

**24ème COLLOQUE ANNUEL DU GROUPE
FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

PARIS - MRT, Novembre 1989

**RHEOLOGIE ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES,
COSMETIQUES ET PHARMACEUTIQUES**

**Organisé par le GFR et le Département Science de
l'Aliment de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries
Agricoles et Alimentaires (91305 - Massy).**

Textes réunis par B. Launay et G. Cuvelier

G.F.R. 89
24^{ème} COLLOQUE ANNUEL DU GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

Rhéologie et industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques
Paris, 21-22 novembre 1989

D. Bourgoïn, Président du GFR

Comité Scientifique

Président : B. Launay, ENSIA, Massy

D. Bourgoïn, CHU, Cochin-Port Royal	J. Lefebvre, INRA, Nantes
J. Bouton, Rhéo, Palaiseau	J.L. Morançais, L'Oréal, Aulnay s/Bois
M. Djabourov, ESPCI, Paris	B. Persoz, Paris
J.L. Doublier, INRA, Nantes	M.C. Poelman, Faculté de Pharmacie, Paris
G. Hazebroucq, CHU, Cochin, Paris	D. Quemada, Université de Paris 7
M. Lebouché, LEMTA, Nancy	F. Puisieux, Faculté de Pharmacie, Chatenay-Malabry

Comité d'Organisation

Secrétariat : M. Angé, ENSIA, Massy

J. Bouton, Rhéo, Palaiseau
G. Cuvelier, ENSIA, Massy
M. Djabourov, ESPCI, Paris
R. Gaudu, IMF, Toulouse
D. Geiger, Université de Paris 12, Créteil
B. Launay, ENSIA, Massy

Exposants

Comorex (24, rue D'estienne d'Orves, BP 83, 92260 Fontenay-aux-Roses)
Polymer Laboratories Ltd (The Technology Centre, Epinal Way, Loughborough,
Leicestershire, LE11 OQE, GB)
Rhéo (10, rue Ambroise Croizat, 91120 Palaiseau)
Rheometrics (24, avenue de l'Escouvrier, 95200 Sarcelles)
Tripette et Renaud (20, avenue Marcellin Berthelot, 92390 Villeneuve- la-Garenne)

**Organisé avec l'appui du Groupe de Concertation de la Mécanique
et du Ministère de la Recherche et de la Technologie.**

La Société Générale et Yoplait se sont associés à cette manifestation.

Avant Propos

Cette année, le colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie se tient dans les murs du Ministère de la Recherche et de la Technologie grâce à l'esprit d'ouverture du Ministre, monsieur le Professeur Hubert Curien, qui met à notre disposition ces locaux prestigieux. Qu'à cette occasion soient également remerciés monsieur Monin, Chef du Département de la Mécanique et de l'Aéronautique de ce ministère, et monsieur le Professeur Alexis Lagarde, Président du Groupe de Concertation de la Mécanique, pour leur concours à la mise en œuvre de cette politique.

La Rhéologie, comme toutes les sciences, s'édifie par un dialogue permanent entre des acteurs venus d'horizons très divers : chercheurs théoriciens, chercheurs expérimentateurs, ingénieurs des centres de recherche et ingénieurs des industries. Le thème de ce 24^{ème} Colloque : "Rhéologie et Industries agroalimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques" a pour but de susciter des échanges d'information et des discussions entre des personnes appartenant à des milieux apparemment cloisonnés. Souvent la créativité humaine est stimulée par la résolution de problèmes apparus lors de l'utilisation de techniques nécessaires à l'obtention d'objets sur lesquels s'exerce une demande sociale pressante. Je pense qu'à la vue de la diversité des communications présentées à ce Colloque vous aurez une illustration de ce propos.

Les études présentées au cours de ce Colloque sont très proches de celles qui ont conduit de Bingham, en 1928, à forger le terme même de Rhéologie. Elles ont été groupées en cinq catégories, à savoir : produits cosmétiques, émulsions, solides divisés, caractérisation rhéologique des produits alimentaires, traitements industriels et rhéologie, gels physiques. Leur caractéristique commune est qu'aucune d'entre elles ne traite de systèmes possédant un module de rigidité élevé, mais pour beaucoup d'entre eux, l'histoire des déformations joue un rôle important.

L'organisation de ce Colloque est l'œuvre de notre dynamique collègue le Professeur Launay et de ses collaborateurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude. Celle-ci va également à tous ceux qui ont concouru au succès de ce Colloque :

- les membres du Conseil Scientifique pour leurs avis judicieux et plus spécialement à monsieur Morançais pour avoir facilité l'ouverture de

notre Colloque au milieu des cosmétologues, aux Professeurs Hazebroucq, Poelman et Puisieux grâce auxquels nous avons pu toucher le monde des pharmaciens.

- les membres du Conseil du G.F.R. et, en particulier, monsieur Bouton pour avoir sensibilisé le monde industriel et les exposants de matériels en rhéologie, le Professeur Gaudu, notre Secrétaire Général, pour la diffusion de l'information, le Professeur Geiger pour avoir assuré la Trésorerie du Colloque et mademoiselle Djabourov pour l'organisation du Banquet.
- monsieur le Professeur Christian Huet, un de nos anciens Présidents pour avoir convaincu le Directeur de la Fondation des Industries Minérales, Métallurgiques et Minières de retenir le cadre de notre Colloque pour la remise du Prix de Mécanique Jean Mandel à un jeune chercheur; qu'ils soient chaleureusement remerciés, car cette manifestation fait honneur à notre groupe et contribue à son rayonnement.
- les communicants, les Présidents de séance et les participants qui contribueront à l'animation des débats.

Enfin, je souhaite que, grâce aux relations que vous aurez pu nouer au cours de ce Colloque, après la clotûre de celui-ci, vous puissiez continuer les échanges commencés et que vous fassiez connaître les activités de notre Groupe autour de vous.

Le Président du G.F.R.
D. Bourgoïn

SOMMAIRE

Conférences

- Produits cosmétiques, émulsions* p. 1
- Rheology and texture of cosmetic products. (*Conférence plénière*) p. 2
P. Sherman, University of London.
- Stabilité et comportement rhéologique en écoulement d'émulsions huile-dans-eau. p. 15
C. Castelain et M. Laroche, LEIMA, INRA, Nantes.
- Comportement rhéologique de dispersions aqueuses de vésicules lipidiques. p. 20
F. Morinet, J-L Morançais, A. Lety et G. Vanlerberghe,
Laboratoires de recherches L'Oréal, Aulnay-sous-Bois.
- Approche rhéologique des vernis à ongles. p. 25
J.F. Tranchant et E. Wimmer, Parfums C. Dior, St Jean de Braye.
- Caractéristiques psychorhéologiques des produits cosmétiques. p. 33
M. Barraco-Serra, S. Garcia-Fernandez, M.A. Adria Casas,
R.M. De La Pena-Villalain, ETSEIB, Barcelone.
- Solides divisés* p. 38
- Applications de méthodes d'investigation rhéologiques et mécaniques aux milieux pulvérulents pharmaceutiques. p. 39
D.Chulia, Laboratoire de pharmacie galénique, Limoges.
- Compressibilité et coulabilité de quelques poudres alimentaires. p. 53
C. Loisel, ENITIAA, Nantes.
- Rhéologie des matériaux en vrac ensilés. p. 58
P.Luong, CNRS-LMS, Ecole Polytechnique, Palaiseau.
- Caractérisation rhéologique des produits alimentaires* p. 63
- Analyse mécanique du tissu adipeux dorsal de porc traité comme un matériau composite. p. 64
E. Hervé, J. Culioli et A. Zaoui, Laboratoire des propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux CNRS/Université de Paris Nord-Villetaneuse et Station de recherches sur la viande INRA, Theix.

- Etude du comportement de la viande en grande déformation par superposition d'une déformation infinitésimale harmonique. p. 75
A. Sadoudi, Station de recherches sur la viande, INRA, Theix.
- Modélisation et étude des paramètres viscoélastiques des gels de jaune d'oeuf en fonction du pH. p. 80
I. Scher et J. Hardy, ENSAIA, Nancy.
- Rhéométrie en cisaillement des fluides à seuil, validité et mesure du seuil . p. 85
A. Magnin et J.M. Piau, IMG, Grenoble.
- Comparaison des méthodes expérimentales de détermination du seuil d'écoulement. p. 95
F. Finaud, J.M. Ducla et J.L. Chevalier, Comorex Rhéologie, Fontenay-aux-Roses et Ecole Supérieure de Chimie de Marseille.
- Etude du comportement rhéologique du gluten en fluage et en régime harmonique, rôle des gluténines de haut poids moléculaire. p. 100
N. El Mestari, J. Lefebvre et Y. Popineau, INRA, Nantes.
- Etude rhéologique de mélanges amylose-amylopectine. p. 105
J.L. Doublier, N. Fleury et G. Llamas, LPM-INRA, Nantes.
- Traitements industriels et rhéologie*** p. 111
- Mesures in-line de la viscosité de produits céréaliers à l'aide d'une filière rhéomètre. p. 112
B. Vergnes, G. Della Valle et J. Tayeb, CEMEF, Ecole des Mines, Sophia Antipolis et LBTG-INRA, Nantes.
- Influence de certains paramètres de fabrication sur la texture d'une pâte fraîche à tartiner. p. 117
P. Monnet et M. Hajjam, LMF, Université de Poitiers.
- Influence des traitements thermiques et mécaniques sur les propriétés d'écoulement d'un type de crème dessert réalisé avec des mélanges d'amidon et de carraghénane. p. 122
A. Doreau et J. Nadison, National Starch and Chemical S.A., Villefranches/Saône.
- Gels physiques*** p. 131
- Propriétés viscoélastiques de gels de biopolymères : évolution au cours du temps et comportement au voisinage du point de gel. p. 132
G. Cuvelier, B. Launay et C. Peigney, ENSIA, Massy.

- Sonde pour le suivi des modifications rhéologiques. p. 142
M. Salvia, Metravib R.D.S., Ecully.
- Relations entre échange conductif et propriétés rhéologiques pendant la coagulation du lait. p. 148
A. Dulac et O. Cerf, LGHPA-INRA, Massy.
- Etude rhéologique des gels de caséine. p. 153
V. Chaplain-Lefèvre, P. Mills et N. Djabourov, LGHPA-INRA, Massy, Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physicochimique, Université de Paris 7 et Laboratoire de Physique Thermique, ESPCI, Paris.
- Etude thermorhéologique de gels de Poloxamer à applications cosmétologiques et pharmaceutiques. p. 158
G. Dumortier, G. Couarraze, J.L. Grossiord, M. Zuber et J.C. Chaumeil, Laboratoire de Pharmacotechnie et Cosmétologie, UFR des Sciences Pharmaceutiques, Paris et Laboratoire de Biophysique, UFR des Sciences Pharmaceutiques, Chatenay-Malabry.
- Gélification des pectines faiblement méthylées en présence de calcium. p. 165
M.A.V. Axelos et J. Lefebvre, LPM-INRA, Nantes.

Posters

- Formulation des poudres en pharmacie, qualité rhéologique des matières et qualité pharmaceutique. p. 171
D. Chulia, Laboratoire de Pharmacie galénique, UFR de Pharmacie, Limoges.
- Rhéologie et analyse sensorielle en formulation cosmétique. p. 176
N. Dartnell, J.F. Tranchant, A. Gayot et M. Traisnel, Parfums C. Dior et Faculté de Pharmacie de Lille.
- Comportement en fluage des pâtes de farine de blé. Application à la détermination des courbes d'écoulement. p. 181
O. Delbeke-Hennequin et B. Launay, ENSIA, Massy.
- Gélification comparée des mélanges à base de galactomannanes et autres hydrocolloïdes par rhéométrie rotative. *Résumé*. p. 187
J.P. Gaia, J.L. Chevalier et J.M. Ducla, Laboratoire de génie chimique, Ecole Supérieure de Chimie de Marseille.

A propos du suivi d'une granulation humide à l'aide de mesures de consistance.	p. 188
C. Gaillard, D. Bouvard, D. Chulia et C. Jeannin, SBI, L'Isle sur Sorgue, Institut de Mécanique, INPG, St Martin d'Hères, Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Limoges, Laboratoire de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie, Meylan.	
Propriétés à la rupture d'un matériau souple fissuré sous sollicitations biaxiales.	p. 193
R. Huchon et J. Pouyet, Laboratoire de mécanique physique, Talence.	
La rhéologie de masse de l'eau de mer. <i>Résumé.</i>	p. 199
I.R. Jenkinson, Agence de conseil et de recherche océanographiques, La Roche Canillac.	
Evolution au cours du temps des propriétés du lait reconstitué emprésuré, comparaison d'une technique ultrasonore et de l'essai harmonique.	p. 200
R. Mostefa, J. Emery, D. Durand, B. Launay et P. Relkin, ENSIA Massy et laboratoire de physique de l'état condensé-ultrasons, Université du Maine.	
Comportement rhéologique en extension d'élastomères non vulcanisés.	p. 205
M. Salvia, Metravib R.D.S., Ecully.	
Compactage sous pression de la farine de blé et de formules type "pain plat", relation avec le comportement en cuisson-extrusion.	p. 211
J.F. Tharrault et B. Launay, CTUC et ENSIA, Massy.	
Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of food materials. <i>Résumé.</i>	p. 217
R.E. Wetton, I. Sandy, J.S. Fischer et R.D.L. Marsh, Polymer Laboratories Ltd, Loughborough.	
Caractérisations expérimentales des seuils d'écoulement et interprétations possibles.	p. 218
R. Devienne et M. Lebouché, LEMTA, Nancy.	
<i>Index par auteurs</i>	p. 223
<i>Index par mots-clés</i>	p. 224

"Produits cosmétiques, émulsions"

Président de séance : J.L. Grossiord (Université de Paris 11)

RHEOLOGY AND TEXTURE OF COSMETIC PRODUCTS

P. Sherman

Department of Food and Nutritional Science
King's College (University of London)
Kensington Campus, Campden Hill Road,
London W8 7AH (UK)

SUMMARY

Methodologies used to determine the shear rates associated with the application of cosmetics to the skin are reviewed. The greasy nature of these products appears to produce characteristic behaviour in stress decay and dynamic studies.

INTRODUCTION

Cosmetic products, in general, have complex rheological properties. With the possible exception of lotions they exhibit non-Newtonian, shear thinning, properties and, consequently, their rheological characterisation presents difficulties similar to those encountered with food commodities. This problem applies irrespective of whether interest is focused on their behaviour in manufacturing operations, quality control specification or on more fundamental rheological evaluation.

Several papers published from the early 1950's to the late 1960's presented the critical values for the shear rates associated with certain basic operations such as milling between rotating rollers, extrusion from a container and spreadability. Some of these values are summarised in Table 1, along with the assumptions on which the calculations were based. It is readily apparent that the tabulated shear rates depend on the assumptions involved, and that there is wide variation between the reported values. Consequently, even when the shear stress-shear rate relationship has been established for a particular sample over a wide range of conditions the data quoted in Table 1 cannot be used to select the shear rate at which further analysis should be carried out so as to establish the viscosity exhibited during a particular operation. Furthermore,

even if the assumptions made were valid for a particular sample they would not apply for another sample with quite different rheological characteristics.

Table I. THEORETICAL SHEAR RATES FOR SPREADABILITY AND ROLLER MILLING OF COSMETIC PRODUCTS

Operation	Assumptions	Shear rate (sec^{-1})	Reference
Spreading on skin	stroke 6 cm length; 2 strokes/sec.	240 120(at 35°C)	2 1
initial stage	stroke 10 cm length speed 1 cm/sec	10^4	3
intermediate stage	stroke 10 cm length speed 0.1 cm/sec	10^3	3
final stage	stroke 10 cm length speed 0.01 cm/sec	10^2	3
Milling between rollers	roll speeds 167 cm/sec & 55 cm/sec clearance 0.009 cm clearance 0.099 cm	$1.233 \cdot 10^4$ 950 - 2,830	4 2
Squeezing out of tube	depends on tube dimensions	20 - 1.67	2
Make up	orifice diameter 0.1 cm flow rate 0.1 cm ³ /sec	10^3	3

Henderson et al. (4) appreciated the weakness of these theoretical analysis. When discussing rheological evaluation of spreadability on the skin they stated that ' the value of 120 sec^{-1} is not presented as a specific reference point; different types of preparation might well be applied at entirely different rates of shear '.

The pioneer psychorheological studies of Scott Blair on food texture, in

which he demonstrated the importance of establishing correlation between consumer sensory evaluation and rheological measurements, inspired Fryklof (5) to urge the application of a similar approach to cosmetic and pharmaceutical products. A comparison of sensory and rheological test data is required to establish what are the shear rates associated with quality attribute identification. In this way more precise and meaningful rheological evaluation can be developed.

DEVELOPMENT OF A CONSISTENCY PROFILE FOR COSMETIC

In 1963 the approach to food texture evaluation underwent a transformation following the introduction of the concept of texture profiling (6,7). Now, texture was no longer regarded as a single, unique, characteristic but rather as the overall impression formed after evaluating individually many different properties. These properties are identified sensorily in a precise order. Consequently, one rheological measurement cannot be used to evaluate texture. Each individual property contributing to the concept of texture has to be evaluated rheologically under conditions which closely resemble those associated with the consumer sensory evaluation.

By analogy with the food texture profile a parallel methodology was developed for the evaluation of cosmetics (8). It was suggested that there are three phases of evaluation. These are :

1. Pick-up; removal of the product from the container.
2. Rub-out; application to the skin.
3. After feel; effect on the skin.

The pick-up and rub-out phases involve mechanical properties such as viscosity, hardness, adhesiveness and cohesiveness. Breakdown of the internal structure, especially in semi-solid products, occurs during the rub-out and after feel phases.

Unfortunately, there is little evidence in published literature that the profile methodology has been applied seriously to cosmetics.

This presentation reviews studies made to determine the shear stress-shear rate conditions associated with the sensory evaluation of some important textural characteristics of cosmetics. Most published work has concentrated on the shear stress-shear rate conditions prevailing during the assessment of spreadability on the skin, so this property will receive the greatest attention.

RHEOLOGICAL CONDITIONS DURING ASSESSMENT OF SPREADABILITY

The procedure used to determine the shear stress-shear rate conditions associated with sensory evaluation of spreadability on the skin is similar to that introduced by Wood (9) to establish the shear stress-shear rate conditions prevailing when the viscosity of cream soups is judged in the mouth.

Spreadability tests were carried out with Newtonian silicone oils and, initially, a series of non-Newtonian, shear thinning, W/O emulsions containing some of the following ingredients - liquid paraffin, soft paraffin, hard paraffin, fatty alcohols, starch, zinc oxide and sorbitan monooleate as the emulsifying agent (10). The emulsions were formulated in such a way that they did not appear, visually, to be very different, and they were spread on the inside surface of the forearm. Similar tests were made with a series of silicone oils with viscosities at 34°C ranging from 0.9 to 12.2 poise. Members of the sensory evaluation panel were required to examine all samples and to indicate which emulsions appeared to have spreadability characteristics similar to those of the silicone oils.

Shear stress-shear rate measurements were made also at 34°C and the rheological data for emulsions and silicone oils exhibiting similar spreadability characteristics were superimposed. Measurements were made on the W/O emulsions in two ways :

- Method 1. The shear rate was increased from 0 to 1754 sec^{-1} and back to 0 in 120 sec. After 20 sec the shear rate was approximately 580 sec^{-1} . Short sweep times were used because of the corresponding short times required to spread the samples on the skin.
- Method 2. Shear stress was determined at selected shear rates which were reached in approximately 1 sec. The instantaneous shear stress reading was taken, and also the reading after the shear rate had been maintained constant for 20 sec.

Figure 1 shows typical data obtained for one of the W/O emulsions and silicone oil using the two rheological procedures. With method 1 the Newtonian flow plot of the silicone oil intersect the hysteresis plot of the emulsion in two different places. The shaded rectangle represents the approximate shear

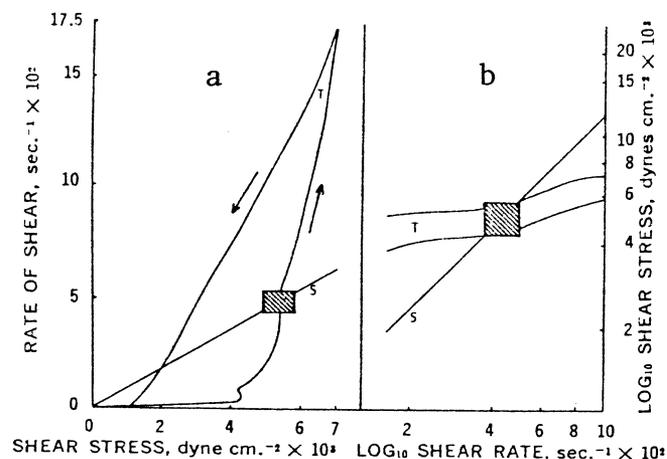


Figure 1. Shear stress-shear rate data for a W/O emulsion and a silicone oil obtained by method 1 (a) and method 2 (b). After Grace and Barry (10).

stress-shear rate associated with the spreading of these two samples. Using test method 2 the data for the emulsion and the silicone oil intersect in only one region, and the shear stress-shear rate conditions are similar to those within the shaded region derived by method 1.

This procedure was repeated with all the W/O emulsions, in each test also using the Newtonian silicone oil reported to have similar spreadability characteristics to the emulsion being examined. The shear stress-shear rate data derived from the intersection points for all such tests (sample 1 - 16) are summarised in Figure 2. The apparent viscosity at high shear rate increased from sample 1 to 16. The data show unequivocally that shear stress and shear rate are not constant during spreading on the skin irrespective of the product's consistency. Shear stress increases, and shear rate decreases, with increasing consistency, i.e. stiffness.

Additional information of interest are provided by Figure 2. For stiffer samples the shear rate operating during spreading is approximately constant and has a low value of about 500 sec^{-1} , while the shear stress extends over a wide range of values up to about $70,000 \text{ dynes.cm}^{-2}$.

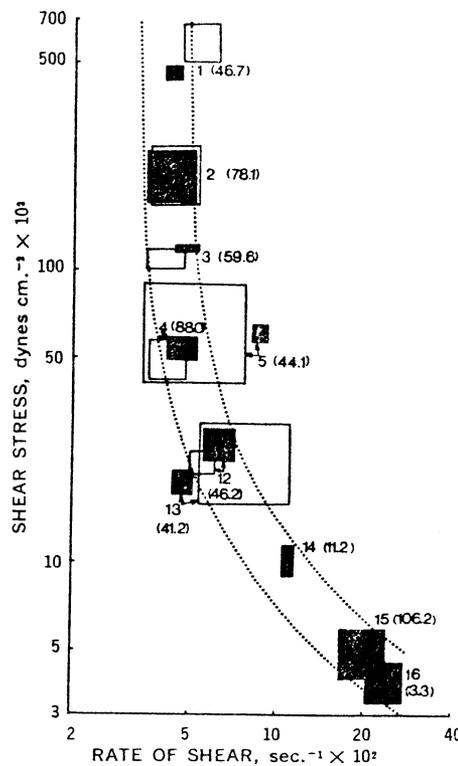


Figure 2. Spectrum of shear stress-shear rate conditions associated with the spreading of lipophilic materials on the skin. Shaded rectangles represent data obtained by method 1. Open rectangles denote data obtained by method 2. Data are numbered to identify the samples. The coefficients of variation of the Newtonian viscosity values used to obtain the data are in parentheses. After Barry and Grace (10).

Thus, it can be concluded that the criterion on which judgement of spreadability of such samples is based is the shearing stress developed at an approximately constant shear rate of 500 sec^{-1} . For samples with a much lower degree of stiffness spreadability evaluation is associated with increasing shear rate and decreasing shear stress. The shear rate is much higher, and the shear stress is much lower, than for the stiffer samples. It appears, therefore, that the criterion upon which the judgement of spreadability is based changes at a critical degree of stiffness. Similar conclusions were reached for viscosity evaluation in the mouth for liquid and semi-solid foods (11).

The shear stress-shear rate conditions prevailing when any sample is spread on the skin can be readily derived by superimposing flow data for the sample, derived by method 2, on Figure 2. The intersection point gives the limits for the relevant parameters. As stated by Barry and Grace (10), 'The region of intersection approximately defined the rheological conditions which operate during spreading of the product and which should be simulated for instrumental control procedures'.

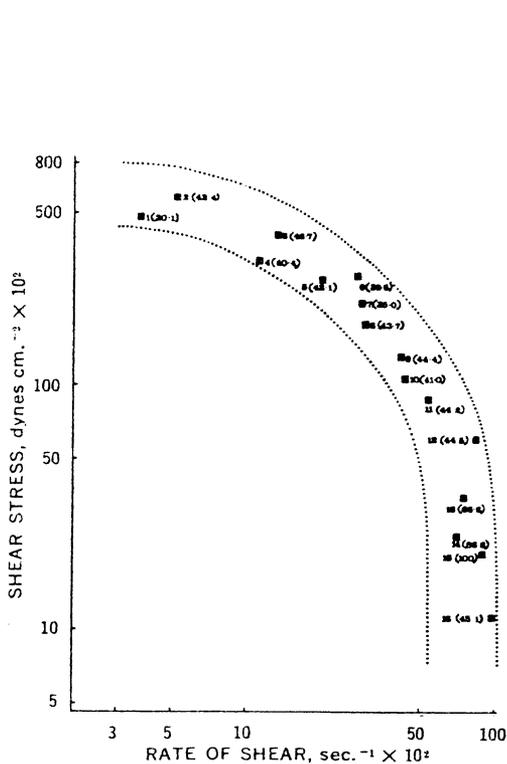


Figure 3. Spectrum of shear stress-shear rate conditions associated with spreading of gels on skin. After Barry and Meyer (12).

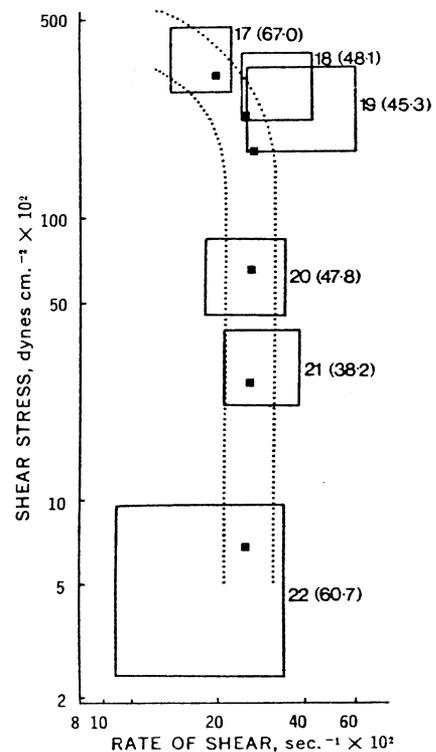


Figure 4. Spectrum of shear stress-shear rate conditions associated with spreading of O/W emulsions on skin.

In instrumental tests there was significant slippage at the higher shear rates when testing the stiffer products. Nevertheless, as the instrumental data correlated well with panelist evaluation data it was suggested that fracture and slippage might also occur when these samples are spread on the skin.

The procedure outlined above was next applied to samples with an aqueous phase (12). These were aqueous gels of carboxypolymethylene (Carbopol) and liquid paraffin-in-water emulsions stabilised with a mixture of cetrimide and cetostearyl alcohol, with apparent viscosities ranging from 0.11 to 29.5 poise for the gels and from 0.27 to 15.8 poise for the O/W emulsions at 34°C. The shear stress-shear rate conditions associated with the spreading of these gels and emulsions on the skin are shown in Figures 3 and 4, respectively.

It is readily apparent that the shear stress-shear rate conditions for spreading gels and O/W emulsions are generally similar, although the conditions for O/W emulsions extend over somewhat lower shear rates, and that they differ from the conditions for spreading W/O emulsions. Gels of lower consistency are spread at higher shear rates than stiffer gels. For the O/W emulsions an approximately constant shear rate is involved over a wide range of consistencies.

When the shear stress-shear rate data in Figure 2 - 4 are compared it appears that the plot for the aqueous gels is a reasonably good mirror image of the plot for the W/O emulsions, with the two plots converging at the low shear rates associated with the spreading of higher consistency products. However, too much significance should not be attached to this last point because the very stiff gels tended to roll up rather than spread on the skin. This characteristic behaviour could possibly be related to the gel's elasticity.

The different shear stress-shear rate conditions associated with spreading W/O and O/W emulsions was attributed to spreadability of O/W emulsions being influenced by the degree of oiliness over a wide range of consistencies. Thus, '..... if an oil phase is introduced into a preparation but its overall nature is maintained as hydrophilic, the resulting curve should lie between the lipophilic and gel curves' (12).

A different series of studies on W/O and O/W creams (13,14) indicated that the shear rates associated with judgement of spreadability was about 400 sec^{-1} . This suggests that both types of cream were of high consistency.

A novel approach was developed by Mitsui *et al.* (15) to evaluate shear rates associated with topical application of cosmetic creams. It was based on direct determination of the spreading velocity and of the thickness of the deposited film. Three types of cream were examined - nourishing, massage and cleansing. Each type contained the ultra-violet absorbing agent 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone. The cream was spread on the face or arm, and the rate of spreading was recorded with a high speed camera at a speed of 100 frames/sec.

Analysis with a film motion analyser gave the finger displacement per unit time, and so enabled the spreading velocity to be calculated. The thickness of the film was derived by placing a glass ring of known diameter on the skin in the region where the cream had been applied, and then 5 ml ethanol was injected into the ring. The mixture of cream and ethanol was stirred with a glass rod and allowed to stand for 2 min. During this short time the ultraviolet ray absorbing agent was extracted by the ethanol. It was then drawn out of the glass ring with a syringe. The absorbancy was measured at 300 μ , from which the amount of cream, and consequently its volume, within the glass ring could be calculated. The spread thickness was derived by dividing the volume of cream in the ring by the base area of the ring. The spread thickness decreased as the number of finger strokes increased, and it became constant after about 10 strokes. It was this constant thickness which was adopted as the spread thickness. Shear rates were calculated from the application velocity and spread thickness data.

Table 2. DATA DERIVED FROM SPREADABILITY EVALUATION OF COSMETIC CREAM (15).

Sample	Mean values		
	Max. application velocity (cm/sec)	Spread thickness (cm)	Max. shear rate (sec^{-1})
Nourishing cream	60	0.002	36,000
Massage cream	58	0.005	12,000
Cleansing cream	71	0.006	12,000

Table 2 shows information derived from tests using personnel experienced in formulating the products used. The apparent viscosities of the products, as measured at 35°C, were reported at two shear rates only, viz. 1,700 and 17,000 sec^{-1} . For the nourishing, massage and cleansing creams the respective apparent viscosities were 580, 380 and 660 cP at the lower shear rate, and 240, 120 and 84 cP at the higher shear rate.

The data in Table 2 support the view that different shear rates are involved when spreading products with different rheological properties. Furthermore, since the massage and cleansing creams exhibit similar maximum shear rates when spread it would appear that spreadability of the three creams is more related to their respective viscosities at the higher of the two shear rates at

which measurements were made. It is assumed that the difference between the viscosities of the massage and cleansing creams at $17,000 \text{ sec}^{-1}$ is much less significant than the differences between their respective viscosities and the viscosity of the nourishing cream at this shear rate.

The shear stress associated with spreadability has also been derived by a combination of theoretical considerations with experimental data (16,17). The approach was based on the assumption that spreadability is perceived as the shear stress (τ_{sp}) on the fingers. If spreading occurs within an approximately two parallel plate geometry then, sensory spreadability $\propto \tau_{sp} \propto m (v/h)^n$ (1) assuming the power law is valid, where v is the spreading velocity, h is the film thickness, m is the consistency index, n is the power constant and h can be shown to be given by the relationship :

$$h = \frac{1}{\left[\frac{1}{h_0^{(n+1)/n}} + \left(\frac{F_0}{R^{n+3}} \cdot \frac{n+3}{2\pi m} \right)^{1/n} \cdot \frac{n+1}{2n+1} \cdot t_{sp} \right]^{n/(n+1)}} \quad (2)$$

where h_0 is the film thickness at zero time, R is the effective radius of the finger and F_0 is the total normal force, which is assumed to remain constant.

Combining Equations (1) and (2),

sensory spreadability is proportional to :

$$\frac{1}{mV^n} \cdot \left[\frac{1}{h_0^{(n+1)/n}} + \left(\frac{F_0}{R^{n+3}} \cdot \frac{n+3}{2\pi m} \right)^{1/n} \cdot \frac{n+1}{2n+1} \cdot t_{sp} \right]^{-n^2/(n+1)} \quad (3)$$

where t_{sp} is the time of spreading.

A mean value for R for the 20 panelists used to judge spreadability was 0.75 cm. F_0 was derived by placing each sample on the pan of a magnetic balance and touching it in the same way as for a spreadability evaluation. v and t_{sp} were measured with a stop watch for each panelist. The average value of t_{sp} was 10 sec. Spreadability tests were made with a series of Newtonian silicone oils and aqueous non-Newtonian polymer systems. The value of h_0 was derived by dividing the weight of sample adhering to the finger by the finger area.

Relevant rheological, and other, data for selected samples are shown in Table 3.

Table 3. RHEOLOGICAL AND SPREADABILITY DATA FOR SILICONE OILS AND POLYMER SYSTEMS (16).

