les agrégats microniques, qui s'associent en une masse fractale de dimension fractale D , forment la structure continue isotrope tridimensionnelle qui donne sa texture au gel. L'état de gel est atteint au dessus d'une fraction volumique ϕ_v^* , pour une force ionique et un temps de vieillissement donné. Dans la phase gel, une fraction volumique critique ϕ_{vc} sépare deux domaines. Les gels appartenant au domaine $\phi_v^* < \phi_v < \phi_{vc}$ ont un comportement fractal de dimension $D = 1 \pm 0,05$ qui suggère un alignement des agrégats microniques, conduisant à la formation d'une structure fibreuse mécaniquement fragile. Les gels étudiés qui appartiennent au domaine $\phi_v > \phi_{vc}$, ont une dimension fractale $D = 1,8 \pm 0,01$ qui correspond à une structure mécaniquement plus résistante composée de zones denses et de zones moins denses en particules (Fig. 1). Une loi d'échelle a permis de corrélérer ces dimensions fractales à l'influence de la fraction volumique sur le seuil d'écoulement (Pignon *et al.*, 1996 a).

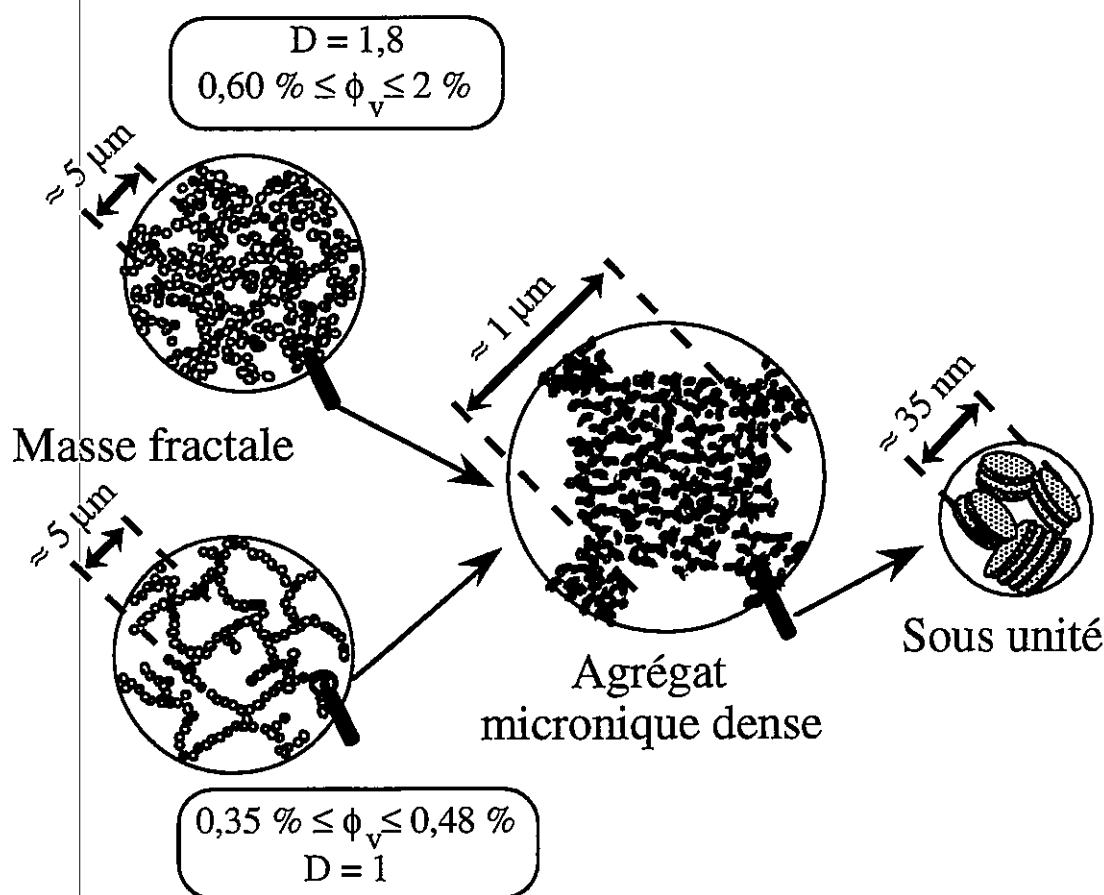


Fig. 1 : Représentation schématique de la structure d'une dispersion de Laponite au repos, en fonction de la fraction volumique en particule et de la dimension fractale. $t_p \geq 300$ jours.

Transition sol-gel et comportement mécanique

Les courbes d'écoulement des dispersions de Laponite à un temps de vieillissement élevé sont présentées Fig. 2. Pour les fractions volumiques les plus faibles les dispersions ont un comportement rhéofluidifiant sans seuil, avec une viscosité proche de celle de l'eau. Lorsque la fraction volumique est augmentée le comportement reste de type loi puissance $\sigma \propto \dot{\gamma}^{n_e}$ avec un exposant n_e décroissant avec la fraction volumique, jusqu'à une fraction volumique de $\phi_v^* \approx 0,35\%$ (correspondant à une concentration massique $C = 0,009 \text{ g/ml}$). Cette fraction volumique de transition sol-gel correspond aux données proposées dans la littérature (Mourchid *et al.* 1995 ; Gabriel *et al.*, 1996). Au delà de ϕ_v^* , la dispersion a en outre, un comportement plastique. Les courbes d'écoulements présentent alors un seuil d'écoulement

dont l'amplitude augmente avec la fraction volumique. La courbe d'écoulement possède aussi un minimum de contrainte dont l'origine a été étudié précédemment (Pignon *et al.*, 1996 c).

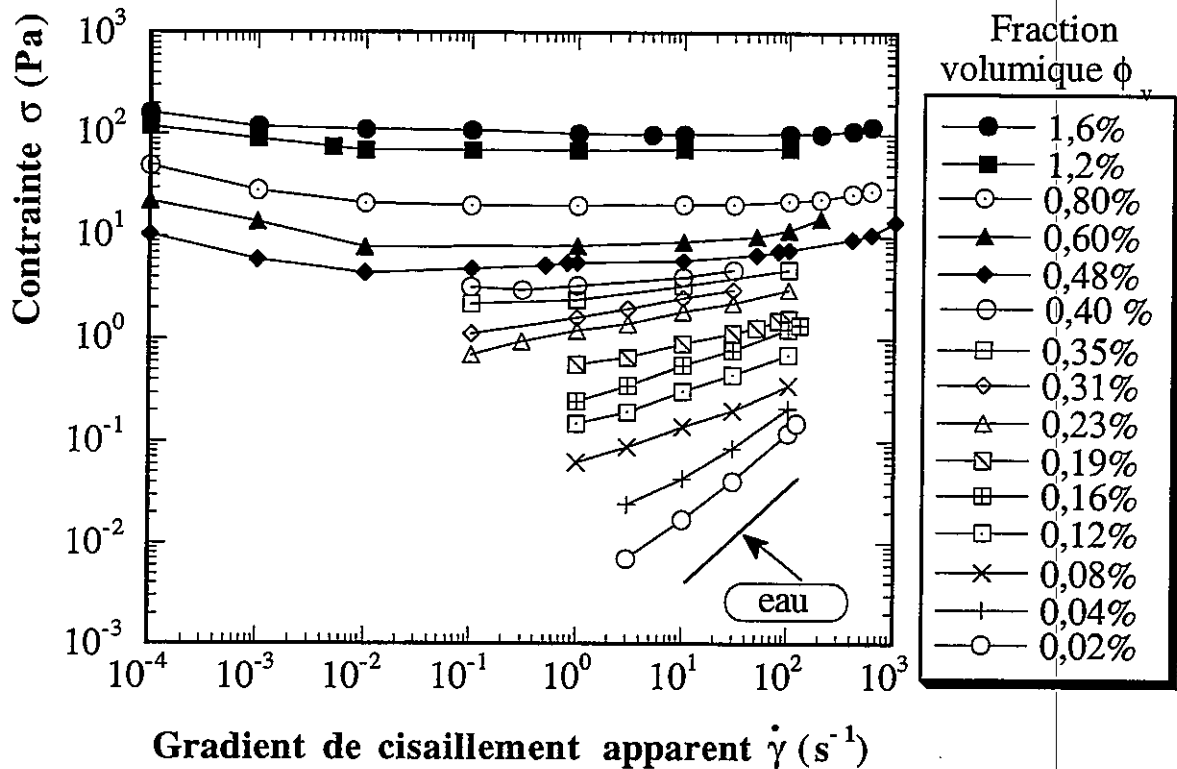


Fig. 2 : Courbe d'écoulement en régime permanent de dispersions de Laponite. La transition sol-gel est marquée par l'apparition d'un plateau de contrainte en fonction du gradient de cisaillement. [NaCl] = 10^{-3} M, pH = 9,5, pour $\phi_v < 0,48$ % : $t_p = 530$ jours. pour $\phi_v \geq 0,48$ % : $t_p \geq 75$ jours.

- Cinétique d'agrégation aux grandes échelles de longueur

L'évolution avec le temps de vieillissement et la fraction volumique est la suivante (Fig. 3). Aux temps faibles de vieillissement ($t_p < 5$ jours) la pente de l'intensité est plate, dans un domaine de vecteurs d'onde allant de $1,2 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$, indiquant que les agrégats microniques denses ont été dispersés au hasard par la procédure de mise en suspension. Aux temps plus longs de vieillissement, la pente devient plus raide, indiquant une agrégation supplémentaire. Simultanément, les propriétés mécaniques deviennent celles d'un gel.

Pour les plus faibles fractions volumiques ($0,35\% \leq \phi_v \leq 0,48\%$) (Fig. 3a) ce processus est assez lent, et après 100 jours la pente se stabilise jusqu'à un t_p d'au moins 300 jours; la valeur de saturation de l'exposant est -1, ce qui correspond à un agencement des agrégats en faisceaux linéaires ou en fibres. Pour les fractions volumiques supérieures ($0,60\% \leq \phi_v \leq 2\%$) (Fig. 3b) les évolutions s'effectuent plus rapidement, et après 300 jours, l'exposant atteint -1,8, ce qui est l'exposant habituel des modèles de "diffusion entre nuages d'agrégats" (Meakin, 1983) (Kolb *et al.*, 1983).

Le système suit une cinétique de gélification à deux vitesses. Une première rapide pour atteindre une dimension fractale 1 et ainsi former des fibres d'agrégats microniques. Et une deuxième plus lente, pour former une structure de dimension fractale 1,8 plus hétérogène avec des zones de densité différentes en particules. Dans les deux cas la cinétique est d'autant plus rapide que la fraction volumique est élevée (Fig. 4). Par exemple la dimension fractale 1 est atteinte au bout de 100 jours pour $\phi_v = 0,48\%$, 90 jours pour $\phi_v = 0,80\%$ et 10 jours pour $\phi_v = 1,20\%$. De même, la dimension fractale 1,8 est atteinte au bout de 300 jours pour $\phi_v = 0,80\%$, 200 jours pour $\phi_v = 1,20\%$ et 60 jours pour $\phi_v = 1,6\%$.

La zone de fractions volumiques ($0,48 \% < \phi_v < 0,80 \%$) qui est la plus influencée par le temps de vieillissement correspond au passage de la dimension fractale 1 à 1,8. Cette cinétique lente devrait correspondre à l'enchevêtrement des fibres d'agrégats microniques vers une structure plus hétérogène constituée de zones denses et de zones moins denses en particules.

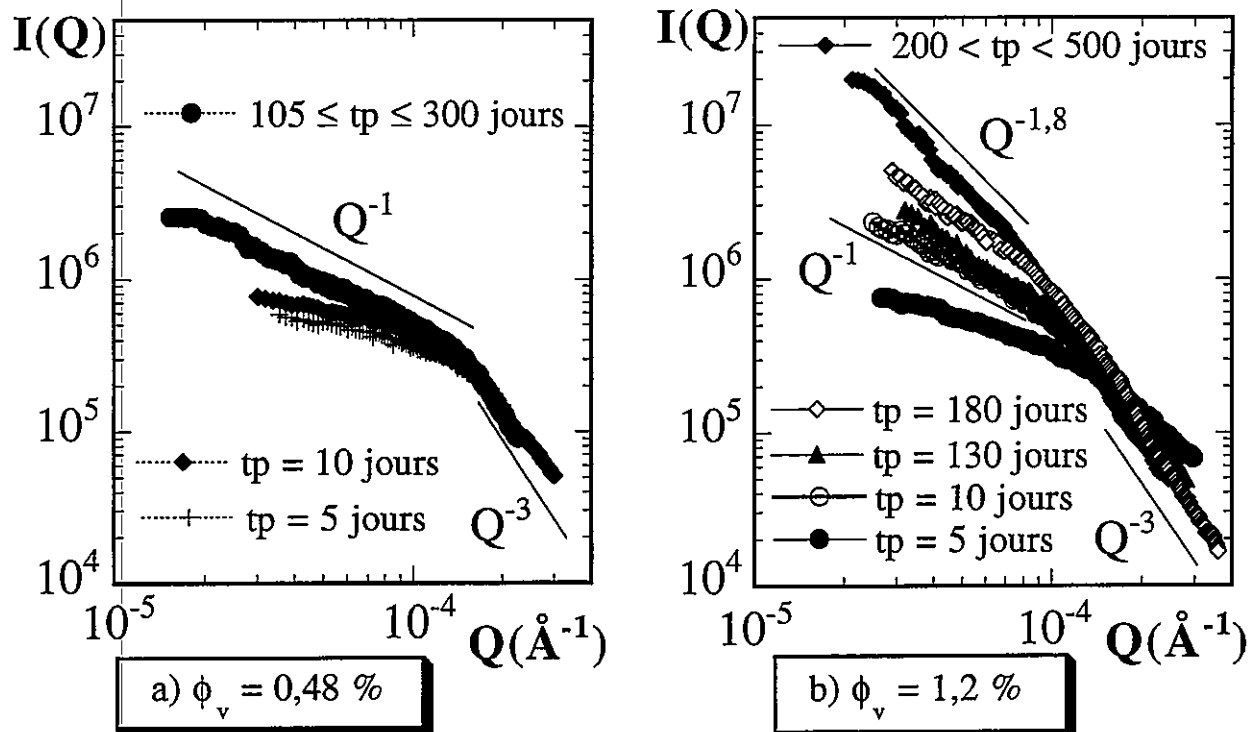


Fig. 3 : Diffusion de lumière statique d'une dispersion de Laponite à différents temps de vieillissement (t_p), $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 9,5$.

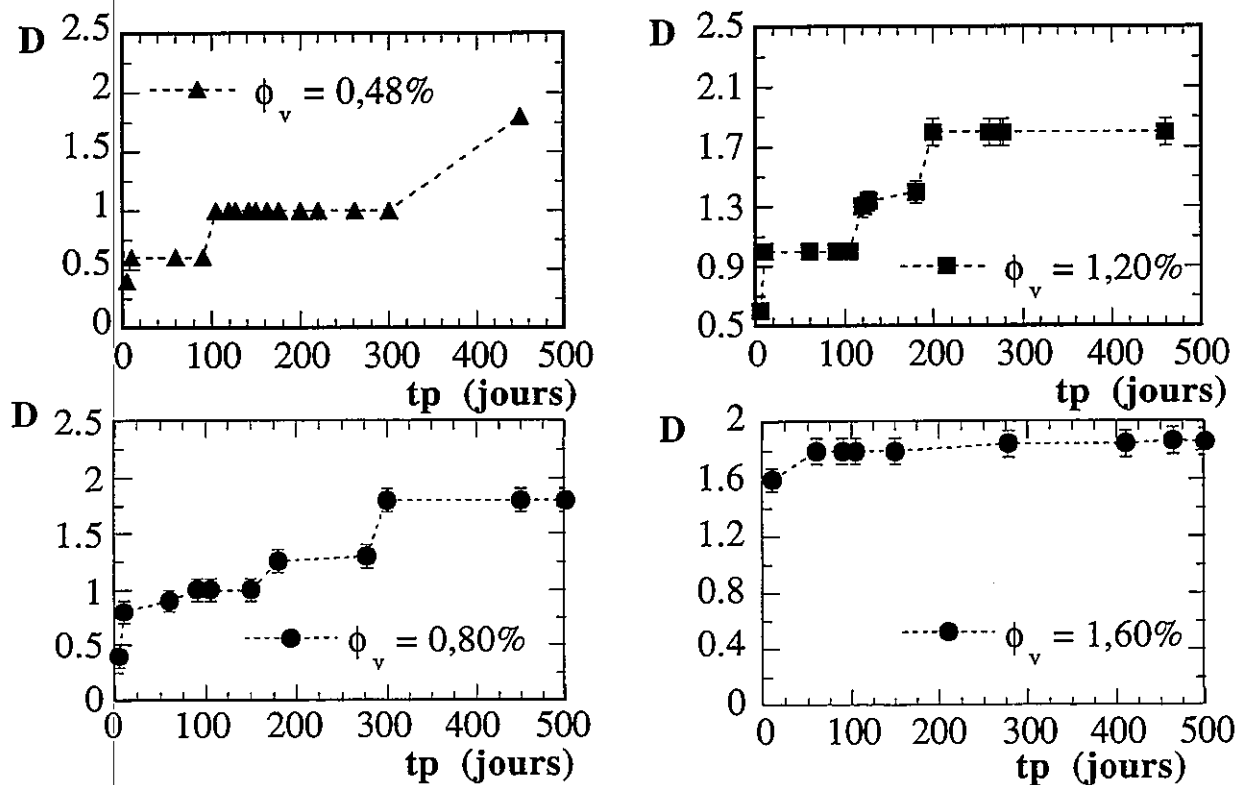


Fig. 4 : Suivi de la dimension fractale d'une dispersion de Laponite au cours du temps de vieillissement à différentes fractions volumiques. $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 9,5$.

III.2 - Influence du contenu ionique sur la phase gel

L'influence du contenu ionique sur le comportement rhéologique de la phase gel a été étudiée à un temps de vieillissement donné.

Neumann et Sansom (1970 et 1971) se sont intéressés à l'influence de la force ionique et du type d'électrolyte contenu dans le milieu aqueux, sur la stabilité des dispersions de Laponite. Leurs résultats suggèrent que l'addition d'électrolyte entraîne une augmentation de l'opacité de la dispersion, ce qui suppose des liens entre particules créant des domaines suffisamment gros pour entraîner de la diffusion de lumière. Cette augmentation de l'opacité de la dispersion est corrélée à une augmentation de la contrainte seuil à concentration en électrolyte croissante.

Le fait marquant de la transition sol-gel dans les dispersions de Laponite est que l'accroissement de la force ionique du système, déplace la fraction volumique de transition sol-gel ϕ_v^* vers les fractions volumiques inférieures. Une telle évolution ne peut s'expliquer que par la prise en compte de forces d'interactions autres que les répulsions électrostatiques entre doubles couches. En effet une augmentation du contenu ionique de l'eau a pour conséquence d'écranter les répulsions électrostatiques. Un raisonnement s'appuyant uniquement sur ces forces de répulsions impliquerait une réduction du seuil d'écoulement à force ionique croissante.

- Corrélations inter-particules:

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont permis de mettre en évidence l'existence d'interactions inter-particules. Aux faibles forces ioniques ($5 \cdot 10^{-4}$ M), ces corrélations inter-particules sont mises en évidence par l'apparition d'un plateau dans la courbe de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde qui s'étend sur un domaine d'échelles de longueur allant de 70 à 350 Å (Fig. 5). Sur l'étendue du plateau, les fluctuations de concentrations en particules sont supprimées par les répulsions électrostatiques, la dispersion apparaît en moyenne homogène sur toute l'étendue du plateau de $Q_1 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ à $Q_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Å⁻¹. La plus courte de ces distances ($d = 1/Q_1$) correspond à la plus grande distance entre deux particules voisines. La plus longue des distances ($a = 1/Q_2$) correspond à la taille des hétérogénéités élémentaires c'est à dire un empilement régulier de particules "les sous unités".

Les corrélations inter-particules sont rompues par l'augmentation du contenu ionique de l'eau. Ceci est montré en (Fig. 5), où le plateau de l'intensité disparaît lorsque la force ionique est élevée de $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ M. En conséquence, la taille des sous unités a est réduite de 350 Å à 100 Å ; en d'autres termes, l'empilement régulier de particules se partage en des empilements plus petits.

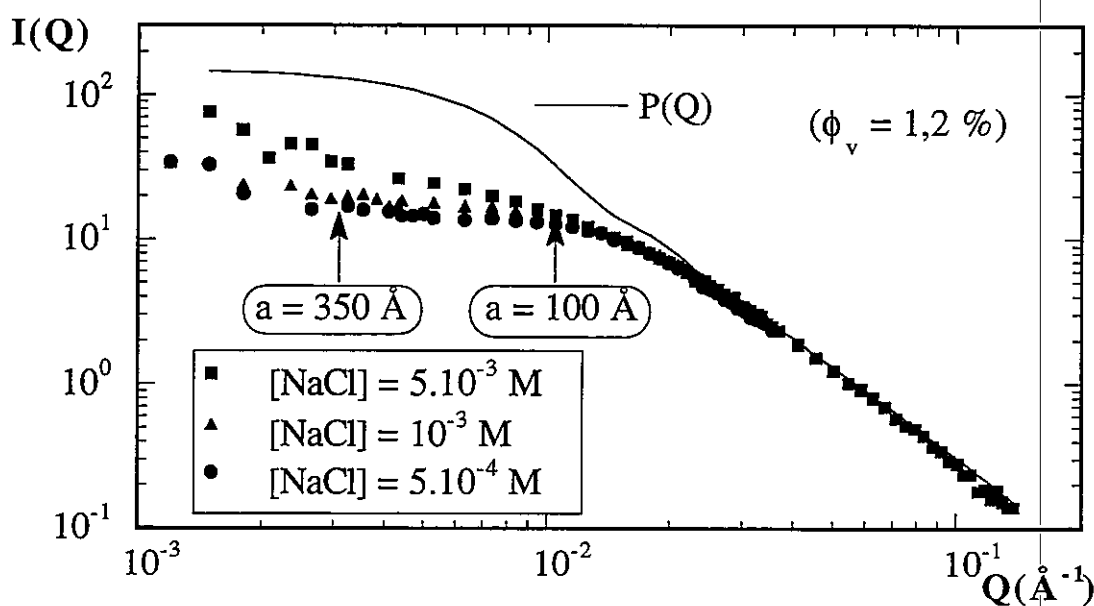


Fig. 5 : Intensité diffusée $I(Q)$ et facteur de forme $P(Q)$ d'une dispersion de Laponite à une fraction volumique de 1,2 % à différentes forces ioniques, pH = 9,5, tp = 530 jours.

- Agrégation aux grandes échelles de longueur

Les mesures de diffusion de lumière montrent qu'une augmentation du contenu ionique de l'eau entraîne une augmentation de la dimension fractale D de la structure aux grandes échelles de longueur. En passant d'une concentration en sel de 5.10^{-4} à 5.10^{-3} M, l'exposant varie de 1,6 à 2, indiquant que les agrégats de $5 \mu\text{m}$ deviennent de plus en plus denses (Fig. 6 a). Simultanément les propriétés mécaniques évoluent vers un durcissement de la consistance du gel. Les changements des propriétés rhéométriques correspondante sont présentées en (Fig. 6 b). Dans le régime linéaire, la réponse mécanique $G'(t)$, $G''(t)$ devient de plus en plus rigide à force ionique croissante et la dimension fractale augmente de 1,6 à 2. Ainsi, les agrégats d'une dimension fractale élevée, donnent un module élastique plus fort.

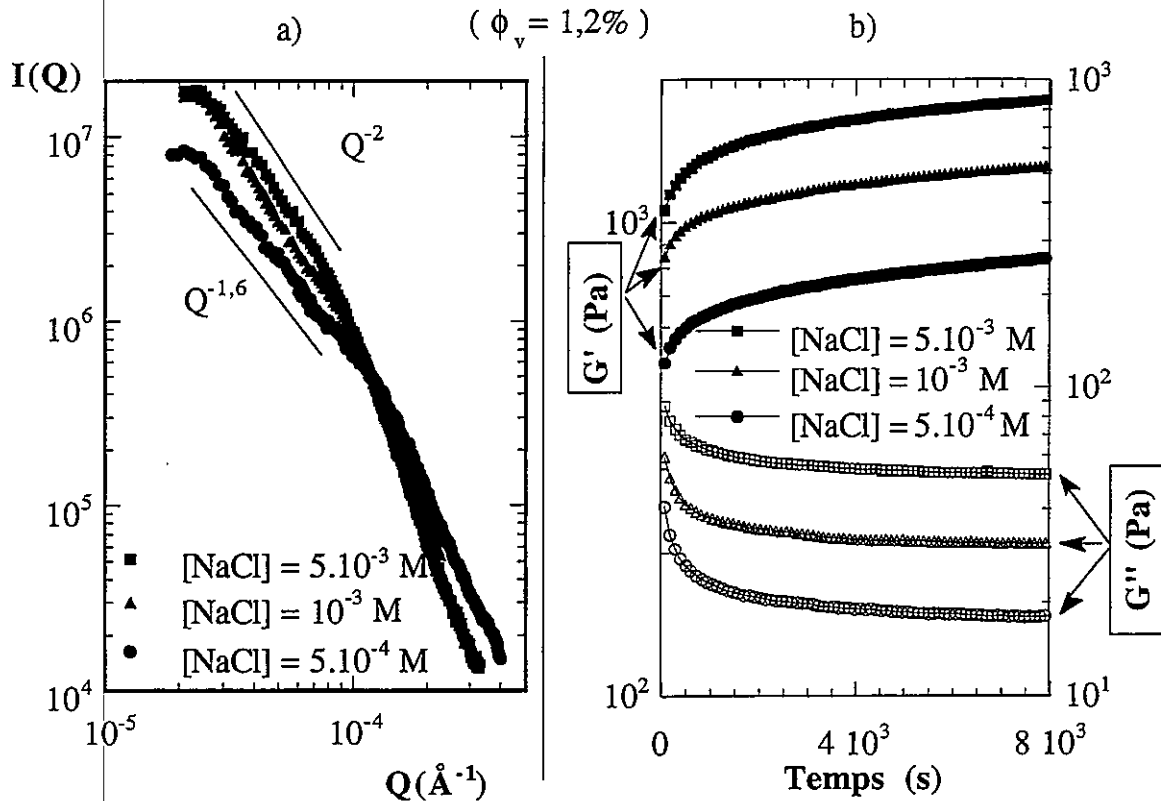


Fig. 6 : a) diffusion de lumière statique et b) cisaillement harmonique à faible amplitude de déformation (0,05) à une fréquence de (0,1 Hz) d'une dispersion de Laponite à une fraction volumique de 1,2 % à différentes forces ioniques, pH = 9,5, $t_p = 530$ jours.

IV - DISCUSSION

La formation et la stabilité au cours du temps d'un gel de Laponite ont été étudiées par la combinaison de mesures rhéométriques et des mesures de diffusion de rayonnements sur un domaine d'échelle de longueur d'observation allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Ces mesures ont permis de montrer que la formation d'un gel de Laponite, caractérisée par l'apparition d'un seuil d'écoulement, correspond à une association en masse fractale d'agrégats de la taille du micromètre. Ces agrégats microniques s'agencent suivant un processus lent d'agrégation qui peut prendre plusieurs semaines voire plusieurs mois. La masse fractale possède alors une dimension fractale D , qui augmente avec la fraction volumique en particules, le temps de vieillissement et le contenu ionique de l'eau.

La conjonction des événements apparition d'un seuil d'écoulement et formation d'une structure fractale de dimension $D = 1$, nous amène à proposer que l'origine de la formation du gel est due à l'agencement d'agrégats de la taille du micromètre en une structure fibreuse continue dans tout le volume de l'échantillon.

Pour une fraction volumique donnée, dans des conditions de pH et force ionique fixées, l'augmentation de la dimension fractale au cours du temps correspond à une densification du réseau par diffusion des agrégats dans le milieu aqueux, conduisant à une dimension fractale d'équilibre $D \approx 1,8$; ce qui est l'exposant habituel des mécanismes agrégatifs du type "diffusion entre nuages d'agrégats" (Meakin, 1983 ; Kolb *et al.* 1983).

Par ailleurs la cinétique de formation des gels est fortement dépendante de la fraction volumique en particule. Plus la fraction volumique est élevée, plus la cinétique de formation des gels est rapide, et plus un équilibre vers une dimension fractale $D = 1,8$ est atteint rapidement.

Pour un temps de vieillissement et une fraction volumique donnés, l'évolution des gels en fonction du contenu ionique est marquée par :

- une diminution de la taille des unités élémentaires constitutives des agrégats microniques
- une augmentation de la dimension fractale D de la texture des gels
- une augmentation des modules viscoélastiques des gels.

Ces trois événements montrent que l'augmentation du contenu ionique de l'eau entraîne une densification du réseau d'agrégats aux grandes échelles de longueurs ce qui a pour conséquence un durcissement des propriétés mécaniques des gels. Ceci confirme le fait que le comportement mécanique macroscopique est gouverné par l'arrangement fractal aux grandes échelles de longueurs.

V - CONCLUSION

L'origine de la formation d'un gel de Laponite a été identifiée comme étant due à l'agencement d'agrégats de la taille du micron en une texture fractale fibreuse, connectée dans tout le volume de l'échantillon.

La densification de cette structure fractale, au cours du temps, par un mécanisme de type diffusion entre nuages d'agrégats, est responsable de la stabilité temporelle de la phase gel. Les temps mis en jeu au cours de cette agrégation sont dépendants de la fraction volumique en particule et peuvent atteindre plusieurs mois. Ces temps longs d'agrégation modifient notablement les propriétés mécaniques des gels au cours du temps, en conséquence il est nécessaire d'en tenir compte dans la recherche de la formulation optimum d'un produit requis dans les applications pharmaceutiques ou cosmétiques.

L'augmentation du contenu ionique de l'eau entraîne une densification de la structure aux échelles de longueur de l'ordre du micron, et une diminution de la taille des unités élémentaires, ce qui entraîne un durcissement de la consistance des gels.

Ces observations suggèrent que le comportement mécanique des gels est principalement gouverné par l'agrégation aux échelles de longueurs de l'ordre du micron, et par la dimension fractale de cette agrégation.

Notre connaissance sur l'évolution des propriétés rhéologiques de la phase gel en fonction du temps de vieillissement, du contenu ionique et de la fraction volumique, a ainsi été améliorée grâce à la combinaison de techniques rhéométriques et de techniques physiques d'investigations. Pour aller plus avant, il serait intéressant de s'attacher à comprendre quels sont les mécanismes qui conduisent à cette ségrégation en zones denses et en zones moins denses en particules et qui construisent la texture fractale, responsable de la formation du gel.

VI - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Dorget, M., "Propriétés rhéologiques des composés silice-silicone" PhD présenté à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (France), 1995. Voir aussi article à paraître par M. Dorget, J.F. Palierno et J.M. Piau.

- Gabriel, J.C. P., Sanchez, C. et Davidson, P., "Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays," *J. Phys. Chem.*, **100** 11139-11143 (1996).
- Kolb, M., Botet, R. et Jullien, R., "Scaling of Kinetically Growing Clusters," *Phys. Rev. Lett.*, **51** (13) 1123-1125 (1983).
- Lindner, P. et Oberthür, R.C., "Apparatus for the investigation of liquid systems in a shear gradient by small angle neutron scattering (SANS)," *Revue Phys. Appl.*, **19** 759 (1984).
- Lockhart, N.C., "Electrical Properties and Surface Characteristics and Structure of Clays," *Journal of Colloid and Interface Science*, **74** (2) 509 (1980).
- Meakin, P., "Diffusion-controlled cluster formation in two, three, and four dimensions," *Phys. Rev. A*, **27** 604-607 (1983).
- Morvan, M., Espinat, D., Lambard, J. et Zemb, Th., "Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions," *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **82** 193-203 (1994).
- Mourchid, A., Delville, A., Lambard, J., Lécolier, E. et Levitz, P., "Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of Laponite suspensions," *Langmuir* **11** 1942-1950.(1995).
- Neumann, B.S. et Sansom, K.G., "The rheological properties of dispersions of Laponite, a synthetic hectorite-like clay, in electrolyte solutions," *Clay Minerals*, **9** 231-243 (1971).
- Neumann, B.S. et Sansom, K.G., "The study of gel formation and flocculation in aqueous clay dispersions by optical and rheological methods," *Israel Journal of Chemistry*, **8** 315-322 (1970).
- Pignon, F., Piau, J.M. et Magnin, A., "Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel," *Phys. Rev. Lett.* **76** 4857-4860 (1996 a).
- Pignon, F., Magnin, A. et Piau, J.M., "Structure et Rhéologie de Suspensions Thixotropes d'Argiles," *Les Cahiers de Rhéologie*, **XVI** 769-781 (1996 b).
- Pignon, F., Magnin, A. et Piau, J.M., "Thixotropic Colloidal Suspension and Flow curves with Minimum: Identification of Flow Regimes and Rheometrical Consequences," *J. of Rheol.*, **40** 573-587 (1996 c).
- Pignon, F., Magnin, A. et Piau, J.M., "Processus de désagrégation dans des gels d'argile thixotropes sous écoulement de cisaillement," *Les Cahiers de Rhéologie*, **XV** 294-300 (1996 d).
- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., Cabane, B., Lindner, P. et Diat, O., "Yield Stress Thixotropic Clay Suspension: Investigations of Structure by Light, Neutron and X-ray Scattering," *Phys. Rev. E*, **56**, (à paraître septembre 1997).
- Ramsay, J.D.F et P. Lindner, "Small-angle Neutron Scattering Investigations of the Structure of Thixotropic Dispersions of Smectite Clay Colloids," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** 4207-4214 (1993).
- Rosta, L. et H.R. Von Gunten, "Light Scattering Characterization of Laponite Sols," *J. Colloid Interface Sci.* **134** (2) 397-406 (1990).
- Thomson, D.W. et Butterworth, J.T., "The Nature of Laponite and Its Aqueous Dispersions," *Journal of Colloid and Interface Science* **151**(1) 236 (1992).
- Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," Wiley, New York, (1977).
- Vercamen, J.P., "Rheological Properties of Laponite XLG, a Synthetic Purified Hectorite," *Pharmazie* **47** 856-861 (1992).

APPLICATION OF FRACTIONAL VISCOELASTIC MODELS TO POLYSACCHARIDE SYSTEMS

Sabrina Pricl, Romano Lapasin, Mario Grassi

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e delle Materie Prime
Università di Trieste, piazzale Europa 1, I 34127 Trieste, Italy

ABSTRACT

Several constitutive relationships for viscoelastic materials have been suggested in which the customary time derivatives of integer order are replaced by derivatives of fractional order. In the present paper we report a series of selected examples of application of the Friedrich-Braun model and of a modified, implemented version to the analysis of the mechanical spectra of different polysaccharide systems, such as ordinary polymeric solutions, associative polymer solutions, strong and weak gels. Further, we discuss the results obtained from the application of both these models to the description of polymer mixing and sol/gel transition effects.

RÉSUMÉ

Pour la viscoélasticité des matériaux, plusieurs équations constitutives ont été proposées, où les normales dérivées de ordre entier par rapport au temps sont substituées par des dérivées de ordre fractionnaire. Dans ce papier on décrit une série d'exemples sélectionnés d'application du modèle Friedrich-Braun et d'une version modifiée à l'analyse des spectres mécaniques de systèmes de différents polysaccharides, tels que des solutions polymériques ordinaires, des solutions de polymères associatifs, des gels forts and faibles. Les résultats obtenus avec l'application des deux modèles pour la description des effets du mélange des polymères et de la transition sol/gel y sont discutés.

INTRODUCTION

Polymeric systems present a wide variety of rheological behaviors under shear flow conditions: the different trends of the viscosity and the normal stress coefficient with the imposed shear rate allow a discrimination to be performed between the isotropic systems (solutions and melts) and the polymeric liquid crystals, as well as the divergence of the flow curves in the region of low shear rates differentiates the behavior of isotropic systems from that of dispersions and of physical weak gels. Such macroscopic differences result from different type and degree of structural organization within the systems themselves on a micro- or mesoscale which, in turn are determined by the existence of molecular ordering and/or inter- and intramolecular interactions.

Even more subtle is the discrimination of different systems which can be carried out by means of dynamic tests under small deformation conditions and in the range of low oscillation frequencies, since in this case we can distinguish between physical strong and weak gels. The deviation of the low frequency profiles of the moduli from those

canonical of macromolecular solutions signals the existence of intermolecular aggregations, having topological features very different from the punctual restraints which characterize true polymeric solutions. The modalities of chain aggregation are diverse in physical gels, macrogels and associative polymer solutions. Frequent examples of systems having such characteristics can be encountered in the field of polysaccharides.

Data treatment and interpretation is a settled topic in the case of polymeric solutions, even if to a different extent for isotropic and anisotropic systems, given the greater complexity of structural conditions encountered by the latter under the different flow regimes. Quite different is the state of the art for structured polymeric systems afore mentioned: not only the literature lacks of rheological models developed on a molecular or microscopical basis and able to describe, with enough generality, the behavior of such systems, but also the phenomenological relationships appear to be rather scarce.

Several are the empirical approaches based on the use of fractional derivatives for the description of the linear viscoelastic behavior and, specifically, of the mechanical spectra obtained from small deformation oscillatory tests. In the present work we present some examples of application of the model derived by Friedrich and coworkers¹⁻³ to the analysis of the mechanical spectra of different polysaccharide systems such as ordinary solutions, associative polymer solutions, weak and strong gels, and to the description of the mixing and sol/gel transition effects induced by temperature and/or concentration variations.

Friedrich's model

Even though fractional calculus dates back to last century, and some authors such as Gemant⁴ and Scott Blair⁵ suggest using fractional derivatives to describe the behavior of viscoelastic materials, it is only in recent times that this mathematical technique has found an increasing application in the description of different physical phenomena including rheological behaviors. A fractional derivative is an operator that generalizes the differentiation order, allowing fractional values. According to Riemann-Liouville, the α -order fractional derivative is defined as:

$$D^\alpha [x(t)] \equiv \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{x(t')}{(t-t')^\alpha} dt' \quad 0 < \alpha < 1 \quad [1]$$

The first fractional viscoelastic models⁶⁻⁸ can be reduced to the form

$$\tau(t) = G_0 \cdot \gamma(t) + G_1 \lambda^\alpha \cdot D^\alpha [\gamma(t)] \quad [2]$$

where, to the first term typical of an elastic solid a second term is added, containing the fractional derivative of the deformation, which represents a viscoelastic behavior intermediate between that canonical of a Newtonian liquid ($\alpha = 1$) and that of an elastic solid ($\alpha = 0$). Among all successive models^{1-3,9-13} that proposed by Friedrich appears to be one of the most promising, in particular for the description of mechanical spectra¹⁴. Indeed, the application of the thermodynamics consistency criteria do not result in a reduction of the number of the adjustable model parameter; accordingly, the expressions which are derived for $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ from this model are, besides very simple, also highly flexible and apt to the description of quite different behaviors. In its differential form, the model is given by:

$$\bar{\tau} + \lambda^c D^c [\bar{\tau}] = G_\infty \{D^0[\bar{\gamma}] + \lambda^c D^c [\bar{\gamma}]\} + \Delta G \lambda^d D^d [\bar{\gamma}] \quad [3]$$

where τ e $\dot{\gamma}$ are the stress and deformation tensors, respectively, λ is a characteristic time, G_e is the equilibrium modulus, ΔG quantifies the differences between G_e and the plateau modulus G_∞ ($\omega \rightarrow \infty$), and c and d are the derivation orders. The relevant expressions for $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ are:

$$G'(\omega) = G_\infty + \Delta G \frac{(\lambda\omega)^d \left[\cos(d \frac{\pi}{2}) + (\lambda\omega)^c \cos((d-c) \frac{\pi}{2}) \right]}{1 + 2(\lambda\omega)^c \cos(c \frac{\pi}{2}) + (\lambda\omega)^{2c}} \quad [4]$$

$$G''(\omega) = \Delta G \frac{(\lambda\omega)^d \left[\sin(d \frac{\pi}{2}) + (\lambda\omega)^c \sin((d-c) \frac{\pi}{2}) \right]}{1 + 2(\lambda\omega)^c \cos(c \frac{\pi}{2}) + (\lambda\omega)^{2c}} \quad [5]$$

For $c=0$, the model degenerates into equation [2] whereas, for $c = d$, it predicts the Cole-Cole type behavior, examined in details by Tschoegl¹⁵ and initially used to describe dielectric relaxation properties. The forthcoming examples should serve the purpose of illustrating how this model is able to describe, to an acceptable degree of approximation, the profiles of the mechanical spectra of viscoelastic systems characterized by widely different time relaxation spectra. The use of this fractional model, as an alternative to the generalized Maxwell expression, is quite advantageous both for the limited number and the simple determination of its parameters. This is especially true for those systems whose rheological behavior strongly deviates from that proper of polymeric solutions.

A first example of application of the Friedrich model to polysaccharide systems concerns the aqueous blend xanthan/locust bean gum (X/LBG 1%, KCl 20mM, polymer ratio 1:1), which undergoes a sol/gel transition by lowering the temperature 85° to 25° C¹⁶. As we can see from an inspection of Fig. 1, the model yields a good correlation of the mechanical spectra at the different temperatures, so that it is possible to describe the sol/gel transition process by means of the variation in the values of a restricted set of model parameters (see Table 1). Around 65° C we observe a sharp increase in the value of both moduli as well as of the fractional relaxation time; correspondingly, the derivation orders decrease, thus marking the passage from a liquid-like to a solid-like behavior.

Table 1. Friedrich model parameter for the system X/LBG

T (°C)	85	65	45	25
G_e [Pa]	0	1.1	84	149
ΔG [Pa]	5.4	11	273	334
λ_0 [s]	3.3	82	93	96
c [-]	0.59	0	0	0
d [-]	1	0.32	0.10	0.05

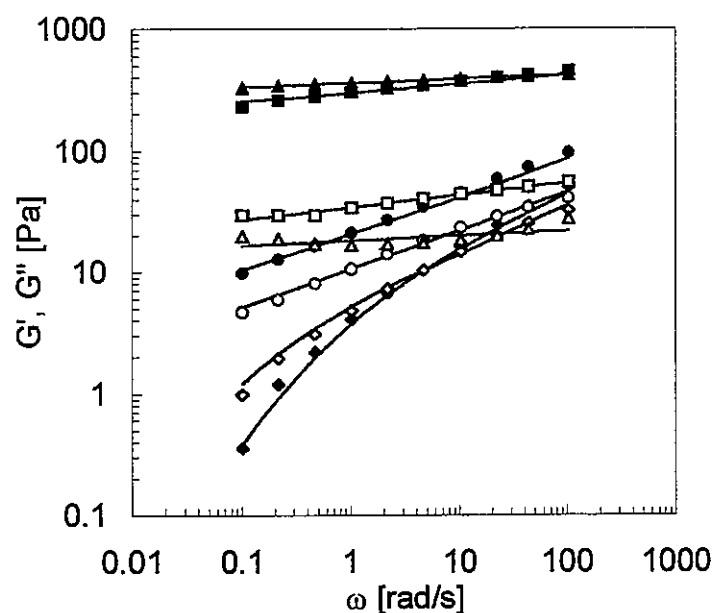


Fig. 1. Mechanical spectra of the blend X/LBG 1:1: G' (filled symbols), G'' (open symbols), 25°C (triangles), 45°C (squares), 65°C (circles), 85°C (diamonds).

Another good result is the description of the two-step gelation process which takes place, by increasing temperature, in some aqueous systems of cellulose derivatives such as methylhydroxypropylcellulose. This sol/gel transition is due to the increase of the hydrophobic interactions among the polymeric chains, to a water destructuring phenomenon along the chains and to the formation of fringed micelles¹⁷⁻¹⁹. In Fig.2 we report the mechanical spectra relative to a 3% w/w system (K4M) at three given temperature which correspond to three different structural states of the system. The Friedrich model does yield a good fitting and the values of the model parameters with temperature show a variation quite similar to that accompanying the sol/gel transition of the xanthan/locust bean gum blend.

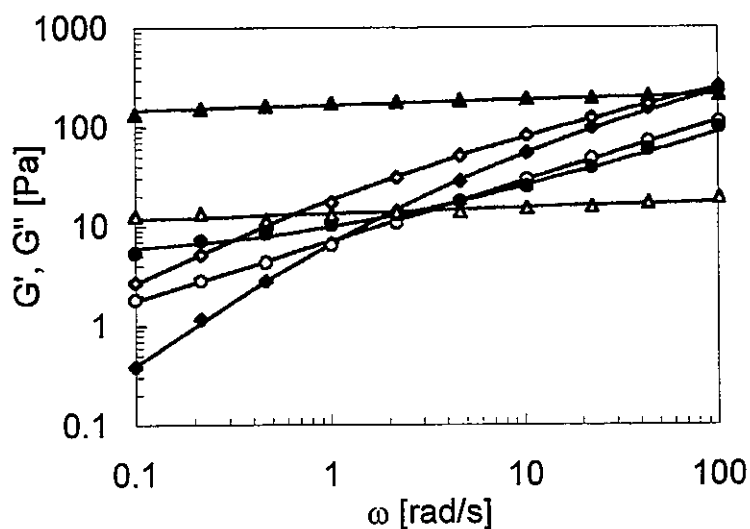


Fig. 2. Mechanical spectra for the system K4M: G' (filled symbols), G'' (open symbols), 25°C (diamonds), 69°C (circles), 96°C (triangles).

Table 2. Friedrich model parameters for the system K4M

T (°C)	25	68	96
G_e [Pa]	0	4.7	21
ΔG [Pa]	51	21	249
λ_0 [s]	0.61	0.72	10.2
c [-]	0.52	0	0
d [-]	1	0.60	0.06

In guar gum/xanthan aqueous systems (G/X), the mixing of the two polymers does not produce an appreciable change in the viscoelastic behavior (i.e., from sol to gel) but results only in a variation of the values of the moduli²⁰. In Fig. 3 we report, as an example, the mechanical spectra of two G/X systems (1% total polymer concentration, polymer ratio 1:3 and 3:1, 25°C).

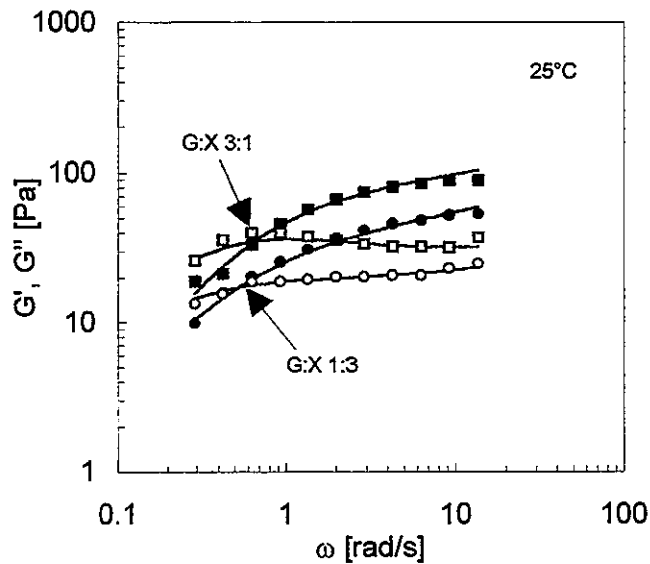


Fig. 3. Mechanical spectra of two G/X systems: G' (filled symbols), G'' (open symbols).

Quite generally, the fractional model parameters does not change substantially with temperature with polymer ratio ($\lambda = 2 - 3.5$ s, $c = 0.74 - 0.82$, $d = 1$) exception given for ΔG . The variation of ΔG can be considered as the sum of an ideal contribution ΔG_{id} (which varies linearly with the xanthan weight content in the blend) and of an excess term ΔG_{ex} :

$$\Delta G = \Delta G_{id} + \Delta G_{ex} \quad [6]$$

$$\Delta G_{id} = \Delta G_G + w_X (\Delta G_X - \Delta G_G) \quad [7]$$

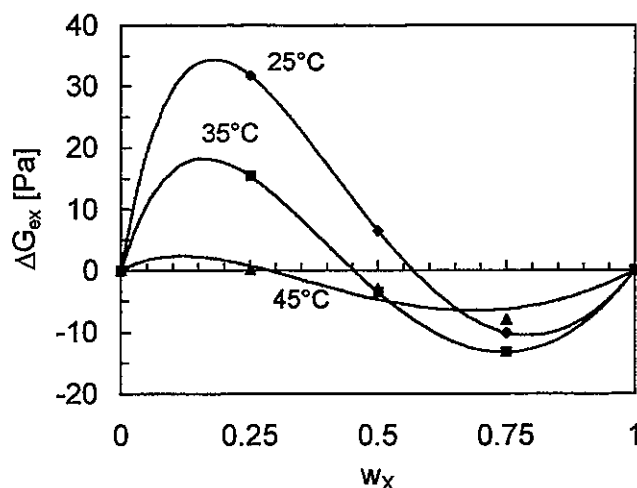


Fig. 4. Behavior of the excess term ΔG_{ex} for the G/X systems as a function of the xanthan weight fraction in the polymeric blend.

As we can see from Fig. 4, the mixing effect have opposite sign at low or high values of the G/X ratio. Small additions of xanthan produce positive effects on the viscoelastic properties of the blends, sensibly due to the intermolecular interactions between the two different polymers. The same figure shows that the behaviors ΔG_{ex} are well described by the rational function:

$$\Delta G_{ex} = A w_x (1 - w_x) (B - w_x) / (C - w_x) \quad [8]$$

As the temperature increases, the maximum value of ΔG_{ex} decreases, according to equation [8], and the non-linear effect tends to die off at 47°C (see Fig. 5), around the xanthan conformational transition.

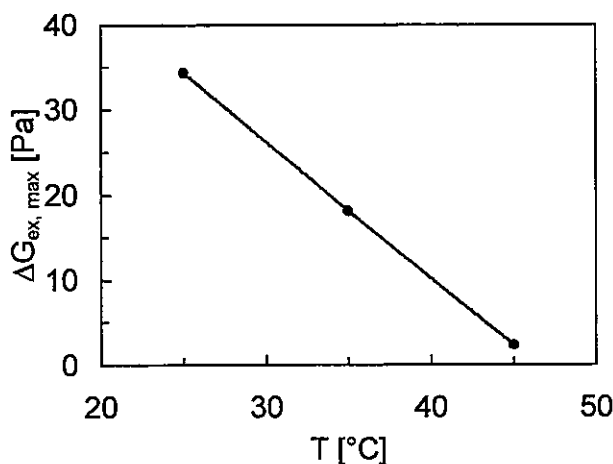


Fig. 5. Behavior of the maximum value of the excess term ΔG_{ex} for the G/X systems as a function of temperature.

The viscoelastic behavior of associative polymer systems can be equally well described by means of the Friedrich model. Figure 6 shows an example of the mechanical

spectra obtained for a solution of a hydrophobic derivative of hydroxypropyl guar gum (HPGH) at two different temperatures (5°C e 45°C)²¹. A temperature variation within the range reported does not produce any significant reduction in the values of both moduli but results only in a shifting of the crossover condition towards higher frequencies (together with a small reduction of the fractionary relaxation time). Figure 7 reports the behavior of the most meaningful parameters of the fractionary model ($d = 1$ and $G_e = 0$) at all temperature values considered. For such a class of systems, the time-temperature superposition principle fails because of small variations in the derivation order c .

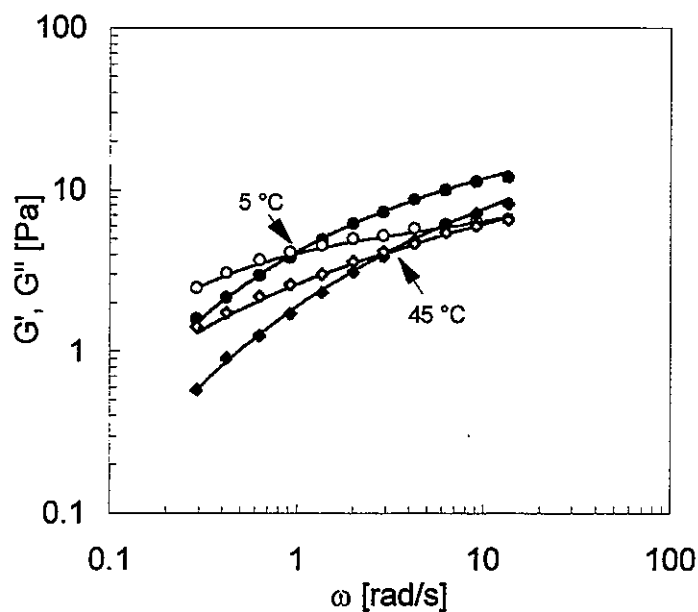


Fig. 6. Mechanical spectra of system HPGH: G' (closed symbols), G'' (open symbols).

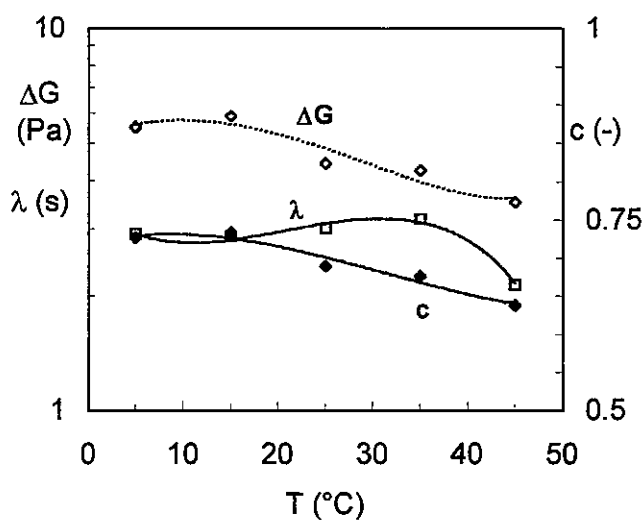


Fig. 7. Parameters of the Friedrich model vs temperature for system HPGH.

Several other systems exhibit more complex viscoelastic properties since the traces of both moduli are characterized by multiple inflections and the Friedrich fractional model fails. In such cases a satisfactory quality of data fitting can be achieved by resorting to the fractional model obtained from the series combination of two Friedrich elements (under the condition $c = d$).

$$G'(\omega) = G_e + G_{m,a} \frac{y_1^a \left[\cos(a \frac{\pi}{2}) + y_1^a \right]}{1 + 2y_1^a \cos(a \frac{\pi}{2}) + y_1^{2a}} + G_{m,b} \frac{y_2^b \left[\cos(b \frac{\pi}{2}) + y_2^b \right]}{1 + 2y_2^b \cos(b \frac{\pi}{2}) + y_2^{2b}} \quad [9]$$

$$G''(\omega) = G_{m,a} \frac{y_1^a \sin(a \frac{\pi}{2})}{1 + 2y_1^a \cos(a \frac{\pi}{2}) + y_1^{2a}} + G_{m,b} \frac{y_2^b \sin(b \frac{\pi}{2})}{1 + 2y_2^b \cos(b \frac{\pi}{2}) + y_2^{2b}} \quad [10]$$

where $y_1 = \lambda_1 \omega$, $y_2 = \lambda_2 \omega$ and $b \leq a$. A first example of application of this model to polysaccharide systems regards pectin-guar gum blends²². When experimental data are collected over a wide frequency range, the recourse to the two-element fractional model is generally obligatory in order to achieve a satisfactory data fitting. This is the case of the xanthan/carob gum aqueous mixture (polymer ratio 1:1, total polymer concentration 0.5% w/w, 0.1 M NaCl), whose data cover four frequency decades²³. The system exhibits gel behavior at low temperatures and undergoes a melting process with increasing temperature. Sol/gel transition occurs at 54°C: in accordance with the canonical criterion suggested by Winter and Chambon²⁴, the profiles of G' and G'' are parallel and almost coincident (power-law exponent equal to 0.5). Figure 8 reports the comparison between the experimental values and the curves predicted by equations [9] and [10].

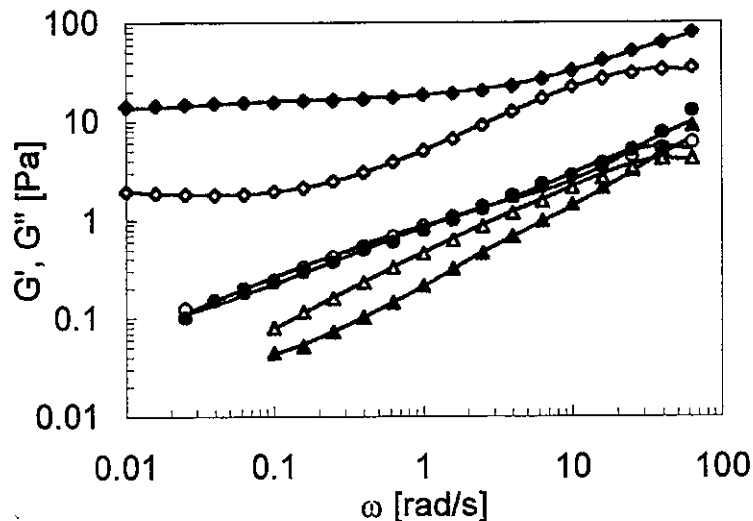


Fig. 8. Mechanical spectra of system xanthan/carob gum: G' (closed symbols), G'' (open symbols), 30°C (triangles), 54°C (circles), 59°C (diamonds).

The model parameters are reported in Table 3. The sol/gel transition is connected with marked increments of $G_{m,a}$, $G_{m,b}$, and λ_1 , and an appreciable decrease in derivation orders a and b , whereas the contribution of the pure elastic term G_e appears to be negligible. Near the sol/gel transition (54°C), the value of the first derivation order ($a = 0.55$) is very close to the scaling exponent reported in the original paper.

Tab. 3. Parameters of the two-element Friedrich model for system xanthan/carob gum

T (°C)	30	54	59
G_e [Pa]	0	0	0
$G_{m,a}$ [Pa]	18	6.7	3.6
λ_1 [s]	1960	0.043	0.050
a [-]	0.32	0.55	0.73
$G_{m,b}$ [Pa]	95	8.5	6.4
λ_2 [s]	0.023	0.018	0.018
b [-]	0.79	1	1

Figures 9a and 9b illustrates the elastic and viscous components predicted by both fractional elements of the model at different temperatures. Apparently the element associated with the derivation order a rule the behavior in the low frequency range and, hence, contributes predominantly to the description of sol/gel transition. Appreciable variations of both moduli predicted by the second element are observed only between 30°C and 54°C. At 30°C their profiles show an extended power-law region with close exponent values (around 0.79).

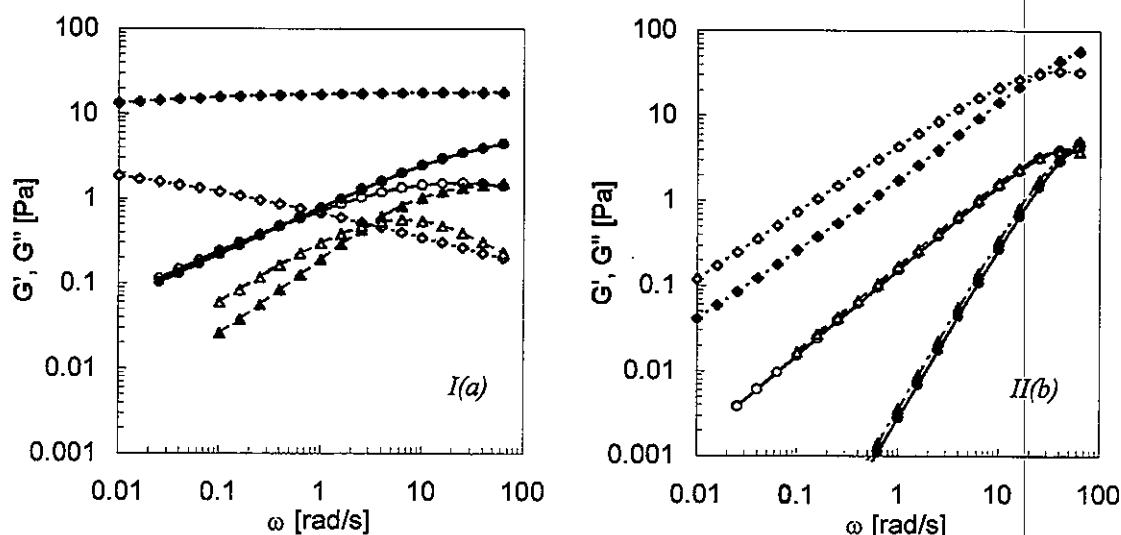


Fig. 9. Mechanical spectra for the two fractional contributions: G' (closed symbols), G'' (open symbols), 30°C (triangles), 54°C (circles), 59°C (diamonds).

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to acknowledge the Italian Ministry for University and Scientific research for financial support.

REFERENCES

1. Friedrich, Chr., *Rheol. Acta*, **30**, 151-158 (1991).
2. Friedrich, Chr., Braun, H., *Rheol. Acta*, **31**, 309-322 (1992).
3. Friedrich, Chr., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **46**, 307-314 (1993).
4. Gemant, A., *Physics*, **7**, 311-317, 1936.
5. Scott Blair, G.W.S. et al., *Proc. Roy. Soc. Ser., A* **189**, 69-87, 1947.
6. Slonimsky, G.L., *Pol. Sc.*, **C16**, 1667-1672, 1967.
7. Smit, W., de Vries, H., *Rheol. Acta*, **9**, 525-534, 1970.
8. Bagley, R.L., Torvik, P.J., *J. Rheol.*, **27**, 201-210, 1983.
9. Torvik, P.J., Bagley, R.L., *Trans. ASME*, **51**, 294-298, 1984.
10. Bagley, R.L., Torvik, P.J., *J. Rheol.*, **30**, 133-155, 1986.
11. Stastna, J. et al., *Rheol. Acta*, **29**, 137-144, 1990.
12. Friedrich, Chr., Heymann, L., Berger, H.R., *Rheol. Acta*, **28**, 535-539, 1989.
13. Nonnenmacher, T.F., in J. Casa-Vasques and D. Jou (eds), *Rheological Modelling: Thermodynamical and Statistical Approaches*, Lecture Notes in Physics, **381**, Springer Verlag, Berlin, 1991, pp. 312-330.
14. de Biasio, A., Thesis, University of Trieste, 1993.
15. Tschoegl, N.W., *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior - An Introduction*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1989.
16. Copetti, G., Grassi, M., Lapasin, R., Pricl, S., *The Glycoconjugate Journal*, 1997, in press.
17. Haque, A., Morris, E.R., *Carbohydr. Polym.*, **22**, 161-173, 1993.
18. Haque, A., Richardson, R.K., Morris, E.R., Gidley, M.J., Caswell, D.C., *Carbohydr. Polym.*, **22**, 175-186, 1993.
19. Yuguchi, Y., Urakawa, H., Kitamura, S., Ohno, S., Kajiwara, K., *Food Hydrocoll.*, **9**, 173-179, 1995.
20. Cantarutti, L., Thesis, University of Trieste, 1996.
21. Torriano, G., Lapasin, R., unpublished results.
22. Pricl, S., De Lorenzi, L., Lapasin, R., Torriano, G., Cerne, V., *Proc. XIIth International Congress on Rheology*, Quebec, 783-784, 1996.
23. Winter, H.H., Chambon, F., *J. Rheol.*, **30**, 367-382, 1986.
24. Cuvelier, G., Launay, B., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **40**, 23-31, 1990.

VISCOSITES DES SOLUTIONS DE HYALURONANE : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION, MASSE MOLAIRE, TEMPERATURE ET RIGIDITE DES CHAINES

Isabelle Roure, Nadine Berriaud, Michel Milas et Marguerite
Rinaudo

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, CERMAV-
CNRS et Université Joseph Fourier
BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Résumé

Les solutions de hyaluronate de sodium de différentes masses molaires ont été étudiées par des mesures viscosimétriques en écoulement. L'influence de la température sur les viscosités relatives et intrinsèques a été reliée à une variation de la longueur de persistance avec la température. Les exposants (α , β) de la relation $\eta_{sp,0} \sim C^\alpha M^\beta$ qui correspondent aux variations de la viscosité spécifique dans le régime newtonien avec la concentration en polymère et la masse molaire ont été obtenus et discutés en fonction de la rigidité des chaînes.

Summary

Steady shear flow measurements were performed, as a function of polymer concentration, molecular weight and temperature, on aqueous hyaluronan solutions. The influence of the temperature on the intrinsic and relative viscosities was related to a change of the persistence length with temperature. The α and β exponents in the relation $\eta_{sp,0} \sim C^\alpha M^\beta$, which correspond to the influence of the polymer concentration and molecular weight on the specific viscosity in the newtonian plateau, were determined and discussed in term of chain stiffness.

Introduction

Le hyaluronane est un polysaccharide chargé soluble en milieu aqueux. Sa structure primaire est composée d'une unité répétitive disaccharidique d'acide D-glucuronique et de N-acétyl-D-glucosamine. On le trouve dans de nombreux tissus d'origine animale, crêtes de coq, cordons ombilicaux, liquide synovial, ... Il est aussi sécrété par des bactéries du genre *Streptococcus*. Il trouve des applications en ophtalmologie, rhumatologie, mais aussi en

cosmétologie grâce au caractère viscoélastique de ses solutions, à son pouvoir de rétention d'eau, aux interactions avec les protéines et à sa biocompatibilité.

Les propriétés rhéologiques des solutions de ce polysaccharide sont donc importantes et ont fait l'objet de plusieurs publications ces dernières années (1-4). Le caractère semi-rigide de ce polymère, caractérisé par une longueur de persistance comprise entre 40 et 100 Å (5-6), permet aussi de considérer ce polymère comme un modèle de polymère semi-rigide. Cela est important car très peu d'études rhéologiques de solutions de polymères semi-rigides ont été publiées et interprétées.

Dans ce travail, nous déterminerons, dans les régimes dilué et semi-dilué, les exposants de la relation $\eta_{sp,0} \sim C^\alpha M^\beta$. A partir de la variation de la viscosité avec la température, nous proposerons une interprétation des variations de α et β obtenues dans le régime semi-dilué.

Partie expérimentale

Les échantillons de hyaluronane, d'origine bactérienne, ont été produits par la Société A.R.D. (Pomacle, France). Les masses molaires et leur polydispersité en masse ont été caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique (1). Les caractéristiques des échantillons, obtenus dans NaCl 0,1 M et à 25°C, sont données dans le tableau suivant :

Mw x 10 ⁻⁶	2,2	2	1,3	1	0,8	0,35	0,3
$[\eta]_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$ (mL/g)	3400	3273	2092	1850	1602	759	679

Les courbes d'écoulement ont été obtenues à l'aide de deux rhéomètres : LS 40 Mettler (Suisse) et CS 50 Carrimed (U.K.). Toutes les mesures ont été réalisées à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, à l'exception des mesures en température, et en présence de NaCl 0,1 M afin d'écranter les répulsions électrostatiques produites par les groupements carboxyliques portés par les chaînes de hyaluronane.

Résultats et discussion

La viscosité des solutions de hyaluronane a été mesurée en fonction de la concentration en polymère, C, de la masse molaire, M, et du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$. Un exemple est donné dans la figure 1.

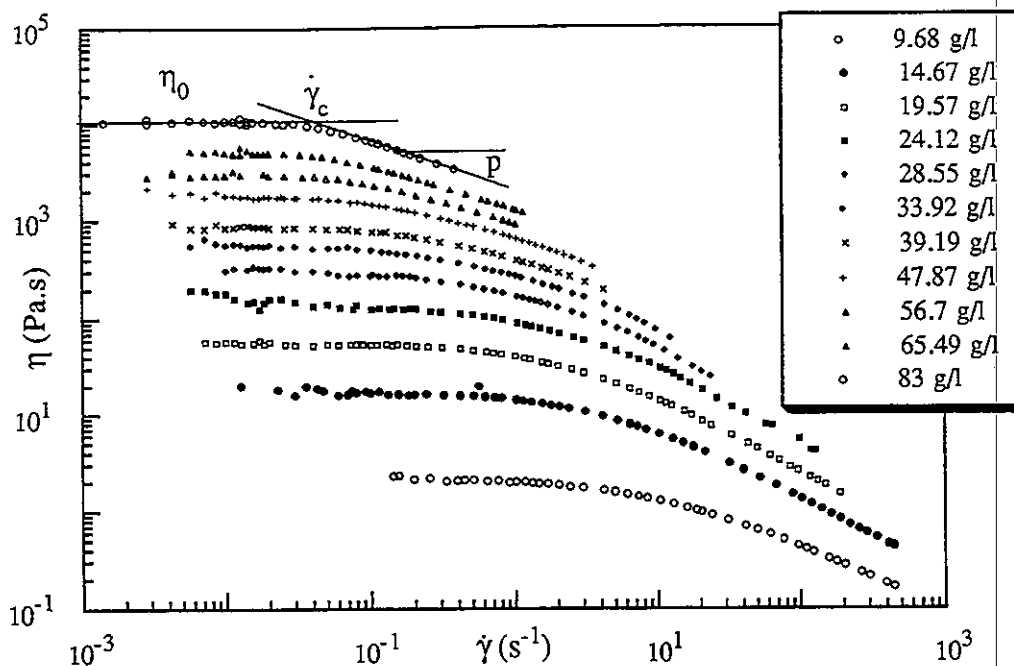


Figure 1. Influence du gradient de cisaillement sur la viscosité en fonction de la concentration en hyaluronane (NaCl 0,1 ; 25°C ; M = 1,3 x 10⁶).

Cette figure montre que pour les faibles valeurs de $\dot{\gamma}$, la viscosité atteint un palier dont la largeur dépend de C et M. Ce palier, qui correspond à la viscosité newtonienne, existe même pour de fortes concentrations en polymère, 83 g/L dans le cas de cet exemple. Ce comportement est en faveur de l'absence d'association interchaîne que l'on rencontre fréquemment dans les solutions de polysaccharides semi-rigides (7-8). Seules les valeurs des viscosités newtoniennes seront considérées dans ce travail.

Dans le cas des solutions de polymère, la viscosité newtonienne s'exprime généralement en fonction du produit $C[\eta]$ suivant une loi de puissance du type :

$$\eta_{sp,0} = C[\eta] + k'(C[\eta])^2 + B(C[\eta])^n \quad [1]$$

dans laquelle $\eta_{sp,0}$ est la viscosité spécifique au palier newtonien, k' la constante de Huggins et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque obtenue dans les mêmes conditions. Les deux premiers termes du côté droit correspondent à la relation d'Huggins qui exprime la variation de $\eta_{sp,0}$ dans le domaine dilué. La concentration C^* au-delà de laquelle $\eta_{sp,0}$ ne suit plus une variation linéaire en fonction de $C[\eta] + k'(C[\eta])^2$ ou $\eta_{sp,0}/C$ en fonction de C peut être identifiée comme une concentration de recouvrement et la fin du régime dilué. Cela

correspond pour les hyaluronanes à une valeur du paramètre de recouvrement $C^*[\eta]$ égale à environ 4. Suivant la relation 1, la viscosité spécifique au plateau newtonien est représentée en fonction de $C[\eta]$ en échelle logarithmique à la figure 2a.

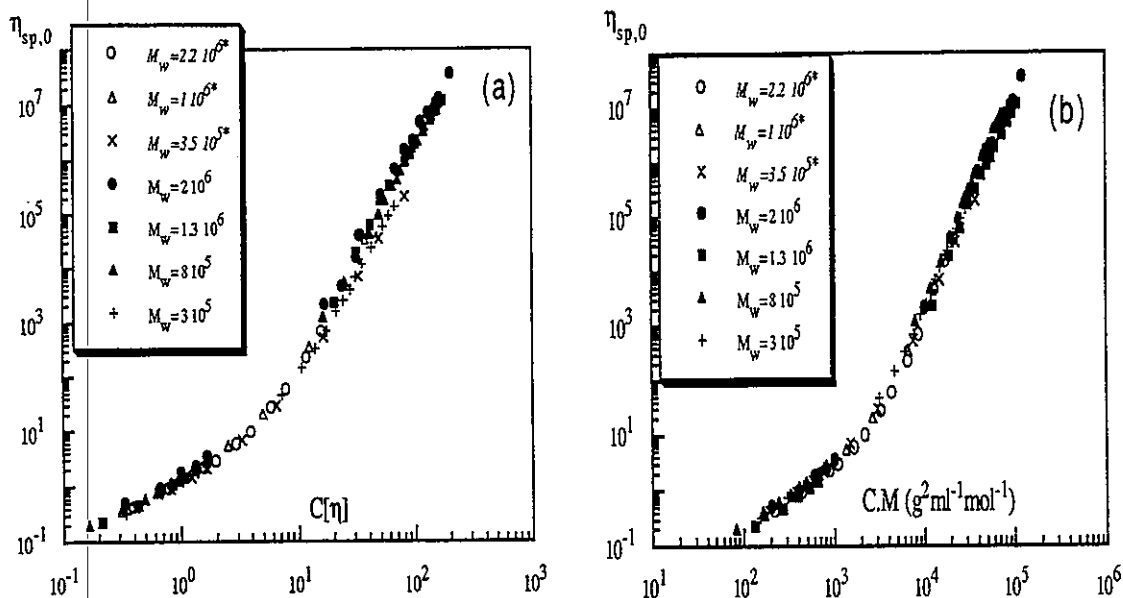


Figure 2. Variation de la viscosité spécifique au plateau newtonien pour différents hyaluronanes, a : en fonction de $C[\eta]$, b : en fonction de CM (NaCl 0,1 M ; 25°C).

A partir de cette courbe, nous déterminons un exposant moyen qui varie avec $C[\eta]$. Nous définissons 4 domaines, a, b, c, d :

a : $C[\eta] < 4$	$\eta_{sp,0} \sim (C[\eta])^{1,2 \pm 0,1}$	[2]
b : $4 < C[\eta] < 25$	$\eta_{sp,0} \sim (C[\eta])^{3,7 \pm 0,3}$	[3]
c : $25 < C[\eta] < 60$	$\eta_{sp,0} \sim (C[\eta])^{5,0 \pm 0,4}$	[4]
d : $C[\eta] > 60$	$\eta_{sp,0} \sim (C[\eta])^{4,0 \pm 0,3}$	[5]

Sur la figure 2b, les mêmes valeurs de $\eta_{sp,0}$ sont reportées en fonction du produit CM. Comme pour la courbe précédente, il est possible de déterminer la valeur approximative de l'exposant de CM ($\text{g}^2/\text{mL.mol}$) :

a : $CM < 2 \cdot 10^3$	$\eta_{sp,0} \sim (CM)^{1 \pm 0,1}$	[6]
b : $2 \times 10^3 < CM < 10^4$	$\eta_{sp,0} \sim (CM)^{3,4 \pm 0,2}$	[7]
c : $10^4 < CM < 3 \cdot 10^4$	$\eta_{sp,0} \sim (CM)^{4,2 \pm 0,2}$	[8]
d : $CM > 3 \cdot 10^4$	$\eta_{sp,0} \sim (CM)^{3,4 \pm 0,2}$	[9]

Les exposants déterminés ne peuvent être qu'approximatifs car ils sont une moyenne entre les exposants de concentration, α , et de masse molaire, β , ou de $[\eta]$, β/a , avec a le coefficient de Mark Houwink, mais ils montrent clairement que le régime semi-dilué ne peut être représenté par une valeur unique de l'exposant. A partir de la variation de $\eta_{sp,0}$ en fonction de C pour chaque échantillon, nous avons pu déterminer les exposants α dans les quatre domaines a, b, c et d. Les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

$\overline{M_w}$	a $\alpha(\pm 0,05)$	b $\alpha(\pm 0,2)$	c $\alpha(\pm 0,2)$	d $\alpha(\pm 0,2)$
$2,2 \times 10^6$	1,21	3,4	4,2	-
1×10^6	1,24	3,3	4,1	-
$3,5 \times 10^5$	1,15	3,3	3,8	-
2×10^6	1,17	-	4,0	3,3
$1,3 \times 10^6$	1,17	-	3,9	3,4
8×10^5	1,15	-	4,2	3,6
3×10^5	1,22	3,3	3,8	3,5

De même, il est expérimentalement possible, à partir de la variation de $\eta_{sp,0}$ en fonction de M , d'obtenir l'exposant β à différentes concentrations C (figure 3). On trouve, sachant que $a = 0,82$:

$$a : C = 0,5 \text{ g/L} \quad \beta = 1 \pm 0,1 \quad \beta/a = 1,2 \pm 0,1 \quad [10]$$

$$b + c : C = 20 \text{ et } 40 \text{ g/L} \quad \beta = 4 \pm 0,2 \quad \beta/a = 4,8 \pm 0,25 \quad [11]$$

$$c + d : C = 60 \text{ et } 80 \text{ g/L} \quad \beta = 3,6 \pm 0,3 \quad \beta/a = 4,4 \pm 0,4 \quad [12]$$

Cependant pour une même concentration, suivant la masse molaire de l'échantillon, on obtiendra des valeurs de $\eta_{sp,0}$ situées dans plusieurs domaines. Les valeurs de β obtenues pour les concentrations de 20, 40, 60 et 80 g/L sont donc moyennées. On observe cependant une tendance à une diminution de β aux fortes valeurs des concentrations. Mais les mesures dans ces conditions sont très imprécises. La combinaison des exposants α , β et β/a déterminés séparément permet de montrer que, dans le régime dilué, a, les exposants α et β/a sont semblables, la variation de $\eta_{sp,0}$ suit donc une loi en $C[\eta]$ avec un exposant égal à $1,2 + 0,1$. Dans le

régime semi-dilué, b, c et d, les exposants α et β sont les plus proches et une représentation de $\eta_{sp,0}$ en fonction de CM paraît plus représentative. Nous retrouvons un exposant qui décroît de $4 \pm 0,2$ à $3,6 \pm 0,3$ lorsque CM est supérieur à 3×10^4 g/mL.mol en accord avec les relations [8], [9], [11] et [12]. Le recouvrement des chaînes, caractérisé par le produit $C[\eta]$ est donc le paramètre qui régit $\eta_{sp,0}$ dans le régime dilué alors que le nombre de contacts par chaîne, proportionnel au produit CM, régit $\eta_{sp,0}$ dans le régime semi-dilué.

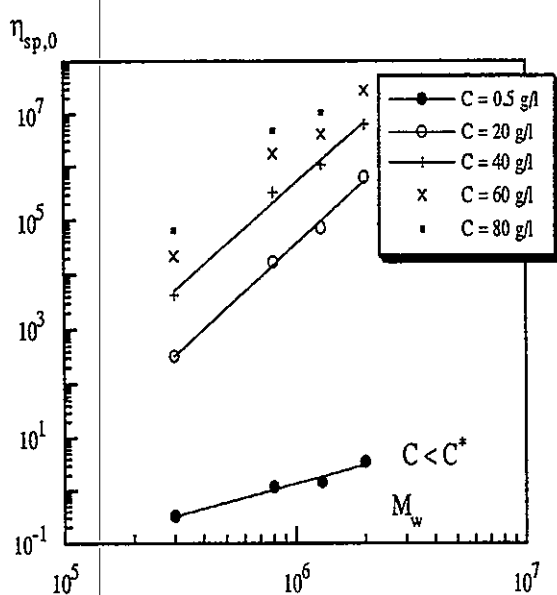


Figure 3. Variation de la viscosité spécifique au plateau newtonien en fonction de la masse molaire à différentes concentrations en hyaluronane (NaCl 0,1M ; 25°C).

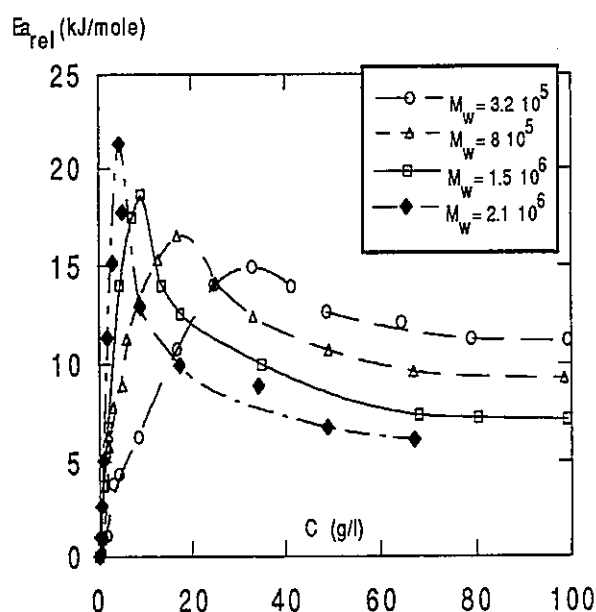


Figure 4. Variation de l'énergie viscosimétrique E_a en fonction de la concentration en hyaluronane pour différents échantillons (NaCl 0,1 M).

Nous avons cherché si une variation du coefficient de frottement par unité monomère ξ avec la concentration C pouvait être à l'origine de la variation des exposants obtenus dans le régime semi-dilué. Pour cela, nous avons mesuré la variation de la viscosité des solutions de hyaluronane avec la température et déterminé à partir d'une représentation de type Arrhenius les énergies d'activation en fonction de la concentration en polymère (2) et pour les viscosités

intrinsèques (1). Si une variation de ξ avec C existe, elle sera contenue dans la variation de E_a avec C (9). Sur la figure 4, nous avons reporté la variation de E_a avec C pour les différents échantillons étudiés. Nous observons qu'en fonction de C , E_a qui dépend de M , augmente puis décroît à partir d'une certaine concentration pour atteindre un plateau aux plus fortes valeurs de C . Sur la figure 5a,b, en relation avec les résultats précédents, nous avons tracé pour différents échantillons la variation de E_a en fonction de $C[\eta]$ et CM respectivement.

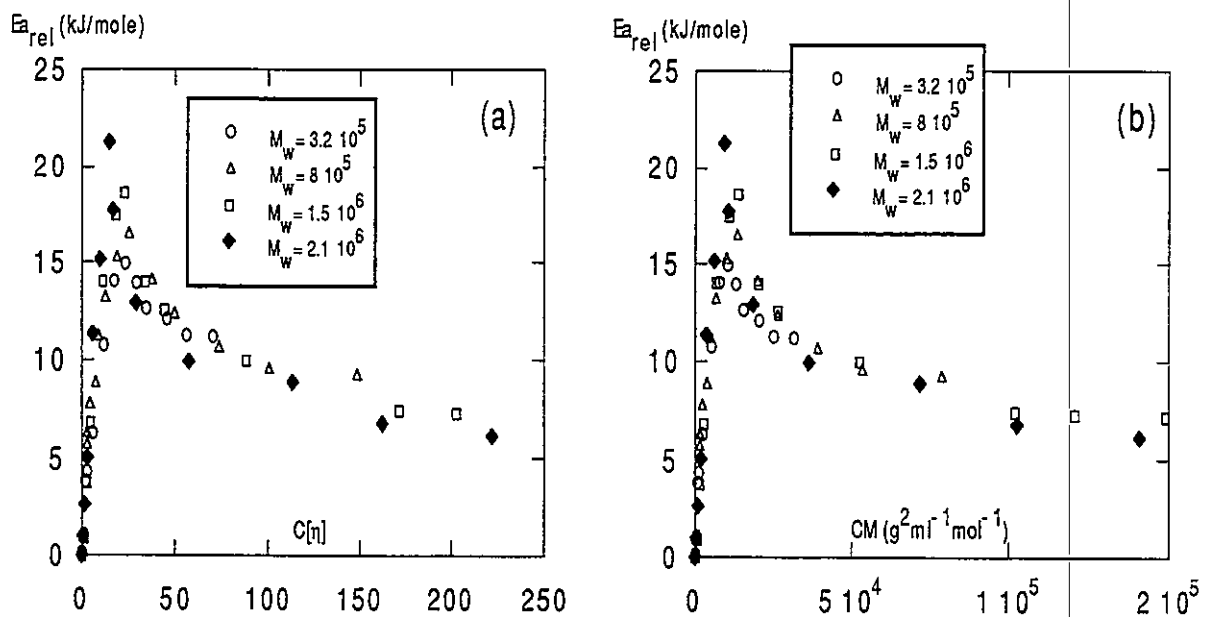


Figure 5. Variation de l'énergie d'activation relative (Fig. 4) en fonction de $C[\eta]$ (a) et CM (b).

A la précision des mesures, nous obtenons dans les deux cas une courbe maîtresse qui augmente dans les domaines a et b définis précédemment, décroît fortement dans le domaine c pour tendre vers un plateau dans le domaine d.

Comme la variation de E_a dépend de M , celle-ci a priori ne peut provenir d'une variation de ξ avec C . De plus, suivant la relation [1], la variation de η avec T dépend entre autres de la variation de $[\eta]$ avec T . Cette dernière a été déterminée précédemment (1) et nous avons vérifié qu'elle ne dépendait pas de la masse molaire et correspondait à une énergie d'activation $E_{aC \rightarrow 0} = 4500 \pm 200$ J/mol. Par suite, $E_{a,rel} = E_a - E_{a,s}$, où $E_{a,s}$ représente l'énergie d'activation du solvant (ici l'eau), doit augmenter progressivement avec C . Suivant la relation [1], on obtient :

$$\frac{\partial \ln \eta_{rel}}{\partial \ln T^{-1}} = \frac{E_{a,rel}}{R} = \frac{\partial \ln[1+C[\eta]+k'(C[\eta])^2+B(C[\eta])^n]}{\partial T^{-1}} \quad [13]$$

Lorsque $1 + C[\eta] + k'(C[\eta])^2$ deviendra négligeable devant $B(C[\eta])^n$, $E_{a,rel}$ doit tendre, suivant cette expression et en l'absence de tout autre phénomène, vers un maximum égal à :

$$E_{a,rel,max} = Rn \frac{\partial \ln \eta_{rel}}{\partial T^{-1}} = n E_{a,C \rightarrow 0} \quad [14]$$

Pour les valeurs de $C[\eta]$ inférieures à 25, c'est à dire avant le maximum de E_a , nous déterminons à partir de la figure 2 une valeur moyenne de $n = 3,7$ (relation [3]) et $B = 3,1 \cdot 10^{-2}$ et nous avons trouvé $k' = 0,42$. Au maximum le terme $1 + C[\eta] + k'(C[\eta])^2 = 226$ est faible devant $B(C[\eta])^n = 2873$. Une estimation de $E_{a,rel,max}$ peut donc être obtenue à partir de la relation [14]. Nous obtenons $E_{a,rel,max,cal} = 17,4$ kJ/mol, valeur tout à fait comparable à la valeur moyenne obtenue sur la figure 5. L'augmentation de E_a correspond donc au comportement attendu sur la base de la dépendance en température des dimensions des chaînes (2). Une modification de ξ dans ce domaine paraît donc être exclue. La décroissance de E_a apparaît donc lorsque l'on aurait dû obtenir un plateau (les trois premiers termes de droite de l'expression [1] devenant négligeables devant le quatrième). La limite $C[\eta] \sim 20$ située dans le régime semi-dilué enchevêtré, peut aussi être considérée comme le début du drainage libre, la fin de la prédominance des interactions hydrodynamiques et l'obtention d'un réseau uniforme, car les effets de volume exclu sont écartés (10). Dans ces conditions, une variation de ξ avec C est très peu probable (11).

Récemment (2), nous avons interprété la diminution de E_a par une diminution de l'influence de la température sur la longueur de persistance. Cette diminution pourrait être due à un effet intermoléculaire fonction de $C[\eta]$ ou CM qui stabiliserait des liaisons hydrogène intrachânes. En conséquence, le pourcentage de conformation hélicoïdale décrit dans la littérature (12), donc des parties plus rigides, augmenterait parallèlement en fonction de $C[\eta]$ ou CM dans le domaine où E_a diminue. Cette augmentation doit logiquement se traduire par une augmentation plus forte de la viscosité en fonction de $C[\eta]$ ou CM dans ce domaine. Si nous comparons les valeurs de α et les exposants moyens de $C[\eta]$ (relations [3], [4], [5] et CM (relations [7], [8], [9]), nous observons des valeurs plus élevées dans le domaine de forte décroissance de E_a (domaine c), ce qui est en accord avec notre interprétation. Pour

la variation de $\eta_{sp,0}$ en fonction de M (exposant β) ou de $[\eta]$ (exposant β/a), il n'est pas possible de distinguer clairement les différences attendues car, pour une même concentration en polymère, on se retrouve nécessairement dans des domaines différents. Cependant la variation de $\eta_{sp,0}$ en M^4 plutôt que $M^{3,4}$, comme habituellement déterminée dans les polymères flexibles (10), peut être aussi expliquée par notre interprétation.

Conclusion

La variation de l'énergie d'activation viscosimétrique avec la concentration en polymère a été interprétée par l'influence de la température sur la longueur de persistance des chaînes de hyaluronane. Dans le régime semi-dilué enchevêtré, la forte décroissance de E_a est reliée dans ce travail à une augmentation de la rigidité des chaînes qui entraîne une augmentation importante de la viscosité dans le domaine correspondant. En dehors de ce domaine, les exposants classiques qui caractérisent la variation de la viscosité des solutions de polymères flexibles avec la concentration et la masse molaire, sont retrouvés malgré le caractère semi-rigide des chaînes de hyaluronane.

Références

- 1 - E. Fouissac, M. Milas, M. Rinaudo (1993) *Macromolecules* **26**, 6945.
- 2 - M. Milas, I. Roure, G.C. Berry (1996) *J. Rheol* **40**, 1153.
- 3 - K. Hayashi, K. Tsutsumi, F. Nakajima, T. Norisuye, A. Teramoto (1995) *Macromolecules* **28**, 3824.
- 4 - S.C. de Smedt, P. Dekeyser, V. Ribitsch, A. Lauwers, J. Demeester (1993) *Biorheology* **30**, 31.
- 5 - E. Fouissac, M. Milas, M. Rinaudo, R. Borsali (1992) *Macromolecules* **25**, 5613.
- 6 - S. Ghosh, X. Li, C.E. Reed, W.F. Reed (1990) *Biopolymers* **30**, 1101.
- 7 - R.K. Richardson, S.B. Ross-Murphy (1987) *Int. J. Biol. Macromol.* **9**, 257.
- 8 - L. Lopes, M. Milas, M. Rinaudo (1994) *Int. J. Biol. Macromol.* **16**, 253.
- 9 - J. Ferry "Viscoelastic properties of polymers", Third Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1980), p. 290.
- 10 - W.W. Graessley (1974) *Adv. Polym. Sci.* **16**, 1.
- 11 - Y. Takahashi, H. Hase, M. Yamaguchi, I. Noda (1994) *J. Non-Crystalline Solids* **172-174**, 911.
- 12 - A. Darke, E.G. Finer, R. Moorhouse, D.A. Rees (1975) *J. Mol. Biol.* **99**, 477.

RHEOLOGIE DE GELS MIXTES PROTEINES DE LACTOSERUM-XANTHANE

C.Sanchez, C. Schmitt, J. Hardy

Laboratoire de Physico-chimie et Génie Alimentaires, ENSAIA-INPL, 2
avenue de la Forêt-de-Haye, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy

Résumé

L'influence du xanthane sur les propriétés mécaniques de gels IPL-xanthane dépend du pH et de la concentration en xanthane. Une augmentation de la concentration en xanthane ou une diminution du pH inhibe la gélification des mélanges IPL-xanthane. Par rapport à la "force" des gels, les interactions IPL-xanthane sont apparues synergiques avec 0,05 ou 0,1% de xanthane et $\text{pH} \geq 7,0$, et antagonistes avec 0,05 ou 0,1% de xanthane à $\text{pH} \leq 6,5$ ou avec 0,2-0,5% de xanthane à $\text{pH} 5,5-7,5$. Il a été supposé que les propriétés mécaniques des gels IPL-xanthane dépendaient à la fois de l'équilibre entre une importante agrégation thermique des protéines de lactosérum concentrées -en présence du xanthane incompatible-, la viscosité des mélanges et les forces de surface répulsives des molécules protéiques.

Abstract

Effects of xanthan on WPI-xanthan gel mechanical properties both depended on pH and xanthan concentration. Simultaneous increased xanthan concentration and decreased pH inhibited gelation of WPI-xanthan blends. Regarding gel strength, synergistic WPI-xanthan interactions were observed at $\text{pH} \geq 7,0$ and low xanthan concentration (0,05 ou 0,1%), although antagonism occurred at low xanthan concentration and $\text{pH} \leq 6,5$, and high xanthan concentration (0,2 ou 0,5%) at all pH tested. The balance between strong thermal aggregation of concentrated whey proteins -in presence of incompatible xanthan-, high viscosity of blends and repulsive surface forces of protein molecules was thought to be at the origin of WPI-xanthan gel mechanical properties.

1. Introduction

Les protéines et les polysaccharides sont deux biopolymères essentiels dans la structuration et texturation des produits alimentaires manufacturés, au travers de leurs propriétés de stabilisation des interfaces huile-eau et air-eau, et de leurs propriétés épaississantes et gélifiantes (1). Alors que ces propriétés ont été bien étudiées pour chaque biopolymère dans des systèmes d'étude très simplifiés, l'influence des interactions protéines-polysaccharides sur les propriétés fonctionnelles de systèmes plus élaborés commence seulement à être étudiée de manière systématique dans les laboratoires de recherche. Ceci participe d'une démarche visant à créer des systèmes "modèles" maîtrisés se rapprochant le plus possible des produits alimentaires réels,

avec pour objectif de mieux comprendre les mécanismes de structuration de ces derniers, donc de mieux les maîtriser.

Généralement, les protéines et les polysaccharides en solutions concentrées se séparent spontanément en une phase dispersée enrichie en protéines et une phase continue enrichie en polysaccharides (2). Ce phénomène, appelé incompatibilité thermodynamique ou séparation de phases ségrégative, est contrôlé par le poids moléculaire des biopolymères et l'équilibre des interactions biopolymère-biopolymère et biopolymère-solvant, et modulé par des paramètres environnementaux tels que le pH, la force ionique et la température. Ainsi, avant d'imaginer un développement significatif de l'utilisation de mélanges protéines-polysaccharides à fonctionnalité dirigée par l'industrie alimentaire, l'importance relative des paramètres influençant la séparation de phase pour chaque système binaire considéré doit être déterminée, ainsi que les propriétés fonctionnelles spécifiques induites par l'instabilité des systèmes.

Dans cette optique, nous avons étudié les propriétés mécaniques de gels mixtes à base de protéines de lactosérum et de xanthane en fonction de la concentration en xanthane et du pH du mélange. Ces deux biopolymères ont été choisis car leur structure et propriétés fonctionnelles sont connues, et ils sont largement utilisés en formulation alimentaire. Il est notable que la présente communication est partiellement extraite d'un article en voie de publication (3).

2. Matériels et Méthodes

2.1. Préparation de gels mixtes Isolat de Protéines de Lactosérum (IPL)-xanthane

Des solutions mères d'IPL (28,6% p/p de protéines) et de xanthane (0,1, 0,2, 0,4 et 1,0% p/p de xanthane) au ratio 1/1 (v/v) ont été mélangées, puis le pH des mélanges a été ajusté de 5,5 à 7,5 (HCl 1N ou NaOH 1N). La force ionique des mélanges a été standardisée en utilisant du NaCl. Les solutions mixtes IPL-xanthane ont été gélifiées dans des tubes de verre (diamètre interne : 17 mm ; longueur : 120 mm) par chauffage dans un bain d'eau à 90°C pendant 30 min, puis stockées à 4°C 16-18 hrs. Après tempérage à 20°C, les gels ont été tranchés en cylindres de 17 mm de diamètre et 17 mm de hauteur à l'aide d'un support et de lames de rasoir.

2.2. Compression uniaxiale des gels IPL-xanthane

Les gels mixtes IPL-xanthane ont été comprimés jusqu'à 80% de leur hauteur (déformation relative : 0,8) à 20°C entre deux plaques métalliques, lubrifiées par de l'huile minérale, à l'aide d'une machine de compression Instron de type 1122 (Instron Corp., Canton, MA, USA) équipée avec un capteur de force de 1 kN. Les vitesses de déplacement de la traverse et de déroulement du papier ont été fixées à 10 mm.min⁻¹ et 50 mm.min⁻¹, respectivement. Les profils force-déformation relative

obtenus ont été transformés en contrainte vraie-déformation vraie selon (4). Les différents paramètres obtenus à partir des profils de compression ont été analysés par ANOVA en utilisant le logiciel StatView512+ (BrainPower Inc., Calabasas, CA, USA). La comparaison des moyennes a été réalisée par le test de Fisher avec un seuil de confiance de 5%.

3. Résultats

Les relations contrainte vraie-déformation vraie obtenus à 20°C sur les gels d'IPL (14% protéines) sont montrées dans la figure 1.

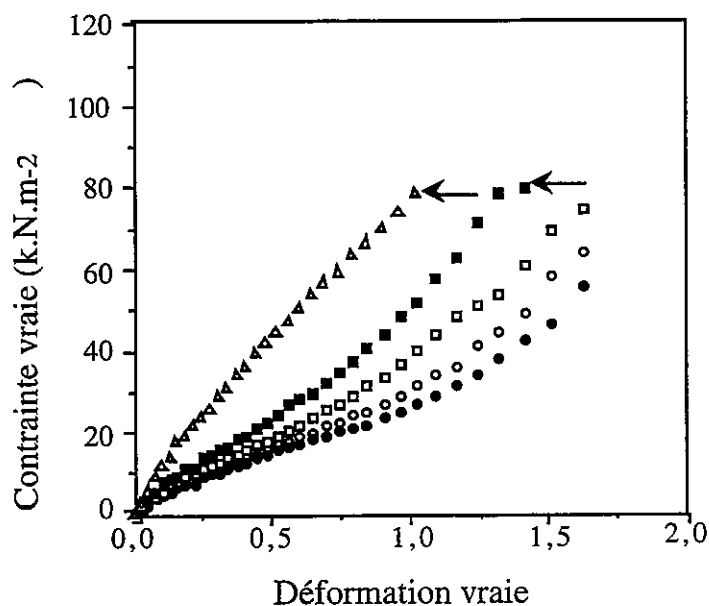


Figure 1 : Profils déformation vraie-contrainte vraie de gels d'IPL (protéines: 14%) à pH 5,5 (○), pH 6,0 (●), pH 6,5 (□), pH 7,0 (■), pH 7,5 (△) obtenus par compression uniaxiale de 0 à 80% de déformation relative. ← : fracture des gels

Selon le type de profil, trois séries de gels correspondant à trois zones de pH peuvent être distingués. La première série correspond aux gels obtenus à $\text{pH} \leq 6,5$ avec des profils triphasiques comprenant, i) une relation linéaire contrainte-déformation jusqu'à $\approx 10\%$ de déformation relative, ii) une phase avec une zone où la contrainte augmente lentement avec la déformation appliquée ("yielding zone"), iii) une phase où la contrainte augmente rapidement avec la déformation. Ce type de comportement est caractéristique des matériaux "caoutchouteux" (5), d'ailleurs aucune fracture des gels n'a été observée à l'échelle macroscopique. Il est notable que les gels étaient de couleur blanche et qu'une forte synérèse a été observée pendant la compression. La seconde série de gels comprend les gels à pH 7,5 qui présentent des profils biphasiques avec, i) une relation linéaire contrainte-déformation jusqu'à $\approx 20\%$ de déformation relative, ii) une phase où la contrainte augmente

rapidement avec la déformation jusqu'à la fracture des gels avant que la déformation maximale ne soit atteinte. Ce type de réponse est caractéristique des gels élastiques cassants (5). Les gels avec un pH de 7,0 ont un comportement mécanique intermédiaire de celui des deux autres types de gels avec des profils triphasiques comprenant une fracture. Comparativement aux gels ayant un $\text{pH} \leq 6,5$, les gels obtenus à pH 7,0 et 7,5 étaient de couleur jaune et aucune synérèse n'a été observée pendant la compression. Les différents comportements dépendants du pH des gels d'IPL sont parfaitement connus et correspondent à des structures de gel de type particulières (pH $\leq 6,5$ dans cette étude), finement réticulées (pH 7,5) ou mixtes (pH 7,0) (6, 7). Les protéines de lactosérum ayant un $\text{pI} \approx 4,6$, ces structures correspondent à des mécanismes d'agrégation au hasard (gros agrégats, pH $\leq 6,5$), ordonnée (agrégats fins et allongés, pH 7,5) ou intermédiaire entre les deux (pH 7,0). Ainsi, ces gels, donnant des résultats conformes à ceux trouvés dans la littérature, nous ont servis de témoins structuraux pour la suite de l'étude.

Les profils de compression contrainte vraie-déformation vraie des gels mixtes IPL-xanthane à différents pH (5,5-7,5) et concentration en xanthane (0,0-0,5%) sont représentés dans la figure 2.

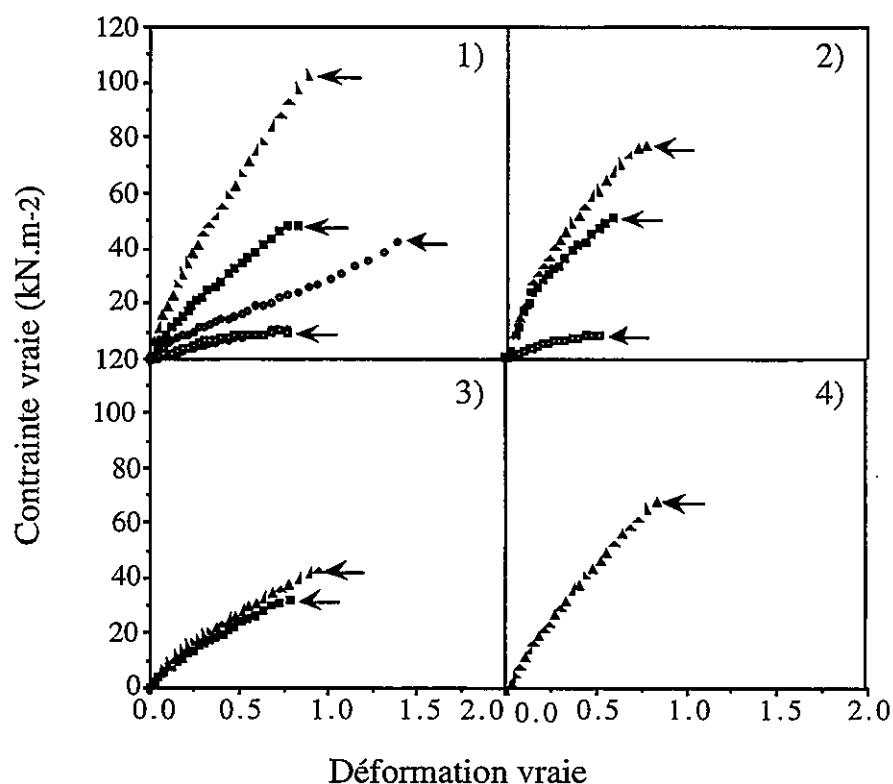


Figure 2 : Profils déformation vraie-contrainte vraie de gels d'IPL(protéines: 14%)-xanthane à pH 5.5 (○), pH 6,0 (●), pH 6,5 (◻), pH 7,0 (◼), pH 7,5 (▲) et différentes concentrations en xanthane, 0,05% (1), 0,1% (2), 0,2% (3) et 0,5% (4) obtenus par compression uniaxiale de 0 à 80% de déformation relative. ← : fracture des gels

Il apparaît globalement qu'une augmentation de la concentration en xanthane inhibe la gélification thermique des mélanges IPL-xanthane, l'inhibition survenant à $\text{pH} < 6,5$, $\text{pH} < 7,0$ et $\text{pH} < 7,5$ avec 0,1, 0,2 et 0,5% de xanthane, respectivement, ce qui explique l'absence de ces profils dans la figure 3. Il est notable que les mélanges non-gélifiants avaient l'apparence de suspensions concentrées extrêmement visqueuses. Il apparaît également dans la figure 2 que la présence de 0,05% de xanthane suffit à rendre les gels mixtes fracturables à tous les pH étudiés, ce qui n'étaient pas le cas pour les gels d'IPL aux $\text{pH} \leq 6,5$, et que l'augmentation de la concentration en xanthane diminue notablement l'impact du pH sur les propriétés de compression des gels protéiques. Par exemple, les profils de compression à $\text{pH} 7,0$ et $7,5$ des gels IPL-xanthane sont très différents avec 0,05% de gomme, identiques à faible déformation et différents à forte déformation avec 0,1% de gomme, et quasiment identiques à toutes les déformations imposées avec 0,2% de xanthane.

Les modules de rigidité des différents gels IPL-xanthane, c'est-à-dire la pente du profil contrainte vraie-déformation vraie dans la zone linéaire initiale des profils de compression (jusqu'à 10% de déformation relative), ont été calculés et sont représentés dans la figure 3. Les modules de rigidité ayant une valeur nulle dans la figure correspondent aux mélanges non-gélifiants cités précédemment.

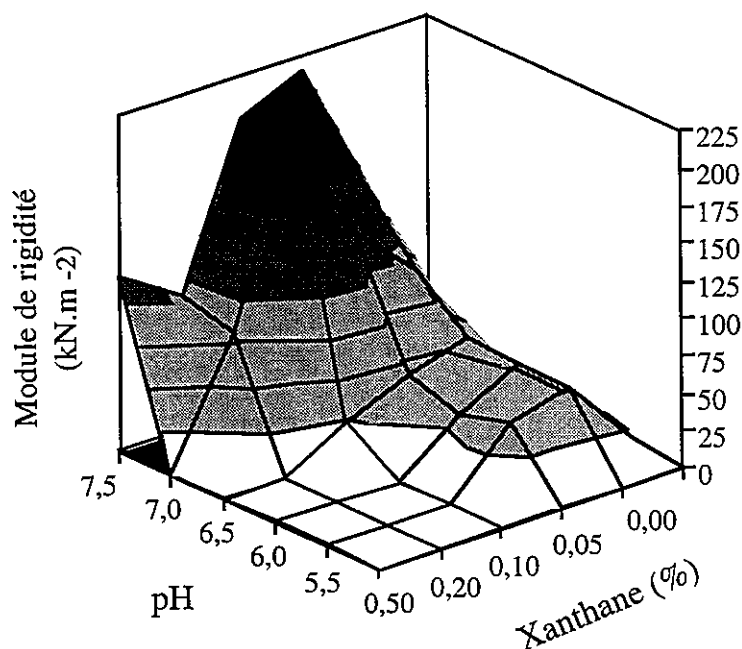


Figure 3 : Module de rigidité des gels à base de mélanges IPL-xanthane en fonction du pH et de la concentration en xanthane

Une première observation est que les modules de rigidité des gels d'IPL (donc contenant 0% de xanthane), ne sont pas significativement

différents à $\text{pH} \leq 6,5$ (module de rigidité : $\approx 52 \text{ kN.m}^{-2}$) dénotant des structures de gel similaires. Au-delà de cet intervalle de pH, les modules de rigidité augmentent avec l'élévation du pH. Ce phénomène est principalement dû à la formation de liaisons S-S aux $\text{pH} > 6,5$, liaisons qui rigidifient les brins des gels et ainsi la structure globale. Cette tendance est également vraie pour les gels d'IPL contenant du xanthane, ce qui indique que la présence du polysaccharide ne modifie pas le type d'interactions intervenant dans le mécanisme de gélification. Il est nécessaire pour décrire les résultats obtenus sur les gels mixtes IPL-xanthane, de différencier deux zones de pH ($\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} > 6,5$) et deux zones de concentration en xanthane ($\leq 0,1\%$ et $> 0,1\%$). Nous avons ainsi pu observer à partir de la figure 3 :

◊ une diminution du module de rigidité à $\text{pH} \leq 6,5$ à toutes les concentrations en xanthane, et à une concentration en xanthane de $0,2\%$ à tous les pH.

◊ une augmentation du module de rigidité à $\text{pH} \geq 7,0$ et faible concentration en xanthane ($\leq 0,1\%$).

On peut donc parler dans le premier cas d'interactions protéines-polysaccharides antagonistes et dans le second cas d'interactions synergiques.

4. Discussion

Le processus de gélification thermique des protéines globulaires peut être très schématiquement décrit en trois grandes étapes, une étape de dénaturation thermique où la structure tri-dimensionnelle des protéines est partiellement modifiée révélant des résidus d'acides aminés non polaires, une étape d'agrégation où les protéines partiellement dénaturées interagissent au moyen d'interactions de faible énergie ("hydrophobe" en particulier) formant des agrégats de différentes tailles et solubilité, et une étape de gélification proprement dite où les agrégats s'organisent en un réseau possédant des propriétés mécaniques viscoélastiques. Ces propriétés, comme nous l'avons vu, dépendent donc largement du type d'agrégation que subissent les protéines. C'est dans ce cadre qu'il faut situer l'influence du xanthane sur les propriétés rhéologiques des gels de protéines de lactosérum.

Une forte concentration en xanthane ($0,2\%$ ou $0,5\%$) provoque une importante séparation de phase des dispersions mixtes et concentre chaque macromolécule dans des phases distinctes, résultant en une très forte viscosité apparente des dispersions (3). Une forte concentration locale de protéines de lactosérum peut induire une intense agrégation thermique des protéines et la formation de grands agrégats. La viscosité élevée des mélanges réduit l'abilité des grands agrégats à interagir et à former un réseau rigide (8). La fracture aisée des gels IPL-xanthane à 80% de déformation peut également être facilitée par la phase

polysaccharidique qui agirait comme un agent de remplissage "inerte", fragilisant le réseau. Si l'on admet que l'intensification des interactions protéines-protéines induite par la présence du xanthane est, avec la viscosité des mélanges, un des facteurs affaiblissant la gélification et les propriétés mécaniques des gels composites à pH 7,0 et 7,5, alors on peut imaginer que moins de xanthane est suffisant pour empêcher la gélification des protéines aux pH où les interactions protéines-polysaccharides sont naturellement favorisées. Ainsi, aucun gel n'est formé à pH < 7,5, pH < 7,0 et pH < 6,5, avec des concentrations en xanthane de 0,5%, 0,2% et 0,1%, respectivement.

A faible concentration en xanthane (0,05% et 0,1%), les effets stériques d'exclusion de volume provoquent également une concentration locale de protéines de lactosérum sans une importante séparation de phase, la viscosité apparente des mélanges IPL-xanthane n'augmente alors que modérément (3). A pH 7,0 et 7,5, des effets d'exclusion de volume moins importants et des phénomènes de répulsion suffisants entre protéines de lactosérum peuvent contribuer à la formation de gels avec des brins plus larges ou une densité de brins plus importante, donc plus rigides et plus cassants (8). Cet effet synergique a été également démontré par (8) sur le système β -lactoglobuline-xanthane, la β -lactoglobuline étant la protéine majeure dans le lactosérum. D'un autre côté, les interactions protéines-polysaccharides antagonistes observées à pH \leq 6,5, avec des modules de rigidité des gels plus faibles que sans xanthane, peuvent être dues simultanément au phénomène d'exclusion de volume et aux importantes interactions protéines-protéines. Cependant, les gels mixtes sont fracturés à forte déformation même à pH \leq 6,5, alors que ce n'est pas le cas avec les gels d'IPL, indiquant que les interactions protéines-polysaccharides tendent globalement à diminuer la dissipation d'énergie dans les gels quel que soit le pH. Nous ne sommes pas en mesure actuellement d'explicitier cette constatation.

5. Conclusion

Les dispersions mixtes IPL-xanthane ont d'intéressantes propriétés fonctionnelles, telles que l'abilité à former des dispersions fortement visqueuses, et à moduler -positivement ou négativement- les propriétés mécaniques des gels thermiques de protéines de lactosérum selon le pH et la concentration en xanthane. En fait, on peut imaginer un nombre considérable de systèmes alimentaires, ou non-alimentaires, basés par exemple sur des mélanges IPL-xanthane, en fonction de la concentration en biopolymères, leur rapport molaire, la méthode de préparation des différentes solutions, les traitements technologiques appliqués à chaque biopolymère individuellement ou collectivement après mélange (traitements thermiques ou mécaniques), le pH, la force ionique, la vitesse et la température de mélange des solutions, la durée et la température de stabilisation des dispersions mixtes, l'utilisation de tensio-actifs tels que les sucro-esters ou d'hydrolysats peptidiques

spécifiques. Ce type d'approche est caractéristique de la Science des Matériaux et devrait conduire dans les prochaines années à un fort développement de ce que l'on nomme la Science des Matériaux Alimentaires et qui pourrait être une sous-discipline d'une virtuelle "Science des Biomatériaux".

6. Références bibliographiques

- [1] Dickinson, E. et Stainsby, G. (1982). *Colloids in Foods*, Appl. Sci., London.
- [2] Tolstoguzov, V.B. (1991). Functional properties of food proteins and role of protein-polysaccharide interaction - Review. *Food Hydrocolloids*, **4**, 429-468.
- [3] Sanchez, C., Schmitt, C., Hardy, J. (1997). Rheology of whey protein isolate-xanthan mixed solutions and gels. Effect of pH and xanthan concentration. *Nahrung* (à paraître).
- [4] Purkayasha, S., Peleg, M. (1986). Comparison between projected mechanical equilibrium conditions of selected food materials in stress relaxation and creep. *J. Texture Stud.*, **17**, 433-444.
- [5] Clark, A.H. (1992). Gels and Gelling. Dans *Physical Chemistry of Foods*, eds. H.G. Schwartzberg and R.W. Hartel, Marcel Dekker, New York, pp. 263-305.
- [6] Stading, M. and Hermansson, A.-M. (1990). Viscoelastic behaviour of β -lactoglobulin structures. *Food Hydrocolloids*, **4**, 121-135.
- [7] Foegeding, E.A., Bowland, E.L., Harding, C.C. (1995). Factors that determine the fracture properties and microstructure of globular protein gels. *Food Hydrocolloids*, **9**, 237-249.
- [8] Zasytkin, D.V., Dumay, E., Cheftel, J.-C. (1996). Pressure and heat-induced gelation of mixed β -lactoglobulin-xanthan solutions. *Food Hydrocolloids*, **10**, 230-211.

EFFET DE DIFFERENTS PROCEDES DE GRANULATION SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES, RHEOLOGIQUES ET MECANIQUES D'UN MELANGE TERNAIRE

M.G. Vachon, M. Viana, E. Caramigeas, B. N'Dri, D. Chulia

G.E.F.S.O.D. groupe d'étude sur la fonctionnalisation des solides divisés, Laboratoire de pharmacie galénique, Faculté de Pharmacie, 2 rue du Docteur Marcland, 87025 LIMOGES

Résumé

La théophylline anhydre, principe actif pharmaceutique, a été associée à deux excipients utilisés pour leurs propriétés liantes : la cellulose microcristalline (Avicel[®] PH101) et le lactose α monohydrate. Les propriétés physiques et rhéologiques (morphologie, surface spécifique, aptitude à l'écoulement) de leur mélange ternaire (théophylline 20% / cellulose 20% / lactose 60%) ont été comparées à celles d'agglomérats élaborés à partir de ces trois constituants par différentes techniques de granulation (granulation humide séquentielle, extrusion-sphéronisation, granulation sèche). L'influence du procédé sur les caractéristiques des compacts (surface spécifique, résistance à la rupture et dissolution initiale) fabriqués à l'aide d'une presse uniaxiale pour des pressions allant de 10 à 160 MPa a également été évaluée dans l'optique d'une maîtrise de la qualité par le procédé.

Abstract

Theophylline anhydrous, a pharmaceutical active ingredient, was formulated with two frequently used excipients : microcrystalline cellulose (Avicel[®] PH101) and α -lactose monohydrate. Physical and rheological properties (particle morphology, specific surface area and flowability) of a ternary powder blend (theophylline 20% / cellulose 20% / lactose 60%) were compared to those of the blend agglomerates produced by several granulation techniques (wet granulation, extrusion-spheronization, dry compaction granulation). The influence of the process on the physico-mechanical characteristics (specific surface area, strength and intrinsic dissolution) of compacts obtained using an uniaxial press (10 to 160 MPa) was also studied in an attempt to identify some critical parameters affected by the manufacturing process.

I. Introduction

Les poudres, qu'elles soient matières premières, produits intermédiaires ou produits finis, sont manipulées et mises en oeuvre dans de très diverses industries : chimie fine, pharmacie, agro-alimentaire. La maîtrise de ces produits pulvérulents reste très complexe et nécessite souvent une formulation par mélange avec des produits complémentaires (excipients) pour acquérir les qualités fonctionnelles recherchées. Dans la pratique, il est fréquent de procéder conjointement à une granulation qui permet notamment d'améliorer l'aptitude à l'écoulement et la cohésion, de fixer les proportions du mélange et de réduire la production de fines et donc les risques de contamination.

Différentes techniques de granulation ont été développées pour modifier la texture du matériau : granulation humide séquentielle, extrusion-sphéronisation, granulation sèche, atomisation, granulation par fluidisation. Toutes conduisent à l'obtention d'agglomérats de taille supérieure à celle des particules initiales mais d'autres caractéristiques physiques telles que la masse volumique, la surface spécifique, la distribution poreuse et la morphologie sont également modifiées au cours du procédé de mise en forme (1-3). La question qui se pose alors est de savoir comment les transformations induites par les

différents procédés influencent les propriétés finales du matériau granulaire et des compacts obtenus à partir de ces agglomérats afin de rationaliser la production et maîtriser l'efficacité et la qualité technologique et thérapeutique du médicament.

L'objectif de ce travail est de comparer différentes techniques de granulation (granulation humide séquentielle, extrusion-sphéronisation et granulation sèche) d'un mélange ternaire (théophylline 20% / cellulose 20% / lactose 60%). Les caractéristiques physiques et rhéologiques du mélange à sec et des produits granulés ainsi que les propriétés des compacts obtenus ont été déterminées afin d'évaluer l'incidence du procédé sur les qualités d'usage.

II. Matériels et méthodes

Les caractéristiques des matériaux utilisés dans cette étude sont données dans le tableau 1 :

Tableau 1. Caractéristiques physiques et fournisseurs des matériaux utilisés

	théophylline anhydre	lactose α monohydrate	Avicel® PH101
Fournisseur	Boehringer-Ingelheim Ingelheim Allemagne	S.A. du Sucre de Lait Sains du Nord France	FMC Corporation Newark, Delaware Etats unis
Surface spécifique (m^2/g) <i>adsorption d'azote</i>	0,722	0,171	1,166
Densité vraie, ρ_{vraie} (g/cc) <i>adsorption d'hélium</i>	1,479	1,534	1,534
Densité vrac, ρ_{vrac} (g/cc) <i>volumétre</i>	0,267	0,844	0,303
Taille des particules (μm)			
moyenne	23	243	85
médiane	17	236	71
<i>granulométrie laser</i>			

II.1 Procédés de mise en forme

II.1.1 Mélange à sec

Les différents composants sont criblés avec un tamis de maille 1 mm pour éliminer les agrégats éventuels, pesés, puis chargés dans le mélangeur Turbula Type T2C (Bachofen AG, Suisse) et agités pendant 5 minutes à la vitesse de 70 tours/min.

II.1.2 Granulation humide séquentielle

* mélange : la théophylline et le cellulose sont mélangés pendant 5 minutes à 70 tours/min dans un mélangeur Turbula. L'ensemble est ensuite tamisé sur un tamis de maille 1 mm et pesé. La quantité de lactose tamisé correspondant à la proportion recherchée est enfin ajoutée et le tout est mélangé pendant 5 minutes à la même vitesse.

* mouillage : 500 g de mélange placés dans un mélangeur de type Kenwood (MFG, Woking LTD, Angleterre) sont mouillés avec 110 ml d'eau distillée soit 22%.

* granulation : la masse humide est forcée à travers une grille de 2 mm dans un granulateur Erweka AR 400 (Hensenstamm, Allemagne).

* séchage : réalisé sur un plateau placé dans une étuve (Memmert, Allemagne) à 40°C pendant environ 12 heures.

* calibration : sur le granulateur Erweka AR 400 avec une grille de 1,6 mm.

La teneur en eau des grains obtenus est de 1,1% (balance METTLER PM200 équipée d'un dessiccateur à infrarouge METTLER LP 16, Mettler-Toledo AG, Greifensee, Suisse).

II.1.3 Extrusion-sphéronisation

* mélange : selon le même protocole que pour le mélange à sec.

* mouillage : dans un mélangeur Kenwood, 100 g du mélange sont mélangés avec 35 ml d'eau distillée (soit 35%) pendant 5 minutes.

* extrusion : la masse humide est extrudée dans le Caleva LTD model 10 (Dorset, Angleterre) à la vitesse de 25 tours/min, avec une grille de 1 mm.

* sphéroniseur : l'extrudat est sphéronisé par fractions de 10 g dans le Caleva LTD model 120 comprenant un disque fin, à la vitesse de 3000 tours/min.

* séchage : les fractions sont réunies et séchées pendant 12 heures environ dans une étuve (Memmert, Allemagne) à 40 °C. L'humidité résiduelle des billes est de 2,6%.

II.1.4 Granulation sèche

* mélange : selon le même protocole que pour la granulation humide séquentielle.

* compression : des briquettes de 2 g, 20 mm de diamètre et 11 daN de dureté sont fabriquées avec une machine à comprimer alternative (Frogerais OA, France).

* granulation et calibration : réalisées sur un granulateur Erweka AR 400 avec une grille de 2 mm puis de 1,6 mm. L'humidité résiduelle des grains est de 1,5%.

Les distributions granulométriques obtenues à l'issue de ces granulations ont été ajustées par fractionnement et reconstitution (figure 1), de façon à s'affranchir de ce paramètre lors de la comparaison des différents procédés de mise en forme.

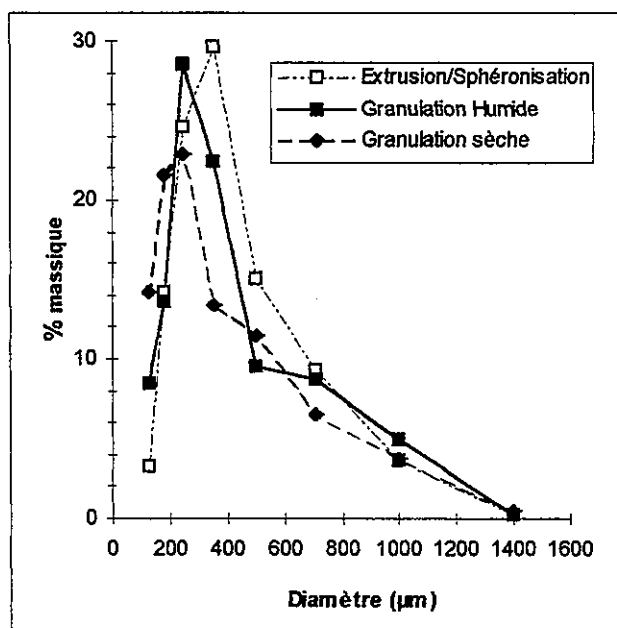


Figure 1 Distribution granulométrique des différents produits granulés (selon la Pharmacopée Française X^{ème} édition, V.5.H : Distribution granulométrique par tamis superposés)

II.2 Caractérisation des matériaux pulvérulents, granulaires et compactés

II.2.1 Morphologie et texture

Les caractéristiques morphologiques et texturales des agglomérats ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Hitachi, modèle S2500, Japon) après métallisation (80% or / 20% palladium) sous vide (5 Pa) pendant 120 secondes.

II.2.2 Surface spécifique

La surface spécifique des différents matériaux étudiés est déterminée par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) basée sur l'adsorption d'un gaz à la surface du matériau (Gemini 2360, Micromeritics Instruments Inc., Atlanta, GA). Le gaz utilisé est de l'azote et les échantillons sont dégazés au préalable sous vide pendant 24 heures à 50°C (VacPrep 61, Micromeritics Instruments Inc., Atlanta, GA).

II.2.3 Comportement rhéologique

Écoulement à travers un entonnoir

La mesure du débit est réalisée avec 10 g de produit (poudre ou agglomérats) selon la méthode de l'écoulement décrite dans la Pharmacopée Française X^{ème} édition (V.5.5.5). Lorsque le produit ne s'écoule pas spontanément dans l'entonnoir, une mesure de débit forcé est réalisée à l'aide d'un instrument Erweka modèle GDT (Erweka GmbH, Heusenstamm, Allemagne).

Détermination angulaire

L'angle de repos formé par 10 g de produit après écoulement gravitaire à travers un entonnoir fixé à une hauteur de 8 cm du plan est déterminé à partir de la hauteur du tas de produit h et son rayon r par la relation : $\tan(\alpha) = h/r$

Evolution de la densité apparente par tassement

Cet essai est réalisé dans des conditions normalisées (Pharmacopée Française X^{ème} édition, V.5.5.4) sur 100 g de produit placés dans une éprouvette graduée de 250 ml. L'évolution du volume apparent de l'édifice pulvérulent est suivie en fonction des chocs successifs imposés à l'échantillon. L'appareil utilisé est un volumétre de tassement Erweka SVM (Hensenstamm, Allemagne). Différents indices ont été calculés pour caractériser l'aptitude des matériaux à s'écouler :

- Indice de Carr (4) ou pourcentage de compressibilité : $I_{\text{Carr}} = [(dT - dNT)/dT].100$

dT = densité tassée = masse de l'échantillon / volume tassé

dNT = densité non tassée = masse de l'échantillon / volume initial

- La différence $V_{10}-V_{500}$: classiquement adoptée dans le domaine pharmaceutique, la différence $V_{10}-V_{500}$ est une grandeur empirique qui a été retenue pour exprimer la réduction de volume subie par le matériau et apprécier l'écoulement de la poudre. Plus cette différence est faible, meilleur est l'écoulement. La valeur limite de 20 ml est usuellement retenue pour distinguer les produits d'écoulement aisé ($V_{10}-V_{500} < 20$ ml).

Résistance au cisaillement : cellule de Jenike

Cette technique a été appliquée lorsqu'une caractérisation plus complète était nécessaire, notamment dans le cas d'écoulement difficile ou irrégulier, ou pour tenter de différencier des produits qui ne l'ont pas été par les techniques précédentes. Cette méthode a en effet pour intérêt de caractériser l'écoulement d'un produit en mesurant sa cohésion pour différents états de consolidation. La cellule de Jenike (5) permet de réaliser des consolidations allant de 0 à 15 kPa en appliquant une force σ normale à la surface de la cellule. Le cisaillement a ensuite lieu à vitesse de déplacement constante. Les différentes mesures de la contrainte tangentielle τ correspondant à la rupture de l'échantillon permettent, en utilisant la représentation de Mohr, d'obtenir σ_1 , contrainte principale majeure de consolidation et f_c , contrainte effective de rupture. Un indice de coulabilité IC est alors affecté aux produits qui peuvent être classés en 4 familles : $IC = \sigma_1 / f_c$

$IC > 10$: écoulement libre

$4 < IC \leq 10$: écoulement aisé

$1,6 < IC \leq 4$: écoulement difficile

$IC \leq 1,6$: écoulement gravitaire impossible

II.2.4 Résistance à la rupture par compression axiale

Les essais de résistance à la rupture ont été réalisés sur des compacts obtenus à 10 MPa, 25 MPa, 50 MPa, 100 MPa et 160 MPa à l'aide d'une presse uniaxiale Lloyd Instruments 6000R (Fareham, Angleterre) assistée par ordinateur. La matrice démontable de dimensions 45 mm de hauteur, 15 mm de diamètre et 7925 mm³ de volume, est remplie par arasage. Les agglomérats ayant des densités différentes selon le type de mise en forme, les masses de produit nécessaires pour remplir totalement la matrice sont calculées à partir des densités vrac (Tableau 2). Une lubrification des parois de la cellule avec du stéarate de magnésium est réalisée avant remplissage. En considérant la force F homogène sur toute la surface S du compact, la résistance à la rupture a pour valeur : $R = F/2S$.

Tableau 2 Masse de produit utilisée pour la réalisation des compacts

	Mélange à sec	Granulation humide	Granulation sèche	Extrusion-sphéronisation
Masse (g)	3,99	3,90	4,85	6,54

II.2.5 Dissolution initiale

Les différences de propriétés physiques et mécaniques des produits de granulation et du mélange à sec induisent des compacts d'épaisseur variable. Pour permettre une comparaison des divers procédés, la dissolution initiale est étudiée à partir d'une surface identique pour l'ensemble des compacts. Pour cela les compacts sont enrobés avec de la paraffine, en ne laissant libre que la surface qui était au contact du poinçon inférieur. L'étude est réalisée à l'aide du Dissolutest (Prolabo, Paris, France), appareil à palette tournante décrit par la Pharmacopée Française X^{ème} édition (V.5.4). Le milieu de dissolution est de l'eau distillée (1 litre) à $37 \pm 0,5$ °C et la vitesse d'agitation est fixée à 100 ± 4 tours/min. Chaque essai est réalisé trois fois, sauf pour le procédé d'extrusion-sphéronisation où la quantité de produit disponible n'a permis de réaliser qu'un seul compact par pression. 0,5 ml de milieu sont prélevés toutes les minutes pendant 5 minutes. Après dilution au 1/10, un dosage spectrométrique à 272 nm de la théophylline dissoute dans ces prélèvements est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre (Uvikon 930, KONTRON Inst., Paris, France).

Il a été admis que la dissolution à partir de cette surface, que nous avons définie comme une dissolution intrinsèque, pouvait être évaluée à partir de la quantité de théophylline solubilisée au cours des 5 premières minutes de contact avec le milieu. Cette quantité est obtenue par le calcul de l'aire sous la courbe (ASC exprimée en mg.min/ml) :

$$ASC = \int_{t=0}^{t=5} C_i dt \quad C_i : \text{concentration au temps } t_i, \text{ pour } i=0 \text{ à } 5 \text{ min.}$$

III. Résultats et discussion

III.1 Matériaux pulvérulents et granulaires

III.1.1 Matériaux pulvérulents

Les résultats du tableau 3 font apparaître les difficultés d'écoulement du principe actif, la théophylline, qui possède un rapport $V_{10}-V_{500}$ très largement supérieur à 20 ml et un indice de coulabilité très faible. Malgré la formulation qui associe à la théophylline deux excipients possédant des propriétés rhéologiques plus satisfaisantes, notamment le lactose, le mélange à sec ne s'écoule pas naturellement comme le montrent les mesures de débit ainsi que l'indice de coulabilité qui classe le mélange à sec dans la catégorie des produits à écoulement difficile, certainement en raison des morphologies et des tailles très différentes des trois composants. La mise en oeuvre d'une granulation apparaît donc nécessaire pour résoudre ce problème d'écoulement de la formule.