Samples	m	n	h_0	V (cm sec^{-1})	$1/\tau_{sp}$ ($\text{cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$)	Sensory spreadability score
Silicone oils						
20 cps	0.20	1.0	0.018	6.2	3.3	97
936 cps	9.36	1.0	0.034	2.2	1.38	33
1770 cps	17.70	1.0	0.046	2.0	1.07	23
8450 cps	84.50	1.0	0.055	1.82	0.54	16
23,300 cps	233.00	1.0	0.072	1.67	0.35	7.9
85,000 cps	850.00	1.0	0.068	0.97	0.30	4.9
Polyacrylamide						
2 %	0.13	0.93	0.031	7.8	5.4	190
5 %	28	0.52	0.056	4.8	6.0	90
8 %	390	0.47	0.066	6.1	1.24	55
Hydroxypropyl- methylcellulose						
400 cps (1.5%)	3.4	0.79	0.057	7.3	2.7	88
8000 cps (2%)	93	0.62	0.084	6.4	1.26	58
15,000 cps (2%)	630	0.32	0.066	5.0	2.2	46

For the Newtonian oils τ_{sp} increased with increasing m , as would be anticipated. In addition h_0 increased whereas V decreased. The data for the non-Newtonian aqueous solutions of polyacrylamide and hydroxypropylmethylcellulose demonstrated the effect exerted by n . For example, the 2 % hydroxypropylmethylcellulose 15,000 cps had the same spreadability score as the Newtonian 70 cps silicone oil, even though their m values differed by several orders of magnitude. Consequently, the viscosities of the two samples must have been similar at the shear rates associated with their spreading on the skin.

Derivation of Equations 2 and 3 was based on the assumption that there is negligible elastic contribution to the rheological and spreadability characteristics, and the relaxation times are small (17). This may be valid also for the data in Figures 2 to 4 since the apparent viscosities of the samples examined were relatively low. Many systems, however, display significant overshoot of stress, because of their viscoelasticity, so that the power law does not adequately define the development of shear stress.

Using the four parameter model proposed by Leider and Bird (18) the maximum stress exerted during spreading can be derived :

$$\tau_{\max} = m (\dot{\gamma})^n (1 + (an \lambda b \dot{\gamma}) \exp(-1/b \dot{\gamma} an \lambda)) \quad (4)$$

with the time (t_{\max}) for τ_{\max} to be achieved given by :

$$t_{\max} = an \lambda + 1/b\dot{\gamma} \quad (5)$$

For viscoelastic products transient shear stress data appear to correlate better with sensory spreadability than do steady-state shear stress data. When there are large transient shear stresses steady-state measurements overestimate the spreadability assessment i.e. a sample which is less spreadable may appear more spreadable if only steady-state shear stress data are adopted. Stress overshoot might explain why panelists' evaluations of the spreadability of stiff O/W and W/O cosmetic emulsions correlated more satisfactorily with rheological parameters derived from creep compliance-time studies than with continuous shear data (19). It is interesting to note that in a semi-logarithmic plot of mean spreadability score against the Newtonian viscosity, derived from the creep compliance-time data, the O/W and W/O emulsion data did not superimpose on the same straight line.

DYNAMIC RHEOLOGICAL MEASUREMENTS AND GREASINESS OF COSMETICS

Some cosmetics can be described as feeling smooth and greasy when spread on the skin. This characteristic is described as unctuous. In steady shear measurements, using very low shear rates, these products exhibit a characteristic behaviour (20, 21). Stress increases rapidly up to a maximum and then it decreases until an approximately steady value is achieved (Figure 5).

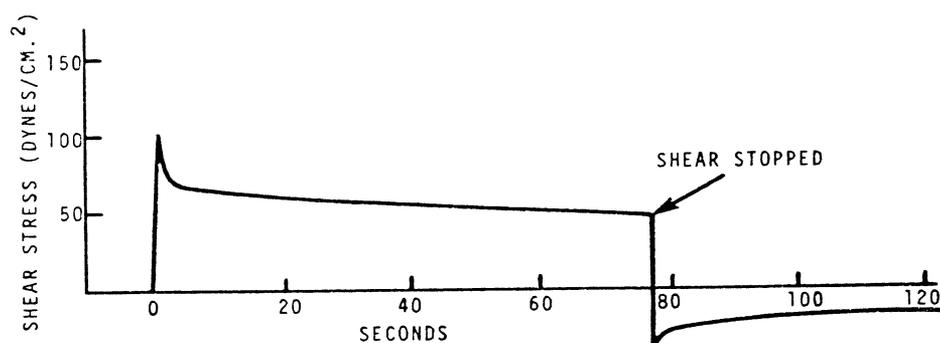


Figure 5. Steady shear measurements on a cosmetic emulsion. After Elliott and Ganz (20).

If the shear is stopped most of the stress decays instantaneously, but the residual stress decays very slowly. The rapid decay of stress may, in some cases, overshoot the stress axis and then decay from the negative side to zero. It is suggested (20, 21) that when such samples are subjected initially to shear the deformation is basically elastic. If the stress and strain are sufficiently high, i.e. at the maximum stress exhibited, the sample's structure breaks down, there is a decrease in stress and the sample flows viscously. When the shearing strain is stopped the rapid decay of stress followed by the much slower decay coincide with the redevelopment of internal structure.

Unctuous systems also exhibit characteristic behaviour in dynamic measurements at ambient temperature (Figure 6). At low strain the stress wave is sinusoidal, but as the amplitude is increased the stress curve is no longer sinusoidal. It is almost a square wave. Subsequently, when the strain amplitude is reduced the stress wave is almost in phase with the strain, but it is slightly flattened. This indicates some structural breakdown, which requires a time longer than the experimental time scale for the damaged structure to reform completely.

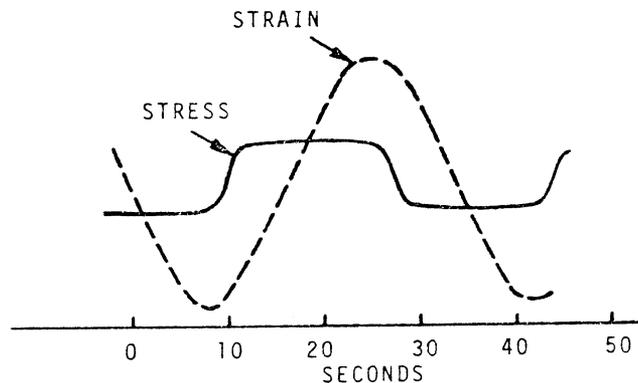


Figure 6. Dynamic response of an unctuous product. After Elliott and Green (21).

CONCLUSIONS

Comparison of rheological and sensory evaluation data indicates that the shear stress-shear rate data associated with the spreading of cosmetic products on the skin vary with their rheological characteristics. The shear rate decreases and the shear stress increases overall with increasing product stiffness, but the precise pattern of change depends on whether the external phase is oil or water continuous. When the product exhibits pronounced viscoelasticity, transient shear stress data, and even parameters derived from creep compliance-time studies, may correlate better with spreadability evaluation.

Products rated as unctuous exhibit characteristic behaviour in dynamic tests, with an almost square wave replacing the sinusoidal shape of the stress curve as the strain amplitude is increased.

REFERENCES

1. Kostenbauder, A.B., Martin, A.N. (1954). *J. Am. Pharm. Assoc.* 43, 401-407.
2. Coteghem, M. Van (1967). *Journal de Pharmacie* 22, 147-157.
3. Langenbucher, F., Lange, B. (1969). *Pharm. Acta Helvetiae* 45, 572-582.
4. Henderson, N.L., Meer, P.M., Kostenbauder, H.B. (1961). *J. Pharm. Sci.* 50, 788-791.
5. Fryklof, L.E. (1959). *Svensk. Farmaceutisk Tidskrift* 63, 697-707.
6. Szczesniak, A.S. (1963). *J. Food Sci.* 28, 385-389.
7. Brandt, M.A., Skinner, A.Z., Coleman, J.A. (1963) 28, 404-409.
8. Schwartz, N.O. (1975). *J. Text. Stud.* 6, 33-42.
9. Wood, F.W. (1968). *Rheology and Texture of Foodstuffs S.C.I. Monograph N° 27*, 40-48
10. Barry, B.W., Grace, A.J. (1972). *J. Pharm. Sci.* 61, 335-341.
11. Shama, F., Sherman, P. (1973). *J. Text. Stud.* 4, 111-118.
12. Barry, B.W., Meyer, M.C. (1973). *J. Pharm. Sci.*, 62, 1349-1354.
13. Suzuki, K., Matsumoto, S., Watanabe, T., Ono, S. (1970). *Kogyo Kagaku Zasshi*, 73, 774-780.
14. Suzuki, K., Watanabe, T. (1971). *J. Text. Stud.* 2, 431-440.
15. Mitsui, T., Morasawa, K., Otake, C. (1971). *J. Text. Stud.* 2, 339-347.
16. Martine, M.L. De,, Cussler, E.L. (1978). *J. Pharm. Sci.* 64, 976-982.
17. Kokini, J.L., Dickie, A. (1982). *J. Text. Stud.* 13, 211-227.
18. Leider, P.J., Bird, R.B. (1974). *I & EC Fundamentals* 13, 336-341.
19. Morançais, J.L., Vanlerberghe, G. (1986). Paper presented at the XIVth IFSCC Congress, Barcelona.
20. Elliott, J.H., Ganz, A.J. (1971). *J. Text. Stud.* 2, 220-229.
21. Elliott, J.H., Green, C.E. (1972). *J. Text. Stud.* 3, 194-205.

STABILITE ET COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN ECOULEMENT D'EMULSIONS HUILE-DANS-EAU.

Chantal CASTELAIN et Michel LAROCHE

INRA, Laboratoire d'Etude des Interactions des Molécules Alimentaires.
Rue de la Géraudière. 44072 NANTES Cedex 03

RESUME

La stabilité et le comportement en écoulement d'émulsions huile-dans-eau stabilisées par la lécithine de soja sont étudiés pour des fractions volumiques comprises entre 0,01 et 0,76 et les effets de modifications de la phase aqueuse (augmentation de la force ionique, modification du pH, addition de saccharose ou de polymère) sont caractérisés. Les variations des étendues des différents domaines rhéologiques (Newtonien, rhéofluidifiant et plastique) en fonction de la fraction volumique en huile et de l'âge des émulsions traduisent à l'échelle macroscopique des variations dans la structure des émulsions sous l'effet de déstabilisation vis-à-vis de la coalescence, de la floculation ou du crémage.

INTRODUCTION

De nombreux produits alimentaires sont des dispersions parmi lesquelles les émulsions présentent des caractéristiques rhéologiques particulières. Selon la fraction volumique en huile et l'état d'agrégation de la phase dispersée, leur comportement en écoulement peut être purement visqueux (Newtonien ou rhéofluidifiant) ou présenter un seuil d'écoulement (comportement plastique) avec des propriétés d'écoulement linéaires ou non.

Notre intérêt s'est porté sur l'étude des émulsions stabilisées par la lécithine de soja et nous montrons comment les modifications du comportement rhéologique au cours du vieillissement ou sous l'effet de modifications de la phase aqueuse sont liés aux mécanismes de déstabilisation impliqués.

MATERIEL ET METHODES

MATERIEL

Huile : huile d'olive vierge commerciale, première pression à froid (LESIEUR COTELLE & CO, FRANCE)

Emulsifiant : lécithine de soja, fraction enrichie en phosphatidylcholine (Epikuron 145V, LUCAS-MEYER, FRANCE). Celui-ci est ajouté à l'huile à raison de 2% (p/p)

Phase aqueuse : eau purifiée (système MILLIPORE) additionnée de 0,1% d'azoture de Sodium (Force ionique 0,014).

Chlorure de Sodium : Cod.479687, CARLO ERBA. L'émulsion concentrée est diluée avec la quantité requise de solution de NaCl pour obtenir des forces ioniques de 0,1; 0,2; 0,5; 1 et 2 dans la phase aqueuse.

Saccharose : Cod. 365157, CARLO ERBA. Une solution concentrée est préparée de sorte qu'il y ait après dilution 5%, 10%, 20% ou 25% (séries S5, S10, S20 et S25) de saccharose dans la phase aqueuse.

Polymère : Hydroxyéthylcellulose (HEC) "high viscosity" (POLYSCIENCES, INC). A partir d'une solution concentrée en polymère, la dilution de l'émulsion est réalisée de sorte que la viscosité limite Newtonienne de la phase aqueuse soit équivalente à la viscosité d'une solution de saccharose 5%, 10%, 20% ou 25% (séries P5, P10, P20 et P25).

METHODES

Préparation des émulsions: une émulsion concentrée (fraction massique 0,75) est préparée à l'aide d'un Polytron PT 45-8 équipé d'un tête 35mm (3 fois : 1 minute d'agitation à 12000 tr/min + 1 minute de repos) et diluée à l'aide de phase aqueuse et de solutions de NaCl, HCl, NaOH, saccharose ou polymère pour obtenir les différentes compositions désirées. En chambre froide à 10°C, les émulsions sont doucement agitées pendant 15 minutes puis 10 ml sont mis en éprouvette pour le suivi du crémage et le reste est stocké en flacon fermé.

La caractérisation des émulsions est réalisée après 1, 8 et 28 jours de stockage à 10°C. La phase crémée est doucement redispersée, un prélèvement est réalisé pour la détermination de taille des gouttelettes et le flacon est sorti à 20°C 30 minutes avant le début des mesures rhéologiques.

Mesure du diamètre moyen des gouttelettes : ces mesures sont réalisées à l'aide d'un COULTER COUNTER modèle TA II.

Détermination du comportement rhéologique (20°C): l'étude est réalisée :
 - pour les émulsions les plus diluées à l'aide d'un viscosimètre à cylindres co-axiaux (LOW SHEAR 30). Une courbe d'écoulement est réalisée en mode automatique (augmentation de la vitesse de cisaillement en deux minutes) sur la gamme 1,747-128,5 s⁻¹. Les valeurs de viscosité apparente déterminées pour douze vitesses de cisaillement permettent de différencier les comportements Newtonien et rhéofluidifiant.
 - pour les émulsions les plus concentrées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (CARRIMED CS50, RHEO) équipé d'un système cône-plan (cône: 3°59, 6 cm). Une recherche manuelle de seuil d'écoulement est réalisée en incrémentant le couple appliqué. La déformation correspondante augmente d'abord linéairement avec le couple puis pour une valeur fixe du couple. Le couple appliqué est alors annulé (pour une déformation donnée) et on ne considère le comportement de l'émulsion comme plastique que si un retour partiel est observé. Une courbe d'écoulement est ensuite réalisée en mode automatique avec une augmentation de la contrainte sur deux minutes.

RESULTATS**VARIATIONS DES DIAMETRES MOYENS DES GOUTTELETTES.**

Les diamètres moyens en volume des gouttelettes dans les différentes émulsions ont été mesurés à 1,8 et 28 jours afin de mettre en évidence une possible coalescence des gouttelettes au cours du stockage ; les diamètres moyens à 28 jours (moyenne pour les émulsions de fraction volumique en huile comprise entre 0,01 et 0,6) sont donnés à titre indicatif dans le tableau 1.

L'augmentation de la force ionique de la phase aqueuse a pour effet de favoriser très significativement (seuil < 0,1%) la coalescence des gouttelettes et de façon d'autant plus marquée que la force ionique est élevée. Pour les pH acides (3 ou 4), une variation significative (seuil < 0,1%) n'est observée qu'entre 8 et 28 jours alors qu'à pH 8 la coalescence est significative sur toute la durée de l'étude, mais la coalescence à pH 8 est de moindre amplitude qu'à pH acide. Pour les émulsions en présence de saccharose ou de polymère dans la phase aqueuse, aucune coalescence significative (seuil 5%) n'a été observée.

RESULTATS DU CREMAGE DES EMULSIONS

Les principaux résultats déduits du crémage des émulsions sont regroupés dans le tableau 1. Le temps moyen pour le crémage des émulsions de fraction volumique 0,4-0,6 est donné à titre indicatif. A partir de la fraction volumique en huile dans la couche crémée, nous avons essayé d'évaluer l'épaisseur (e) de la couche de phase aqueuse entourant les gouttelettes d'huile. Les diamètres des unités cinétiques (Dcal) ont été calculés à

partir des vitesses expérimentales de crémage et rapportés aux diamètres mesurés (Dmes) afin de déterminer s'il y a ou non floculation des gouttelettes d'huile en tenant compte de la coalescence.

Tableau 1 : résultats du crémage et diamètres moyens à 28 jours

Phase aqueuse	Temps moyen de crémage (jours)	Fr phase crémée	Vol e (microns)	Dcal/Dmes	Dv(28 jours) (microns)
eau	120	0,695	0,115	2,52	4,60
force ionique:					
0,1	60	0,687	0,225	1,57	6,52
0,2	30	0,684	0,255	1,74	10,20
0,5	15	0,746	0,173	2,44	17,35
1	8	0,765	0,106	2,47	20,82
2	4	0,780	0,067	2,96	55,64
pH :					
3	150	0,683	0,152	1,25	6,08
4	150	0,679	0,152	1,65	5,84
8	120	0,675	0,106	2,92	3,90
saccharose :					
S5	120	0,703	0,076	1,09	3,11
S10	130	0,709	0,065	1,14	3,38
S20	140	0,713	0,061	0,81	3,52
S25	150	0,700	0,084	0,91	3,81
polymère :					
P5	60	0,676	0,089	1,35	3,31
P10(1)	10	0,673	0,138	1,15	4,79
P20	4	0,651	0,107	1,55	3,19
P25	4	0,690	0,093	3,40	3,83

(1) Les diamètres de cette série sont plus élevés dès la préparation

Le crémage des émulsions est accéléré par l'augmentation de la force ionique ou par la présence de polymère surtout pour les séries P20 et P25. La diminution du pH (pH 3 ou 4) ou une augmentation modérée de la force ionique (0,1 ou 0,2) semblent réduire le degré de floculation. En présence de saccharose, les émulsions sont peu ou pas floculées ; en présence de polymère, l'effet observé dépend de la concentration.

VARIATIONS DES FRACTIONS VOLUMIQUES CRITIQUES DES COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DE LA PHASE AQUEUSE ET DE L'AGE DES EMULSIONS.

Les étendues des domaines de comportements Newtonien, rhéofluidifiant et plastique des émulsions âgées de 1 et 28 jours sont données dans le tableau 2 pour les différentes compositions de phase aqueuse étudiées.

Une faible augmentation de la force ionique de la phase aqueuse provoque une diminution marquée de l'étendue du domaine de comportement plastique, cette diminution ayant tendance à s'amenuiser au cours du vieillissement. Pour les forces ioniques les plus élevées, la diminution est moins marquée. La fraction volumique critique séparant les domaines Newtonien et rhéofluidifiant diminue au cours du vieillissement des émulsions de manière d'autant plus marquée que la force ionique est élevée. En fonction du pH de la phase aqueuse, la fraction volumique critique séparant les domaines Newtonien et rhéofluidifiant est nettement plus faible à pH 8 qu'à pH 3 ou 4 ; au cours du vieillissement, elle a tendance à diminuer pour les pH acides et à augmenter pour le pH basique.

Tableau 2 : Etendues des différents domaines de comportement rhéologique en fonction de la composition de la phase aqueuse et de l'âge des émulsions

Phase aqueuse	Age (jours)	Comportements rhéologiques		
		Newtonien	Rhéofluidifiant	Plastique
eau+	1	0-0,349	0,390-0,601	0,630-0,766
NaN ₃	28	0-0,390	0,421-0,571	0,601-0,766
f.i.	1	0-0,350	0,372-0,690	0,718-0,743
0,1M	28	0-0,247	0,288-0,632	0,660-0,743
f.i.	1	0-0,331	0,392-0,690	0,720-0,748
0,2M	28	0-0,077	0,109-0,600	0,633-0,748
f.i.	1	0-0,291	0,323-0,664	0,693-0,751
0,5M	28	0-0,055	0,077-0,576	0,606-0,751
f.i.	1	0-0,296	0,327-0,611	0,637-0,724
1M	28	0-0,079	0,112-0,581	0,611-0,724
f.i.2M	1-28	xx	xx	0,619-0,676
pH3	1	0-0,283	0,311-0,588	xx
(0,033M)	28	0-0,255	0,283-0,588	xx
pH4	1	0-0,290	0,313-0,582	xx
(0,0225M)	28	0-0,232	0,256-0,582	xx
pH8	1	0-0,011	0,022-0,553	xx
(0,0156M)	28	0-0,106	0,137-0,553	xx
S5	1-28	0-0,357	0,400-0,625	0,650-0,752
S10	1-28	0-0,362	0,405-0,630	0,654-0,739
S20	1-28	0-0,371	0,415-0,639	0,663-0,702
S25	1-28	0-0,323	0,376-0,644	0,668
P5	1	0-0,290	0,319-0,645	0,686-0,749
	28	0-0,269	0,290-0,645	0,686-0,749
P10	1	0-0,290	0,319-0,645	0,686-0,748
	28	0-0,266	0,290-0,645	0,686-0,748
P20	1-28	0-0,267	0,291-0,522	0,621-0,749
P25	1-28	0-0,267	0,290-0,522	0,621-0,749

xx : valeurs non déterminées

En présence de saccharose et qu'elle que soit la concentration, les fractions volumiques critiques sont du même ordre de grandeur et restent inchangées au cours du temps. En présence de polymère, la fraction volumique critique du comportement plastique est nettement plus faible pour les séries P20 et P25 que pour les séries P5 et P10 pour lesquelles elle est comparable à celle des séries en présence de saccharose ; ces valeurs restent inchangées au cours du temps. La fraction volumique critique séparant les domaines Newtonien et rhéofluidifiant n'est modifiée au cours du vieillissement que pour les séries P5 et P10.

DISCUSSION

Les variations de l'étendue des différents domaines de comportement rhéologique selon la composition de la phase aqueuse sont le reflet de modifications de structure des émulsions.

En théorie, pour des sphères monodisperses non floculées, les fractions volumiques critiques sont respectivement de l'ordre de 0,25-0,3 (RUSSEL et GAST, 1986) et 0,623-0,625 (THOMAS, 1965). Remarquons que le fait d'être en présence d'une population de gouttelettes centrée autour du diamètre moyen aura pour effet d'augmenter ces valeurs théoriques ; de plus, les fractions volumiques que nous avons calculées ne tiennent pas compte de la proportion de phase aqueuse immobilisée autour des gouttelettes ce qui entraîne une sous-estimation des fractions volumiques de phase dispersée en particulier si l'épaisseur de cette couche de phase aqueuse n'est pas négligeable devant le rayon des gouttelettes. Cependant les variations au cours du vieillissement des fractions volumiques critiques que nous avons déterminées peuvent indiquer une déstabilisation des émulsions selon différents mécanismes.

L'instabilité des émulsions vis-à-vis de la coalescence se manifeste principalement sur le comportement rhéologique par des variations au cours du vieillissement de la fraction volumique critique séparant les domaines rhéofluidifiant et plastique (séries témoin et augmentation de la force ionique comparées aux séries saccharose et polymère). Les variations de la fraction volumique critique séparant les domaines Newtonien et rhéofluidifiant sont le reflet de modifications de l'état d'agrégation des gouttelettes et correspondent ainsi à des variations du degré de floculation et/ou du degré d'avancement du crémage des émulsions.

Dans les émulsions en présence de saccharose ou de polymère, l'absence de coalescence nous permet de comparer les résultats obtenus pour ces différentes séries. Des fractions volumiques critiques comparables pour les séries en présence de saccharose et les séries P5 et P10 indiquent que la structure de ces différentes émulsions est relativement semblable. Ces émulsions apparaissent moins floculées que les émulsions témoins (fractions volumiques critiques plus élevées, propriétés d'écoulement plus linéaires, seuils d'écoulement plus faibles). Lorsque la concentration du polymère dans la phase aqueuse dépasse sa concentration de recouvrement (séries P20 et surtout P25), la fraction volumique critique du comportement plastique est très nettement diminuée, les seuils d'écoulement apparents augmentent ainsi que les diamètres des unités cinétiques (en particulier pour la série P25), marquant un degré de floculation élevé. Le polymère induirait la floculation des gouttelettes par un mécanisme de déplétion.

CONCLUSION

Les modifications du comportement rhéologique des émulsions que nous avons observées correspondent à l'expression à l'échelle macroscopique de changements dans la structure des émulsions (crémage, floculation, coalescence) sous l'effet de modifications de la phase aqueuse ou au cours du stockage.

REFERENCES

- THOMAS D.G. (1965). Transport characteristics of suspensions. *J. Colloid Sci.*, 20, 267-277
- RUSSEL W.B. et GAST A.P. (1986). Non-equilibrium statistical mechanics of concentrated colloidal dispersions : hard spheres in weak flows. *J. Chem. Phys.*, 84, (3), 1815-1826

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE DISPERSIONS AQUEUSES DE VESICULES LIPIDIQUES

F.Morinet, J.L.Morançais, A.Léty, G.Vanlerberghe

L'OREAL Laboratoires de Recherche
Département de Chimie Macromoléculaire et Colloïdale
1, avenue E.Schueller
93601-AULNAY-SOUS-BOIS (F)

RESUME

Les propriétés rhéologiques de dispersions aqueuses de vésicules lipidiques (liposomes) ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée. Les résultats obtenus nous auront permis de mettre en évidence l'influence des principales caractéristiques physico-chimiques de ces dispersions (fraction volumique, granulométrie et potentiel Zéta des vésicules) sur leur comportement visqueux à faible cisaillement.

INTRODUCTION

Les vésicules lipidiques ou "liposomes" sont des particules, généralement sphériques, 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. Depuis les premiers travaux de Bangham et coll. (1), les vésicules lipidiques ont suscité un intérêt croissant lié aux nombreuses applications potentielles de ces entités dans les secteurs d'activité de la biologie, de la médecine, de la cosmétique et de la chimie (2).

Le travail présenté ici est une étude du comportement rhéologique de dispersions de vésicules intervenant dans la composition de crèmes cosmétiques. L'objectif de ce travail était de relier les propriétés rhéologiques de ces dispersions à leurs principales caractéristiques physico-chimiques : fraction volumique, granulométrie et potentiel Zéta des vésicules.

MATERIELS ET METHODES

Composition et préparation des dispersions de vésicules : Les dispersions de vésicules sont préparées à partir d'une association de trois produits : hexadécyléther de polyglycérol (3 motifs glycérol en moyenne) /cholestérol /dihexadécylphosphate dans les proportions pondérales 47,5 / 47,5 / 5.

Le mélange de ces lipides est fondu puis dispersé par secouage (à 70°C) à raison de 5 à 10 % en poids dans une solution aqueuse de D-glucose $3 \cdot 10^{-1}$ M et d'azoture de sodium $3 \cdot 10^{-3}$ M (conservateur).

Cette dispersion est affinée à température ambiante par un traitement d'une durée variable à l'aide d'une sonde à ultrasons (Sonifier B 30 ; Branson Sonic Power Co).

Granulométrie : La répartition en taille des vésicules est caractérisée par un diamètre moyen (d) et un indice de polydispersité (Q) mesurés par diffusion quasi-élastique de la lumière (Coulter N4 ; Coulter Electronics Inc.).

On notera que Q est inférieur à 0,1 pour une distribution en taille très étroite et que Q est supérieur à 0,3 pour une distribution en taille très large.

Fraction volumique : La fraction volumique des vésicules (ϕ) est mesurée par l'intermédiaire d'un dosage de glucose pratiqué après séparation des vésicules et du glucose extérieur aux vésicules par chromatographie d'exclusion.

Potentiel Zéta : Le potentiel Zéta des vésicules a été évalué à l'aide d'un appareil permettant de mesurer la mobilité électrophorétique des particules (Laser-Zee Model 500 ; Penkem).

Rhéologie : Le comportement rhéologique des dispersions a été étudié à 25°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (CS 100 ; Carrimed) équipé de corps de mesure de types plan-cône ou doubles cylindres coaxiaux. L'échantillon étudié est soumis successivement à plusieurs niveaux de contrainte de cisaillement (σ) appliqués dans un ordre croissant

(σ : $8 \cdot 10^{-2}$ à 30 N/m^2). Chaque niveau de contrainte est maintenu pendant une durée suffisante (20 secondes à environ 2 minutes) pour permettre l'établissement d'une vitesse de cisaillement constante ($\dot{\gamma}_e$). Lorsque $\dot{\gamma}_e$ est inférieure à 1 s^{-1} l'échantillon est caractérisé par l'évolution de sa complaisance $J(t)$ pendant la durée d'application de la contrainte (fluage) et pendant au moins 20 secondes après cessation de la contrainte (recouvrance). Lorsque $\dot{\gamma}_e$ est plus élevée l'échantillon est caractérisé par l'évolution de sa viscosité stationnaire :

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma}_e$$

RESULTATS

Principales caractéristiques physico-chimiques des dispersions

Pour les 38 dispersions présentées ici le diamètre moyen (d) des vésicules varie de 70 nm à 300 nm, l'indice de polydispersité (Q) est compris entre 0,23 et 0,42 et la fraction volumique des vésicules (ϕ) se situe entre 0,08 et 0,61. L'incorporation du dihexadécyl phosphate au niveau de la membrane des vésicules se traduit par un potentiel Zéta d'environ - 50 mV.

Propriétés rhéologiques des dispersions

Les résultats des expériences de fluage-recouvrance montrent que les dispersions étudiées se comportent comme des liquides purement visqueux que nous avons caractérisés par des profils d'écoulement: viscosité relative $\eta_r(\sigma)$ - contrainte (σ).

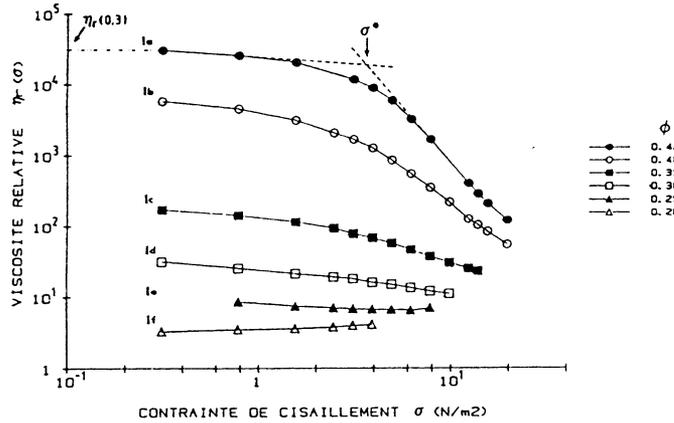
Le comportement visqueux de ces systèmes est assez bien illustré par la figure 1 dans laquelle sont représentés les profils d'écoulement obtenus après dilutions successives d'une même dispersion ($\phi = 0,42$; $d = 180 \text{ nm}$; $Q = 0,29$) :

Pour $\phi > 0,3$ les dispersions sont des liquides pseudo-plastiques généralement très fluidifiants (courbes 1a, 1b, 1c.). Lorsque ϕ diminue le niveau de viscosité diminue, le caractère fluidifiant s'estompe (courbe 1d) et le comportement visqueux s'approche d'un comportement Newtonien (courbe 1e) ou devient faiblement épaississant (courbe 1f).

Le comportement pseudo-plastique des dispersions de particules a pu être décrit par diverses équations à 3 paramètres : $\eta_r(\sigma) = \eta(\infty) + [\eta(0) - \eta(\infty)] / [1 + (\sigma / \sigma_c)]$ eq.1 (Krieger et Dougherty (3)) ou à 4 paramètres (Cross (4) ; Quemada (5)).

Dans le cas présent, ces équations ne permettent pas de décrire l'ensemble des profils d'écoulement obtenus de manière satisfaisante. En conséquence, nous nous sommes limités à caractériser le comportement visqueux des dispersions par les deux paramètres suivants : $\eta_r(0,3)$ qui représente la viscosité relative mesurée pour $\sigma = 0,3 \text{ N / m}^2$ et sera considérée comme une valeur approchée de la viscosité limite $\eta_r(0)$, et σ^* qui représente un niveau critique de contrainte (comparable au σ_c de l'équation 1) mesuré graphiquement par

l'intersection des tangentes à la courbe $\eta_r(\sigma)$ au voisinage de la plus faible valeur de σ expérimentée et au voisinage du point d'inflexion (figure 1).



-FIGURE 1- Influence de la fraction volumique (ϕ) sur le profil d'écoulement $\eta_r(\sigma)$ d'une dispersion de vésicules ($d=180\text{nm}$, $0-0.20$).