Tableau 3 Caractéristiques rhéologiques des poudres et du mélange à sec

	théophylline anhydre	lactose α monohydrate	Avicel PH101	Mélange à sec
Débit (g/s)	0,6 (débit forcé)	11	2,2 (débit forcé)	3 (débit forcé)
α (°)	/	25		/
I_{carr} (%)	34,6	13,9	23,5	24,6
$V_{10}-V_{500}$ (ml)	44,9	3,5	25,5	14,5
IC	3,1	9,8	4,8	4

/ : Mesure impossible

III.1.2 Matériaux granulaires

Morphologie et texture

La figure 2 permet d'identifier les matières premières dans le mélange (2a) et les différences morphologiques et texturales induites par les granulations : les agglomérats obtenus par extrusion/sphéronisation sont de forme quasi-sphérique (2c) alors que les granulations humide séquentielle (2d) et sèche (2b) donnent des grains plus irréguliers.

Surface spécifique

L'extrusion/sphéronisation conduit à la formation d'agglomérats de surface spécifique sensiblement plus grande que les deux autres types de mise en forme et que les particules du mélange ternaire (Tableau 4). Cette différence s'explique par la surface plus irrégulière de ces grains (figure 2c).

Tableau 4 Surface spécifique du mélange à sec et des produits granulés

	Mélange à sec	Granulation humide	Granulation sèche	Extrusion-sphéronisation
S_s (m ² /g)	0,4679	0,5073	0,5401	0,7184

Comportement rhéologique

L'amélioration des propriétés d'écoulement à la suite des trois procédés de mise en forme apparaît clairement à travers les résultats donnés dans le tableau 5 : les mesures de débit spontané ont pu être réalisées dans tous les cas. Néanmoins les granulés obtenus par extrusion/sphéronisation se distinguent des produits de granulation humide séquentielle ou sèche par un débit plus élevé et des indices de tassement nettement plus favorables. Concernant les deux autres produits granulés, aucune distinction n'a pu être réalisée à la suite des premières caractérisations rhéologiques, c'est pourquoi des mesures de cisaillement ont été effectuées. Ces essais ont confirmé l'amélioration de l'écoulement de ces produits (IC égal respectivement à 9,2 et 7,3) par rapport au mélange à sec (IC=4) et ont révélé que les agglomérats obtenus par granulation séquentielle humide possédaient des propriétés d'écoulement un peu supérieures à celles des produits granulés à sec bien que les deux types d'agglomérats soient classés dans la même catégorie « écoulement aisé ». Si l'on se rapporte aux observations faites au microscope électronique à balayage, la granulométrie plus grande des trois types d'agglomérats par rapport au mélange à sec, plus que la densification, expliquerait l'amélioration des propriétés rhéologiques. Pour les agglomérats obtenus par extrusion/sphéronisation, la forme quasi-sphérique serait un facteur supplémentaire favorable à l'écoulement.

Tableau 5 Densité apparente vrac et caractéristiques rhéologiques du mélange à sec et des produits granulés

	Mélange à sec	Granulation humide	Granulation sèche	Extrusion-sphéronisation
Densité vrac (g/cc)	0,4835	0,4894	0,6073	0,8205
Débit (g/s)	3 (débit forcé)	10	12	18,7
α (°)	/	19	21	12
I_{carr} (%)	24,6	16	21	6
$V_{10}-V_{500}$ (ml)	14,5	11,7	13,3	2
IC	4	9,2	7,3	*

/ : Mesure impossible

* : Mesure non réalisée

III.2 Matériaux compactés

III.2.1 Surface spécifique

L'évolution de la surface spécifique en fonction de la pression (figure 3) montre que la surface spécifique des agglomérats obtenus par extrusion/sphéronisation reste plus grande que celle des agglomérats résultant des autres procédés. Ce graphe illustre également les processus de fragmentation et de formation de liaisons qui se produisent au

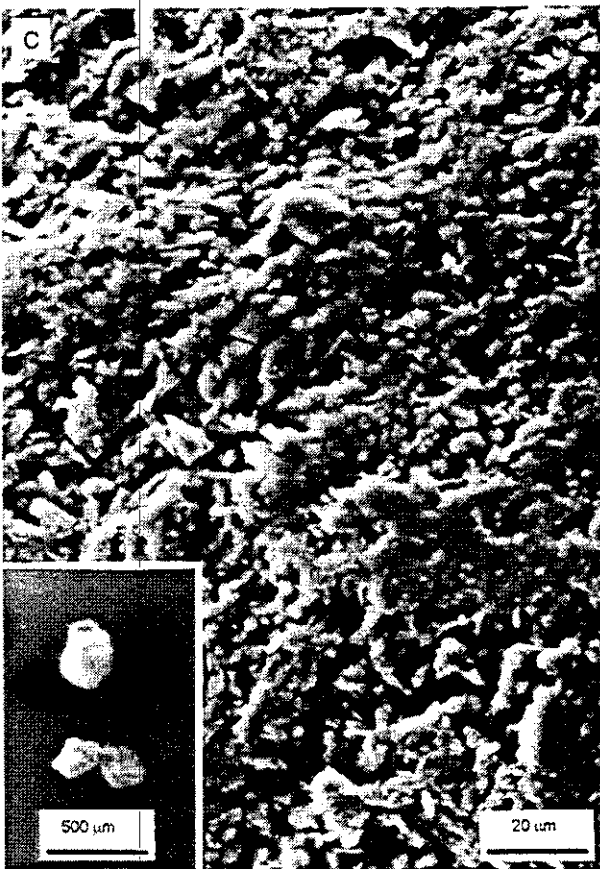
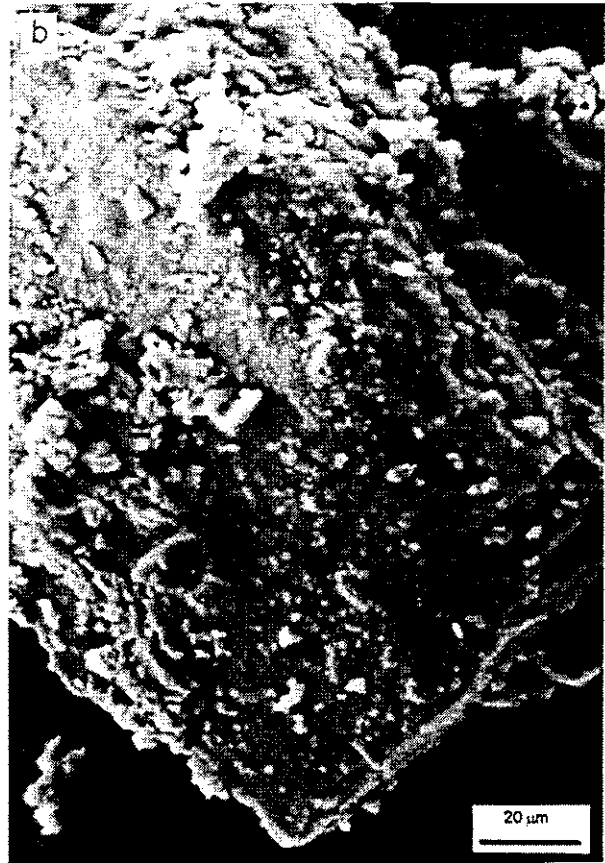


Figure 2 Observation au MEB du mélange à sec (a) et des agglomérats obtenus par granulation sèche (b), extrusion-sphéronisation (c) et granulation humide séquentielle (d)

cours de la compaction et qui se traduisent respectivement par une augmentation de la surface spécifique due à une réduction de la taille des particules, et par une diminution de la surface spécifique liée à la jonction de particules. Les pressions auxquelles se produisent ces phénomènes diffèrent selon les procédés de granulation et seraient liées à la taille et aux caractéristiques mécaniques (résistance, aptitude à la fragmentation ou à la déformation) des grains. Notons que, même si un ajustement des distributions granulométriques a été réalisé, certaines différences persistent. Notamment nous pouvons observer la présence d'un épaulement entre 500 et 700 μm pour la granulation humide séquentielle et entre 350 et 500 μm pour la granulation sèche alors que pour l'extrusion/sphéronisation, la distribution est monomodale (figure 1). Les différences observées au niveau des variations de surface spécifique en fonction de la pression de compression résulteraient donc de différences propres aux agglomérats et donc induites par le procédé de granulation telles que la distribution granulométrique et la résistance.

III.2.2 Résistance à la rupture

Pour tous les procédés de granulation, une augmentation de la résistance des compacts en fonction de la pression a été observée (figure 4). Il est à noter que, dans le domaine de pression étudié, seule la granulation humide séquentielle conduit à des compacts plus résistants que le mélange à sec. Toutes les granulations ont donc amélioré les propriétés rhéologiques des grains mais pas toujours la cohésion. En ce qui concerne l'extrusion/sphéronisation, la résistance à la rupture augmente de façon plus importante après 50 MPa. Ceci est certainement lié au fait que la plupart des agglomérats sont fragmentés avant cette pression (cf III.1.1) et par conséquent il se forme ensuite majoritairement des liaisons entre les grains qui améliorent les propriétés mécaniques des compacts. Le nombre de contacts entre les agglomérats est en effet très limité au départ du fait de la morphologie sphérique et il faut donc que des fragmentations se produisent afin que le nombre de surfaces de liaison soit suffisant pour donner de la cohésion au compact. Pour les autres procédés de mise en forme, les surfaces de contact sont plus nombreuses du fait des formes irrégulières des agglomérats et les processus de fragmentation et de consolidation semblent se dérouler de façon concomitante ce qui expliquerait l'augmentation plus progressive de la résistance des compacts.

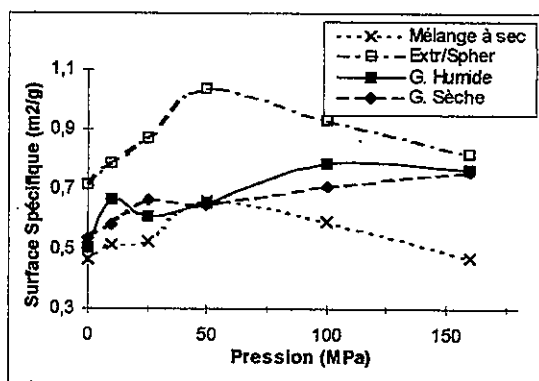


Figure 3 Evolution de la surface spécifique en fonction de la pression

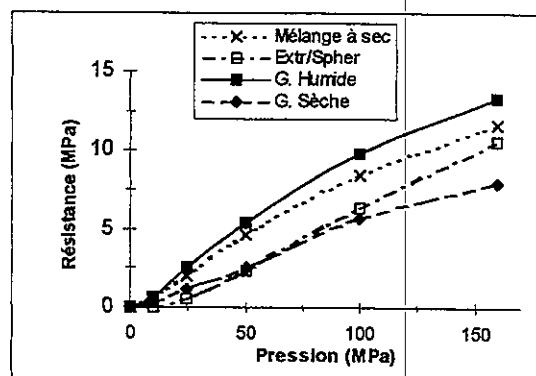


Figure 4 Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la pression

III.2.3 Dissolution initiale

La figure 5 qui réunit les courbes de dissolution (ASC en fonction de la pression) obtenues pour les différents procédés permet de distinguer deux groupes :

- * procédés par voie sèche : le mélange à sec et la granulation sèche qui conduisent à une libération importante de la théophylline et sont donc favorables à la dissolution initiale,
- * procédés par voie humide : la granulation humide séquentielle et l'extrusion-sphéronisation qui limitent la dissolution initiale.

Il apparait donc que le procédé de mise en forme a une influence sur la dissolution intrinsèque du principe actif. Cet effet ne peut être relié de façon simple et directe aux modifications rhéologiques et physiques qui ont été observées parallèlement telles que l'écoulement, la surface spécifique ou la résistance mécanique. Il apparait que la surface spécifique déterminée par la technique d'adsorption d'azote ne rend pas compte exactement de la surface accessible par les molécules d'eau du milieu de dissolution. D'autre part, bien que la tendance générale soit dans tous les cas une limitation de la dissolution initiale de la théophylline concomitante à la résistance du compact, des différences sont visibles selon les procédés de granulation. Dans le cas des deux mises en forme par voie humide, la libération est limitée par le fait que les particules de théophylline ne sont plus indépendantes mais enrobées par le lactose et la cellulose et dans ce cas c'est la solubilité de cette association qui détermine la dissolution du principe actif. D'autre part, la cohésion propre de ces deux types de grains est également un facteur limitant. En effet, la dissolution initiale semble ne se produire qu'à partir de la surface du grain : à 25 MPa les « billes extrudées » se détachent de la surface du compact alors que pour des pressions plus fortes, la cohésion du compact empêche ce délitement et la libération, qui ne peut plus se faire que par la surface en contact avec l'eau, est très limitée. Pour les agglomérats obtenus par granulation humide séquentielle, le processus est identique mais la forme plus irrégulière des grains fournit une surface plus grande aux faibles pressions et par conséquent une libération initiale plus importante. En ce qui concerne les procédés par voie sèche, les particules des trois constituants conservent leur individualité au cours de la mise en forme. Le départ du lactose très soluble crée une porosité qui facilite la dissolution des particules de théophylline. Aux fortes pressions, la pénétration de l'eau est beaucoup plus limitée et la dissolution du lactose et de la théophylline est plus faible. Pour le mélange à sec les particules sont plus petites donc d'une part la porosité laissée par le départ du lactose est faible et d'autre part le nombre de surfaces de contact qui permettent la cohésion du compact est beaucoup plus grand, ce qui explique la dissolution initiale de théophylline plus limitée après 50 MPa.

A granulométrie égale, la dissolution de la théophylline se fait donc de façon très différente pour les trois procédés. Plusieurs facteurs sont mis en jeu simultanément. Nous avons évoqué l'influence de la surface de contact solide/liquide ainsi que la solubilité des constituants isolés ou associés mais il faudrait également ajouter un facteur énergétique qui dépend lui aussi des opérations de mise en forme.

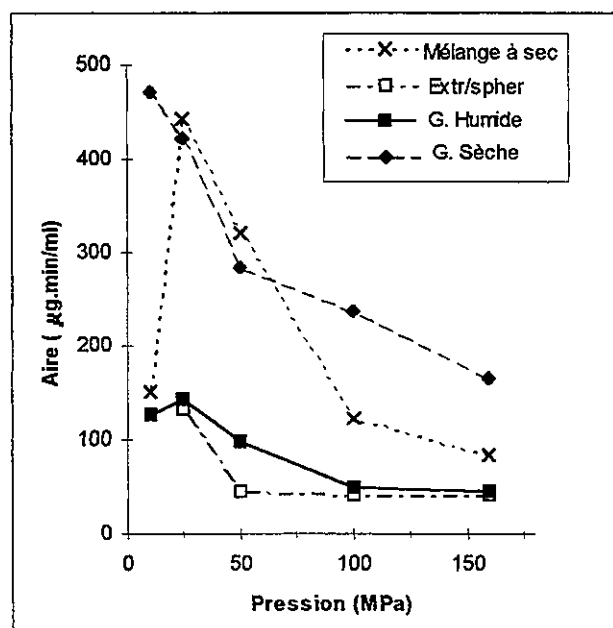


Figure 8 Dissolution initiale de la théophylline en fonction de la pression de compression

IV. Conclusion

Différentes techniques de granulation d'un mélange ternaire (théophylline 20% / cellulose 20% / lactose 60%) ont été comparées afin de déterminer l'influence du procédé de mise en forme sur les caractéristiques des produits granulaires et de leurs compacts. Il a été démontré que, à distribution granulométrique équivalente, l'aptitude à l'écoulement était influencée par la forme des agrégats : la forme quasi-sphérique des produits obtenus par extrusion-sphéronisation est un facteur favorable à l'écoulement. En ce qui concerne les matériaux compactés, il a été mis en évidence que les évolutions de la surface spécifique, de la résistance à la rupture et de la dissolution initiale en fonction de la pression de compaction étaient très différentes selon le procédé de granulation. La relation entre les modifications de propriétés physiques et rhéologiques induites par le procédé et les qualités fonctionnelles des compacts n'est pas univoque car plusieurs facteurs agissent simultanément : surface de contact solide/liquide, solubilité de la théophylline seule ou associée, énergie libre de surface. Il apparaît clairement cependant que les trois techniques étudiées ne sont pas équivalentes et le choix du procédé a une influence directe sur les caractéristiques finales du produit mis en forme et notamment sur la biodisponibilité du principe actif.

Références

1. Stanley-Wood N.G., Size enlargement, Rhodes M.J. ed, Principles of powder technology, John Wiley & sons Ltd, New York, 1990, 193-226
2. Riepma K.A et al., The effect of dry granulation on the consolidation and compaction of crystalline lactose, *Int. J. Pharm.*, 97, 29-38 (1993)
3. Wikberg M. and Alderborn G., Compression characteristics of granulated materials : VI. Pore size distributions, assessed by mercury penetration, of compacts of two lactose granulations with different fragmentation propensities, *Int. J. Pharm.*, 84, 191-195 (1992)
4. Carr R.L., Evaluating flow properties of solids, *Chem. Eng.*, 18, 163-168 (1965)
5. Jenike A.W., Storage and flow of solids, *Utah Eng. Exp. Stn. Bull.*, 123, 1-194 (1964)

Remerciements

Les auteurs remercient les sociétés Elf Aquitaine et Sanofi France pour leur contribution à la réalisation de cette étude.

RHEOLOGIE DES BILLES DE GEL D'ALGINATE ET ETUDE DE L'EFFET DE LA DESHYDRATATION/REHYDRATATION SUR LA STRUCTURE

¹C. Ouwerx, ¹M. M. Mestdagh & ²M. A. V. Axelos

¹Université Catholique de Louvain; Unité de chimie des interfaces

²INRA; Laboratoire de Physico-chimie des Macromolécules

Résumé

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'incidence que peuvent avoir les paramètres physico-chimiques qui gouvernent la formation et la stabilité du réseau gélifié sur la rhéologie et la morphologie du système (billes pleines, billes creuses). De plus, l'impact des traitements de déshydratation/réhydratation et de conservation sur la structure des gels a été mis en relation avec leurs propriétés rhéologiques. Les propriétés mécaniques des billes ont été déterminées par la mesure du module de Young en compression et des mesures de poids ont permis d'estimer le gonflement du réseau lors de la réhydratation.

Abstract

This study shows the incidence of the physico-chemical parameters, which govern the formation and the stability of the gelled network, on the rheology and the morphology of the beads. Moreover, the influence of the treatments dehydration/rehydration and conservation on the structure of the gels has been related to their rheological properties. The mechanical properties of the beads have been determined by Young modulus measurements and the bead's weight allowed to estimate the swelling of the network during the rehydration.

Introduction

L'emploi de billes de gel d'alginates constitue déjà une des techniques les plus utilisées pour l'immobilisation de cellules et le relargage de substances bioactives. Cependant, l'application industrielle de ces technologies est freinée par divers problèmes tels que la réhydratation de gels séchés lors de la conservation des souches cellulaires incluses (C. Divies et al., 1988), la stabilité des

billes de gel dans certains milieux de culture (K. B. Guiseley, 1989), la production industrielle des billes (D. Poncelet et al., 1992) ou la diffusion de molécules encapsulées par rapport aux molécules libres (A. Martinsen et al., 1992).

Il est donc important de mieux contrôler la performance de ce type de matrices dans leurs applications. Dans le cadre commun de ces applications, se posent les questions pratiques et concrètes du stockage des billes et de leur réhydratation avant une éventuelle utilisation. En effet, la connaissance de l'influence de ces étapes sur leurs propriétés conditionne l'utilisation des billes de gel dans toute application industrielle.

A travers la littérature, nous pouvons observer que la réhydratation des billes de gel est une étape très délicate (C. Divies et al., 1988). Les traitements nécessaires à la bonne conservation des billes (lyophilisation, séchage, ...) provoquent, en effet, un resserrement du réseau qui constitue une entrave à la réhydratation. Diverses solutions sont utilisées pour obtenir une bonne réhydratation, comme la présence d'une importante force ionique (Ph. Debongnie et L. Pussemier, 1991), l'ajout de séquestrants de l'ion gélifiant (S. Hertzberg et al., 1995), ou encore la rigidification du réseau avant le séchage (S. T. Moe et al., 1991). Cependant, ces traitements produisent souvent une déstructuration du réseau tridimensionnel et cela réduit fortement le contrôle que l'on peut avoir sur la structure de ces matrices ainsi que sur leurs propriétés (relargage trop rapide, diminution de la viabilité des micro-organismes encapsulés, ...).

Le premier objectif de notre étude est d'évaluer l'incidence que peuvent avoir les paramètres physico-chimiques qui gouvernent la formation et la stabilité du réseau gélifié sur la rhéologie et la morphologie du système (billes pleines, billes creuses). Le second objectif est d'une part, d'optimiser la conservation des billes, afin d'éviter une déshydratation irréversible, et d'autre part, de caractériser l'influence de la déshydratation sur les propriétés des billes en fonction des paramètres physico-chimiques qui régissent les équilibres des billes.

Matériel et Méthodes

Matériel

L'alginate utilisé lors de cet étude est le Satialgine fourni par Sanofi Bioindustries (rapport M/G = 0,6 et Mw = 271 kDa).

Préparation des billes de gel d'alginate

Les billes ont été préparées en laissant tomber goutte à goutte une solution d'alginate (1 à 2%) dans une solution de cations divalents (CaCl_2 ou CuCl_2 de 0.05M à 0.33M) à l'aide d'une pompe péristaltique qui assure la reproductibilité. Dans certains cas, la force ionique (concentration totale en ions mono- et di-valents) a été ajustée par addition de chlorure de sodium. Avant leur utilisation, les billes sont laissées au repos pendant 48 heures pour atteindre l'équilibre de maturation. En effet, la structure des billes évolue lentement et atteint un équilibre après environ 15 heures. La perte d'eau simultanée est essentiellement due à un phénomène de synérèse. Le degré de synérèse est évalué par la différence de poids entre les billes d'alginate après 48 heures et les gouttes de solution d'alginate.

Déshydratation des billes de gel d'alginate à l'éthanol

Cette déshydratation se fait progressivement en plongeant les billes dans des solutions de successivement 10, 30, 50, 70, 90 et 100% (v/v) éthanol/ H_2O (A. Martinsen et al., 1992). Les billes restent 20 minutes sous agitation modérée dans chacune des solutions et sont mises en présence d'un excès de solution (30 billes pour 20 ml de solution).

Conservation et réhydratation des billes de gel d'alginate

La conservation des billes est pratiquée à température ambiante et sous atmosphère contrôlée dans des récipients étanches qui se chargent de la phase vapeur du solvant provenant des billes. Les billes sont ensuite réhydratées dans leur solution de formation (CaCl_2 ou CuCl_2). Les pourcentages de déshydratation et de réhydratation sont évalués par le suivi du poids des billes à la balance analytique.

Mesure du module de Young

Les mesures ont été effectuées sur un Instron 1122 avec une vitesse linéaire constante à 2 mm/min et une cellule de compression de 2 kg (2511-201). La théorie de Hertz (1896) permet ensuite de transformer les données de force en fonction de la déformation afin de calculer le module de Young d'une sphère. Les mesures ont été répétées 5 fois pour chaque type de billes

Résultats

Mesure du module de Young des billes d'alginate

Influence de la concentration en cation gélifiant

En absence de chlorure de sodium (Fig. 1.A), le module de Young des billes d'alginate de calcium augmente avec la concentration en chlorure de calcium jusqu'à une valeur de 0.075M. Il atteint ensuite un plateau. Au début du plateau, le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ est égal à 1, en considérant que la concentration en alginate dans les billes vaut deux fois celle en solution à cause de la synérèse.

Lorsque le chlorure de sodium est ajouté pour fixer la force ionique à 1M, l'élasticité des billes est fortement influencée. Le module de Young diminue d'autant plus que la concentration en ions sodium est importante. A 0.01M en chlorure de calcium (0.97M NaCl), il n'est même plus possible de former des billes.

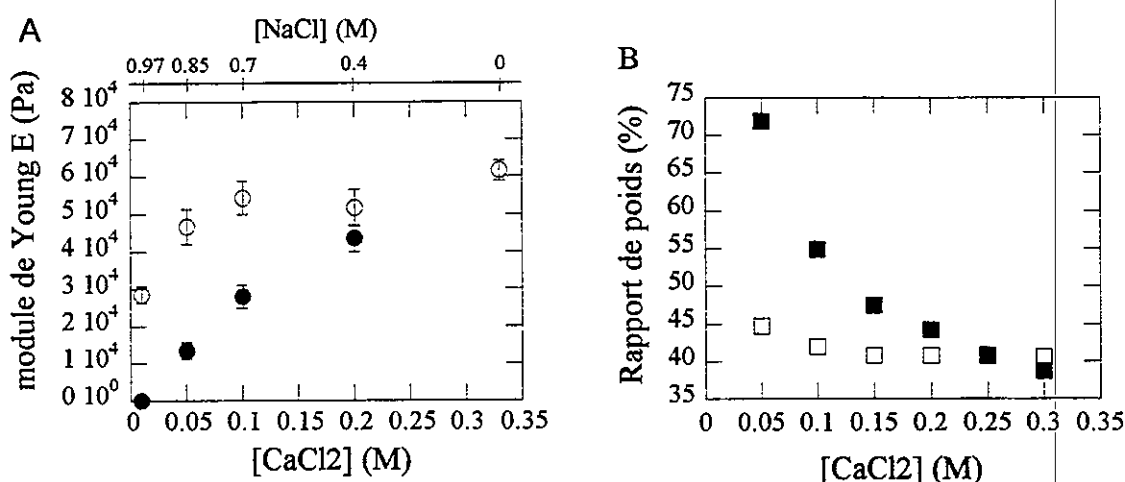


Fig. 1 Evolution du module de Young (A) et du degré de synérèse (B) des billes d'alginate de calcium en fonction de la concentration en calcium. (○, □) = force ionique non fixée; (●, ■) = force ionique ajustée à 1M par addition de NaCl. (C_p alginate = 15 g/l).

L'élasticité d'un gel est directement relié au nombre de point de réticulation du réseau. Il semble donc qu'à 0.075M, les ions calcium soient présents en quantité suffisante pour saturer les sites de liaison et pour contrebalancer la pression osmotique dans le gel. En effet, le degré de synérèse (réduction du volume) est également constant au dessus de cette concentration (Fig. 1.B). La compétition entre les ions sodium et calcium produit une diminution dans le nombre de jonctions et donc, une diminution du module de Young. Ces résultats sont en parfait accord avec les mesures de degré de synérèse présentés à la figure 1.B.

Influence de la force ionique

Les billes ont été formées dans des solutions à concentration en ions calcium constante (0.1M) et avec des concentrations croissantes en NaCl (0 à 1M). Les résultats (Fig. 2) sont présentés en fonction de la fraction molaire en ions sodium. Le module de Young des billes d'alginate de calcium est constant jusqu'à une fraction molaire de 0.6 et diminue brusquement au dessus de cette valeur. La même valeur de seuil a été obtenue lors des études du degré de synérèse des billes (Fig. 2). Au delà de cette valeur de 0.6, la balance $\text{Na}^+/\text{Ca}^{++}$ passe en faveur de l'échange des ions calcium par les ions sodium dans le réseau, fragilisant les liaisons entre les chaînes polymères.

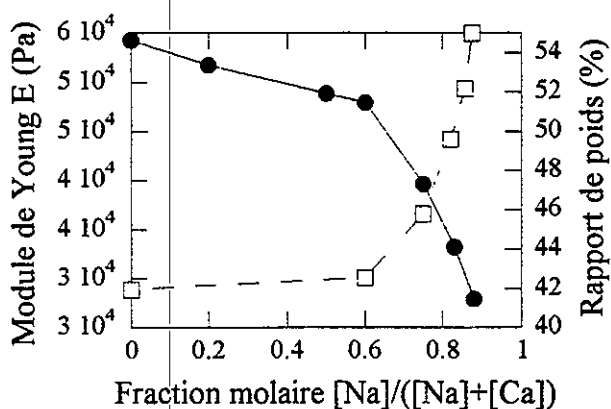


Fig. 2 Evolution du module de Young et du degré de synérèse des billes d'alginate de calcium en fonction de la fraction molaire en ions sodium. (●) = module de Young, (□) = degré de synérèse. CaCl_2 0.1M; C_p alginate = 15 g/l.

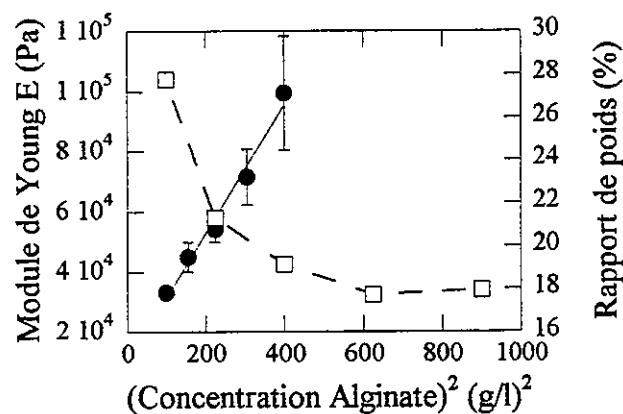


Fig. 3 Evolution du module de Young et du degré de synérèse des billes d'alginate de calcium en fonction de la concentration en alginate. (●) = module de Young, (□) = degré de synérèse. Concentration en ion gélifiant : CaCl_2 0.1M.

Influence de la concentration en alginate

Les résultats montrent l'existence d'une relation linéaire entre le module de Young et le carré de la concentration en alginate (Fig. 3). Cette relation a déjà été obtenue dans la littérature par la mesure du module élastique de gels cylindriques (Smidsrod et al., 1972; Bouffar-Roupe, 1989) ou par la mesure de la force du gel sur des billes d'alginate (Martinsen et al., 1989).

Nous trouvons à nouveau, dans le domaine de concentrations testé, la correspondance entre le module de Young et le degré de

synérèse, ce qui met en évidence l'influence de la structure sur les propriétés mécaniques des billes.

Etude de la conservation et de la réhydratation des billes d'alginate

Les billes sont conservées dans un récipient étanche pendant une période s'étalant de 20 à 100 jours. Elles sont ensuite réhydratées dans leur solution de formation (CaCl_2 ou CuCl_2). Leurs propriétés sont suivies par des mesures du poids et du module de Young.

Influence de la concentration en cation gélifiant

Les résultats présentent les rapports entre les billes réhydratées après un temps de conservation t et les billes fraîches (sans traitement) pour les mesures du poids (Fig. 4) et du module de Young (Fig. 5).

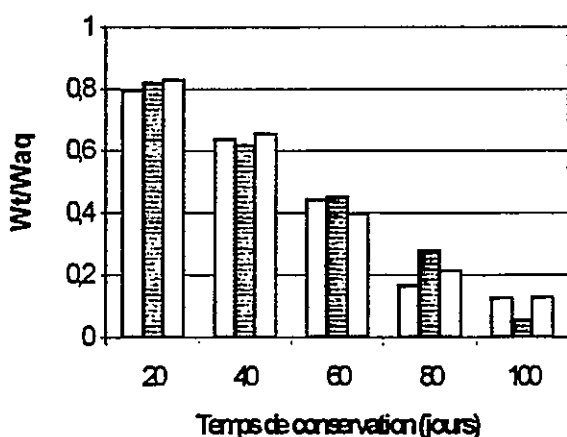


Fig. 4 Influence de la conservation sur le poids des billes de gel d'alginate de calcium en fonction de la concentration en CaCl_2 (C_p alginate 15 g/l).

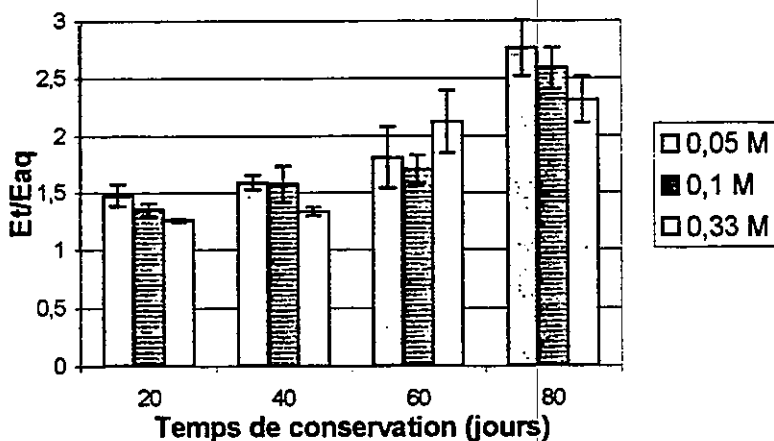


Fig. 5 Influence de la conservation sur le module de Young des billes de gel d'alginate de calcium en fonction de la concentration en CaCl_2 (C_p alginate 15 g/l).

D'une part, on remarque que le poids des billes diminue fortement avec le temps de conservation (Fig. 4). De plus la réhydratation des billes ne dépasse jamais 10% du poids des billes conservées (résultats non présentés). Cependant la conservation n'est apparemment pas influencée par la concentration en ion gélifiant. D'autre part, on peut constater à la figure 5 que le module de Young augmente avec le temps de conservation des billes ($E_t/E_{aq} > 1$) mais n'est également pas influencé par la concentration en chlorure de calcium.

La conservation provoque une réduction du poids et du volume des billes liée à l'évaporation du solvant. Cette déshydratation partielle produit très probablement un resserrement du réseau et une rigidification de la matrice qui entraîne l'augmentation du module de Young. Il semble, cependant, que la concentration en ions calcium n'ait aucun impact sur ce phénomène.

Influence de la nature du cation gélifiant

Il est intéressant d'étudier l'influence de la nature du cation sur la conservation et la réhydratation des billes, et particulièrement en comparant le calcium et le cuivre. En effet, différentes observations réalisées aux microscopes optique et électronique mettent en évidence la différence importante de morphologie qui existe entre ces deux types de billes (Velings et Mestdagh, 1995). Alors que les billes d'alginate de calcium sont lisses et uniformes, celles d'alginate de cuivre sont rugueuses et ressemblent à une agrégation de microgels indépendants. De plus, le cuivre produit une couche très dense d'alginate gélifié à la surface de la bille laissant une cavité au centre.

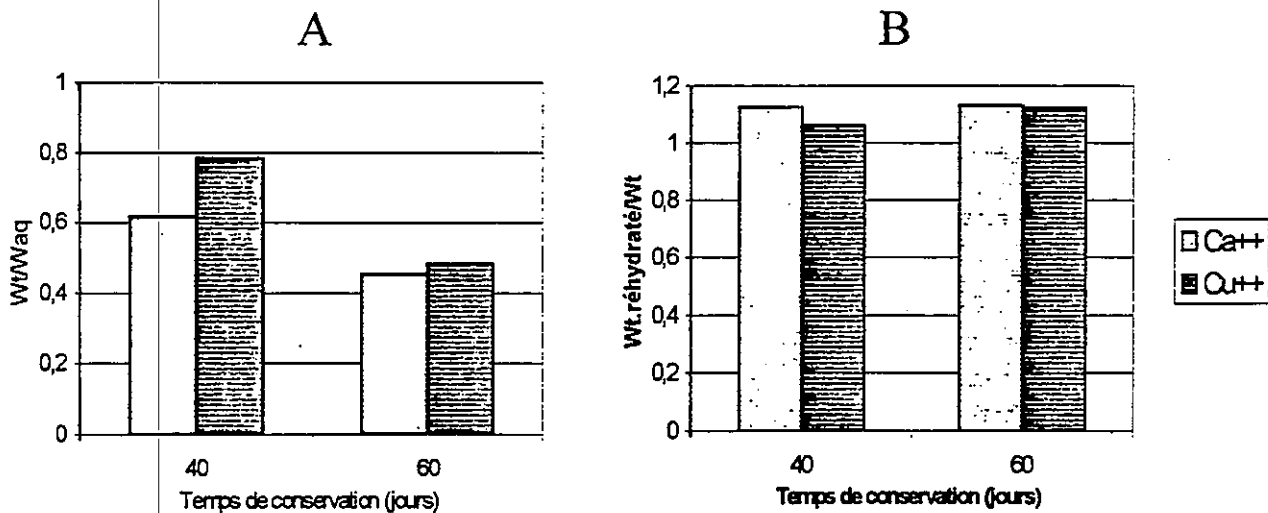


Fig. 6 Influence de la conservation sur le poids des billes de gel d'alginate de calcium en fonction du type d'ion gélifiant (Cp alginate 15 g/l; CaCl₂ ou CuCl₂ 0.1M). A. billes conservées; B. billes réhydratées après conservation.

On peut constater sur la figure 6, que les billes de cuivre (Wt/Waq = 80%) se déshydratent moins que les billes de calcium (Wt/Waq = 60%) lors de conservation alors que la réhydratation, quant à elle, est faible et est peu influencée. Il semblerait que l'épaisse couche externe des billes de cuivre se densifie lors de la perte du solvant. Cela préserve l'intégrité de la bille et diminue la perte d'eau durant

la conservation. Cependant cette croûte rigide empêche également le gonflement de la bille lors de la réhydratation.

Influence de la déshydratation à l'éthanol

La déshydratation des billes de gel d'alginate par échange avec l'éthanol semble être une bonne méthode de conservation des billes. En effet, elles sont stables dans l'éthanol, la déshydratation entraîne une diminution de 20% de la taille des billes et la réhydratation affecte peu la structure de la matrice (Martinsen et al., 1992). Il est donc intéressant de comparer le comportement des billes déshydratées à l'éthanol et des billes aqueuses lors de la conservation.

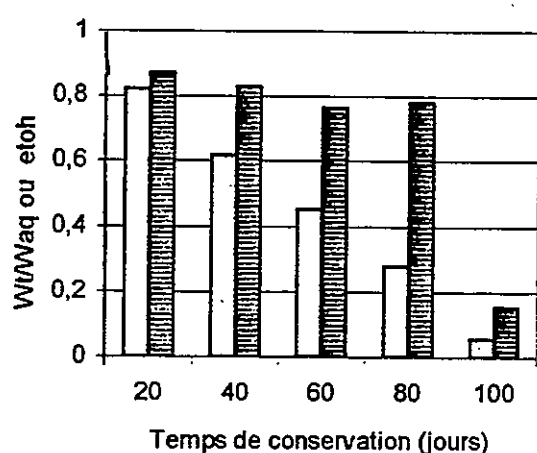


Fig. 7 Influence de la conservation sur le poids des billes de gel d'alginate de calcium en fonction de la déshydratation à l'éthanol (Cp alginate 15 g/l; CaCl₂ 0.1M).

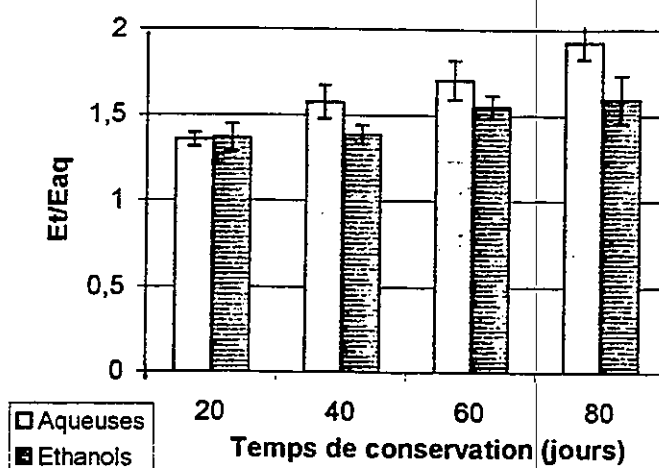


Fig. 8 Influence de la conservation sur le module de Young des billes de gel d'alginate de calcium en fonction de la déshydratation à l'éthanol (Cp alginate 15 g/l; CaCl₂ 0.1M).

La figure 7 présente le rapport de poids entre les billes conservées pendant un temps donné t et les billes initiales (éthanol ou aqueuses). On remarque clairement que les billes éthanol se conservent nettement mieux que les billes aqueuses.

Lorsque les billes sont réhydratées dans leur solution de formation, on observe à nouveau de manière générale, une augmentation du module de Young par rapport aux billes aqueuses fraîches (Fig. 8). Cependant, il semble que la déshydratation des billes à l'éthanol produise une modification des propriétés mécaniques des billes, puisque l'augmentation du module de Young est moins importante pour les billes éthanol que pour les billes aqueuses.

La tension de vapeur de l'éthanol est plus élevée que celle de l'eau. Il y a donc une atmosphère plus riche en solvant dans le récipient étanche des billes éthanolés, pour une même quantité de billes. Cela peut expliquer la faible déshydratation de ces billes par rapport aux billes aqueuses. L'incorporation d'eau (résultats non présentés) est également facilitée par le gradient de concentration en éthanol. Cela a déjà été montré avec d'autres substances hydrophiles (Divies et al., 1988).

De plus, l'importante déshydratation lors de la conservation des billes aqueuses provoque une rigidification du réseau gélifié, ce qui explique l'augmentation du module de Young par rapport aux billes initiales (sans traitement). Dans la perspective d'applications futures, il est intéressant de voir le lien existant entre le degré de déshydratation des billes lors de leur conservation et leur module de Young après la réhydratation.

Conclusion

D'une part, les mesures du module de Young et du degré de synérèse mettent clairement en évidence que les propriétés du gel (structure et propriétés mécaniques), par l'intermédiaire du degré de réticulation du gel, sont influencées par les conditions de formation des gels.

D'autre part, la résistance des billes lors de la conservation semble être liée à leur morphologie. Alors que les billes pleines et homogènes subissent une importante déshydratation, les billes creuses et inhomogènes ont une meilleure résistance, malheureusement corrélée à une faible réhydratation. De plus, la déshydratation préalable des billes à l'éthanol permet de fortement améliorer la conservation des billes ainsi que leur réhydratation. Enfin, les propriétés mécaniques des billes après la réhydratation sont apparemment liées au degré de déshydratation atteint par ces billes lors de la conservation.

Il est évident, au vu de l'ensemble des résultats, que les paramètres physico-chimiques des billes affectent leur structure et influencent les performances de la matrice. C'est pourquoi les conditions expérimentales doivent être judicieusement choisies pour répondre aux besoins des applications.

Bibliographie

Bouffar-Roupe, C., (1989), *Structure et propriétés gélifiantes des alginates*. Thèse CNRS de l'université Joseph-Fourier de Grenoble I, France.

- Debondnie, Ph. & Pussemier, L., (1991), *Dried alginate beads for delayed-release of carbofuran*. Proceed. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater., 18, 552-553.
- Divies, C., Lenzi, P., Beaujeu, J. & Herault, F., (1988), *Procédé de conservation des micro-organismes immobilisés*. Brevet français N°8809249.
- Guisseley, K. B., (1989), *Chemical and physical properties of algal polysaccharides used for cell immobilization*. Enzyme Microb. Technol., 11, 706-716.
- Hertz (1986) in Mohsenin, N., in *Physical properties of plant and animal materials : structure, physical characteristics and mechanical properties*. Gordon and Breach science publishers, New York, 1970, Chapter 6.
- Hertzberg, S., Moen, E., Vogelsang, C. & Ostgaard, K., (1995), Mixed photo-cross-linked polyvinyl alcohol and calcium-alginate cell entrapment. Appl. Microbiol. Biotechnol., 43, 10-17.
- Martinsen, A., Skjak-Break, G., & Smidsrod, O., (1989), *Alginate as immobilization material I Correlation between chemical and physical properties of alginate beads*. Biotechnology and Bioengineering, 33, 79-89.
- Martinsen, A., Storro, I. & Skjak-Break, G., (1992), *Alginate as immobilization material III : Diffusional properties*, Biotechnology and Bioengineering, 39, 186-194.
- Moe, S. T., Skjak-Braek, G. & Smidsrod, O., (1991), *Covalently cross-linked sodium alginate beads*. Food Hydrocolloids, 5 (1/2), 119-123.
- Poncelet, D., Lencki, R., Beaulieu, C., Halle, J. P., Neufeld, R. J. & Fournier, A., (1992), *Production of alginate beads by emulsification/internal gelation. I. Methodology*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 38, 39-45.
- Smidsrod, O., Haug, A. & Lian, B., (1972), *Properties of poly(1,4-hexuronates) in the gel state I. Evaluation of a method for the determination of stiffness*. Acta Chem. Scand., 26, 71-78.
- Velings, N. M. & Mestdagh, M. M., (1995), *Physico-chemical properties of alginate gel beads*. Polymer Gels and Networks, 3, 311-330.

Propriétés rhéologiques et organoleptiques de produits topiques

D. Sigli*, **K. Khalil***, **L. Vaillant****, **S. Diridollou*****, **J.F. Ferron*****,
G. Georgesco**, **A. Tougui***

*: Laboratoire de Mécanique et Rhéologie EIT- Univ. de Tours, BP 407
37204 Tours cedex3

** : Service de Dermatologie - LUSSE- Univ. de Tours, CHU, 37044 Tours cedex

*** : Laboratoire de Biometrologie cutanée - Laboratoires Pierre Fabre
3 passage de l'Europe, 31400Toulouse

résumé

Trois types de produits topiques sont étudiés (suspensions, émulsion, huile) du point de vue rhéologique et sensoriel.

Les propriétés rhéologiques des fluides sont mesurées par rhéomètre à cisaillement contrôlé, en régimes permanent et oscillatoire et par texturomètre.

Les propriétés organoleptiques sont évaluées par des testeurs situés dans la tranche d'âge 20-25 ans, au moyen d'un questionnaire pré-établi.

Les propriétés biomécaniques de leur peau sont quantifiées par une technique de succion associée à une méthode de fluage et d'hystérèse.

On met en évidence une modification des propriétés mécaniques de la peau par l'action des topiques.

On montre qu'un classement de ces produits par rapport à certaines de leurs propriétés mesurées par rhéométrie peut être corrélé au classement des mêmes produits par rapport à certaines impressions sensorielles qu'ils suscitent.

Abstract

Three kinds of topics are studied from the rheological and sensorial point of view.

The rheological properties of these fluids are measured by means of a shear-controlled rheometer and a Texture Analyser, both for permanent and dynamic regimes.

The sensorial properties are quantified from the answers of a group of young people (20-25 old) spreading the cosmetic products on the skin of their arm.

The biomedical properties of their skin are quantified by a suction technique with creep and hysteresis analysis.

Quick variations of the mechanical properties of the skins are found and also analogies between some rheological and textural properties of the topics.

1) Introduction

L'étude que nous présentons a pour objectif de corrélérer les propriétés rhéologiques de trois topiques à leurs propriétés organoleptiques ainsi qu'à leur action sur le comportement mécanique de la peau.

Ces produits sont les suivants :

- Vaseline
- Pâte à l'eau
- Crème (mélange de vaseline et glycérine principalement)

Les propriétés rhéologiques sont mesurées en rhéométrie rotationnelle et pénétrométrie et les propriétés organoleptiques sont évaluées par des volontaires non entraînés. L'effet des produits sur leur peau est quantifié par une méthode de fluage et hystérèse.

2) Propriétés rhéologiques des topiques

2.1) Matériel et méthode

Les produits, huile, suspension et émulsion, sont testés à 20°C (température ambiante de leur conservation) et à 34 °C (température de surface de la peau) ainsi que sur une plus large plage de température.

Les tests rhéologiques classiques de mesure de viscosité à taux de cisaillement contrôlé, de relaxation, d'évaluation des modules de conservation G' et de perte G'' sont effectués au moyen d'un rhéomètre rotatif (Bohlin VOR) dans deux géométries (Cône-plan et cylindres coaxiaux) dont les caractéristiques ont été décrites par ailleurs [1].

Des tests rhéologiques de pénétrométrie et de frottement sont effectués à l'aide d'un texturomètre (TAXT2 Rhéo).

2.2) Résultats

La stabilité temporelle de la viscosité à faible taux de cisaillement a été vérifiée pour les trois types de produits, sur un intervalle de temps de 30 min.

L'établissement d'une valeur constante de viscosité après la mise en rotation du système de mesure est rapide, de l'ordre de quelques minutes ; elle

exige ~ 7 min pour le topique le plus complexe aux très faibles vitesses de cisaillement (10^{-2} s^{-1}).

Les rhéogrammes comparatifs des trois types de produits sont donnés figure 1 pour une gamme de vitesse de cisaillement $10^{-1} - 10^3 \text{ s}^{-1}$. Ils permettent en particulier de classer les valeurs de viscosité seuil η_0 à faibles vitesses de cisaillement. La précision moyenne des mesures de viscosité est de 2 % est indépendante de la géométrie du système de mesure [2].

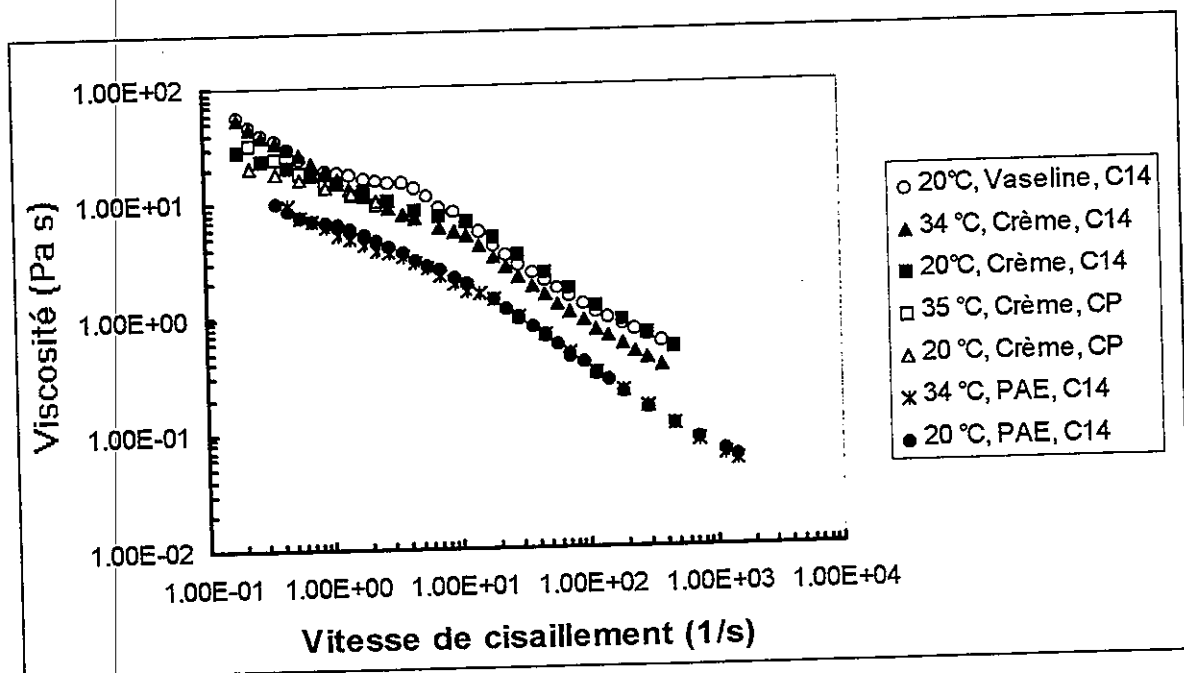


Fig. 1 : Rhéogramme des topiques

L'évolution thermique de la viscosité dans le cas des suspensions (pâte à l'eau) est une décroissance classique de viscosité avec l'augmentation de la température et du taux de cisaillement.

Au contraire, l'émulsion dénommée crème, présente un comportement thermorhéologique complexe avec une augmentation de viscosité avec la température dont le gradient augmente lorsque le taux de cisaillement diminue (figure 2).

En régime dynamique, la plage de fréquence 0.1 - 10 Hz a été explorée pour plusieurs valeurs de déformations ; c'est en effet la fréquence de 4 Hz qui correspond d'après [3] à la valeur moyenne de fréquence de déplacement des doigts adoptée pour appréhender une surface. Sur l'ensemble de la plage le module de conservation G' de la crème est 100 à 200 fois supérieur à celui de la pâte à l'eau. C'est aux faibles valeurs de déformations que la crème a un

caractère plus élastique que visqueux ($G' > G''$), l'intersection entre les courbes $G'(\gamma)$ et $G''(\gamma)$ se situant à $\gamma \sim 0.01$ (figure 3).

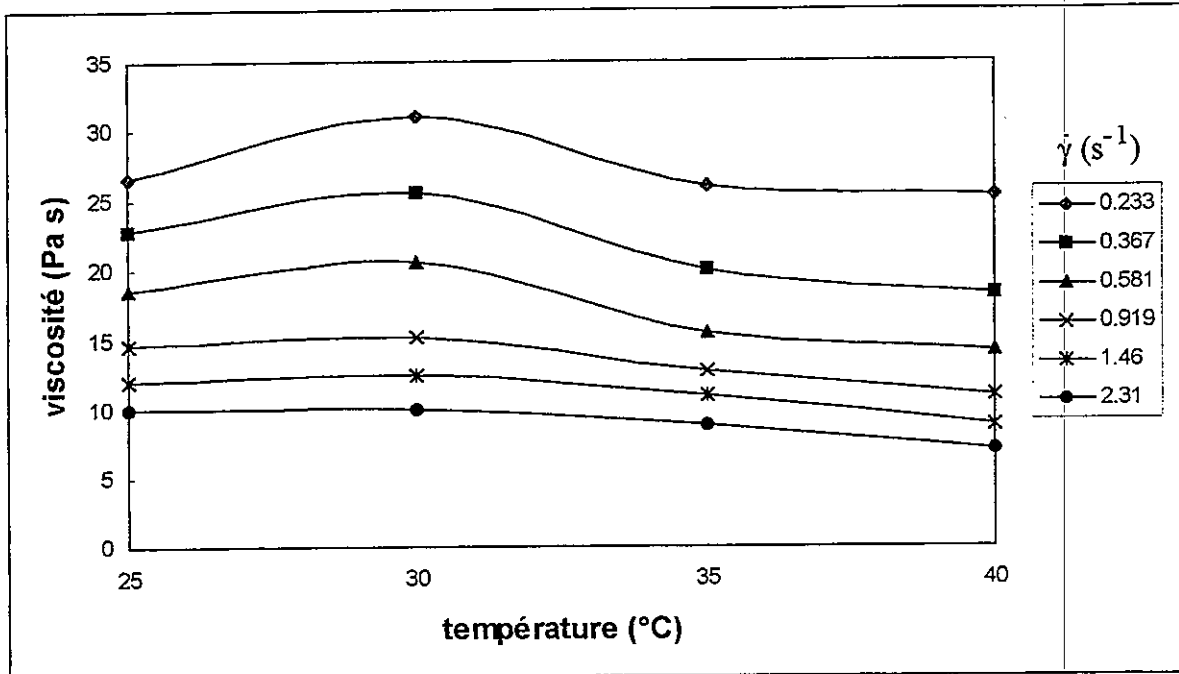


Fig. 2 : Evolution de la viscosité de la crème avec la température pour différents taux de cisaillement $\dot{\gamma}$

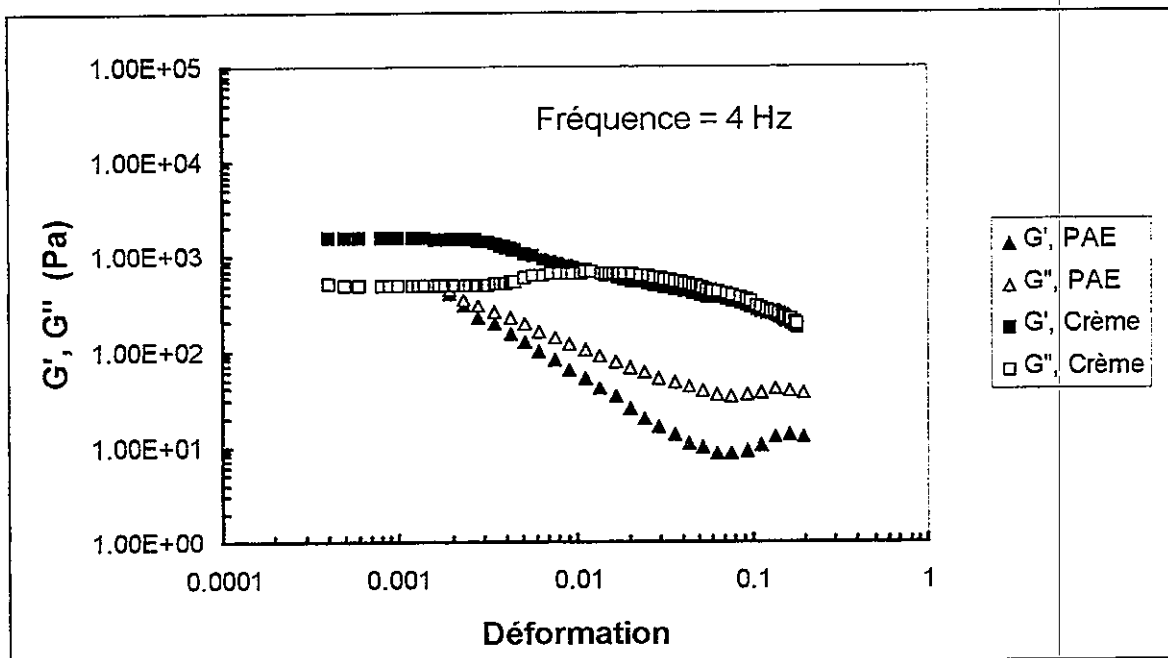


Fig. 3 : Evolution des modules de perte et de conservation.

Les essais au moyen du texturomètre permettent de définir des grandeurs appelées par le constructeur indice d'étabilité, indice d'adhérence, énergie de pénétration, énergie d'adhérence...

Pour les trois topiques considérés on observe le même ordre de classement relatif à ces grandeurs : crème, vaseline, pâte à l'eau.

3) Propriétés biomécaniques de la peau

L'étude des propriétés biomécaniques de la peau peut être un bon moyen pour quantifier l'effet et l'efficacité des produits topiques.

3.1) Matériels et méthodes

Deux méthodes de mesure ont été utilisées : fluage et hystérèse, au moyen d'un cutomètre (cutometer SEM 474 Courage et Khazaka).

Le principe de cet appareil est d'appliquer à la peau une dépression de séquence et d'intensité contrôlées, par l'intermédiaire d'une sonde cutanée munie d'un pertuis ($\phi = 6 \text{ mm}$) par lequel la peau est aspirée. Dans le corps de la sonde, il existe un faisceau lumineux dont l'interruption est fonction de la hauteur atteinte. De la hauteur atteinte à partir de la position initiale, on déduit le déplacement de la peau et on calcule son extensibilité. L'épaisseur de la peau a été mesurée par une échographie haute résolution de fréquence centrale 20 MHz (2MT, GIP Ultrasons, Tours). La précision de la mesure est de $80 \mu\text{m}$ [4].

Par cette technique de succion, on a pu dans notre étude quantifier les propriétés biomécaniques de la peau de l'avant-bras, avant et dans les minutes suivant l'application des trois topiques, chez tous les testeurs.

- Fluage

La dépression est appliquée le plus rapidement possible sur la peau et maintenue constante pendant un temps (t_1) puis relâchée rapidement. On mesure alors en fonction de la dépression le déplacement vertical de la peau. la réponse de la peau face à une telle sollicitation est donnée figure 4.

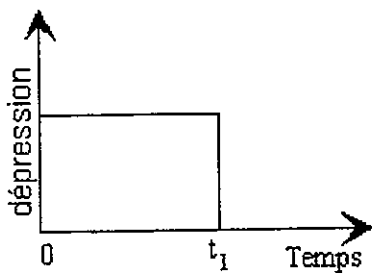


fig. 4a

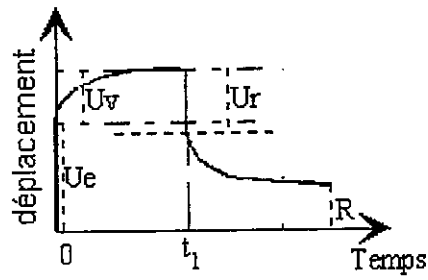


fig. 4b

Figure 4.: La figure a) représente l'équation horaire de la dépression appliquée à la peau. La figure b) la réponse de la peau, on a le déplacement en fonction du temps.

Les paramètres d'étude retenus ont été :

- l'extensibilité immédiate (U_e) sous la dépendance des propriétés élastiques de la peau,
- l'extensibilité retardée (U_v) sous la dépendance des propriétés visqueuses de la peau,
- la rétraction immédiate (U_r),
- la déformation résiduelle (R),
- l'épaisseur de la peau.

De ces paramètres ont été déduits les extensibilités et rétraction intrinsèques (U_e^* , U_v^* , U_r^*) qui correspondent aux paramètres mesurés multipliés par l'épaisseur de la peau ; ces paramètres intrinsèques cherchent à s'affranchir des variations de déformation de la peau liées aux variations d'épaisseur d'un sujet à l'autre.

- Hystérèse

Dans l'approche par hystérèse on applique cette fois-ci une rampe de dépression maximale puis décroissante en retournant à la pression atmosphérique pendant le même temps.

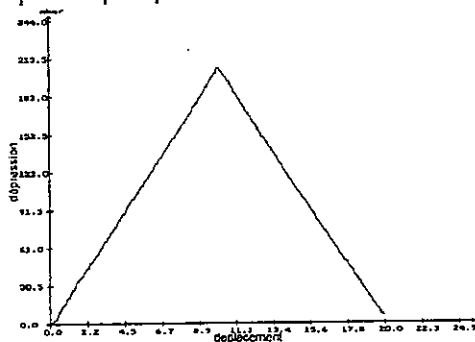


Fig. 5a

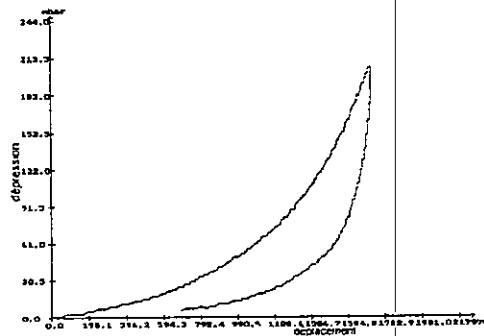


fig. 5b

Figure 5.: La figure a) représente l'équation horaire de la dépression appliquée à la peau. La figure b) la dépression en fonction du déplacement vertical de la peau.

A partir des travaux précurseurs de Tregear [5] un modèle a été élaboré (Diridollou [6]) en assimilant la peau à une membrane élastique tendue et en reliant la dépression imposée $P(t)$ au déplacement vertical de la peau.

$$P(t) = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{4 \cdot e \cdot \delta(t)}{\delta^2(t) + r_0^2} \left[\frac{\delta^2(t) + r_0^2}{2 \cdot r_0 \cdot \delta(t)} \cdot \text{Arcsin} \left(\frac{2 \cdot r_0 \cdot \delta(t)}{\delta^2(t) + r_0^2} \right) - 1 \right] + \sigma_0 \cdot \frac{4 \cdot e \cdot \delta(t)}{\delta^2(t) + r_0^2}$$

où ; e_0 : épaisseur de la peau, r_0 : rayon d'ouverture de la sonde délimitant la surface de tissu mobilisé, $\delta(t)$: déplacement vertical de la peau, $P(t)$: dépression appliquée, ν : coefficient de Poisson.

Avec l'hypothèse $\nu=0.5$, ce modèle permet de définir deux paramètres mécaniques intrinsèques à la peau. E étant le module d'élasticité et σ_0 la contrainte initiale.

3.2) Résultats

L'expérience de fluage a été réalisée en appliquant brutalement à la peau une contrainte de 300 mbar maintenue 3 s, puis relâchée 3 s (figure 4). Ce cycle élémentaire a été répété 3 fois pour améliorer la reproductibilité, seul le dernier cycle étant considéré pour le calcul des paramètres. Dans ces conditions d'examen, la reproductibilité est de 5 % [7]. Tous les paramètres, définis plus haut, ont été mesurés et calculés avant application du produit (contrôle) et après.

L'étude de fluage montre que tous les topiques modifient les propriétés biomécaniques et ceci dès les premières minutes d'application. La modification des propriétés biomécaniques de la peau est similaire lorsqu'on applique la crème et la vaseline, mais très différente après application de pâte à l'eau. Avec la crème et vaseline on observe de façon statistiquement significative une augmentation de l'extensibilité immédiate ($p < 0.01$), une augmentation de la rétraction immédiate ($p < 0.01$) et une normalisation de la fonction élastique ($p < 0.01$), ainsi qu'une augmentation de la déformation résiduelle. Ces modifications qui correspondent à une meilleure élasticité de la peau, pourraient être dues à une augmentation de l'hydratation de la couche cornée [7]. Mais, avec la pâte à l'eau, il n'existe pas de modifications significatives de ces paramètres ; en revanche, il existe une augmentation de l'extensibilité retardée U_v ($p = 0.05$) alors que U_v est diminuée avec la crème et vaseline. U_v

est le reflet des propriétés visqueuses de la peau qui sont donc modifiées par la pâte à l'eau. Pour tous ces paramètres, il existe une différence significative des résultats après application de la crème ou vaseline d'une part, et pâte à l'eau d'autre part. En revanche, il n'y a pas de différence statistiquement significative entre crème et vaseline.

L'analyse statistique des tests d'Hystérèse montre que :

- les trois produits ont tendance à diminuer la raideur de la peau, mais cette diminution est seulement significative dans le cas du mélange vaseline-glycérine et de la vaseline (figure 6).

pour les trois produits étudiés, on observe une diminution de la contrainte initiale, mais cette tendance n'est significative pour aucun des produits.

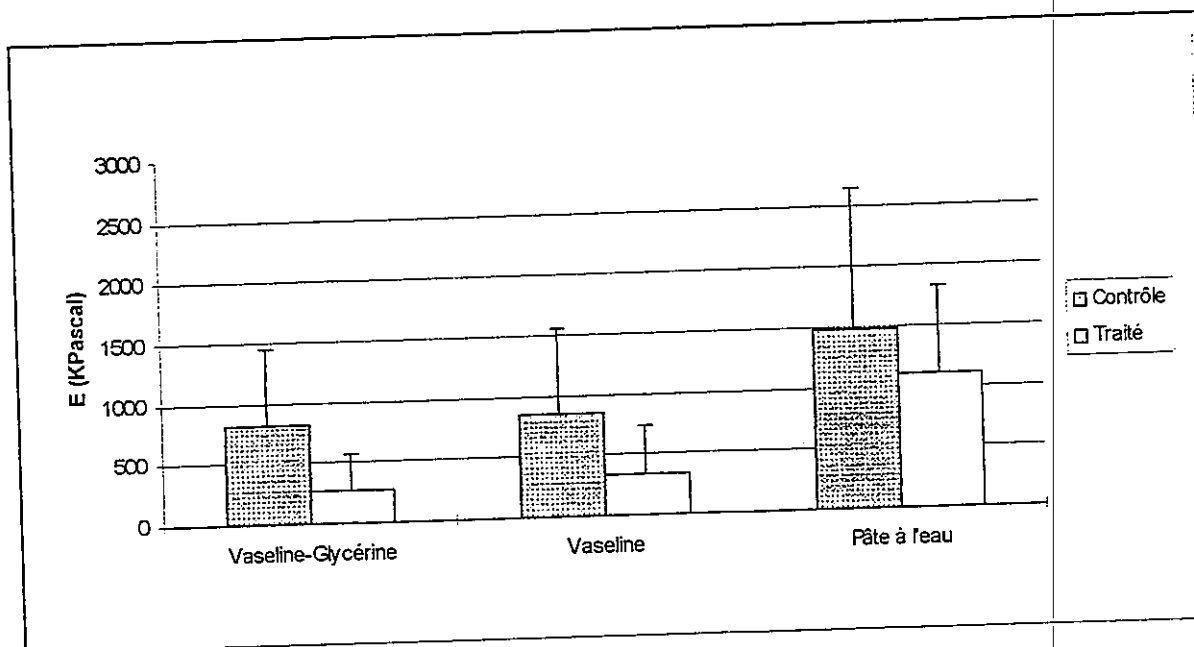


Fig.6 : Module d'élasticité cutané avant et après application des topiques

4) Propriétés organoleptiques des topiques

4.1) Mode opératoire

Un groupe de testeurs volontaires et non entraînés note certaines sensations procurées par les trois topiques étudiés. Les cinq critères retenus sont : doux, épais, collant, glissant, facile à étaler. Le choix des notes est guidé

par les adverbes très peu (0-5), peu (5-10), moyennement (10-15), très (15-20).

Les vingt testeurs, hommes et femmes, sont situés dans une même tranche d'âge 20-25 ans.

La reproductibilité de jugement de chaque testeur est vérifiée par une application masquée.

4.2) Résultats

Les notes attribuées par les testeurs sont relativement homogènes comme le montre les résultats de l'adjectif doux pour la crème (figure 7)

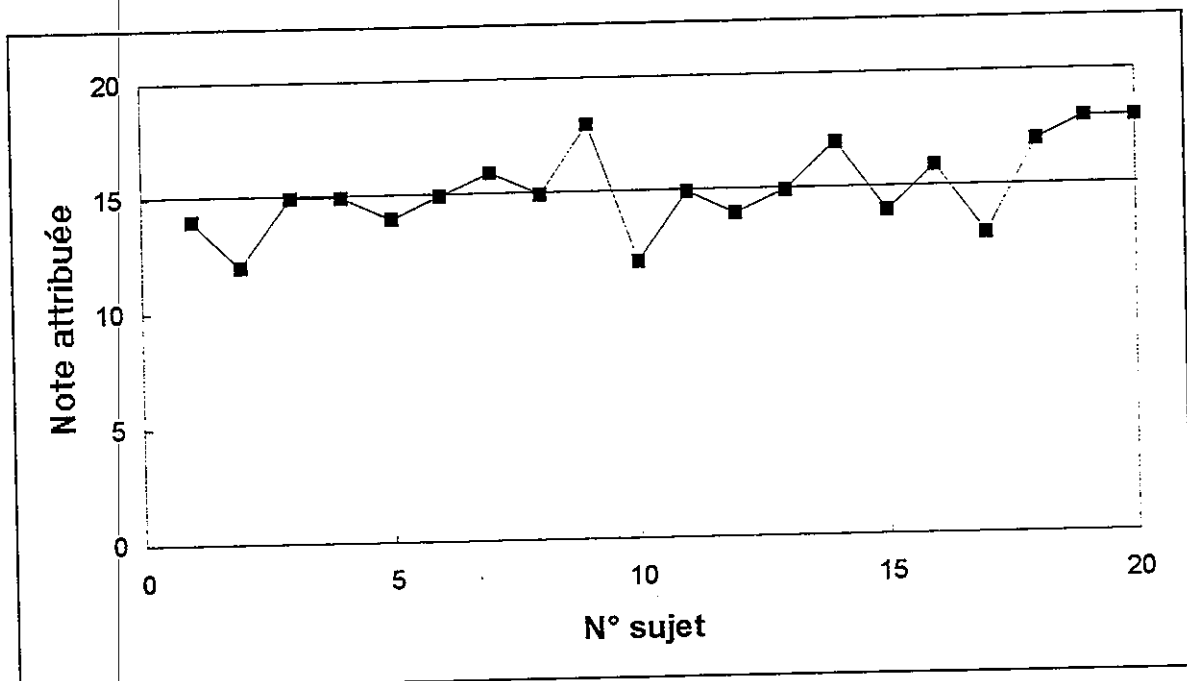


fig .7 : Propriétés organoleptiques : critère doux - crème.

Les caractéristiques doux, épais et collant sont significativement différentes d'un produit à l'autre et plus particulièrement en ce qui concerne la moyenne par rapport aux autres produits. Les critères facile à étaler et glissant n'obtiennent pas de notes significativement différentes d'un produit à l'autre [8].

5) Conclusion

Les produits testés ont modifié les propriétés biomécaniques de la peau dès les premières minutes d'application, au moment où les testeurs ont apprécié les propriétés organoléptiques des produits topiques. De plus, ces modifications sont différentes selon la nature des topiques : augmentation de la

déformation immédiate pour l'émulsion et l'huile, et de la déformation retardée pour la suspension.

Du point de vue rhéologique, la suspension offre également un comportement assez différent de celui des deux autres topiques : viscosité seuil plus basse et faible élasticité. Il en est de même pour les propriétés sensorielles.

Une corrélation quantitative entre les "valeurs" organoleptiques des topiques et leurs caractéristiques physiques (viscosité, énergie d'adhérence...) serait prématurée, mais des associations qualitatives semblent cohérentes entre ces grandeurs de nature différente au premier abord.

Références bibliographiques

- [1] K. KHALIL, "Rhéologie et mouillage de solutions diluées à concentrées de polyisobutylène de haut poids moléculaire" Thèse de doctorat, Université de Tours (1995)
- [2] K. KHALIL, A. TOUGUI, D. SIGLI, "Relation between some rheological properties of polyisobutylene solutions and their mode of preparation", J. of Non-Newtonian Fluid Mech., 52, PP 375-386 (1994)
- [3] J.W. MORLEY, A.W. GOODWIN, I. DARIAN SMITH, "Tactile discriminating of gratings", Exp. Brain Res., 49, PP 291-299 (1983)
- [4] M. BERSON, L. VAILLANT, F. PATAT, L. POURCELOT, "High resolution real time ultrasonic imaging scanner" Ultrasound Med. Biol., 18, PP471-478 (1992)
- [5] R.T. TREGGAR, "The physical functions of skin, Academic Press (1966)
- [6] S. DIRIDOLLOU, "Étude du comportement mécanique cutané par technique ultrasonore haute résolution", Thèse de doctorat, université de Tours (1994)
- [7] AURIOL, L. VAILLANT, C. PELUCIO LOPES, L. MACHET, S. DIRIDOLLOU, M. BERSON, G. LORETTE, "Study of cutaneous extensibility in lymphedema of the lower limbs Br.", J. Dermatol, 131, PP 265-269 (1994)
- [8] J.F. FERRON, F. FAUQUETTE, C. VIRION, "Corrélation entre mesures sensorielles et mesures rhéologiques dans l'étude de la texture de produits cosmétiques", rapport de projet, Ecole d'Ingénieurs de Tours, LMR (1997)

ANALYSE INSTRUMENTALE DE L'HETEROGENEITE DE TEXTURE DES GOUSSES DE HARICOTS VERTS APRES CUISSON

*Jean-Louis Lanoisellé¹, Hamed Mokrani¹, Elisabeth Van Hecke²,
Karim Allaf³ et Georges Piar¹*

¹ Laboratoire d'Energétique et de Thermique Industrielle de l'Est Francilien, IUT de Créteil, Université Paris XII - Val de Marne, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil cedex.

² Institut Agricole et Alimentaire de Lille, Université des Sciences et Techniques de Lille, Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq cedex.

³ Laboratoire Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles, Université de La Rochelle, Pôle Science et Technologie, avenue Marillac, F-17042 La Rochelle cedex.

Résumé

Nous proposons de définir une méthode d'évaluation instrumentale de l'hétérogénéité de texture du haricot cuit. Pour cela, des gousses sont sollicitées individuellement en pénétrométrie à l'aide de pistons de section de contact circulaire ou elliptique. L'utilisation de sections de deux formes différentes permet éventuellement de différencier la réponse à la compression réalisée par la surface de contact de la réponse au cisaillement réalisé par le périmètre de la sonde. Le traitement des résultats s'appuie sur deux méthodes, l'une empirique et l'autre d'approche fondamentale. Dans les deux cas, la variation du rapport périmètre / surface des sondes permet d'obtenir une mesure du gradient radial de texture existant dans la gousse.

Summary

We present a instrumental method to evaluate textural heterogeneousness of cooked green beans. Experiments have used puncture force measured with both circular and elliptic punches in order to separate compressive force due to the surface of the punch from shearing force due to its perimeter. Data processing is based on two methods : an empirical one and a fundamental approach. In both cases, the wide-ranging of the ratio perimeter / surface of tested punches gives a measurement of the internal texture gradient of individual bean.

Introduction

Du point de vue de l'art culinaire français, la cuisson adéquate du haricot vert est caractérisée par une gousse qui, bien que facilement masticable (broyage des molaires) doit présenter une fermeté lors de l'action des incisives au moment de la mise en bouche. Les barèmes de cuisson qui permettent d'obtenir ce type de texture (par exemple 10 min à 104°C pour une cuisson à la vapeur d'eau d'après Le Jean *et al.*, 1997a) induisent une hétérogénéité de traitement thermique et donc de texture entre la périphérie et le cœur des gousses. La méthode classique généralement adoptée dans la mesure de la texture des haricots est fondée sur l'utilisation de la cellule de Kramer ; les produits y sont à la fois cisailés par une série de couteaux et extrudés à travers une grille (Eshtiagi *et al.*, 1994 ; Le Jean *et al.*, 1997b). Cette mesure moyenne de la texture globale est généralement effectuée sur un échantillon de 20 à 150 g ; elle ne permet donc pas la détermination du gradient de texture qui nécessite inévitablement des mesures locales. Un autre type de méthode s'appuie sur des tests de pénétration progressive d'une sonde de forme cylindrique (Anzaldúa-Morales *et al.*, 1996). Ces tests permettent d'accéder :

- au gradient de texture en raison de la faible dimension de la sonde par rapport aux dimensions de l'échantillon ;
- à la caractéristique de résistance à la compression de l'aliment (corrélée à la résistance offerte aux molaires) qui est proportionnelle à l'aire de la sonde et à la caractéristique de résistance au cisaillement (corrélée à la résistance offerte aux incisives) qui est proportionnelle au diamètre de la sonde (Bourne, 1996 ; Peleg et Gomez Brito, 1975).

Si l'importance des effets comparés du cisaillement et de la compression et la nécessité de l'identification des contributions relatives de ces deux types de sollicitations dans l'analyse globale d'un enregistrement force-déplacement ont toujours été soulignées par les auteurs, les géométries utilisées en pénétrométrie ont systématiquement été soit des pistons à base circulaire, soit des cônes.

Pour notre part, dans l'objectif d'élaborer une technique permettant d'accéder à l'hétérogénéité de texture des légumes ou d'autres produits solides mous, nous avons choisi d'explorer les possibilités de la pénétrométrie à vitesse constante en utilisant deux jeux de pistons, le premier à section circulaire et le second à section elliptique.

Matériels et Méthodes

L'étude a été menée sur des haricots verts (*Phaseolus Vulgaris*) « mange-tout » d'Espagne dont le diamètre principal de l'ordre de 10 mm facilite l'obtention d'une texture hétérogène lors de la cuisson.

Un échantillon est composé d'une série de 8 gousses de haricot cuit à la vapeur à 120°C pendant 8 temps différents (30 s, 1, 2, 4, 8, 16, 32 et 45 min). Le refroidissement a lieu par trempage dans de l'eau à 20°C. Ces deux opérations sont réalisées à pression constante (Le Jean, 1995) afin d'éviter toute modification texturale par un effet quelconque de type « puffing ».

Les haricots font ensuite l'objet d'une pénétrométrie durant laquelle la gousse est complètement transpercée transversalement entre deux grains à la vitesse constante de 0,1 mm.s⁻¹. Chaque haricot fait l'objet d'une pénétrométrie par les 8 sondes différentes (Tableau I) et, par permutation circulaire, on s'assure que chacune des sondes a occupé successivement les 8 sites possibles sur un lot de haricot (afin de limiter l'influence de l'hétérogénéité longitudinale des gousses existant entre leurs extrémités et leur centre).

Sonde n°	Forme	Section (mm ²)	Périmètre (mm)	Rapport périmètre /surface (mm ⁻¹)
1	cercle	78,54	31,41	~ 0,4
2	cercle	50,26	25,13	~ 0,5
3	cercle	28,27	18,85	~ 0,66
4	cercle	12,56	12,56	1
5	ellipse	78,54	37,60	~ 0,48
6	ellipse	50,26	26,70	~ 0,53
7	ellipse	28,27	21,18	~ 0,75
8	ellipse	78,54	32,60	~ 0,415

Tableau I : Caractéristiques des sondes de pénétrométrie utilisées.

Les essais ont été réalisés sur un TA-XT2 (Rhéo, France) avec une fréquence d'acquisition de 200 Hz, une force de déclenchement de l'enregistrement de 0,1 N pour une vitesse d'approche de la sonde de 5 mm.s⁻¹.

Au total, 768 enregistrements ont été réalisés : (8 températures + 4 répétitions sur échantillon cru) x 8 sondes x 8 emplacements possible par sonde).

Les enregistrements obtenus sont exploitables sur la première moitié de la pénétration de la sonde dans la gousse de haricot. On constate généralement une augmentation de la force enregistrée jusqu'à ce que le déplacement atteigne des valeurs proches de 3 mm. Ensuite la force présente presque toujours un plateau avant d'augmenter à nouveau (Figure 1). Ce plateau correspond à la fin de la pénétration de la première couche du haricot vert (aspect vert foncé) qui est nettement plus dur que la partie centrale (aspect plus clair) qui contient les grains.

Traitement des résultats :

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes focalisés sur les deux premiers millimètres des expérimentations. Deux méthodes de modélisation ont été adoptées.

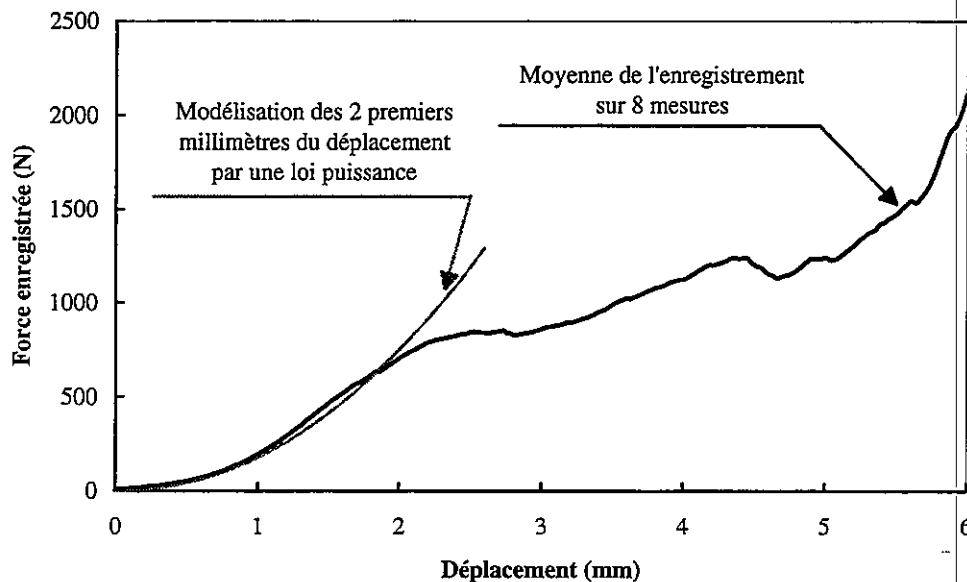


Figure 1 : Exemple d'enregistrement obtenu (moyenne de 8 répétitions) avec superposition de la modélisation (haricots verts cuits pendant 1 min à 120°C, sonde elliptique N°6).

1. Approche empirique :

Les données obtenues ont fait l'objet d'une représentation empirique sous la forme d'une loi puissance telle que :

$$Force = K \cdot [Déplacement]^n$$

L'analyse des données portera donc sur l'évolution des paramètres K et n en fonction du temps de traitement et des sondes employés.

2. Approche fondamentale :

La force totale enregistrée à un instant donné de la pénétration de la sonde dans le produit peut être considérée en tant que la somme des deux contributions, la compression et le cisaillement. En considérant σ en tant que la contrainte de la compression et τ celle de cisaillement, nous pouvons écrire en introduisant A , la section de la sonde, et S sa surface latérale :

$$Force = \sigma \cdot A + \tau \cdot S$$

Alors que la section est constante lors de l'utilisation d'une sonde donnée, la surface latérale est liée au périmètre P par :

$$S = P \cdot \chi$$

où χ est la profondeur de pénétration à l'instant considéré. On peut donc écrire :

$$F = \sigma \cdot A + \tau \cdot P \cdot \chi$$

L'utilisation de plusieurs sondes permet la détermination de σ et τ pour une profondeur de pénétration donnée, par association de 2 sondes différentes.

L'évolution de la valeur de σ et de τ en fonction de la pénétration χ doit traduire l'évolution radiale de la texture de la gousse considérée. Nous nous proposons alors de déterminer les taux d'évolution respectifs de σ et de τ dans les divers cas considérés en fonction de la profondeur χ .

$\frac{d\sigma}{d\chi}$ et $\frac{d\tau}{d\chi}$ doivent alors mettre en évidence le gradient de texture du cas considéré.

Approche empirique ($Force = K \cdot [Déplacement]^n$)

La Figure 2 montre clairement que la texture du haricot vert n'évolue plus après 4 min de cuisson. Ce résultat qui est valable pour les 8 sondes testées, est décrit dans la littérature anglo-saxonne comme la « nonzero texture property » (Rizvi et Tong, 1997) et relaté pour le cas du haricot vert par Le Jean en 1997.

Il nous permet d'identifier les paramètres de notre modélisation pour deux types de haricots :

- à cru et pour les temps de cuisson supérieurs à 4 min, les gousses ne présentent pas de gradient de texture ;
- pour les temps de cuisson plus courts, en raison du gradient de cuisson résultant des phénomènes de transfert de chaleur conductif durant le cycle chauffage-refroidissement, les gousses présentent un gradient de texture (la texture étant d'autant plus ferme que l'on se rapproche du cœur du haricot).

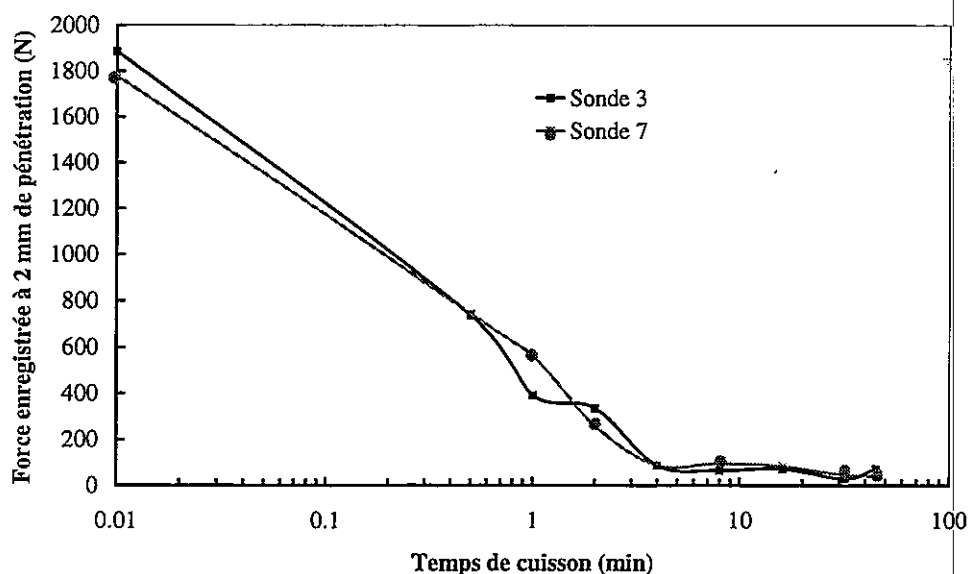


Figure 2 : Evolution de la force enregistrée après un déplacement de 2 mm des sondes de pénétrométrie présentant une base d'une surface de $28,27 \text{ mm}^2$ (Sonde 3 : cercle ; Sonde 7 : ellipse).

Alors que le paramètre K évolue d'une façon analogue à l'évolution de la force enregistrée après 2 mm de pénétration (décroissance forte jusqu'à 4 min de traitement thermique puis stabilisation) ; le paramètre n est logiquement corrélé au gradient de texture. En l'absence de gradient, sa valeur est voisine de 1,5 alors qu'elle est plus élevée lorsqu'il y a présence de ce gradient pour les temps de cuisson 30 s, 1 et 2 min (Figure 3).

La valeur maximale est obtenue pour un temps de cuisson de 30 s et est proche de 2,2 sans que l'on puisse distinguer une influence de la forme ou des dimensions des sondes sur cette valeur.

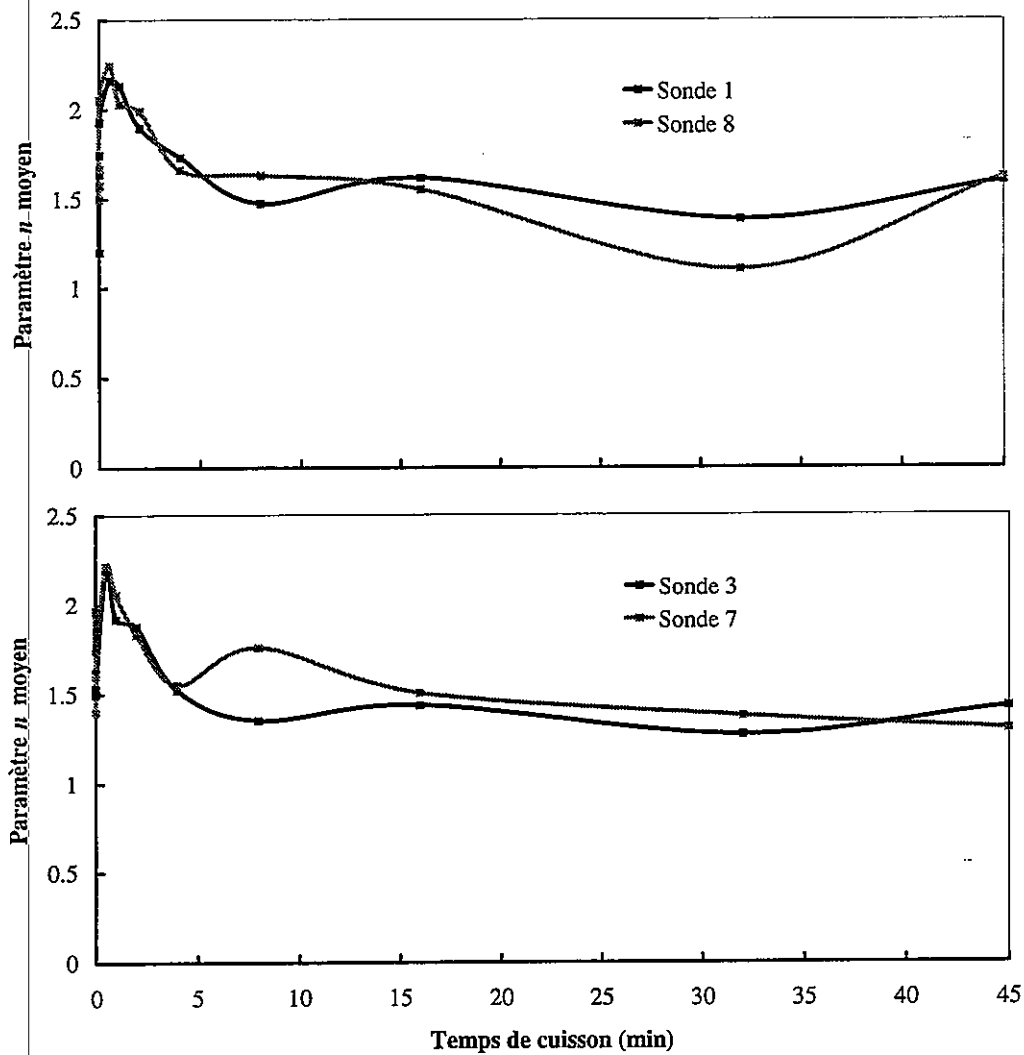


Figure 3 : Evolution du paramètre n en fonction du temps de cuisson pour les sondes 1, 3, 7 et 8.

Approche fondamentale ($Force = \sigma A + \tau S$)

En regroupant deux à deux les forces obtenues pour les sondes, il a été possible d'identifier en fonction de la distance de pénétration les valeurs de σ et de τ . Les valeurs retenues sont la moyenne des résultats des 28 combinaisons possibles dans notre cas.

Nous avons pu aisément constater les points suivants :

- Quel que soit le produit considéré à l'état cru, le taux de variation de la contrainte de compression est systématiquement négatif. Cette tendance est également observée pour les produits cuits mais le niveau de décroissance de σ est alors nettement plus faible ; les

produits dont le temps de cuisson est supérieur à 2 minutes sont caractérisés par des valeurs de $\frac{d\sigma}{d\chi}$ voisines de zéro.

- Le taux de variation de la contrainte de cisaillement est systématiquement positif. Trois zones principales peuvent être déterminées (Figure 4) :
 - ◇ Produits cuits avec des taux de variation du cisaillement supérieurs à $20 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$.
 - ◇ Produits à temps de cuisson inférieur à 2 minutes ; le taux de variation du cisaillement est compris entre 5 et $10 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$.
 - ◇ Produits à temps de cuisson supérieur à 2 minutes ; le taux de variation du cisaillement est voisin de zéro.

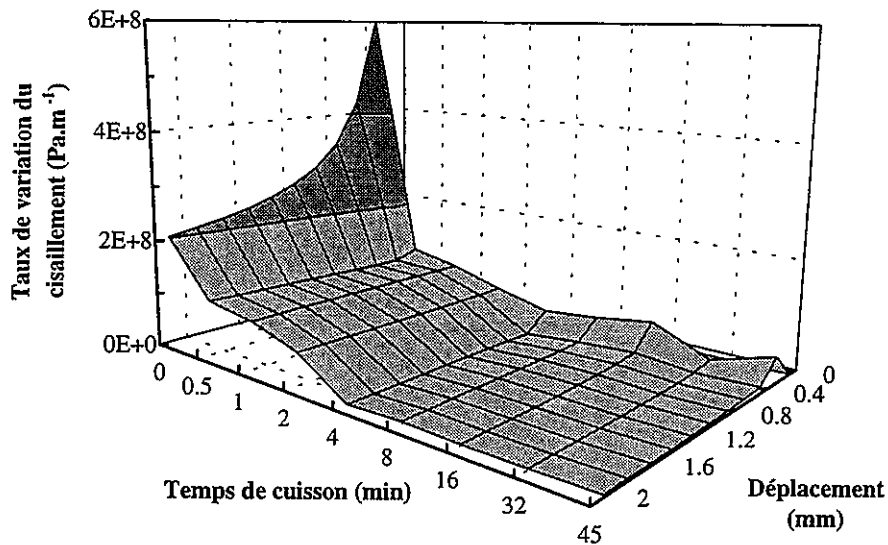


Figure 4 : Evolution de $\frac{d\tau}{d\chi}$ en fonction du temps de cuisson et du déplacement.

Conclusion :

L'utilisation de sondes de grandes ou de moyennes surfaces à diverses sections circulaires ou elliptiques a permis de mettre en évidence le gradient de texture par deux méthodes de calcul différentes. Les rapports obtenus sont d'ailleurs égaux aux rapports respectifs des surfaces (Tableau I). Par contre, pour le couple de sondes de plus petites dimensions, les forces résultant du cisaillement prennent une importance de plus en plus grande au fur et à mesure de l'avancée de la sonde dans la gousse de haricot vert.

Les deux méthodes de traitement des résultats utilisées nous ont permis de déterminer 3 domaines qui caractérisent 3 types de cuisson (produit cru, cuisson inférieure ou supérieure à 2 min) et, à notre sens, 3 types de gradient textural dans les haricots verts. La démarche proposée apparaît comme pertinente mais il est encore nécessaire d'améliorer sensiblement la précision des résultats en augmentant le nombre de répétitions lors des mesures, en optimisant la technique instrumentale et en intégrant comme critère de cuisson un barème temps-température qui prenne en compte la cinétique de refroidissement du haricot vert.

La technique développée pourra alors être utilisée comme validation expérimentale de la prédiction du champ de texture à l'intérieur des produits végétaux, prédiction réalisée en couplant un modèle de transfert thermique à un modèle d'évolution texturale.

Bibliographie

ANZALDUA-MORALES A., QUINTERO A., BALANDRAN R. Kinetics of Thermal Softening of Six Legumes During Cooking. *Journal of Food Science*, Vol. 61, N. 1, p. 167-170, 1996.

BOURNE M. C. A Classification of Objective Methods for Measuring Texture and Consistency of Foods. *Journal of Food Science*, Vol. 31, p. 1011-1015, 1966.

ESTHIAGI M. N., STUTE R., KNORR D. High-Pressure and Freezing Pretreatment Effects on Drying, Rehydration, Texture and Color of Green Beans, Carrots and Potatoes. *Journal of Food Science*, Vol. 59, N. 6, p. 1168-1170, 1994.

LE JEAN G., BECKERICH I., LANOISELLE J.-L., DEBRAY E., PIAR G. Cinétique de Cuisson de Matériaux à Structure Cellulaire à Température de Stérilisation. *Congrès SFT 95*, Poitiers, France, 17-19 Mai 1995.

LE JEAN G., LANOISELLE J.-L., PIAR G. Modelling of Thermal Degradation of Texture in Green Beans using Instrumental Analysis. *1st International Symposium on Food Rheology and Structure*, Zurich, Switzerland, March 1-20, 1997a.

LE JEAN G., LANOISELLE J.-L., NIKAPITIGE L., De OLIVEIRA W., PIAR G. Modelisation des Relations entre Traitements Thermiques de Conservation et Texture du Haricot Vert. *9ème Rencontres AGORAL*, p. 471-476, Nancy, France, 2-3 Avril 1997b.

PELEG M., GOMEZ BRITO L. Estimation of the Components of a Penetration Force of Some Tropical fruits. *Journal of Food Science*, Vol. 40, p. 1030-1032, 1975.

RIZVI A. F., TONG C. H. Fractional Conversion for Determining Texture Degradation Kinetics of Vegetables. *Journal of Food Science*, Vol. 62, p. 1-7, 1997.

RELATION ENTRE LA MESURE SENSORIELLE ET INSTRUMENTALE
DE LA TEXTURE DU RIZ CUIT

Amel HABBA, Karim ALLAF
Laboratoire Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles
Université de La Rochelle
Avenue Marillac, 17042 La Rochelle cedex01

Résumé

Le viscoélastographe et le texturomètre sont deux appareils très utilisés pour la mesure instrumentale de la texture du riz. Chacun de ces appareils nous renseigne sur le comportement rhéologique du riz à la cuisson, en définissant ces propriétés texturales (fermeté, recouvrance, force requise à la compression...). Une analyse sensorielle est effectuée sur les différents riz cuits par un panel de dégustation. Avec les paramètres réponses de chaque appareils, nous avons défini une corrélation entre la mesure sensorielle et la mesure instrumentale qui met en évidence l'efficacité du texturomètre

Summary

The viscoelastograp and the texturometer are two machines very used for the instrumental measure of the texture of rice. Each of these machines informs us on the rheological behavior of rice to the cooking, by defining these textural properties (firmness, recovery, force required to the compression ...). A sensory analysis is undertaken on different rice cooked by a sampling. With parameters each machine replies, we thus have defined a correlation between the sensory measure and the instrumental measure that puts in obviousness the efficiency of the texturometer.

Introduction

La texture peut être appréhendée par l'évaluation sensorielle ou l'évaluation instrumentale. L'évaluation sensorielle est certes complexe à mettre en place mais elle fournit un jugement synthétique de l'aliment testé, intégrant de nombreux aspects individuels. Quant à l'évaluation instrumentale, elle est généralement rapide et reproductible. Cependant, les mesures obtenues doivent être bien interpréter afin de bien connaître le contenu texturale du produit. La mesure instrumentale des céréales est généralement réalisée après leur cuisson, en vue de déterminer leurs qualités culinaires (fermeté,

élasticité,...). Cette mesure se fait sous forme de compression ou pénétrométrie. Il est bien connu que le riz est un aliment viscoélastique, il manifeste à la fois des caractéristiques visqueuses et élastiques: après avoir été soumis à une contrainte et lorsque celle-ci est supprimé, il tend à reprendre sa forme et sa dimension initiale (élasticité), mais la recouvrance de la déformation n'est que progressive et partielle. Une étude comparative est menée entre deux instruments de mesure de la texture du riz cuit: Texturomètre et viscoélastographe, et la mesure sensorielle

Matériels et méthodes

Neuf différents riz de par leur type (grain long, moyen ou rond, leur variétés (Basmati, Indica, japonica, méditerranéen et Thaï), leur traitement (naturel, étuvé, DIC (Détente Instantanée Contrôlée, (A.Habba, 1997)) et DIC + abrasion) et leur présentation (blanchi, légèrement blanchi et complet) ont été étudiés. L'ensemble est présenté sur le tableau I.

Le centre de notre étude concerne de toute évidence le riz traité par DIC qui se présente sous les deux formes: riz complet et riz blanchi après abrasion; cette dernière opération est effectuée au sein de la Société Rivoire-Carret et Lustucru.

Ref	Type	Variété	Traitement	Présentation
R1	Rond	Méditerranéen	Naturel	Blanchi
J2	Moyen	Japonica	Etuvage	Blanchi
T3	Moyen	Thaï	Naturel	Blanchi
B4	Long	Basmati	Naturel	Blanchi
B5	Long	Basmati	Naturel	Légèrement blanchi
I6	Long	Indica	Naturel	Complet
U7	Long	Uncle Ben's	Etuvage	Légèrement blanchi
I8	Long	Indica	DIC	Complet
I9	Long	Indica	DIC + Abrasion	Blanchi

a) Cuisson des produits

Les produits ont suivi la même cuisson:

Le riz est plongé dans 3 fois son volume d'eau bouillante salée à 7g/l. Pour chaque variété, nous prélevons des échantillons à différents temps de cuisson. Pour nos essais, six points de cuisson ont été retenus allant du point relativement cru jusqu'à la surcuisson du produit. Les grains de chaque point sont égouttés, réessuyés sur un tissu absorbant et placés dans des boites à pétri humidifiées (fig.1) en prenant soin de bien séparer les grains les uns des autres pendant une heure.

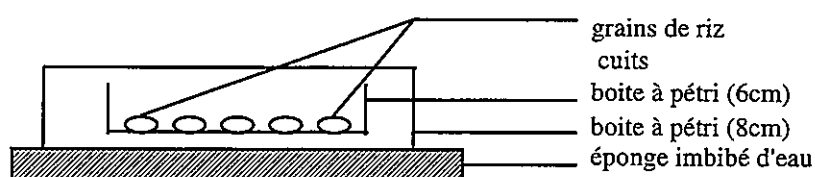


Fig.1: Stockage des grains de riz cuit avant analyse.

b) Méthode de mesure de la texture

Parmi les temps de cuisson retenus pour l'analyse, nous déterminons le temps seuil, temps correspondant à sa cuisson et à son acceptation par le consommateur. Le temps de cuisson est défini, en premier lieu par une analyse sensorielle; par la suite nous pourrions percevoir le comportement des caractéristiques de ces échantillons au moyen de mesures instrumentales. Chaque mesure instrumentale est répétée six fois pour chaque temps de cuisson.

b.1) Mesure sensorielle

Deux campagnes de mesure ont systématiquement eu lieu; la première, réalisée au laboratoire, consiste en une première approche à la cuisson; trois personnes donnaient leur avis sur le temps de cuisson (temps seuil) et la qualité du riz après cuisson. Sur le même type de riz, une analyse sensorielle plus approfondie a été réalisée par un panel industriel spécialisé dans la cuisson du riz. Les résultats des deux campagnes ont été comparés aux deux niveaux du temps de cuisson et de l'évolution de la "qualité" du riz étudié. Après une étape de démarrage, les deux analyses avaient des résultats comparables voire identiques.

b.2) Mesures instrumentales

Au cours de ce travail, les mesures texturales ont été réalisées sur deux dispositifs expérimentaux. Les propriétés techniques sont présentées ci dessus:

* Texturomètre

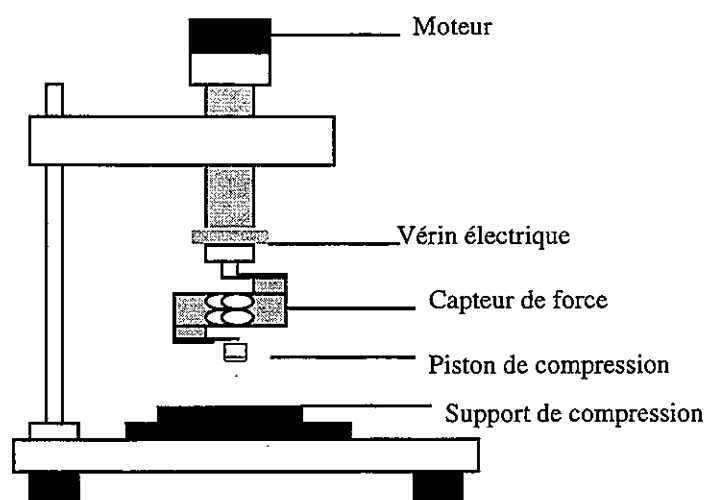


Fig.2: Le texturomètre

Un protocole similaire à celui des normes AFNOR (ISO, 1993) a été adopté. Après un certain temps de cuisson et suite à l'égouttage, trois grains de riz sont disposés sur le support du texturomètre en triangle.

Une sollicitation-type consiste en une compression uniaxiale à l'aide du vérin avançant à vitesse constante de 0,2mm/s. La compression intervient à partir du moment où le vérin se met en contact avec les grains de riz; sa durée est fixée à 50 secondes De chaque courbe seront définis les paramètres suivants:

F_{max} : force maximum requise par le produit à la compression (N)

F_{min} : force minimum de relaxation (N)

A_c : aire sous la courbe de compression (N.S)

A_r : aire sous la courbe de relaxation (N.S)

*Viscoélastographe

Cet appareil très récent mis au point à l'INRA (Feillet et al, 1977) de Montpellier, permet d'évaluer les caractéristiques viscoélastiques des produits alimentaires (fig.3).

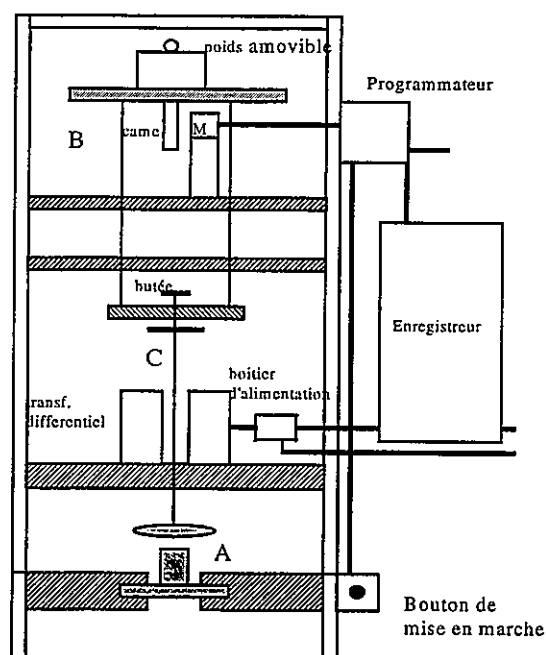


Fig.3: Schéma du dispositif "Viscoélastographe" (Feillet et al, 1977)

Le principe de la mesure est le suivant:

L'échantillon est placé entre deux plateaux horizontaux; une force constante est appliquée un certain temps perpendiculairement aux plateaux puis est enlevée. On détermine la variation d'épaisseur de l'échantillon (distance entre les deux plateaux) en fonction du temps.

Le protocole expérimental est celui des Normes AFNOR (ISO, 1993). Dans le cadre de ces normes, le nombre de grains a été défini d'après une étude de Laignelet et Alary (1978).

Trois grains de riz sont donc déposés à plat en triangle sur le porte-échantillon du viscoélastographe préalablement réglé: Le déplacement est mesuré durant une phase d'application d'une force constante de 700g (7N) pendant 40s suivie d'une phase de rebondissement de 20s après (retrait de la sollicitation). L'ensemble de ces mesures donne les paramètres suivants qui sont représentés sur la courbe type du viscoélastographe (fig.4):

E : épaisseur initiale de l'échantillon (mm)

e_1 : épaisseur suite à 40 secondes d'application de la force (mm),

e_2 : épaisseur finale du riz 20 secondes après le retrait de la force (mm)

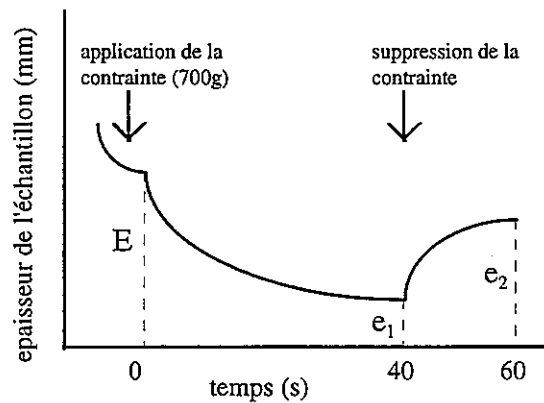


Fig.4: Courbe typique du viscoélastographe

A partir de ces paramètres, nous déduisons les propriétés mécaniques du riz cuit:

E (Gonflement du grain),

F (fermeté du riz cuit) e_1/E (%) qui rend compte de la résistance à l'écrasement de l'échantillon, .

Re (recouvrance élastique) $(e_2 - e_1) / (E - e_1)$ (%) est la déformation recouvrable par rapport à la compression que nous pourrions qualifier de cohésion.

Iv (Indice de viscoélasticité) $10 \times \frac{\overline{Re}}{100 - \overline{F}}$ où \overline{F} et \overline{Re} sont respectivement les valeurs moyennes de F et Re

Dans la présente étude nous avons retenu différents temps de cuisson selon la variété du riz. Chaque point étudié implique 6 répétitions. Les résultats obtenus sont assez reproductibles et l'écart type est généralement inférieur à 6%.

Résultats expérimentaux

* Détermination du temps de cuisson par analyse sensorielle

Sur le tableau ci-dessus sont représentés les temps de cuisson des différents riz déterminés par un panel de dégustation (Laboratoire, industriel).

Le riz cargo traité par DIC a un temps de cuisson de 13 minutes, il a une bonne tenue à la cuisson, ainsi qu'à la surcuisson au-delà de 20 minutes les grains se morcellent. Après l'opération d'abrasion, élimination de la couche de son, le temps de cuisson diminue, il est de l'ordre de 8 minutes et nous obtenons un riz de couleur blanche de bonne texture.

Ref	Type	Variété	Traitement	Présentation	Temps de cuisson (min)
J2	Moyen	japonica	Etuvage + abrasion	Blanchi	18
T3	Moyen	Thai	Naturel + abrasion	Blanchi	11
B4	Long	Basmati	Naturel + abrasion	Blanchi	12
R1	Rond	Méditerranéen en	Naturel abrasion	Blanchi	15
U7	Long	Uncle Ben's	Etuvage abrasion légère	Légèrement blanchi	25
B5	Long	Basmati	Naturel + abrasion légère	Légèrement blanchi	28
I6	Long	Indica	Naturel	Complet	45
I8	Long	Indica	DIC	Complet	13
I9	Long	Indica	DIC + Abrasion	Blanchi	8,5

** Détermination du temps de cuisson par analyse instrumentale*

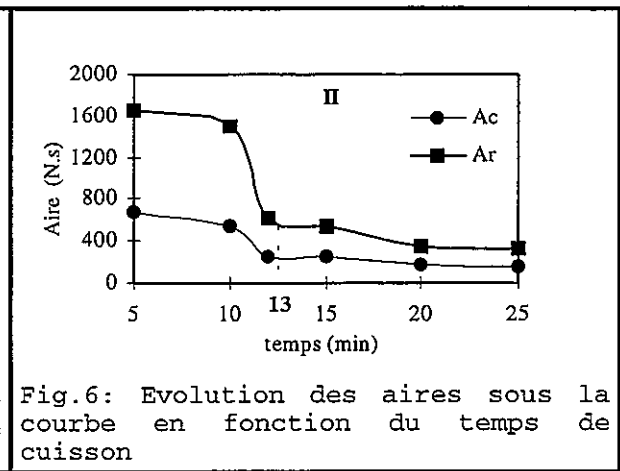
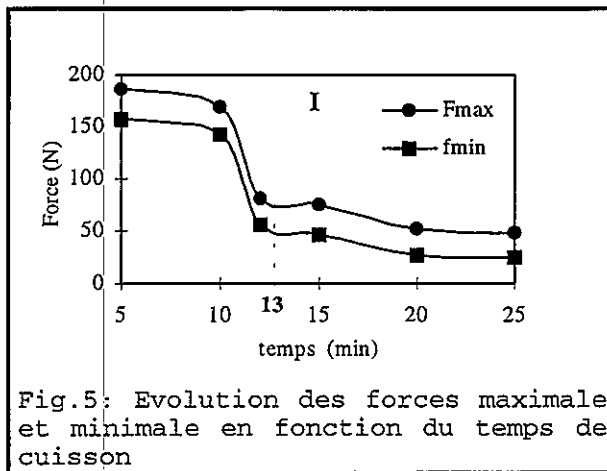
Nous procédons à l'évaluation de la texture des différents riz par analyse instrumentale et ainsi définir la relation entre les deux analyses: sensorielle et instrumentale.

Sur les courbes (fig.5,6,7,8) sont représentées les évolutions des caractéristiques du riz cuit, déterminées à partir des mesures instrumentales. Nous avons pris comme exemple du riz Indica complet traité par DIC (A. Habba, 1997).

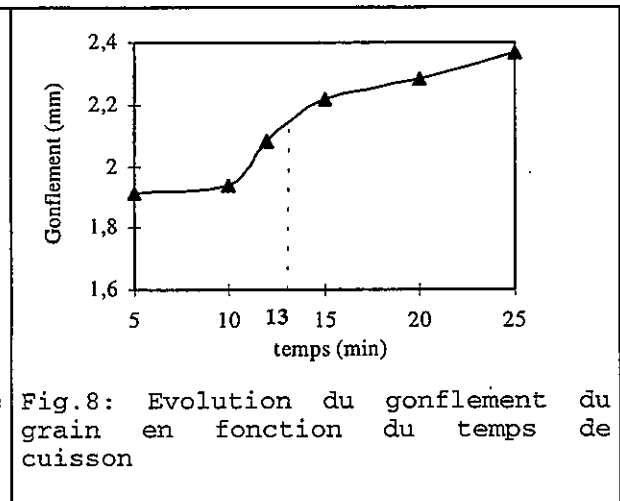
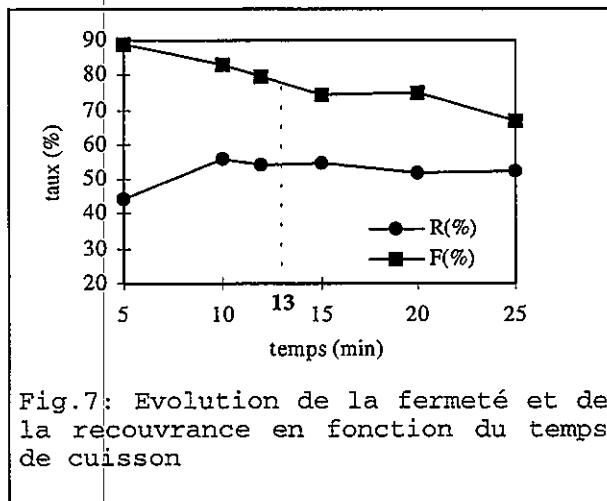
** Texturomètre*

Les riz traités par DIC se caractérisent, suite à l'optimisation des conditions de traitement, par un faible temps de cuisson. Ce dernier est sensoriellement estimé à 13 minutes.

Le palier de cuisson est ici facilement repérable et bien délimité entre 12 et 15 minutes (fig.5, 6). Cependant très sensible à la surcuisson et au delà de 20 minutes, ses caractéristiques issues de l'analyse par texturomètre, diminuent sensiblement. Nous constatons que les grains se désintègrent avec une forte absorption d'eau.



* Viscoélastographe



Les figures 7 et 8 représente l'évolution des caractéristiques du riz indica complet traité par DIC. Au début de la cuisson, la fermeté diminue, la recouvrance élastique augmente; cela est dû à l'absorption de l'eau en surface par présence de microalvéoles (a.Habba, 1997). Au fur et à mesure que la cuisson continue la fermeté diminue progressivement jusqu'à cuisson à cœur puis diminue de façon plus remarquable à la surcuisson. La recouvrance se stabilise.

En postulant que le temps de cuisson peut être assimilé au point d'inflexion relevé sur les courbes des différentes caractéristiques en fonction du temps de cuisson, nous représentons le temps de cuisson instrumentale pour chaque caractéristique en fonction du temps de cuisson sensoriel.

La figure 9 représente le temps défini par analyse par viscoélastographe; respectivement déterminé à partir du gonflement (E), de la recouvrance élastique (Rec) et la

courbe de la fermeté (F) en fonction du temps défini par analyse sensorielle. Nous constatons que les valeurs du gonflement sont mieux corrélées (0,96) que les valeurs de la recouvrance élastique (0,70). Le temps déterminé par rapport à la fermeté du grain est assez bien corrélé avec le temps de cuisson sensorielle (0,89).

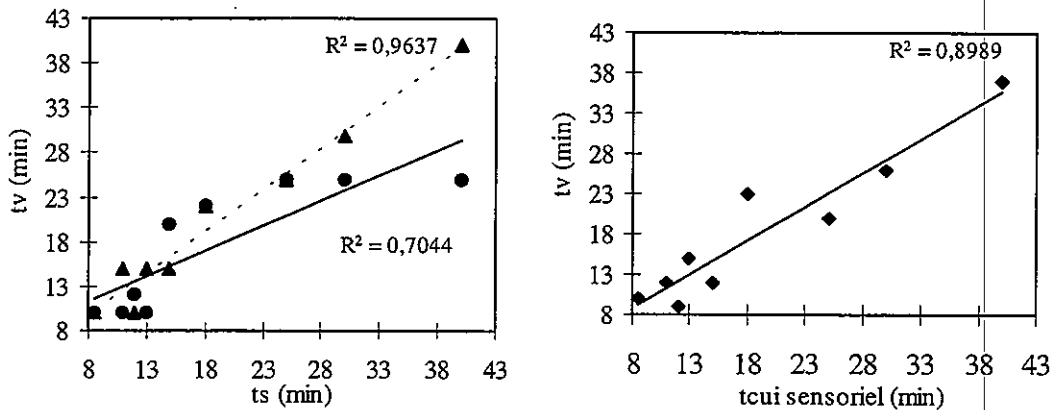


Fig.9: Relation entre la mesure instrumentale (viscoélastographe, E (▲), Rec (●), F (◆)) et la mesure sensorielle du temps de cuisson

Le texturomètre permet une corrélation nettement plus pertinente. La figure 10 traduit les valeurs de temps de cuisson déterminées à partir de la force minimum et l'aire sous la courbe de relaxation en fonction du temps de cuisson définie sensoriellement. Les deux droites sont identiques avec un coefficient de corrélation très proche de 1.

Le même résultat est indiqué par la relation entre le temps de cuisson déterminé par la force maximale (texturomètre) et le temps de cuisson sensoriel (fig.10).

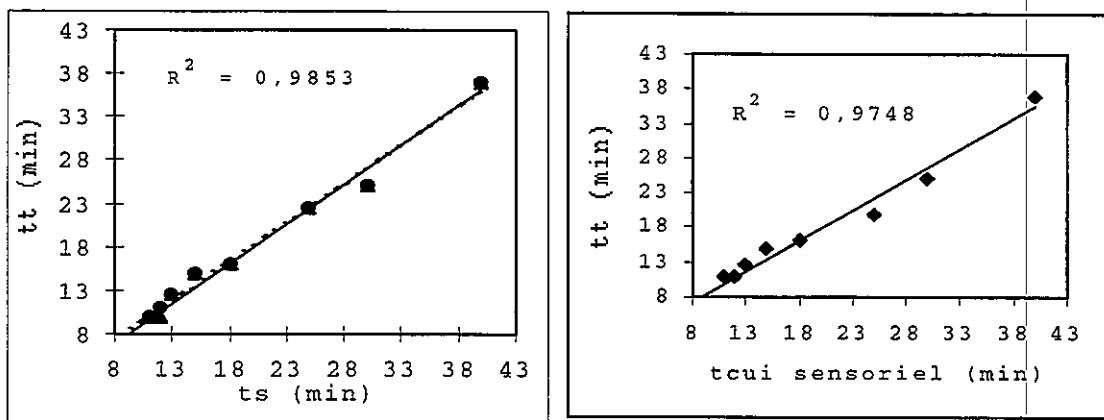


Fig.10: Relation entre la mesure instrumentale (texturomètre, Fmax, Fmin, Ar) et la mesure sensorielle du temps de cuisson

Cet ensemble de résultat montre que le texturomètre peut fournir des renseignements très précis en ce qui concerne la cuisson du produit, traduisant plus fidèlement les résultats sensoriels. L'utilisation du texturomètre semble ainsi nettement plus efficace à cet effet que celle du viscoélastographe.

Notons d'autre part que malgré la complexité des résultats sensoriels, nous pouvons attribuer la force maximale à la fracturabilité sensorielle et la fermeté à la perception de la tendreté du produit sous les dents.

Références bibliographiques

FEILLET.P, ALARY.R et J.ABECASSIS (1977). Description d'un nouvel appareil pour mesurer les propriétés viscoélastiques de produits céréaliers. INA Montpellier, Mars-Avril, n°278.

HABBA.A, 1997. Nouveaux procédés de précuisson et d'étuvage du riz par Détente Instantanée Contrôlée (DIC). Thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne, France.

ISO n°6648, 1993, Normes AFNOR. Riz-détermination des propriétés viscoélastiques à différents temps de cuisson; méthode au moyen du viscoélastographe

Laignelet.B,R.ALARY,1978.Détermination des caractéristiques viscoélastiques du riz cuit à l'aide du viscoélastographe. Ann.Technol.agri.,24, 783-797.

ETUDE RHEOLOGIQUE ET SENSORIELLE DE LA TEXTURE DE PAINS "BOULOT"

Zouhaïr BEN-OMAR, Régis KESTELOOT, Patrick SALEMBIER
Laboratoire Qualité des Aliments, Institut Supérieur d'Agriculture
de Lille, 41 rue du port 59046 Lille Cedex France

Résumé

La texture de pains boulots est étudiée par des tests de compression et de pénétrométrie et par l'élaboration de profils sensoriels. Huit formulations sont étudiées (type de farine, dose de levure, mode de cuisson et durée d'apprêt). Sur la mie sont réalisés un double cycle de compression et une relaxation de compression, sur la croûte une pénétration d'aiguille.

La méthode de régression multiple permet de montrer que la croustillance de la croûte et la compacité de la mie peuvent être prédites par des combinaisons linéaires de variables rhéologiques.

In order to study the texture of the traditional french *pain boulot* bread, compression and penetrometry tests are realised as well as sensory profiles. 8 different recipes are prepared with variable kinds of flour, amounts of yeast, baking techniques and proofing times. A double compression and relaxation of compression is operated on the crumb. Needle penetration testing is done on the crust.

The multiple regression methods used clearly show the relationship between physical parameters and sensory attributes : the crispness of the crust and the cohesiveness of the crumb can be predicted by linear combinations of rheological variables.

Matériels et méthodes

LES PRODUITS :

Le pain boulot présente un aspect bombé de dimensions 28*11*7 cm. Deux échantillons d'un même lot sont considérés comme différents [1]. Quatre facteurs, le type de farine, la dose de levure, le mode de cuisson et la durée d'apprêt, ont été pris en

considération. Chaque pain est subdivisé en deux moitiés, une moitié pour les mesures sensorielles et une moitié pour les mesures instrumentales. Les mesures rhéologiques comme les analyses sensorielles sont réalisées sur des tranches de 12 mm d'épaisseur.

LES MESURES SENSORIELLES :

Un groupe de 10 sujets âgés de 25 à 45 ans constitue le panel d'évaluation. L'évaluation sensorielle s'est déroulée à raison d'une séance par semaine au cours de laquelle 4 échantillons (2 lots) étaient présentés. Les intensités étaient attribuées pour chaque descripteur sur une échelle non structurée de 10 cm.

LES MESURES RHÉOLOGIQUES :

Toutes les mesures rhéologiques ont été effectuées avec une machine de traction compression INSTRON. La mie et la croûte sont analysées selon des protocoles distincts. Sur la mie sont réalisés des cycles de compression et des mesures de relaxation. Sur la croûte les mesures effectuées sont de type pénétration.

Résultats et discussion

MESURES SENSORIELLES :

une ACP (Analyse en composantes principales) est réalisée pour représenter l'espace produit en fonction des 6 descripteurs de texture suivants : aspect compact, mie compacte au toucher, mie compacte en bouche, croûte croustillante, croûte granuleuse et mie souple. Le plan principal (fig 1) contient 88 % de l'information. La mie souple est associée à l'axe 2 positivement. La croustillance et compacité s'opposent sur l'axe 1. Croûte croustillante et croûte granuleuse sont deux descripteurs assez proches ($r=0,78$). Ces 6 descripteurs suffisent à expliquer de manière assez exhaustive les différences sensorielles de texture des pains boulots.

MESURES RHÉOLOGIQUES :

Une ACP est réalisée sur l'ensemble des variables rhéologiques. Le plan principal exprime 75 % de l'information. Le cercle des corrélations montre un ensemble de variables fortement corrélées à l'axe 1. Un deuxième axe est expliqué par les variables FAD et F15. Le troisième axe est uniquement corrélé à la variable Lx ($R=0,83$).

LIEN ENTRE ESPACE SENSORIEL ET ESPACE RHÉOLOGIQUE :

Alors que l'espace sensoriel de la texture du pain boulot est décrit par 2 dimensions, l'espace rhéologique l'est par 3 dimensions. Pour chercher les coïncidences entre les dimensions sensorielles et rhéologiques, les variables rhéologiques sont introduites en variables supplémentaires dans l'ACP des variables sensorielles, ce qui leur affecte une position graphique du fait de leur corrélation avec les axes déjà définis.

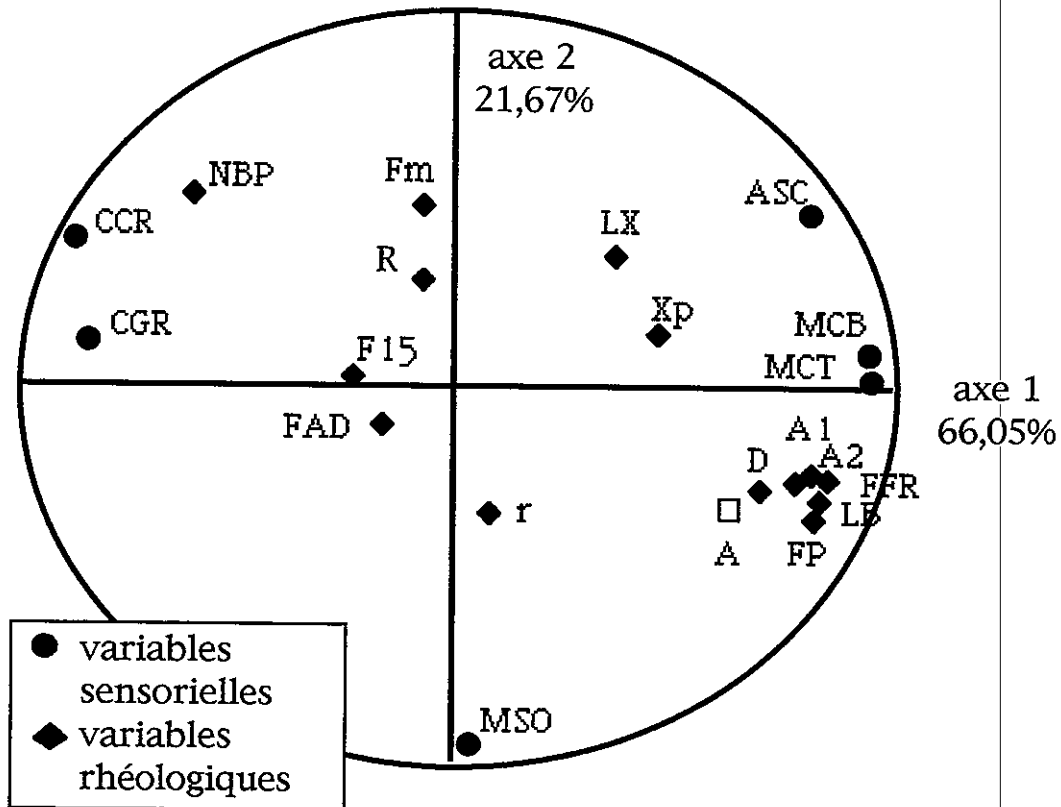


FIGURE N°1

ACP sur 16 pains à partir des descripteurs de texture : Cercle de corrélations

Les variables rhéologiques sont illustratives

(ASC : Aspect compact - MCT : Mie compacte au toucher - MCB : Mie compacte en bouche - CCR : Croûte croustillante - CGR : Croûte granuleuse - MSO : Mie souple - Fp : Force au pic de relaxation - Ffr : Force en fin de relaxation - Lx et Lb : Coefficients de la relaxation - Fm : Force maximale atteinte lors de la pénétration - Fad : Force maximale en valeur absolue observée lors du retrait de l'aiguille - F15 : Force en fin de pénétration - Nbp : Nombre de pics- A1 : Aire sous la 1ère courbe de compression- A2 : Aire sous la 2ème courbe - a1 : Aire sous la 1ère courbe de descente - a2 : Aire sous la 2ème courbe de descente - Xp : Déformation plastique - $r : (A1-a1)/A1$ - $R : A2/A1$ - $D = (A1-a1)-(A2-a2)$ - $\Delta A = A1-A2$)

Sur le nombre de dimensions totales que présente la texture du

pain boulot, les études sensorielle et rhéologique apportent des réponses complémentaires. Une première dimension, commune, présentant un poids important, est définie par la croustillance de la croûte, la compacité de la mie, et un ensemble de variables rhéologiques (A1, Fp, Ffr, Lb, A2, ΔA, D, Nbp). Une seconde dimension uniquement sensorielle est associée au descripteur "mie souple". Une 3ème dimension uniquement rhéologique est associée aux variables FAD et F15. Une 4ème dimension est associée à la variable Lx.

La matrice des corrélations indique que le coefficient de corrélation le plus important (0,89) est entre le descripteur CCR et la variable rhéologique FP.

PRÉDICTION DES GRANDEURS SENSORIELLES :

Pour décrire le lien entre perception et stimuli, en particulier dans la zone supraliminaire, en plus du simple modèle linéaire, deux modèles psychophysiques se sont imposés [2] :

$$Y = A + B.S$$

modèle linéaire

$$Y = A + B.\log(S)$$

modèle de Fechner

$$\log(Y) = A + B.\log(S)$$

modèle de Stevens

Entre le descripteur sensoriel CCR (croûte croustillante) et la variable rhéologique FP (force en début de relaxation sur mie) l'étude des régressions linéaires nous donne (fig. 2) :

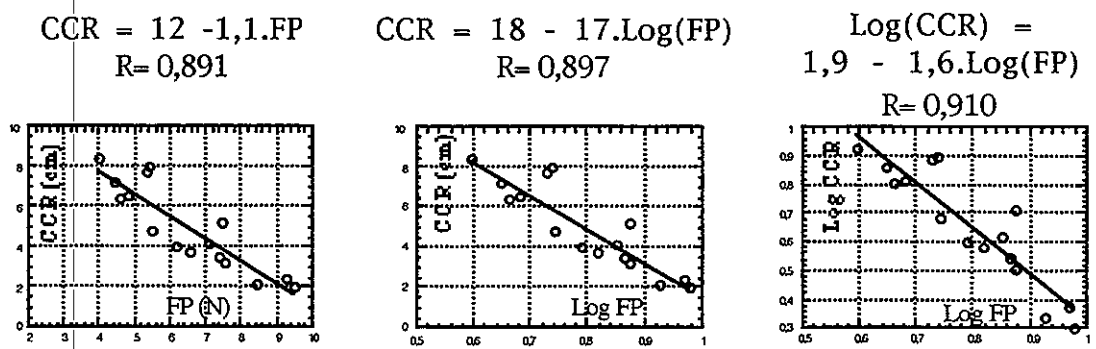


FIGURE N°2

liens existant entre le descripteur "croûte croustillante" (CCR) et la force en début de relaxation (FP)

Les trois ajustements sont satisfaisants. 80 % de la variabilité de la variable dépendante est expliquée dans tous les cas. La cohérence avec le type d'échelle de mesure sensorielle employé, échelle

d'intervalle dans le cas présent, conduit à privilégier le modèle de Fechner.