DISCUSSION

Influence des caractéristiques des vésicules sur le paramètre $\eta_r(0,3)$

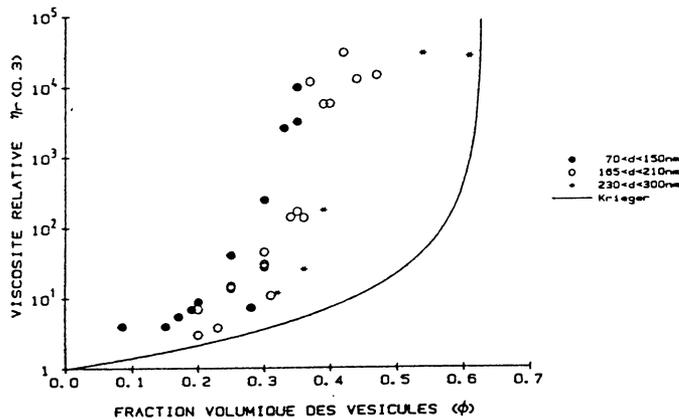
Influence de la fraction volumique : Pour les dispersions de sphères non interactives (sphères rigides identiques en interactions purement hydrodynamiques) la dépendance $\eta_r = f(\phi)$ a pu être décrite par de nombreuses équations telles que celle proposée par Krieger (6) :

$$\eta_r = (1 - (\phi / \phi_p))^{-[\eta]\phi_p} \quad \text{eq.2.}$$

Dans cette équation η_r représente la viscosité relative extrapolée à cisaillement nul ou infini, $[\eta]$ représente une viscosité intrinsèque et ϕ_p une fraction volumique d'empilement maximum. Sur la figure 2 nous avons représenté l'équation 2 pour $[\eta]\phi_p = 1,96$ et $\phi_p = 0,63$ (valeurs expérimentales obtenues par De Kruif et coll. (7) pour $\eta_r(0)$). Sur la même figure nous avons également reporté les valeurs de $\eta_r(0,3)$ pour l'ensemble des dispersions que nous avons réparties en 3 classes de taille :

($70 < d < 150$) nm, ($165 < d < 210$) nm, ($230 < d < 300$) nm.

L'examen de cette figure montre que $\eta_r(0,3)$ est toujours très supérieure à la valeur attendue pour une dispersion de sphères non interactives de même fraction volumique et que $\eta_r(0,3)$ dépend non seulement de la fraction volumique des vésicules mais également de leur taille ($\eta_r(0,3)$ augmente quand ϕ augmente et quand d diminue).

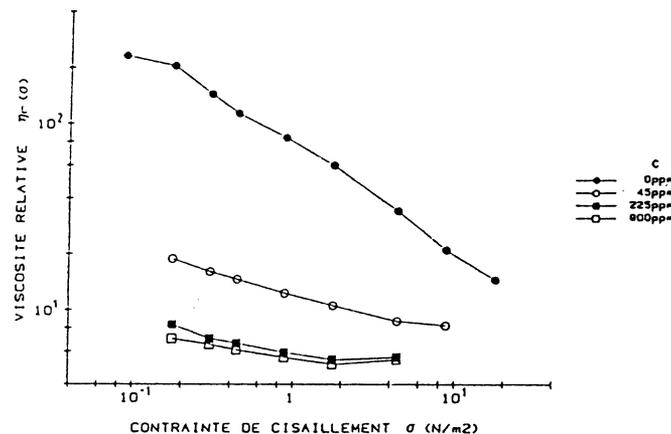


-FIGURE 2- Influence de la fraction volumique des vésicules (ϕ) sur la viscosité relative $\eta_r(0,3)$

Influence du potentiel Zéta : La forte viscosité des dispersions est attribuée à des effets électrovisqueux engendrés par les charges électrostatiques présentes à la surface des vésicules (augmentation du rayon hydrodynamique des particules et/ou des interactions entre particules). Ces effets semblent être à l'origine des fortes valeurs de $\eta_r(0)$ (10^6 - 10^7) mesurées pour des dispersions de sphères de polystyrène chargées ($d = 170$ nm) à des concentrations ($0,25 < \phi < 0,35$) très inférieures à la fraction volumique maximum ($\phi_p = 0,63$) correspondant à un empilement aléatoire de sphères identiques (8).

Dans le cas présent, la contribution des effets électrovisqueux est mise en évidence par la figure 3 qui représente l'évolution du comportement visqueux d'une dispersion ($\phi = 0,34$; $d = 195$ nm ; $Q = 0,33$) sous l'influence de l'addition d'un électrolyte (NaCl).

Les profils d'écoulement obtenus montrent clairement que l'augmentation de la concentration en NaCl s'accompagne d'une forte diminution de viscosité attribuée à un abaissement du potentiel Zéta des vésicules (-50 mV en milieu glucose $3 \cdot 10^{-1}$ M / NaN_3 $3 \cdot 10^{-3}$ M contre -20 mV en milieu NaCl $1,5 \cdot 10^{-1}$ M / NaN_3 $3 \cdot 10^{-3}$ M).



-FIGURE 3- Influence de la concentration C en NaCl sur le profil d'écoulement $\eta_r(\sigma)$ d'une dispersion de vésicules ($\phi=0,34$, $d=195$ nm, $Q=0,33$).

Influence de la taille des vésicules : L'influence du diamètre moyen (d) des vésicules sur $\eta_r(0,3)$ est attribuée à plusieurs facteurs qui concourent à ce qu'une diminution de la taille des vésicules favorise une augmentation de viscosité :

(i) A ϕ constant, une diminution de taille conduit à une diminution de la distance moyenne (h) entre les surfaces des vésicules et favorise ainsi les interactions entre vésicules (pour des sphères identiques : $h = d (\phi_p / \phi)^{1/3} - 1$).

(ii) Les effets électrovisqueux sont sans doute en partie équivalents à une augmentation de fraction volumique (9) liée à la présence de la double couche électrique autour des vésicules. Or, pour une même concentration réelle en particules (ϕ) la fraction volumique effective ϕ_{eff} augmente lorsque la taille des particules diminue (pour des sphères identiques :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi [1 + (2\delta / d)]^3 ; \quad \delta : \text{épaisseur de la double couche}.$$

(iii) Avec le mode de préparation choisi la réduction de la taille moyenne des vésicules s'accompagne également d'une diminution de la polydispersité en taille (les paramètres Q et d sont fortement corrélés $r^2 = 0,85$). Or, une réduction de la polydispersité tend à abaisser la valeur limite de la fraction volumique d'empilement maximum et favorise donc une

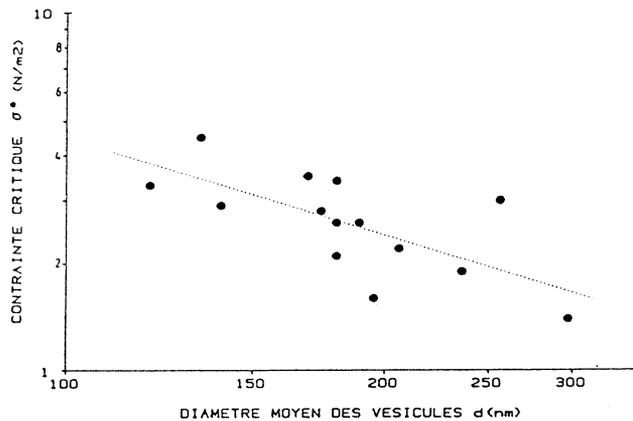
augmentation de viscosité (10) ($\phi_p < 0,74$ pour des sphères identiques, $\phi_p \neq 1$ pour des particules très hétérogènes en taille).

Influence des caractéristiques des vésicules sur le paramètre σ^*

Dans l'équation de Krieger et Dougherty (eq.1) proposée pour décrire le comportement pseudo-plastique des sphères non interactives, la contrainte critique σ_c ne dépend, à température constante, que du diamètre des sphères : $\sigma_c = kT / bd^3$ ($b = \text{constante}$).

Dans le cas des dispersions étudiées ici, la représentation de $\log \sigma^*$ en fonction de $\log d$ (figure 4) montre que la contrainte critique σ^* tend à diminuer lorsque d augmente.

La dispersion des points expérimentaux suggère néanmoins que σ^* dépend d'autres paramètres tels que la fraction volumique ϕ et la polydispersité en taille Q . On notera qu'une dépendance de σ_c en fonction de ϕ a été mise en évidence par De Kruif et coll. (7).



-FIGURE 4- Influence du diamètre moyen des vésicules (d) sur la contrainte critique (σ^*)

CONCLUSION

Les dispersions de vésicules étudiées sont des liquides pseudo-plastiques dont le niveau de viscosité à faible cisaillement est fortement influencé par les principales caractéristiques des vésicules. Ce niveau de viscosité augmente lorsque la fraction volumique des vésicules et leur potentiel Zéta augmentent et lorsque la taille moyenne et l'hétérogénéité en taille des vésicules diminuent.

REFERENCES

1. Bangham, A.D., Standish, M.M., Watkins, J.C. (1965). *J.Mol.Biol.* **13**, 238-252.
2. Lasic, D.D. (1989). *La Recherche* **212**, 904-913.
3. Krieger, I.M., Dougherty, T.J. (1959). *Trans.Soc.Rhéol.* **3**, 111.
4. Cross, M.M. (1965). *J.Colloid Sci.* **20**, 417.
5. Quemada, D. (1978). *Rhéol. Acta* **17**, 632-642.
6. Krieger, I.M. (1972). *Adv. Colloid Interface Sci.* **3**, 137.
7. De Kruif, C.G., Van Lersel, E.M.F., Vrij, A., Russel, W.B. (1985). *J.chem.Phys.* **83**(9), 4717-4725.
8. Goodwin J.W., Gregory, T., Stile, J.A. (1982). *Adv. Colloid Interface Sci.* **17**, 185-195.
9. Okubo, T. (1988). *Naturwissenschaften* **75**, 91-93.
10. Metzner, A.B. (1985). *J.Rheology* **29**(6), 739-775.

"Approche rhéologique des vernis a ongles"

J.F.Tranchant
 LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE
 PARFUMS CHRISTIAN DIOR
 45804 - SAINT JEAN DE BRAYE

E.Wimmer
 Laboratoire Vernis à ongles
 SNPE
 24100 - BERGERAC

RESUME

La cosmétique, plus que toute autre industrie, fait intervenir les paramètres sensoriels de façon très importante.

Ainsi, une même viscosité sera évaluée différemment selon les utilisateurs et chaque produit cosmétique demande une viscosité ou un comportement rhéologique particulier. Dans cette étude, les auteurs se sont attachés surtout à visualiser les paramètres de formulation d'un point de vue physico-chimique. Nous démontrerons que l'on peut, dans le cas des vernis à ongles, obtenir différents comportements rhéologiques en jouant sur les rapports de constituants et en particulier sur les solvants. Ceci permet d'obtenir des applications de vernis différentes. Les études ont été effectuées selon une méthodologie expérimentale du type plan de Scheffe (ou plan des mélanges). Les réponses rhéologiques étudiées sont des rhéogrammes donnant la viscosité en fonction du gradient de cisaillement et montrant la reprise en dynamique de la viscosité après cisaillement. Cette étude permet d'envisager de façon industrielle :

- . un contrôle de fabrication des vernis à ongles,
- . une visualisation des propriétés suspendantes,
- . un réglage en continu des qualités d'application des vernis.

SUMMARY

Sensorial parameters are of paramount importance in the cosmetics Industries. A same viscosity may be evaluated differently according to user and use and each cosmetic product requires a particular viscosity or rheological behavior. In the study the formulation parameters were visualized from a physical chemical point of view. We show that we can in this case of nail varnish obtain different rheological behavior by changing the ratio of the ingredients and more specifically solvents. This allows us to obtain different varnish applications. The studies have been carried out recording to experimental methodology (Scheffe Plan). The rheological answers studied were rheogram giving the viscosity in function of the shear rate. Showing the restructurization, after shearing, using a dynamic system, the study permits to envisage the production control of nail varnish :

- the visualization of antissettling properties
- the continous adjustments of the application quality of varnishes.

Pour la consommatrice, le rouge à lèvres et le vernis à ongles sont les deux produits qui permettent le premier et éventuellement le seul achat dans la gamme d'une marque. Si les formules de rouge à lèvres ont beaucoup évolué, la formulation des vernis, elle, a peu changé. La dernière grande innovation dans les vernis est la notion de vernis antisédimentant. Un vernis à ongles est généralement composé de six grands groupes de produit :

- . un agent filmogène (nitrocellulose)
- . une ou des résines
- . un ou des plastifiants
- . un agent thixotropant (argile modifiée)
- . des solvants
- . des pigments

Les qualités cosmétiques d'un vernis, outre la tenue et la couleur, sont la facilité d'application, un effet laque demandé à l'étalement, un temps de séchage rapide et un bon rendu du film. Néanmoins, un vernis devra être suffisamment visqueux :

- . pour éviter la sédimentation des pigments
- . pour rester sur le pinceau avant l'application
- . pour permettre une application précise et aussi assez peu visqueux pour être prélevé par le pinceau. Toutes ces exigences, en partie contradictoires, peuvent être satisfaites grâce à la non linéarité de la viscosité.

APPAREILLAGE

Nous avons effectué les rhéogrammes à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CS100 avec le dispositif piège à solvant et piloté par ordinateur IBM.

Notre système de mesure est un cône plan de 6 cm de diamètre et un angle de cône de 1 degré. Le rhéomètre est piloté à l'aide d'un ordinateur IBM, ce qui permet un enchaînement d'essais rhéologiques afin d'être reproductible en temps dans nos mesures. Nous doublons les protocoles du chaînage afin de nous assurer de notre reproductibilité. L'ensemble des mesures dure 2 heures. Le protocole d'expérimentation est le suivant :

- 1) Après un cisaillement constant à la plus forte contrainte possible pour l'appareillage. Nous étudions en dynamique la reprise de structure (G') en fonction du temps en opérant sous faible déformation et à fréquence constante (essai oscillatoire en balayage en temps).
- 2) Après une période de repos de l'essai dynamique, nous effectuons un rhéogramme contrainte en fonction du gradient cisaillement. Le balayage en contrainte se fait en logarithme pour obtenir une valeur de seuil.
- 3) Juste après, nous effectuons un rhéogramme contrainte en fonction gradient de cisaillement avec une montée linéaire de contrainte jusqu'au maximum autorisé par l'appareillage.

ROLE DE LA NITROCELLULOSE SUR LES COURBES D'ECOULEMENT D'UN VERNIS.

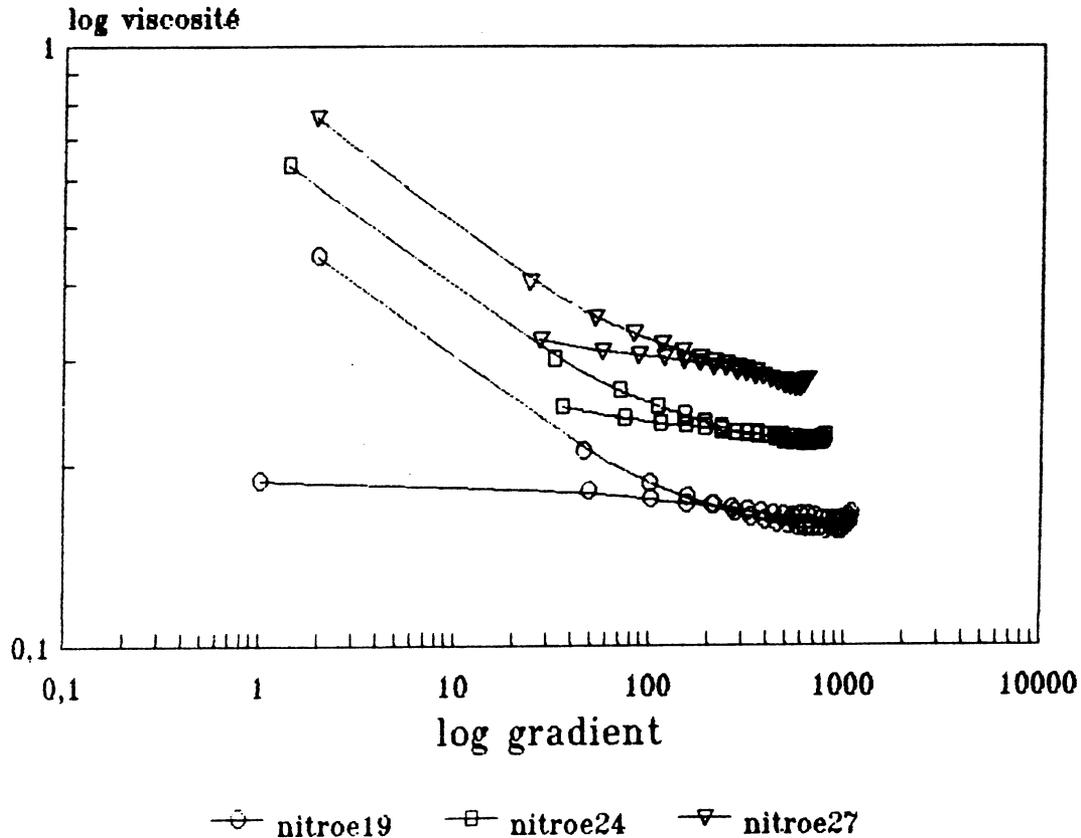
La nitrocellulose est l'agent filmogène généralement employé dans les vernis à ongles. Elle est obtenue par nitration directe de la cellulose. Il est possible d'obtenir par voie chimique, différentes longueurs de chaîne et donc, différents poids moléculaires moyens. Le poids moléculaire des nitrocelluloses utilisées pour les vernis à ongles varie de 15000 à 40000 environ. Chacune de ces nitrocelluloses possède une viscosité intrinsèque qui augmente avec la longueur de chaîne et qui est symbolisée par le grade de la nitrocellulose (lettre donnant la solubilité suivie d'un nombre proportionnel à la viscosité intrinsèque). Quand, dans un vernis, on fait varier le grade de la nitrocellulose en gardant constants tous les autres facteurs, la réponse rhéologique est la suivante : Fig. 1

Il est à noter que, réciproquement, en utilisant le même grade de nitrocellulose mais à plusieurs concentrations, on obtient un résultat similaire, à savoir, en première approche, une proportionalité entre la concentration en nitrocellulose de grade donné et la viscosité à haut cisaillement du vernis.

En conclusion, la viscosité à haut cisaillement d'un vernis est en relation directe :

- . soit au grade de nitrocellulose pour une concentration donnée,
- . soit à la concentration en nitrocellulose de grade donné.

Figure 1 DIFFERENTS TYPES DE NITROCELLULOSE



INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES VERNIS

Les solvants organiques (acétates, aromatiques, alcools...) constituent un pourcentage important (environ 70%) dans la formule d'un vernis. Pour des raisons de formulation, on peut être amené à changer la proportion relative des solvants entre eux. Il était donc intéressant d'étudier le comportement rhéologique du vernis en conservant une formulation et en ne changeant que les pourcentages relatifs des différents solvants. Cette étude a été effectuée selon une méthodologie expérimentale du type plan de Scheffe (1) et (2) ou plan des mélanges qui permet de tracer les courbes isoréponses pour plusieurs mélanges. Nous avons étudié des vernis de même composition en faisant varier :

- . le pourcentage d'acétate d'éthyle
- . le pourcentage d'acétate de butyle

. le pourcentage de toluène mais de telle sorte que :
 $\% \text{ acétate d'éthyle} + \% \text{ acétate de butyle} + \% \text{ toluène} = \text{Constante}$

Les réponses du plan d'expérience étudiées sont :

- . le seuil d'écoulement (fig. 2)
- . la viscosité rompue (au maximum de contrainte appliquée par notre rhéomètre, le CARRIMED CS 100. (fig. 3)

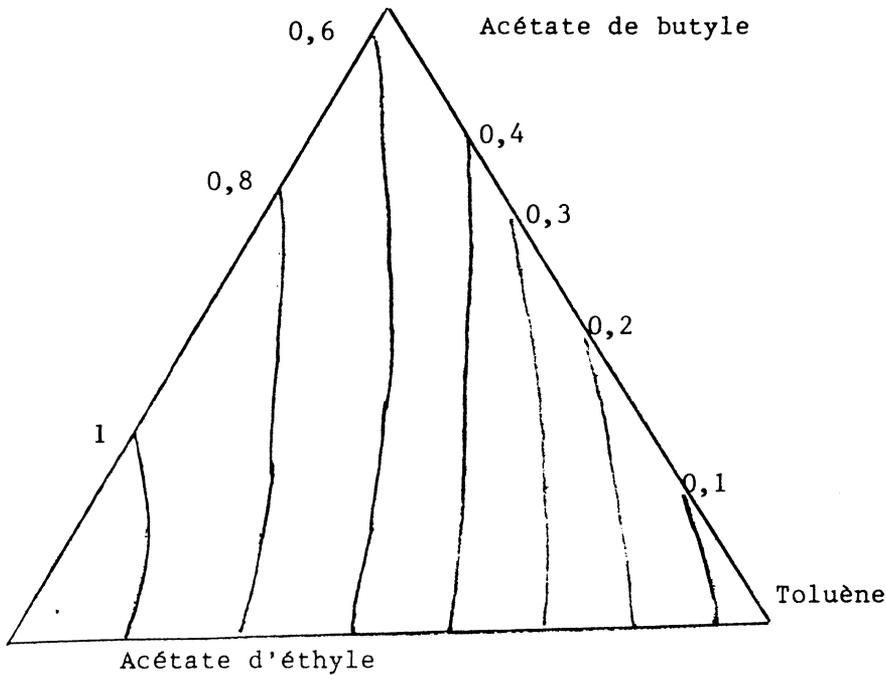


Figure (2)

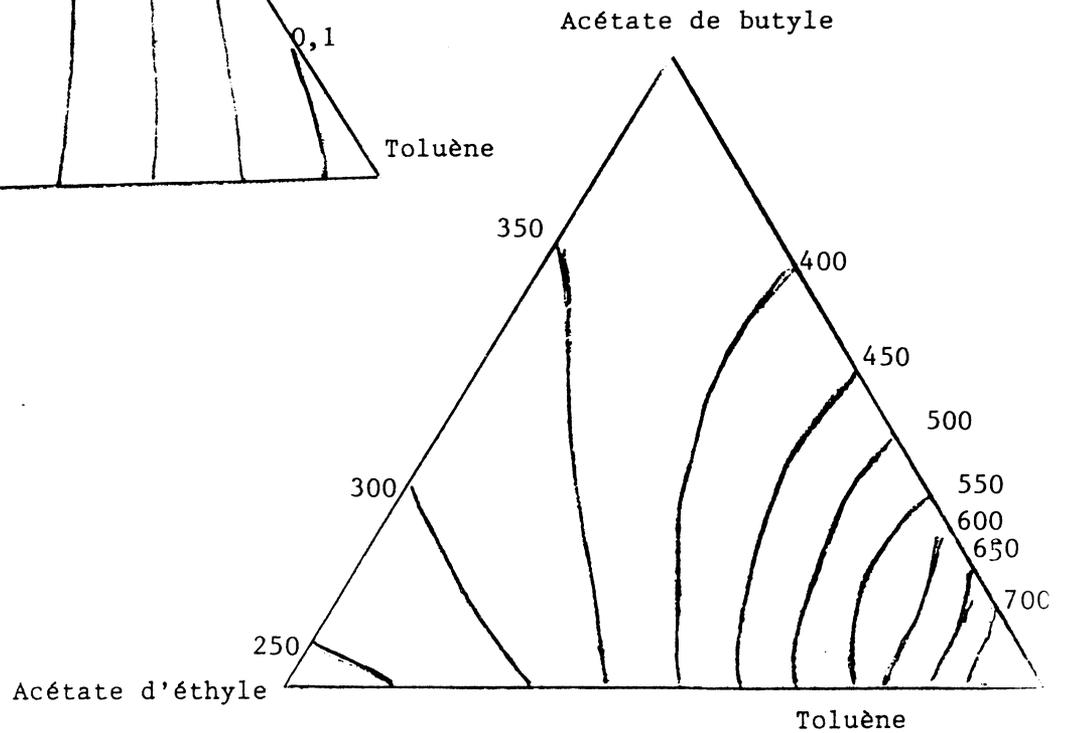


Figure (3)

Trois remarques :

- a) L'augmentation de la proportion relative de toluène provoque une augmentation de la viscosité à haut cisaillement et dans le même temps, une diminution du seuil d'écoulement
- b) L'augmentation de la proportion relative en acétate d'éthyle provoque

un effet contraire au toluène, à savoir une diminution de la viscosité rompue et une augmentation du seuil d'écoulement.

c) L'acétate de butyle a une influence moins marquée que les deux autres solvants mais il a une action sur la viscosité "rompue" ou sur le seuil d'écoulement suivant que l'augmentation d'acétate butyle soit respectivement prise sur l'acétate d'éthyle ou sur le toluène. Nous avons visualisé ces remarques sur la figure 4. On constate que la formule solvants a une influence non négligeable sur la thixotropie du milieu. Il suffit de regarder l'échelle de viscosité de la Fig. 4.

ROLE DU SOLVANT SUR LA THIXOTROPIE

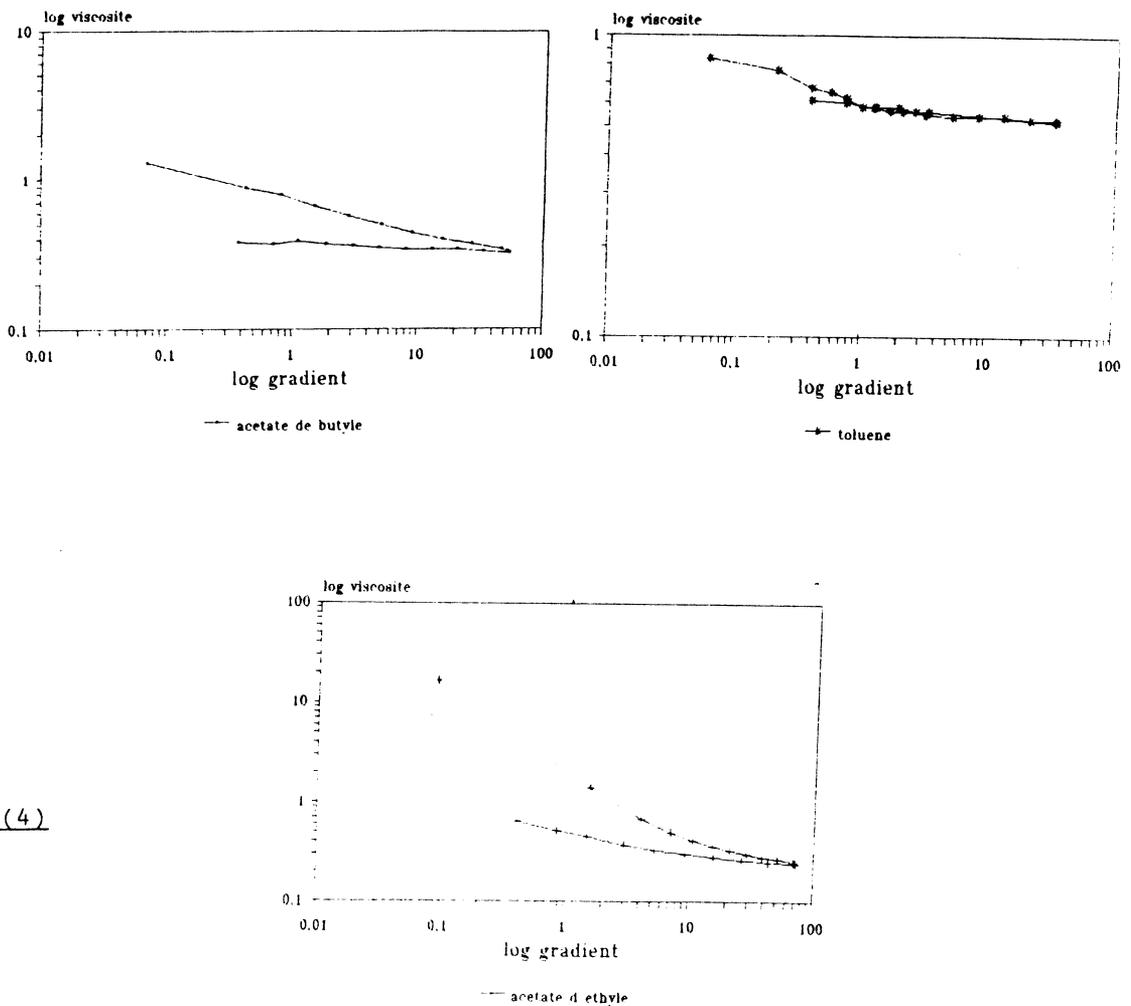


Figure (4)

Le fait d'augmenter ou de diminuer la thixotropie a des conséquences sur :

- . la coulure
- . la sédimentation des pigments
- . la facilité d'application
- . le tendu du film

LA BENTONE

Dans les vernis à ongles, l'agent thixotropant utilisé dans la majorité des cas est une argile modifiée, la bentone. La bentone est un dérivé organique d'une argile (smectite) et elle se présente, vue au microscope électronique, sous forme de plaquettes. Le traitement organique de l'argile consiste principalement au remplacement des cations présents dans le produit naturel, (sodium, calcium) par des ammoniums quaternaires qui vont lui conférer, entre autres, des propriétés organophiles. Une bentone totalement dispersée dans un fluide a une structure gélifiée ; ceci est dû à la formation de ponts hydrogènes entre les plaquettes. Dans l'industrie des vernis à ongles, on utilise habituellement deux étapes pour la production de vernis thixotropes, à savoir :

. la fabrication d'un gel de bentone où les plaquettes vont être dispersées et se lier entre elles

. la dispersion de ce gel dans un vernis incolore non thixotrope où il devra conserver ses propriétés de thixotropie. La première étape est bien connue des producteurs de bentone et des fabricants de vernis.

Elle nécessite à la fois l'énergie chimique (polarité des solvants, par exemple), et l'énergie mécanique (dispersion, broyages). La seconde phase est délicate dans la mesure où le gel doit être très soigneusement dispersé pour conserver au vernis ses qualités cosmétiques (brillance, effet laque ...). Ceci demande une forte agitation du milieu qui fait perdre au vernis formé une partie de sa thixotropie. On ajoute alors pour pallier à cet inconvénient, un acide qui joue le rôle de promoteur de liaisons hydrogène et permet une reprise plus rapide de viscosité du vernis après cisaillement, comme le montre la Fig. 5.

REPRISE DE GEL EN DYNAMIQUE

role de l'acide sur l'antisedimentant

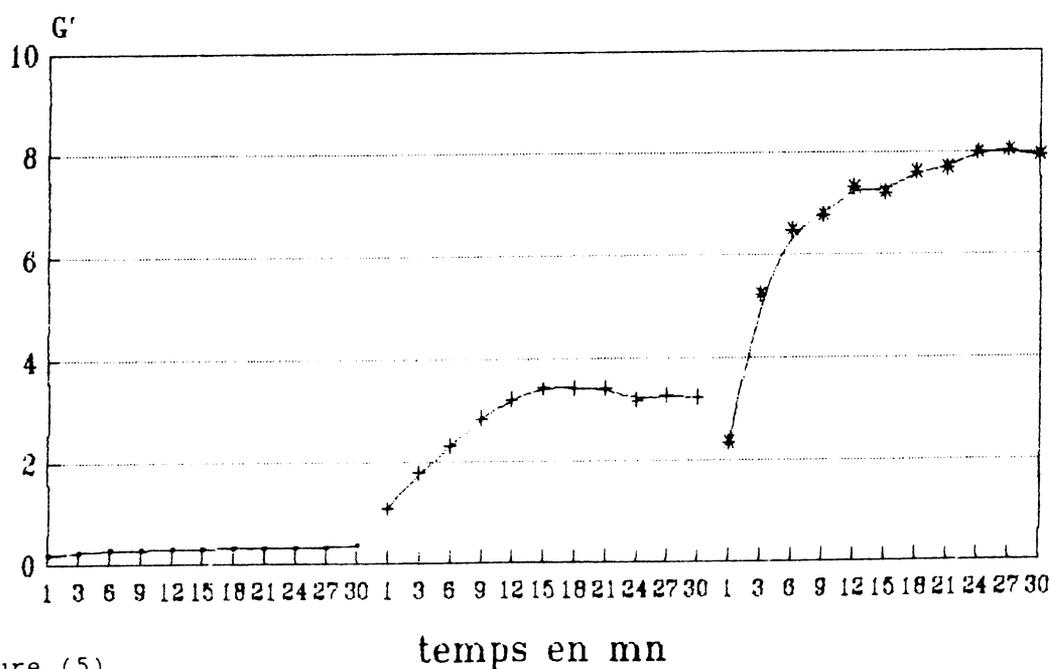


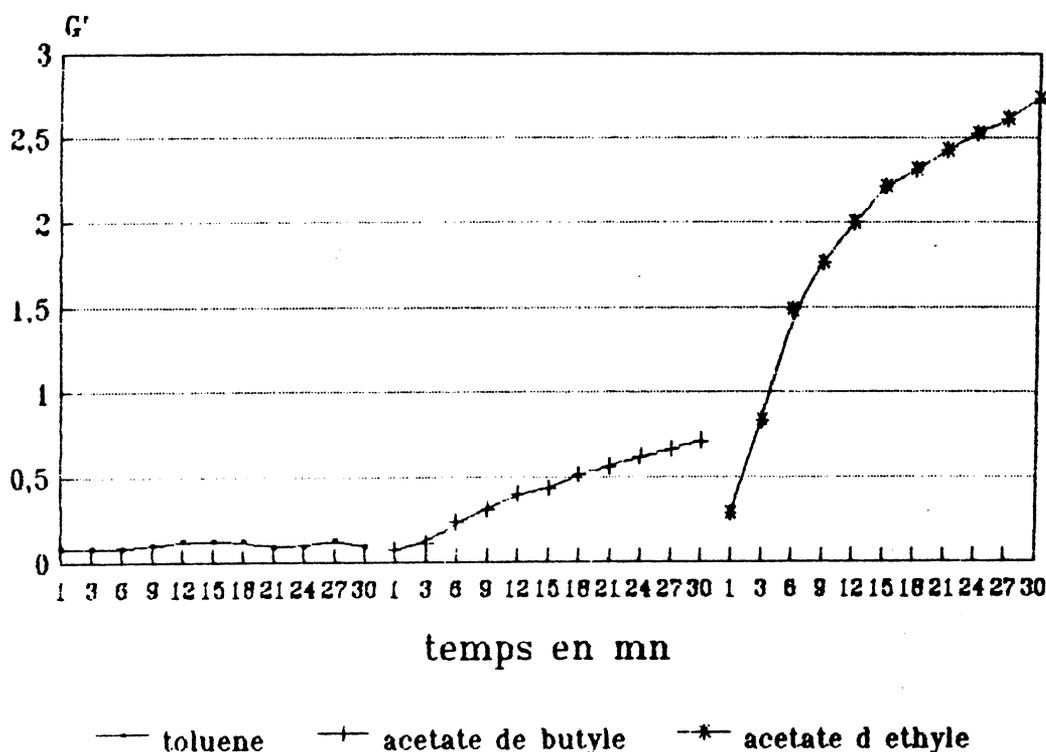
Figure (5)

— sans acide + 0.01 d acide H3PO4 * 0.1 d acide H3PO4

Curieusement, au cours de cette étude, nous avons montré que l'enrichissement en solvant polaire avait le même effet sur le vernis fini que l'ajout d'acide, soit une augmentation de la thixotropie (fig 6). Ceci peut se révéler un élément très intéressant dans la mesure où l'ajout d'acide dans le milieu n'est jamais souhaitable car il amène une série de problèmes (stabilité des pigments, synérèse, etc...)