Une régression multiple de type Stepwise a été pratiquée. Une seconde variable rhéologique "Nombre de pics" (NBP) a été retenue dans cette procédure. Une nouvelle équation est obtenue :

$$CCR = 6,06 - 1,48.FFR + 0,632.NBP \quad R_{\text{multiple}} = 0,924$$

NBP est une variable mesurée sur la croûte. Le signe positif du coefficient qui lui est associé indique que la perception de croustillance augmente avec le nombre de pics. Cette interprétation du caractère fractal de la courbe a déjà été relaté dans la littérature [3].

Conclusion

Le modèle linéaire simple à un régresseur peut donc s'étendre utilement à plusieurs régresseurs, la méthode de régression multiple de type stepwise étant alors appliquée.

Sur l'interprétation du phénomène psychophysique décrit, il vient que si le nombre de pics enregistré sur la croûte est positivement corrélé à la croustillance de celle-ci, comme on pouvait s'attendre, les propriétés de la mie influencent également l'intensité de ce descripteur. Plus la mie opposera de résistance à l'écrasement par sa compacité, plus elle atténuera la croustillance.

Dans une problématique de contrôle qualité, il est intéressant de noter qu'une simple mesure de compression de la mie (FP) donne une information largement suffisante sur la croustillance de la croûte.

Références

- [1] BERTRAND D., LE GUERNEVE C., MARION D., DEVAUX M.F., ROBERT P., Description of textural appearance of bread crumb by video image analysis, (1992), Cereal Chem. 9 (3), 257-261
- [2] BONNET C., Signification et utilisation des échelles psychophysiques. Manuel de psychophysique, (1986), 189-209, Armand Collin, Paris
- [3] HENRY-BRESSOLETTE A., LAUNAY B., DANZART M., Mode d'établissement de corrélations entre données sensorielles et instrumentales pour les produits croustillants présentant de faibles différences de texture, (1996), Sci. Aliments, 16, 3-22

ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET CARACTÈRE MOELLEUX DE PÂTISSERIES INDUSTRIELLES DE TYPE "MADELEINE"

Joël SCHER, Michel LINDER et Joël HARDY

École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries
Alimentaires

Laboratoire de Physicochimie et Génie Alimentaires
2, av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

RÉSUMÉ

Une analyse instrumentale du profil de texture (TPA) et un test de relaxation ont été réalisés sur un prélèvement central de pâtisseries de type "madeleine". Les résultats montrent que la meilleure répétabilité est obtenue avec les paramètres calculés à partir du test de relaxation. De plus, les valeurs obtenues sont bien corrélées avec celles déterminées par un jury entraîné à quantifier le caractère moelleux du produit. L'outil rhéologique mis au point dans un but industriel, a permis également de montrer l'influence de l'ordre d'incorporation des ingrédients et de la vitesse de malaxage de la pâte notamment, sur le caractère moelleux.

ABSTRACT

An instrumental analysis of texture profil and a test of relaxation have been realized on a central levy of pastry of type "madeleine". Results show that the better repeatability is obtained with parameters calculated from the test of relaxation. More, obtained values are well correlated with those determined by a trained panel able to quantify the soft character of the product. The rheological tool developed in an industrial purpose, permits equally to show the influence of the order incorporation of ingredients and the speed of mixing of the dough on the soft character.

I. INTRODUCTION

L'une des préoccupations majeures de la pâtisserie industrielle est d'offrir à sa clientèle des produits ayant toutes les propriétés

requis pour la satisfaction du goût, de la présentation et de la texture. Si, sur un plan technique, les deux premières conditions sont relativement faciles à obtenir, il n'en est pas de même de la troisième, principalement lorsque l'on cherche à obtenir et surtout à maintenir au cours du temps cette caractéristique particulière qu'est le moelleux.

Selon l'AFNOR (1988), la texture est l'ensemble des propriétés rhéologiques et de structure (géométrie et surface) d'un produit alimentaire perceptible par les mécanorécepteurs, les récepteurs tactiles, visuels et auditifs.

La texture des produits alimentaires intègre donc un grand nombre de paramètres perçus individuellement par les sens humains qui sont eux mêmes regroupés au niveau du cerveau afin de donner une impression globale de qualité, cette dernière étant appréciée de façon différente selon les habitudes alimentaires du consommateur (SZCZESNIAK, 1963), de son âge et de son sexe (DAGET, 1988) ou encore de l'heure du jour (SZCZESNIAK et KAHN, 1971).

Dans le domaine alimentaire, la texture est considérée essentiellement comme une propriété sensorielle et regroupe un grand nombre de termes. Néanmoins des méthodes de mesure des paramètres texturaux se sont développées. Elles sont regroupées en trois catégories bien distinctes (SCOOT-BLAIR, 1958). Les tests fondamentaux, les tests empiriques et les tests imitatifs qui semblent actuellement avoir le plus d'applications pour l'étude texturale des produits de biscuiterie. Ainsi, l'analyse du profil de texture a été très utilisée pour l'évaluation de la qualité texturale des aliments, en particulier lorsque les paramètres mesurés peuvent être corrélés avec une évaluation sensorielle. Certains auteurs ont pu par exemple, mettre en évidence, sur des pains croustillants, des corrélations entre les paramètres sensoriels, durs et cassants et la force de fracture évaluée de façon instrumentale (ANDERSSON et al., 1972). Des travaux effectués sur des pains suédois ont montré des coefficients de corrélations supérieurs à 0,80 entre des mesures instrumentales de compression sur une machine INSTRON et des mesures sensorielles effectuées sur les paramètres texturaux suivants : dureté, intensité du son, craquant, fondant et fragilité (BRESSOLETTE-HENRY, 1993).

Néanmoins, la mesure instrumentale de la texture des biscuits est difficile à standardiser car ces produits sont variables par leur forme (pains plats, crackers apéritifs, brioches, gâteaux secs...) et leur structure (pâtes brisées, feuilletées, sablées). Ils ont le plus souvent une faible teneur en eau et une large gamme de texture, se traduisant donc par une large gamme de descripteurs sensoriels.

Aujourd'hui, de nombreux auteurs (PELEG, 1993 ; BARRETT, 1993; NORMAND, 1993, SCHER et al. 1997) s'appliquent à déterminer les caractères texturaux des biscuits avec l'aide de techniques nouvelles telles que l'analyse d'images, l'analyse de Fourier, l'analyse fractale. Mais ces études sont encore assez peu approfondies.

L'objectif de cette étude, qui s'inscrit dans une démarche industrielle vise deux objectifs:

- identifier une méthode rhéologique dont les paramètres soient susceptibles d'être corrélés avec le descripteur sensoriel "moelleux" sur des pâtisseries industrielles de type "madeleines", l'intérêt étant une bonne prédiction de la réponse des consommateurs face à leurs produits.

- identifier à l'aide de cet outil les étapes technologiques de fabrication, responsables du caractère moelleux.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Matières premières

Les madeleines ont été fournies par la société Bahlsen (Commercy, France). Elles sont commercialisées sous deux noms différents en fonction de leur composition: "Duchesse" et "Royale".

La préparation de base de la madeleine "Duchesse" - qui représente le plus gros tonnage - a été choisie pour ces essais. Cette préparation contient quatre familles d'ingrédients : une phase aqueuse (oeufs, sirops, eau), une phase saccharose, une phase poudre (farine, poudres levantes), une phase grasse (matière grasse butyrique, huile). A partir de ces 4 familles 10 essais ont été réalisés en modifiant l'ordre d'incorporation de chaque famille ceci pour des durées de conservation de 10, 40 et 120 jours. Un deuxième essai a été réalisé en modifiant la vitesse et le temps de malaxage du mélange, 20 couples vitesse-temps ont été étudiés pour chaque durée de conservation. Dans un souci de confidentialité par rapport à la société, la recette exacte du produit, ainsi que les valeurs correspondants à chaque type d'essai, ne sont pas détaillées. Nous considérerons dans l'exploitation des résultats que les 90 essais réalisés constituent autant de produits différents.

2.2 Préparation des échantillons

Afin de limiter les effets de la croûte de la madeleine sur la mesure, une "carotte" de mie de 20 mm de hauteur et 26 mm de diamètre est prélevée à l'aide d'un emporte-pièce au centre du produit.

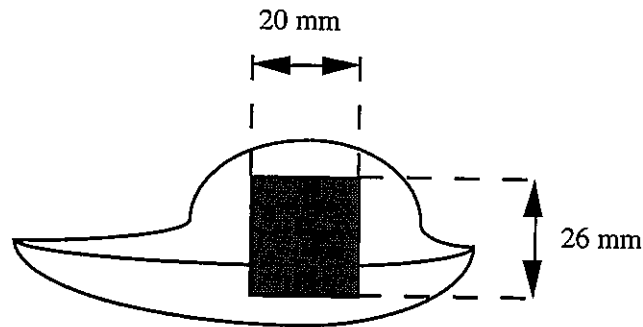


Figure 1: Prélèvement de l'échantillon de madeleine destiné aux essais instrumentaux

Un temps de 90 secondes est observé entre la fin de la préparation de l'échantillon et le début de la mesure, afin de standardiser le dessèchement de l'échantillon.

2.3 Mesures instrumentales

Une analyse instrumentale du profil de texture (TPA) et un test de relaxation ont été réalisés à partir d'une machine universelle d'essai INSTRON1122. La répétabilité de chaque méthode a été étudiée sur un même lot de madeleines avec 8 répétitions pour chaque méthode.

2.3.1 Analyse du profil de texture

L'objectif de cette analyse est l'obtention au cours du même essai de plusieurs paramètres texturaux dont la corrélation avec certaines appréciations sensorielle est élevée.

Dans ce test, l'échantillon est soumis à deux déformations successives. L'enregistrement du graphique force-déformation, a l'allure présentée figure 2. Il permet de déterminer:

- la dureté TPA (force nécessaire pour obtenir la déformation imposée dans la première morsure)
- l'adhésivité TPA (A3, travail nécessaire pour décoller l'échantillon de la sonde)
- l'élasticité TPA (I/L)
- la cohésion TPA (A2/A1)
- la masticabilité TPA (aliments semi-solides, dureté x cohésion)
- la masticabilité TPA (aliments solides, dureté x cohésion x élasticité)

Les conditions expérimentales sont les suivantes:

- diamètre de la sonde: 3 mm
- vitesse de la traverse: 10 mm / min.

- Distance de pénétration de la sonde : 4 mm soit 20% de la hauteur de l'échantillon.

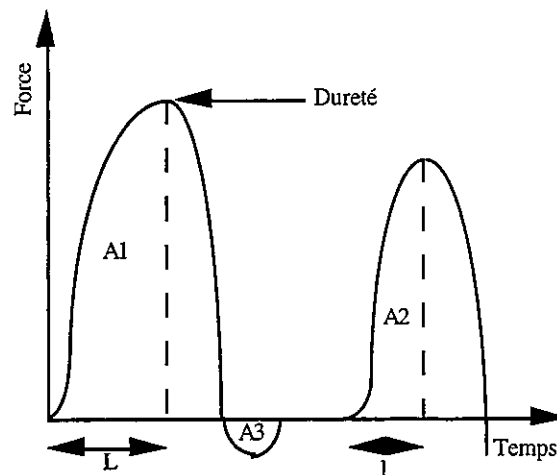


Figure 2 : Allure typique d'un enregistrement lors d'une analyse du profil de texture

2.3.2 Test de relaxation

Dans cette expérience, l'échantillon est soumis brutalement à une déformation et la contrainte nécessaire pour maintenir constante cette déformation est mesurée en fonction du temps.

A partir de la courbe obtenue (figure 3), plusieurs paramètres peuvent être déterminés, dont certains sont empiriques.

- F_{max} : force maximale de résistance du produit
- $F/2$: temps de demi-relaxation, temps au bout duquel la force ou la contrainte est revenue à la moitié de sa valeur d'origine
- F_{300} : force après un temps de relaxation de 300 secondes

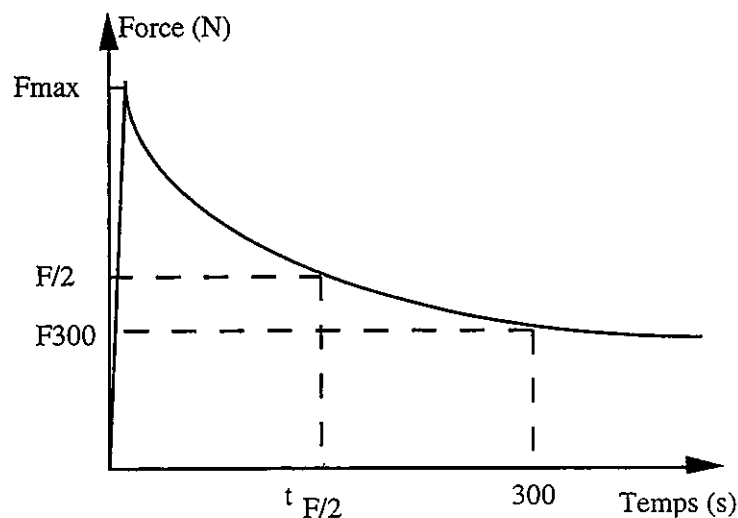


Figure 3: Allure typique d'un enregistrement lors d'un test de relaxation

Les conditions expérimentales sont les suivantes:

- diamètre de la sonde de compression: 30 mm
- vitesse de la traverse: 1000 mm / min.
- Pourcentage de compression : 4 mm soit 20% de la hauteur de l'échantillon.

2. 4. Caractérisation sensorielle de la texture des produits

Le jury utilisé est un jury entraîné à l'évaluation sensorielle de la texture de produits de biscuiterie. Il se compose de 19 personnes françaises (quatorze filles et cinq garçons) âgés de vingt à quarante ans. Les séances d'évaluation, d'une durée d'une heure (de 12h à 13 h), ont eu lieu dans une salle normalisée (AFNOR, 1985). Le caractère moelleux des produits a été classé selon une échelle structurée numérotée de zéro à cinq à partir de produits de références.

Le coefficient de variation de ce descripteur, sur l'ensemble du jury (moyenne de 19 valeurs) est de 7 %.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Comparaison des méthodes

Les valeurs obtenues pour les différents paramètres de chaque méthode sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : valeurs des paramètres calculés à partir de l'analyse instrumentale du profil de texture

échantillon	Dureté TPA (N)	Élasticité TPA	Cohésion TPA
1	0,40	0,74	0,43
2	0,46	0,53	0,35
3	0,53	0,80	0,58
4	0,40	0,75	0,49
5	0,60	0,75	0,54
6	0,65	0,63	0,71
7	0,39	0,49	0,69
8	0,40	0,87	0,75
moyenne	0,479	0,695	0,568
écart-type	0,102	0,133	0,142
Coefficient de variation (%)	21,29	19,13	25,00

Tableau 2 : valeurs des paramètres calculés à partir du test de relaxation

échantillon	F max (N)	F/2 (s)	F 300 (N)
1	2,45	66	0,95
2	2,22	78	0,85
3	2,10	72	0,80
4	2,15	84	0,86
5	2,45	72	0,93
6	2,30	78	0,91
7	2,00	78	0,80
8	2,45	75	0,93
moyenne	2,27	75,37	0,88
écart-type	0,18	5,42	0,06
Coefficient de variation (%)	7,93	7,19	6,80

Les coefficients de variation étant compris entre 19 et 25 % il apparaît que l'analyse du profil de texture dans les conditions employées semble mal adaptée à l'évaluation de la texture des madeleines. Ceci peut s'expliquer par l'hétérogénéité du produit et plus particulièrement par ce que les spécialistes appellent les "cheminées de pousse" et qui constituent la typicité de la madeleine. Il est ainsi probable que dans certains essais la sonde de pénétration (3 mm de diamètre) rentre en totalité ou en partie dans ces "cheminées" faussant les résultats. Les mesures en relaxation, prenant en compte l'ensemble de la surface de l'échantillon (20 mm) ne sont pas sujettes à ce phénomène et présentent ainsi des coefficients de variation compris entre 6 et 8 %, soit proche de ceux obtenus par l'analyse sensorielle. C'est donc cette méthode qui est sélectionnée pour la suite de l'étude.

3.2 Corrélations entre mesures instrumentales et mesures sensorielles

Les droites de corrélation entre les paramètres du test de relaxation et le caractère moelleux sont présentées figures 4 et 5.

Il apparaît que les paramètres Fmax et F300 du test de relaxation sont très bien corrélés avec le caractère moelleux quantifié par le jury d'analyse sensorielle (R^2 de 0,89 et 0,87). Le paramètre F/2 étant lui mal corrélé avec ce caractère (R^2 de 0,20).

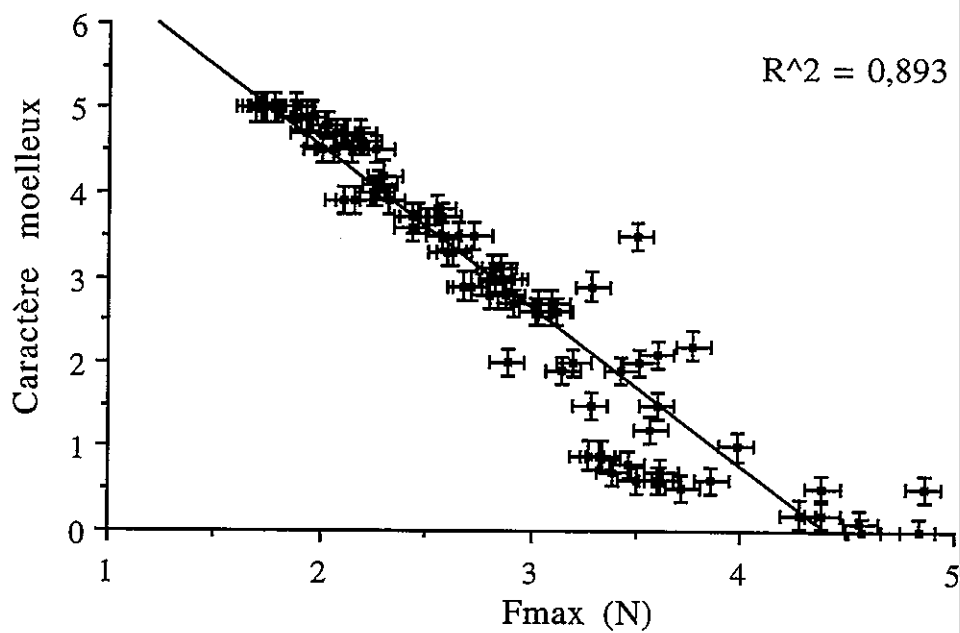


Figure 4: corrélation entre la force maximale du test de relaxation et le caractère moelleux

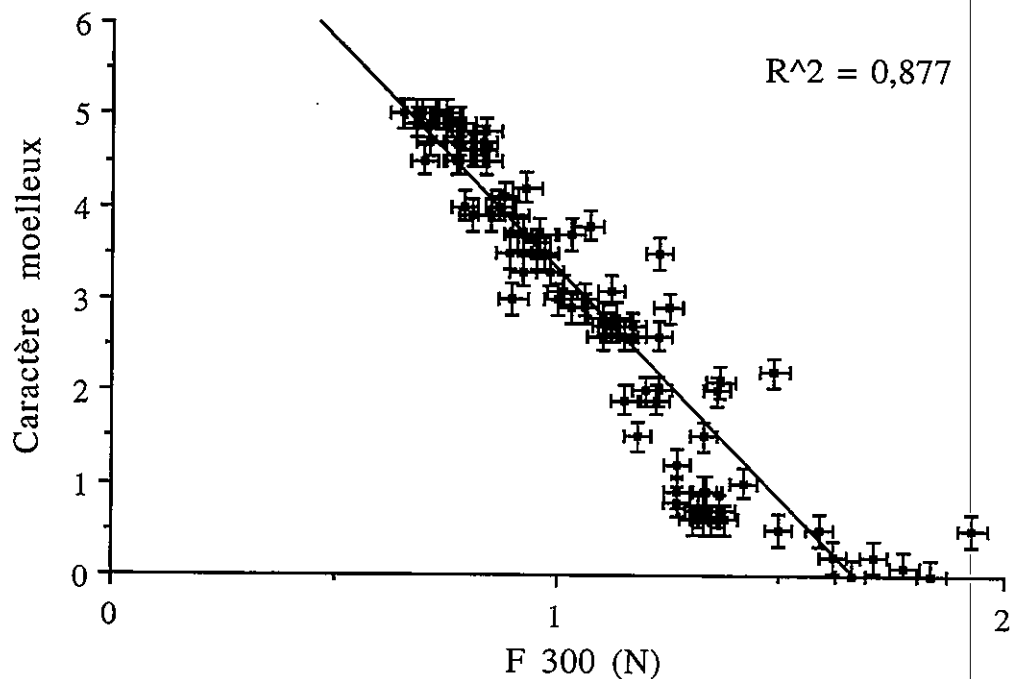


Figure 5: corrélation entre la force à 300 s du test de relaxation et le caractère moelleux

Les effets de l'ordre d'incorporation des ingrédients, du couple vitesse-temps de malaxage et de la durée de conservation qui n'apparaissent pas dans ces graphiques dans un souci de

confidentialité confirment quant à eux les résultats de la bibliographie.

Ainsi, le rassissement caractérisé par une diminution du moelleux de la madeleine s'explique par une nouvelle répartition de l'eau entre les constituants. Le gluten et l'amidon contribuent différemment au raffermissement. Le gluten se déshydrate au profit de l'amidon qui rétrograde lentement (AYNIE-DAVIDOU, 1994). Il a été constaté également, que la nature des sucres incorporés influencent la température de gélatinisation (SPIES et al., 1982) et que l'ordre d'incorporation des sucres par rapport à la farine est un élément majeur sur le caractère moelleux du produit. La phase grasse joue également un rôle important sur la texture de la madeleine au travers de la rétrogradation de la phase d'amylose d'une part ou en bloquant la disponibilité de l'eau vis-à-vis de la farine par encapsulation des particules de gluten et d'amidon dans un film gras d'autre part. Cette dernière possibilité peut être réalisée en modifiant l'ordre d'incorporation des ingrédients et en optimisant les conditions de malaxage (POMERANZ, 1980).

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude répond à une demande industrielle et a permis de sélectionner un test capable de caractériser le caractère moelleux de madeleines. La seconde partie du travail qui sera publié ultérieurement a consisté à élaborer un plan d'expérience afin d'optimiser le procédé de fabrication et un plan de mélange permettant de sélectionner la meilleure formulation. Le plan d'expérience et le plan de mélange ont été réalisés à partir du logiciel NEMROD.

5. BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR, 1988 - Vocabulaire de l'analyse sensorielle. NF V00-150
AFNOR, 1985 - Analyse sensorielle. BF V09-015. Méthodologie. Classification des produits alimentaires. Méthodes utilisant des échelles et catégories
ANDERSSON, Y., DRAKE, B., GRANQUIST, A., 1972 - Fracture force, hardness and brittleness in crisp bread, with a generalized regression analysis approach to instrumental-sensory comparison. J. Texture Stu., 4, 119-144
AYNIE-DAVIDOU, S., 1994 - Contribution à l'étude des facteurs physico-chimiques qui contrôlent la texture de produits céréaliers de cuisson. Thèse de l'Université de Bourgogne

- BARRETT, A.H., CARDELLO, A.V., LESHER, L.L., ET TAUB, I.A., 1993-
Cellularity, mechanical failure, and textural perception of corn
meal extrudates. *J. Texture Stu.*, 25, 77-95
- BRESOLETTE-HENRY, A., 1993 - Corrélations entre données
sensorielles et instrumentales : Application à la mesure de la
texture de biscuits secs et pains suédois. *Bulletin de liaison
C.T.U.C.*, 18-31
- DAGET, N., 1988 - Variation entre pays des préférences de la
texture des aliments. *Recueil AGORAL*, 212-217
- NORMAND, M.D. et PELEG, M., 1988 - Evaluation of the blanket
algorithm for ruggedness assessment. *Powder Tech.*, 54, 255-259
- PELEG, M., 1993 - Do irregular stress-strain relationships of
crunchy foods have regular periodicities ? *J. Texture Stu.*, 24,
215-227
- POMERANZ, Y., 1980 - Interaction between lipids and gluten
proteins, *An. Technol. Agr.* 29, (2), 385-397
- SCHER, J., MORAS, C., SANCHEZ, C., et HARDY, J., 1997 - Study by
extruded food foams by pin indentation, 1st International
Symposium on Food Rheology and Structure, ETH, Zurich, Suisse
- SPIES, R.D., et HOSENEY, R.C., 1982 - Effect of sugars an starch
gelatinization. *Cereal Chemistry*, 59, (2), 128-131
- SZCZESNIAK, A.S., 1963 - Objective measurement of food texture.
J. Food sci., 28, 410-420
- SZCZESNIAK, A.S. et KHAN, T., 1971 - Consumer awareness and
attitudes to food texture. *J. Texture Stu.*, 2, 280-295

EVALUATION DE LA FERMETÉ DE FROMAGES PAR DES
ENREGISTREMENTS DE LA MASTICATION,
ET DES MESURES INSTRUMENTALES

PEYRON Marie-Agnès, MIOCHE Laurence et MATHONIERE Christèle
Station de Recherches sur la Viande, I.N.R.A. Theix,
63122 Saint Genès Champanelle, France

Résumé

La fermeté de 12 fromages a été caractérisée par trois approches: mesures instrumentales, enregistrements de la mastication et évaluations sensorielles. Ces 12 fromages présentent une large gamme de texture. Le pourcentage de déformation entraînant la rupture de l'échantillon est la variable instrumentale qui permet la meilleure discrimination entre les produits. De nombreux paramètres masticatoires permettent de décrire les différences de fermeté entre les fromages, tels que le travail musculaire développé ou le temps de mastication. L'analyse de la mastication est complémentaire des mesures rhéologiques et sensorielles. Leur combinaison permet une caractérisation globale et multidimensionnelle de la texture d'un aliment et de la perception qu'en a l'individu au cours de sa consommation.

Summary

Firmness of 12 cheeses was characterized with 3 approaches : rheological measures, masticatory recordings and sensory analysis. These 12 cheeses cover a large texture scale. Important correlations were observed between obtained with these 3 methods. Rupture strain is the instrumental parameter that shows a good discrimination between the cheeses. Many masticatory parameters are significant to describe the differences in firmness, as muscular work or masticatory duration. The analysis of the masticatory process brings additional informations to rheological and sensory ones. Their combination reinforces a global and multidimensional characterization of food texture and consumer perception.

INTRODUCTION

La texture est un déterminant de la qualité et donc de l'acceptabilité d'un aliment par le consommateur. Elle est traditionnellement étudiée par 2 types d'approches, mesures instrumentales et mesures sensorielles. L'utilisation combinée de ces 2 méthodes a souvent pour objectif de préciser l'impact des caractéristiques texturales sur la perception (Boyd et Sherman, 1975 ; Peleg, 1983 ; Szczesniak, 1987 ; Sherman, 1988). Les corrélations ne sont pas toujours satisfaisantes car elles ne permettent pas facilement d'attribuer une sensation, qui est par définition multidimensionnelle, à une propriété physique unique et bien précise (Szczesniak, 1977).

La plupart des sensations de texture prennent naissance dans la cavité buccale et dépendent du comportement de l'aliment sous l'effet de la transformation du produit par les éléments de la cavité buccale (langue, dents, palais, salive...) au cours de la mastication. Ce processus physiologique est en partie automatique mais il apparaît que l'activité masticatoire est également modulée par la nature et la consistance de l'aliment (Gibbs et Lundeen, 1982 ; Plesh et al, 1986 ; Bishop et al, 1990 ; Lund, 1991). L'enregistrement et l'analyse de la mastication (activité des muscles masticateurs et cinématique mandibulaire) constituent une nouvelle approche dans l'étude de la perception de la texture (Horio et Kawamura, 1989 ; Sakamoto et al, 1989 ; Jack et al, 1993 ; Mathevon et al, 1995 ; Peyron et al, 1996). Une bonne connaissance des propriétés de texture passe par une approche globale qui associe des études instrumentales et sensorielles à l'étude de la mastication. Notre travail est destiné à améliorer l'interface entre les mesures rhéologiques et l'analyse sensorielle par l'exploration d'un processus physiologique. Dans cette étude, la texture de 12 fromages a été caractérisée par ces trois approches afin de mieux comprendre les relations entre les caractéristiques physiques des produits et la perception de la fermeté.

MATERIEL ET METHODES

Echantillons de fromages

Les fromages étudiés ont été choisis dans différents pays de la Communauté Européenne pour représenter une large gamme de texture fromagère. De provenance suisse (CH1, CH2, CH3), danoise (DK1, DK2), norvégienne (N1) anglaise (GB1) allemande (D1, D2), italienne (I1) ou française (F1, F2), ils ont été choisis pour obtenir une large gamme de fermeté d'après les résultats d'une étude préalable (Lavanchy et al, 1994). A leur réception, les

fromages ont été découpés en tranches de 1.5cm d'épaisseur pour les tests de mastication et de 2cm d'épaisseur pour les tests rhéologiques. Les tranches ont été conservées individuellement dans des sachets sous vide d'air à +6°C.

Mesures Mécaniques

Les caractéristiques mécaniques des fromages sont obtenues avec une machine d'essai Instron (mini 55). Elles sont réalisées à 15°C, température optimale de consommation des fromages. Les échantillons de fromages sont prélevés dans les tranches avec un emporte-pièce de 1.8cm de diamètre. Ils sont caractérisés par un test de compression réalisé à 50mm/min et à un taux de déformation de 70% de l'épaisseur initiale de l'échantillon.

Déroulement des enregistrements de la mastication

24 sujets ont participé à l'étude. Ils présentaient un état bucco-dentaire satisfaisant, et ont déclaré ne pas présenter d'aversion particulière pour le fromage. Avant chaque session d'enregistrement, des échantillons de 1.8cm de diamètre sont prélevés à l'emporte-pièce dans les tranches de fromage. L'activité électromyographique (EMG) des principaux muscles masticateurs (masséters et temporaux, droits et gauches) est enregistrée simultanément aux mouvements de la mandibule au cours de la mastication. Les 12 fromages sont présentés au sujet en ordre aléatoire avec 3 répétitions (soit 36 échantillons par sujet). L'acquisition et le traitement de ces données se font avec le logiciel Spike2 (CED, Cambridge Electronic Design) dont les procédures ont été adaptées à l'usage du laboratoire.

Au cours d'une séance indépendante, les sujets ont évalué la fermeté des 12 fromages sur des échelles non structurées de 10cm.

Analyse Statistique

Le traitement statistique est réalisé avec le logiciel SAS (version 6.07, 1988). Les résultats ont été traités par analyse de variance et comparaisons de moyennes (test de Student Newman-Keuls). Les coefficients de corrélation sont également calculés entre les trois types de variables.

Les trois variables rhéologiques mesurées (module d'Young, contrainte à la rupture et pourcentage de déformation à la rupture) ont été prises en compte dans l'analyse des résultats. Parmi les variables issues des enregistrements de la mastication, seules les plus représentatives de la fermeté ont été analysées sur le plan statistique : le temps de mastication (TM), le travail musculaire moyen développé par cycle de mastication (WM : travail total de la séquence divisé par le nombre de cycles) et la durée d'occlusion (c'est à

dire la période pendant laquelle les dents sont serrées entre 2 cycles en écrasant l'aliment). Cette dernière valeur est mesurée sur le premier cycle alors que la texture du produit est encore comparable à celle sur laquelle sont réalisées les mesures instrumentales.

RESULTATS ET DISCUSSION

Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques montrent que les fromages choisis présentent une très large gamme de texture et de comportement mécanique sous une force de compression. Dans ces conditions de test, il apparaît que le module de Young et la résistance à la compression ne permettent de distinguer que trois groupes de fromages statistiquement différents. Par contre le taux de déformation de l'échantillon au moment de la rupture est une variable assez discriminante pour ces 12 fromages puisque 8 groupes sont formés (Tableau 1).

	Module d'Young (MPa)		Contrainte à la rupture (MPa x 10 ⁻³)		Déformation à la rupture (%)	
	moyenne	groupe statistique	moyenne	groupe statistique	moyenne	groupe statistique
CH1	0.388	c	43.4	c	62.7	bc
F1	0.294	c	20.6	c	59.4	c
GB1	0.745	c	21.1	c	30.6	f
F2	1.031	c	38.6	c	35.1	e
D2	0.249	c	30.9	c	66.9	ab
CH2	4.284	a	116	a	27.1	g
D1	0.263	c	32.3	c	64.2	ab
N1	0.433	c	38.9	c	51	d
I1	4.004	ab	74.3	b	15.4	h
DK1	0.235	c	24.1	c	65.4	ab
CH3	3.584	b	104.5	a	31.7	ef
DK2	0.359	c	72.3	b	68.5	a
F de Fisher	53.14		87.82		184.22	
probabilité	0.0001		0.0001		0.0001	

Tableau 1 : Résultats de l'analyse de variance et des comparaisons de moyennes obtenues avec les mesures rhéologiques (*p<0.1, **p<0.01, ***p<0.001, n=10).

Pour chaque variable, des lettres différentes sont associées à des fromages statistiquement différents.

Analyse de la mastication et perception de la fermeté

Le tableau 2 présente les moyennes et les différents groupes statistiques obtenus avec une analyse de variance (GLM) pour le temps de mastication TM, le travail musculaire moyen WM, la durée d'occlusion DOC et pour la fermeté.

	TM (s)		WM (volts)		DOC (s)		Fermeté	
	moyenne	groupe statistique	moyenne	groupe statistique	moyenne	groupe sttistique	moyenne	groupe statistique
CH1	13.54	ab	0.113	ab	0.349	ab	2.4	ab
F1	12.89	a	0.119	ab	0.295	ab	4.0	c
GB1	13.8	ab	0.118	ab	0.313	ab	3.6	bc
F2	14.82	ab	0.127	ab	0.286	ab	4.0	c
D2	13.05	a	0.107	a	0.186	a	2.9	b
CH2	18.93	c	0.176	c	1.037	c	8.3	d
D1	13.33	a	0.112	ab	0.352	ab	1.8	a
N1	15.67	b	0.125	ab	0.279	ab	3.8	bc
I1	18.51	c	0.173	c	0.858	c	7.6	d
DK1	12.92	a	0.103	a	0.226	a	1.4	a
CH3	21.21	d	0.181	c	0.821	c	7.6	d
DK2	16.51	bc	0.133	b	0.521	b	4.6	c
F produit	12.93		9.41		8.47		19.04	
proba	0.0001		0.0001		0.0001		0.0001	

Tableau 2 : Résultats des comparaisons de moyennes par le test de Student Newman Keuls et de l'analyse de variance réalisées sur les mesures de la mastication et de l'évaluation sensorielle de la fermeté (*p<0.1, **p<0.01, ***p<0.001)

Des lettres différentes sont associées à des fromages statistiquement différents pour les variables considérées

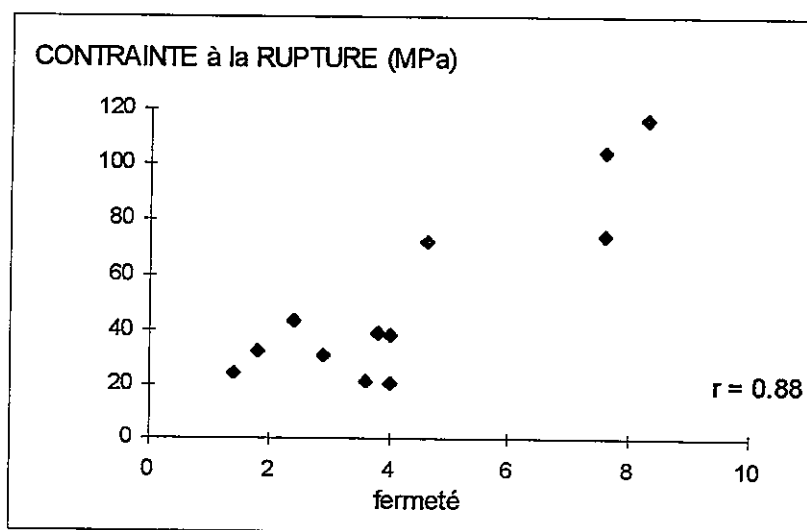
L'analyse de variance réalisée sur la moyenne des notes de fermeté permet de révéler 4 groupes distincts de fromages. Les fromages présentant des valeurs importantes pour le module d'Young et la contrainte à la rupture sont ceux qui ont été jugés les plus fermes. Ces fromages présentent un point de rupture caractérisé par une contrainte importante mais un taux de

déformation faible. Les échantillons se fracturent tôt mais sous une charge élevée.

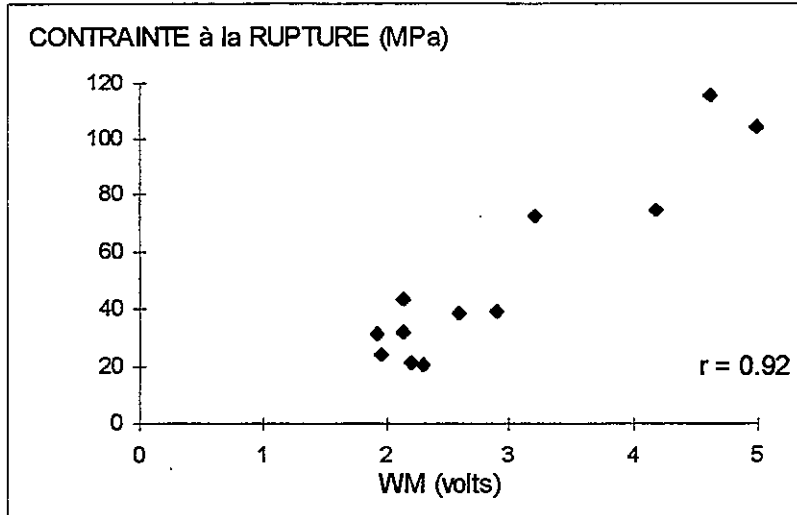
Les 3 variables issues de la mastication sont toutes très significativement différentes selon le fromage mastiqué. Ainsi, les fromages durs caractérisés par un module d'Young élevé (CH2, I1 ou CH3) entraînent une augmentation de la durée de la séquence de mastication (TM) et une contraction musculaire significativement plus importante que les fromages plus mous (F1, DK1 ou encore GB1). Les variables calculées d'après la séquence entière de mastication (TM) permettent de mettre en évidence 4 groupes de fromages significativement différents. Dès le premier cycle de mastication, des différences significatives entre les fromages se dégagent de la durée d'occlusion DOC (période où l'aliment est écrasé entre les dents). En effet, on observe une durée d'occlusion plus importante pour les fromages durs. Même si trois groupes seulement sont constitués avec DOC, on note, par exemple, que le groupe « d » des fromages jugés les plus fermes correspond au groupe « c » des fromages entraînant une période d'occlusion plus longue (DOC plus élevée).

Des exemples de corrélations entre certaines variables issues des mesures instrumentales ou des enregistrements de la mastication et l'évaluation de la fermeté sont présentées dans la figure 2.

A



B



C

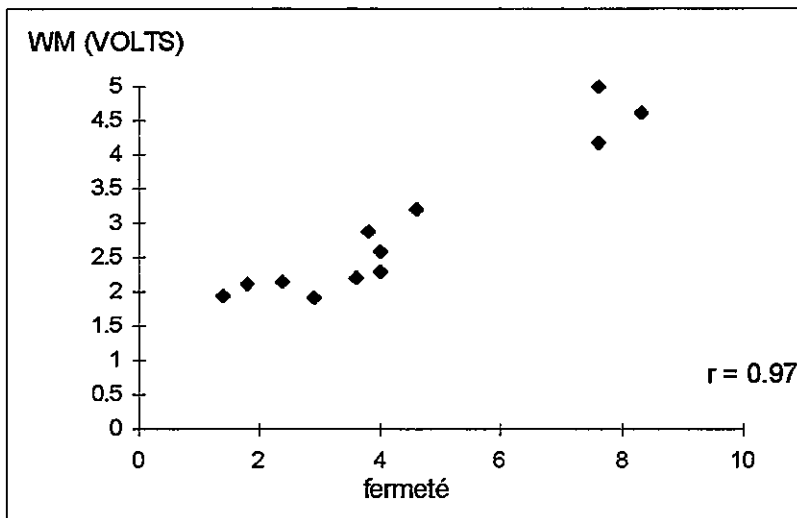


Figure 2 : Exemples de corrélations obtenues entre les différentes variables rhéologiques, de la mastication et la perception de la fermeté.

A - : contrainte à la rupture exprimée en fonction de la perception de la fermeté

B - : Contrainte à la rupture exprimée en fonction du travail musculaire moyen (WM) développé au cours de la séquence de mastication

C - : travail musculaire moyen exprimé en fonction de la perception de la fermeté.

L'analyse de ces courbes montre que la variable masticatoire choisie (WM) est mieux corrélée avec la contrainte à la rupture ($r=0.92$) que ne l'est la fermeté ($r=0.88$). La meilleure corrélation est obtenue entre le travail musculaire et la fermeté. Ces observations suggèrent que les tests instrumentaux n'ont pas directement permis de mesurer la ou les caractéristiques physiques à l'origine de la perception de la fermeté. ...

Le travail musculaire, et plus largement la mastication, donne bien une meilleure image de la sensation de fermeté.

Ces résultats confirment que la mastication est une méthode d'analyse située à l'interface des mesures instrumentales et de l'évaluation sensorielle surtout si elle est mise en oeuvre dans un optique d'étude de la texture.

Une étude approfondie des relations entre mastication, perception et caractéristiques mécaniques devrait nous conduire à extraire les variables physiologiques qui participent à l'élaboration du jugement sensoriel spécifique. Ces variables joueraient un rôle prédictif dans l'étude de la perception de certaines caractéristiques de texture.

CONCLUSIONS

Les 12 fromages étudiés présentent une large gamme de texture. L'EMG renseigne sur les efforts musculaires développés pour dégrader l'aliment. Ils sont fortement corrélés aux mesures rhéologiques de la résistance de l'aliment à la compression mais aussi à la perception de la texture. L'effort musculaire développé est un indice proprioceptif qui permet à l'individu d'apprécier la fermeté de l'aliment. L'accès direct à ces variables physiologiques permet d'établir le lien entre appréciation sensorielle et caractéristique physique et résistance de l'aliment. Les enregistrements de la mastication offrent donc des informations très prédictives de la fermeté des fromages. Ceci pourrait permettre pour ce descripteur de s'affranchir de l'analyse sensorielle. Par ailleurs, une analyse plus fine des résultats devrait permettre d'identifier si chaque individu élabore son jugement de fermeté sur les mêmes bases physiologiques de la séquence masticatoire. Ce type d'analyse pourra être poursuivi pour d'autres caractéristiques de texture qui sont essentielles pour l'acceptabilité des fromages comme l'élasticité, la friabilité ou le caractère collant.

BIBLIOGRAPHIE

Bishop B, Plesh O et McCall WD. Effects of chewing frequency and bolus hardness on human incisor trajectory and masseter muscle activity. *Arch. Oral Biol.* 35(4):311-318, 1990.

Boyd JV et Sherman P. A study of force-compression conditions associated with hardness evaluation in several foods. *J. Texture Stud.*, 6: 507-522, 1975.

Gibbs CH et Lundeen HC. Jaw movements and forces during chewing and swallowing and their clinical significance. *J. Adv. Occlusion*, 2-32, 1982.

Horio T et Kawamura Y. Effects of texture of food on chewing patterns in the human subject. *J. Oral Rehab.*, 16: 177-183, 1989.

Jack FR, Paterson A et Piggott JR. Relationships between rheology and composition of cheddar cheeses and texture as perceived by consumers. *J. Food Sci. and Technol.*, 28: 293-302, 1993.

Lavanchy P, Bérodiér F, Zannoni M, Noel Y, Adamo C, Squella J et Herrero L. Guide de l'évaluation sensorielle de la texture des fromages à pâte dure ou semi-dure. INRA Editions, 1994.

Lund JP. Mastication and its control by the brain stem. *J. Crit. Rev. Oral Biol. and Med.*, 2(1): 33-64, 1991.

Mathevon E, Mioche L, Brown WE et Culioli J. Texture analysis of beef cooked at various temperatures by mechanical measurements, sensory assessments and electromyography. *J. Texture Stud.*, 26: 175-192, 1995.

Peleg M. The semantics of rheology and texture. *J Food Technol*, nov:54-61, 1983.

Plesh O, Bishop B et McCall W. Effect of gum hardness on chewing pattern. *J Exp. Neurol.* 92: 502-512, 1986.

Peyron MA, Maskawi K, Woda A, Tanguay R et Lund JP. Effects of food texture and sample thickness on mandibular movement and hardness assessment during the first bite in man. *J. Dent. Res.*, 76: 789-795, 1996.

Sakamoto H, Harada T, Matsukubo T, Takaesu Y et Tazaki M. Electromyographic measurement of textural changes of foodstuffs during chewing. *Agric. Biol. Chem.* 53(9): 2421-2433, 1989.

Sherman P. The sensory-rheological interface. In: *Food Structure - « Its creation and evaluation »*, Blanshard et Mitchell éditeurs, Butterworths London, pp 417-432, 1988.

Szczesniak A.S. An overview of recent advances if food texture research. *J Food Technol.*, 4: 71-75, 1977.

Szczesniak A.S. Correlating sensory with instrumental texture measurements - an overview of recent developments. *J. Texture Stud.*, 18: 1-15, 1987.

**EVALUATION DE LA TEXTURE DE LA VIANDE PAR
ENREGISTREMENTS PHYSIOLOGIQUES DE LA
MASTICATION, ANALYSE SENSORIELLE ET TESTS
RHEOLOGIQUES**

Mathonière C., Mioche L., Peyron M.A. et Culioli J.
Station de Recherches sur la Viande, INRA-Theix
63122 St Genès-Champanelle

Résumé

Les mesures rhéologiques et l'évaluation sensorielle ne sont généralement pas reliées de manière étroite dans le cas de la tendreté de la viande bovine. Une amélioration des relations sensoriel-instrumental passe par une meilleure connaissance des conditions dans lesquelles la structure de la viande est dégradée en bouche, ce qui peut être obtenu par analyse de la mastication. Dans cette étude, les coefficients de corrélation les plus élevés ont été obtenus entre les résultats des enregistrements physiologiques de la mastication et ceux l'analyse sensorielle dans le cas de viandes de différente tendreté. Ceci montre l'intérêt de l'utilisation des méthodes physiologiques en complémentarité des méthodes rhéologiques et sensorielles pour étudier la texture de la viande.

Summary

Optimal fitting between sensory evaluation and mechanical values seems to be limited by various unknown biomechanical parameters. It appears worthwhile to consider the intra-oral conditions of deformation of meat during mastication. Recordings of chewing using electromyography may bring these informations. In this study beef texture variations have been induced by ageing time and muscle type. The highest correlation coefficients were those obtained between physiological and sensorial measurements. This shows the interest of using physiological methods in complement to rheological and sensorial methods for meat texture analysis.

INTRODUCTION

La texture est une composante importante de la qualité et de l'acceptabilité des aliments. Son étude fait intervenir des connaissances pluridisciplinaires, à la fois, dans le domaine de la rhéologie qui permet d'évaluer les propriétés mécaniques des aliments et dans le domaine de l'analyse sensorielle où la perception de la texture est déterminée par les réponses d'un jury. La valeur explicative de la rhéologie sur les résultats issus de l'analyse sensorielle n'est pas totalement satisfaisante. En conséquence, les méthodes instrumentales permettent rarement de s'affranchir des tests sensoriels. Une des raisons réside dans la complexité du processus de mastication au cours duquel les aliments subissent de profondes modifications structurales très difficilement reproductibles à l'aide d'un test mécanique simple. Les enregistrements de la mastication peuvent fournir une des interfaces manquantes entre la rhéologie et l'analyse sensorielle.

Dans une étude précédente Mathonière *et al.* (1996) ont combiné les approches, rhéologique, sensorielle et électromyographique pour étudier les variations de tendreté de viande de bœuf induites par la température de cuisson et l'état de la structure myofibrillaire. Cette étude a été poursuivie en élargissant la gamme de texture étudiée.

MATERIELS ET METHODES

Echantillons de viande

L'étude a été réalisée sur les muscles *Biceps femoris* (BF), *Longissimus dorsi* (LD), *Psoas major* (PM), *Pectoralis profundis* (PP), *Semimembranosus* (SM) et *Semitendinosus* (ST) d'une vache de réforme de race montbéliarde âgée de sept ans. Après désinsertion, vingt-quatre heures *post-mortem*, les muscles ont été coupés en tranches d'égales dimensions (7x4x2 cm, Lxlxh) dont la longueur était parallèle aux myofibres. Elles ont mûri pendant deux (J2) ou six (J6) ou vingt-un jours (J21) sauf pour les tranches de *Psoas major* et *Pectoralis profundis* qui ont mûri seulement pendant deux (J2) ou vingt-un jours (J21) en raison de la taille limitée de ces deux muscles. Les morceaux ont été placés à +2°C jusqu'au temps de maturation désiré. Les tranches conditionnées sous vide ont été cuites en bain-marie à 65°C pendant une durée de 30 minutes.

	BF	LD	PM	PP	SM	ST
J2	X	X	X	X	X	X
J6	X	X			X	X
J21	X	X	X	X	X	X

Seize types d'échantillons différents ont été obtenus, en fonction de la combinaison des différents facteurs, muscle (BF ou LD ou PM ou PP ou SM ou ST), état de maturation (J2 ou

J6 ou J21).

Les tranches cuites ont été stockées dans un congélateur à -20°C. Avant chaque utilisation, les tranches ont été décongelées sous un courant d'eau à 15°C.

Mesures mécaniques

Elles ont été réalisées à température ambiante en compression et en cisaillement à l'aide de cellules montées sur une machine d'essai universelle Instron (modèle 4501) et en étirement à l'aide de mors montés sur une machine d'essai universelle Instron (modèle 4302).

Mesures physiologiques et sensorielles

Les mesures physiologiques et l'analyse sensorielle ont été réalisées à l'aide d'un jury de onze dégustateurs (cinq femmes et six hommes) âgés de 25 à 50 ans et entraînés à la dégustation de la viande. Les tranches de viande destinées à ces deux épreuves ont été découpées au couteau, en échantillons de dimensions identiques (1,5x1,5x1,5 cm).

*Electromyographie et cinématique mandibulaire

Ces mesures ont été réalisées simultanément. L'activité électrique des muscles masséters et temporaux gauches et droits a été enregistrée chez chaque sujet selon la méthode utilisée par Mathevon *et al.* (1995). Lors de la mastication, le nombre de cycles masticatoires (bursts), la durée de la séquence masticatoire, ainsi que le travail ont été enregistrés. La somme des aires sous la courbe de l'ensemble des cycles masticateurs d'une séquence a donné une évaluation du travail fourni par chaque muscle. La cinématique mandibulaire a été enregistrée chez chaque sujet selon la méthode décrite par Peyron *et al.* (1996). Au cours de chacune des deux séances, les seize échantillons de viande cuite ont été donnés deux fois, de façon aléatoire, à chaque dégustateur. Durant la première partie de la séance, seules les activités physiologiques étaient enregistrées ; durant la deuxième partie de la séance, les dégustateurs devaient simultanément juger la dureté de la viande au cours du temps. Lors de la deuxième séance l'ordre des deux parties était inversée. Les échantillons ont été donnés aux

sujets par l'expérimentateur de façon à éviter qu'ils ne les touchent et ne les voient.

*Analyse sensorielle

Au cours de chacune des trois séances réalisées pour obtenir le profil de texture, les seize échantillons de viande cuite ont été donnés de façon aléatoire à chaque dégustateur. Chaque sujet devait juger la dureté initiale, la jutosité, la dureté globale et le résidu de mastication du produit sur des échelles non structurées de 10 cm présentées sur écrans Minitel (logiciel Fizz).

Analyse statistique

Le traitement statistique des données a été réalisé à l'aide du logiciel SAS version 6.07 (1988). Une analyse de variance (ANOVA) et des tests de comparaison de moyennes (Test de Student Newman et Keuls) ont été réalisés sur les variables rhéologiques, sensorielles et électromyographiques. Les coefficients de corrélation entre les mesures rhéologiques, sensorielles et électromyographiques ont été calculés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les mesures rhéologiques

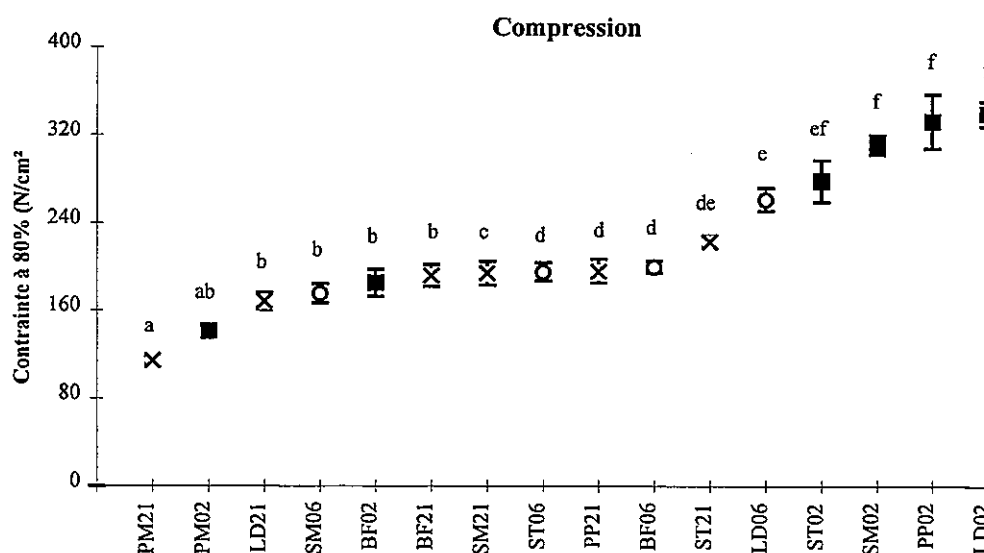


Figure 1 : Comparaison des moyennes de la mesure de la contrainte à 80% de déformation (n=14, F=23.05***, ***p<0.001). Des lettres différentes montrent que les échantillons sont significativement différents (p<0.05).

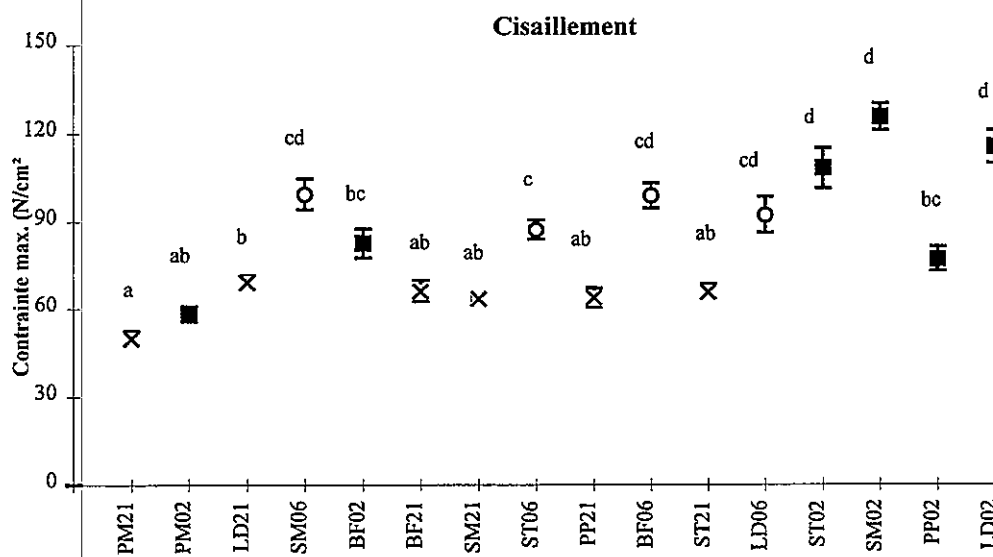


Figure 2 : Comparaison des moyennes de la mesure de la contrainte au maximum de charge réalisée en cisaillement ($n=14$, $F=23.59^{***}$, $***p<0.001$). Des lettres différentes montrent que les échantillons sont significativement différents ($p<0.05$).

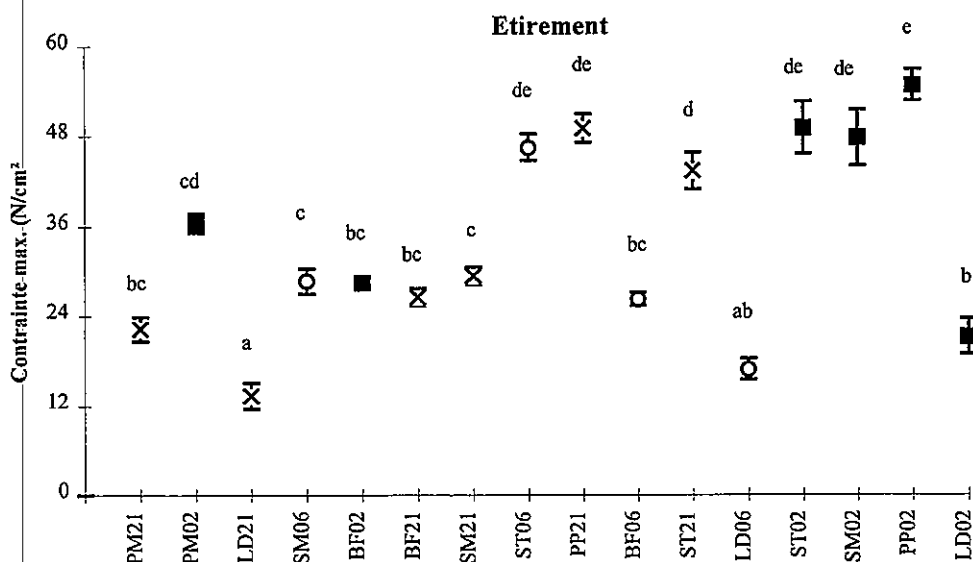


Figure 3 : Comparaison des moyennes de la mesure de la contrainte au maximum de charge réalisée en étirement ($n=14$, $F=23.59^{***}$, $***p<0.001$). Des lettres différentes montrent que les échantillons sont significativement différents ($p<0.05$).

La contrainte à 80% de déformation mesurée en compression et la contrainte au maximum de charge mesurée en étirement permettent de

définir neuf groupes de produits alors que la contrainte au maximum de charge mesurée en cisaillement permet d'en différencier seulement cinq. Il y a moins de groupes intermédiaires avec la contrainte à 80% de déformation. Le *Psoas Major* paraît beaucoup moins résistant que les autres muscles, en effet il forme un groupe particulier. De plus ce muscle ne semble pas affecté par le temps de maturation. Le *Pectoralis profundis* paraît beaucoup plus résistant que les autres muscles, mais présente une hétérogénéité car lors de la mesure de cisaillement l'échantillon ayant mûri deux jours est proche des muscles mûris. Alors que le groupe b constitué à partir des mesures de compression est hétérogène quant à sa composition en muscles et temps de maturation, il est intéressant de remarquer qu'avec le cisaillement ce groupe est essentiellement constitué de muscles ayant mûris vingt et un jours. Le groupe f est essentiellement formé de muscles ayant mûri seulement deux jours.

Comme les mesures de compression, les mesures de cisaillement sont plus influencées par le facteur temps de maturation que par le facteur muscle. A la différence des autres tests rhéologiques, les paramètres d'étirement permettent de discriminer les produits principalement selon le type de muscle. Les différents facteurs de variation de la tendreté de la viande ne sont pas analysés de manière similaire selon les différents tests mis en œuvre.

Les mesures sensorielles et physiologiques

Fproduit	Dureté initiale	Dureté globale	Travail moyen	Travail total	Nombre de bursts
	26.30***	28.64***	5.85***	4.32***	3.13***
BF02	i	e	c	c	c
BF06	hi	d	bc	bc	bc
BF21	f	cd	b	b	b
LD02	f	cd	bc	bc	bc
LD06	d	cd	bc	c	bc
LD21	c	b	ab	b	b
PM02	a	ab	a	ab	bc
PM21	a	a	a	a	a
PP02	i	de	c	c	c
PP21	i	d	bc	bc	bc
SM02	i	e	bc	bc	bc
SM06	h	cd	c	c	bc
SM21	b	b	bc	bc	c
ST02	g	cd	c	c	c
ST06	f	c	c	c	bc
ST21	e	c	b	bc	bc

Tableau 1 :
Comparaison des moyennes et analyse de variance des mesures sensorielles et physiologiques (n=9, *p<0.1, **p<0.01, ***p<0.001, NS=non significatif). Des lettres différentes dans une même colonne et pour un même facteur montrent que les échantillons sont significativement différents (p<0.05).

La comparaison des moyennes obtenue avec la dureté initiale permet d'obtenir le plus grand nombre de groupes de produits avec dix groupes distincts. La majorité des groupes est formée par un seul type de produit. Les produits ayant mûri seulement deux jours constitue un groupe. Les dégustateurs ont jugé les échantillons de *Psoas major* comme les moins durs et ceux de *Pectoralis profundis* et *Biceps femoris* comme les plus durs. La dureté globale permet de faire moins de groupes, certains produits sont regroupés, ceci peut s'expliquer par le fait que le jugement de dureté globale prend en compte plus de paramètres de modifications de l'aliment que lors d'un jugement de dureté initiale.

Les mesures physiologiques permettent de différencier moins de produits mais ces résultats peuvent s'expliquer par un nombre de degrés de liberté plus faible pour ces mesures.

Corrélations entre les résultats rhéologiques, sensorielles et physiologiques

	Compression					Cisaillement		Etirement	
	Contrainte 20%	Contrainte 80%	Module	Energie 20%	Energie 80%	Contrainte max.	Energie	Contrainte max.	Energie
Dureté initiale	NS	0.597*	NS	NS	NS	0.601*	0.584*	NS	NS
Dureté globale	NS	0.614*	NS	NS	NS	0.609*	0.597*	NS	NS
Travail moyen	NS	0.591*	0.591*	NS	NS	0.694**	0.718**	NS	NS
Travail total	NS	NS	0.509*	NS	NS	0.646**	0.696**	NS	NS
Nombre de bursts	NS	NS	NS	NS	NS	0.511*	0.581*	NS	NS

	Dureté initiale	Dureté globale
Travail moyen	0.903***	0.878***
Travail total	0.837***	0.806***
Nombre de bursts	0.826***	0.800***

Tableaux 3 :

Coefficients de corrélation entre les résultats des mesures rhéologiques, sensorielles et instrumentales (*p<0.1, **p<0.01, ***p<0.001, NS=non significatif).

Le meilleur coefficient de corrélation entre les mesures rhéologiques et sensorielles est obtenu entre la contrainte mesurée à 80% de déformation et

la dureté globale. Les paramètres de cisaillement sont corrélés aux jugements de duretés initiale et globale. Les mesures sensorielles ne sont pas corrélées de façon significative avec les mesures réalisées en étirement.

Les mesures physiologiques sont mieux corrélées aux mesures de cisaillement qu'aux mesures de compression.

Bien que les mesures sensorielles et physiologiques ne soient pas corrélées de façon « similaire » aux mesures rhéologiques, ces deux types de mesure sont très bien corrélés. Les coefficients de corrélation obtenus sont légèrement supérieurs dans le cas de la dureté initiale. Ces corrélations reflètent la capacité des sujets à retranscrire sur des échelles sensorielles les sensations issues de la déformation de l'échantillon au cours de la mastication. Les mesures EMG sont donc de bons critères pour l'évaluation de la dureté. Ces résultats sont en accord avec le fait que la mastication est influencée par les caractéristiques de dureté de l'aliment (Plesh *et al.* 1985 ; Jack *et al.*, 1993). Ainsi, les aliments durs entraînent une augmentation de la durée des séquences masticatoires, du travail musculaire précédant la déglutition, des voltages moyen et maximal, ce qui est confirmé par les observations de Mathevon *et al.* (1995) et Mathonière *et al.* (1996) obtenues sur de la viande cuite à différentes températures.

CONCLUSION

Les variations de la tendreté de la viande ne sont pas analysées de manière similaire par les différentes méthodes mécaniques mises en oeuvre. Les différences entre muscles ont été révélées principalement par les mesures réalisées en étirement alors que les différences entre les différents états de maturation ont été révélées principalement par les mesures réalisées en cisaillement. Ceci démontre l'intérêt d'utiliser plusieurs méthodes d'analyse pour étudier des variations de texture. La relation entre les mesures électromyographiques et sensorielles sont un bon indice de l'aptitude des sujets à bien retranscrire leurs perceptions. De bonnes corrélations existent entre les résultats électromyographiques, mécaniques et sensoriels. L'effort musculaire développé est un indice proprioceptif qui permet à l'individu d'évaluer la dureté de l'aliment. Les enregistrements de la mastication offrent des informations très prédictives de la dureté de la viande.