D'autre part, le fait que la nature chimique des solvants ne joue pas que sur la viscosité mais aussi sur la thixotropie ouvre des horizons nouveaux dans la formulation des vernis à ongles et va permettre de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques intervenant dans le milieu. C'est ce à quoi nous nous attachons à l'heure actuelle. Fig. 6.

REPRISE DE GEL EN DYNAMIQUE role des solvants



CONCLUSION

Cette étude a été effectuée conjointement par les deux sociétés, Parfums Christian Dior où l'essentiel du travail d'analyse a été mis en oeuvre et SNPE qui a pris en charge les formulations de départ. Elle a permis de visualiser des phénomènes connus et de mettre en évidence des comportements rhéologiques assez inattendus des vernis à ongles. S'il est, en effet, connu du formulateur qu'on augmente la viscosité en jouant sur le grade ou sur la concentration de la nitrocellulose, cela n'avait pas, jusqu'à ce jour, été montré et mesuré dans les conditions utilisées ici.

D'autre part, si il est bien connu que les solvants ont un rôle sur le temps de séchage et sur la viscosité du vernis (le toluène par exemple peut servir à régler une viscosité), il n'avait jamais été fait état, à notre connaissance, que ces mêmes solvants pouvaient avoir un effet aussi direct sur la thixotropie du vernis. Cette étude, par l'originalité des moyens mis en oeuvre nous a donc permis de :

- . mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en oeuvre dans la formulation d'un vernis à ongles.
- . rationaliser et chiffrer des comportements connus empiriquement jusqu'alors,
- . envisager un contrôle direct des gels de bentone et des performances du vernis à ongles.

REFERENCES

1. Lefebvre, J. "Introduction aux analyses statistiques multidimensionnelles" Masson. Paris (1982).
2. Scheffe, H. "The simplex Centroid design for experiments with mixture". J. Royal. Stat. Soc. (1962) 25, 235-263.

CARACTÉRISTIQUES PSYCHORHÉOLOGIQUES DES PRODUITS COSMÉTIQUES

Marc Barracó Serra^{*}, S.García Fernández^{**}, H.A. Adriá Casas^{**},
R.M.de la Peña Villalaín^{**}

* Département de Mécaniques des Fluids. Ecole Technique Supérieure d'Ingénieurs Industrielles.U.P.C., Diagonal 647.
08028 Barcelonne (Spain)

** Département de Pharmacie.Faculté de Pharmacie.Université de Barcelonne., Plaza Pio XII s/n., 08028 Barcelonne (Spain)

RESUME

La communication présentée développe les corrélations existantes entre les caractéristiques visqueuses de certaines crèmes cosmétiques et les réponses psychiques d'une population soumise à l'enquête.

INTRODUCTION

La connaissance du comportement des agrégations de particules comporte la détermination des propriétés organoleptiques (couleur, ...) et des caractéristiques mécaniques (déformation, ...) et leur variation en fonction des conditions constitutives et ambiantales.

Les mesures du comportement mécanique peuvent être réalisées du point de vue physique, c'est-à-dire, rhéologique, ou du point de vue des sensations subjectives-c'est le principe fondamental de l'haptaesthésie. L'étude psychorhéologique constitue la superposition et les interrelations des ces deux modes de définition.

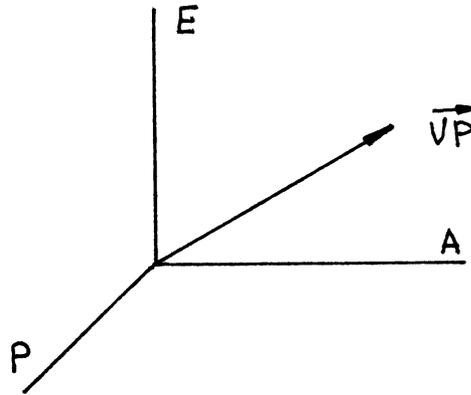
L'importance des caractéristiques psychorhéologiques dans une manipulation industrielle est tellement grande qu'elles peuvent déterminer l'acceptation ou non d'un produit pour le consommateur à la fin de la chaîne du processus.

Une ligne de production, par exemple, présente quatre phases différentes ou la psychorhéologie peut imposer des variations en fonction de la réponse de l'utilisateur. Elles sont:

- * Entrée de matières premières contrôle de réception
- * Manipulation (fabrication) contrôle de fabrication
- * Sortie des produits terminaux contrôle de qualité
- * Vente contrôle du marché

La méthode générale de mesure des réponses psychiques a été établie par Jakobovits en faisant une représentation tridimensionnelle où figurent l'EVALUATION (bon, mauvais, ...), la PUISSANCE (grand, petit, ...) et l'ACTIVITÉ (rapide, lent, ...), représentation connue comme ESPACE DIFFÉRENTIEL SÉMANTIQUE (DS).

Il faut faire attention à l'effet d'échelle. En effet, les échelles utilisées doivent être significatives et sensibles, et, dans tous les cas, il est nécessaire d'avoir stabilité sémantique et la facilité des mesures.

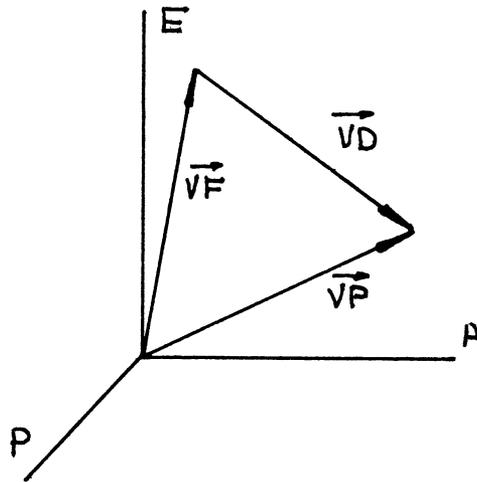


En ayant fait les mesures on obtient, pour chacune d'elles, trois valeurs (E_0, P_0, A_0) dans le (DS), qui, en vue du traitement statistique, donnent la caractérisation polaire (E_0, P_0, A_0) ou vectorielle \vec{VP}

$$\left\{ \begin{array}{l} |\vec{VP}| = \sqrt{(E-E_0)^2 + (A-A_0)^2 + (P-P_0)^2} \quad \text{et} \\ \cos \alpha \\ \cos \beta \\ \cos \gamma \end{array} \right.$$

Nous présentons dans ce travail la superposition du vecteur VP de l'espace DS et de la valeur Physique \vec{VF} obtenue au laboratoire. Ceci permet de définir le vecteur "discordance" \vec{VD} :

$$\vec{VD} = \vec{VP} - \vec{VF}$$



Le module de ce vecteur donne la mesure de la différence entre les valeurs psychiques et les valeurs physiques et les cosinus directeurs font apparaître les différences partielles par rapport aux axes OE, OP, OA.

Les avantages de cette méthode sont :

- validité statistique au niveau absolu et de comparaison
- économie et rapidité d'exécution
- concordance et homogénéité des résultats

Les principaux inconvénients qui peuvent annuler la valeur de cette méthode peuvent être :

- difficulté de valoration rhéologique (spécialement par superposition d'effets psychiques)
- non adéquation expérimentale
- risque statistique
- glissement des conditions d'ambiance ou des habitudes

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Produits d'essai

Pour des raisons de discrétion commerciale nous n'avons pas indiqué des marques ou de fabricants.

Les essais mentionnés ne sont pas du type comparatif de qualité ou d'acceptation; néanmoins, nous avons tous les renseignements précis pour compléter l'étude.

Ainsi, les différents produits sont indiqués par les numéros suivants :

(1)lait de beauté;(2)lait de beauté;(3)crème nutritive;(4)crème hydratante;(5)crème de mains;(6)crème de mains;(7)crème de mains (8)crème de mains;(9)crème de mains;(10)crème de mains

Mesure physique de la viscosité

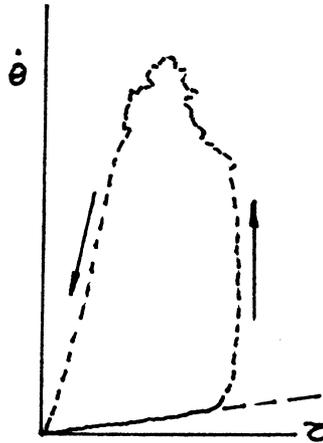
Nous avons utilisé un système viscosimétrique à cône-plateau, type Ferranti-Shirley avec un élément de thermostatisation incorporé. Les données d'expérimentation ont été: vitesse de déformation maximale 200 rpm; temps de réalisation du rhéogramme 240 s.; température d'essai 37°C.

Nous avons déterminé la viscosité dynamique, correspondant au tronçon newtonien, exprimée en valeurs adimensionnelles ($\tilde{\mu}$)selons:

$$\left. \begin{aligned} \tau (\text{dyn/cm}^2) &= \hat{\tau} (\text{cm}) \cdot K_e \cdot K_a \cdot K_z \\ \dot{\theta} (\text{s}^{-1}) &= \hat{\theta} (\text{cm}) \cdot K_e' \cdot K_{\dot{\theta}} \end{aligned} \right\} \mu = \tau / \dot{\theta} ; \tilde{\mu} = \hat{\tau} / \hat{\theta}$$

avec: $K_e = 25,77$; $K_a = 5$; $K_z = 24,8$; $K_e' = 9,39$; $K_{\dot{\theta}} = 17,45$

EXEMPLE- Rhéogramme (4)



Pour la comparaison physico-psychique, la gamme des viscosités a été comprimée proportionnellement dans l'intervalle (1-3) ($\tilde{\mu}_{in}$)

Mesure psychologique

Nous avons procédé par enquête et traitement postérieur des données. Les sujets de l'épreuve ont été: mesure subjective de viscosité visuelle; mesure subjective de viscosité tactile; mesure subjective de viscosité par agitation. Le critère suivi a consisté à donner une qualification numérique à la réponse orale. Nous avons proposé: REPONSE: échantillon peu visqueux QUALIFICATION (1)

" assez " " (2)

" beaucoup " " (3)

On accepte aussi les qualifications intermédiaires 1,5 et 2,5. La population a été choisie dans un intervalle d'âge assez étroit (16-17 ans) et ce nombre de personnes enquêtées a été toujours supérieur à 20. L'enquête a été complétée avec une valoration (j'aime-j'aime pas) en fonction de ces trois types de viscosité.

Résultats obtenus

Produit	$\bar{\mu}_m$	μ_v	μ_t	μ_a	$ \bar{VD} $	Tableau I
1	1,00	1,14	1,60	1,42	0,91	
2	1,36	1,84	1,60	1,64	1,07	
3	3,00	2,69	2,61	2,73	0,68	
4	1,54	2,44	2,33	2,40	2,68	
5	1,36	1,56	1,50	1,46	1,07	
6	1,73	1,61	1,58	1,67	1,20	
7	2,29	2,76	2,70	2,76	1,29	
8	1,59	2,40	2,06	2,43	1,71	
9	2,55	2,80	2,30	2,70	1,06	
10	2,39	2,05	2,21	2,36	1,11	

Conclusions générales

Nous nous sommes aperçus que la moindre valeur du module du vecteur discordance correspond à l'échantillon numéro (3), et que le maximum correspond au numéro (4). C'est-à-dire, que la sensation psychique de la viscosité est détectée avec plus de précision pour la plus petite valeur du VD. La situation inverse est produite pour des valeurs supérieures du même vecteur.

Les valeurs de la viscosité psychique sont comparables au niveau global (les sensations sont indépendantes de la façon de les obtentions). Une dispersion assez importante est constatée dans les données psychiques dans le produit numéro (4), elle apparaît même dans la moyenne des résultats.

References

- Barracó, M., Adrià, M.A., García, S., "Method for psychophysical studies on detergent products"., Carl Hanser Verlag. München 1986
- Jakobovits, L., "Comparative psycholinguistics in the study of cultures"., Journal of Psychology-1966
- Barracó, M., Adrià, M.A., García, S., "Experimental psychorheological analysis"., IX International Congress on Rheology (Mexico-1984)
- Fraser, C.O., "Measurement in psychology"., British Journal of Psychology-1980

Remerciements

Nous remercions Mr. PERE SURIA LLADÓ de la collaboration expérimentale.

"Solides divisés"

Président de séance : J. Lefebvre (INRA - Nantes)

Applications de méthodes d'investigations rhéologiques et mécaniques aux milieux pulvérulents pharmaceutiques.

Dominique Chulia

Laboratoire de Pharmacie Galénique
U.F.R. de Pharmacie
2, rue du Docteur Marcland
87025 - LIMOGES Cedex (F).

RESUME

Le présent travail illustre comment certains principes de raisonnement et méthodes d'essais familiers aux mécaniciens des sols ont pu être appliqués ou adaptés aux poudres pharmaceutiques. Selon le domaine de contrainte exploré, diverses propriétés peuvent être abordées:

-aptitude à l'écoulement- la méthode utilisée est l'étude de la résistance au cisaillement selon la méthodologie de JENIKE. Elle permet de définir des spécifications d'ordre technologique directement liées à la notion de lot. La fonction d'écoulement apporte une estimation quantitative de l'aptitude à l'écoulement des matériaux étudiés et la méthode peut constituer une aide efficace pour la formulation (choix d'un lubrifiant, nécessité d'un mélange d'excipients, granulation...)

-compressibilité- des essais oedométriques sont utilement mis en oeuvre pour évaluer l'aptitude au réarrangement particulaire. Les exemples abordés concernent les poudres ou les granulés.

-résistance à l'écrasement- les essais oedométriques pour des contraintes supérieures à celles qui provoquent le simple rapprochement des particules, renseignent sur la résistance à l'écrasement des matériaux granulaires. Cette dureté constitue un élément discriminant des granulés selon la nature des liants, leur teneur, les procédés...

-cohésion- la résistance à l'écrasement triaxial, la résistance au cisaillement de type CASAGRANDE, puis pour des contraintes normales de consolidation supérieures à 5MN/m^2 , la résistance à la compression simple permettent respectivement de caractériser les matériaux en termes de cohésion et d'angle de frottement interne et de proposer une évaluation prévisionnelle de la comprimabilité.

Ces méthodes judicieusement mises en oeuvre en fonction de l'objectif poursuivi permettent de rationaliser dans le domaine pharmaceutique, l'approvisionnement, la manipulation, la formulation et la fabrication.

INTRODUCTION

Les matériaux pulvérulents constituent un sujet de préoccupation et d'intérêt commun à de nombreux secteurs et disciplines. Les problèmes des poudres pharmaceutiques s'assortissent parfois de notions spécifiques: le concept de lot, les exigences imposées par les bonnes pratiques de fabrication ou la nécessité de garantir la biodisponibilité d'un principe actif, mais la techno-

logie des poudres, qu'elles soient aspirine, lactose, cellulose, farine, pou-chocolatée, café ou encore sable ou ciment, présente bien des similitudes. Les poudres représentent dans le domaine pharmaceutique, l'état de manipulation le plus courant. Elles sont, de plus, le stade intermédiaire de nombreuses formes galéniques: formes pateuses ou semi-liquides (pommades, suspensions...) mais surtout formes sèches (gélules, granulés, comprimés...). La caractérisation des matières premières et des produits de transformation permet de construire la qualité des formes pharmaceutiques. Le contrôle analytique classiquement mis en oeuvre est largement insuffisant, et l'évaluation rhéologique et mécanique des poudres est à ce titre de première importance. L'exemple le plus démonstratif est celui des comprimés. Un comprimé est obtenu par agglomération sous pression d'une poudre ou d'un mélange de poudres. L'opération de compression est particulièrement exigeante quant à la qualité rhéologique et mécanique de ce mélange: il doit en effet s'écouler parfaitement pour assurer un remplissage parfait des matrices de la machine à comprimer. De cette régularité de remplissage, dépend la régularité du dosage en principe actif et par conséquent la constance d'activité thérapeutique. Le mélange doit simultanément posséder des propriétés cohésives mais ne doit coller ni aux poinçons, ni aux matrices. L'organisation du lit de poudre dans la chambre de compression, le réarrangement particulaire, la compressibilité des matériaux et leur cohésion doivent permettre, sous l'effet de la pression, d'aboutir au résultat final: le comprimé. Rares sont les principes actifs qui réunissent toutes ces propriétés. Aussi la formulation a-t-elle pour but

- de rechercher les excipients qui corrigeront les défauts des principes actifs et conféreront leurs qualités propres au mélange (liant, diluant, lubrifiant, excipient de compression directe...)

- de mettre en oeuvre les excipients selon une méthodologie qui améliore la densification et rend les textures et les surfaces favorables à la compression: il s'agit le plus souvent de la granulation.

L'évolution de ce mode de formulation traditionnel va dans le sens d'une meilleure adaptation des caractéristiques physiques et mécaniques du matériau pulvérulent à sa fonction; l'objectif est de savoir donner aux excipients mais aussi aux principes actifs les propriétés leur conférant l'aptitude technologique recherchée. Pour atteindre ce but, il est important dans un premier temps de pouvoir définir et évaluer de façon fiable les propriétés qui déterminent le comportement de la poudre.

APTITUDE A L'ÉCOULEMENT ET RESISTANCE AU CISAILLEMENT SELON JENIKE

Pour pallier les inconvénients des méthodes angulaires ou de tassement, pas toujours adaptées à l'évaluation de l'aptitude à l'écoulement, il est intéressant de recourir à la mesure de la résistance au cisaillement. La méthode retenue est celle développée initialement par JENIKE (1) (2) pour le dimensionnement des silos.

Quel que soit le régime d'écoulement, le but est d'obtenir un écoulement permanent hors du silo. Cela suppose que les forces de gravité sont supérieures aux forces de cohésion. Cette condition est assurée si l'orifice de sortie est supérieur à un diamètre critique pour lequel il y a égalité entre les forces motrices et les forces de rétention. Cet équilibre est le critère d'écoulement de JENIKE. Le calcul de cet orifice tient compte des propriétés du matériau mesurées à l'aide d'un dispositif à cisaillement (Fig. 1), de la forme du silo et des caractéristiques de frottement du matériau à stocker, le long des parois du conteneur, elles aussi mesurables selon la méthodologie de JENIKE (Fig. 2) (3).

Si f_c représente la cohésion acquise par le solide sous l'effet de la consolidation qu'il subit, si σ_1 est la contrainte principale majeure de conso-

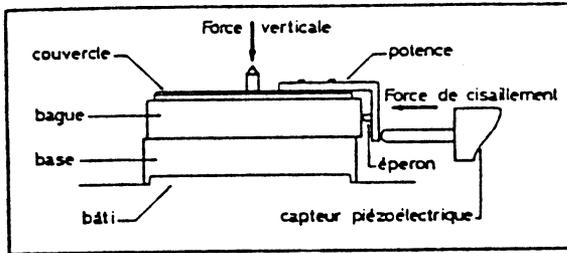


Figure 1: poudre-poudre

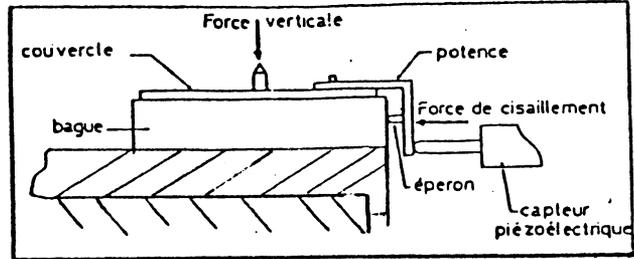


Figure 2: poudre-paroi

Schéma de la cellule à cisaillement

Validation correspondant à cette pression, la courbe $f_c = f(\sigma_1)$ constitue la fonction d'écoulement FF du matériau considéré.

Par ailleurs, l'état de contrainte agissant à la sortie d'un convergent, c'est-à-dire au niveau de la voûte éventuellement formée au dessus de l'orifice de sortie, peut se représenter dans un plan de Mohr par le 1/2 cercle tangent à l'origine ($\bar{\sigma}_2 = 0$) et de diamètre égal à $\bar{\sigma}_1$ (Fig.3).

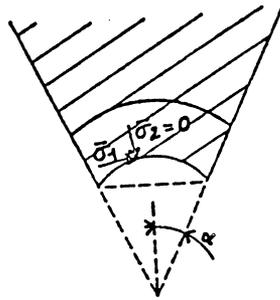


Figure 3.

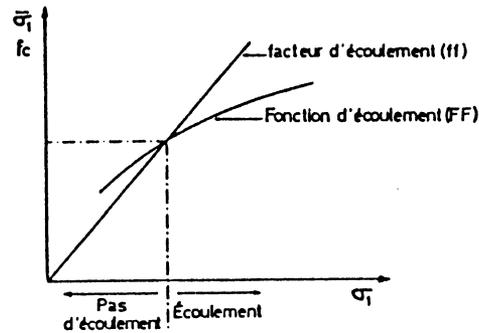


Figure 4.

Cette contrainte $\bar{\sigma}_1$ peut être exprimée en fonction de la contrainte principale majeure de consolidation σ_1 et de la géométrie de la trémie. Le rapport $\sigma_1 / \bar{\sigma}_1$ constitue le facteur d'écoulement ff lié à la conduite. La figure 4 regroupe le profil de la fonction d'écoulement FF et de la droite qui passe par l'origine et de pente égale à l'inverse du facteur d'écoulement. Les deux courbes se coupent lorsque $\bar{\sigma}_1 = f_c$. A gauche de ce point $\bar{\sigma}_1 < f_c$, il n'y a pas d'écoulement, à droite, la contrainte au niveau de la voûte dépasse la cohésion engendrée dans le matériau. Cette condition entraîne l'effondrement de la voûte et le démarrage de l'écoulement.

La méthodologie de JENIKE permet de mesurer expérimentalement tous les éléments nécessaires à la détermination du critère d'écoulement. Le dispositif de cisaillement permet en effet de réaliser différents états de consolidation en appliquant une force normale à la surface de la cellule. Le temps de consolidation peut être variable ainsi que la température et l'humidité relative à laquelle sont conduits les essais. Grâce à une procédure spéciale de préconsolidation (constitution de l'échantillon, choix des contraintes, recherche du nombre de "twists", pré-cisaillement), il est possible de réaliser un état de déformation naissante et de simuler l'état qui règne dans la trémie. Le cisaillement proprement dit a lieu à vitesse constante, pour une contrainte de consolidation donnée et pour une contrainte normale appliquée sur l'échantillon inférieure ou au plus égale à cette dernière. Les contraintes

de cisaillement obtenues définissent point par point les courbes intrinsèques et à partir d'elles la fonction d'écoulement du matériau étudié. L'étude rhéologique des poudres selon le principe et la technique développés précédemment rationalise leur emploi puisqu'elle aide à définir et classer les poudres, formuler les formes sèches et concevoir silos ou trémies.

Définition et classification

Si la caractérisation des poudres est toujours parfaitement réalisée en termes chimiques, en revanche aux plans physique et technologique, elle est le plus souvent éminemment insuffisante. Un diamètre moyen, qui d'ailleurs appauvrit l'information d'une analyse granulométrique, un pourcentage de refus sont souvent les seuls éléments dont on dispose. Au mieux, sur les excipients, un angle de repos est déterminé, qui est tout à fait insuffisant pour rendre compte avec précision de la coulabilité d'une poudre et de sa variabilité. Les courbes intrinsèques, la fonction d'écoulement ou l'indice de coulabilité IC défini à partir d'elle ($IC = \sigma_1 / f_c$; σ_1 = contrainte principale majeure, f_c = contrainte effective de rupture) pallie cette lacune et peuvent constituer des spécifications d'ordre technologique susceptibles de discriminer différentes qualités d'une matière première ou différents lots d'une même qualité (2). Les poudres peuvent être classées selon leur aptitude à s'écouler, en quatre catégories correspondant respectivement à un écoulement libre: zone I ($IC > 10$)
 écoulement aisé: zone II ($4 < IC \leq 10$)
 écoulement difficile: zone III ($1,6 < IC \leq 4$)
 écoulement impossible: zone IV ($IC \leq 1,6$)

La figure 5 visualise la position d'une dizaine de produits dans l'échelle de coulabilité.

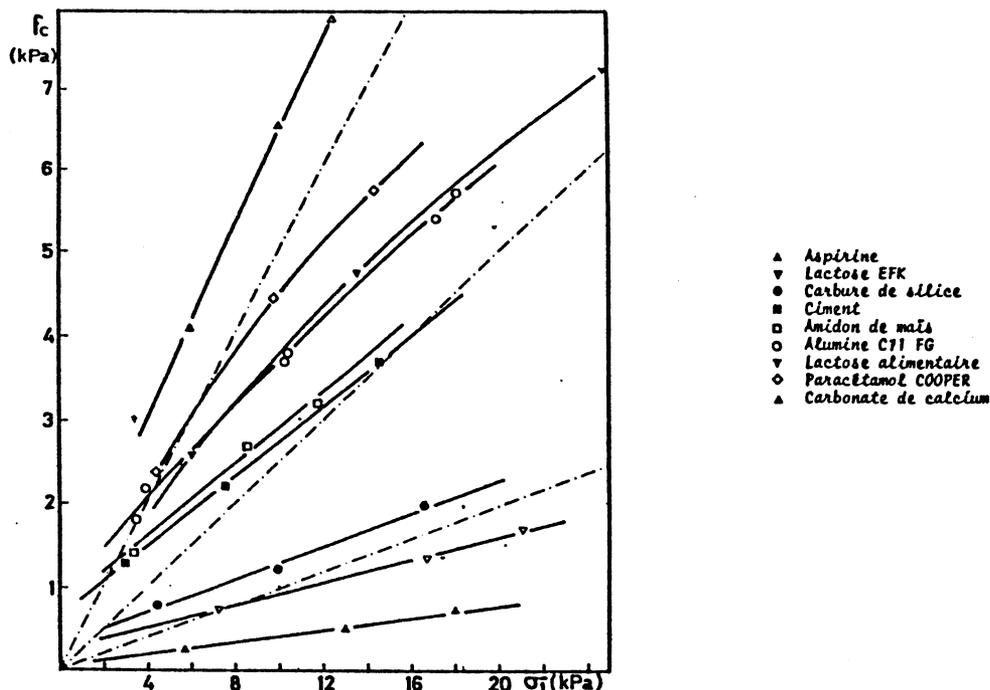


Figure 5. Fonctions d'écoulement de différentes poudres.

COHARD a pu ainsi comparer différentes poudres antibiotiques destinées à être réparties en flacons (4). Il a été possible de situer l'influence de la granularité sur la qualité rhéologique de divers lactoses (5), d'évaluer l'amélioration technologique du paracétamol par nébullisation (6) et de préciser l'aptitude à l'écoulement d'excipients de compressin directe (7) (8).

Formulation

Lorsqu'on vise une amélioration de la coulabilité, la technique de JENIKE peut constituer une aide efficace pour rechercher méthodiquement la solution la plus satisfaisante. Elle a permis d'estimer l'incidence du stéarate de magnésium sur le paracétamol (2) (6), de prouver pour ce produit l'intérêt d'une granulation, et de rechercher les excipients garantissant la meilleure régularité pondérale de gélules ou de comprimés obtenus par compression directe (8) (10).

Conception de matériel

Les essais de cisaillement poudre-poudre pratiqués sur les produits à stocker et les essais poudre-paroi effectués sur les matériaux susceptibles de constituer le conteneur (aluminium et acier inoxydable) ont permis de définir les paramètres de construction d'un mélangeur réservoir de poudres (11) (12). Une étude analogue a été conduite dans le cadre d'un projet d'ensilage de matières premières (13). Lorsque les contraintes mises en jeu dans le procédé sont telles que le matériau se densifie voire même se structure en granulé ou en comprimé, il convient de faire appel à d'autres méthodes d'investigation pour évaluer notamment compressibilité et comprimabilité.

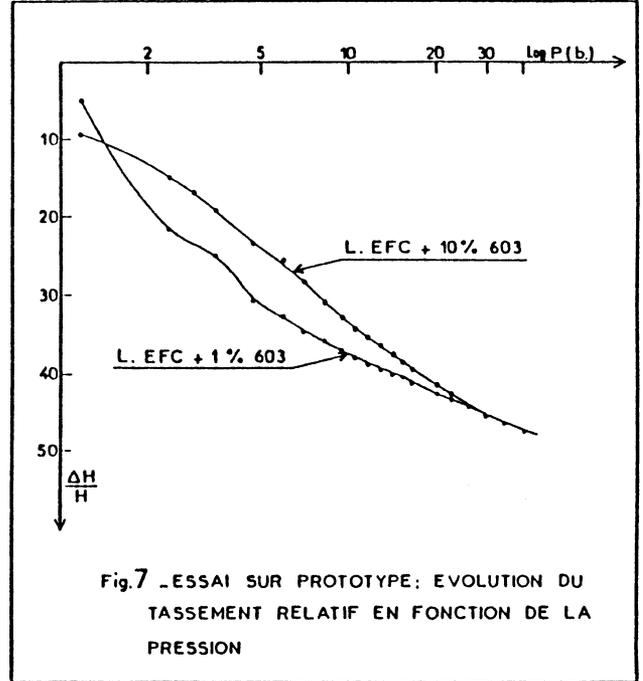
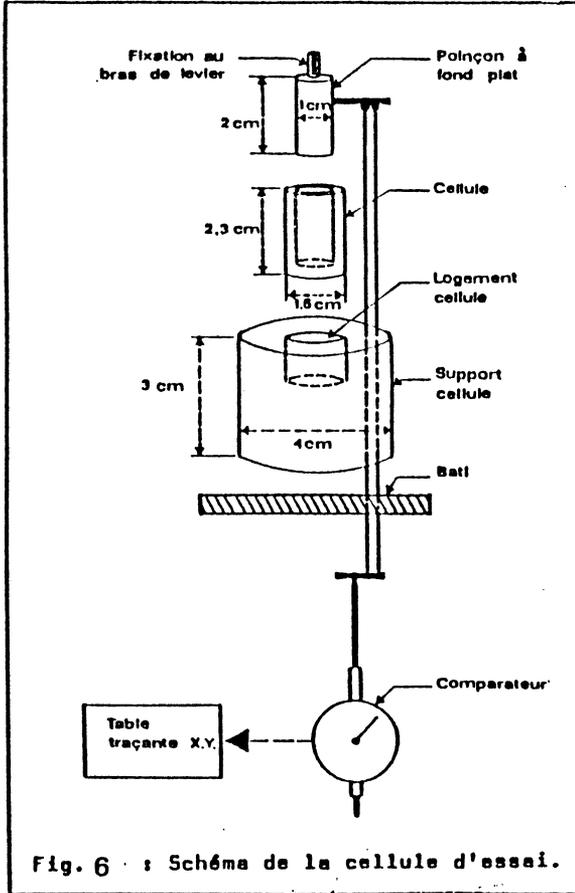
COMPRESSIBILITE ET ESSAIS OEDOMETRIQUES

Il est intéressant de s'adresser aux méthodes faisant appel au réarrangement des particules sous l'effet d'une sollicitation verticale. Le voluméno-mètre de tassement est classiquement employé en pharmacie pour la détermination de la densité apparente et de son évolution en fonction des chocs verticaux imprimés à l'éprouvette de mesure.