BIBLIOGRAPHIE

Jack F. R., Piggott J. R. and Paterson A. Relationships between electromyography, sensory and instrumental measures of cheddar cheese texture, *J. Food Sci.* (1993), 58, 1313- 1317.

Mathevon E., Mioche L., Brown W. E. and Culioli J. Texture analysis of beef cooked at various temperatures by mechanical measurements, sensory assessments and electromyography, *J. Texture Stud.* (1995), 26, 175- 192.

Mathonière C., Mioche L. et Culioli J. Evaluation de la texture de la viande par différentes méthodes : rhéologique, sensorielle et électromyographique, *Viandes Prod. Carnés* (1996), 17,336-338.

Peyron M.A., Mioche L., Renon P. and Abouelkaram S. Masticatory jaw movement recordings : a new method to investigate food texture, *Food Qual. Pref.*, (1996), 7, 229-237.

Plesh O., Bishop B. and Mc Call Jr W. D. Effects of gum hardness on chewing pattern, *Experimental Neurology* (1985), 92, 502- 512.

RHEOLOGY THROUGH STRUCTURE IN MODEL LOW-FAT SPREADS

Jari Alander^{1,3}, Berit Nordvi², Solveig Idsøe² and Ulf Hansson³

¹ Institute for Surface Chemistry, Stockholm, Sweden, ² Norske Meierier, Oslo, Norway, ³ Karlshamns Sweden AB, Karlshamn, Sweden

Abstract

The structure formation in low-fat spreads was investigated in a pilot scale experiment based on an experimental design. The structure was determined using rheological measurements and sensory analysis. The design variables were salt content, emulsifier composition, residence time before crystallisation (flow rate) and temperature before crystallisation. Modelling was done using PLS (Partial Least Squares) regression. Consistency and sensory properties were correlated and were used to construct a simple model for the structure in the spreads. The structure was influenced mainly by flow rate, emulsifier ratio and salt content. A significant interaction between flow rate and salt content was also observed.

Résumé

La formation de structure dans les pâtes grasses tartinables à faible teneur en matières grasses a été étudiée à l'échelle pilote sur base d'un planification expérimental. La structure a été déterminée en utilisant des mesures de rhéologie et d'analyse sensorielle. Les variables contrôlées étaient le contenu en sels, la composition en émulsifiants, le temps d'attente avant la cristallisation (vitesse de flux) et la température avant la cristallisation. La modélisation a été effectuée en utilisant une régression de type PLS (Partial Least Squares). La consistance et les propriétés sensorielles ont été corrélées et utilisées pour construire un modèle simple de structure dans les pâtes grasses. La structure était principalement influencée par la vitesse de flux, la composition en émulsifiants et le contenu en sels. Une interaction significative entre la vitesse de flux et le contenu en sels a également été observée.

Introduction

The structure in butter, margarine and other types of spreads and, consequently, the textural and sensory properties are closely related to the interactions between the different types of structural elements formed by water phase droplets, fat crystals, protein and emulsifier aggregates. The macroscopic characteristics are often studied using rheometry at small and large deformations (1-3) and sensory analysis, while the microstructure is normally studied by different microscopic techniques (4-5).

In traditional, high-fat spreads and in butter, the structure and texture is largely associated with fat crystals and the networks they form. In such products, the conditions during crystallisation and storage as well factors related to the solid fat content and preferred crystal polymorph are the most important influencing factors to consider (6-7).

In low-fat spreads (fat content $\leq 40\%$) the structure is built up by other structural elements in combination with the fat crystal networks. The internal structure of the water phase becomes more important to monitor and the strength of the crystalline network becomes more critical due to the effect of dilution. The adsorption of emulsifiers to fat crystals and to interfaces and their ability to stabilise or destabilise surface structures may play an important part in determining the properties of low fat spreads (8-9). The fat crystal networks are determined by the type of fat used, its response to processing (cooling rate, shearing) and storage conditions. Normally, beta-prime tending fats giving small crystal at moderately high cooling rates and a rapid equilibration to the stable crystal form, are preferred. Milk fat (which is the base of the current investigation) fulfils these criteria.

Gelatine or other biopolymers are sometimes used in combination with milk proteins to control the rheology and sensory properties of the aqueous phase in low fat spreads. The phase behaviour of combinations of milk proteins with gelatine and the impact of these combinations on the texture and rheology of spreads has not been investigated in any detail previously. Factors like salinity, temperature, type of protein and the presence of surfactants may have large influences on the behaviour. It is also not known whether the appearance of phase separation in the water phase will carry over to the overall texture/structure of the product.

The kinetics of fat crystallisation and the kinetics of phase separation in the water phase need to be matched with the dynamics of the processing line. By altering the cooling regime, shearing conditions and storage time and temperature very different results can be obtained if the composition of the system is kept constant. If the flow rate is high and the cooling moderate, much of the structure formation will take place in the finished product

during storage. If the cooling is more efficient or the flow rate lower, then the structure forms in the processing line and is even subjected to breakdown processes before it leaves the processing line. It is therefore important to carry out studies in a systematic way in a sufficiently large experimental domain in order to be able to observe and quantify the effects of different conditions.

Methods

Experimental design and multivariate analysis

MODDE 3.0 and SIMCA 6.0 from Umetri AB, Umeå, Sweden, were used for experimental design and multivariate statistics, respectively.

A 2^{n-1} D-optimal design with 8 experiments using the four design variables Salt, Emulsifier, Temp and Flow was constructed. Salt (0-0.6 %) is the concentration of NaCl in weight percent calculated on the total recipe. The high value corresponds to a NaCl content of 1.0 % in the water phase. Emulsifier (0.3 - 3.0) is the ratio between monoglyceride and PGPR. The content of monoglyceride was corrected for the presence of diglycerides in the emulsifier mixture. The total emulsifier content was kept at 0.5 weight percent of the total recipe. Temp (20 - 40 C) is the temperature of the emulsion when entering the residence tube. Flow (20 - 40 kg/h) is the flow rate in the production unit.

Principal component analysis (PCA) and normal probability plots of raw data were used to identify groups and outliers in the dataset. Cross-validation was used to identify the number of significant principal components. Y-data were scaled in the natural blocks (rheological data, sensory data, textural data) in order to improve model performance. Interaction terms were included in two groups: design variables in one group and observed x-variables in one group.

PLS (Partial Least Squares) regression was used to evaluate the experimental results. Consecutive PLS models were developed with deletion of x-variables (including interaction terms) with low modelling power and y-variables with low degree of explained variance. The sensory property SALT, although significantly and well explained by the models, was excluded from the final discussion due to a large bias to this direction in the PLS modelling. All models were verified using residual normal probability plots, predicted versus observed plots and by comparison of correlation coefficients. No independent test objects were available due to the limited number of observations. The finally selected model explained 90.4 % of the total variation using 3 components. The degree of significantly explained variance was 54.7 %.

Recipes and processing

The model low-fat spread consisted of an oil phase (40 %) containing butterfat and soybean oil with 3 % palm stearin added as a crystallisation inducer. The emulsifier was a mixture (according to design) of mono/diglycerides and polyglycerol polyricinoleate (PGPR), both supplied by Danisco Ingredients. The water phase contained 10 % skim milk powder and 3 % gelatine.

The samples were produced in a Gerstenberg pilot plant at Norske Meierier, Voll, Norway. The processing set-up consisted of a residence tube, two cooling tubes and a pin stirrer followed by a packing unit.

Temperatures and other processing parameters were collected automatically in the equipment during the experiments. These variables were included in the initial modelling to check if some uncontrolled factors had influence on the properties.

Rheological characterisation

Flow curves at 5 C were determined using a Bohlin CVO rheometer. A plate/plate measuring set-up was used with 25 mm serrated plates and 1.00 mm gap. Viscoelastic measurements were done at 10 C using the same measuring set-up.

The flow curves were taken in the controlled stress-mode with maximum shear stress depending on the sample. The lowest shear stress applied was 50 Pa. The shear rates observed varied between 0.001 - 800 1/s. Yield stresses were determined from the flow curves by two methods. "Bingham Yield Stress" is defined as the first deviation of the shear stress-shear rate curve from a vertical line when the curves are drawn on logarithmic scales. "Yield Stress" is defined as the extrapolation of the tangent of the shear stress curve to zero shear rate drawn on linear scales or, which gives equivalent values, as the intersection of the tangents of the high shear rate shear stresses and the intermediate shear rate shear stresses drawn on logarithmic scales.

The viscoelastic properties were characterised by a strain (amplitude) sweep at 1 Hz. The critical strain was taken as the intersection of the tangents drawn on the horizontal and sloping parts of the elastic modulus (G') curve. Dynamic yield stress was calculated by multiplying the critical strain and the elastic modulus.

The variable explanations, abbreviations and observed range are shown in table 1.

Table 1. Rheological variables and results

<u>Variable</u>	<u>Explanation</u>	<u>Min-Max</u>
ElastModul	Elasticity module (G')	56 - 209
CritStrain	Critical strain	1.8 - 3.2
DynYieldStress	Dynamic yield stress	179 - 543
Hardness	Hardness	304 - 655
MeanLoad	Mean load	253 - 501
BinghamStress	See above	70 - 135
YieldStress	See above	516 - 945

Texture analysis

Texture analysis was performed using a Stevens QTS-25 Texture Analyser at 8-9 C. A 8 mm stainless steel cylinder was plunged into the sample using a penetration rate of 120 mm/minute to a depth of 20 mm and the force exerted on the plunger was measured. The hardness is determined as the maximum force exerted on the plunger and the mean load as the average force in the time interval 1- 5 seconds (total penetration time 10 s). 3-4 measurements were made on each sample and the averages of the measured values reported.

Sensory analysis

Sensory analysis was performed at Norske Meierier, Avd Voll. Trained expert panels with 5-6 assessors were used to determine 10 sensory attributes. The measurements were not replicated. The sensory attributes, their explanations and abbreviations together with the score ranges are given in table 2.

Table 2: Sensory attributes

<u>Attribute</u>	<u>Explanation</u>	<u>Min-Max</u>
COLOUR	Colour intensity of sample	3.83 - 5.83
PRESSING	Consistency on pressing	3.33 - 5.33
CUTTING	Consistency on cutting	3.8 - 4.33
SPREADABIL ITY	Spreadability (on paper)	5.0 - 6.5
GRAINY	Graininess (viewed on paper after spreading)	5.5 - 7.17
FLAVOUR	Total flavour intensity	4.33 - 5.5
MEALY	Flourishness (mealiness)	1.5 - 1.83
SOLUBLE	Solubility (rate of disintegration in mouth)	3.83 - 4.83
BITTER	Bitterness	2.0 - 2.33
SALT	Saltiness	2.0 - 3.17

Discussion

The basic assumption made in this investigation is that the rheological and sensory properties of the low fat spreads are determined by the internal structure of the products. This structure in turn is determined by process and formulation variables. These variables are either controlled (design variables) or uncontrolled (measured in the process equipment). Using experimental design and multivariate modelling, the effects of the variables can be described and quantified. The knowledge of the magnitude and direction of the effects can in turn be used to verify ideas about the microstructure and the influence this microstructure would exert on the measured properties.

The first step in the process of converting observations into understanding is to investigate the correlation between the variables in the model. This can be done using the variable loading plot (figure 1) which shows that the variables remaining after reduction of the model can be divided into two groups. The first group comprises the sensory property variables FLAVOUR, SPREADABILITY, COLOUR, SOLUBLE and GRAINY while the second group is made up from the rheological variables DynYieldStress and ElastMod, the sensory variables PRESSING and CUTTING, and the textural variables MeanLoad and Hardness. The variables in the first group would have high values for an open structure and soft consistency while the variables in the second group behave oppositely, that is high values for a tightly bound structure. The variables in the two groups are inversely correlated as can be easily seen in the loading plot.

This grouping and inverse correlation make it easier to present further results since it will be sufficient to describe the effects of only one variable in each group. From the first group the variable SOLUBLE has been selected as an example while the variable DynYieldStress will represent group 2.

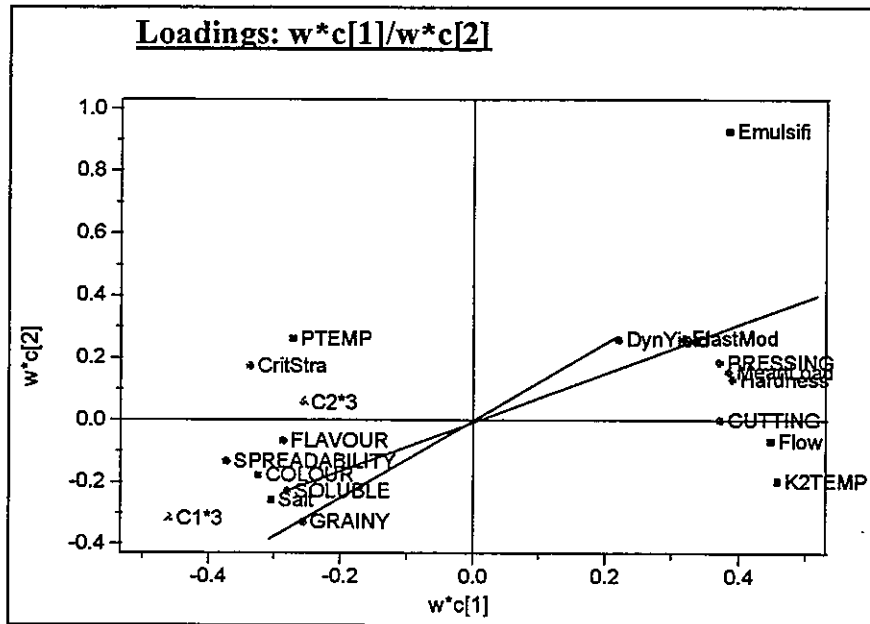


Figure 1: Variable loading plot

The correlations observed can be explained using a simple model for the structure in spreads. Figure 2 gives a schematic image of two types of different structures, one which is open and soft, the other being more tightly bound and harder.

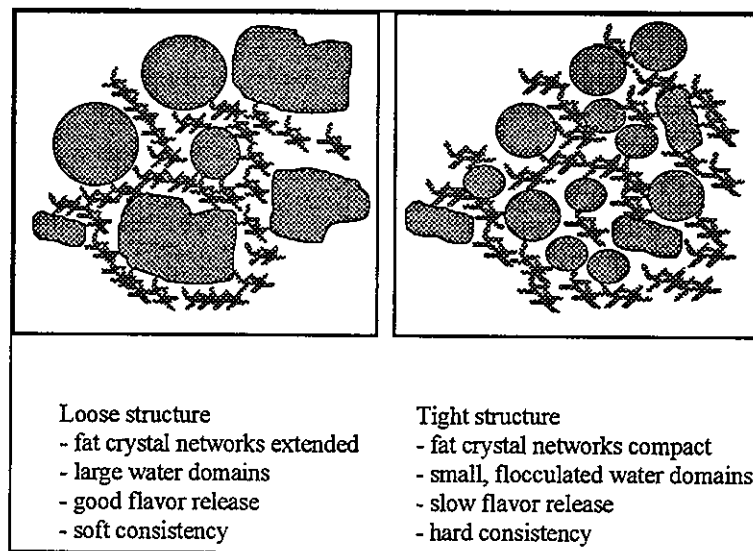


Figure 2: Schematic structures of low fat spreads

The actual influences of the variables can be studied by comparing the coefficient plots in figures 3 and 4. The coefficient plots show that SOLUBLE is mainly determined by the salt content, the emulsifier ratio and the interaction between salt and flow rate. The dynamic yield stress is determined mainly by the emulsifier ratio and the flow rate.

The structure (as expressed by the variables SOLUBLE and DynYieldStress) is opened up by an increased salt content, an emulsifier rich in PGPR and a lower flow rate. Low salt content, an emulsifier rich in monoglyceride and a high flow rate will make the product firmer and more closed. There is a significant interaction between salt content and flow: at low flow rates (favouring a softer product) a high salt content can increase the hardness while at high flow rates (favouring a harder product) an increased salt content can make the product softer.

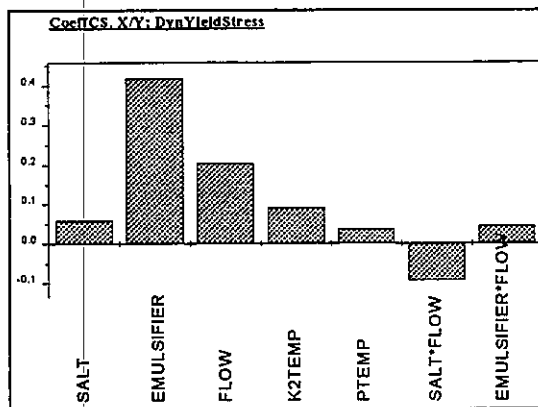


Figure 3: Coefficient plot for DynYieldStress

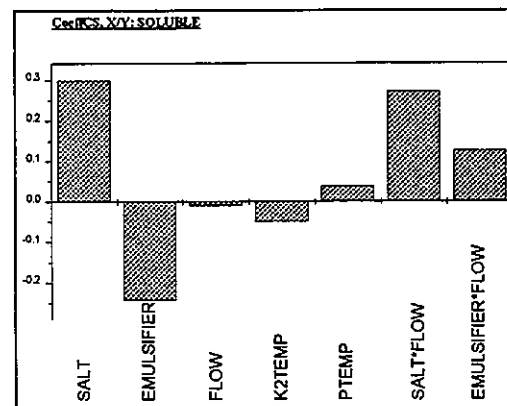


Figure 4: Coefficient plot for SOLUBLE

The mode of action of the three significant variables can be summarised as follows. High salt content will increase the amount of phase separation (conclusion from model studies and microscopy, reported elsewhere) and thus alter the internal structure of the water phase, reflected in a looser structure. PGPR stabilises larger, more open water domains while the monoglyceride rich emulsifier will favour smaller, partially flocculated, droplets. A high flow rate will cause the structure formation to take place after the processing line, giving a firmer, more undisturbed structure. Lower flow rates will give a structure which is subjected to extensive shearing before leaving the process line resulting in a softer consistency. However, if a phase separation in the water phase takes place, the mechanical stability of the water droplets may increase. This may explain the observed interaction between the flow and the salt content. At low salt content, the phase separation of proteins will be limited and the mechanical strength of the water droplets will be lower. At low flow rates, the shearing action will then destroy any structure formed in the product and a soft product will be obtained, as described above. At high flow rates, the product will crystallise predominantly in the package and the structure will be determined mainly by the crystalline fat. However, at high salt content, the mechanical stability of the water domains will increase due to the phase separation. At low flow rates, the water domains will decrease in size under the influence of shearing and form a flocculated droplet structure with a harder consistency. At higher flow rates the stabilised water domains will

stay intact during the processing and a open and soft structure will be obtained.

The results indicate that phase separation in the water phase can play an important role for the texture/consistency development in low-fat spreads. It is, however, important to adjust the processing rate to the kinetics of fat crystallisation and phase separation in order to optimise the structure and sensory properties.

Conclusions

The structure formation in model low-fat spreads was investigated in a pilot scale experiment based on an experimental design. The structure was determined using rheological measurements and sensory analysis. The variables investigated were salt content, emulsifier composition, residence time before crystallisation (flow rate) and temperature before crystallisation. Modelling was done using PLS (Partial Least Squares) regression and models were refined until satisfactory results were obtained.

Flow rate, emulsifier ratio and salt content were the most significant variables in the study. A significant interaction between flow rate and salt content was observed. The response variables could be divided into two, inversely correlated, groups. The first group of variables would have high values if the structure was soft and open while the second group would have high values if the structure was more closed and rigid.

The results indicate that the postulated phase separation between gelatine and milk proteins indeed may be of significant importance for determining the structure and texture of low-fat spreads. It is also seen that the consistency and sensory properties can be varied in a large interval by adjusting the processing rate to the kinetics of fat crystallisation and protein phase separation.

Acknowledgements

This work is a part of the NordFood project 93183 "Structures in fat-continuous foods". The financial support to the project by Nordic Industrial Fund and the participating industries is gratefully acknowledged. The skilful technical assistance of Mr Hans Ringblom is appreciated.

References

1. Rohm, H., Rheological behaviour of butter at large deformations, *J Texture Studies*, 24, (1993), 139-155
2. Rohm, H. & Weidinger, K.-H., Rheological behaviour of butter at small deformations, *J Texture Studies*, 24, (1993), 157-172
3. Rousseau, D., Hill, A.R., Marangoni, A.G., Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 3. Rheology, *JAACS*, 73(8), (1996), 983-989
4. Rousseau, D., Hill, A.R., Marangoni, A.G., Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism, *JAACS*, 73(8), (1996), 973-981
5. Juriaanse, A.C., Heertje, I., Microstructure of shortenings, margarine and butter - a review, *Food Microstructure*, 7, (1988), 181-188
6. Haighton, A.J., Die Konsistenz von Margarine und Fetten, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 65(6), (1963), 479-482
7. Heertje, I., van Eendenburg, J., Cornelissen, J.M., Juriaanse, A.C., The effect of processing on some microstructural characteristics of fat spreads, *Food Microstructure*, 7, (1988), 189-193
8. Johansson, D., Bergenstahl, B., Lecithins in oil-continuous emulsions. Fat crystal wetting and interfacial tension, *JAACS*, 72(2), (1995), 205-211
9. Johansson, D., Bergenstahl, B., The influence of food emulsifiers on fat and sugar dispersions in oils. III. Water content, purity of oils, *JAACS*, 69(8), (1992), 728-733

Analyse rhéologique de 12 variétés de fromages à pâte dure ou semi-dure

Yolande Noël, Christine Achilleos

¹ INRA, Technologie et Analyses Laitières, Poligny, France

Résumé - L'analyse rhéologique de 12 variétés de fromages européens à pâte dure et semi-dure a été réalisée avec 3 méthodes : la compression uniaxiale à vitesse constante, la compression dynamique et la relaxation. Chaque variété de fromage a donné une signature rhéologique spécifique. Les 3 méthodes rhéologiques ont apporté des informations complémentaires sur les propriétés rhéologiques de chaque variété de fromage. L'analyse rhéologique peut donc participer à l'identification de la spécificité des fromages. Elle représente un potentiel utile dans la recherche des critères de définition des produits devenus indispensables avec l'ouverture du marché européen et plus généralement du marché mondial.

Summary - Rheological analysis have been performed with 3 methods on 12 european hard and semi-hard cheese varieties : uniaxial compression at constant displacement rate, dynamic compression and relaxation. Each cheese variety has shown a specific rheological signature. The 3 rheological methods appeared complementary for describing the rheological properties of each cheese variety.

Rheological analysis can contribute to the identification of cheese specificity. This is a useful potential in the research of criterion to define food products, criterion necessary with the openness of the european and world markets.

Introduction

Le développement des marchés internationaux suscite une demande forte de critères d'identification des produits alimentaires. Les indices de composition, qui restent indispensables, ont cependant leur limite notamment lorsque la qualité finale du produit résulte d'un processus de maturation, comme dans le cas des fromages. La caractérisation des propriétés sensorielles du produit final représente une stratégie alternative, explorée avec succès dans le cas de l'huile d'olive (FLAIR Action concertée 0046) et du vin.

Le projet européen AIR 2322 avait pour objectif la mise au point d'une méthodologie commune de caractérisation des propriétés sensorielles des fromages à pâte dure ou semi-dure. Une approche instrumentale des propriétés de texture de ces fromages a été engagée en parallèle. Le poster présente les résultats de l'analyse rhéologique, réalisée sur les 12 variétés de fromages sélectionnés, avec 3 méthodes différentes, la compression uniaxiale à vitesse constante, la compression dynamique et la relaxation. Chaque variété de fromage produit une signature rhéologique particulière. Ce résultat ouvre des perspectives en matière de caractérisation de l'identité des fromages.

Matériels et méthodes

Les 12 variétés de fromages

Les 12 variétés de fromages testées étaient les suivantes : Caerphilly et Cheddar (GB), Comté (FR), Danbo (DK), Édam (DK), Emmental (CH), Fontine (IT), Gouda (DK), Jarlsberg (NO), Parmigiano Reggiano (IT), Svenbo (GE), Sbrinz (CH). Les fromages ont été achetés dans chaque pays par les participants au projet AIR2322, et expédié à l'INRA (Poligny, FR) dans des conteneurs réfrigérés par l'intermédiaire d'un service de transport rapide. Les échantillons ont été stockés à 4°C au plus 4 jours jusqu'à la mise en œuvre des tests rhéologiques.

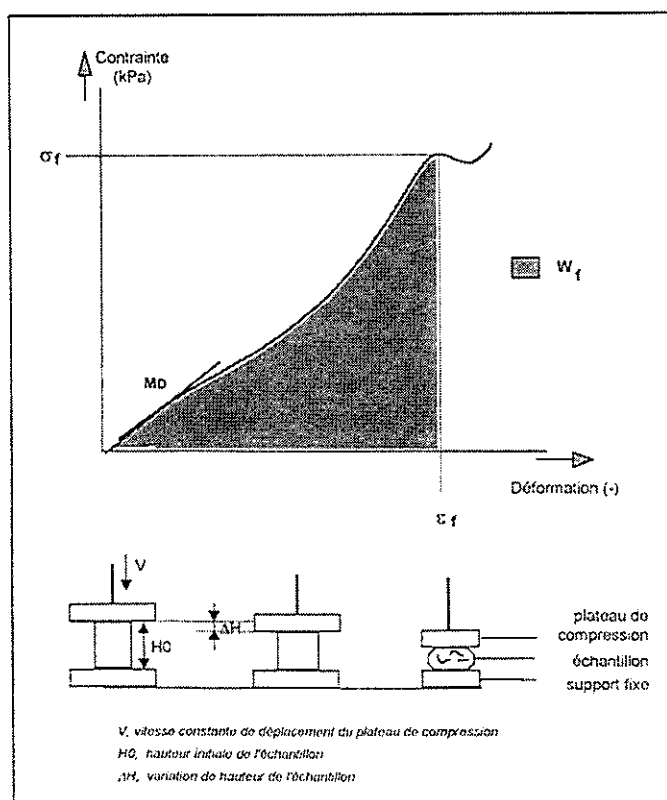
Les fromages étaient mis dans une enceinte régulée à 15°C pendant les 12 heures précédant l'analyse, puis échantillonnés à l'aide d'un emporte-pièce et d'un dispositif à fils parallèles. Les échantillons étaient ensuite replacés dans l'enceinte régulée pendant environ 1h jusqu'au moment du test.

La compression uniaxiale à vitesse constante

La figure 1 représente le schéma de principe du test. L'appareil utilisé était le système TA-XT2 (RHEO, Champlan, France). Les conditions de mise en œuvre correspondaient à celles recommandées par le groupe d'experts de la Fédération Internationale de Laiterie (FIL E703). Un échantillon cylindrique de dimension connue (rapport hauteur/diamètre >1,1) était comprimé jusqu'à un taux maximum de compression supérieur à la déformation à la fracture : 50%, 60% ou 80% selon les fromages. L'outil de compression se déplaçait à vitesse constante, soit 0,8 mm/s. Les courbes de compression sont représentées sous la forme de profils 'contrainte - déformation selon Cauchy. Quatre échantillons prélevés dans le même morceau de fromage ont été testés.

Figure 1 : Représentation d'une courbe de compression et du schéma de principe du test de compression uniaxiale à vitesse constante.

M_D module de déformabilité
 σ_f contrainte à la fracture
 ε_f déformation à la fracture
 W_f énergie à la fracture

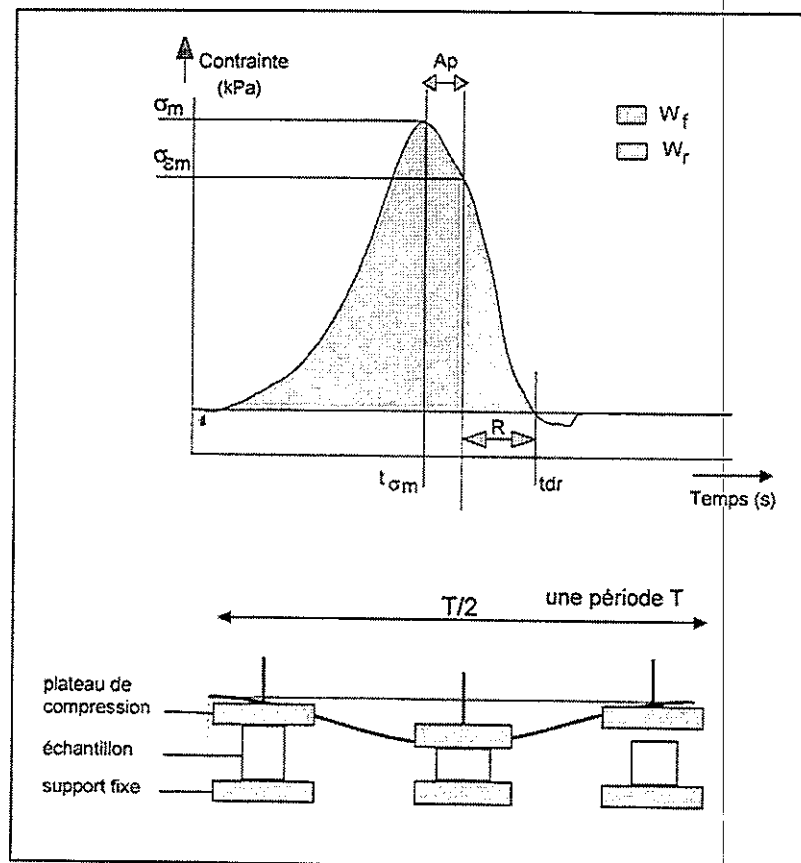


La compression dynamique

Le test a été mis en œuvre avec le SATA (Système de l'Analyse de la Texture des Aliments), appareil développé par l'INRA (Salé et al, 1984). La figure 2 représente le schéma de principe du test. Un échantillon cylindrique de dimension connue était comprimé avec un outil animé d'un mouvement sinusoïdal de fréquence 5 Hz et d'amplitude telle que le taux de déformation maximum appliqué au produit atteignait 50%. Ces conditions correspondent à une déformation selon Cauchy de 0,5 et une vitesse de déformation selon Cauchy de $7,85 \text{ s}^{-1}$. A partir de la force mesurée, ou résistance mécanique de l'échantillon, la contrainte a été calculée et représentée sous la forme d'un spectre mécanique 'contrainte - temps'. Chaque spectre mécanique a été caractérisé par les paramètres indiqués sur la figure 2, sélectionnés d'après les travaux de Noël et Salé (1984) et Lepetit et Salé (1985).

Figure 2 : Schéma de principe du test de compression dynamique et réponse d'un échantillon de fromage.

σ_m contrainte maximum et l'abscisse de temps associé $t_{\sigma m}$
 $\sigma_{\sigma m}$ contrainte à la déformation maximum
 A_p déphasage
 R recouvrance
 t_{dr} temps associé à la fin de la recouvrance
 W_f travail fourni pendant la phase de compression de l'échantillon
 W_r travail restitué par l'échantillon pendant la seconde moitié du cycle de compression



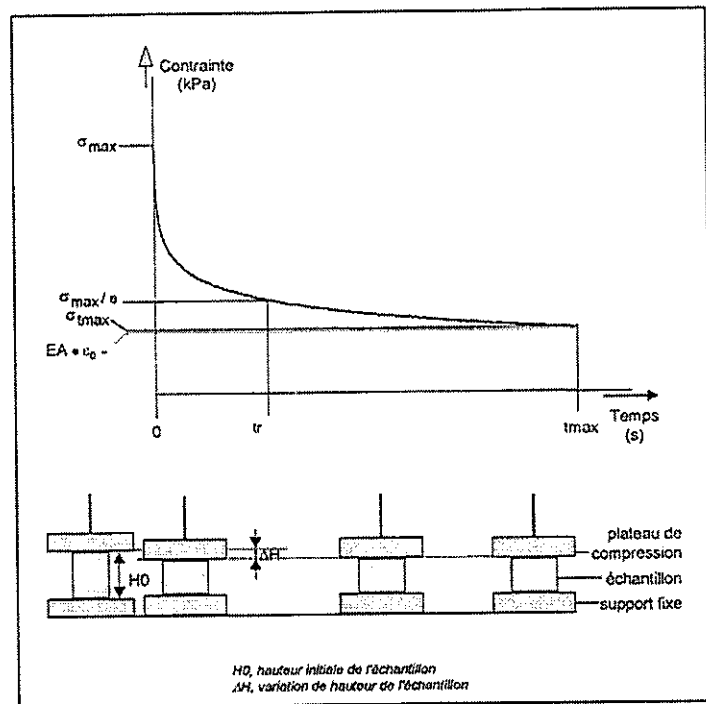
Le test de relaxation

La figure 3 représente le schéma de principe du test mis en œuvre avec l'appareil TA-XT2. L'échantillon cylindrique était comprimé initialement jusqu'à un taux de déformation de 10%, puis l'évolution de sa résistance mécanique (force, N) était mesurée pendant 3 min. Les paramètres caractéristiques de la courbe de relaxation ont été calculés selon la procédure proposée par Peleg et Normand (1983) : la contrainte

initiale σ_m (kPa), le temps de relaxation t_r (s), le module résiduel E_A (kPa) et les 2 constantes k_1 et k_2 qui représentent respectivement la vitesse initiale de relaxation et le degré de solidité du matériau.

Figure 3 : Schéma de principe du test de relaxation et réponse d'un échantillon de fromage avec indication des paramètres calculés.

σ_{max} , contrainte maximum
 t_r , temps pour lequel la contrainte maximum a été réduite dans le rapport $1/e$ (σ_{max}/e)
 σ_{max} , contrainte à la fin du test de relaxation
 $E_A = v_0$, module résiduel



Résultats et discussion

Compression uniaxiale à vitesse constante

Un exemple de courbe de compression ou profil rhéologique, est donné sur le poster pour chaque variété de fromage. Chaque profil apparaît comme une signature rhéologique de la variété de fromage.

Les profils rhéologiques des 12 variétés de fromages se répartissent en 2 groupes principaux. Le premier groupe est caractérisé par un module de déformabilité élevé, ce qui signifie une élasticité limitée, et une déformation à la fracture faible. Il comporte les variétés suivantes : Parmigiano Reggiano, Sbrinz, Caerphilly et Cheddar. Ces propriétés rhéologiques correspondent à la friabilité, propriété sensorielle connue de ces variétés de fromages. Le second groupe de fromages présente des modules de déformabilité plus faibles, et des valeurs de la déformation à la fracture élevées ($\epsilon_f > 0,50$). Dans ce groupe, le Comté présente une déformation à la fracture comprise entre 0,50 et 0,60 ; les fromages Emmental, Danbo, Édam, Svenbo et Jarlsberg présente des valeurs intermédiaires de la déformation à la fracture (entre 0,60 et 0,70) ; les fromages Fontina et Gouda ont des valeurs de ϵ_f les plus élevées (supérieures à 0,70). Tous ces fromages ont un comportement mécanique plutôt élastique et déformable. Une subdivision de ce deuxième groupe basée sur les niveaux de valeurs de la contrainte à la fracture et de l'énergie à la fracture peut être envisagée. Une Analyse en Composantes Principales (ACP) réalisée avec SAS (version 6.09 sous Unix, SAS Institute, USA) a montré que

près de 83% de la variabilité totale était représenté sur le premier plan principal. Le premier axe principal, déterminé par le module de déformabilité et la déformation à la fracture, représentait essentiellement les propriétés élastiques et l'aptitude à la déformation des pâtes de fromages. Le second axe principal, déterminé par la contrainte et l'énergie à la fracture, correspondait à la résistance mécanique à la fracture des fromages.

Compression dynamique

Le poster montre des exemples des spectres mécaniques obtenus pour chaque variété de fromages avec le SATA. La figure montre l'existence de deux groupes principaux de fromages. Le premier groupe réunit 4 variétés de fromages (Cheddar, Caerphilly, Parmigiano Reggiano et Sbrinz) qui présente un spectre sensiblement aplati, forme qui suggère un comportement avec une composante plutôt plastique. Le second groupe réunit toutes les autres variétés de fromages, avec un maximum de contrainte plus proche de la demi-période du cycle de compression, comportement qui traduit une composante élastique dominante, avec néanmoins l'existence d'une composante visqueuse. Les niveaux de contrainte différencient les fromages dans ce groupe. L'Analyse en Composantes Principales a montré que 97% de la variabilité totale des données était représentée sur les 2 premiers axes principaux. Les fromages étaient distribués autour de 4 axes d'interprétation. L'un des axes, correspondant à la recouvrance et à la déformation à la contrainte maximum, décrivait plutôt les propriétés élastiques des fromages. Un second axe associé au travail restitué rendait compte des propriétés élastiques retardées des fromages. Un troisième axe d'interprétation, représenté par la contrainte maximum et la contrainte à la déformation maximum, décrivait la résistance mécanique globale des différents fromages. Le quatrième axe d'interprétation, plus délicat à analyser, était décrit par la contrainte à la vitesse de déformation maximum (localisée au $\frac{1}{4}$ de période du cycle de compression) et le travail fourni pendant la première moitié du cycle de compression.

Relaxation

Le poster donne une représentation en étoile des paramètres de relaxation évalués sur chacune des 12 variétés de fromages. Cette représentation a été jugée plus pertinente que les courbes de relaxation pour illustrer les différences entre les fromages. Elle souligne le potentiel du test de relaxation pour discriminer les variétés de fromages.

L'analyse multidimensionnelle des données de relaxation a montré que les 2 premières composantes principales représentaient plus de 93% de la variabilité totale. Les paramètres du test de relaxation dessinaient deux axes d'interprétation sur ce premier plan. L'axe d'interprétation, décrit par la contrainte maximum (ou contrainte initiale du test de relaxation), la contrainte à la fin du test de relaxation et le module résiduel, correspondait essentiellement à la résistance mécanique des fromages. Le second axe d'interprétation, représenté par le temps de relaxation et les 2 constantes du modèle linéarisé de Peleg et Normand (1983), serait plutôt associé aux propriétés viscoélastiques des fromages.

Remarques finales - Perspectives

Chaque variété testée dans la famille des fromages à pâte dure ou semi-dure a sa propre signature rhéologique. L'analyse rhéologique peut donc être utilisée comme l'un des moyens analytiques susceptibles de participer à l'identification des fromages, en complément et/ou en combinaison avec les analyses de composition chimique. Cette démarche d'identification aborde les propriétés de texture et doit être complétée par la caractérisation des propriétés olfacto-gustatives.

L'analyse en compression uniaxiale à vitesse constante de déplacement, test simple à mettre en œuvre, donne accès aux propriétés élastiques et à la résistance à la fracture de la structure des fromages. La compression dynamique et le test de relaxation mettent en évidence les propriétés viscoélastiques des fromages pour des temps de réponse différents. Des études en cours utilisent ces méthodes pour mieux comprendre l'élaboration des propriétés de texture des fromages en cours de fabrication et d'affinage, c'est à dire les propriétés de structure.

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet européen AIR 2322 (Action Concertée AIR3.CT94.2322) financé par la DGXII.

Références

- Lepetit J, Salé P, 1985. Analyse du comportement rhéologique de la viande par une méthode de compression sinusoïdale. *Sci Alim* 5, 521-540
- Noël Y, Salé P, 1984. Theoretical responses of different rheological models to a sinusoidal compression in a transient state. *J Texture Stud* 15, 115-130
- Peleg M, Normand M D, 1983. Comparison of two methods for stress relaxation data representation of solid foods. *Rheol Acta* 22, 108-113
- Salé P, Noël Y, Lasteyras A, Oléon C, 1984. A sinusoidal compression system to study rheological properties of foods in the transient state. *J Texture Stud* 15, 130 - 114

"Comportement rhéologique de gels alimentaires à base d'amidons"

P. Sabre, Y. Bourteel, F. Bouvier, M. Serpelloni
Roquette - R&D - 62136 Lestrem

Résumé

Roquette étant producteur d'amidons pour diverses industries dont l'industrie alimentaire, nous nous sommes intéressés à la caractérisation rhéologique de suspensions d'amidons et à l'évolution, dans le temps, du comportement rhéologique de ces suspensions vers une structure gélifiée. Notre étude, qui a porté sur un amidon de maïs et une fécule de pomme de terre, montre que l'analyse oscillatoire, pratiquée dans les premières heures après cuisson / solubilisation et refroidissement de l'amidon, permet de déceler de façon précoce le phénomène de rétrogradation, de différencier le comportement de l'amidon de maïs de celui de la fécule de pomme de terre, et donc peut se substituer à des tests usuels de compression / relaxation pratiqués sur une période de plusieurs jours pour des gels conservés à 4°C.

Abstract

As Roquette produces starches for many industries among which food industry, we have characterized the rheological behaviour of starch suspensions during storage, and their evolution toward a gel structure. Our study which concerns corn and potato starches, shows that it is possible to point out the retrogradation phenomenon early, thanks to dynamic analysis during the first hours after cooking and solubilisation of starch material ; we have also shown that, by this way, it is possible to distinguish between corn and potato starch. Thus, these oscillatory measurements can take the place of usual compression / relaxation tests, performed during several days storage at 4°C.

1. Introduction

L'amidon, polymère glucidique composé de molécules linéaires (amylose) et ramifiées (amylopectine), se présente physiquement sous forme de granules qui gonflent en présence d'eau sous l'effet de la chaleur. On obtient alors un empois d'amidon, qui au refroidissement puis au cours du temps, évolue vers une structure de gel en raison de l'association (en priorité) des molécules linéaires qui constituent l'amylose : c'est la rétrogradation (1). Les amidons utilisés dans l'industrie alimentaire le sont en général pour leurs propriétés viscosifiantes, épaississantes. Mais, dans certaines applications telles que certains desserts laitiers par exemple, ils peuvent être sélectionnés pour leur aptitude finale à conférer au produit formulé une texture gélifiée et sont en général, dans ce cas, associés à d'autres hydrocolloïdes au pouvoir gélifiant élevé tels que xanthane, ou carraghénanes.

Roquette étant producteur d'amidons pour l'industrie alimentaire, nous nous sommes intéressés à la caractérisation rhéologique de gels à base d'amidons et à l'évolution, dans le temps, du comportement rhéologique de ces gels. En effet, la demande industrielle se situe au niveau d'un "matériau" certes gélifié, mais stable dans le temps. Pour ce faire, et sur la base d'amidons particulièrement aptes à former un gel i.e., riches en amylose, nous avons développé des tests selon différents modes de sollicitation : en régime continu, transitoire et dynamique.

Les tests usuels permettant de caractériser la texture de gels d'amidon sont ceux faisant appel à la compression : contrainte à la rupture, module d'élasticité... Ils sont pratiqués sur une période de temps couvrant plusieurs jours, voir semaines, et dans des conditions similaires ou proches des conditions de stockage et d'usage. Par exemple, les empois peuvent être soumis à des cycles de congélation / décongélation, ou parfois simplement un stockage prolongé à 4°C. Nous avons voulu savoir si l'analyse oscillatoire permettait de déceler le phénomène de rétrogradation de façon précoce, c'est-à-dire pendant les premières heures après cuisson et refroidissement de l'empois, et ainsi se substituer aux tests usuels.

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation des empois d'amidon

Les amidons utilisés sont l'amidon de maïs et la féculé de pomme de terre (fig. 1), tout deux produits par Roquette et qui donnent respectivement des gels "ferme" et "souple" :

- humidité : 13 % pour le maïs, 20 % pour la féculé,
- amylose : 24 % pour le maïs, 20 % pour la féculé,
- amylopectine : 76 % pour le maïs, 80 % pour la féculé.

Les amidons sont dispersés dans l'eau à la concentration de 6.5 % en poids humide. Le lait obtenu après dispersion de la poudre d'amidon dans l'eau est cuit dans un réacteur sous agitation permanente (montée rapide en température jusqu'à 100°C, puis cuisson pendant 10 minutes alors que la température passe de 100 à 95°C). La vitesse de rotation de l'agitateur est de 700 tours/minute.

Une petite partie de l'empois est utilisée pour les tests dynamiques (voir § 2.2.) que l'on exécute immédiatement. L'autre partie de l'empois est moulée pour les tests en compression / relaxation. Une fois moulé, l'empois est stocké à 4°C, au réfrigérateur.

2.2. Tests dynamiques en microdéformation

Ils permettent de suivre le processus de gélification depuis le début du refroidissement de l'empois jusqu'à sa solidification, puis de suivre son évolution pendant une vingtaine d'heures. Ces tests ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de marque Carri-Med.

Le système de mesure est un ensemble cône / plan (cône tronqué, 4 cm, 2°). L'empois chaud est placé entre le plateau et le mobile, et l'ensemble recouvert d'huile de silicone de façon à éviter le dessèchement de l'empois pendant l'analyse. Le comportement rhéologique de l'empois est évalué selon 3 protocoles différents.

- **Cinétique de refroidissement** : mesure des modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') au cours du refroidissement de 60°C à 10°C (la vitesse de refroidissement est de 1°C par minute). Ce test est effectué en contrôlant la déformation, ce qui est imposé par le fait que le produit passe de l'état liquide à l'état solide.
- **Evolution cinétique** (mesure de G' et G'' en fonction du temps) et **balayage - fréquence** (mesure de G' et G'' en fonction de la fréquence d'oscillation).

Dans tous les cas, la déformation imposée est de 4 milliradians, la fréquence d'analyse de 0,05 Hz pour les empois à base de féculé et de 0,01 Hz pour ceux à base d'amidon de maïs. La température est de 8°C pour les balayages - fréquence et temps.

2.3. Tests en grande déformation : compression, relaxation

Ils sont effectués à l'aide d'un appareil de traction - compression de marque Instron.

- **En compression** : un mobile s'enfonce à vitesse constante dans l'échantillon. L'appareil relève la force nécessaire à cet enfoncement, jusqu'à la rupture du produit testé. Les valeurs obtenues sont celles d'une force en fonction de l'enfoncement (fig. 2). Dans le cas de cette étude, la vitesse de déformation du matériau est de 10 mm/min. Le capteur de force possède une sensibilité de 0,002 N et la variation de force exprimant la rupture de la surface du matériau est 0,002 N. Nous définissons la fermeté du gel comme la contrainte à la rupture divisée par l'enfoncement, et s'exprimant donc en N/cm³. La contrainte à la rupture est déduite de la force à la rupture mesurée par l'Instron en tenant compte de la variation de la surface du gel pendant la compression. On utilise alors les travaux de Peleg (2).
- **En relaxation** : on provoque une déformation du produit étudié et on mesure l'évolution de la force nécessaire et suffisante pour maintenir cette déformation constante pendant un temps déterminé : ici 100 s. Les valeurs obtenues sont celles d'une force en fonction du temps (fig. 3). La vitesse de déformation préalable est de 10 mm/min, la déformation maximale imposée de 3 mm, et la sensibilité du capteur de force 0,005 N.

La contrainte que l'on désire imposer aux échantillons est une contrainte uni-axiale, de façon à simplifier l'analyse ultérieure des résultats. Il faut donc opérer sur des échantillons démoulés pour ne pas faire intervenir des contraintes latérales provenant du moule. La contrainte imposée est uniformément répartie sur la surface du gel en utilisant un **mobile plan** de dimension supérieure à la surface du gel testé. Les mesures sont faites au bout de 1, 3, 5, 7 et 14 jours de stockage, sur les produits préalablement extraits du réfrigérateur et ramenés à la température ambiante (20°C).

Pour l'interprétation du test de relaxation, on utilise les résultats des travaux de Peleg (3) : à partir des valeurs de la courbe Force / Temps obtenue en relaxation, on calcule : $Y(t) = (F_0 - F(t)) / F_0$ où F_0 est la force à $t = 0$, puis $R(t) = t / Y(t)$.

Le résultat de ces calculs donne $R(t) = K_1 + K_2 \cdot t$.

Les 2 paramètres K_1 et K_2 sont calculés par régression linéaire et interprétés de la façon suivante :

- K_1 a la dimension d'un temps et est lié à la vitesse initiale de relaxation du produit (forme de la courbe) : K_1 est compris entre 0 et l'infini,
- K_2 est une grandeur sans dimension équivalente à l'inverse d'un taux de relaxation : K_2 est compris entre 1 et l'infini.

Un produit purement visqueux se relaxe totalement (le taux de relaxation et K_2 valent alors 1) et rapidement (vitesse élevée, temps petit : K_1 est faible) ; un élastique pur ne se relaxe pas (taux de relaxation nul, K_2 infini) et lentement (K_1 élevé). On voit alors que K_1 et K_2 sont des fonctions croissantes de l'élasticité du produit testé. Seul K_2 sera exploité ici.

3. Résultats - Discussion

3.1. Résultats des tests dynamiques

La fécule gélifie lentement au refroidissement, avec un croisement des modules G' et G'' vers 20°C (fig. 5). Le gel d'amidon de maïs est beaucoup plus consistant (fig. 4) : les valeurs de G' , G'' et η^* sont plus élevées et l'angle de perte ($\tan \delta$) plus faible à 10°C (fig 6). La solidification de l'empois de maïs, qui intervient vers 25°C est beaucoup plus brutale et rapide que celle de l'empois de fécule.

Le gel d'amidon de maïs est d'ailleurs plus résistant (spectres mécaniques, fig. 7 et 8). Cependant, ni dans un cas ni dans l'autre, nous ne sommes en présence de gels "idéaux" puisque G' varie avec la fréquence (fig. 7).

Enfin l'évolution dans le temps des gels d'amidon de maïs et celle de la fécule de pomme de terre se révèlent très différentes (fig. 9 et 10). En effet, sur les 16 premières heures, les modules G' et G'' évoluent beaucoup plus rapidement et fortement pour l'amidon de maïs que pour la fécule de pomme de terre (même si, lorsqu'on agrandit l'échelle de l'axe des modules, on constate que G' et G'' pour la fécule ne sont pas constants au cours du temps). G' et G'' évoluant pratiquement simultanément et à la même vitesse, leur rapport évolue relativement peu. Par contre, il faut noter que l'amidon de maïs, dès les premières heures de l'expérience, présente une $\tan(\delta)$ faible (environ 0,3) alors qu'on voit très nettement que la fécule de pomme de terre n'atteint des valeurs comparables que quelques heures plus tard (fig. 10) : il y a donc bien un

retard à la gélification pour la féculé. De plus, l'amidon de maïs conserve, tout au long des 16 heures, une $\tan(\delta)$ plus faible que la féculé de pomme de terre (gel plus élastique). Enfin, une autre conséquence de cette évolution des modules est que la viscosité complexe η^* chute beaucoup plus rapidement pour l'amidon de maïs que pour la féculé de pomme de terre (fig. 10).

3.2. Dans le domaine des grandes déformations

Le gel d'amidon de maïs est également plus ferme que celui à base de féculé, mais il est surtout considérablement plus élastique (fig. 11 et 12).

Au cours du stockage, la fermeté ainsi que le paramètre K_2 augmentent, aussi bien pour l'amidon de maïs que la féculé ; mais tandis que la fermeté augmente sur les premiers jours, à peu près à la même vitesse pour les 2 matériaux testés, l'élasticité (K_2) augmente beaucoup plus vite pour le maïs que pour la pomme de terre. La fermeté de la féculé se stabilise au bout de 15 jours de stockage, tandis que pour le maïs, elle continue d'augmenter (fig. 11).

Pour l'élasticité de l'amidon de maïs, il semble que la valeur obtenue à 15 jours soit inexploitable : en effet, le gel est devenu très cassant. La fermeté rapportée ici reflète en réalité la contrainte à la rupture, ramenée à la déformation du matériau. Or la déformation au seuil de rupture s'est avérée inférieure à la déformation imposée dans le test de relaxation, enlevant toute signification à la valeur de K_2 obtenue ce jour-là. On considérera donc uniquement les valeurs d'élasticité obtenues sur les 5 premiers jours de stockage, et on constatera qu'elles augmentent beaucoup plus rapidement pour le maïs que pour la pomme de terre (fig. 12).

3.3. Commentaires

Les résultats de l'analyse oscillatoire s'expliquent par le fait, bien connu, que l'amylose rétrograde plus vite que l'amylopectine. La réassociation des chaînes glucidiques lors du refroidissement étant facilitée par leur configuration linéaire trouve ici son illustration : on a beaucoup plus facilement un gel avec l'amidon de maïs qu'avec la féculé, pour laquelle de surcroît le gel est plus souple, plus fragile.

Par ailleurs, il faut noter que si les niveaux de viscosité, de consistance, obtenus avec le maïs sont élevés en raison de la composition moléculaire du matériau, la différence de matière sèche entre les essais réalisés avec l'amidon de maïs et ceux réalisés avec la féculé de pomme de terre en est également la cause.

En ce qui concerne les tests en compression et en relaxation, il est difficile d'imaginer qu'ils soient suffisamment fins pour permettre de distinguer l'influence de l'amylopectine de celle de l'amylose, lors du stockage des gels. Fermeté et élasticité telles qu'elles ont été définies dans cette étude sont toutes deux le résultat de la rétrogradation des deux composantes de l'amidon, et leur évolution croissante dans le temps en est une illustration logique et globale.

Enfin, il semble bien exister une corrélation entre les 2 types de tests (grande et micro déformation). En effet, dès les premières heures de la rétrogradation, la figure 4 montre bien l'évolution rapide du gel d'amidon de maïs par rapport à celle beaucoup plus lente du gel de fécule de pomme de terre. Différence que l'on retrouve dans les tests de compression et relaxation. La réassociation, en priorité des chaînes linéaires d'amylose, est donc perceptible dès les premières heures du stockage.

4. Conclusion

Les tests de relaxation et de compression développés au cours de cet exposé afin d'étudier ce que nous avons appelé l'élasticité et la fermeté de gels d'amidon et de fécule purs, sont suffisamment sensibles et fiables pour caractériser leur rétrogradation à long terme. Cependant, la vitesse de rétrogradation de chacun de ces gels est perceptible dès les premières heures après solubilisation totale de la matière amyliacée (cuisson) et refroidissement grâce à des analyses en régime dynamique. Il apparaît donc que les tests en grande déformation sur une période de plusieurs jours et pratiqués sur des gels conservés à 4°C peuvent être remplacés par des tests relativement rapides (16 h) en régime dynamique, dans ce cas précis. On peut considérer que nous nous sommes placés dans le cas le plus défavorable à la mise en évidence des différences de vitesse de rétrogradation, puisque nous avons choisi de tester un amidon de maïs d'une part et une fécule de pomme de terre d'autre part, pour lesquels les rapports amylose / amylopectine sont proches. Compte tenu des résultats, il est fort probable que nous puissions étendre nos conclusions à des gels à prédominance d'amylose comme à des gels à prédominance d'amylopectine. Mais cela reste à démontrer.

L'intérêt de l'analyse oscillatoire, ici, est de gagner du temps lors de l'évaluation de la stabilité rhéologique d'un produit amyliacé. Si nous avons réalisé cette étude sur des amidons natifs, l'industrie amidonnière a bien évidemment développé des amidons modifiés (physiquement, chimiquement) de façon à obtenir des propriétés fonctionnelles adaptées à différents usages, et notamment des amidons "stabilisés". Il s'agit d'amidons substitués (acétylés ou hydroxypropylés par exemple) les groupements acétate ou oxyde de propylène empêchant le rapprochement des chaînes polyosidiques.

Il sera également nécessaire de vérifier que l'analyse oscillatoire précoce reste un moyen efficace de prédiction du comportement des gels sous grande déformation lorsqu'ils sont soumis en plus à un stress thermique important lors du stockage (congélation / décongélation). Conditions thermiques que l'on peut d'ailleurs envisager de reproduire au cours de l'analyse oscillatoire, de même que l'on pourrait envisager des conditions d'analyse rendant celle-ci plus brève et plus complète à la fois, en un mot plus performante.

5. Références bibliographiques

- (1) Roy L. Whistley, James N. Bemiller, Eugène F. Paschall
"Starch, chemistry and technology". Second edition. Academic Press.
- (2) M. Peleg
"Operational conditions and the stress-strain relationship of solid foods. Theoretical evaluation". Journal of texture studies 8 (1977) 283-295.
- (3) M. Peleg
"Characterization of the stress-relaxation curves of solids foods". Vol. 44, n° 1 (1979) Journal of Food Science - 277.

Figure 1 : Molécules constitutives de l'amidon

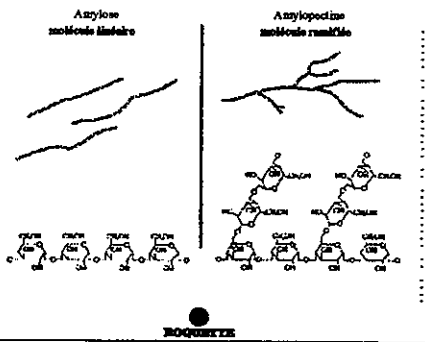


Figure 2 : Exemple de courbe obtenue avec un gel de fécula de pomme de terre selon le test de compression décrit au § 2

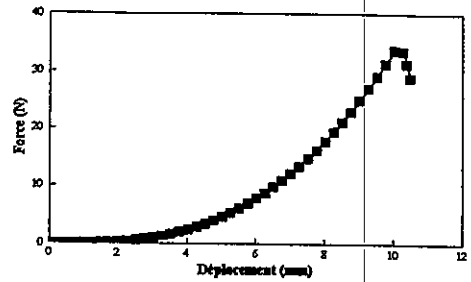


Figure 3 : Exemple de courbe obtenue avec un gel d'amidon de maïs selon le test de relaxation décrit au § 2

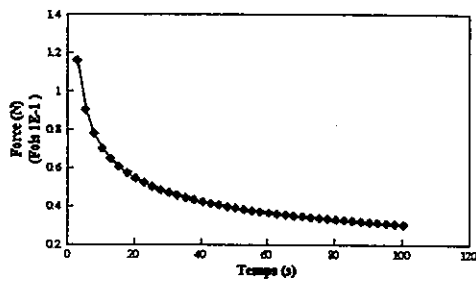


Figure 4 : Etude, en mode dynamique, du refroidissement de l'empois d'amidon de maïs : modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') en fonction de la température de l'empois

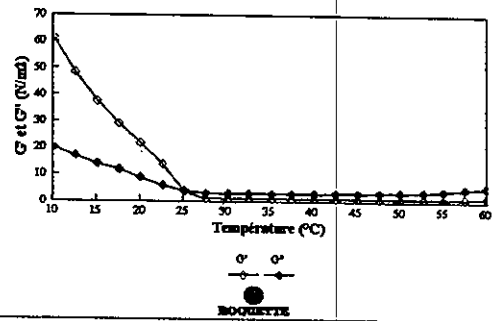


Figure 5 : Etude, en mode dynamique, du refroidissement de l'empois de fécula de pomme de terre : modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') en fonction de la température de l'empois

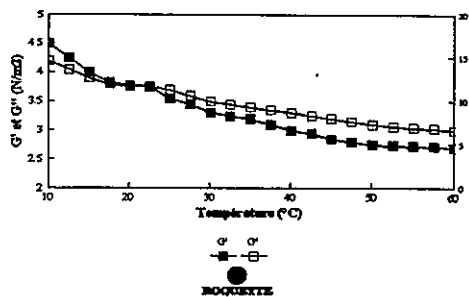


Figure 6 : Etude, en mode dynamique, du refroidissement des empois d'amidon de maïs et de fécula de pomme de terre : tangente de l'angle de perte delta ($\tan \Delta = G''/G'$) en fonction de la température de l'empois

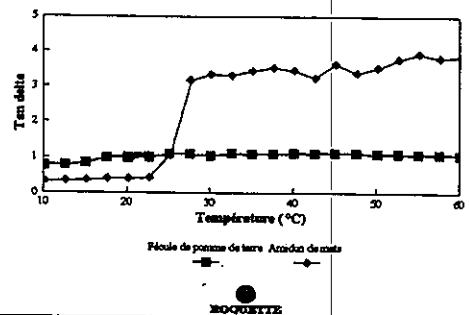


Figure 7 : Spectre mécanique des gels de fécula de pomme de terre et d'amidon de maïs : module d'élasticité (G') et de viscosité (G'') en fonction de la fréquence de sollicitation

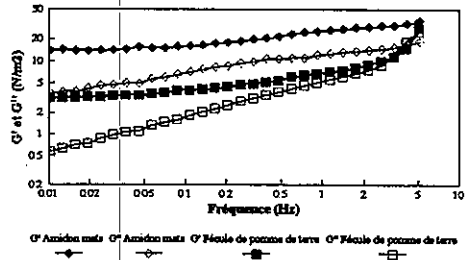


Figure 8 : Tangente de l'angle de perte delta (tan delta = G''/G') en fonction de la fréquence de sollicitation, pour des gels d'amidons de maïs et de fécula de pomme de terre

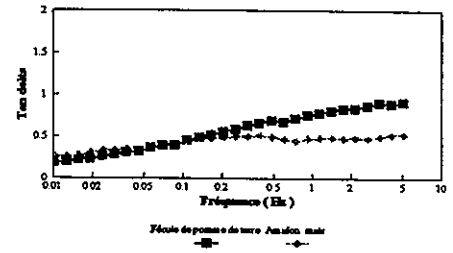


Figure 9 : Evolution (analyse en mode dynamique) des gels d'amidon de maïs et de fécula de pomme de terre au cours des 16 premières heures suivant la formation du gel : modules d'élasticité G' et de viscosité G''

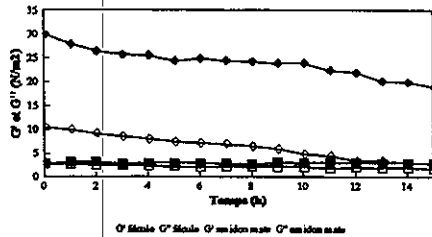


Figure 10 : Evolution (analyse en mode dynamique) des gels d'amidon de maïs et de fécula de pomme de terre au cours des 16 premières heures suivant la formation du gel

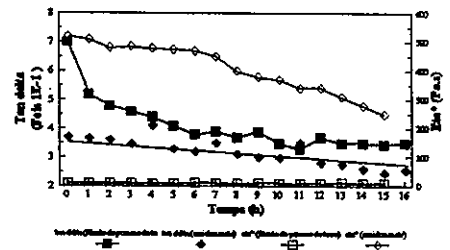


Figure 11 : Fermeté de gels de fécula de pomme de terre et d'amidon de maïs en fonction de la durée de stockage à 4°C

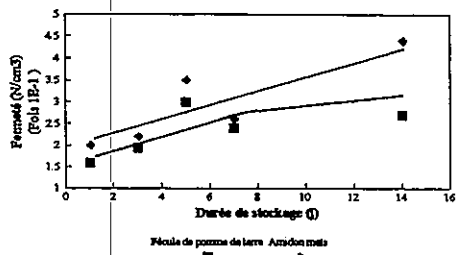
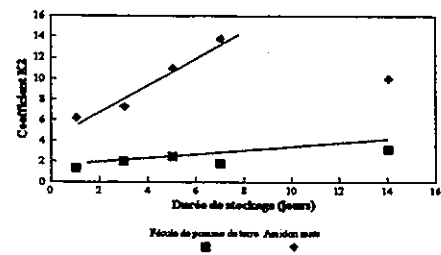


Figure 12 : Coefficient K2 (fonction de l'élasticité du matériau testé) de gels de pomme de terre et d'amidon de maïs, en fonction de la durée de stockage à 4°C



COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DE GELS DE IOTA-CARRAGHÉNANE/LAIT: INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DES MICELLES DE CASÉINE.

V. Langendorff¹, G. Cuvelier¹, B. Launay¹, A. Parker²,
C. G. De Kruif³.

1: ENSIA, Département Science de l'Aliment, Massy - France.

2: Systems Bio-Industries, Centre de Recherche, Division des Additifs Alimentaires, Carentan - France.

3: NIZO, Département de Technologie, Ede - Pays Bas.

Résumé

L'influence des micelles de caséine sur les propriétés rhéologiques des gels de iota-carraghénane a été étudiée par comparaison de mélanges préparés dans du lait et dans du sérum. La présence des micelles de caséine entraîne une augmentation de la température de gélification et de la rigidité des gels, une diminution de la réversibilité thermique et, aux faibles concentrations en carraghénane, la disparition de la récupération thixotropique. L'ensemble des observations conduit à l'hypothèse de l'existence de deux réseaux. Le premier impliquerait les micelles de caséine et serait à l'origine des modifications des propriétés. Le second réseau nécessite une concentration en carraghénane minimum (entre 0,2% et 0,3%) et présente des propriétés comparables aux gels de carraghénane dans le sérum.

Abstract

The influence of casein micelles on the rheological properties of iota-carrageenan gels was studied by comparing mixtures prepared in milk and permeate. The presence of casein micelles increases the gelation temperature and the gel rigidity, decreases the thermal reversibility and removes the thixotropic recovery at low carrageenan concentrations. These results are explained by hypothesising the coexistence of carrageenan/casein micelles and carrageenan/carrageenan networks. It is suggested that the carrageenan/casein micelles network is responsible for the differences between milk and permeate gels. In milk, the carrageenan/carrageenan network only exists at carrageenan concentrations above 0.2%. It has similar properties to a carrageenan gel in permeate.

INTRODUCTION

Les carraghénanes sont très largement mis en oeuvre dans l'industrie laitière, en particulier dans la formulation des desserts lactés. Ce secteur constitue l'un des marchés les plus importants pour les agents de texture en industrie alimentaire. Les interactions spécifiques entre les micelles de caséine et les carraghénanes sont connues pour être à l'origine des textures obtenues (gels, suspensions stabilisées) (1-6).