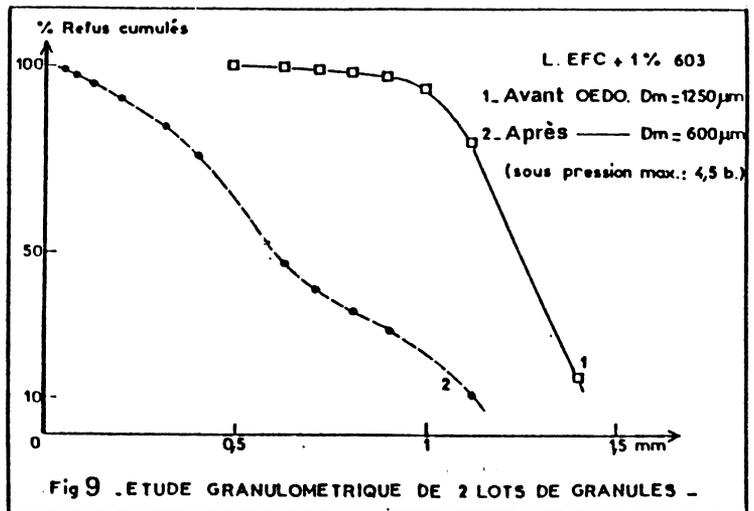
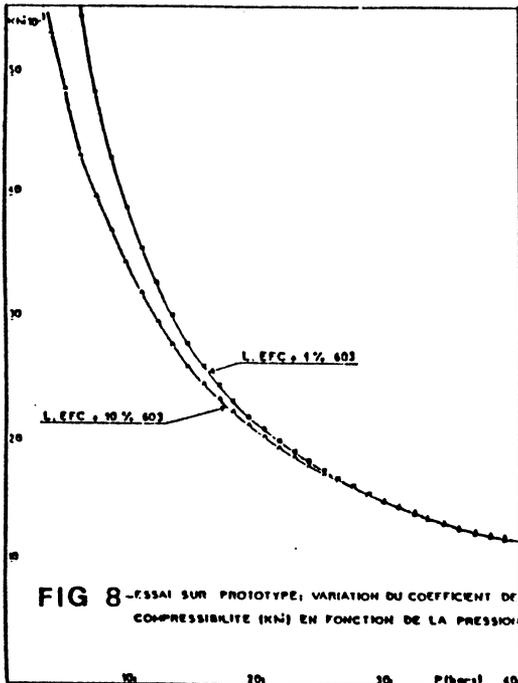
La densité apparente est utile pour apprécier la masse conditionnée dans un volume donné (gélule par exemple), l'air contenu dans un lit de poudre et que l'on doit évacuer à la compression, la finesse de la poudre (la densité apparente diminue avec la taille des particules), la coulabilité (il existe une relation entre l'indice de coulabilité et la variation de la densité apparente avec la contrainte), mais aussi la comprimabilité. La compressibilité est une composante essentielle de la comprimabilité. Pour évaluer l'aptitude d'un édifice particulaire à se tasser, soit par simple glissement des particules, soit par déformation ou même fragmentation des particules, il est intéressant de soumettre la poudre à des contraintes oedométriques variables. Selon le niveau de la contrainte appliquée, l'essai permet d'accéder au profil de tassement par simple réarrangement puis à son aptitude à la fragmentation ou à la déformation plastique. L'essai peut donc apporter une information prévisionnelle du comportement au tassement dans le cadre d'une mise en gélules ou d'une fabrication de comprimés mais il peut aussi constituer un moyen de contrôle de la qualité d'un granulé. En effet il est souvent nécessaire de passer par une granulation pour rendre un mélange apte à la compression et l'évaluation intermédiaire de la résistance à l'écrasement des granulés peut inciter à poursuivre les essais prometteurs ou au contraire peut éviter des essais de compression voués à l'échec.

Pression inférieure à 5 MN/m²

L'essai oedométrique, après une validation visant à réduire la taille de l'échantillon est pratiqué dans une cellule cylindrique représentée sur le schéma de la figure 6. Les pressions appliquées sont inférieures à 5 MN/m² (4). La figure 7 représente à titre d'exemple les profils oedométriques de deux granulés de lactose obtenus respectivement avec 1 et 10% d'hydroxypro-



pyméthylcellulose (Pharmacoat 603). Les mêmes essais sont représentés sur la figure 8 par l'évolution du coefficient de compressibilité $KHI = - \frac{\Delta H/H}{P}$ en fonction de la pression P.



Il est possible d'exploiter les essais en déterminant le tassement provoqué par une pression donnée ou inversement en cherchant la pression responsable d'un tassement déterminé. Cette méthode a été retenue pour comparer des mélanges à base de paracétamol préparés en vue de la fabrication de comprimés effervescents (7). Lorsque le carbonate employé pour la réaction d'effervescence est le bicarbonate de potassium, la compressibilité est toujours supérieure à celle des mélanges à base de bicarbonate de sodium. L'essai peut être complété par une analyse granulométrique pratiquée avant et après application de la contrainte maximale choisie (Fig.9) mais cela en limite l'intérêt en allongeant l'essai et en obligeant à travailler sur des quantités importantes compatibles avec la méthode d'analyse granulométrique retenue.

Les courbes de la figure 8 sont de la forme
 $Y = A \exp(-BP) + C \exp(-DP)$

Les paramètres de l'équation permettent de caractériser les matériaux granulaires. Une pression de rupture P_R a pu être définie (14). Le tableau I indique pour les granulés de lactose précédents, l'évolution de P_R avec la concentration en liant.

Tableau I. P_R et concentration en liant

Pourcentage en liant	Pression de rupture MN/m ² X 0,1
1	4,20
2	4,85
3	5,45
4	5,90
5	6,35
6	7,00
7	9,60
8	10,60
9	12,60
10	14,10

Cette pression de rupture permet de suivre l'évolution d'un grain lorsque varient les paramètres de la formule ou de la fabrication. Il constitue un indice de la qualité mécanique d'un granulé, il aide à comparer des formulations différentes; il peut être le signe, pour une fabrication donnée, d'une différence incitant dès ce stade à rechercher causes ou remèdes. Il peut être aussi la preuve d'une constance dans la qualité.

Pression supérieure à 5 MN/m²

Les relations porosité = f(pression) sont nombreuses car aucun modèle général n'est capable de rendre compte de l'aptitude des poudres à se structurer en un édifice plus ou moins cohérent. Le modèle le plus classique est celui de HECKEL: (Tableau II)

$$\log \frac{1}{1-\gamma_r} = A + BP$$

γ_r = densité apparente/densité vraie

A_r = constante caractérisant le mouvement des particules

B = constante caractérisant le comblement des pores

P = pression de consolidation

Il permet notamment de rendre compte du comportement du produit dans la zone des déformations plastiques. C'est dans cette étape que se forment les liaisons interparticulaires qui donne-

Tableau II- Equations proposées pour caractériser la déformation des poudres (d'après Y. GONTHIER).

AUTEUR	ANNEE	EQUATION
WALKER	1923	$\text{Log } P = -C_1 \cdot \frac{V}{V_c} + C_2$
BALSHIN	1938	
LIPSON	1950	
ATHY	1930	
TORRE	1948	
KONOPICKY	1948	$n = n_0 \exp - K_1 P$
MURRAY	1954	
SMITH	1948	$n = n_0 - K_2 P^{0.5}$
BALLHAUSEN	1951	$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_c} = \frac{C_3 P}{1 + C_4 P}$
AGTE et PETRALIK	1951	$\gamma_r = \gamma_{r0} + K_3 P^n$
ZNATOKOWA et LIKHTMAN	1954	$P = K_4 \cdot \text{Log} \frac{\gamma_r}{\gamma_{r0}}$
TERZAGHI	1956	$\frac{n}{1-n} = C_5 \cdot \text{Log} (P + P_0) - C_6 (P + P_0) - C_7 P + C_8$
HECKEL	1961	$\text{Log} \frac{1}{1-\gamma_r} = A + B P$
NIKOLAEV	1962	$P = K_5 \cdot \gamma_r \cdot \text{Log} \frac{\gamma_r}{1-\gamma_r}$
KUNIN et YURCHENKO	1962	$\gamma_r = \gamma_{r0} - \frac{K_6}{K_7} \exp - K_8 P$
COOPER-EATON	1962	$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_c} = A_1 \exp - \frac{A_2}{P} + A_3 \exp - \frac{A_4}{P}$
DUROFEEV et ZHERDISTKY	1965	$\gamma_r = \left(\frac{W}{W_{max}} \right) K_9$
KAWAKITA	1965	$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{a b P}{1 + b P}$
BOCKSTEIGEL	1972	$P = K_{10} \cdot \sigma_r \cdot \frac{1 + V_r}{V_r} \cdot \frac{[V_0 - V_r]^r}{[1 + V_r]^r}$
ROMAN	1979	$P = P_{max} \cdot \gamma_r^r$

ront au comprimé sa cohésion. Le lactose composé de cristaux durs se fragmente. Les nouvelles surfaces augmentent le frottement et la courbe s'incurve (Fig.10). L'avicel, cellulose microcristalline qui se déforme plastiquement transfère plus régulièrement les contraintes et donnent des compacts où se retrouvent les particules de départ (15).

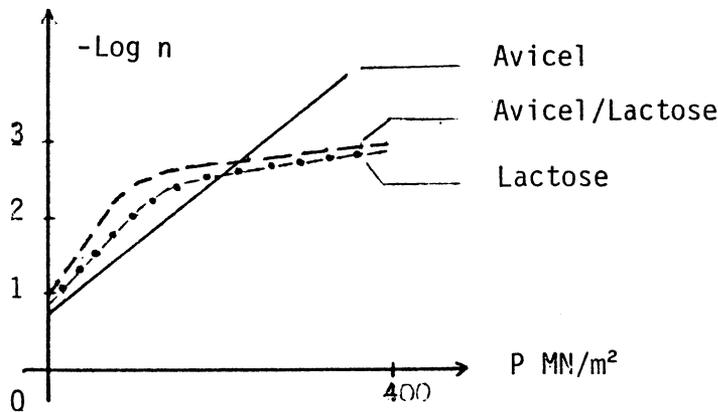


Figure 10. Profils de HECKEL

En dessous de 30MN/m² environ, le modèle de HECKEL ne représente plus le phénomène. GONTHIER a ajouté un membre à l'équation de HECKEL qui exprime bien la relation porosité/pression à partir de 5MN/m² (Fig.11). L'équation modifiée par GONTHIER devient : $1 - \gamma_P = K e^{-BP} + \alpha e^{-\beta P}$ où α est un indice de rupture à basses pressions β augmente avec la facilité de la fragmentation

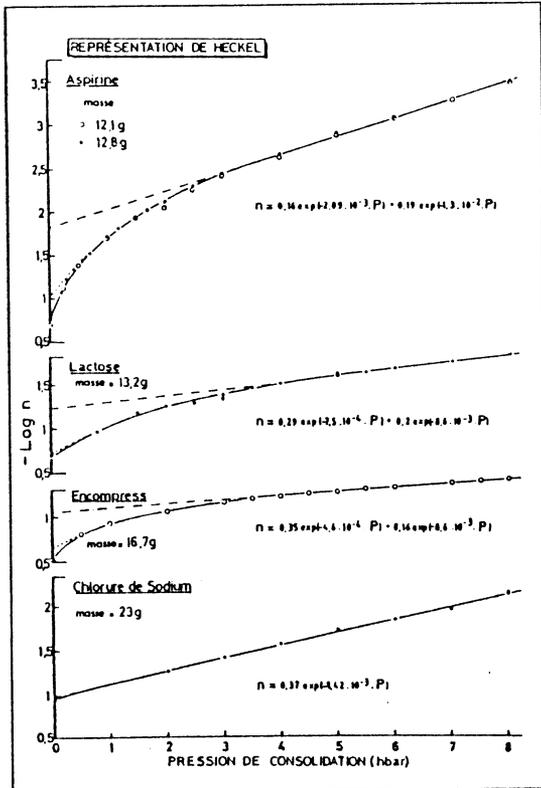


Figure 11 Profils de Heckel de différentes poudres

Le tableau III récapitule les paramètres K , B , α et β de 5 matériaux et montre comment l'étude du tassement d'une poudre permet de caractériser son type de comportement. Pour l'aspirine par exemple, B grand, α moyen et β grand signifient une grande aptitude à donner des compacts denses par fragmentation puis par plasticité. Les faibles pressions sont efficaces, ce qui promet une bonne faisabilité industrielle mais demande d'éviter les hautes pressions qui risqueraient d'induire une trop grande cohésion.

Tableau III.

	K	B ($\times 10^3 b^{-1}$)	α	β ($\times 10^3 b^{-1}$)
ASPIRINE lot 1	0,16	2,09	0,19	13
LACTOSE	0,29	0,75	0,2	8,6
ENCOMPRESS	0,35	0,46	0,16	8,6
NaCl	0,37	1,42	= 0	-
Sable°	0,4	0,146	0,02	8,4

La consolidation oedométrique est effectuée dans une cellule appropriée et le matériau est étudié sous des pressions pouvant atteindre 100 MN/m^2 . L'étude de la compressibilité représente souvent la première phase de l'essai de compression simple décrit ultérieurement pour la mesure de la cohésion. La cellule (Fig.12) est composée de deux demi-boîtes jointes par six vis

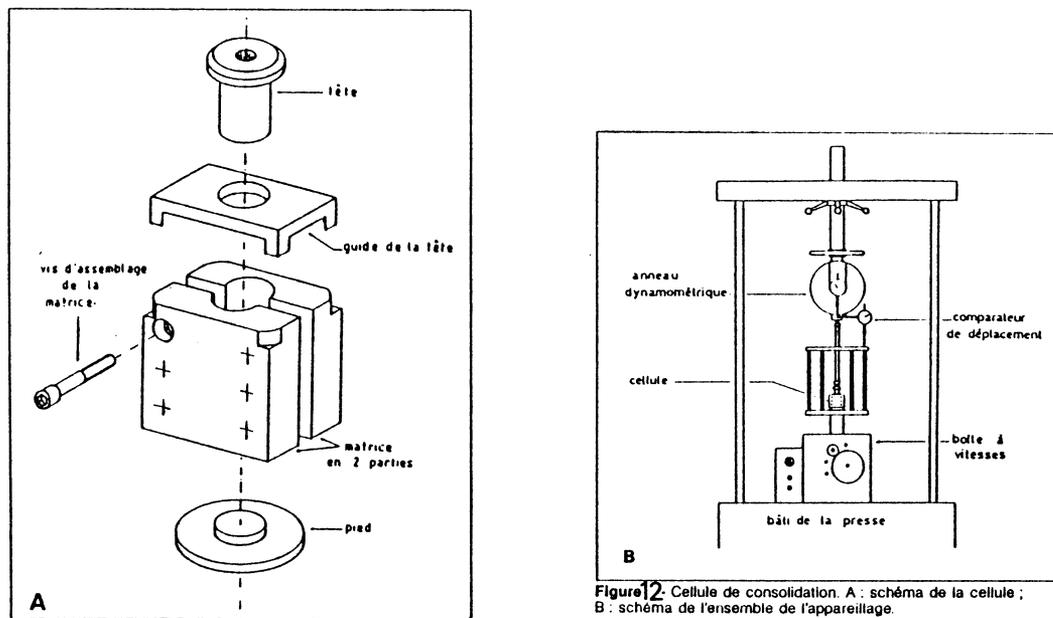


Figure 12. Cellule de consolidation. A : schéma de la cellule ; B : schéma de l'ensemble de l'appareillage.

formant lorsqu'elles sont serrées un cylindre de 20 mm de diamètre et 55 mm de hauteur. En desserrant les vis en fin de cycle de consolidation, il est possible de démonter l'échantillon sans le fragiliser par une éjection brusque. L'intensité de la force verticale est mesurée en fonction du déplacement. La compression est arrêtée lorsqu'est atteinte la pression de consolidation désirée.

COHESION ET RESISTANCE AU CISAILLEMENT ET A LA COMPRESSION SIMPLE

Pour expliquer et a fortiori prévoir le mécanisme de compression des matériaux particuliers, il est nécessaire de connaître simultanément le comportement à la densification et le processus de cohésion qui confèrent à la poudre la résistance nécessaire, et lui permettent de la conserver au sein d'un compact. La cohésion interparticulaire peut être le résultat de trois types de liaisons: -les forces d'attraction de type VAN DER WAALS

- les ponts solides
- l'enchevêtrement mécanique.

La comprimabilité d'une poudre est étroitement liée aux propriétés physiques de ses particules: structure (microdureté, défauts, restitution des dislocations), texture (distribution des tailles, des formes, rugosité...) énergie de surface (état de surface, gaz, vapeur d'eau, adjuvants).

Une approche particulière du problème (16) consisterait à mesurer ces propriétés et à prévoir à partir d'elles l'aptitude à la compression. Même si des relations ponctuelles ont pu être mises en évidence, le modèle physico-chimique qui relierait les conditions d'obtention des matières premières à leur comprimabilité n'est pas connu et là encore, l'approche comportementale qui prend en compte globalement tous les paramètres susceptibles d'influencer l'acquisition de la cohésion par le produit présente beaucoup d'intérêt.

Nous n'évoquerons pas ici l'essai d'écrasement triaxial bien qu'il soit capable de rendre de grands services pour la caractérisation des poudres pharmaceutiques seules ou en mélange (17) et permette notamment la détermination de la cohésion C et de l'angle de frottement interne φ . En effet la difficulté de construction de l'échantillon, et la longueur de l'essai notamment, en font difficilement un essai de routine. Nous ne traiterons pas non plus les essais indirects, mesures extensométriques sur la machine à comprimer ou évaluation à posteriori des comprimés terminés. Seront abor-

dées la résistance au cisaillement d'une part et à la compression simple d'autre part.

Résistance au cisaillement en cellule de CASAGRANDE

La cellule de CASAGRANDE a été adaptée aux poudres pharmaceutiques; en particulier la taille de l'échantillon a été réduite. La contrainte de consolidation est 100 fois plus élevée que dans la procédure de JENIKE. Trois qualités de paracétamol ont été comparées en termes d'écoulement (2) et de cohésion, pour une contrainte de 1 MN/m^2 ; elles ont pu être classées en fonction de leur cohésion (Tableau IV)(7).

Tableau IV. Cohésion de trois qualités de paracétamol

Qualité de paracétamol	Cohésion $\text{MN/m}^2 \times 10^{-3}$
Paracétamol pulvérulent	40
Paracétamol granulé	60
Paracétamol directement compressible	85

Le tableau V exprime les valeurs de la cohésion de 7 excipients de compression directe déduites d'une étude analogue (7).

Tableau V. Cohésion d'excipients de compression directe

Excipient	Cohésion $\text{MN/m}^2 \times 10^{-3}$
STARX 1500	20
Excipient FP 12	30
Sorbitol	30
Encompress	35
Avicel pH 102	35
Avicel pH 101	40
Elcéma P 100	45

Lorsque la cohésion d'un produit est élevée dès les faibles valeurs de la contrainte de consolidation, c'est bien sûr le signe présomptif d'un comportement à la pression intéressant. Tel est le cas de l'Elcéma P100. Mais lorsqu'un matériau ne manifeste pas aux faibles contraintes de cohésion significative, cela incite à explorer son comportement pour des contraintes supérieures et la courbe de l'évolution de la cohésion en fonction de la contrainte est riche de renseignements (Fig.13)(8)

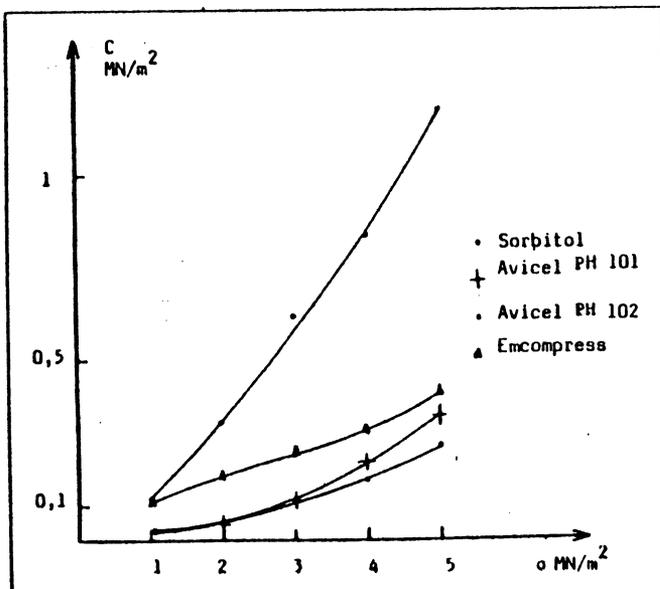


Figure 13.

Variation de la cohésion en fonction de la contrainte de préconsolidation.

La figure 13 montre la tendance de la qualité testée de sorbitol à développer de la cohésion lorsqu'augmente la contrainte. Elle prouve un comportement comparable des 2 celluloses Avicel pH 101 et 102 jusqu'à 3 MN/m², va leur à partir de laquelle le comportement à la pression de l'Avicel pH 101 est plus prometteur.

Résistance à la compression simple

Lorsque la destination finale des poudres ou granulés est la fabrication de comprimés, il est utile de chercher à prévoir leur comportement sous l'effet des pressions mises en jeu au cours de la compression. La cellule de CASAGRANDE limitée à des contraintes de 5 MN/m² est alors mise en défaut: la solution est apportée par les essais de compression simple (σ_c peut atteindre 100 MN/m²). L'essai de compression simple a été évoqué à propos de l'étude de compressibilité. En effet la première phase de l'essai consiste en un tassement sous pression. Au terme de ce tassement, le matériau est structuré en un compact cohérent dont on provoque la rupture dans la deuxième phase de l'essai. Chaque essai est caractérisé par la résistance à la rupture R ou cohésion apparente (Fig. 14) (15).

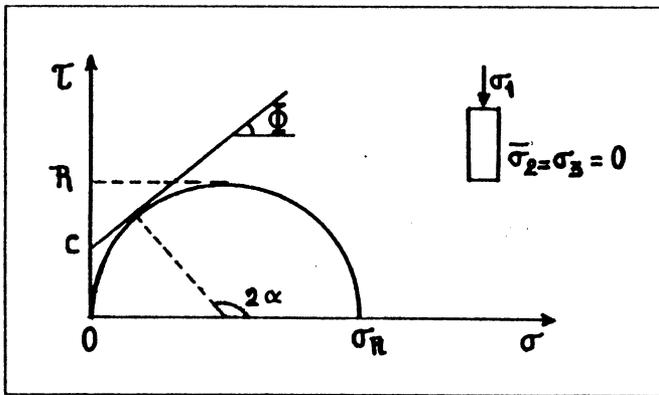


Figure 14- Cercle de Mohr.

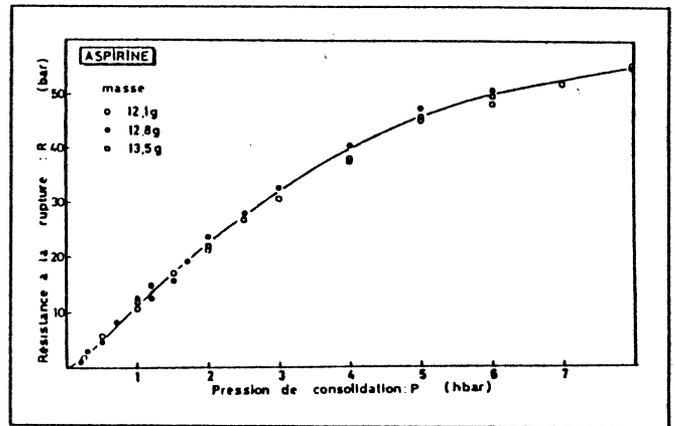


Figure 15 Evolution de la résistance à la rupture des compacts d'aspirine.

L'étude méthodique d'un matériau consiste à rechercher l'évolution de la cohésion apparente en fonction des pressions de consolidation successivement mises en oeuvre. Les essais de rupture permettent de tracer la courbe $R=f(P)$ (Fig. 15). La résistance mécanique des compacts est de la forme:

$$R = R_0 (1-n)^\gamma$$

R = cohésion du compact

R_0 = limite vers laquelle tend R quand la porosité du compact tend vers 0

n = porosité

γ = susceptibilité de la poudre à acquérir de la cohésion.

Le tableau VI indique les valeurs de R_0 et γ pour quatre matériaux.

Tableau VI.

	Lactose	Encompress	NaCl
R_0 MN/m ²	7,8	11,45	70,5
γ	9,7	13,30	10,8

γ représente la difficulté qu'a une substance à acquérir de la cohésion. En effet pour une même porosité et une même valeur de R_0 , plus ce terme est grand, plus la résistance du compact obtenu est faible. γ dépend du corps étudié et peut donc à ce titre servir à le caractériser: elle est fonction

avec $\tau_0 = 1/2\pi f_0$ et $H_0 = (G_g - G_e)m$ (7). La figure 4 montre le bon accord de l'équation 2 avec les spectres tirés directement des valeurs expérimentales de G' et G'' .

Comparaison des échantillons

Le résultat le plus remarquable quant à l'incidence de la composition en GHPM est que l'absence simultanée des bandes 1 et 5+10 ou 2+12 provoque un véritable effondrement du gluten en tant que corps de Bingham, et une augmentation corrélative spectaculaire de J_e ; curieusement, la valeur de G_g ne paraît pas affectée. Cependant, on ne peut exclure a priori que cet effet soit dû plutôt à un déficit quantitatif global de Sicco 2 en GHPM qu'à la composition de celles-ci; il serait nécessaire pour cela de pouvoir doser spécifiquement les GHPM. L'effet de la substitution des bandes 2+12 aux bandes 5+10 paraît beaucoup plus discret; néanmoins Sicco 3 et Sicco 4 semblent différer significativement par beaucoup de leurs paramètres rhéologiques, dont les exposants n et m .

Tableau I. LE GLUTEN COMME CORPS PLASTIQUE

Echantillon	σ_B N/M ²	η_B Pas	ccl ⁽¹⁾	(2) Plage de σ (N/m ²)
Aubaine	36,2	$1,14 \cdot 10^6$	0,9612 (13)	40-200
Sicco 4	25,4	$4,47 \cdot 10^5$	0,9402 (14)	20-100
Sicco 3	18,0	$2,68 \cdot 10^5$	0,7841 (12)	20-100
Sicco 2	0,6	$3,07 \cdot 10^4$	0,9633 (10)	0-10

(1) Coefficient de corrélation linéaire (2) nombre de points

Tableau II- CARACTERISATION DU GLUTEN EN FLUAGE⁽¹⁾

Echant.	K Pas	- n.	ccl ⁽²⁾ (3)	Plage de γ S ⁻¹	$J_e 10^{-4} m^2/N$
Aubaine	$3,09 \cdot 10^4$	0,424	0,9319 (14)	$10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$12,3 \pm 0,5$
Sicco 4	$1,00 \cdot 10^3$	0,702	0,9759 (17)	$3 \cdot 10^{-6} - 1,6 \cdot 10^{-4}$	15 ± 2
Sicco 3	$3,70 \cdot 10^3$	0,523	0,7981 (9)	$2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	19 ± 3
Sicco 2	$3,49 \cdot 10^3$	0,258	0,7903 (10)	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	183 ± 19

(1) Voir texte; (2) coefficient de corrélation linéaire; (3) nombre de points.

Tableau III. AJUSTEMENT DE L'EQUATION 1 AUX DONNEES DE L'ESSAI HARMONIQUE

Echantillon	$G_e^{(1)}$ N/m ²	$G_g^{(2)}$ N/m ²	$f_o^{(2)}$ Hz	$m^{(2)}$	ERM ⁽³⁾
Aubaine	813	$6,06 \cdot 10^4$	$2,33 \cdot 10^3$	0,412	0,46%
Sicco 4	667	$10,00 \cdot 10^4$	$1,13 \cdot 10^4$	0,393	0,71%
Sicco 3	526	$6,97 \cdot 10^4$	$2,20 \cdot 10^3$	0,586	2,45%
Sicco 2	55	$5,54 \cdot 10^4$	$3,96 \cdot 10^3$	0,542	0,73%

(1) G_e est pris égal à $1/J_e$ (2) paramètres ajustables
 (3) écart réduit moyen

REFERENCES

- Hibberd, G.E., Wallace, W.J. (1966). *Rheologica Acta*, 5 (3), 193-196.
- Hibberd, G.E., Parker, N.S. (1979). *Cereal Chem.*, 56 (4), 232-236.
- Bohlin, L., Carlson, T.L.G. (1981). *Colloids and Surfaces*, 2, 59-69.
- Inda, A.E., Rha, C.K. (1982). *J. Rheol.*, 26 (6), 513-533.
- Payne, P.I., Holt, L.M., Harinder, K., MaCartney, D.P., Lawrence, G.J. (1987), *in* *Gluten Proteins*, pp. 216-226, Lasztity R., Békès F. eds, World Scientific Publishers, Singapour.
- Ferry, J.D. (1980). *Viscoelastic properties of Polymers*, 3ème édition, John Wiley and Sons, New-York.
- Tschoegl, N.W. (1989). *The phenomenological theory of linear viscoelastic behaviour : An introduction*, Springer-Verlag, Berlin.

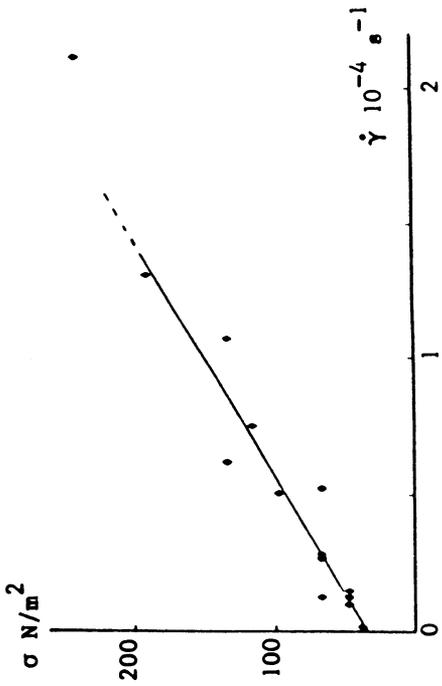


Figure 1 : Courbe d'écoulement du gluten Aubaine obtenue en fluage à 20° C

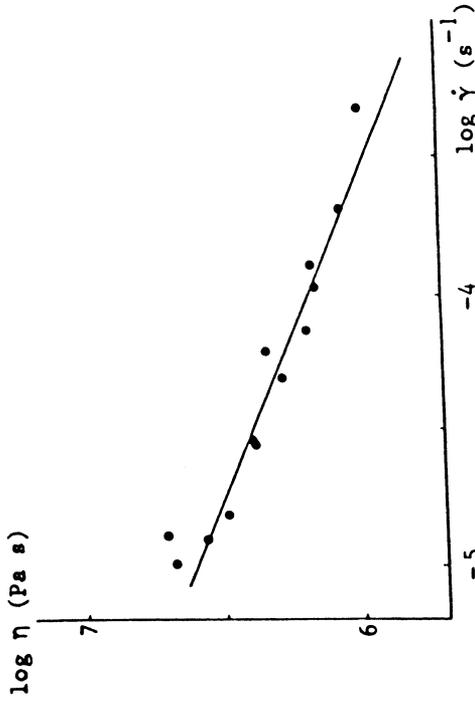


Figure 2 : Viscosité en écoulement en régime permanent du gluten Aubaine. 20°C

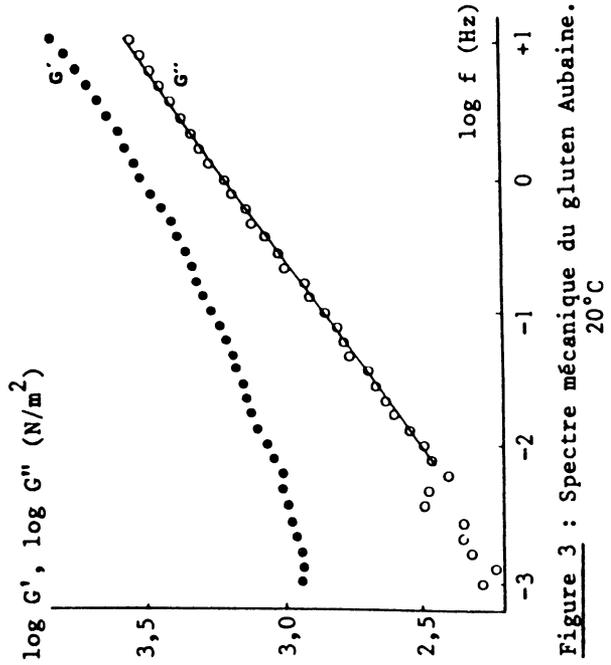


Figure 3 : Spectre mécanique du gluten Aubaine. 20°C

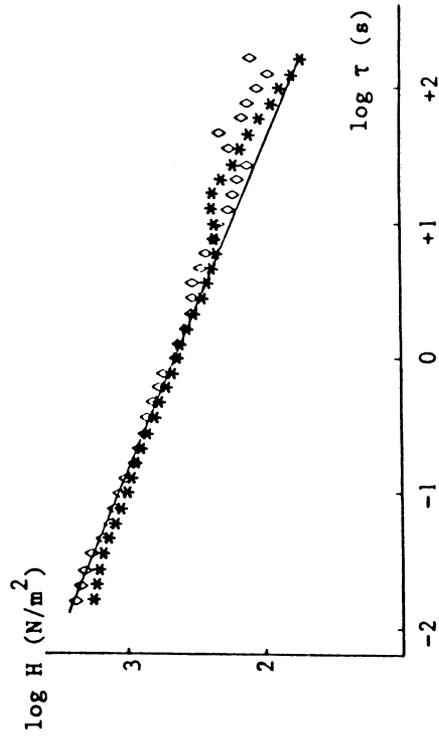


Figure 4 : Spectre de relaxation du gluten Aubaine. 20°C. Symboles: calculé à partir de G' (étoiles) et de G'' (losanges) ; trait continu: équation 2. (Voir texte).

ETUDE RHEOLOGIQUE DE MELANGES AMYLOSE-AMYLOPECTINE

J.L. Doublier, N. Fleury et G. Llamas
Laboratoire de physicochimie des Macromolécules
Institut National de la Recherche Agronomique
BP 527- 44026 NANTES Cédex 03

RESUME

Des mélanges amylose-amylopectine sont préparés à des teneurs en amylose variant entre 15% et 25%, la concentration totale étant fixée à 5% (w/w). Les systèmes ainsi obtenus sont caractérisés en viscosimétrie (Low Shear 30) et en régime harmonique (Carrimed). Un effet de synergie très prononcé est mis en évidence en comparaison de l'amylopectine seule qui présente, par ailleurs, le comportement rhéologique typique des solutions macromoléculaires. Ce résultat est attribué à deux phénomènes distincts: (i) séparation de phase des deux polymères liée à leur incompatibilité hydrodynamique, (ii) formation d'un réseau tridimensionnel (gélification) au sein de la phase enrichie en amylose qui tend à constituer la phase continue du système. Celui-ci est donc un système mixte dont les caractéristiques rhéologiques dépendent des proportions relatives des deux constituants. Pour des teneurs en amylose inférieures à 20%, le système reste fluide mais présente le comportement typique de milieux biphasiques aussi bien au niveau des propriétés d'écoulement (seuil de contrainte) que des propriétés viscoélastiques. Au delà de 24%, un gel est obtenu. Ceci est attribué à la gélification de l'amylose dans la phase continue du système, l'amylopectine étant localisée dans la phase dispersée.

INTRODUCTION

Les amidons constituent la catégorie des épaississants et gélifiants la plus employée de l'industrie alimentaire. D'un point de vue rhéologique, ils présentent un grand nombre de particularités qui sont associées à (i) leur nature granulaire et leur structure semi-cristalline et (ii) la présence de deux composants macromoléculaires de structures nettement différentes, l'amylose et l'amylopectine. Bien qu'il s'agisse de deux polymères de d' α D-glucose, l'amylose (linéaire) et l'amylopectine (ramifiée) présentent des comportements nettement différents vis-à-vis de l'eau. Il a été par exemple observé (1) que les deux composants mis en présence l'un de l'autre présentent des phénomènes d'incompatibilité thermodynamique. S'il est connu que la gélatinisation et l'empesage sont à relier en premier lieu à la perte de cristallinité des grains d'amidons, les conséquences de ces phénomènes d'incompatibilité n'ont pas jusqu'à présent été décrites. L'objectif de ce travail est de d'étudier les effets de ces phénomènes sur le comportement rhéologique de mélanges modèles amylose-amylopectine à faible teneur en amylose (15-25% du total). Ces

teneurs en amylose sont en fait proches de celles trouvées dans les amidons: pomme de terre (22%), maïs ou blé (27-28%).

MATERIELS ET METHODES

Matériels.

L'amylose est extraite de pomme de terre et fournie par la société AVEBE. Cet échantillon industriel a été purifié. L'amylopectine est obtenue à partir de l'amidon de maïs cireux (waxy) dont la structure granulaire a été détruite par dispersion en DMSO, précipitation à l'éthanol, puis redispersion dans l'eau suivie d'une lyophilisation.

Méthodes.

Préparation des solutions. Une solution stock d'amylose (concentration:8%) est préparée en potasse 1N et conservée à 4°C. Dans ces conditions aucune dégradation macromoléculaire ne se produit pendant plusieurs semaines. Une solution stock d'amylopectine (15%) est préparée par dispersion en milieu aqueux neutre à 100°C pendant 30 minutes.

Préparation des mélanges. On mélange l'amylose et l'amylopectine dans les proportions désirées puis on procède à la neutralisation du milieu par addition d'HCl (1N). Les résultats présentés correspondent à des teneurs totales en amidon de 5%.

Mesures de turbidité. L'évolution de la turbidité des mélanges est suivie par mesure de l'absorbance à 640 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible comme décrit en (2).

Rhéologie. Les systèmes obtenus sont caractérisés à 25°C en viscosimétrie (Low Shear 30) et en viscoélasticimétrie par des mesures en régime harmonique à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée CarriMed CS50 équipé d'un système cône-plan (diamètre: 6cm, angle: 4°). On étudie dans ces conditions à la fois la cinétique d'évolution du système (fréquence de mesure: 1 Hz) et le spectre mécanique après atteinte de l'état d'équilibre. Dans les deux cas, l'amplitude de déformation est de 4%.

RESULTATS

Dès la neutralisation et quelle que soit la teneur en amylose, on observe une très nette évolution des caractéristiques des systèmes avec un développement très rapide de la turbidité et une variation, bien que légèrement plus lente, des caractéristiques rhéologiques. Les deux phénomènes ne sont donc pas rigoureusement simultanés. Ces évolutions sont d'autant plus rapides que la teneur en amylose est élevée: un système stable (G' constant) est obtenu après 1h environ pour 15% d'amylose contre 3h30 pour 25% d'amylose. La figure 1 représente l'effet de la teneur en amylose sur les propriétés d'écoulement des mélanges. On remarque que l'amylopectine seule présente le comportement usuel des solutions macromoléculaires: rhéofluidifiant, indépendant du temps et à viscosité

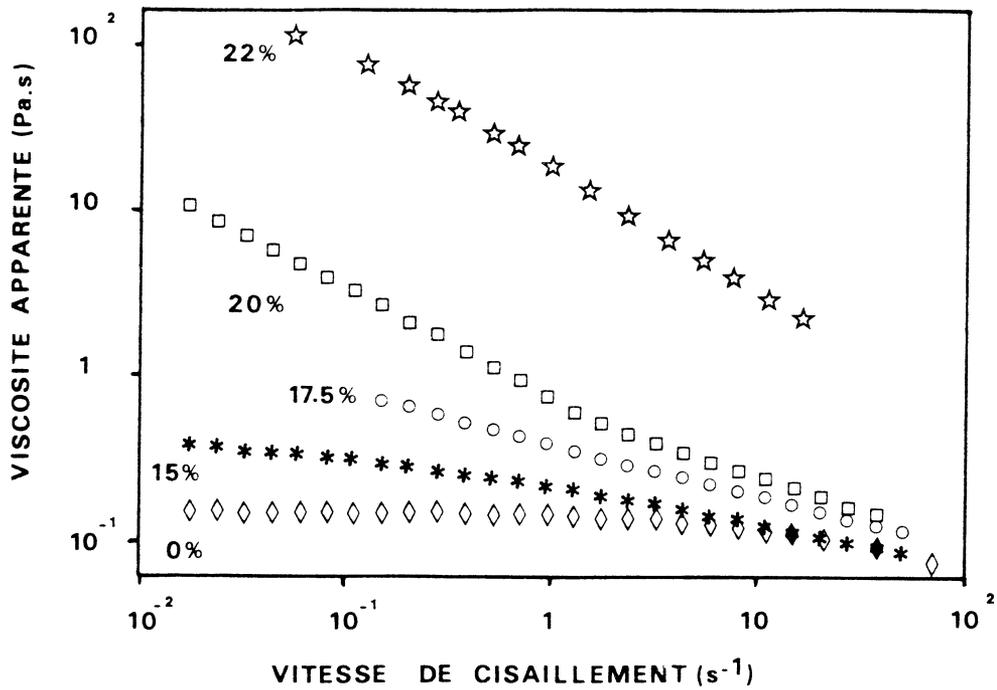


Figure 1: Courbes d'écoulement de mélanges amylose-amylopectine à différentes teneurs en amylose. Concentration totale: 5%.

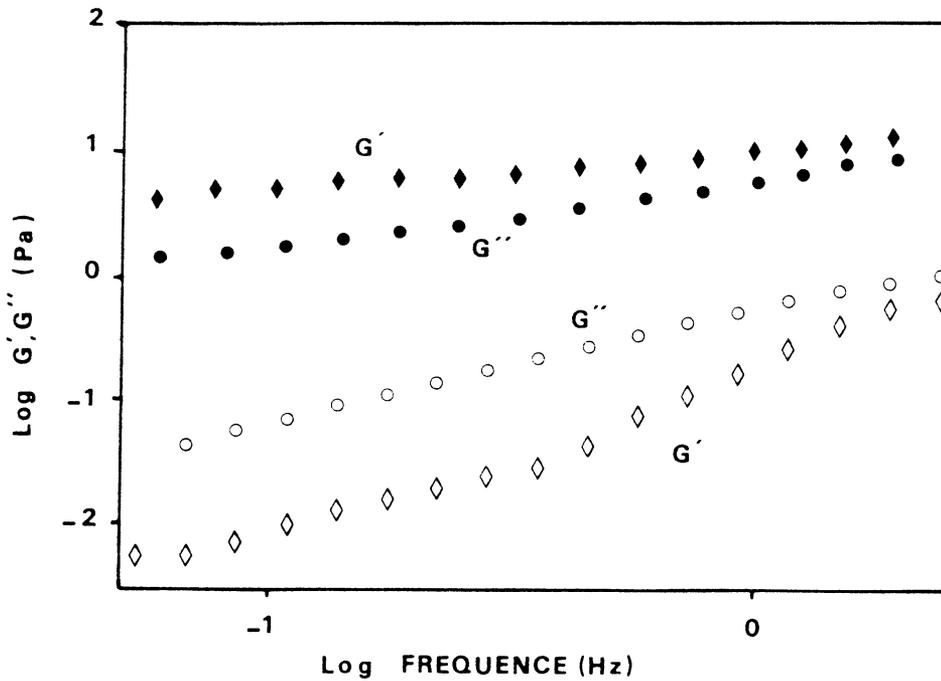


Figure 2: Spectre mécanique d'un mélange (teneur en amylose: 15%, symboles pleins). Comparaison avec l'amylopectine seule (symboles ouverts). Concentration totale: 5%.

limite η_0 . On observe que les systèmes mixtes présentent également un comportement rhéofluidifiant indépendant du temps mais à "seuil d'écoulement": il n'y a pas de viscosité limite à faible vitesse de cisaillement. Par ailleurs, les systèmes obtenus pour une teneur en amylose supérieure à 22% n'ont pu être caractérisés car pratiquement gélifiés.

Les figures 2, 3 et 4 représentent les spectres mécaniques de 3 mélanges à teneurs en amylose 15%, 22% et 25%, respectivement. On observe que, dès 15%, le comportement est nettement différent de celui de l'amylopectine seule: $G' > G''$ et faible dépendance de G' et G'' en fonction de la fréquence; les valeurs des modules du mélange à 15% sont par ailleurs 10 fois supérieures à celles de l'amylopectine seule. Ces écarts sont nettement plus marqués pour 22% (figure 3) et 25% (figure 4). Dans ce dernier cas, l'indépendance des modules G' et G'' avec la fréquence ainsi que l'écart entre G' et G'' ($G'/G'' > 10$) confirment que nous sommes en présence d'un gel selon la définition maintenant classique proposée par Clark et Ross-Murphy (3,4).

DISCUSSION ET CONCLUSION

Les évolutions non simultanées de la turbidité et des caractéristiques rhéologiques des mélanges indiquent que deux phénomènes distincts se produisent dès la préparation des mélanges. Il y a tout d'abord séparation de phase entre l'amylose et l'amylopectine du fait de leur incompatibilité thermodynamique et selon un processus voisin de celui décrit par Kalichevsky et Ring (1). Ce processus précède et probablement influence le phénomène de structuration observé par les méthodes rhéologiques. Ce phénomène, et notamment la gélification au delà de 22% d'amylose, suggère que la phase continue de ce système biphasique est essentiellement constituée d'amylose. En effet, seul ce composant peut gélifier dans l'échelle de temps considérée, l'amylopectine ne pouvant gélifier que sur des périodes nettement plus longues (au delà de 5 jours)(5). Ainsi, bien que l'amylose soit le constituant minoritaire du système, il s'agit du composant essentiel intervenant dans la rhéologie des systèmes mixtes que nous avons préparés.

On peut distinguer de ce fait trois zones de teneurs en amylose:

- lorsque la teneur en amylose est inférieure à 20%, le système reste fluide. L'amylopectine occupe la phase continue du système et l'amylose est probablement dispersée sous forme de gouttelettes à l'intérieur desquelles elle est suffisamment concentrée pour gélifier. On est donc en présence d'une suspension où le milieu continu est une solution macromoléculaire et le milieu dispersé est constitué de particules gélifiées,

- à partir de 24-25%, on obtient un gel rigide. L'amylose constitue la phase continue; l'amylopectine qui forme la phase dispersée n'a plus qu'un rôle secondaire.

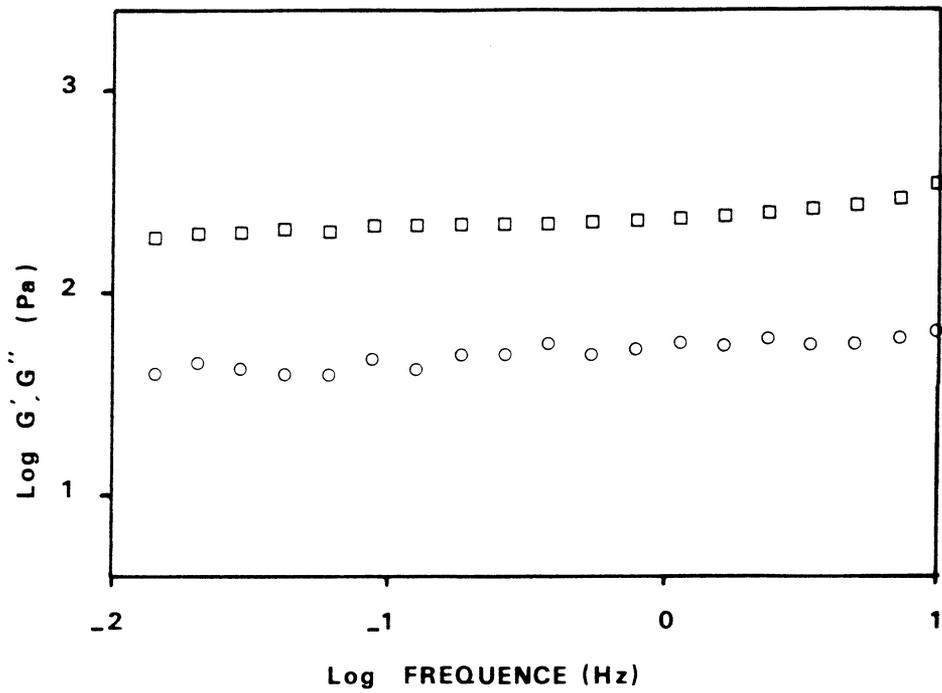


Figure 3: Spectre mécanique d'un mélange à 22% d'amylose. Concentration totale: 5%.

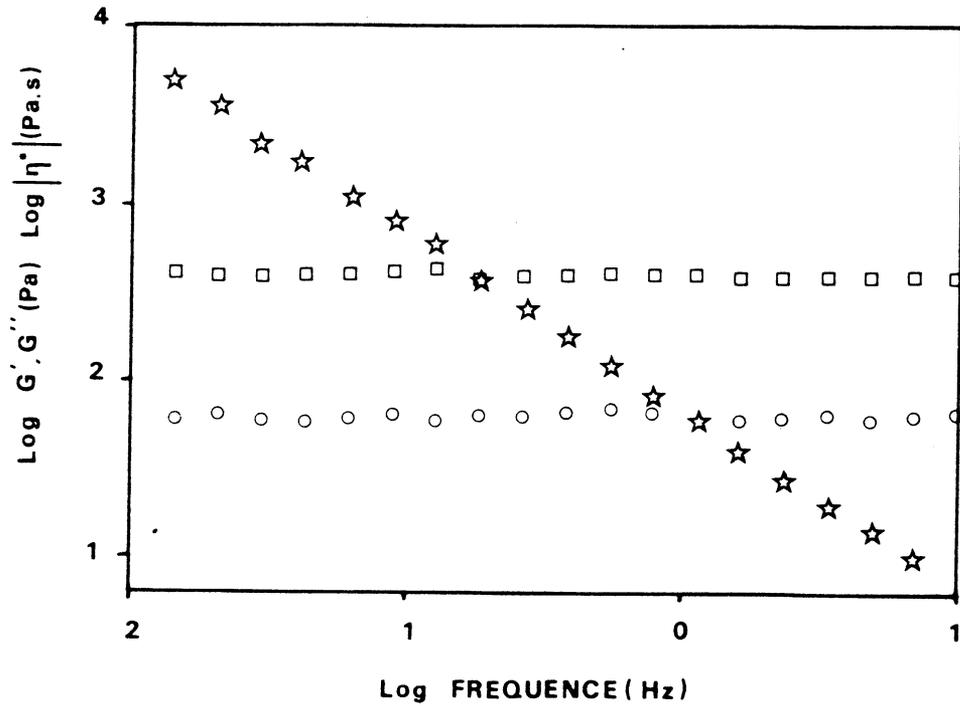


Figure 4: Spectre mécanique d'un mélange à 25% d'amylose. Concentration totale: 5%.

- de 20% à 24%, il suffit de faire varier très peu la teneur en amylose pour passer d'un système fluide, mais aux caractéristiques viscoélastiques très marquées, à un système présentant les caractéristiques d'un solide. C'est en fait une zone d'inversion de phase. L'amylose et l'amylopectine pourraient former des phases continues interpénétrées.

Au point de vue rhéologique, cette dernière zone présente un intérêt particulier puisque le système obtenu s'écoule bien qu'il montre, en régime harmonique, les caractéristiques d'un gel. Il est important de souligner que cette zone correspond à la teneur en amylose de l'amidon de pomme de terre dont les gels présentent un comportement viscoélastique intermédiaire entre celui d'un solide et d'un liquide. Il faut également noter que la zone de teneurs en amylose supérieures à 25% correspond à celle rencontrée dans les amidons de céréales normaux (teneur en amylose 27-28%) et il est bien connu que des gels très rigides sont obtenus avec ces amidons.

L'ensemble de ces résultats permet une description semi-qualitative des mécanismes physicochimiques qui interviennent dans les gels d'amidons. Il faut toutefois souligner qu'il est probable que les gels obtenus dans ces conditions expérimentales ne correspondraient pas totalement à ceux obtenus à partir d'amidons natifs.

REFERENCES

1. Kalichevsky, M.T., Ring, S.G. (1987). Carbohydr. Res., 162, 323-328.
2. Doublier, J.L., Choplin, L. (1989). Carbohydr. Res., 193, (sous presse)
3. Clark, A.H., Ross-Murphy, S.B. (1985). Brit. Polym. J., 17, 164-168.
4. Ross-Murphy, S.B. (1985), in Biophysical Methods in Food Research, pp. 139-197, Chan, H.W.S. ed., Critical Report on Applied Chemistry.
5. Ring, S.B., Colonna, P., I'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, J.M., Morris, V.J., Orford, P.D. (1987) Carbohydr. Res. 162, 277-293.

"Traitements industriels et rhéologie"

Président de séance : D. Quemada (Université de Paris 7)

MESURES IN-LINE DE LA VISCOSITE DE PRODUITS CEREALIERS A L'AIDE D'UNE FILIERE RHEOMETRE

Bruno VERGNES, Guy DELLA VALLE*, Jean TAYEB*

CEMEF - Ecole des Mines de Paris
Sophia-Antipolis - 06560 VALBONNE (France)

* INRA - Centre de Recherches Agro-Alimentaires
Rue de la Giraudière
44072 NANTES CEDEX (France)

RESUME

L'objectif de cette étude est de mettre au point un nouveau type de rhéomètre permettant de mesurer en ligne, sur une extrudeuse bivi, le comportement rhéologique de produits céréaliers. Il s'agit d'une filière plate, à deux veines réglables, permettant de faire varier localement les conditions d'écoulement, sans modifier le point de fonctionnement de l'extrudeuse, c'est-à-dire le traitement fourni préalablement au produit que l'on étudie. Après avoir montré sur quelques exemples les raisons d'un tel choix, nous présenterons plus en détail les principes de fonctionnement de cette filière.

INTRODUCTION

Les mesures de viscosité d'un produit céréalier en phase fondue peu hydratée (telle que rencontrée dans le procédé de cuisson-extrusion, par exemple) sont délicates à plusieurs titres :

- l'obtention de cette phase fondue nécessite un traitement à la fois thermique et mécanique pour détruire la structure granulaire de l'amidon natif, ce qui rend impossible ou en tout cas malaisée l'utilisation d'un rhéomètre capillaire classique;

- les macromolécules d'amidon sont sensibles au traitement thermomécanique, et plus précisément à l'énergie mécanique reçue, qui peut entraîner une dépolymérisation (1). La viscosité, dans des conditions d'écoulement données, sera donc aussi fonction du traitement préalable subi par le matériau.

Les mesures rhéologiques effectuées jusqu'ici sur des produits céréaliers à l'état fondu ont utilisé principalement deux approches :

- mesures in-line sur une filière (plate ou capillaire) placée en tête d'extrudeuse (2-6).

- mesures sur des rhéomètres capillaires (6) (dont on a vu qu'ils étaient peu adaptés à ce type de produits) ou spéciaux (7) (rhéomètre à précisaillement Rhéoplast, par exemple).

Quand on compare les résultats obtenus par les différents auteurs, on est étonné de la dispersion des valeurs mesurées : pour un produit et des conditions identiques (température, teneur en eau, cisaillement), la viscosité, définie généralement par des loi-puissances, peut varier du simple au triple suivant les auteurs. La raison principale de cet état de fait réside dans le mauvais contrôle des conditions de transformation du produit.

DIFFICULTE DES MESURES EN FILIERE RHEOMETRE

Considérons une filière plate classique montée en tête d'une extrudeuse bivis. La mesure du gradient de pression dp/dl (réalisée au moyen d'au moins 3 capteurs de pression) et du débit Q permet de définir la contrainte en paroi $\tau = h/2 dp/dl / (1 + h/w)$ et le cisaillement apparent $\gamma_a = Q/wh^2$, d'où on peut déduire une viscosité apparente $\eta_a = \tau/\gamma_a$. Si on veut obtenir le comportement rhéologique du produit, il faut répéter cette mesure pour différents taux de cisaillement, donc différents débits. On est donc amené à modifier les conditions de fonctionnement de l'extrudeuse qui alimente le rhéomètre. Si on travaille sur un produit peu sensible au traitement thermomécanique (par exemple un polymère synthétique), on s'aperçoit que les variations de débit permettent effectivement de définir des courbes de viscosité qui coïncident parfaitement avec celles établies en rhéométrie capillaire (8).

Pour un produit de type amidon, les résultats sont par contre fort différents. La figure 1 montre les courbes contrainte/taux de cisaillement apparent obtenues sur un amidon de maïs (200-210°C) en suivant deux procédures différentes :

- une variation du débit ($Q = 10$ à 60 kg/h) à vitesse constante ($N = 200$ t/mn)
- une variation simultanée du débit et de la vitesse (10 kg/h - 50 t/mn à 50 kg/h - 250 t/mn) permettant de garder constant le taux de remplissage de la machine (9).

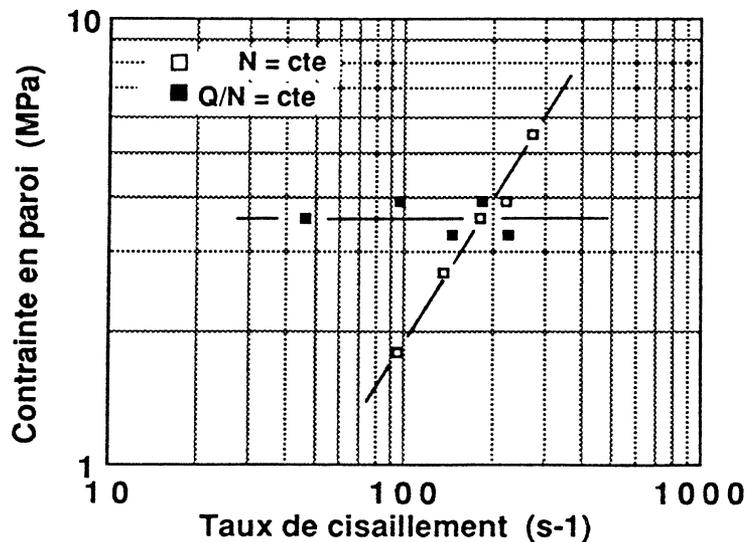


Figure 1. Courbes d'écoulement d'un amidon de maïs

Il est évident que, si on n'est pas très attentif à la variation de tous les paramètres de l'expérimentation, les résultats obtenus pourront aller du

comportement quasi newtonien ($m = 1$, mesures à $N = \text{cte}$) au parfaitement plastique ($m = 0$, mesures à $Q/N = \text{cte}$).

En fait, les résultats de la figure 1 s'expliquent principalement par la différence, suivant les conditions d'extrusion, de l'énergie fournie au produit, donc de sa transformation macromoléculaire : pour la série à $Q/N = \text{cte}$ par exemple, l'énergie spécifique a varié de 116 à 187 kwh/t pour les points extrêmes, ce qui correspond à des solubilités dans l'eau variant de 31,4% à 84% (Figure 2).

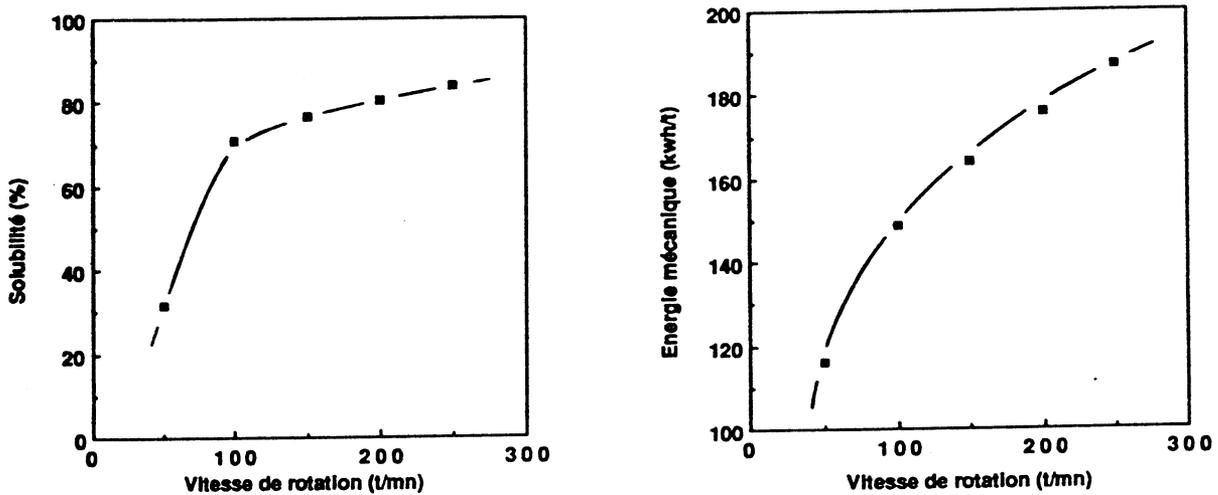


Figure 2 : Evolution de l'énergie mécanique et de la solubilité en fonction de la vitesse de rotation (à rapport Q/N constant)

En utilisant le Rhéoplast, qui est un rhéomètre permettant d'appliquer un traitement thermomécanique parfaitement caractérisé avant d'effectuer une mesure de rhéométrie capillaire, nous avons pu établir la loi de comportement de l'amidon de maïs en phase fondue (7). En appliquant cette loi aux différents points de mesure de la figure 1 et à leurs conditions de transformation, on peut montrer que les viscosités apparentes obtenues sont alors très proches des valeurs expérimentales (8). Pour effectuer une mesure rhéométrique correcte sur une filière plate, il est donc nécessaire de faire varier le cisaillement, donc le débit, mais en gardant constants tous les autres paramètres et en particulier l'énergie fournie au produit. Ce résultat, qui n'est pas très facile à obtenir sur une extrudeuse bivis, nous a amené à réfléchir à un nouveau type de filière rhéomètre.

PRINCIPE D'UNE FILIERE A ALIMENTATION CONTROLEE (RHEOPAC)

Il s'agit de concevoir une filière plate permettant de faire varier les conditions locales d'écoulement dans la veine de mesure, sans modifier le point de fonctionnement de l'extrudeuse. Pour cela, l'idée consiste à développer une filière à deux canaux : un canal principal, muni de capteurs, où va se faire la mesure et un canal de dérivation, permettant d'ajuster le point de fonctionnement de l'ensemble. Un appareil de ce type (figure 3) a déjà fonctionné sur des polymères thermoplastiques à l'Université Columbus (10).

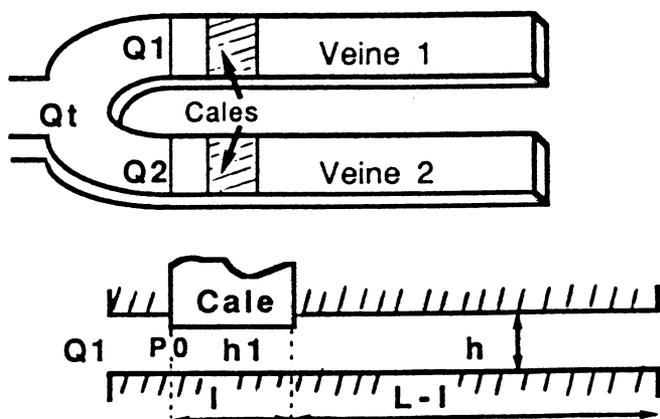


Figure 3. Schéma de principe de la filière RHEOPAC

Pour un débit total Q_t et une pression amont P_0 fixés, le mouvement de la cale 1 permet de modifier le débit Q_1 (donc le cisaillement) dans la veine de mesure 1, alors que celui de la cale 2 permet de maintenir constante la pression P_0 . Les calculs de l'écoulement dans ce système à deux voies montrent que les mouvements de deux cales sont pratiquement proportionnels et que la gamme de cisaillements en veine de mesure couvrira une à deux décades suivant le type de produit (8).

Un premier prototype à veine unique a permis dans un premier temps de tester la faisabilité du système, en particulier la possibilité de régler en continu et de façon réversible la position de la cale. La figure 4 indique les évolutions des différents capteurs de pression en fonction de la position de la cale. On constate que le fait de diminuer l'entrefer modifie la pression amont (ce qui correspond à une augmentation du remplissage de la vis) mais ne perturbe pas les mesures en aval.

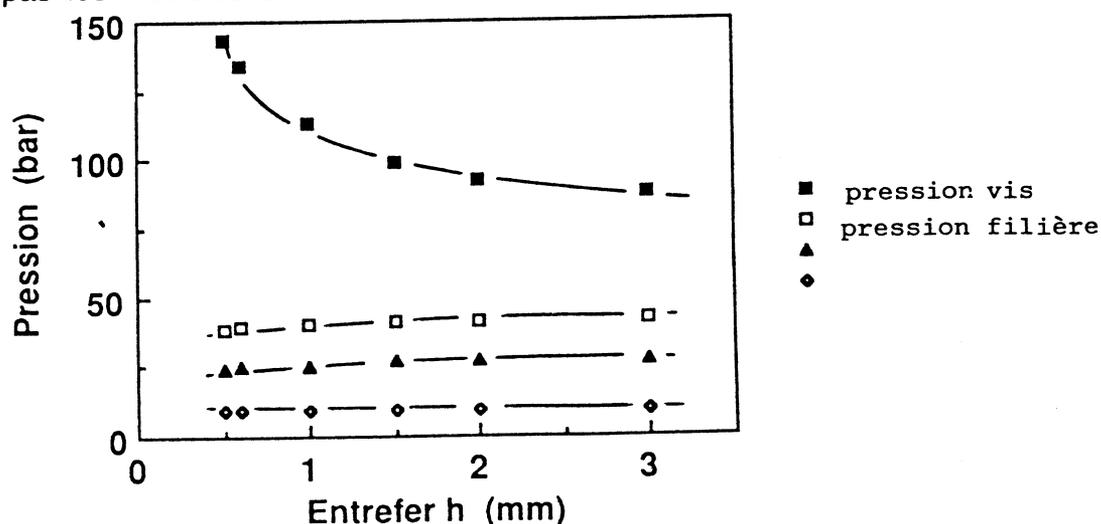


Figure 4 : Evolution des pressions en fonction de la position de la cale

Le modèle définitif devrait être réalisé prochainement.

CONCLUSION

Nous avons montré les difficultés liées à une mesure de rhéologie in-line pour des produits céréaliers. L'utilisation d'une filière classique nécessite un contrôle très strict des conditions d'extrusion et en particulier de la température du produit et de l'énergie fournie. La mise au point d'une filière à alimentation contrôlée devrait permettre de résoudre un certain nombre de problèmes relatifs à ce type de mesure.