Les carraghénanes sont des polysaccharides sulfatés extraits d'algues rouges. Le iota-carraghénane ne se solvate totalement qu'à chaud. Dans ces conditions les chaînes sont sous une conformation désordonnée. Au cours du refroidissement et selon les conditions ioniques, il y a transconformation des chaînes de l'état de pelote à celui d'hélice. Les zones de jonction formées par les doubles hélices inter-chaînes conduisent à la structuration d'un réseau tridimensionnel et à l'obtention d'un gel (7). Les gels obtenus à partir de iota-carraghénane sont thermiquement réversibles et présentent la particularité d'être thixotropes (8-9).

Le lait contient environ 3,3% (p/p) de protéines, dont 80% sont des caséines (α , β et κ), et 0,65% (p/p) de minéraux. Son pH est de 6,7. Le pI des caséines est de 4,6 (10). Dans le lait, les caséines ont la particularité de s'organiser en micelles. Un des modèles les plus couramment admis (11) représente les micelles de caséine comme formées par l'association de submicelles liées entre elles par des ponts phosphocalciques. Les submicelles sont des agrégats sphériques de plusieurs molécules de caséines associées par des liaisons hydrophobes et électrostatiques. Les zones hydrophiles des caséines sont orientées vers l'extérieur des submicelles. Les κ -caséines sont majoritairement localisées à la périphérie des micelles. Leur partie C-terminale très hydrophile dépasse la plupart du temps du corps de la micelle et se présente comme une chaîne flexible dans le solvant, formant une "couche de cheveux" solvatée autour de la micelle et lui donnant ainsi une stabilité colloïdale. Une partie de la chaîne de la κ -caséine est chargée positivement, même à des pH supérieurs au pI (2). Cette région serait probablement localisée à l'intérieur de la micelle et non à proximité de la couche chevelue. Le diamètre des micelles varie entre 20 et 300 nm.

Snoeren (3) a montré l'existence d'interactions attractives électrostatiques entre les carraghénanes et la κ -caséine, ce qui n'est pas le cas pour la α_s - et la β -caséine. Il fait l'hypothèse que ceci est dû à la présence de la zone chargée positivement de la κ -caséine, que ne possèdent pas les autres caséines. Il fait également l'hypothèse que ces interactions ont lieu quand les κ -caséines font partie des micelles, malgré leur charge globale négative (3). Il a également été montré que toutes les caséines étaient capables

d'interagir avec les carraghénanes en présence de calcium (déjà présent dans le lait) (1, 12-14).

Malgré leur importance au plan des applications, peu d'études sur les propriétés des mélanges carraghénane-lait ont été publiées. Bien qu'elles soient admises par la plupart des auteurs, il n'existe pas aujourd'hui de preuves formelles d'interactions associatives spécifiques entre carraghénanes et micelles de caséine du lait, hormis les travaux de Dalgleish et Morris (5) à froid en milieu dilué.

Nous avons récemment étudié les interactions carraghénane-lait en établissant les diagrammes de phases à chaud et à froid (15). Ceci nous a conduit à faire l'hypothèse d'un mécanisme impliquant la floculation des micelles par déplétion en présence des chaînes de carraghénane et provoquant à chaud la sédimentation des micelles floculées. Ce mécanisme interviendrait après recouvrement des micelles par les carraghénanes.

Nous nous sommes intéressés ici à l'influence des micelles de caséine sur les propriétés rhéologiques des gels de carraghénane. Pour cela nous avons étudié les propriétés de mélanges carraghénane-sérum et carraghénane-lait contenant différentes concentrations de iota-carraghénane: températures de transition sol-gel, évolution du gel au cours du refroidissement, réversibilité thermique, capacité de restructuration après cisaillement.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Préparation des systèmes

Iota-carraghénane

Nous avons utilisé un échantillon de iota-carraghénane sous forme sodique fourni par SBI.

Les solutions de carraghénane ont été préparées par dispersion de la poudre dans de l'eau distillée ou du sérum sous agitation pendant 10 min à température ambiante, suivi par un chauffage à 70°C pendant 20 min et par 3 min d'agitation à 70°C.

Lait

Nous avons utilisé un lait reconstitué à partir de poudre de lait écrémé bas traitement thermique Nilac fourni par le NIZO (Pays Bas) sur la base de 3,3% de protéines correspondant à 2,6% de caséine pour le lait natif (16). Du lait concentré 1,5 fois a été préparé par dispersion sous agitation de 157,9g de poudre dans 1000g d'eau distillée, à 40°C. Le lait reconstitué est agité 1/2 heure puis reste au repos 1/2 heure à 40°C.

Sérum

Du sérum de lait a été obtenu par la filtration à 50°C de lait

reconstitué à une concentration standard (100g de poudre Nilac pour 1000g d'eau distillée) au travers d'une membrane Amicon fibre creuse (seuil de coupure 0,1 μ m). La filtration est conduite jusqu'à ce que la quantité de sérum obtenue représente 30% de celle du lait initial.

De l'azoture de sodium (0,4g/l) a été ajouté à tous les systèmes contre le développement microbien.

Les mélanges

Les mélanges carraghénane-lait ont été préparés à chaud, par addition de deux volumes de lait concentré 1,5 fois à un volume d'une solution de carraghénane concentrée 3 fois dans l'eau distillée. Chacun de ces systèmes a été préalablement chauffé à 70°C (20min). Le mélange est ensuite agité 3 min à 70°C.

Le pH des mélanges carraghénane-lait et carraghénane-sérum a été maintenu constant et égal à celui du lait (pH6,7 à 20°C). Les concentrations finales de carraghénane dans les mélanges étaient: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 et 0,5 (% p/p).

Méthodes d'étude des propriétés viscoélastiques des mélanges

Les mesures des propriétés viscoélastiques en régime dynamique ont été réalisées au moyen du Rheometrics Fluids Spectrometer (RFSII) muni de cylindres coaxiaux (R1=32mm, R2=33,8mm, h=34,4mm). Les systèmes étudiés ont été introduits à 70°C à l'issue du mélange. Toutes les mesures ont été effectuées dans le domaine viscoélastique linéaire.

Afin d'étudier la gélification et la fusion, les systèmes ont été refroidis de 55°C à 25°C et chauffés de 25°C à 75°C à 0,5°C/min, G' et G'' étant mesurés à 1rad/s. L'amplitude de déformation était fixée durant le refroidissement à 10%, 20% ou 40% selon la concentration en carraghénane et la température. Le point de croisement de G' et G'' ($\tan\delta = G''/G' = 1$) a été utilisé comme une estimation du point de transition sol-gel (ou gel-sol). De même, l'évolution de $\tan\delta$ a été suivie au cours du refroidissement en réalisant des balayages en fréquence (de 0,1 à 10 rad/s) tous les 1°C (avec des paliers de 10min) et à amplitude de déformation fixe.

Les concentrations critiques de gélification dans le lait et le sérum ont été déterminées au moyen de spectres en fréquence (de 0,1 à 100 rad/s) réalisés à 25°C.

Afin d'étudier le comportement thixotrope des mélanges, nous avons cisailé les gels (2min à 100s⁻¹) après 4h de gélification à 25°C. Leur récupération au repos est ensuite suivie au cours du temps (pendant 10h), par mesure de G' à 1rad/s et 5% ou 10% d'amplitude de déformation.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La comparaison des mélanges iota-carraghénane-sérum et iota-carraghénane-lait permet d'étudier l'influence des micelles de caséine sur les propriétés rhéologiques étudiés.

Gélification et fusion

Si nous comparons tout d'abord les températures de gélification des mélanges 0,5% iota-carraghénane-sérum et iota-carraghénane-lait (Fig.1 et 2), nous constatons que la transition sol-gel a lieu dans le lait pour une température plus élevée de près de 10°C par rapport au sérum. Ceci est vrai quelle que soit la concentration en carraghénane.

Par ailleurs, alors que le mélange iota-carraghénane-sérum fond en présentant une hystérésis de quelques degrés, il faut chauffer le mélange iota-carraghénane-lait jusqu'à 69°C pour observer sa fusion (soit plus de 20°C au dessus de sa température de gélification).

Nous observons une différence importante de rigidité des systèmes à 25°C. G' est d'environ 20 Pa dans le sérum contre 70 Pa dans le lait et l'écart relatif a tendance à s'accroître proportionnellement quand la concentration en carraghénane diminue.

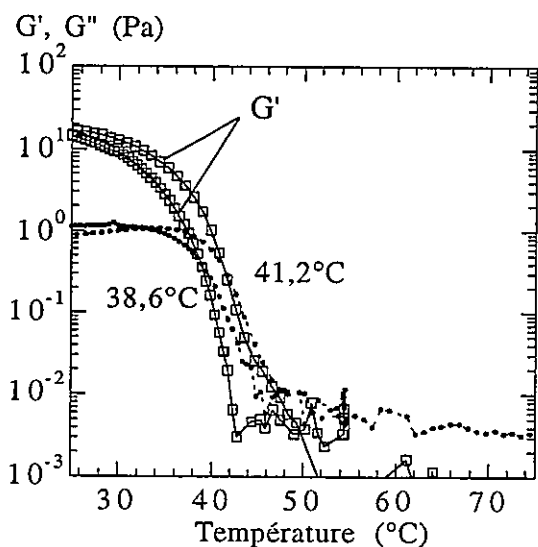


Figure 1: Refroidissement et chauffage de 0,5% iota-sérum à 0,5°C/min, 1rad/s.

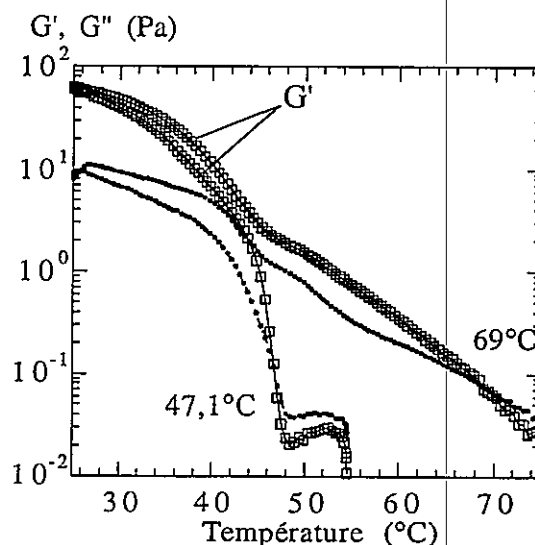


Figure 2: Refroidissement et chauffage de 0,5% iota-lait à 0,5°C/min, 1rad/s.

Si l'on observe plus précisément l'évolution des propriétés au cours de la gélification du mélange iota-carraghénane-lait (Fig.2), on constate, après la transition sol-gel à environ 47°C, une inflexion de l'évolution de G' autour de 37°-38°C. Au cours de la fusion de ce mélange, on observe une première diminution de G' vers 39°-40°C, le système ne passant la transition gel-sol qu'à beaucoup plus haute température (68°-70°C).

L'évolution des $\tan\delta$ à différentes fréquences au cours du refroidissement permet d'observer d'une manière plus précise la différence d'évolution des deux gels de carraghénane, dans le sérum et le lait. Pour le mélange 0,5% iota-carraghénane-sérum (Fig.3), les valeurs de $\tan\delta$ diminuent fortement au cours du refroidissement et deviennent inférieures à 1 autour de 39°C (gélification), puis continuent de diminuer traduisant le renforcement du réseau gélifié. Si l'on considère que le point de croisement des $\tan\delta$ correspond au point critique de percolation (9 et 17), la température critique de gélification se situe vers 38,5°C. Ceci confirme la première approximation de température de gélification obtenue par le croisement de G' et G'' à 1 rad/s (38,6°C).

Pour le mélange 0,5% iota-carraghénane-lait (Fig.4) on observe clairement deux niveaux critiques de changement des propriétés. Les valeurs de $\tan\delta$ diminuent d'abord fortement au cours du refroidissement et deviennent inférieures à 1 autour de 48°C, ce qui correspond à la transition sol-gel. Puis une seconde diminution marquée des $\tan\delta$ se produit vers 37°-38°C. Cette seconde diminution traduit l'établissement d'un nouveau réseau en dessous de cette température. Celui-ci peut être couplé ou non au précédent. Il est à remarquer que les variations de $\tan\delta$ avec la fréquence sont minimales dans ces deux domaines de température et que l'apparition du premier réseau coïncide avec le début de la transconformation des chaînes de iota-carraghénane (autour de 46°-48°C dans du sérum, température déterminée par mesure de polarimétrie) tandis que le second (autour de 38°C) correspond au point de gel du iota-carraghénane dans le sérum.

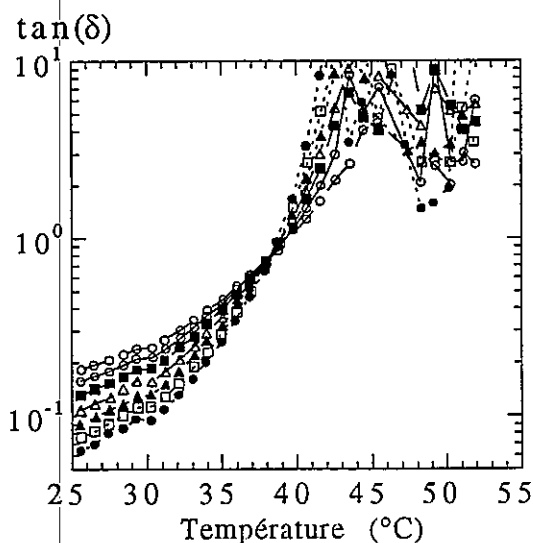


Figure 3: Refroidissement de 0,5% iota-sérum à 0,5°C/min, de 0,1 à 10 rad/s.

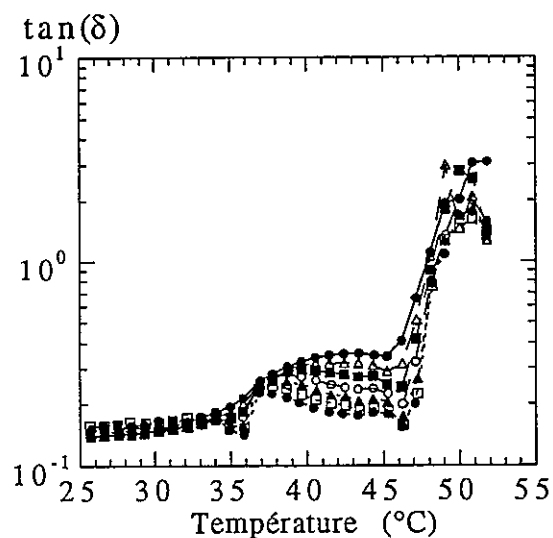


Figure 4: Refroidissement de 0,5% iota-lait à 0,5°C/min, de 0,1 à 10 rad/s.

L'ensemble de ces résultats nous amène aux hypothèses suivantes:

- Il existerait **deux types de réseaux** dans les mélanges iota-carraghénane-lait (deux températures caractéristiques au cours de la gélification).

- un premier réseau impliquerait les micelles de caséine:

Une première hypothèse qui ne semble pas suffire à elle seule serait celle d'un réseau de micelles de caséine formé par déplétion du fait du passage des chaînes de carraghénane sous forme hélice. En effet, la floculation par déplétion est observée au-dessus de la température de transconformation des carraghénanes, ainsi, à chaud, elle conduit à la sédimentation du système mais ne suffit pas à constituer un réseau gélifié (15). En revanche, si nous considérons que les chaînes de carraghénane recouvrent les micelles de caséine à chaud (15), la transconformation permettrait, par des liaisons entre carraghénanes adsorbés, de créer un réseau continu de micelles de caséine floculées. Ceci expliquerait que la gélification corresponde à la température de transconformation des carraghénanes.

- un deuxième réseau serait formé par association carraghénane - carraghénane. Ce deuxième réseau assurerait l'essentiel de la rigidité du système au niveau de concentration en carraghénane considéré (0,5%) et serait thermiquement réversible. Il serait responsable de l'inflexion enregistrée au cours de la gélification et de la fusion du gel iota-carraghénane-lait (Fig.2) à une température proche de la température de gélification et de fusion du gel carraghénane-sérum.

Pour expliquer l'important effet de synergie observé en présence de micelles (niveau de rigidité atteint pour le mélange carraghénane-lait) on peut invoquer un effet d'exclusion entre les deux réseaux, entraînant une augmentation de la concentration apparente en polymère du réseau carraghénane-carraghénane aussi bien que l'existence d'un couplage entre les deux réseaux.

D'autres éléments viennent conforter ces hypothèses de structuration des mélanges carraghénane-lait en deux réseaux. Si nous abaissons la concentration en carraghénane à 0,2% ou 0,1%, nous observons pour les mélanges carraghénane-lait la quasi disparition du réseau carraghénane-carraghénane à 37°C. Seule subsiste la transition sol-gel vers 47°C comme le montre l'évolution des valeurs de $\tan\delta$ (Fig.5). Ce réseau unique est formé à une température bien supérieure à celle du réseau de carraghénane dans le sérum. L'essai de fusion du gel 0,1% iota-carraghénane-lait confirme d'autre part ces hypothèses (Fig.6) puisqu'à 70°C, le gel ne fond pas et ne présente qu'une faible diminution de module. Nous

avons d'ailleurs observé que moins il y avait de carraghénane, plus il était difficile de fondre un mélange carraghénane-lait. Ces résultats sont compatibles avec la disparition progressive du réseau carraghénane-carraghénane laissant seul le réseau de micelles de caséine, dont les liaisons seraient beaucoup plus difficilement thermiquement réversibles.

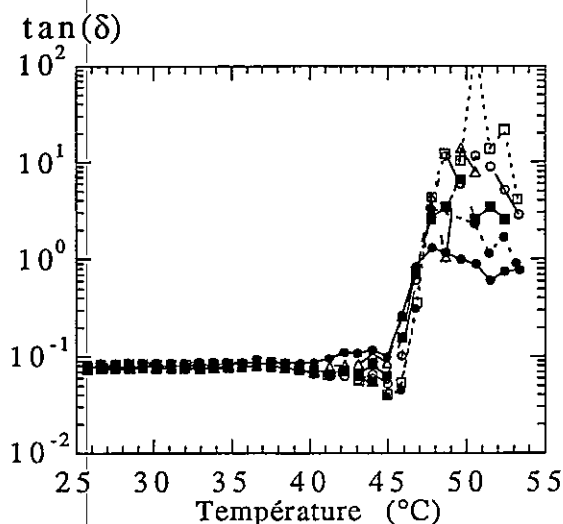


Figure 5: Refroidissement de 0,1% iota-lait à 0,5°C/min de 0,1 à 10 rad/s.

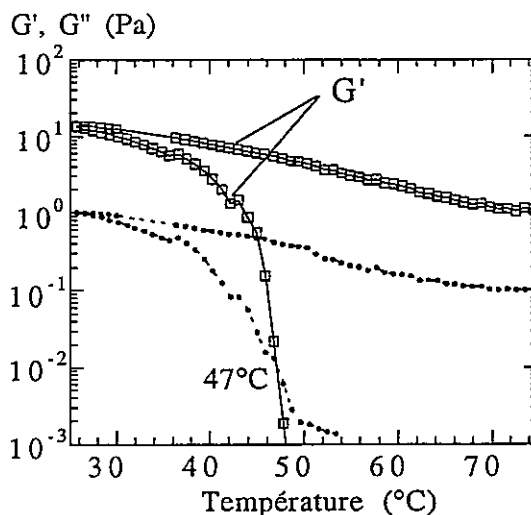


Figure 6: Refroidissement et chauffage de 0,1% iota-lait à 0,5°C/min, 1 rad/s.

Si nous abaissons la concentration en carraghénane jusqu'à 0,05%, nous obtenons un gel dans du lait, alors que le spectre du mélange de 0,05% de iota-carraghénane dans du sérum est caractéristique de celui d'un liquide (Fig.7). Cette diminution apparente de la concentration critique de gélification s'expliquerait également par l'existence du réseau impliquant les micelles.

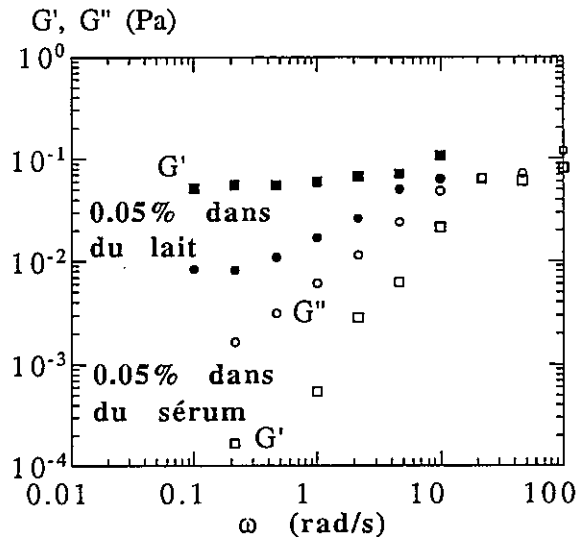


Figure 7: Balayage en fréquence de 0,05% de iota dans du sérum et du lait.

Thixotropie

Les gels obtenus avec des iota-carraghénanes ont la particularité d'être thixotropes. Nous l'avons vérifié dans le sérum à différentes concentrations, de 0,5% à 0,1%, et nous avons étudié l'influence de la présence des micelles de caséine sur la récupération des systèmes après un cisaillement.

Les gels contenant 0,5% de iota-carraghénane dans du sérum ou dans du lait ont une capacité de récupération relative similaire (plus de 80% de récupération après 10h de repos après un cisaillement de deux minutes à $100s^{-1}$). Un cisaillement plus fort ($1h$ à $100s^{-1}$) entraîne une destruction plus importante des deux gels et le mélange iota-carraghénane-lait récupère beaucoup moins que celui dans le sérum. Le lait semble ainsi perturber la récupération pour des systèmes fortement détruits.

Des gels contenant de 0,1% à 0,4% de iota-carraghénane dans du sérum et du lait ont également été cisailés deux minutes à $100s^{-1}$. Dans le sérum, tous les gels récupèrent après un cisaillement, quelle que soit la concentration en carraghénane. En revanche, dans le lait, les gels ne récupèrent plus en dessous de 0,3% de iota-carraghénane. Nous pouvons faire l'interprétation suivante, qui conforte les précédentes hypothèses, concernant les mélanges carraghénane-lait:

- La restructuration serait liée à l'excès de carraghénanes (réseau carraghénane-carraghénane).
- Le réseau impliquant les micelles de caséine serait mécaniquement irréversible et seul à structurer le milieu aux faibles concentrations en carraghénane.

CONCLUSION

Ce travail a mis en évidence la complexité de l'organisation des gels iota-carraghénane-lait. La comparaison avec les gels carraghénane-sérum a démontré le rôle majeur des micelles de caséine. Nous avons pu noter l'hypothèse de l'existence de deux niveaux de structure correspondant à l'établissement de deux types de réseaux.

Un premier réseau implique les caséines mais ne s'établit qu'au dessous d'une température critique qui correspondrait au début de la transconformation des carraghénanes. Les chaînes de carraghénane adsorbées sur les micelles permettraient l'établissement de ce réseau par collage des micelles floculées. Ce réseau est le premier à se former au cours du refroidissement, il est responsable de l'augmentation de température de gélification apparente. Une fois établi, il est beaucoup plus thermorésistant que le gel de carraghénane dans l'eau ou le sérum.

En présence d'un excès de carraghénane, un deuxième réseau carraghénane-carraghénane se forme à plus basse température et vient renforcer le premier. Il est thermoréversible et il expliquerait en outre la thixotropie partielle des gels carraghénane-lait. Pour des mélanges moins riches en carraghénane (moins de 0,3%), seul le premier réseau semble structurer le milieu qui ne présente plus alors les réversibilités thermique et mécanique caractéristiques d'un gel de carraghénane.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- GRINDROD,J., NICKERSON,T.A., 1968. Effect of various gums on skimmilk and purified milk proteins. *J. Dairy Sci.*, **51**, 834-841.
- 2- SNOEREN,T.H.M., 1976. Kappa-carrageenan. A study on its physico-chemical properties, sol-gel transition and interactions with milk proteins. 102 p., *Thèse de Doctorat*, Wageningen - Pays bas.
- 3- SNOEREN,T.H.M., PAYENS,T.A.J., JEUNINK,J., BOTH,P., 1975. Electrostatic interaction between kappa-carrageenan and kappa-casein. *Milchwissenschaft*, **30**, 393-395.
- 4- ELFAK,A.M., PASS,G., PHILLIPS,G.O., 1979. The effect of casein on the viscosity of solution of hydrocolloids. *J. Sci. Food Agri.*, **30**, 994-998.
- 5- DALGLEISH,D.G., MORRIS,E.R., 1988. Interactions between carrageenans and casein micelles: electrophoretic and hydrodynamic properties of particles. *Food Hydrocolloids*, **2**, 311-320.
- 6- XU,S.Y., STANLEY,D.W., GOFF,H.D., DAVIDSON,V.J., LE MAGUER,M., 1992. Hydrocolloid/milk gel formation and properties. *J. Food Sci.*, **57**, 96-102.
- 7- PICULELL,L., 1995. Gelling carrageenans. In: Stephen,A.M., (ed), *Food Polysaccharides and their Applications*, 205-243, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 8- PEIGNEY-NOURRY,C., 1987. Contribution à l'étude rhéologique des propriétés gélifiantes des solutions de iota-carraghénane. 145 p., *Thèse de Doctorat*, Universités de Paris VII, Paris XI, ENSIA.
- 9- MICHON,C., 1995. Etude des gels de gélatine, de iota-carraghénane et de leurs mélanges. 178 p., *Thèse de Doctorat*, Universités de Paris VII, Paris XI, ENSIA.
- 10- WALSTRA,P., JENNESS,R., 1984. *Dairy Chemistry and Physics*. 407p., John Wiley & Sons, New York.
- 11- SCHMIDT,D.G., 1982. Association of caseins and casein micelle structure, In: Fox P.F., (ed), *Development in Dairy Chemistry*, 61.86, Applied Sci. Pub., London.
- 12- SKURA,B.J. ET NAKAI,S., 1981. Stabilization of alpha s₁-casein by kappa-carrageenan in the presence of calcium. *Can. Inst. of Food Sci. and Tech. J.*, **14**, 59-63.
- 13- OZAWA,K., NIKI,R. ARIMA,S., 1984. Interaction of beta-casein and kappa-carrageenan. I. Viscosity and turbidity under non-gelling conditions. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 627-632.
- 14- OZAWA,K., NIKI,R., ARIMA,S., 1985. Effects of coexistence of beta-casein on gelation of kappa-carraghénane. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 3123-3129.
- 15- LANGENDORFF,V., CUVELIER,C., LAUNAY,B., PARKER,A., 1997. Gelation and flocculation of casein micelle/carrageenan mixtures. *Food Hydrocolloids*, **11**, 35-40.
- 16- WALSTRA,P., 1990. On the stability of casein micelles. *J. Dairy Sci.*, **73**, 1965-1979.
- 17- MICHON,C., CUVELIER,G., LAUNAY,B., 1993. Concentration dependence of the critical viscoelastic properties of gelatin at the gel point. *Rheol. Acta*, **32**, 94-103.

CARACTERISATION DU COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE
DES PATES DE FARINE EN EXTENSION BIAXIALE.
APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES

B. LAUNAY et J.C. BARTOLUCCI

Département Science de l'Aliment - ENSIA - 91744 Massy

RESUME

Deux méthodes d'étude du comportement viscoélastique des pâtes de farine en extension biaxiale sont présentées : le gonflement de bulle et la compression en conditions lubrifiées. Pour la première, un modèle théorique de variation locale d'épaisseur de la membrane de pâte en fonction du volume de la bulle est vérifié expérimentalement. On peut en déduire la valeur de la contrainte, de la déformation et de la vitesse de déformation, au pôle notamment. La déformation est inhomogène et instationnaire à débit de gonflement constant. On met en évidence un comportement de type loi en puissance et des propriétés rhéodurcissantes. Une interprétation semi-empirique des courbes de relaxation de contrainte est utilisée et l'on montre l'intérêt de la constante de vitesse de relaxation pour la prévision de la longueur des pâtons boulangers en sortie de façonneuse. Des résultats obtenus avec la seconde méthode utilisée en régime d'écoulement établi ont été publiés : la viscosité suit une loi en puissance et le coefficient de Trouton serait voisin de 6. En conditions instationnaires on retrouve un comportement qualitativement analogue à celui observé en gonflement de bulle. L'analyse des courbes de relaxation de contrainte permet de montrer que certaines caractéristiques dimensionnelles des biscuits sont très dépendantes des propriétés viscoélastiques de la pâte.

SUMMARY

Two methods for studying the viscoelastic behavior of wheat flour doughs in biaxial extension are presented : bubble inflation and lubricated squeezing flow. For the first one, a theoretical model predicting the change in wall thickness is verified experimentally. Then, one can calculate the stress, the strain and the strain rate, in particular at the pole. The deformation is inhomogeneous and, at a constant inflation rate, unsteady. A power law behavior and strain hardening properties are exhibited. A semi-empirical interpretation

of the stress relaxation curves is used and the practical interest in breadmaking of the stress relaxation rate for predicting the length of shaped dough samples is demonstrated. Other authors have used the second method in steady flow conditions : the viscosity follows a power law and the Trouton coefficient is close to 6. In unsteady conditions, a behavior qualitatively similar to the one observed in bubble inflation is found again. The examination of the stress relaxation curves demonstrates that some dimensional characteristics of biscuits are depending on dough viscoelastic properties.

INTRODUCTION

Depuis quelques années le comportement rhéologique des pâtes de farine en extension biaxiale suscite un regain d'intérêt. Les raisons principales sont d'ordre pratique. La fabrication de la plupart des produits cuits à base de farine de blé passent par un stade pâteux et, dans beaucoup des traitements mécaniques qui suivent le pétrissage (laminage, façonnage), l'extension biaxiale est une composante essentielle des déformations subies. En outre, pour les pâtes dites levées, le développement des alvéoles gazeux pendant la fermentation et au début de la cuisson provoque une extension biaxiale des parois. Or, jusqu'à présent, les recherches sur les propriétés rhéologiques des pâtes ont été largement consacrées au cas du cisaillement, beaucoup moins à l'extension uniaxiale - pour celle-ci on peut se reporter aux publications "historiques" de Scott-Blair (Schofield and Scott-Blair, 1932) et à quelques autres, déjà anciennes (Smith et Tschoegl, 1970; Tschoegl et al., 1970a, 1970b) - et très peu à l'extension biaxiale, pour laquelle deux méthodes peuvent néanmoins être utilisées. La première a été développée pour les polymères par Chatrei et al. (1981) et repose sur la compression en conditions lubrifiées d'un disque de matériau. Son application aux pâtes de farine ne pose pas de problèmes majeurs. La seconde est utilisée dans des essais empiriques destinés à évaluer la qualité des blés et son principe date d'avant le début de ce siècle : la déformation sous forme de bulle, par insufflation d'air, d'un disque de pâte de farine. Depuis plus de soixante ans, et encore aujourd'hui, l'Alvéographe Chopin (Chopin, 1927) est l'appareil de référence pour pratiquer ces essais mais Stable Microsystems propose maintenant un équipement analogue. On peut observer que le gonflement de bulle a été "redécouvert" il y a une vingtaine d'années pour tester des polymères selon ce mode de déformation (Joye et al., 1972; Maerker et Schowalter, 1972). Il existe également un appareil à mors cylindriques tournants développé par Meissner et al. (1981). Cependant, les possibilités d'étude du comportement viscoélastique des polymères fondus en extension biaxiale restent assez limitées.

Signalons enfin que, compte-tenu des sollicitations auxquelles sont soumises les pâtes de farine au cours des différentes étapes de fabrication, leur comportement en régime transitoire présente un intérêt tout particulier : nous illustrerons ce point avec quelques résultats concernant notamment la prédiction de la stabilité dimensionnelle des produits.

EXTENSION BIAXIALE PAR GONFLEMENT DE BULLE

Le principe de l'Alvéographe Chopin est le suivant : on insuffle de l'air à débit Q constant sous un disque de pâte maintenu à sa périphérie entre deux couronnes; il s'étire pour former une bulle, visiblement plus mince au sommet (pôle) qu'à la base. Chaque élément de matière est donc soumis à une extension biaxiale croissante qui n'est équibiaxiale qu'au pôle s'il existe bien un gradient d'épaisseur. Dans ces conditions on peut définir la déformation ε_B et la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_B$ en extension biaxiale par les équations (1) et (2), Δ_0 et Δ étant l'épaisseur initiale de l'élément de matière avant déformation et à l'instant t , respectivement :

$$\varepsilon_B = -0,5 \ln (\Delta/\Delta_0) \quad (\text{eq. 1})$$

$$\dot{\varepsilon}_B = -0,5 \frac{d\Delta}{\Delta dt} \quad (\text{eq. 2})$$

Bloksma (1957) a proposé un modèle de déformation basé sur l'hypothèse d'une bulle sphérique, chaque élément de pâte, considéré comme incompressible, se déplaçant normalement à lui-même au cours du gonflement. Il est alors possible de calculer l'épaisseur Δ en tout point de la membrane sphérique en fonction de la hauteur h de la bulle et du paramètre de position s (fig. 1). Au pôle, on obtient :

$$\Delta = \Delta_0 (1 + h^2/a^2)^{-2}, \text{ avec } a : \text{ rayon du disque} \quad (\text{eq. 3})$$

En mesurant la variation au cours du temps de la distance entre marques apposées sur le disque de pâte, nous avons montré (Launay et al., 1977) que le diamètre équatorial restait toujours très proche de celui d'une sphère de même volume (environ 95 % de la valeur théorique) et que l'équation 3 décrivait bien l'extension, au moins de la partie supérieure de la bulle, surtout aux plus faibles volumes et débits (fig. 2). On peut donc calculer la contrainte en tout point, en particulier au pôle :

$$\sigma_B = pR/2 \Delta \quad (\text{eq. 4})$$

avec R , rayon de la sphère, p , surpression dans la bulle et Δ calculé

selon l'équation 3. Un alvéogramme classique est l'enregistrement de p en fonction du temps, ou du volume de la bulle, jusqu'à la rupture de celle-ci. Si l'on arrête brusquement le gonflement lorsqu'un volume V_0 prédéterminé est atteint (Launay, 1987), il est possible d'assimiler la variation de la pression p au cours du temps à un essai de relaxation de contrainte (fig. 3).

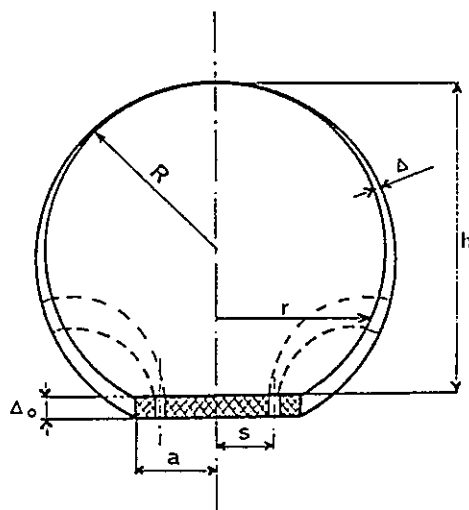


Fig. 1 - Caractéristiques géométriques d'une bulle selon le modèle de Bloksma. Launay et al. (1977).

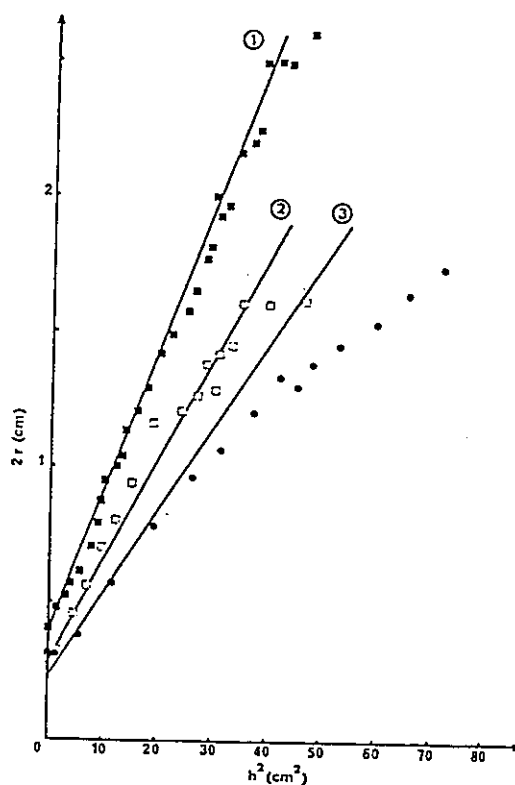


Fig. 2 - Vérification du modèle de Bloksma au voisinage du pôle: droites calculées, points expérimentaux (1 : $s=0,20$ cm, $Q = 3,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; 2 : $s = 0,14$ cm, $Q = 8,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; 3 : $s = 0,12$ cm, $Q = 30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Launay et Buré (1977).

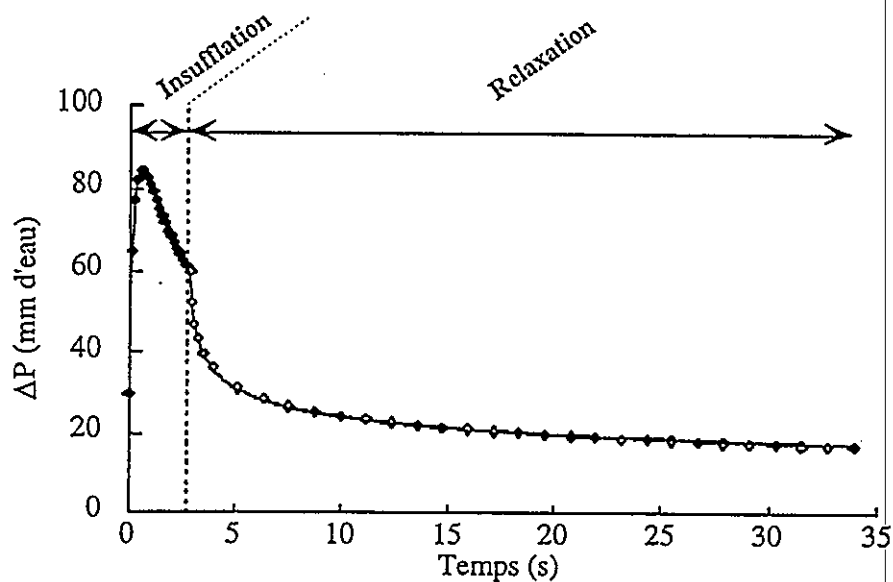


Fig. 3 - Variation de la surpression p dans la bulle en gonflement à débit Q constant jusqu'à un volume V_0 prédéterminé, suivie d'une phase de relaxation (ajustement de l'équation 6 aux points expérimentaux). Bartolucci (1997).

Sur la base des équations (1), (2) et (4), et en utilisant différents débits de gonflement Q , on peut tracer (Launay et Buré, 1977) la variation de la viscosité d'extension biaxiale $\eta_B (= \sigma/\dot{\epsilon}_B)$ en fonction de $\dot{\epsilon}_B$ (fig. 4). A une déformation ϵ_B donnée, le comportement est rhéofluidifiant et suit une équation en puissance, comme en cisaillement :

$$\sigma_B = K \dot{\epsilon}_B^n, n < 1 \quad (\text{eq.5})$$

L'exposant n est pratiquement indépendant de la déformation (fig. 4).

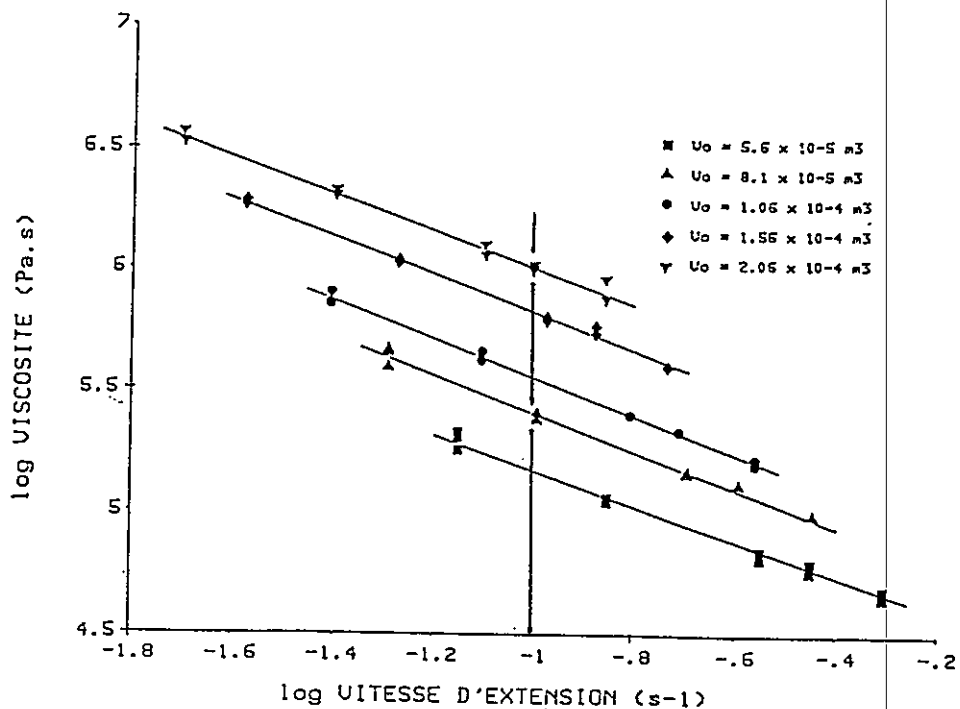


Fig. 4 - Analyse des résultats obtenus à différents débits et volumes V_0 de gonflement selon une équation en puissance (calcul au pôle).

Ces résultats ont également mis en évidence (Launay et Buré, 1977), pour la première fois, le caractère rhéodurcissant des pâtes dans ce mode de déformation : la viscosité calculée pour $\dot{\epsilon}_B$ donnée augmente avec la déformation (fig. 5). Il est important de rappeler que les mesures sont effectuées en régime instationnaire (à débit constant, $\dot{\epsilon}_B$ diminue au cours du temps au-delà d'un volume de bulle de 20 cm³, environ) et que la déformation n'est pas homogène (Launay et Buré, 1977).

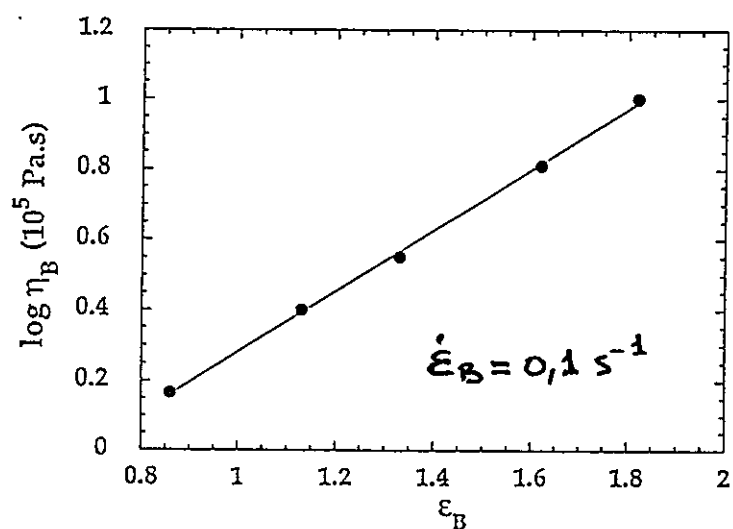


Fig. 5 - Mise en évidence du caractère rhéodurcissant : variation de la viscosité d'extension biaxiale avec la déformation ϵ_B correspondant aux valeurs de V_0 de la figure 4 (calcul au pôle).

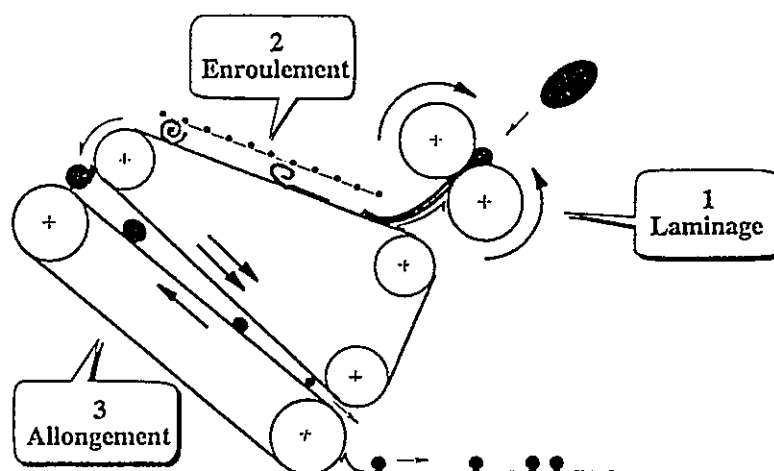


Fig. 6 - Représentation schématique d'une façonneuse mécanique. Bartolucci (1997).

Si l'on assimile, comme cela a été proposé dans le cas du cisaillement (Launay, 1990), le comportement viscoélastique des pâtes au cours de la relaxation à celui d'un modèle de Maxwell non linéaire dont l'élément visqueux suivrait une loi en puissance (eq. 5) et dont le module élastique resterait constant pendant cet essai, l'équation suivante (Launay, 1987) donne un excellent ajustement de la variation correspondante de la pression (cf fig. 3) :

$$p(t) = p_0 (1 + k(1 - n)/nt)^{n/(n-1)} \quad (\text{eq. 6})$$

Lors du façonnage mécanique (fig. 6), les pâtons subissent principalement des déformations élongationnelles et leur longueur finale, paramètre essentiel pour la maîtrise du procédé, dépend principalement du phénomène de recouvrance élastique. Il n'est donc pas surprenant d'observer qu'il existe une très forte corrélation positive (fig. 7) entre constante de vitesse de relaxation (eq. 6) et longueur des pâtons façonnés (Bartolucci, 1997). Il existe également une corrélation, mais négative et moins élevée, entre k et volume des pains obtenus à l'issue de l'essai de panification (fig. 8) : elle est moins facile à expliquer et fait sans doute intervenir la rhéologie de la rupture des alvéoles de pâte (Bartolucci, 1997). Remarquons que les tests rhéologiques sont effectués ici avec des pâtes de teneur en eau constante (eau/poids total = 43,1 %), tandis que celles utilisées en panification contiennent de la levure ainsi qu'une quantité d'eau variable, jugée optimale pour cet essai.

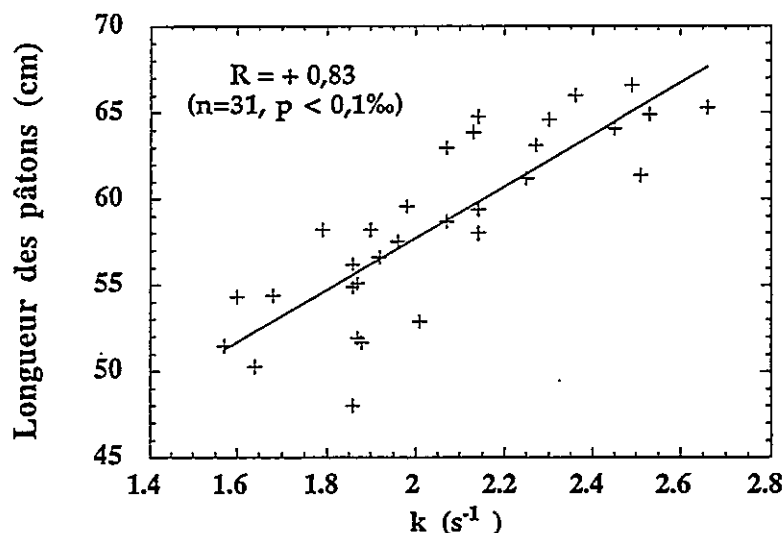


Fig. 7 - Corrélation entre constantes de vitesse de relaxation (eq. 6) et longueur des pâtons après façonnage mécanique. Bartolucci (1997).

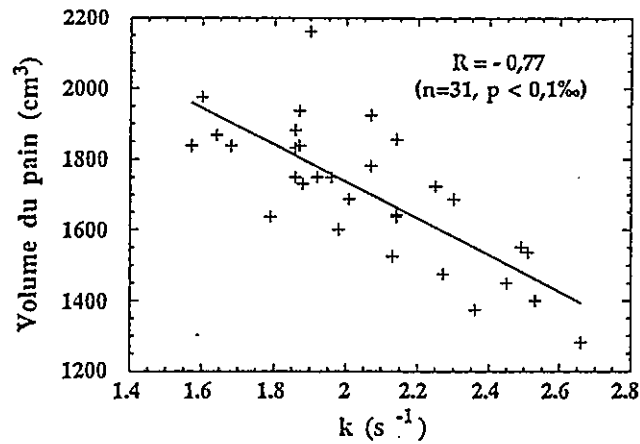


Fig. 8 - Corrélation entre constantes de vitesse de relaxation (eq. 6) et volumes des pains. Bartolucci (1997).

EXTENSION BIAXIALE PAR COMPRESSION LUBRIFIEE

La méthode proposée par Chatrei *et al.* (1981) a été appliquée pour la première fois aux pâtes de farine par Bagley et Christianson (1986). Trois dispositifs peuvent être utilisés (fig. 9) mais seul celui de la figure 9c permet, en appliquant une force de compression F donnée, d'obtenir une contrainte $\sigma_B = F/S$ constante dans tout l'échantillon, la surface de contact S ne variant pas au cours de l'essai.

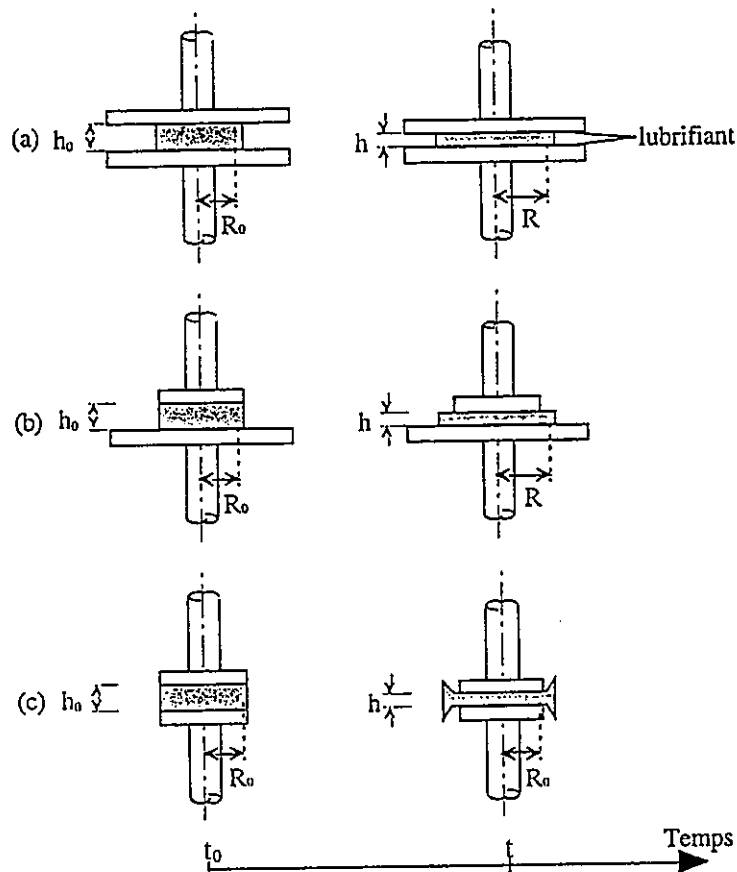


Fig. 9 - Extension biaxiale en compression lubrifiée : dispositifs utilisables. Bartolucci (1997).

Dans ces conditions, Huang et Kokini (1993) ont pu atteindre, après un temps de fluage suffisant, un régime sensiblement stationnaire, c'est-à-dire une vitesse d'extension biaxiale approximativement constante :

$$\epsilon_B = 0,5 \text{ Ln} (h_0/h) , \dot{\epsilon}_B = - 0,5 \text{ dh}/(\text{hdt}) \quad (\text{eq.7})$$

En utilisant différentes valeurs de F, les viscosités obtenues suivent une équation en puissance mais, résultat apparemment surprenant, leur valeur est de l'ordre de 6 fois celle des viscosités de cisaillement correspondante (fig. 10), rapport voisin du coefficient de Trouton que l'on obtiendrait dans le domaine newtonien. Kokelaar *et al.* (1966) ont employé le même dispositif, mais à vitesse de compression dh/dt constante, donc en régime non stationnaire, la vitesse d'extension biaxiale augmentant constamment au cours du temps (cf eq. 7). En faisant varier la vitesse de compression et en traitant les résultats comme pour le gonflement de bulle (cf fig. 4), on observe aussi dans ce cas (fig. 11) un comportement que suit une loi en puissance ($n \sim 0,30$), ainsi que des propriétés rhéodurcissantes ($d \log \sigma_B / d \epsilon_B = 0,83$ à $\dot{\epsilon}_B = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

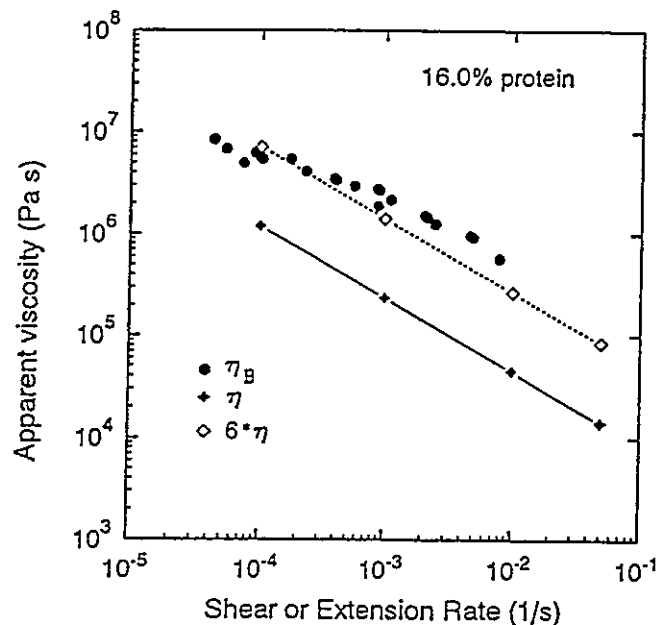


Fig. 10 - Comparaison des propriétés d'écoulement en compression lubrifiée (η_B , régime permanent) et en cisaillement (η). Huang et Kokini (1993).

Nous avons étudié la relaxation de contrainte après compression lubrifiée en utilisant, comme Bagley et Christianson (1986), le dispositif 9a qui donne en général des résultats plus répétables. La figure 12 montre la variation de la force au cours de la phase de compression ($dh/dt = \text{Cste}$), puis de relaxation, pour $\epsilon_B = 0,35$: celle-ci est également très bien ajustée par l'équation 6. On peut extraire de cette courbe une information simple, un temps de relaxation

fractionnaire t_x , par exemple le temps de demi-relaxation $t_{1/2}$ (pourcentage de relaxation $1-X = 0,5$). On observe sur la figure 13 que la longueur des biscuits obtenus à l'issue d'un test normalisé est très bien corrélée avec $t_{1/2}$, qu'il s'agisse des pâtes formulées ayant servi à fabriquer les biscuits ou de pâtes simples (farine + eau) à teneur en eau constante (43,1 %).

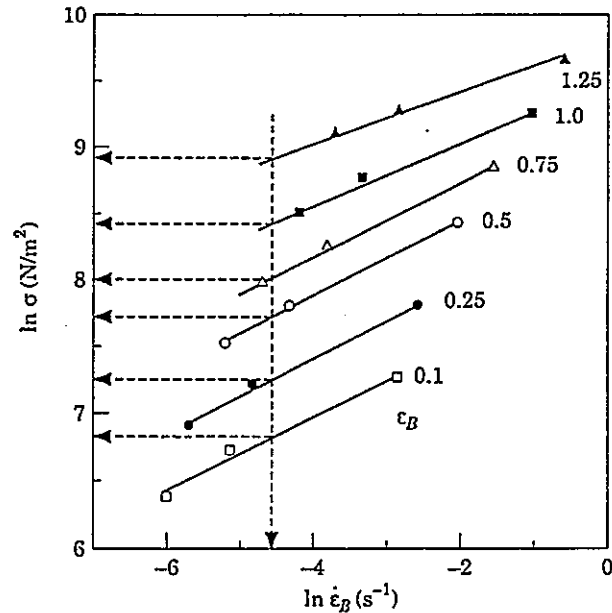


Fig. 11 - Analyse des résultats obtenus en compression lubrifiée (régime transitoire) selon une équation en puissance et mise en évidence du caractère rhéodurcissant. Kokelaar *et al.* (1996).

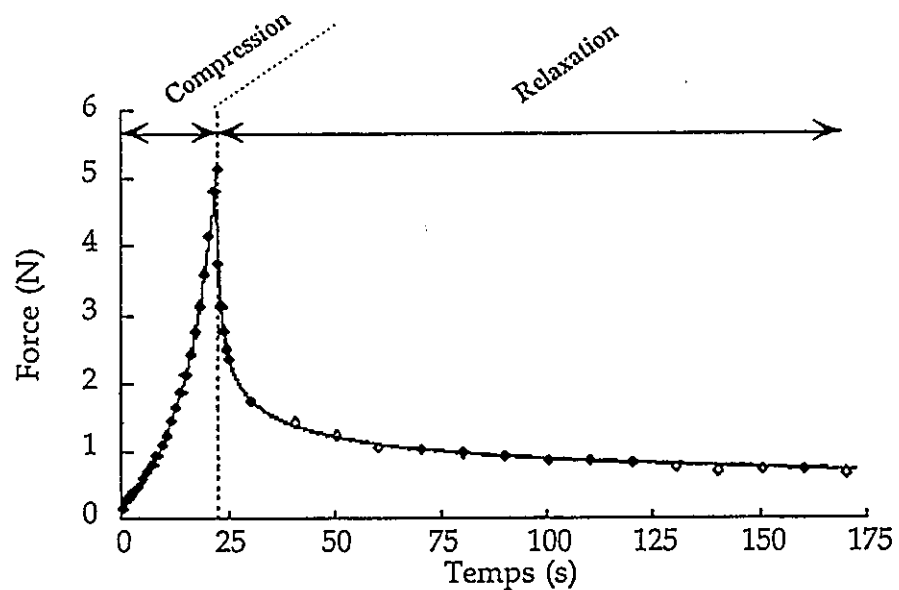


Fig. 12 - Compression en conditions lubrifiées à vitesse dh/dt constante, suivie d'une phase de relaxation (ajustement de l'équation 6 aux points expérimentaux). Bartolucci (1997).

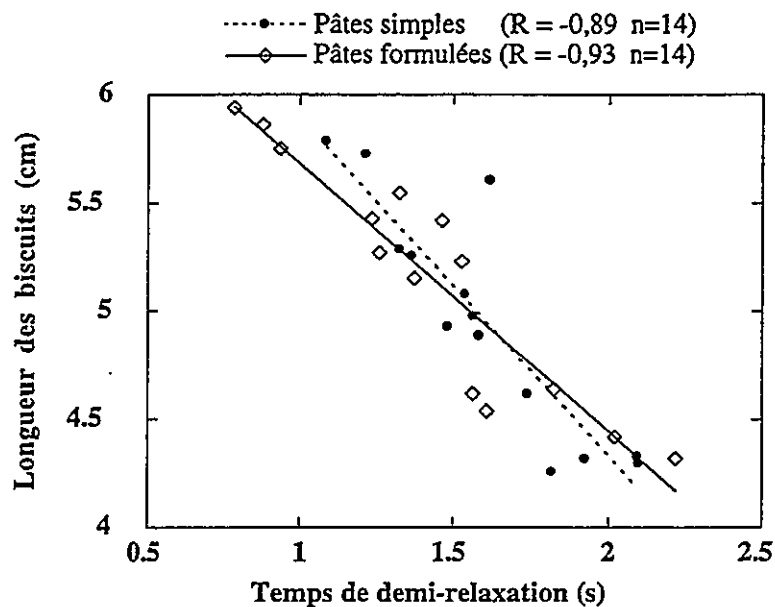


Fig. 13 - Corrélation entre temps de demi-relaxation (pâtes simples à teneur en eau constante ou pâtes formulées utilisées pour le test biscuitier) et longueur des biscuits. Bartolucci et Launay (sous presse).

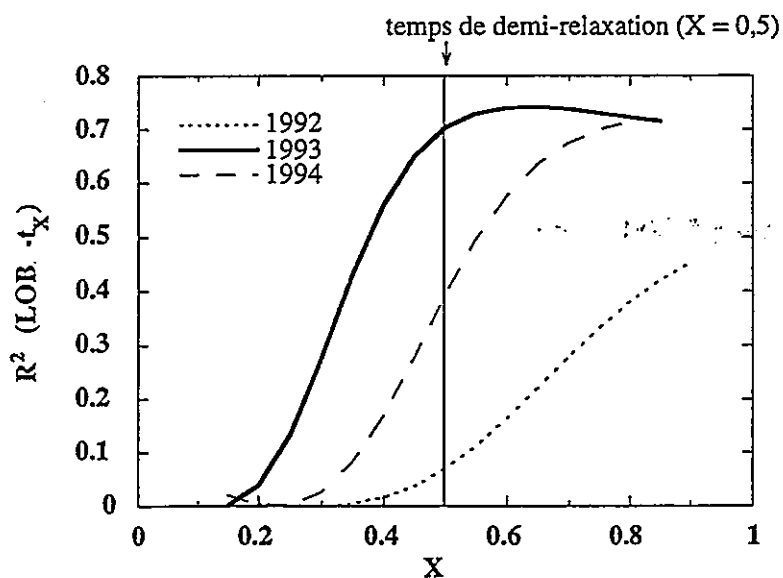


Fig. 14 - Variation avec X du coefficient de détermination R^2 de la corrélation longueur des biscuits/temps de $(1 - X)$ % de relaxation calculé à l'aide de l'équation 6. Bartolucci (1997).

Ici encore, cette donnée dimensionnelle, qui est pratiquement fixée par la longueur des pâtons après laminage et découpe (il n'en va pas de même s'agissant de la hauteur des biscuits), est donc régie par les propriétés viscoélastiques de la pâte, elles-mêmes dépendant surtout, à formule constante, de caractéristiques propres à la farine (Bartolucci et Launay, sous presse). L'équation 6 permettant de calculer t_x quel que soit X, on peut établir la relation entre le coefficient de détermination (R^2) et la valeur de X. D'après la figure 14, ce coefficient, correspondant à des farines provenant de 3 années de récolte (y compris des farines "anormales" fabriquées en 1992),

s'améliore lorsque le pourcentage de relaxation considéré ($1 - X$) diminue : les mécanismes de relaxation aux temps courts jouent donc ici un rôle dominant (Bartolucci, 1997).

CONCLUSION

Compte-tenu des phénomènes rhéologiques intervenant au cours de la transformation des pâtes de farine, l'étude de leur comportement en déformation élongationnelle, notamment biaxiale, semble particulièrement pertinente. En régime non stationnaire - régime qui correspond également aux conditions qui prévalent en fabrication - ces matériaux manifestent des propriétés rhéodurcissantes auxquelles certains auteurs attribuent une signification importante en terme de qualité technologique des farines. En outre, nous avons montré que la cinétique de relaxation de contrainte après extension biaxiale joue probablement un rôle essentiel pendant les phases de mise en forme.

Il serait maintenant nécessaire d'entreprendre une étude comparative des résultats issus de ces deux modes d'extension biaxiale. En effet, si de fortes analogies existent au plan qualitatif, il semble que les valeurs absolues de viscosité puissent largement différer d'une technique à l'autre. L'inhomogénéité de la déformation **pour le gonflement**, l'adhésion qui peut subsister malgré la lubrification (Bagley et Christianson, 1988) et induire une composante de cisaillement en cours de compression, les différences entre les régimes instationnaires (valeurs de ε_B , variation au cours du temps) seront, parmi d'autres, les facteurs à examiner.

REFERENCES

- Bagley E.B., Christianson, D.D. (1988). Response of commercial chemically leavened doughs to uniaxial compression, pp. 27-36 in : *Fundamentals of Dough Rheology* (Faridi H., Faubion J.M., eds), AACC, St Paul, MN, USA.
- Bagley E.B., Christianson, D.D. (1988). Uniaxial compression of viscoelastic rings. Effect of friction at the platen/sample interface for gels and doughs. *J. Rheol.*, 32, 339-354.
- Bartolucci J.C. (1997). *Comportement Rheologique des Pâtes et Qualité des Farines de Blés Tendres Français en Panification et en Biscuiterie*. Mémoire de Doctorat en Sciences Alimentaires, ENSIA, Massy.
- Bartolucci J.C., Launay B. (sous presse). Stress relaxation of wheat flour doughs following bubble inflation or lubricated squeezing flow

and its relation to wheat flour quality, *in*: *Wheat Structure, Biochemistry and Functionality* (Schofield J.D., ed.), Royal Soc. Chem., Cambridge.

Bloksma A.H. (1957). A calculation of the shape of the alveograms of some rheological model substances. *Cereal Chem.*, **34**, 124-136.

Chatrei S.H., Macosko C.W., Winter H.H. (1981). Lubricated squeezing flow : a new biaxial extensional rheometer. *J. Rheol.*, **25**, 433-443.

Chopin, M. (1927). Determination of baking value of wheat by measure of specific energy of deformation of dough. *Cereal Chem.*, **4**, 1-13.