REFERENCES

1. Vergnes B., Villemaire J.P., Colonna P., Tayeb J., (1987) J. .Cereal Sci., 5, 189-202.
2. Harper, J.M. (1981). Extrusion of Food, vol. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, Florida.
3. Harmann D.V., Harper, J.M. (1974) J. Food Sci., 39, 1099-1104.
4. Cervone, N.W. Harper, J.M. (1978), J. .Food Proc. Eng., 2, 83-96.
5. Fletcher, .S.I. McMaster, T.J. , Richard, P., Smith A.C., (1985), Chem. Eng. Commun., 32, 239-262.
6. Senouci A., Smith A.C., (1988) Rheol. Acta. , 27, 346.
7. Vergnes B., Villemaire J.P., (1987), Rheol. Acta, 26, 570 .
8. Vergnes B., Della Valle G., Tayeb J. (1989). Mise au point d'une filière rhéomètre à alimentation contrôlée. Colloque annuel "Traitement Industriel des Fluides Alimentaires Non-Newtoniens, La Baule, 11-13 Septembre.
9. Tayeb J., Vergnes B., Della Valle G., J. Food Sci., in press.
10. Springer P., Broadkey, R.S. Lynn R.E. (1975), Polym. Eng. Sci., 15, 583-587.

INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES DE FABRICATION SUR LA TEXTURE D'UNE PATE FRAICHE A TARTINER

P. MONNET et M. HAJJAM

LABORATOIRE DE MECANIQUE DES FLUIDES
DE L'UNIVERSITE DE POITIERS URA 191

RESUME

Ce travail a eu pour objet d'aider à la mise au point d'une procédure de fabrication d'une pâte fraîche à tartiner. Des essais de fluage et d'écoulement ont permis de mettre en évidence l'existence de facteurs d'influence tels que la température de prélèvement ou le mode de conditionnement. L'incidence de l'homogénéisation, de la thermisation ou du mode de séjour dans différents mélangeurs et échangeurs tels que "STEPHAN", "LISSEUSE", "TANK" ou "DUPRAT" a également été analysée.

INTRODUCTION

L'incidence des propriétés texturales des produits agro-alimentaires sur le choix des consommateurs n'est plus à démontrer. Un des moyens de quantifier les sensations de consistance perçue par le consommateur est l'analyse rhéologique du comportement des matériaux comme le montrent les travaux de P. SHERMAN [1].

Dans ce travail nous avons cherché à dégager l'influence de certains paramètres de fabrication sur la texture d'un fromage de chèvre "tartinable" obtenu en utilisant une méthode traditionnelle d'égouttage qui permet d'obtenir des produits présentant une saveur moins acide que celle des produits issus de l'ultrafiltration (BRULE et al [2]).

Le comportement rhéologique de ces derniers est généralement assimilé à un comportement rhéofluidifiant comme le rapportent M. MAHAUT et al [4] et J.L. MAUBOIS et al. [5]. Cependant les produits traditionnels que nous avons analysés ne peuvent être complètement décrits par un tel modèle. Nous avons donc cherché à les approcher par morceaux en respectant les plages de cisaillement correspondant aux différentes étapes de la vie d'un fromage à tartiner (démoulage, tranchage, tartinage, masticage ...).

LE PROTOCOLE D'ANALYSE

La fragilité, le vieillissement et parfois l'hétérogénéité de ces fromages font que leur analyse est sujette à l'action d'un grand nombre de grandeurs d'influence. Nous avons ainsi mis en évidence l'action du vieillissement naturel du produit, de la température de prélèvement de l'échantillon, de la localisation du prélèvement dans la boîte et à un degré moindre du type de conditionnement.

Au démoulage, et à la température de consommation de 10°C, le produit est assimilable à un gel conforme à la définition qu'en donnent DOUBLIER et THIBAUT [3]. Le porter à une température supérieure à 16°C (même en le refroidissant

ultérieurement) ou le cisailier faiblement (tranchage, seringage) a pour effet de casser des mailles du gel et de provoquer l'apparition de sinérèse ; la mesure du seuil d'écoulement n'est alors plus significative.

Ne pouvant quantifier tous ces paramètres nous avons défini un protocole d'analyse limitant le plus possible leurs effets. Tous les échantillons ont été analysés, à la température de consommation de 10°C , avec un rhéomètre à contrainte imposée CARRIMED CS 100 en géométrie cône-plan. Ils ont été prélevés, 4 jours après leur fabrication, dans la partie centrale de la barquette, à une température inférieure à 10°C puis portés à la température de consigne dans l'entrefer. Ils ont alors été soumis à des essais de fluage successifs par contrainte croissante jusqu'à obtention d'une vitesse de cisaillement d'environ 0.1S^{-1} , puis à un essai d'écoulement sur la plage $0-300\text{S}^{-1}$.

Nous avons orienté notre analyse sur les effets des mécanismes physico-mécaniques et non biochimiques intervenant dans le processus de fabrication : homogénéisation, température des parois des échangeurs, thermisation ainsi que le pourcentage d'extrait sec sur la texture finale des pâtes à tartiner.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette étude a porté sur 32 produits dont les principales caractéristiques sont consignées dans le tableau 1. L'analyse des rhéogrammes $T=f(D)$ obtenus en mode écoulement montrent une évolution identique pour la presque totalité des échantillons testés que l'on peut schématiser par l'allure suivante :

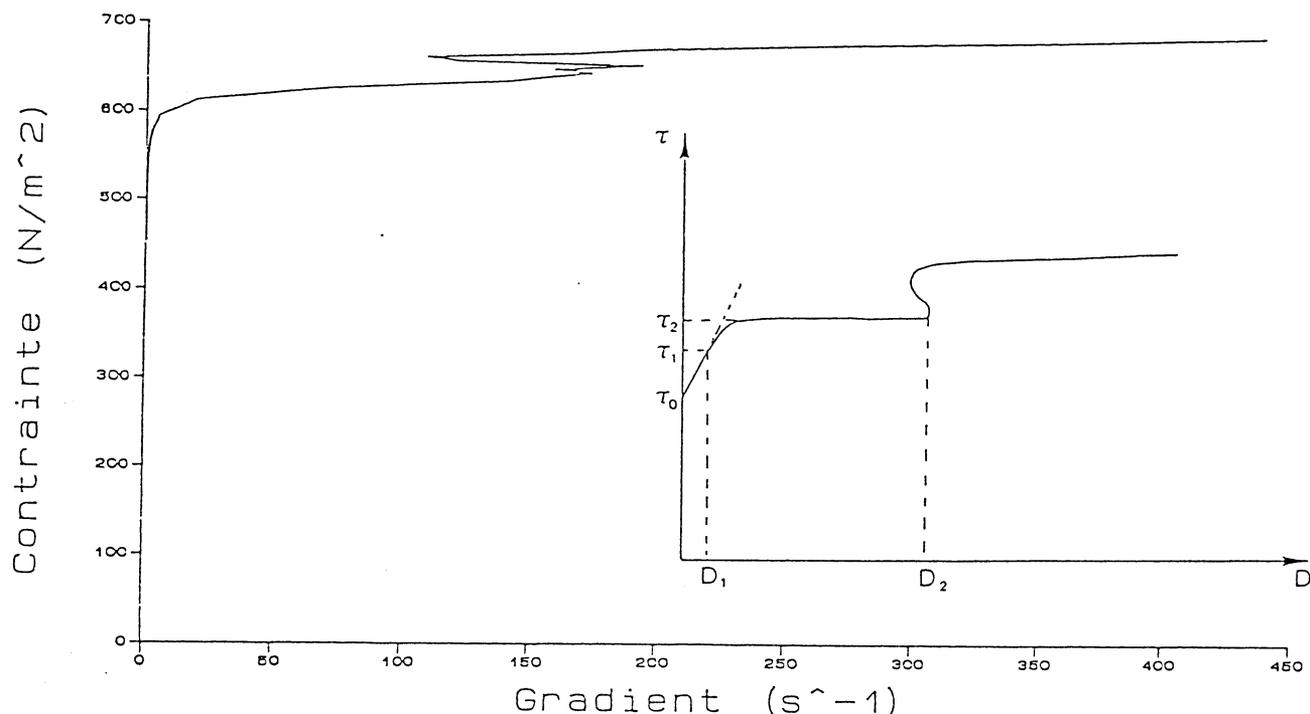


Figure 1. Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour une pâte molle et lactique issue de l'égouttage d'un coagulé à base de lait de chèvre (échantillon 6lot1 et modélisation).

Seuls les 3 échantillons 1lot2, 5lot3 et 1lot6, qui sont par ailleurs loin du produit recherché, ne sont pas assimilables à ce comportement. Leur aspect, avant prélèvement, n'étant pas celui d'un gel, nous avons mis en cause les modalités de conditionnement dans la barquette ainsi que les conditions de stockage.

Pour illustrer les résultats obtenus examinons à titre d'exemple un produit dont les caractéristiques mécaniques sont proches de celles souhaitées pour la pâte à tartiner à base de lait de chèvre. L'étude du rhéogramme de son comportement montre qu'aucune loi de comportement classique ne peut suffire à modéliser le phénomène observé dans sa globalité. Néanmoins, comme le suggère l'encadré de la figure n°1 on a décomposé la plage de cisaillement utile en 3 zones de comportements très différents, liées elles mêmes à trois facteurs d'appréciation pour le consommateur.

La première zone située entre $[0-0.2 \text{ S}^{-1}]$ est liée à la notion de consistance a priori, liée chez le consommateur à une appréciation visuelle et éventuellement tactile. Son comportement peut être modélisé par une loi de BINGHAM avec une corrélation de l'ordre de 0.99. Une des caractéristiques importantes de cette plage est le seuil d'écoulement que nous avons mesuré pour chaque lot d'échantillons. La valeur optimale du seuil, que nous avons estimée comprise dans l'intervalle $[650 \text{ Pa}, 800 \text{ Pa}]$, pourrait être atteinte de plusieurs manières :

- l'homogénéisation et la thermisation du lait [6] et du caillé comme le montre la comparaison entre les échantillons 2lot5 et 2lot6 ; l'examen des lots 6 et 7 permet de conclure que ces deux opérations peuvent sans aucun autre traitement permettre d'aboutir au seuil recherché voire même au produit final désiré.

- l'adjonction d'extrait sec ES (voir échantillons 2lot1 et 1lot3) si l'on admet que l'effet dû à la variation du PH est négligeable.

La diminution du pourcentage d'extrait sec entraîne obligatoirement, si l'on cherche à maintenir le seuil d'écoulement à une valeur acceptable, un traitement complémentaire à la fois au TANK et au DUPRAT à une température d'environ 70° C et pendant une vingtaine de minutes ; ceci est confirmé par l'examen de tous les échantillons des lots 2, 3 et 4.

La deuxième zone se situe entre $[5-100 \text{ S}^{-1}]$, plage sur laquelle l'évolution de $\ln(T)$ en fonction de $\ln(D)$ est affine; le fluide possédant un seuil connu (zone 1) nous avons schématisé son comportement par un modèle de HERSHEY BULKLEY avec là aussi une corrélation de 0.95. Cette zone, où la notion de viscosité apparente est très importante, est liée chez le consommateur à la tartinabilité et à la masticabilité du produit. C'est, d'après SHERMAN [1] et compte tenu de la nature de nos produits, le créneau pour lequel le consommateur aura une perception orale de la viscosité.

Dans la troisième zone, comprise entre $[100-300 \text{ S}^{-1}]$, la viscosité apparente est faible et le comportement peut être considéré comme rhéofluidifiant pur. Cette zone est moins significative pour le consommateur puisqu'à ce stade le produit est mélangé à une dose non quantifiable de salive.

Nous avons constaté que l'amélioration des deux dernières zones était très étroitement liée à celle de la première ; en effet dès, que le seuil est en deçà des valeurs souhaitées [650 Pa-800 Pa] une homothétie du rhéogramme se produit et déplace toutes les zones, s'écartant ainsi du but recherché.

CONCLUSION

Cette étude du comportement de 32 pâtes de chèvre à tartiner a mis en évidence la présence de grandeurs d'influence susceptibles de perturber l'analyse du comportement de tels produits. Elle a également permis de dégager, en dehors de toute notion de prix de revient, quels étaient les paramètres de fabrication sur lesquels on pouvait agir préférentiellement pour atteindre les objectifs de viscosité fixés, sur une plage de cisaillement donnée.

Au premier chef d'entre eux on citera :

- l'homogénéisation et la thermisation du lait et du caillé
- la teneur en extrait sec
- la température atteinte à la sortie des échangeurs et la durée de reprise en tank.

Des essais systématiques, sur un produit mieux stabilisé puisqu'issu d'une fabrication industrielle devraient permettre de quantifier l'action des grandeurs d'influence.

LEGENDE

- thermis. : thermisation
 homogén. : homogénéisation
 step. : stephan
 hel.tranc : hélice tranchante
 hel.lisse : hélice lisse
 1 lot 1 : échantillon numéro 1 du lot numéro 1.
 * : produit hétérogène
 ** : comportement non assimilable au comportement décrit

REFERENCES

1. P.SHERMAN : "hydrocolloid solutions and gel. sensory evaluation of some textural characteristics and their dependence on rheological properties" pergamon press 1982 vol.6 pp. 269-284.
2. G.BRULE, J.L.MAUBOIS, J.VANDEWEGHE, J.FAUQUANT et H. GOUEDRANCHE : "utilisation de l'ultrafiltration sur membrane pour fabrication de fromages du type pâtes fraîches". Rev. Lait. fran. N°328 1975.
3. J.L. DOUBLIER et J.F. THIBAUT : " agents épaississants et gélifiants de nature glucidique dans additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires". Tec. et DOC. Lavoisier 1984 pp. 305-341.

4. M. MAHAUT, J.KOROLCZUK, R.PANNETIER et J.L. MAUBOIS:
"éléments de fabrication de fromage de type pâte molle de lait de chèvre à caractère lactique par ultrafiltration de lait acidifié et coagulé" Tec. lait. & Mark. N° 1011 1984 pp.24-28.
5. M. MAHAUT, J.L. MAUBOIS, A. ZINK, R.PANNETIER et R.VEYRE:
"éléments de fabrication de fromages frais par ultrafiltration sur membrane de coagulum de lait." Tec. Lait. N° 961 1982 pp.9-13.
6. P. MONNET et M.HAJJAM 1987 travaux non publiés.

TABLEAU RECAPITULATIF

1er lot						2ème lot				
N° Echantillon	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
E.S.	37%	37%	37%	32%	32%	31.5%	31.5%	31.5%	31.5%	31.5%
P.H.	4.3	4.3	4.3	4.4	4.4	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
Standardisation	Permétat 1.6L/10L	Permétat 1.6L/10L	Permétat 1.6L/10L	Permétat 1L/10L	Lait de chèvre 1.2L/10L	Permétat 4.8L/10L				
Stephan ou Lisseuse	Step.60° 3mn/30°	Step.60° 10mn/45°	Step.60° 37mn/60°	Step.60° 10mn/40°	Step.55° 10mn/44°	Step.64° 10mn/44°	Step.60° 10mn/44°	Step.60° 10mn/44°	Step.60° 10mn/44°	Step.60° 10mn/44°
Tank	NON	NON	NON	NON	NON	NON	t° 70° 10mn/35°	t° 70° 60mn/35°	t° 70° 10mn/35°	t° 70° 60mn/35°
Duprat	NON	NON	NON	NON	NON	NON	NON	t° 70° OUI	OUI	OUI
Seuil (g/100g)	840	950	1027	400	375	85	68.5	110	186	265.5

3ème lot						4ème lot					
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
32%	32%	32%	31.5%	31.5%	31.5%	31%	31%	31%	30%	30%	30%
4.8	4.8	4.8	5	5	5	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75
Permétat	Permétat	Permétat	Protéine	Protéine	Protéine	Permétat	Permétat	Permétat	Lait de chèvre	Lait de chèvre	Lait de chèvre
Step. 10mn/41°	Step. 10mn/41°	Step. 10mn/41°	Step. 10mn/39°	Step. 10mn/39°	Step. 10mn/39°	Lisseuse 20°	Lisseuse 20°	Lisseuse 20°	Lisseuse 20°	Lisseuse 20°	Lisseuse 20°
NON	20mn/37°	20mn/37°	NON	20mn/36°	20mn/36°	NON	20mn/38°	20mn/38°	NON	20mn/37°	20mn/37°
NON	NON	t° 70° OUI	NON	NON	t° 70° OUI	NON	NON	t° 70° OUI	NON	NON	t° 70° OUI
228	185	319	264	166	453	160	78	230	506	125	135

5ème lot				6ème lot		7ème lot			
1	2	3	4	1	2	1	2	3	4
32%	32%	32%	32%	32%	32%	34%	34%	34%	34%
4.65	4.65	4.65	4.65	4.70	4.70	4.50	4.50	4.50	4.50
Permétat	Permétat	Permétat	Permétat	L.chèvre thermis* homogén.	L.chèvre 104° P=130 bac	Permétat	Permétat	Permétat	Permétat
Lisseuse 20°	Lisseuse 20°	Step.10mn hel.tranc	Step.10mn hel.tranc	Step.10mn hel.tranc	Step.10mn hel.tranc				
20mn/37°	20mn/37°	20+60/38°	20+60/38°	20mn/38°	20mn/38°	vide 80%	vide 98%	vide 98%	vide 98%
NON	t° 70° OUI	NON	t° 72° OUI	NON	t° 73° OUI	NON	NON	NON	NON
80	115	140	190	110	804	657	657	919	961

* Hétérogène
** Pas assimilable au comportement décrit

TABLEAU n° I

Influence des traitements thermiques et mécaniques sur les propriétés d'écoulement d'un type de crème dessert réalisé avec des mélanges d'amidon et de carraghénane.

A. DOREAU, J. NADISON.

Société NATIONAL STARCH & CHEMICAL S. A.
Division Alimentaire
BP 438
69655 VILLEFRANCHE SUR SAONE CEDEX - FRANCE

RESUME

L'importance technologique et commerciale de la caractérisation rhéologique des fluides alimentaires a été développée par de nombreux auteurs. L'établissement de modèles mathématiques qui puissent décrire réellement les caractéristiques rhéologiques est difficilement réalisable. Cette étude a pour objectif d'évaluer de manière pratique, l'influence des traitements thermiques et mécaniques utilisés dans la fabrication des crèmes dessert, sur les variations des propriétés d'écoulement. Elle permet de mettre en évidence les couples amidon-carraghénane les mieux adaptés aux variations de température et de cisaillement dans un process UHT.

INTRODUCTION

La crème dessert présente un comportement non newtonien, avec un seuil d'écoulement et une surface de thixotropie prononcée. La présence d'hydrocolloïdes constitue l'un des principaux facteurs donnant la consistance et conférant au produit un comportement non newtonien. Les agents épaississants les plus utilisés dans les fabrications industrielles sont les amidons et les carraghénanes en combinaison. De même que la nature de ces hydrocolloïdes, les variables du process, comme la température et les contraintes mécaniques, auront une grande influence sur les caractéristiques rhéologiques des crèmes dessert.

MATERIELS ET METHODES**Formulation**

Toutes les crèmes dessert étudiées ont la même formulation de base.

Tableau I. FORMULATION DE BASE **Tableau II. CARRAGHENANE UTILISE(1)**

Ingrédients	Pourcentage	NOM COMMERCIAL	CARACTERISTIQUES
Lait entier	79,55%	AUBYGUM DM	Carraghénane kappa
Sucre	11,62%		iota, lambda
Crème	3,50%	LYGOMME CX 725	Carraghénane kappa
Amidon	2,80%		iota, lambda
Poudre de lait écrémé	2,40%		+ xanthane
Arômes + colorants	0,10%	SATIAGEL HMR	Carraghénane à
Carraghénane	0,03%		sensibilité kappa
	100,00%		

Tableau III. AMIDONS UTILISES (2)

Nom commercial	Origine	Réticulation	Stabilisation	Classe CEE
NATIONAL 80	Maïs cireux	Aucune	Aucune	P
CLEARJEL-A	Maïs cireux	Faible	Aucune	I
PURITY M	Maïs cireux	Moyenne	Faible	H
COLFLO 67	Maïs cireux	Moyenne	Moyenne	H
THERMFLO	Maïs cireux	Très forte	Forte	R
NATIONAL FRIGEX	Manioc	Forte	Forte	R

Conditions de fabrication

Les crèmes dessert ont été réalisées par traitements UHT, au moyen d'un cuiseur tubulaire pilote en continu (3). Les principales étapes de la fabrication sont :

- Mélange des ingrédients à 20°C sous agitation,
- Préchauffage à 85° C, pendant 30 secondes,

(1) Produits de la Société SANOFI-BIO-INDUSTRIES.

(2) Amidons de NATIONAL STARCH & CHEMICAL.

(3) Conçu et réalisé par la société NATIONAL STARCH & CHEMICAL.

- Stérilisation jusqu'à 140° c pendant 30 secondes,
- Refroidissement en continu jusqu'à 25°C,
- Selon l'expérience, homogénéisation du produit fini avec un "ULTRA TURRAX T25" à 17500 tr/min,
- Conditionnement en pots stériles.

Caractérisation rhéologique

Le rhéomètre utilisé est un CARRIMED CS (1), contrôlé par ordinateur. Nous nous sommes servis du système plan, cône, (rayon 4 cm, angle 2°) ; l'appareil est muni d'un effet Peltier pour contrôler la température. Afin de garantir une bonne stabilisation de la température, l'échantillon est maintenu 2 minutes en contact avec le cône avant de commencer la détermination. Deux répétitions ont été réalisées à chaque essai, et un nouvel échantillon a été utilisé à chaque expérience.

La contrainte appliquée varie pendant l'essai de 0 à 50 N/m², puis de 50 à 0 N/m², de manière à obtenir des boucles d'hystérésis. La température pendant l'essai est maintenue constante à 10°C.

RESULTATS

Influence du traitement thermique sur les caractéristiques d'écoulement

Trois températures de cuisson différentes ont été appliquées à chaque formule et chaque préparation analysée au microscope (grossissement x 100) et au rhéomètre CARRIMED CS. Cette expérience montre qu'il existe une température optimale de cuisson à laquelle la taille des grains d'amidon est maximale, sans être détruits.

Les photographies n° 1, 2 et 3, montrent que pour l'amidon PURITY M, la température optimale de cuisson est de 130° C.

Photographie n°1 : cuisson à 126°C
Grains d'amidon sous cuits.

Photographie n°2 : cuisson à 130°C
Grains d'amidon bien cuits.



(1) Commercialisé par la société RHEO.

Photographie n° 3 : cuisson à 135° C
Grains d'amidon surcuits.



Au-delà de la température optimale de cuisson, les grains d'amidon commencent à éclater en fragment.

A la température optimale de cuisson de l'amidon, les crèmes présentent les caractéristiques rhéologiques suivantes :

- un seuil d'écoulement maximisé,
- une allure la moins rhéofluidifiante,
- une surface de thixotropie faible (Fig. 1).

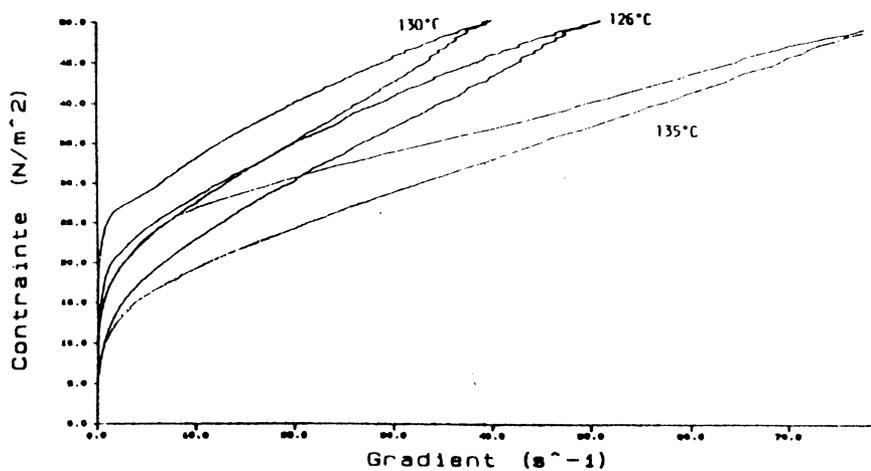


Figure1. Courbes d'écoulement de crèmes dessert avec la combinaison PURITY M/ LYGOMME CX 725, cuites respectivement à 126° C, 130° C, 135° C.

Le tableau n° IV résume les températures optimales de cuisson pour chaque amidon testé, avec un carraghénane donné (Aubygum DM).

Tableau IV. TEMPERATURE OPTIMALE DE CUISSON DES AMIDONS DANS LES CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES.

Amidons	Température optimale de cuisson
NATIONAL 80	90°C
CLEARJEL A	125°C
PURITY M	130°C
COLFLO 67	130°C
NATIONAL FRIGEX	135°C
THERMFLO	140°C

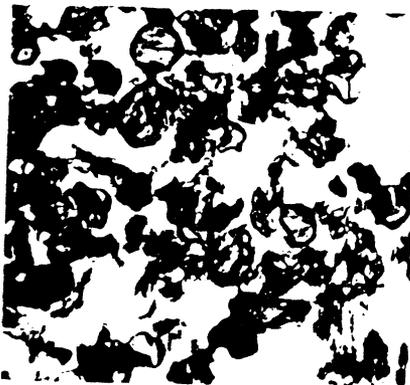
L' amidon natif (NATIONAL 80) est très rapidement détruit. Sa température optimale de cuisson est faible. Par contre, les amidons réticulés sont bien adaptés aux traitements thermiques élevés. Nous constatons un rapport entre le degré de réticulation et sa température optimale de cuisson.

Influence du traitement mécanique

Une étape importante de la fabrication des crèmes est l'homogénéisation. Afin d'illustrer cette étape et son influence sur les propriétés fonctionnelles de la combinaison amidon/carraghénane, nous avons soumis nos crèmes dessert à des degrés d'homogénéisation différents. L'homogénéisation mécanique a été apportée par un cisaillement fait par un Ultra turrax T 25 à 17500 tours par minute. Les crèmes ont été successivement homogénéisées pendant 7 secondes, 45 secondes, 2 minutes, et comparées à un témoin sans homogénéisation.

Homogénéisation sur une crème réalisée avec PURITY M et AUBYGUM DM, cuite à température optimale. Les photographies n° 4, 5, 6 et 7 montrent l'état du grain d'amidon PURITY M en fonction de son degré de cisaillement.

Photographie n°4 : TEMOIN



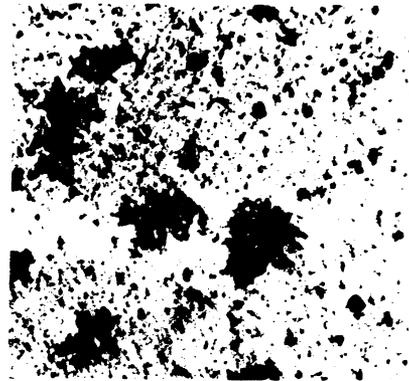
Photographie n°5 : Cisaillement 15 "



Photographie n°6 : Cisaillement 45"



Photographie n°7 : Cisaillement 2'



Le témoin (photographie n° 4) présente de nombreux grains d'amidon bien gélatinisés. Après deux minutes de cisaillement important, les grains d'amidon ont été détruits. Les courbes d'écoulement (Fig. 2) vont dans le même sens : plus l'amidon est détruit, plus l'allure des courbes est rhéofluidifiante avec un seuil d'écoulement bas, et une surface de thixotropie importante.

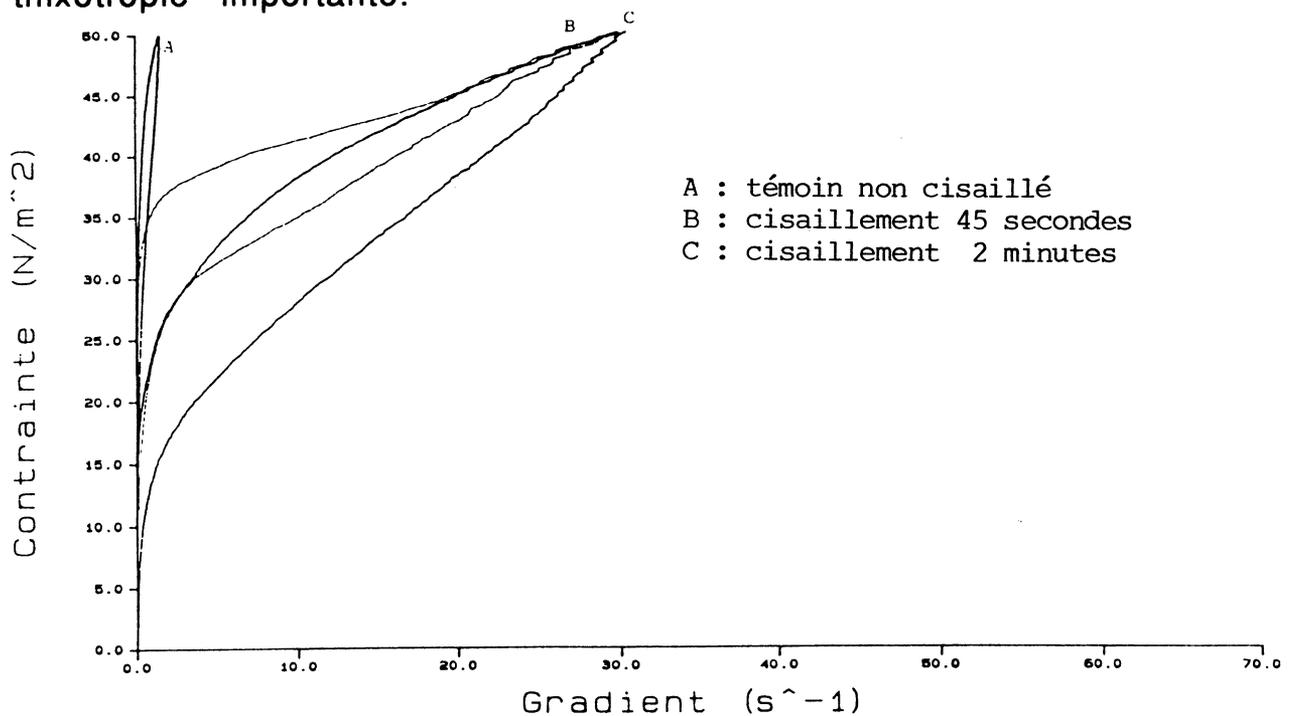


Figure2. Courbes d'écoulement de crèmes dessert réalisées avec la combinaison PURITY M/AUBYGUM DM.

Homogénéisation sur une crème réalisée avec NATIONAL 80 et cuite à température optimale (Fig. 3). Un amidon natif est très peu résistant à l'homogénéisation. Un cisaillement de 45 secondes contribuent à faire chuter de façon importante sa viscosité apparente.

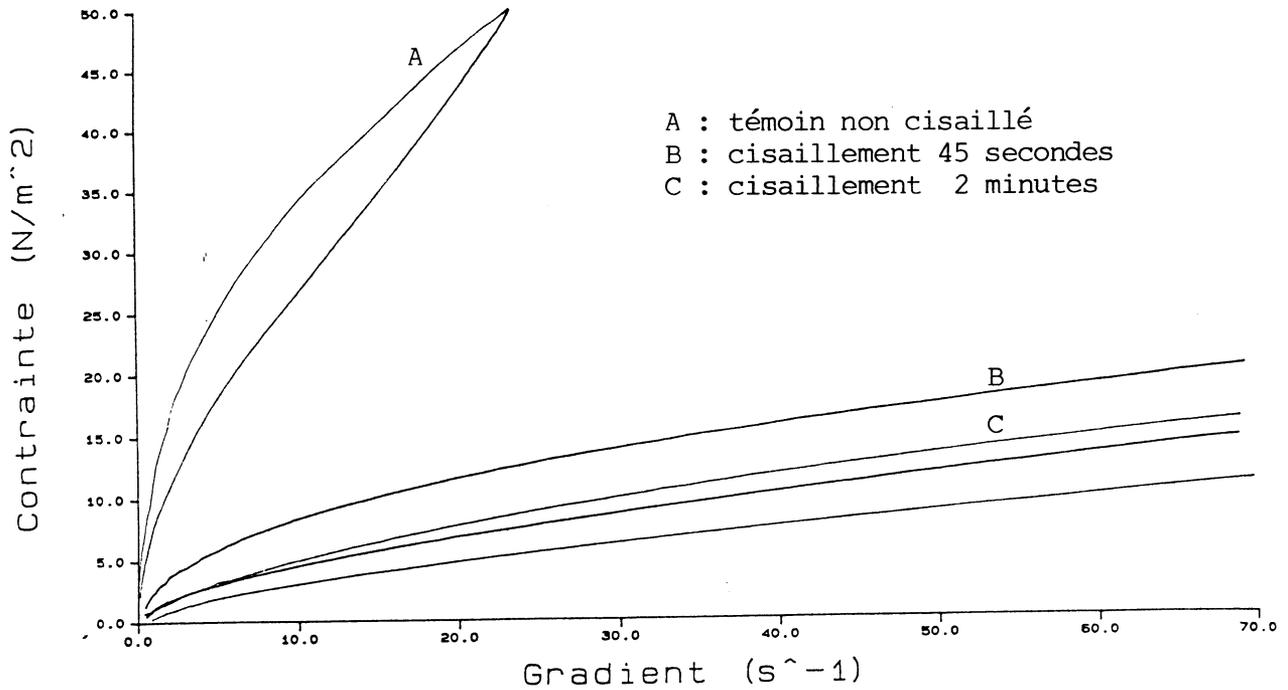


Figure3. Courbes d'écoulement de crèmes réalisées avec la combinaison NATIONAL 80/AUBYGUM DM.