Huang H., Kokini J.L. (1993). Measurement of biaxial extensional viscosity of wheat flour doughs. *J. Rheol.*, **37**, 879-891.

Joye D.D., Poehlein G.W., Denson C.D. (1972). A bubble inflation technic for the measurement of viscoelastic properties in equal biaxial extensional flow. *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 421-445.

Kokelaar J.J., Van Vliet T., Prins A. (1996). Strain hardening properties and extensibility of flour and gluten doughs in relation to breadmaking performance. *J. Cereal Sci.*, **24**, 199-214.

Launay B., Buré J., Praden J. (1977). Use of the Chopin Alvéographe as a rheological tool. I. Dough deformation measurements. *Cereal Chem.*, **54**, 1042-1048.

Launay B., Buré J. (1977). Use of the Chopin Alvéographe as a rheological tool. II. Dough properties in biaxial extension. *Cereal Chem.*, **54**, 1152-1158.

Launay B. (1987). Theoretical aspects of the Alveograph, *in*: *The Alveograph Handbook* (Faridi H., Rasper V.F., Launay B., eds), AACC, St Paul, MN, (USA).

Launay B. (1990). A simplified non linear model for describing the viscoelastic properties of wheat flour doughs at high shear strain. *Cereal Chem.*, **67**, 25-31.

Maerker J.M., Schowalter W.R. (1972). Biaxial extension of an elastic liquid. *Proceed. VIth Intl Congress of Rheology (Lyon)*, vol. 4, 109-110.

Meissner J., Raible T., Stephenson S.E. (1981). Rotary clamp in uniaxial and biaxial extensional rheometry of polymer melts. *J. Rheol.*, **25**, 1-28 et 673-674.

Schofield R.K., Scott Blair G.W. (1932). The relationship between viscosity, elasticity and plastic strength of soft materials as illustrated by some mechanical properties of flour doughs. Part I. *Proceed. Royal Soc.*, 141A, 72-85.

Smith T.L., Tschoegl N.W. (1970). Rheological properties of wheat flour doughs. IV. Creep and creep recovery in simple tension. *Rheol. Acta*, 9, 339-344.

Tschoegl N.W., Rinde J.A., Smith T.L. (1970a). Rheological properties of wheat flour doughs. I. Method for determining the large deformation and rupture properties in simple tension. *J. Sci. Fd Agric.*, 21, 65-70.

Tschoegl N.W., Rinde J.A., Smith T.L. (1970b). Rheological properties of wheat flour doughs. II. Dependence of large deformation and rupture properties in simple tension on time, temperature and water absorption. *Rheol. Acta*, 9, 223-238.

IMPROVEMENT OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FLOUR DOUGHS WITH (PER)OXIDASES

Bertus Dunnewind, Ton van Vliet
Wageningen Agricultural University, Food Physics Group
P.O. Box 8129, 6700 EV Wageningen, The Netherlands

Abstract

The effect of hydrogen peroxide, peroxidases and glucose oxidase on the rheological properties of flour dough has been studied by small deformation oscillation tests and biaxial and uniaxial extension tests. (Per)oxidases caused the dough to become slightly more elastic. All additions caused stress in biaxial and uniaxial deformation to increase. Only glucose oxidase increased strain hardening. In all cases a higher stress level was accompanied by a lower fracture strain. Calculations showed that the combined effect of higher stress and strain hardening improves the stability against disproportionation to a large extent. However, the accompanying smaller fracture strain may induce earlier coalescence of the gas cells.

Résumé

L'influence de peroxyde d'hydrogène, des peroxydases et de glucose oxydase sur les propriétés rhéologiques de la pâte de farine a été déterminée en faisant des essais d'oscillations sur une petite déformation d'une part, et des essais d'extension biaxial et uniaxial d'autre part. Les (per)oxydases ont légèrement entraîné l'élasticité de la pâte de farine. Toutes les additions ont augmenté les valeurs de tension. Seul le glucose-oxydase a augmenté le renfort causé par la déformation (strain hardening). Dans tous les cas, une plus grande tension était suivie d'une plus petite déformation à fracture. Les calculs ont montré que l'effet combiné de l'augmentation de tension et le renfort causé par la déformation améliore largement la stabilité de la pâte contre la disproportion des cellules de gaz. Toutefois une plus petite déformation à fracture accompagnante peut avoir une coalescence plus tôt pour résultat.

Introduction

As early as 1925 it was reported that hydrogen peroxide increased the viscosity of wheat and flour suspensions and caused gelation of flour extracts (1). The substance affected by peroxide was identified as the water-soluble pentosans (2) composed of arabinoxylan and arabinogalactan (3). The oxidative gelation of pentosans by H_2O_2 is ascribed to the ferulic acid residues, esterified to the arabinose units in arabinoxylan (3,4,5,6). As possible mechanisms of oxidative gelation are proposed dimerization of ferulic acid residues on different arabinoxylan chains and coupling of ferulic acid residues to cysteine or tyrosine residues on protein (7,8). H_2O_2 had no effect in the absence of peroxidase (7).

In the past chemical oxidants were added to dough to improve its breadmaking performance. In order to substitute these oxidants by naturally occurring oxidants it is very interesting to study the effect of enzymes as peroxidases or glucose oxidase on the dough behaviour.

To quantify the effect of (per)oxidases on the rheological properties of dough, small deformation oscillation tests and biaxial and uniaxial extension tests were performed. Elasticity, deformation at fracture, stress level, strain hardening and strain rate thinning behaviour were determined.

The results from biaxial extension were used to estimate the effect of stress level and strain hardening on disproportionation (Ostwald ripening) of the gas cells in dough. During disproportionation the dough around the larger (growing) gas cell is extended biaxially, which gives rise to a bulk stress σ opposing further growth (13). The Laplace pressure (ΔP) in the smaller (shrinking) gas cell increases. For stopping disproportionation the increase of the bulk stress in the dough around the larger gas cell (σ_1) has to be larger than the increase in Laplace pressure in the smaller gas cell (ΔP_s), taking changes in σ_s and ΔP_1 into account (9). So:

$$\frac{d\sigma_1}{dR_1} + \frac{d\Delta P_1}{dR_1} > \frac{d\sigma_s}{dR_s} + \frac{d\Delta P_s}{dR_s} \quad [1]$$

R is the radius of the gas cell. The subscripts s and l denote the smaller and larger gas cell respectively. Starting from this formula, the next criterium for stability against Ostwald ripening was derived:

$$\frac{d\ln\sigma(R)}{d\varepsilon} > \frac{2\gamma / R_s}{\sigma(R_1)} \left[\frac{R_1}{R_s} + \frac{R_s}{R_1} \right] \quad [2]$$

For simplicity the stress around the smaller gas cell and the change in surface tension with radius was neglected in formula 2. The surface tension γ was assumed to be 40 mNm^{-1} (15). The relative change in stress with biaxial extension $d\ln\sigma(R)/d\varepsilon$ was taken equal to the strain hardening at constant strain rate. If Ostwald ripening between two gas cells has stopped, the strain rate of the dough around both is zero.

Although the performed calculations on only two gas cells are very simple compared to the real situation with initially about 10000 gas cells per mm^3 (16), the combined effect of stress and strain hardening on Ostwald ripening can be demonstrated very clearly.

Materials and Methods

The flour used, was a commercial mixture Kolibri with 15.0% moisture and 10.5% protein, obtained from Meneba. It has a poor bread making quality. NaCl (analytical grade) and H_2O_2 (30% solution, stabilized, medical extra pure) were from Merck, Germany. Wheat flour (0.13 U/mg) and lacto (99 U/mg) peroxidase were obtained from Quest International, The Netherlands. Soya peroxidase was from Adumin, Israel (35 U/mg). Horse radish peroxidase was from Boehringer, Germany (1000 U/mg). Glucose oxidase Oxygo L5, was from Genencor (5364 U/ml). Activities are on ABTS. The water used was deionised.

Water addition was 60% on flour basis for all doughs. The water contained 2% NaCl, on flour basis, and the enzyme. De concentration of wheat flour, horse radish, lacto and soya peroxidase were 1000, 25, 100 and 15 ppm on flour basis, respectively. The concentration glucose oxidase was $20 \mu\text{l}/10 \text{ g}$ flour. Although in baking tests no H_2O_2 has to be added as a substrate for peroxidases (R. Orsel; Quest International, personal communication), no effect of peroxidases was found in experiments on doughs without yeast. Therefore, $20 \mu\text{l}$ diluted H_2O_2 (10 ppm H_2O_2 on flour basis) was added in case of peroxidases; $20 \mu\text{l}$ water for the blanc and glucose oxidase. All doughs were mixed for 4 minutes in a mixograph (National Mfg. Co., Lincoln). Rheological measurements were started after a resting period of 45 minutes.

Sinusoidal oscillation tests were performed with a Bohlin VOR constant shear rheometer equipped with a plate-plate geometry (diameter 30 mm), covered with emery paper to prevent slip. The gap between the plates was set to 3 mm. Frequency-sweeps were performed at a strain of 0.001. Doughs were loaded between the plates immediately after mixing. To prevent drying out of the test piece the rim of the dough was coated with grease, waterdrops were put around the geometry and the whole was covered. Results are the mean of measurements on three different doughs.

Biaxial extension tests were performed by compression of a cylindrical test piece between two parallel plates with radius $R = 10$ mm, lubricated with paraffin oil (110 mPa·s) (10). A dough piece of 7.0 g was put in a lubricated teflon cylinder with a diameter of 19 mm and covered with a lubricated solid teflon plunjer. After 45 minutes the sample was compressed in a Zwick material testing machine equipped with a 50 N load cell, at $30 \pm 1^\circ\text{C}$. 18 test pieces were compressed at three different speeds v (5, 12 and 60 mm/min) to a final height of 1 mm. The deformation and force F were recorded. The point at which a force of 0.01 N was reached was taken as the starting point of compression. Hencky strain and relative deformation rate were calculated as $\epsilon_H = -\ln(h_t/h_0)$ and $\dot{\epsilon} = d\epsilon_H/dt = dh/(h_t dt) = v/h_t$ respectively; relative biaxial strain and relative biaxial extensional rate as $\epsilon_B = \epsilon_H/2$ and $\dot{\epsilon}_B = \dot{\epsilon}_H/2 = v/2h_t$ respectively; h_0 is the initial height of the test piece and h_t the height at time t . Stress was calculated as $\sigma = F_t/(\pi R^2)$ (10, 11).

Uniaxial extension tests were performed at $30 \pm 1^\circ\text{C}$ with a Kieffer extensibility rig (12), also called a micro-extensograph, fitted on a Zwick material testing machine equipped with a 50 N load cell. The dough was made into a roll, put on the lower plate of the teflon form which belongs with the extensibility rig and compressed with the top plate. The plates were lubricated with paraffin oil. After 45 min. the dough was pushed out of the form and put on the lower plate of the extensibility rig. 18 samples were tested at 12, 60 and 300 mm/min. The lowest speed was a minimum from an experimental point of view, in order to avoid excessive sagging and drying out of the sample. The position of the hook at 2 mm above the top of the lower plate (y_0) was taken as the starting point of the actual extension (ϵ_H zero) for all experiments. Hencky strain and relative strain rate were calculated as $\epsilon_H = \ln(l_t/l_0) = \ln\left(\frac{\sqrt{9^2 + (y_t + y_0)^2}}{\sqrt{9^2 + y_0^2}}\right)$ and $\dot{\epsilon} = d\epsilon_H/dt = dl_t/dt = 4(y_t + y_0)v/l_t^2$, respectively; l and y are the length of the sample and the displacement of the hook, respectively, l_0 and y_0 at ϵ_H zero

and l_t and y_t at time t starting from ε_H zero, v is the hook speed and g is half the width (mm) of the gap in the lower plate over which the dough extends. The force acting on the dough (F_d) and the resulting stress were calculated from the measured (vertical) force (F_v) and the volume of the dough piece (V) according to $F_d = F_v l_t / (4(y_t + y_0))$ and $\sigma = F_d / (V / l_t)$. The volume of the dough piece that was extended was about 375 mm^3 .

From the uniaxial and biaxial extension tests the strain hardening $\partial \ln \sigma / \partial \varepsilon$ behaviour of the dough was calculated (13,14).

Results and discussion

Experiments were done with different concentrations H_2O_2 (0-500 ppm) in order to estimate its effect and to find an optimum concentration for studying an additional effect of peroxidases. In biaxial extension tests, stress and strain hardening increased with increasing concentration H_2O_2 (results not shown). The additional effect became smaller with increasing concentration H_2O_2 . Similar results were obtained from uniaxial extension and dynamic experiments. A concentration of 10 ppm H_2O_2 was taken for the experiments with peroxidases.

In small deformation oscillation tests the elasticity modulus was slightly higher and the loss angle slightly lower when a peroxidase was added (results not shown). The effect of glucose oxidase was larger than that of peroxidases. The differences, however, were very small.

In biaxial extension wheat flour, soya and horse radish peroxidase increased the stress above the effect of H_2O_2 , horse radish peroxidase being highest (figure 1A). Lacto peroxidase did not show an additional increase in stress above that of H_2O_2 alone. Glucose oxidase gave the highest stress values. The strain hardening of the doughs, which is equal to the slope of the curves in figure 1A, was only increased by using glucose oxidase. Effects in uniaxial extension were similar, except for lacto peroxidase having a negative effect compared to H_2O_2 alone (figure 1B). The deformation at which fracture of the dough occurred was much smaller if the stress level was higher, meaning a much shorter dough.

The results show that through the action of (per)oxidases more bonds are formed resulting in a more extensive or stiffer macromolecular network.

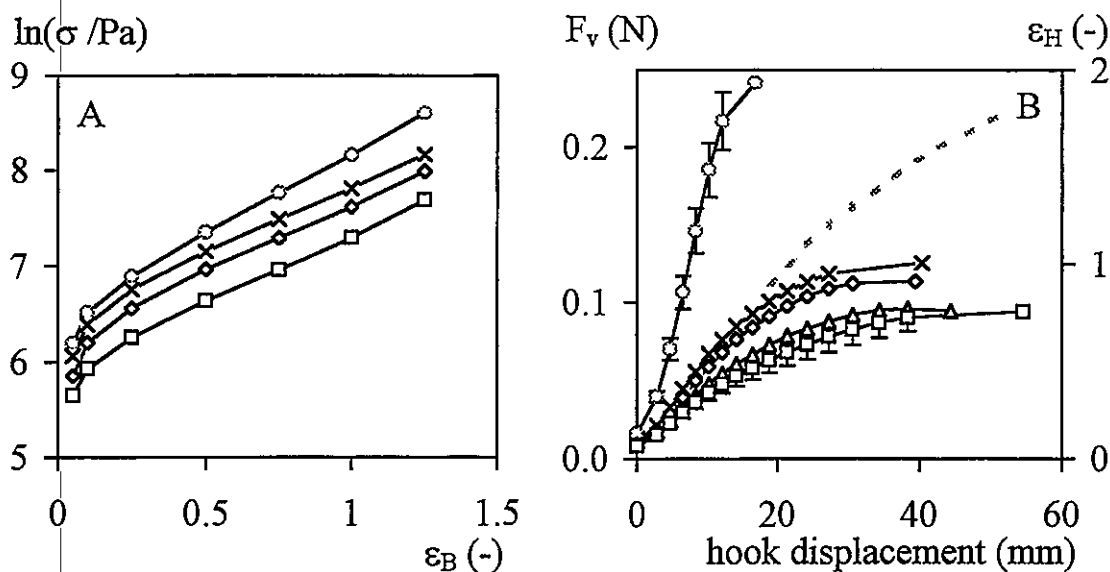


Figure 1 A: Stress in biaxial extension, calculated on the basis of a biaxial deformation rate of 0.01 s^{-1} . B: The measured (vertical) force in uniaxial extension at 12 mm/min and the strain (dotted line) as a function of the hook displacement. Error bars give 90% confidence interval of the mean, calculated at the specific deformation. No additives (\square), H_2O_2 (\diamond), horse radish (\times) and lacto (Δ) peroxidase, glucose oxidase (\circ).

To estimate the effect of the (per)oxidases on disproportionation of gas cells, formula 2 was rewritten so that only $\sigma(R_1)$ was at the left-hand side of the "greater than" sign and all other terms on the right-hand side.

$$\sigma(R_1) > \frac{2\gamma / R_s}{d\ln\sigma(R)/d\epsilon} \left[\frac{R_1}{R_s} + \frac{R_s}{R_1} \right] \quad [3]$$

The latter will be called the criterium value; it represents the stress in the biaxially extended dough around the larger gas cell required for stability. For the calculation of the criterium value for Ostwald ripening according to equation 3, a fixed value for R_s was taken. Then for various R_1 , which should be larger than R_s , the criterium value could be calculated. The so calculated criterium values are plotted as a function of R_1 for different values of R_s in figure 2A (dotted lines). The criterium value increases with R_1 as a result of the increasing difference in Laplace pressure between the gas cells.

As the larger gas cell grows the dough around it will be extended biaxially, building up a stress which opposes or even inhibits further growth. This

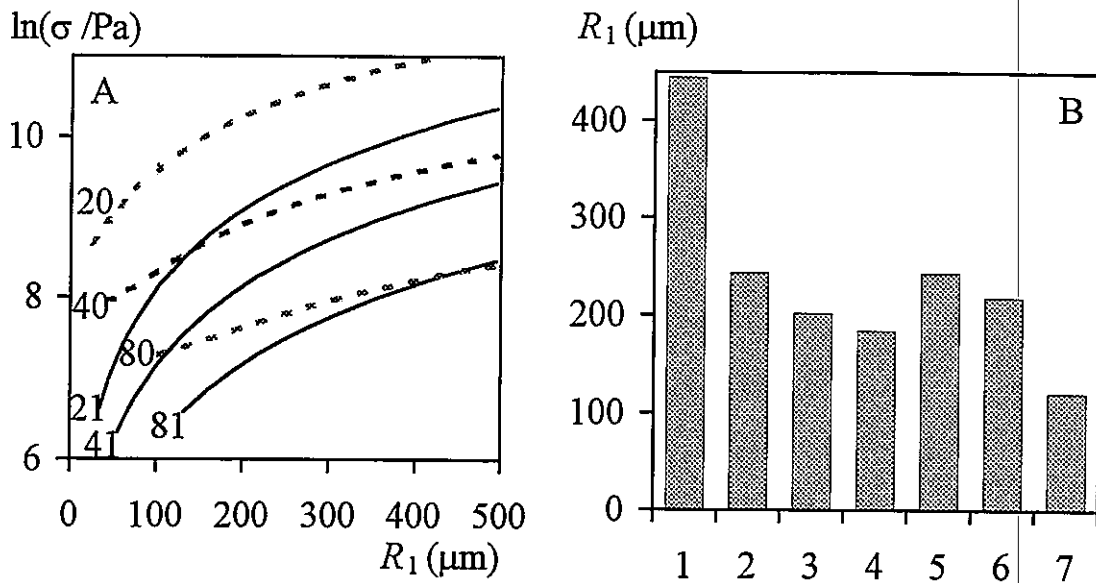


Figure 2 A: Comparison of the actual stress $\sigma(R_1)$ reached by biaxial extension of the dough around a larger gas cell (solid lines), with the criterium stress for stability against Ostwald ripening (dotted lines) for dough without additions. The actual radius of the smaller gas cell and the initial radius of the larger gas cell is indicated near the curves.

B: The radius of the larger gas cell R_1 at which the criterium is met, calculated for a fixed radius of the smaller gas cell of 80 μm and an initial radius of the larger gas cell of 81 μm . Numbers 1 to 7: no additives, H_2O_2 , wheat flour, horse radish, lacto and soya peroxidase and glucose oxidase, respectively.

stress can be calculated from the various curves in figure 1A, knowing the relative biaxial deformation from an assumed initial radius $R_{1,0}$ and the actual radius R_1 . This stress is represented in figure 2A for different initial radii $R_{1,0}$ by the solid lines. The criterium is met when $\sigma(R_1)$ (solid line) crosses the criterium line (dotted line). At that point $\sigma(R_1)$ is high enough to compensate for the driving force for Ostwald ripening, the difference in Laplace pressure. The stress $\sigma(R_1)$ should only be compared with the criterium value when $R_{1,0}$ was higher than R_s (the values at the start of the various curves in figure 2A), otherwise Ostwald ripening proceeds in the reverse direction.

From figure 2A can be concluded that in this dough (no additions) all small gas cells will disappear. A gas cell of 81 μm initial radius has to grow to about 445 μm to build up a stress high enough to compensate for the difference in Laplace pressure. It is not usefull to extend the scale above 500

μm , because the amount of gas present in the dough and the time available for Ostwald ripening are limiting factors. The time required for gas diffusion scales with the distance squared.

Results for other doughs are shown in figure 2B. Due to the higher σ in the doughs with peroxidases, the larger gas cells have to grow less to meet the criterium. The combined effect of higher stress and stronger strain hardening in the dough with glucose oxidase makes that in this dough stability against Ostwald ripening is obtained even sooner.

The calculations show the relevance of various factors, but more factors than taken into account here play a role, which may affect the absolute values in a real dough.

It can be shown that if the gas cells are stabilized against Ostwald ripening they will also grow equally due to CO_2 production in the liquid dough phase (in preparation). If Ostwald ripening is stopped soon after mixing, many very small gas cells will grow, resulting in a very fine crumb structure. However, figure 1B indicates that if the stress level was higher the deformation at which fracture of the dough occurred was smaller. This was the case for all additions to different extent. If deformation at fracture becomes too small, fracture of dough films will occur before the end of oven rise and again a very coarse crumb structure will be obtained. So for a good bread structure there will be an optimum in the action of the added enzymes. It may well be that horse radish peroxidase which results in less stabilization against Ostwald ripening than glucose oxidase, gives therefore a finer and more regular crumb structure.

Conclusions

Addition of H_2O_2 with or without a peroxidase resulted in slightly more elastic dough and higher stress upon extension, biaxial as well as uniaxial. Glucose oxidase resulted in a more elastic dough. In uniaxial and biaxial extension this enzyme caused a higher stress as well as a stronger strain hardening. Calculations showed that H_2O_2 , peroxidases and glucose oxidase through their effect on dough properties very much improved the stability of the gas cells against disproportionation. However, all additions resulted in a lower fracture strain, glucose oxidase most. For obtaining a fine and regular crumb structure, there will be an optimum between stabilization against disproportionation, equal growth and fracture strain. Moreover, more detailed calculations on Ostwald ripening have to be done before more

definitive conclusions can be drawn about the absolute values of resulting gas cell size.

References

- 1 R.K. Durham. Effect of hydrogen peroxide on relative viscosity measurements of wheat and flour suspensions. *Cereal Chemistry* 2 (1925) 297-305.
- 2 J.C. Baker, H.K. Parker and M.D. Mize. The pentosans of wheat flour. *Cereal Chemistry* 20 (1943) 267-280.
- 3 M.S. Izydorczyk, C.G. Biliaderis and W. Bushuk. Oxidative gelation studies of water-soluble pentosans from wheat. *Journal of Cereal Science* 11 (1990) 153-169.
- 4 H. Fausch, W. Kündig and H. Neukom. Ferulic acid as a component of a glycoprotein from wheat flour. *Nature* 199 (1963) 287.
- 5 S-I Morita, T. Ito, S. Hirano. A gel-forming polysaccharide containing ferulic acid in protein-free form present in an aqueous extract of wheat flour. *Int. J. Biochem.* 5 (1974) 201-205.
- 6 M.M. Smith and R.D. Hartley. Occurrence and nature of ferulic acid substitution of cell-wall polysaccharides in graminaceous plants. *Carbohydrate Research* 118 (1983) 65-80.
- 7 R.C. Hosney and J.M. Faubion. A mechanism for the oxidative gelation of wheat flour water-soluble pentosans. *Cereal Chemistry* 58 (1981) 421-424.
- 8 H. Neukom and H.U. Markwalder. Oxidative gelation of wheat flour pentosans: a new way of cross-linking polymers. *Cereal Foods World* 23 (1978) 374-376.
- 9 T. van Vliet. Physical factors determining gas cell stability in a dough during bread making. In: J.D. Schofield (ed.). *Proceedings of the Conference on Wheat Structure, Biochemistry and Functionality*. The Royal Society of Chemistry (1996). In Press.
- 10 SH. Chatraei, C.W. Macosko and H.H. Winter. Lubricated Squeezing flow: a new biaxial extensional rheometer. *Journal of Rheology* 25 (1981) 433-443.
- 11 M. Peleg. Operational conditions and the stress-strain relationship of solid foods - theoretical evaluation. *Journal of Texture Studies* 8 (1977) 283-295.

- 12 R. Kieffer, J-J Kim and H-D Belitz. Zugversuche mit Weizenkleber im Mikromaßstab. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung* 172 (1981) 190-192.
- 13 T. van Vliet, A.M. Janssen, A.H. Bloksma and P. Walstra. Strain hardening of dough as a requirement for gas retention. *Journal of Texture Studies* 23 (1992) 439-460.
- 14 J.J. Kokelaar, T. van Vliet and A. Prins. Strain hardening properties and extensibility of flour and gluten doughs in relation to breadmaking performance. *Journal of Cereal Science* 24 (1996) 199-214.
- 15 J.J. Kokelaar. *Physics of breadmaking*. Ph.D. Thesis. Wageningen Agricultural University, The Netherlands. 1994.
- 16 A.H. Bloksma. Dough structure, dough rheology, and baking quality. *Cereal Foods World* 35 (1990) 237-244.

Effet de la réticulation par une transglutaminase sur les propriétés rhéologiques d'un matériau biologique macromoléculaire, le gluten de blé.

Colette Larré¹, Gilbert Deshayes¹, Yves Popineau¹ and Jacques Lefebvre²
INRA, ¹Unité de Biochimie et Technologie des Protéines, ²Unité de Physico-Chimie des Macromolécules, B. P. 71627, 44316 Nantes Cedex 3, France

Résumé

Par action d'une transglutaminase bactérienne, on peut créer des liaisons covalentes intermoléculaires nouvelles entre protéines du gluten. Nous avons étudié le comportement rhéologique en cisaillement en régime harmonique (de 10^{-3} à 10 Hz) et en fluage-recouvrance, d'un gluten incubé 18 h en présence de différentes doses d'enzyme. Après incubation, le comportement du gluten reste celui d'un réseau transitoire. Cependant, le traitement enzymatique renforce considérablement le réseau, déplace la réponse viscoélastique vers des temps plus courts et augmente beaucoup la viscosité en régime d'écoulement permanent. On observe en outre que les glutens deviennent après traitement moins sensibles à la température.

Abstract

A microbial transglutaminase was used to create new covalent intermolecular crosslinks between proteins in gluten. The rheological behaviour of gluten after 18H incubation with transglutaminase was studied in shear by dynamic measurements over the 10^{-3} -10 Hz frequency range and by creep and recovery tests. The behaviour of treated glutens remained that of a transient network, but the enzymatic treatment caused a considerable reinforcement of the network, a shift of the viscoelastic response to shorter times and a very large increase in steady-state viscosity. The modified glutens were also less sensitive to temperature than the non modified gluten.

Mots clefs:

Gluten, réticulation enzymatique, viscoélasticité

Key words:

Gluten, enzymatic crosslinking, viscoelasticity

Introduction

Le comportement des farines au cours des transformations technologiques est fortement lié au caractère viscoélastique du gluten. Celui-ci est constitué de gliadines, protéines monomériques, et de sous-unités de gluténines liées entre elles par des ponts disulfures pour former des "polymères" de hautes masses moléculaires, qui à leur tour s'associent. C'est la capacité qu'ont ces protéines constitutives du gluten à s'associer qui va entraîner la formation d'un réseau glutineux et déterminer sa cohésion ainsi que son élasticité. La quantité et la taille des polymères de gluténines ont une influence directe sur le comportement viscoélastique du réseau.

L'introduction de nouvelles liaisons covalentes à l'intérieur de ce réseau devrait entraîner des modifications majeures de ses propriétés rhéologiques. La réticulation par voie enzymatique est une méthode de modification douce et généralement compatible avec des applications alimentaires. La transglutaminase est une enzyme qui offre des potentialités dans ce domaine. C'est une transférase qui catalyse la formation d'une liaison isopeptidique entre un résidu glutaminyl et un résidu lysyl d'une protéine (¹Folk J.E. et Finlayson J.S., 1977). Cette liaison peut être intra- ou intermoléculaire; elle peut donc contribuer à la formation de "polymères" de protéines ou les réticuler. De nombreuses protéines ont été polymérisées sous l'action de la transglutaminase: caséines, globulines, myosine..., en solution diluée (²Ikura K. *et al.*, 1980, ³Larré C. *et al.*, 1992) ou en solution concentrée en vue de l'obtention de gels (⁴Kang I.J. *et al.*, 1994), ainsi que dans des émulsions (⁵Dickinson *et al.*, 1996). Dans le cas des gels obtenus par chauffage, la transglutaminase permet de réduire la concentration minimale en protéines requise pour obtenir un gel et d'améliorer la résistance de celui-ci à la compression (⁶Chanyongvorakul Y. *et al.*, 1994).

Du point de vue rhéologique, le gluten se comporte comme un réseau transitoire dont la structure résulte de la connection des "polymères" de grande taille par l'intermédiaire de zones de jonction à faible énergie (⁷Cornec *et al.*, 1994). Par ailleurs sa composition globale en acides aminés fait apparaître une forte teneur en glutamines et une très faible teneur en lysines, respectivement environ 30% et à peine 1% des acides aminés. Après avoir vérifié que le gluten à l'état pâteux était substrat de la transglutaminase, nous avons cherché à caractériser les propriétés rhéologiques du gluten modifié par la transglutaminase. Nous avons étudié le comportement rhéologique des glutens modifiés en régimes harmonique et transitoire. Le comportement de ces glutens a aussi été suivi en rampe de température. Cette étude a permis d'obtenir un certain nombre d'informations concernant l'effet d'une réticulation covalente sur le réseau transitoire que constitue le gluten.

Matériel et méthodes

Matériel

Le gluten utilisé a été obtenu à partir d'une farine de blé issu d'une lignée quasi-isogénique de variété *Sicco*, caractérisée par sa composition en sous-unités gluténines de haut poids moléculaire (bandes électrophorétiques 1 / 7+9 / 2+12). L'extraction a été faite selon le protocole décrit par ⁷Cornec *et al.* (1994).

La transglutaminase (EC 2.3.2.13) utilisée a été fournie par Ajinomoto Co.; elle est issue d'une souche *Streptovercillium sp* n° 8112.

Préparation des échantillons

Le gluten lyophilisé (300 mg) a été réhydraté avec une solution de Tris-HCl 0,1 M pH 7,5. Pour les réactions enzymatiques, des quantités variables d'enzyme ont été préalablement solubilisées dans le tampon de réhydratation. L'incubation à 37°C pendant 18 h a été faite soit sur le plateau du rhéomètre dans le cas du suivi de la cinétique, soit dans une étuve thermostatée. Les échantillons une fois mis en place dans l'entrefer du rhéomètre sont recouverts d'huile de silicone afin d'éviter toute déshydratation.

Electrophorèse SDS en gel de polyacrylamide en milieu réducteur (EGPA SDS)

L'électrophorèse a été réalisée sur les échantillons lyophilisés en utilisant un gel de polyacrylamide à 12% selon le protocole décrit par ⁸Larré *et al.* (1993).

Mesures rhéologiques

Nous avons utilisé un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CSL 100 en géométrie cône-plan (cône de 2cm de diamètre et 4° d'angle).

La "cinétique de réaction" a été suivie par mesure au cours du temps des modules conservatif G' et dissipatif G'' à 37°C à une fréquence de 1 Hz sous une amplitude de déformation de 3 %.

A la suite de ce suivi cinétique, les spectres mécaniques des gluten témoin et traités ont été enregistrés à 20°C de 0,001 Hz à 10 Hz sous une amplitude de déformation de 3 %. Pour l'analyse quantitative des résultats, la fonction de Cole et Cole a été ajustée aux spectres mécaniques exprimés en termes des composantes réelle $J'(\omega)$ et imaginaire $J''(\omega)$ de la complaisance complexe (⁷Cornec *et al.*, 1994).

D'autre part, le gluten natif et les échantillons incubés avec l'enzyme en étuve ont été soumis à un essai de retard; le fluage et la recouvrance ont été suivis à 20°C pendant 10 h et 30 h respectivement. La contrainte appliquée pendant le fluage a été prise égale à celle qui permettait d'obtenir une amplitude de déformation de 3% sous 0.001 Hz lors du balayage en fréquence.

Pour l'étude de l'effet de la température, les modules G' et G'' ont été mesurés à une fréquence de 1 Hz sous une amplitude de déformation de

3 %. La température a été augmentée de 20°C à 70°C de façon linéaire en 2h 30, maintenue à 70°C pendant 30 min, puis diminuée de 70°C à 20°C en 2h 30.

Résultats et discussion

Cinétiques et caractérisation biochimique des produits de réaction

Le suivi de l'évolution des modules conservatif et dissipatif au cours des cinétiques conduites à différents rapports enzyme/substrat (E/S) nous a permis de montrer que le plateau caractéristique de la fin de réaction n'était obtenu qu'après plusieurs heures de réaction (⁹Larré *et al.*, 1997). La caractérisation du comportement viscoélastique des glutens modifiés nécessite que le matériel étudié n'évolue pas durant le temps nécessaire à la mesure. C'est pourquoi un temps de 18 h de réaction a été choisi pour l'ensemble des conditions étudiées.

L'analyse par EGPA SDS met clairement en évidence l'action de l'enzyme. Quel que soit le rapport E/S étudié, l'apparition de bandes correspondant à des protéines de hautes masses moléculaires, dont certaines ne peuvent pas pénétrer dans le gel, atteste de l'action de l'enzyme (⁹Larré *et al.*, 1997). La transglutaminase a catalysé la formation de liaisons intermoléculaires entre les protéines constitutives du gluten. La disparition quasi totale des bandes correspondant aux sous-unités gluténines de haut poids moléculaires prouve leur forte participation à la formation de ces "polymères". Ce point est particulièrement intéressant car les polymères de gluténines ont un rôle prédominant dans le comportement rhéologique du gluten (⁷Cornec *et al.*, 1994).

Effet de la transglutaminase sur le comportement rhéologique du gluten en régime harmonique

La fenêtre de fréquence expérimentale couvre pour la plupart des glutens la zone du plateau viscoélastique (⁷Cornec *et al.*, 1994; ¹⁰Popineau *et al.*, 1994). C'est le cas pour le gluten étudié ici comme le montre le spectre mécanique du gluten non traité (figure 1); nous avons cependant choisi à dessein une lignée Sicco caractérisée par un niveau de viscoélasticité relativement bas, avec un module au plateau G_N^0 de l'ordre de 500 Pa (figure 1).

Les spectres mécaniques des glutens traités ont une allure similaire, typique d'un réseau transitoire dans la région du plateau viscoélastique, quel que soit le rapport E/S; deux exemples sont représentés sur la figure 1. Après action de l'enzyme, les modules G' et G'' augmentent considérablement sur l'ensemble de la plage expérimentale de fréquence. La variation de G' en fonction de la fréquence apparaît légèrement atténuée par le traitement enzymatique. Le minimum de G'' observé sur le témoin vers les plus faibles fréquences se déplace vers des fréquences plus élevées. La variation de la tangente de l'angle de perte avec la fréquence est représentée sur la figure 2. Les valeurs de

$\text{tg}(\delta)$ obtenues sur les glutens traités par l'enzyme sont très inférieures à celles obtenues pour le gluten natif. On peut aussi noter un déplacement du minimum de $\text{tg}(\delta)$ vers des fréquences plus élevées ainsi qu'une moindre dépendance de $\text{tg}(\delta)$ en fréquence quand le rapport E/S augmente. Ces modifications du comportement du gluten en régime harmonique sous l'effet de l'enzyme correspondent à un renforcement du caractère viscoélastique du réseau.

Figure 1

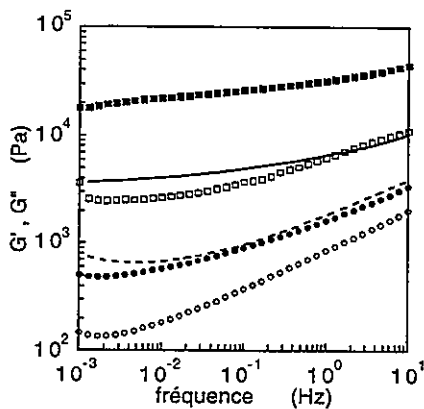


Figure 2

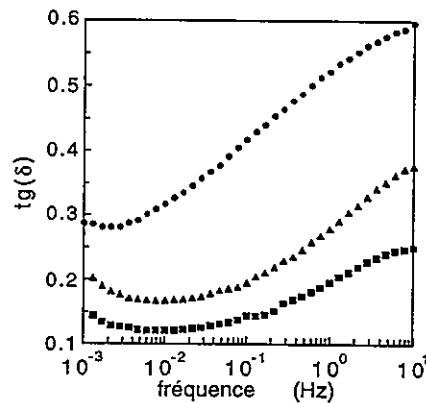


Figure 1: Comparaison des spectres mécaniques du gluten témoin (cercles) et du gluten traité par la transglutaminase aux rapports E/S = 1/1000 (traits) et E/S = 1/10 (carrés). Symboles pleins et trait continu: module conservatif G' ; symboles vides et trait interrompu: module dissipatif G'' . Amplitude de la déformation: 3%; température 20° C.

Figure 2: Variation de la tangente de l'angle de perte avec la fréquence pour le gluten témoin (cercles), le gluten traité à E/S = 1/1000 (triangles) et le gluten traité à E/S = 1/10 (carrés). Amplitude de la déformation: 3%; température 20° C.

Le comportement viscoélastique a été analysé de façon plus quantitative en ajustant les courbes de $J'(\omega)$ et $J''(\omega)$ par les fonctions de Cole et Cole. La figure 3 présente un exemple de cet ajustement pour le gluten natif et pour un gluten modifié (E/S=1/10). Dans le cas de ce dernier, un pic de complaisance dissipative apparaît distinctement, alors qu'il est masqué dans le cas du témoin par la contribution de processus dissipatifs plus lents ainsi qu'on l'observe en règle générale à 20°C pour les glutens (¹¹Lefebvre *et al.*, 1994). Les valeurs obtenues par ajustement sont données dans le tableau 1. La valeur de la complaisance au plateau $J_N^0 = 1/G_N^0$ décroît quand on augmente le rapport enzyme/substrat mais semble cependant tendre vers une valeur minimum d'environ 10^{-5} m²/N. De plus le déplacement de la fréquence caractéristique du maximum du pic de complaisance visqueuse f_0 vers

des fréquences plus élevées traduit un déplacement du plateau élastique vers des temps de relaxation plus courts. La transglutaminase en créant des liaisons covalentes inter-protéines et donc des "polymères" de grande taille contribue à renforcer la connectivité du réseau. Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec ceux de ¹⁰Popineau *et al.* qui ont montré que la connectivité du réseau augmentait avec la teneur du gluten en agrégats de grande taille. Le déplacement de f_0 vers des fréquences plus grandes quand cette teneur augmente a été observé par ⁷Cornec *et al.* (1994) sur des fractions de gluten.

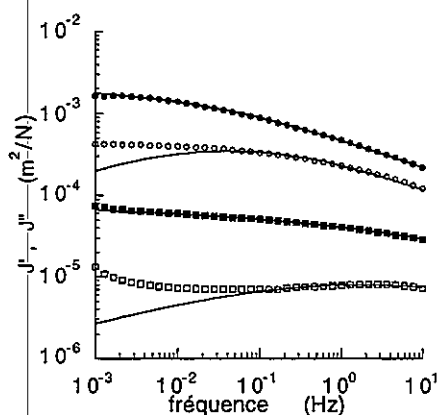


Figure 3: Exemples d'ajustement des équations de Cole et Cole aux courbes de la complaisance conservative et de la complaisance dissipative en fonction de la fréquence.

Gluten témoin: cercles; gluten traité à $E/S=1/10$: carrés.

Mêmes données que pour les figures 1 et 2

TABLEAU 1

Caractéristiques viscoélastiques obtenues par l'ajustement des équations de Cole et Cole aux courbes de la complaisance conservative et de la complaisance dissipative en fonction de la fréquence

E/S	J_N^0 (m^2/N)	f_0 Hz
0	0,021	0,040
1/1000	$30 \cdot 10^{-5}$	0,7
1/500	$8 \cdot 10^{-5}$	1.5
1/100	$7 \cdot 10^{-5}$	1,8
1/10	$10 \cdot 10^{-5}$	36

Fluage et recouvrance

Les comportements viscoélastiques du témoin ainsi que du gluten traité au rapport $E/S=1/10$ ont été caractérisés sur une échelle de temps plus large par un essai de retard. Le simple examen des courbes de fluage-recouvrance (figure 4) montre que le gluten après action de l'enzyme

garde un caractère de *liquide* viscoélastique, et donc que la création de liaisons iso-peptidiques intermoléculaires n'a pas abouti à la superposition ou à la substitution d'un réseau covalent (permanent) au réseau transitoire initial, mais que le comportement rhéologique est fortement modifié; on observe en particulier que la réponse viscoélastique s'étend sur un domaine de temps nettement plus court après traitement puisque la courbe s'approche de son palier au bout de 10 heures de recouvrance, contre 20 heures dans le cas du gluten natif. L'action de l'enzyme touche à la fois la viscosité η en régime permanent et la complaisance recouvrable limite J_e^0 ; l'analyse des courbes de fluage de la figure 4 donne en effet $\eta = 2 \cdot 10^6$ Pa s et $J_e^0 = 10^{-2}$ m²/N, et $\eta = 500 \cdot 10^6$ Pa s et $J_e^0 = 9 \cdot 10^{-5}$ m²/N, pour le gluten natif et pour le gluten traité respectivement.

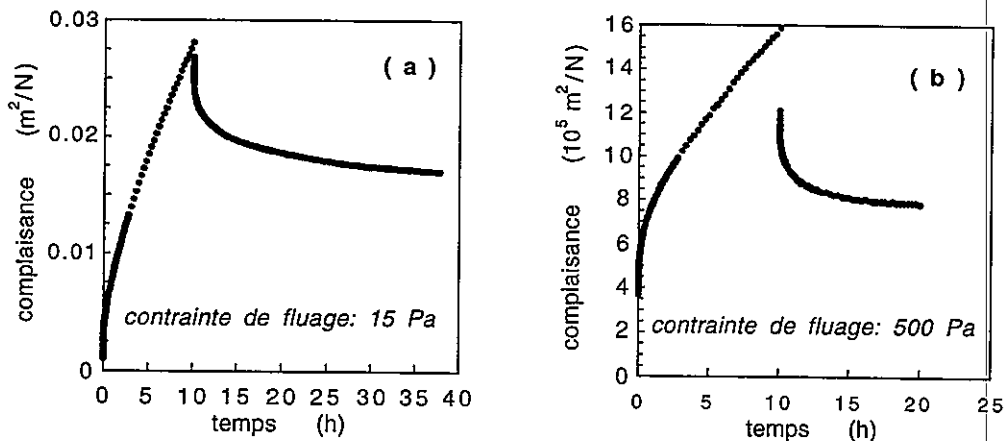


Figure 4: Courbes de fluage-recouvrance du gluten témoin (a) et du gluten traité à E/S=1/10 (b). Mesures à 20° C.

Effet de la température

Nous n'avons pas étudié de façon approfondie l'effet de la température sur le comportement rhéologique des glutes natif et traités par la transglutaminase. Nous nous sommes limités à suivre la variation de G' , mesuré à fréquence fixe (1 Hz) sur des échantillons soumis à une rampe de température; le résultat est tracé sur la figure 5 pour le gluten témoin et pour le gluten traité au rapport E/S = 1/10. Les valeurs de G' mesurées pour le gluten natif décroissent jusqu'à atteindre un minimum très net aux alentours de 50°C avant d'augmenter rapidement jusqu'à 70°C. Jusqu'à 50°C, la diminution de la viscoélasticité est essentiellement réversible et peut être attribuée à un affaiblissement des liaisons non covalentes (liaisons hydrogènes) qui participent au maintien du réseau glutineux (Lefebvre *et al.*, 1994). L'effet plus réduit observé sur le

gluten modifié suggère que la présence de liaisons covalentes pondère la diminution des interactions de faible énergie. A partir de 50°C l'augmentation marquée de G' dans le cas du gluten natif est attribuable à des échanges sulfhydryl/disulfure qui modifient l'état d'agrégation des gluténines et affectent plus particulièrement des sous-unités de haut poids moléculaire (¹¹Lefebvre *et al.*, 1994; ¹²Schofield *et al.*, 1983; ¹³Hargreaves *et al.*, 1995). L'action de l'enzyme réduit considérablement l'effet de la température sur le gluten. Les sous-unités gluténines de haut poids moléculaire sont également les plus fortement impliquées dans l'établissement de liaisons isopeptidiques, ce qui suggère que ces liaisons, en rigidifiant la structure globale du réseau, réduiraient les possibilités d'échanges SH/SS. L'augmentation de G' au cours du refroidissement correspond à la réapparition progressive d'interactions de faible énergie au sein du nouveau réseau. La moindre variation observée pour le gluten modifié est à nouveau attribuable à la présence des liaisons isopeptidiques qui stabilisent le réseau.

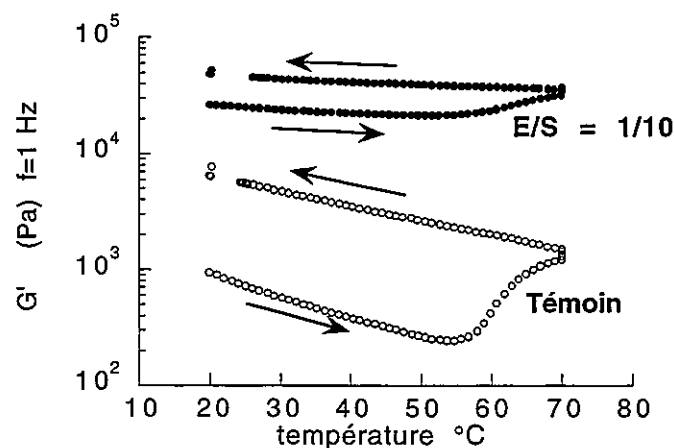


Figure 5: Variation du module conservatif, mesuré à 1 Hz, avec la température; l'échantillon est chauffé de 20 à 70°C à la vitesse de (1/3)°C par minute, maintenu à 70°C pendant 30 min, puis refroidi à 20°C à la vitesse de (1/3)°C par minute.

Conclusion

La transglutaminase est capable de créer des liaisons covalentes intermoléculaires entre protéines au sein du gluten. Ce pontage touche particulièrement les sous-unités gluténines de haut poids moléculaire. Il modifie considérablement la viscoélasticité du gluten, sans pour autant aboutir à la substitution d'un réseau covalent au réseau transitoire initial. Après action de l'enzyme, le module au plateau viscoélastique est

augmenté, ce plateau semble déplacé vers une plage de fréquences plus élevées, et la viscosité du système en régime permanent est augmentée. Les effets observés sont comparables à ceux qui accompagnent une augmentation de la proportion d'agrégats de plus grande taille dans le système (⁷Cornec *et al.*, 1994; ¹⁰Popineau *et al.*, 1994; ¹¹Lefebvre *et al.*, 1994). La formation de liaisons isopeptidiques pourrait se faire préférentiellement entre agrégats (les résidus acides aminés sont évidemment plus accessibles à la surface des agrégats qu'en leur intérieur), aboutissant à une augmentation de la proportion de gros agrégats ou de leur taille. Mais une réticulation interne aux agrégats n'est pas à exclure, leur conférant un caractère permanent et en modifiant la structure; elle pourrait notamment être mise en jeu dans le comportement du gluten vis-à-vis de la température.

Références

- 1-Folk J.E. et Finlayson J.S.. The ϵ -(γ -glutamyl) lysine cross-link and the catalytic role of transglutaminase. *Adv. Protein Chem.* 1977, **31**, 2-120.
- 2-Ikura K., Kometani T., Yoshikawa M., Sasaki R. et Chiba H.. Cross-linking of casein components by transglutaminase. *Agric. Biol. Chem.* 1980, **44**, 1567-1573.
- 3-Larré C., Kedzior Z.M., Chenu M., Viroben G. et Guéguen J.. Action of transglutaminase on an 11S seed protein (pea legumin) : influence of the substrate conformation. *J. Agric. Food Chem.* 1992, **40**, 1121-1126.
- 4-Kang I.J., Matsumura Y. Ikura K., Motoki M., Sakamoto H. et Mori T.. Gelation and gel properties of soybean glycinin in a transglutaminase-catalysed system. *J. Agric. Food Chem.* 1994, **42**, 159-165.
- 5-Dickinson E., Yamamoto Y.. Rheology of milk protein gels and protein-stabilized emulsion gels cross-linked with transglutaminase. *J. Agric. Food Chem.* 1996, **44**, 1371-1377.
- 6-Chanyongvorakul Y., Matsumura Y., Sakamoto H., Motoki M., Ikura K. et Mori T.. Gelation of bean 11S globulins by Ca^{2+} -independent transglutaminase. *Biosci. Biotech. Biochem.* 1994, **58** (5), 864-869.
- 7-Cornec M., Popineau Y. and Lefebvre J.. Characterisation of gluten subfractions by SE-HPLC and dynamic rheological analysis in shear. *J. Cereal Sci.* 1994, **19**, 131-139
- 8-Larré C., Chiarello M., Blanloeil Y., Chenu M. et Guéguen J.. Gliadin modifications catalyzed by guinea pig liver transglutaminase. *J. Food Biochem.* 1993, **17**, 267-282.

9-Larré C., Deshayes G., Lefebvre J. et Popineau Y.. "Hydrated gluten modified by a transglutaminase". 5th Symposium on food proteins, structural and functional aspects of food protein modification,1-4 sept.1997, Université de Potsdam, Allemagne.

10-Popineau Y., Cornec M., Lefebvre J. and Marchylo B.. Influence of high Mr glutenin subunits on glutenin polymers and rheological properties of glutens and gluten subfractions of near-isogenic lines of wheat Sicco. *J. Cereal Sci.* 1994, **19**, 231-241.

11-Lefebvre J., Popineau Y. et Cornec M.. Viscoelastic properties of gluten proteins: influence of prolamin composition and of temperature. In: "Gluten proteins 1993", Association of Cereal Research, Detmold (1994); pp. 180-189.

12-Schofield D., Bottomley J., Timms M. et Booth M.. The effect of heat on wheat gluten and the involvement of sulphhydryl-disulphide interchange reactions. *J. Cereal Sci.* 1993, **1**, 241-253.

13-Hargreaves J., Popineau Y., Le Meste et Hemminga M.A.. Molecular flexibility in wheat gluten proteins submitted to heating. *FEBS Letters* 1995, **372**, 103-107.



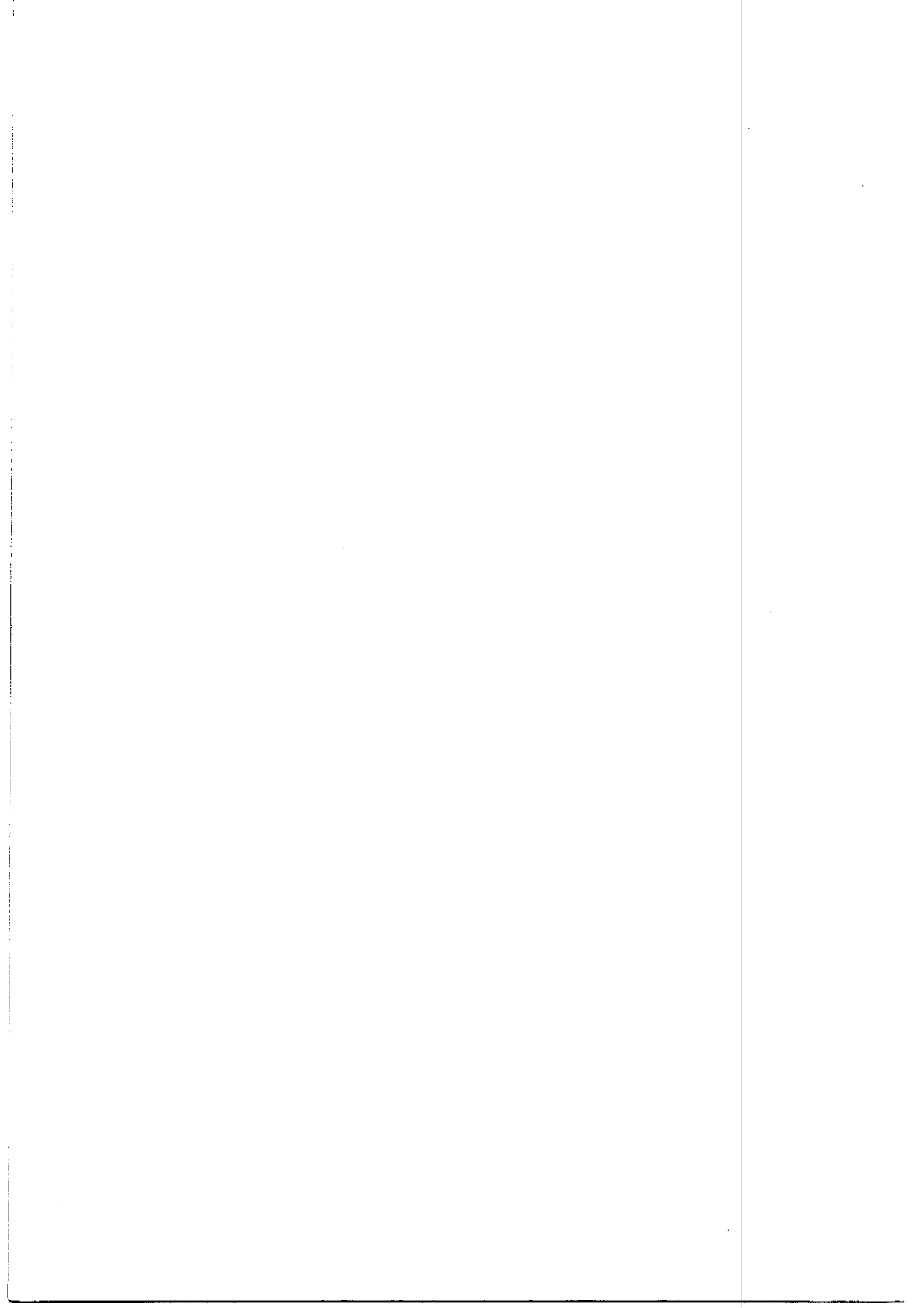
INDEX par auteur

(Première page de la communication)

- Achilleos, C. , 568
Adrià-Casas, M. A. , 271
Alander, J. , 558
Alard, V. , 294
Aldacourrou B. , 80
Allaf, K. , 408, 505, 514
Andriantseho H. , 215
Arhaliass, A. , 168
Arnaud-Roux, M. , 215
Axelos, M. A. V. , 485
Barracó-Serra, M. , 271
Barron, C. , 120
Bartolucci, J.C. , 594
Bastien, O. , 151
Bataille, I. , 241
Ben-Omar, Z. , 524
Ben-Shaul A. , 142
Benbekhaled, K. , 348
Berriaud N. , 458
Blondin, E. , 110
Bouchet, B. , 380
Bourriot, S. , 11, 284
Bourteel, Y. , 574
Bouvier, F. , 574
Bouvier, J. M. , 134, 408
Breton-Dollet, V. , 390
Brulé, G. , 399
Brunjail, D. , 50
Buléon, A. , 320
Burri J. , 134
Caramigeas, E. , 475
Carreau, P.J. , 90, 320
Carrère, H. , 31
Carrez, M. , 100
Cassanas, G. , 314
Castelain, C. , 70
Chapron, L. , 399
Charpentier, D. , 251
Chevalier, J. L. , 197
Chevallier, S. , 128
Chulia, D. , 475
Claverie, P. , 233
Colonna, P. , 120, 128
Comiti, J. , 50
Cordoliani, J. F. , 233, 304
Culioli, J. , 151, 549
Cuvelier, G. , 261, 584
de Kruif, C. G. , 584
Delaplace, G. , 187
Della Valle, D. , 41, 90
Della Valle, G. , 120, 128, 320
Deshayes, G. , 618
Desobry-Banon, S. , 368
Desplanches, H. , 197
Desrumaux, A. , 134
Devillers, R. , 100
Diridollou, S. , 495
Doubliey, J. L. , 11, 60, 284, 428
Doubliez, L. , 110
Doucet J. , 294
Dufour, E. , 329, 380
Dumont, E. , 41, 50
Dunnewind, B. , 608
Fabrègue, E. , 314
Famelart, M. H. , 399
Fayolle, F. , 41
Ferron, J. F. , 495
Foerster, A. H. , 274
Friis, A. , 60
Gallant, D. J. , 380
Galley, O. , 304
Garnier, C. , 11, 284
Gaston-Bonhomme, Y. , 197
Gaudu, R. , 161, 178
Georgesco, G. , 495
Gouyette, A. , 348
Grassi, M. , 448
Grossiord, J. L. , 205, 294
Guilbert, S. , 339
Habba, A. , 514
Hansson, U. , 558
Hardy, J. , 368, 467, 529

Herbert, S. , 380
 Herrington, T. M. , 274
 Huguenin, F. , 358
 Huguet, J. , 241
 Idsöe, S. , 558
 Jager-Lézer, N. , 294
 Joandel-Monier, S. , 151
 Kesteloot, R. , 524
 Khalil, K. , 495
 Korolczuk, J. , 390
 Kröger, M., 142
 Langendorff, V. , 584
 Lanoisellé, J. L. , 505
 Lanos, C. , 21
 Lapasin, R. , 448
 Larré, C. , 618
 Launay, B. , 261, 584, 594
 Lavoie, P. A. , 90, 320
 Lefebvre, J. , 618
 Legrand, J. , 50
 Leray, A. M. , 348
 Leuliet, J. C. , 60, 187
 Linder, M. , 529
 Llamas, G. , 329, 428
 Llamas, J.L. , 428
 López de Viñaspre, O. , 271
 Lorizzo A. , 31
 Lourdin, D. , 128
 Lovera, V. , 233, 304
 Maache-Rezzoug, Z. , 408
 Magnin, A. , 438
 Maingonnat, J. F. , 60, 390
 Mathonière, C. , 539, 549
 Maubois, J. L. , 399
 Merle, C. , 348
 Merle, L. , 251
 Merly-Alpa, F. , 197
 Mestdagh, M. M. , 485
 Michaud, P. , 233, 304
 Michon, C. , 261
 Milas, M. , 458
 Mioche, L. , 539, 549
 Mocanu, G. , 241
 Mokrani, H. , 505
 Morançais, J. L. , 215, 358
 Muller, G. , 241, 251
 N'dri, B. , 475
 Neyhousser, R. , 161
 Noël, Y. , 568
 Nordvi, B. , 558
 Omari, A. , 161
 Ould El Moctar, A. , 70
 Ould Eleya M. M. , 368
 Ouwerx, C. , 485
 Pain, J. P. , 134
 Pajot, F. , 70
 Parker, A. , 584
 Pasquet, S. , 168
 Patrice, T. , 348
 Peerhossaini. H. , 70
 Peyron, M. A. , 539, 549
 Piar, G. , 505
 Piau, J. M. , 438
 Piau, M. , 1
 Pignon, F. , 438
 Popineau, Y. , 618
 Poulin, A. , 223
 Pricl, S. , 448
 Raynal, S. , 80
 Redl, A. , 339
 Renard, D. , 329
 René, F. , 31
 Reungoat, D. , 178
 Riaublanc, A. , 380
 Rinaudo, M. , 458
 Robert, P. , 329
 Rodriguez, F. , 233, 304
 Roth, J. C. , 418
 Roure, I. , 458
 Roy, E. , 178
 Sabre, P. , 574
 Salembier, P. , 524
 Sanchez, C. , 467
 Scher, J. , 529
 Schmitt, C. , 467
 Seiller, M. , 205
 Sengelin, M. , 233
 Serpelloni, M. , 574
 Sigli, D. , 495
 Tanguy, P. A. , 90

Tayeb, J. , 408
Tolofoudyé, A. , 197
Torres-Cámara, R. , 271
Tougui, A. , 495
Tranchant, J. F. , 223, 294
Tribillon, G. , 100
Trompette, J. L. , 314
Vachon, M. G. , 475
Vaillant, L. , 495
Vallet, P. , 261
Van Hecke, E. , 505
Van Vliet, T. , 608
Verdier, C. , 1
Vergnes, B. , 120, 320, 339
Vétier, N. , 368
Viana, M. , 475
Vuez, A. , 21
Yacoub, B. , 418



GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

Association régie par la loi du 1.07.1901 - J.O. du 30.07.1964

J. MANDEL (Président Fondateur 1964-1967)

M. JOLY (1967-1970)

B. PERSOZ (1970-1973)

P. HABIB (1973-1976)

R. COURTEL (1976-1979)

C. HUET (1979-1983)

J.D. WEBER (1983-1987)

D. BOURGOIN (1987- 1991)

J.M PIAU (1991- 1995)

Président Actuel : R. GAUDU



**COLLOQUES ANNUELS
DU GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

1.	Rhéologie des systèmes à deux phases	1965
2.	Aspects énergétiques en Rhéologie	1966
3.	Progrès récents des effets du 2ème ordre	1967
4.	Rhéologie en relation avec la structure	1968
5.	Comportement mécanique des matériaux composites	1969
6.	Influence de la température et de la pression sur les comportements rhéologiques	1970
6. bis	Rhéologie et hydrotechnique	1971
7.	Viscoplasticité	1972
8.	Rhéologie des bétons	1973
9.	Phénomènes de surface	1974
10.	Influence de la température sur les comportements rhéologiques	1975
11.	Rhéologie des corps mous	1976
12.	Thermodynamique des comportements rhéologiques	1977
13.	Aspects rhéologiques de la mécanique de la rupture	1978
14.	Rhéologie des couches minces	1979
15.	Comportement rhéologique et structure des matériaux	1980
16.	Application de la rhéologie aux problèmes de fabrication industrielle	1981
17.	Comportement rhéologique sous sollicitations rapides ou dynamiques	1982
18.	Méthodes et appareils de mesure rhéologique	1983
19.	Rhéologie des matériaux anisotropes	1984
20.	Vingt ans du Groupe Français de Rhéologie : progrès récents	1985
21.	Rhéologie des fluides hétérogènes	1986
22.	Rhéologie des fluides industriels	1987
23.	Endommagement et rhéologie des solides	1988
24.	Rhéologie et industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques	1989
25.	Rhéologie des Matériaux du Génie Civil	1990
26.	Rhéologie des surfaces et interfaces	1991
27.	Rhéologie des suspensions	1992
28.	Rhéologie des Polymères fondus	1993
29.	La Thixotropie	1994
30.	Les Développements récents en Rhéologie	1995
31.	Rhéologie et Structure	1996

Les Comptes rendus des Colloques Annuels peuvent être obtenus en s'adressant au Secrétariat du Groupe Français de Rhéologie.

CONSIGNES AUX AUTEURS

1. Généralités

En vue de publication dans les Cahiers de Rhéologie le Comité de Rédaction souhaite recevoir des articles dans tous les domaines de la rhéologie théorique et expérimentale. Des résultats de recherche dans ces domaines ou dans des domaines voisins mais contribuant au développement de la rhéologie seront pris en considération de même que les contributions d'auteurs portant sur "l'état de l'art" dans l'un ou l'autre des domaines de la rhéologie.

La langue officielle du Journal *Les cahiers de rhéologie* est le français mais les articles en anglais pourront être acceptés. Les auteurs des articles doivent s'assurer qu'ils n'ont pas été publiés par ailleurs ou soumis à un autre journal. Les articles sont soumis à l'examen d'experts indépendants. Il peut être demandé à un auteur de réviser son article en fonction des remarques des experts. La décision finale de publication appartient au Rédacteur en Chef.

2 - Soumission des articles

Les articles étant reproduits directement à partir de l'original envoyé par les auteurs il est nécessaire que le plus grand soin soit apporté à la présentation de ces articles et que les auteurs respectent scrupuleusement les instructions ci-dessous.

Le manuscrit original et les copies de chaque article doivent être envoyés à l'adresse suivante :

Prof. R. Gaudu
ENSCPB
351 cours de la Libération
33405 TALENCE Cedex

Les textes sont réalisés en traitement de texte en caractères de préférence de type New York, en corps 12 points, en simple interligne. Une marge de 25 mm doit être laissée autour de la feuille. Une impression de qualité laser est requise.

Le manuscrit doit comprendre :

- Le titre en majuscules centré en haut de page à 35 mm du bord supérieur de la feuille,
- Deux lignes en dessous, centrés, le nom du ou des auteurs, suivis, à la ligne suivante de leur appartenance,
- Cinq lignes en dessous, un résumé en français suivi d'un résumé en anglais, chacun de 10 lignes au maximum. L'ordre sera inversé pour un article anglais.
- L'introduction de l'article suivie du texte,
- Les conclusions,
- Si nécessaire, la liste des notations et symboles,
- Une liste de références bibliographiques complètes.

Une liste de 5 **Mots Clé** devra figurer au bas de la première page. La longueur normale du texte ne devrait pas dépasser 10 à 15 pages du format A4, y compris les résumés, les formules, les illustrations et la bibliographie. Certains articles plus longs pourront être acceptés exceptionnellement si le sujet le justifie. Des articles plus courts, éventuellement sous forme de "notes" seront également les bienvenus. Les figures doivent être fixées de préférence en place dans le texte ou éventuellement en fin d'article. Les photos doivent être évitées dans la mesure du possible.