Homogénéisation sur une crème réalisée avec THERMFLO et cuite à température optimale (Fig. 4). Sur un amidon très réticulé, l'effet de l'homogénéisation est beaucoup moins important, même cisailée pendant 2 minutes, la crème garde une viscosité correcte.

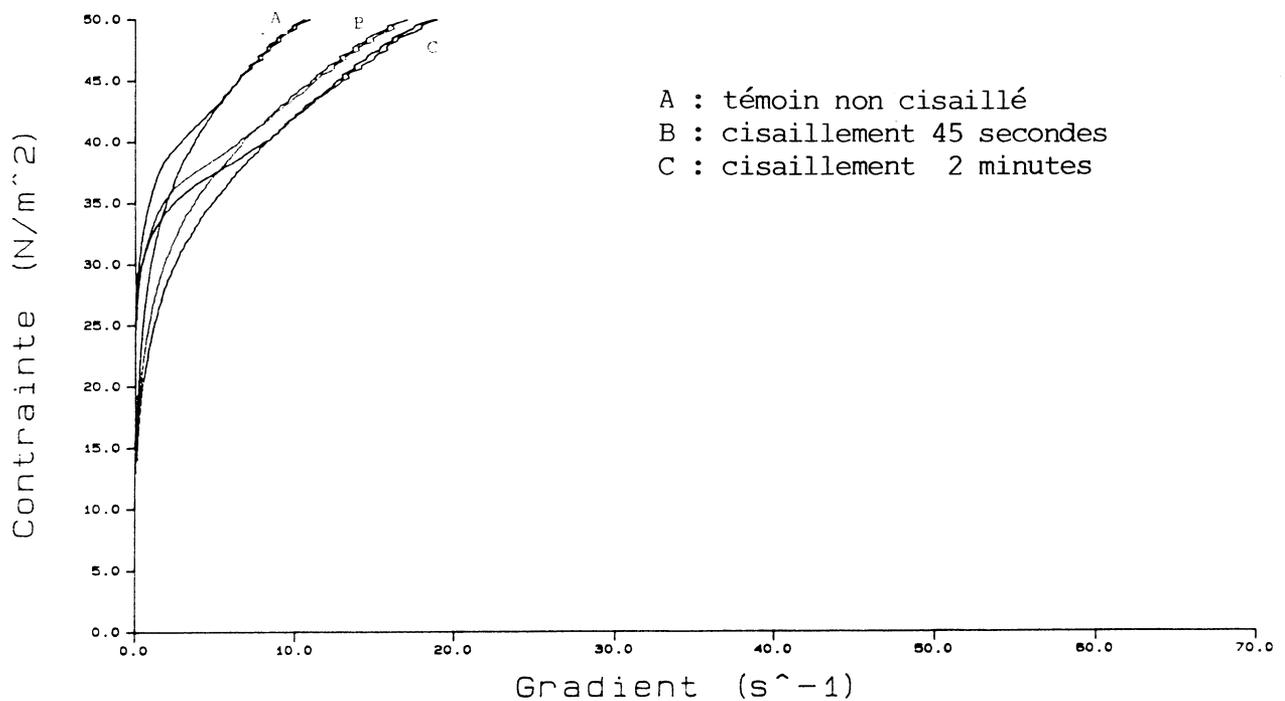


Figure4. Courbes d'écoulement de crèmes réalisées avec le couple THERMFLO/LYGOMME CX 725.

Homogénéisation sur une crème réalisée avec COLFLO 67 et cuite à température inférieure à la température optimale (Fig. 5). Le cisaillement contribue toujours à diminuer le seuil d'écoulement. Cependant, pour une crème "sous cuite", plus elle sera cisailée, moins elle présentera une allure rhéofluidifiante. Le cisaillement dans ce cas, correspond à une énergie qui apporte un gonflement optimum du grain d'amidon.

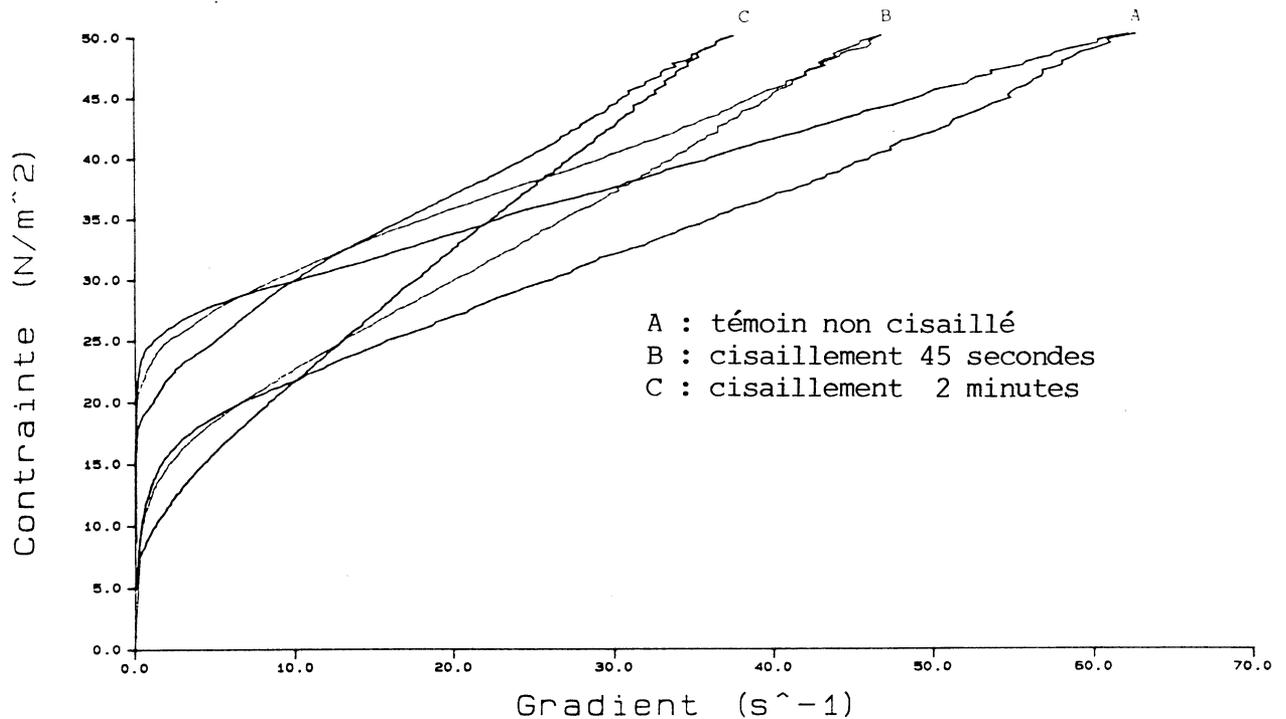


Figure5. Courbe d'écoulement de crèmes réalisées avec COLFLO 67/LYGOMME CX 725.

CONCLUSION

Cette étude permet de dégager l'influence des paramètres utilisés dans des process industriels (température, cisaillement), sur les caractéristiques d'écoulement d'une crème dessert. Pour une combinaison déterminée d'amidon et de carraghénane, un traitement thermique et mécanique optimum existe . Ce choix assure un seuil d'écoulement et une viscosité apparente maximisés, une surface de thixotropie minimisée. Cet état est réalisé quand le grain d'amidon est parfaitement gonflé, sans être éclaté.

BIBLIOGRAPHIE

BOUTON 1988 : La rhéométrie, approche instrumentale pour la caractérisation et la mesure de la texture des produits agro-alimentaires. Extrait de l'IAA n°6.

HWANG Q.S. 1963 : A comparaison of some characteristics of milk samples with their action on starch milk pastes. M.S. thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois.

B. LAUNAY 1977 : Application de quelques méthodes rhéologiques dans le domaine des industries alimentaires. Revue "Les amis de l'ENSBANA" n° 1.

B. LAUNAY, DOUBLIER and C. CUVELIER (1987) : Viscosity of polysaccharide solutions, eds J.R. Mitchell and D.A. Ledward.

MARTINEZ PADILLA L.P. et HARDY J. 1988 : Evaluation de la thixotropie de la sauce béchamel. Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSAIA.

" Gels physiques"

Président de séance : B. Launay (ENSIA-Massy)

Propriétés viscoélastiques des gels de biopolymères :
évolution au cours du temps et comportement au voisinage du point de gel.

G. Cuvelier, B. Launay & C. Peigney*

ENSIA, 1, avenue des Olympiades. 91305-MASSY (F)

* adresse actuelle : Grands Moulins de Paris, Quai de la gare. 75013-PARIS (F)

RESUME

La mesure des propriétés viscoélastiques en régime harmonique sur un large domaine de fréquence a été utilisée pour mettre en évidence et suivre l'évolution de deux gels physiques de biopolymères (iota-carraghénane et xanthane/caroube) au cours du temps ainsi qu'au cours de la transition sol-gel.

Dans le cas du gel xanthane-caroube, l'observation de deux plateaux élastiques traduit la coexistence de deux types d'interactions, xanthane-caroube et xanthane-xanthane, en compétition.

Au voisinage du point de gel, on observe pour les deux systèmes étudiés un spectre caractéristique : $G'(\omega) = G''(\omega)$ sur l'ensemble du domaine de fréquence et la variation du module avec la fréquence obéit à une loi en puissance. Cette dernière observation est en accord avec les prévisions de la théorie de la percolation, mais l'exposant est ici égal à 0,5. Ce comportement critique au voisinage du point de gel, déjà observé pour des gels chimiques, peut permettre d'approcher de manière sensible le seuil de percolation pour les gels physiques.

INTRODUCTION

De très nombreux produits alimentaires doivent leur structure à la formation d'un réseau gélifié. Les biopolymères mis en oeuvre et les mécanismes de gélification peuvent être de nature très différente, qu'il s'agisse de polysides ou de protéines (globulaires ou micellaires), de gels obtenus à partir d'un seul composé ou de gels composites, thermoréversibles ou non (1-4). Dans tous les cas, ce sont des gels physiques : par opposition aux gels chimiques covalents, le réseau tridimensionnel est dû à des zones de jonction associant, par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogène, électrostatiques, hydrophobes ou de coordinance), des chaînes sur une longueur suffisante pour obtenir une stabilisation par effet coopératif. Ces zones de jonctions n'étant cependant pas permanentes, les gels physiques présentent la

particularité d'être des systèmes non thermodynamiquement stables, sujets à réorganisation au cours du temps (5-8). Cette évolution s'accompagne de modifications des propriétés physiques du milieu et particulièrement des propriétés mécaniques.

La mesure des propriétés rhéologiques permet de caractériser les gels et de suivre leur évolution : des mesures du module d'Young en compression uniaxiale aux petites déformations sur des éprouvettes de gel ou en milieu semi-infini, ou la détermination de la "force de gel" par essai de rupture, ainsi que de nombreux tests empiriques, sont fréquemment employés. La mesure des propriétés viscoélastiques en régime harmonique est également utilisée, mais le plus souvent, dans ce cas, seul G' , composante élastique du module complexe G^* , est déterminé et les mesures ne sont effectuées qu'à une seule fréquence (5,9).

Par ailleurs, la transition sol-gel est particulièrement difficile à étudier, les mesures décrites ci-dessus permettant de suivre l'évolution du milieu au delà de la transition ou d'estimer le temps de gel correspondant par extrapolation, mais les propriétés mécaniques des gels physiques au voisinage du point de gel restent très mal décrites jusqu'à présent.

Les résultats présentés ici ont pour objectif de décrire les propriétés viscoélastiques de gels de biopolymères par des mesures en régime harmonique à différentes fréquences, de montrer l'évolution de ces propriétés au cours du vieillissement des gels, et d'étudier les modifications du comportement viscoélastique au cours de la transition sol-gel. Deux gels thermoréversibles ont été étudiés: iota-carraghénane d'une part, et un système mixte xanthane- caroube d'autre part.

MATERIELS ET METHODES

Les échantillons de iota-carraghénane, caroube et xanthane ont été fournis gracieusement par les Sociétés Iranex (Rouen, France), Meyhall Chemical (Kreuzlingen, Suisse) et Rhône-Poulenc (France), respectivement.

La solution de iota-carraghénane (IC) a été préparée à la concentration de 1% par dispersion dans l'eau distillée froide suivi d'un chauffage de 15 min à 85°C.

Les solutions de xanthane (X) et caroube (C) ont été préparées séparément à la concentration de 0,5 % par dispersion à froid dans le solvant (NaCl 0,1M), agitation 30 min à la température du laboratoire, puis chauffage à 80°C pendant 1h. Les mélanges X/C (50/50 ou 70/30) ont été obtenus par mélange des deux solutions et agitation 30 min à 80°C. 500 ppm de NaN₃ ont été ajoutés à chaque solution comme agent antimicrobien.

Les mesures en régime dynamique ont été effectuées à l'aide d'un appareil Rheometrics (RFR) équipé d'un corps de mesure à cylindres coaxiaux ($R1/R2=0,96$). Les solutions étudiées, préalablement chauffées à 80°C , sont placées dans le rhéomètre thermostaté à 65 ou 70°C . La température est ensuite abaissée au niveau souhaité pour la mesure.

La linéarité des propriétés viscoélastiques a été vérifiée à différentes fréquences ($0,1$; 1 ; 10 ; 50 rad/s) à 25°C (gel) et 36°C (limite sol-gel) pour IC et 25°C (gel) et 52°C (limite sol-gel) pour X/C. Pour les balayages en fréquence, une amplitude de déformation de 8% a été retenue pour IC et de 3% pour X/C.

RESULTATS ET DISCUSSION

Evolution des propriétés viscoélastiques des gels au cours du temps.

Le spectre mécanique d'un gel de iota-carraghénane observé 2h après un refroidissement à 25°C est typique d'un solide viscoélastique, G' est largement supérieur à G'' et ne dépend que très peu de la fréquence, on se situe dans le domaine du plateau élastique (Fig.1). La transition sol-gel a eu lieu, le gel est constitué d'un réseau de zones de jonction dont la durée de vie est grande par rapport au temps d'observation : le milieu du plateau élastique auquel correspondrait un angle de perte φ ($\text{tg}\varphi = G''/G'$) minimum se situe ici à une pulsation inférieure à $0,01$ rad/s. Au cours du vieillissement du gel, on observe une évolution du spectre : le comportement reste de même nature, mais on note une augmentation de G' qui traduit un renforcement du gel par une augmentation globale du nombre de zones de jonction.

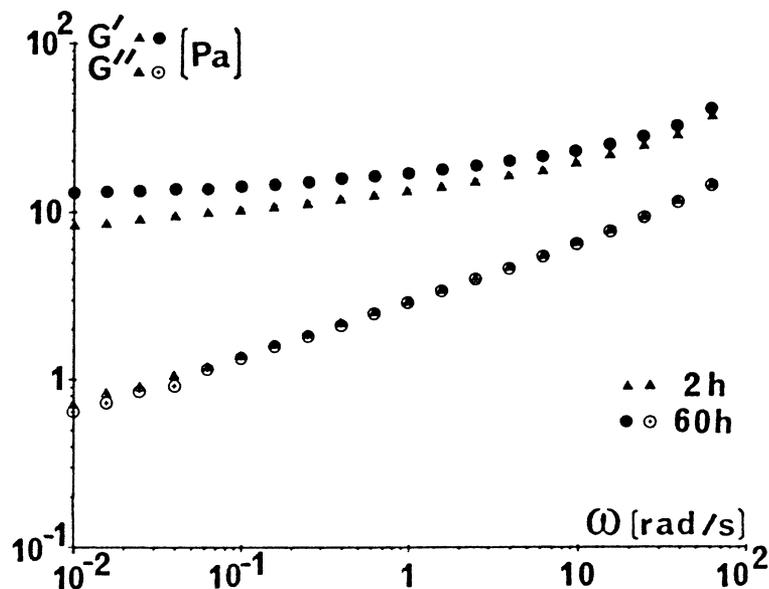


Figure 1. Effet du temps sur les propriétés viscoélastiques d'un gel à 1% de iota-carraghénane à 25°C .

L'existence d'un plateau élastique étendu permet de suivre l'évolution du gel par la mesure du module à une seule fréquence (Fig. 2). Au delà de 30h environ G' ne change plus de façon mesurable. Aucune évolution sensible de G'' n'a été détectée au cours de l'expérience décrite ici.

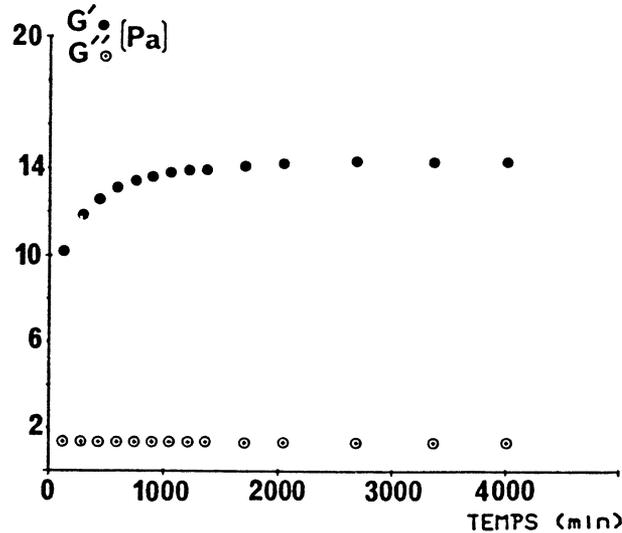


Figure 2. Evolution au cours du temps de G' et G'' à 0,1 rad/s pour un gel de iota-carraghénane à 1% à 25°C.

Le système mixte xanthane-caroube étudié dans des conditions comparables présente un spectre viscoélastique plus complexe (Fig. 3) : il s'agit toujours d'un comportement de type solide viscoélastique où G' domine largement G'' , mais on constate l'existence d'un maximum de G'' , donc de l'angle de perte φ .

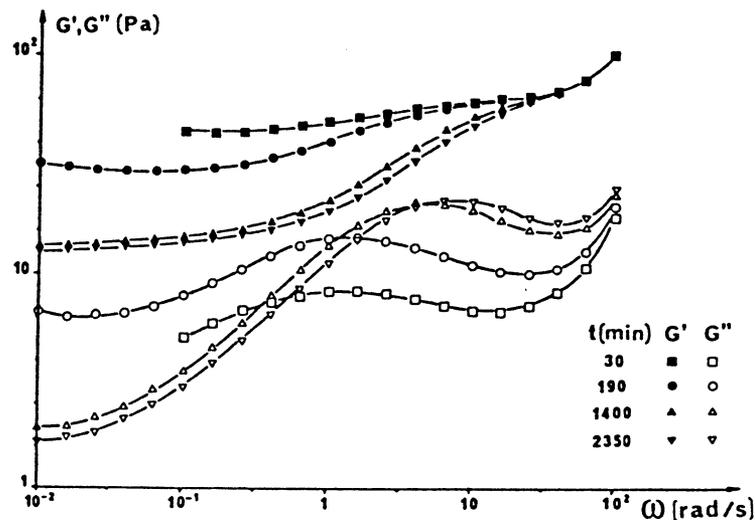


Figure 3. Effet du temps sur les propriétés viscoélastiques d'un gel à 0,5% de xanthane/caroube (70/30) à 25°C.

De part et d'autre de la fréquence correspondante, on observe l'existence de deux plateaux élastiques, avec deux minima de l'angle de perte. Le maximum de G'' peut s'expliquer par le glissement, à cette fréquence, d'interactions qui auraient une durée de vie suffisante pour contribuer au comportement élastique observé au niveau du plateau à haute fréquence. Ce glissement se traduit d'ailleurs également par une légère diminution de G' . Compte-tenu des propriétés en régime harmonique des solutions de xanthane seul (11,12), parfois assimilées à des "gels faibles" (5), nous avons expliqué ce comportement par l'existence de domaines ordonnés constitués de segments de chaîne de xanthane associés en parallèle. Le plateau élastique observé pour les fréquences inférieures traduit l'existence d'interactions plus stables dans le temps. Ces dernières peuvent être attribuées aux zones de jonction xanthane-caroube, et on peut formuler l'hypothèse (10,11) que le réseau élastique ainsi formé serait renforcé par les interactions xanthane-xanthane manifestes à plus haute fréquence et dont le glissement serait mis en évidence par le maximum de G'' .

Des observations et une interprétation tout à fait comparables ont été faites par te Nijenhuis (13) sur un gel physique synthétique (PVC), l'auteur attribuant le maximum de G'' au glissement d'enchevêtrements.

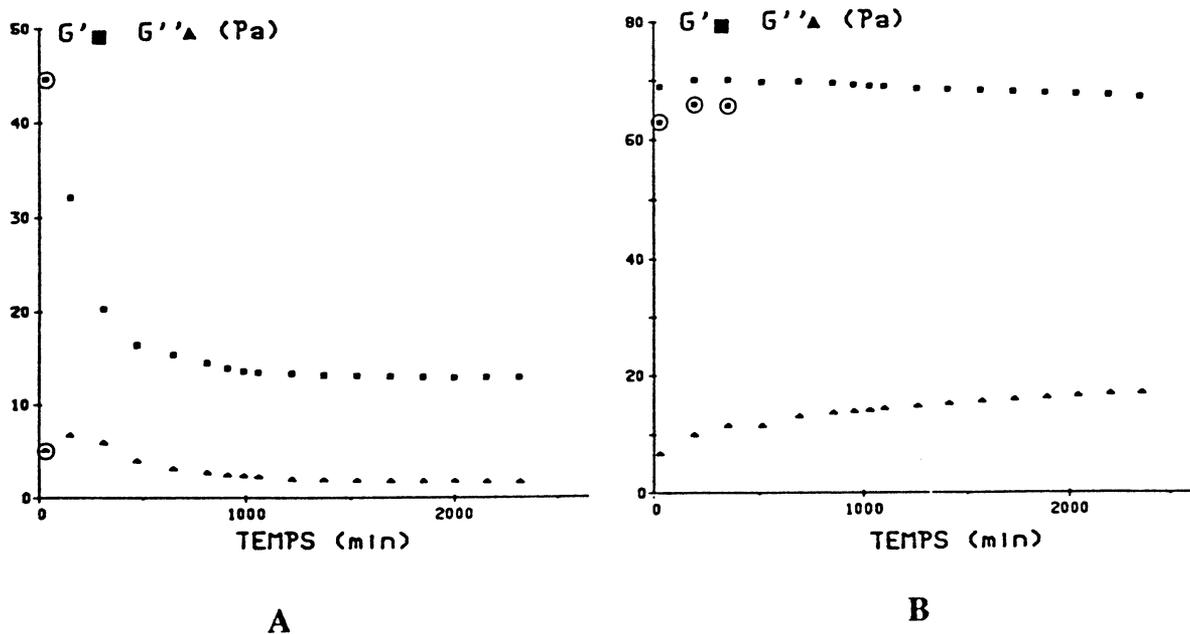


Figure 4. Evolution au cours du temps de G' et G'' à pour un gel à 0,5% de xanthane/caroube (70/30) à 25°C,

A à basse fréquence ($\omega = 10^{-2}$ rad/s), sauf le premier point $\odot\odot$ à 10^{-1} rad/s.

B au 2ème minimum de $\text{tg}\phi$ ($\omega = 39,8$ rad/s sauf \odot , à 25,1 rad/s).

Au cours du vieillissement du gel X-C, on constate une évolution marquée du spectre (Fig. 3) avec une diminution du niveau du plateau élastique à basse fréquence et un léger renforcement du plateau à plus haute fréquence (Fig. 4). Selon l'hypothèse formulée plus haut, il semble qu'au cours de la maturation du gel, la compétition existant entre les deux types d'interactions en présence entraîne un réarrangement du système avec des réassociations X-X s'opérant au détriment des interactions X-C (10,11).

Etude de la transition sol-gel

De même qu'il est possible de suivre l'évolution du gel à partir de l'ensemble du spectre en fréquence, il est intéressant de suivre la modification de celui-ci quand on passe de l'état gel à l'état sol ou inversement.

Les Fig. 5 et 6 montrent l'évolution des propriétés viscoélastiques de chacun des deux systèmes étudiés quand on augmente la température progressivement (avec un pas de 2°C et une thermostatisation d'une heure à chaque température pour le iota-carraghénane et un pas de 5°C et une thermostatisation de 2h pour le système xanthane/caroube). Partant d'un comportement de gel aux propriétés élastiques marquées tel qu'il a été décrit ci-dessus, on passe progressivement à un comportement typique d'une solution macromoléculaire où le caractère visqueux domine sur la quasi totalité du domaine de fréquence, et qui correspond à l'état "sol".

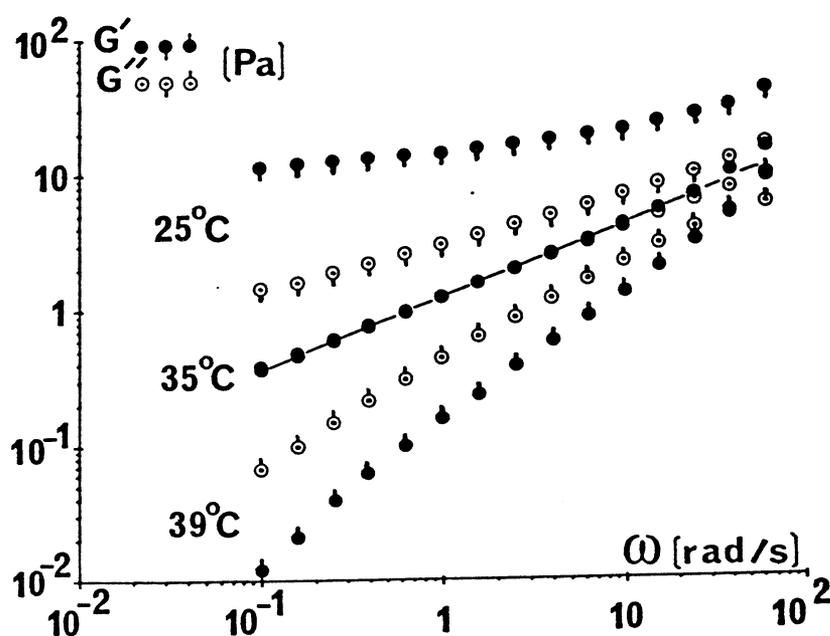


Figure 5. Evolution des propriétés viscoélastiques d'un gel à 1% de iota-carraghénane au cours d'une élévation de la température.

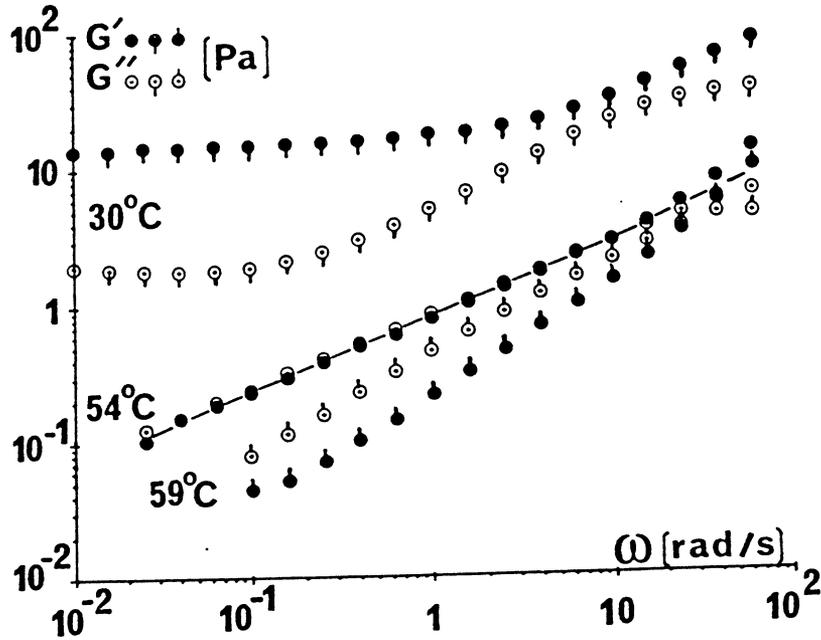


Figure 6. Evolution des propriétés viscoélastiques d'un gel à 0,5% de xanthane/caroube (50/50) au cours d'une élévation de la température.

Pour une température critique, environ 35°C pour IC et 54°C pour X/C, le spectre présente une allure tout à fait particulière, les valeurs de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont quasiment égales sur l'ensemble du domaine de fréquence et de plus, on observe une relation linéaire entre module et fréquence en échelles logarithmiques; dans les deux cas, la pente (exposant n de l'équation en puissance $G', G'' \propto \omega^n$) est égale à 0,5.

Des observations similaires ont été faites par Winter et Chambon (14) sur un gel chimique (PDMS) pour lequel la réticulation a été bloquée à différents stades de la réaction: un comportement comparable est observé au "point de gel", avec un exposant $n = 0,5$. Dans des travaux ultérieurs (15,16) sur le même système gélifiant, ces auteurs ont montré que le comportement critique au voisinage du point de gel est caractérisé par le fait que le rapport $G''/G' = \tan \phi = \tan (n.\pi/2)$ est indépendant de la fréquence, l'exposant n n'étant égal à 0,5 que dans les conditions stœchiométriques.

De fait, ces résultats sont en accord avec la théorie de la percolation qui prévoit au seuil de percolation la dépendance du module complexe $G^*(\omega)$ suivant une loi en puissance et un angle de déphasage $\phi_c = n.\pi/2$. Durand *et al.* (17) ont montré un bon accord de l'expérience avec cette théorie pour un système polyuréthane au voisinage du point de gel, en obtenant un exposant $n=0,7$. Martin *et al.* (18) ont également obtenu un exposant 0,7 sur un système résine époxy.

Les conditions stœchiométriques pour lesquelles Winter *et al.* (14-16) observent un exposant de 0,5 correspondent au cas où il y a en fait excès d'agent réticulant (19). Les résultats obtenus ici sur des gels physiques donnent toujours une valeur d'exposant proche de 0,5; dans le cas des systèmes gélifiants à un seul composé comme le iota-carraghénane, on peut considérer que l'on se situe dans les conditions d'un large excès de réactif, mais la situation est beaucoup moins claire dans le cas de systèmes mixtes comme le mélange xanthane-caroube.

Cependant, il est également important de tenir compte du fait que les gels physiques ne sont jamais réellement à l'équilibre. Sur un tel système, toujours en évolution plus ou moins rapide, la description du comportement critique suppose que cette évolution est négligeable pendant la durée de la mesure sur l'ensemble du domaine en fréquence. Cette condition peut amener à limiter le domaine des fréquences explorées (plus la fréquence est basse, plus la durée de la mesure est grande) ou le nombre de fréquences de mesure dans un domaine de fréquence donné. Dans certains cas, l'évolution peut également être très lente au voisinage du point de gel, ainsi, par exemple, pour le système iota-carraghénane étudié quand la température augmente de 25 à 36°C, le point de fusion du gel semble atteint comme le montre le comportement viscoélastique observé au bout de 2h (Fig. 7A), $G' = G''$ indépendamment de ω . Néanmoins, le système se réorganise ensuite progressivement, de nouvelles interactions se forment à température constante comme le traduit l'évolution du spectre observée au bout de 13h (Fig. 7A).

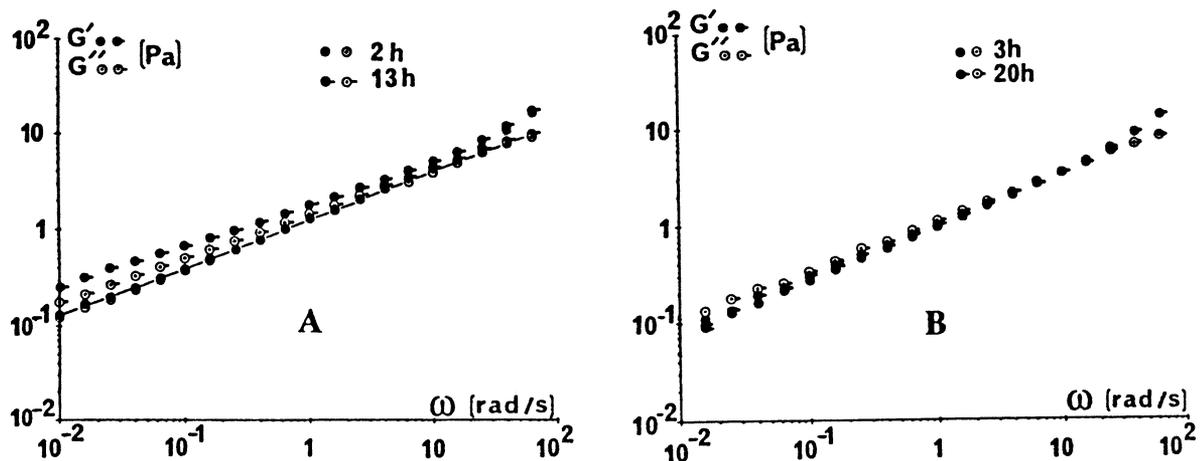


Figure 7. Evolution des propriétés viscoélastiques au cours du temps pour un système à 0,1% de iota-carraghénane :
 A : après 2h et 13h d'attente à 36°C (gel réchauffé de 25 à 36°C).
 B : après 3h et 20h d'attente à 37°C (gel réchauffé de 25 à 37°C).

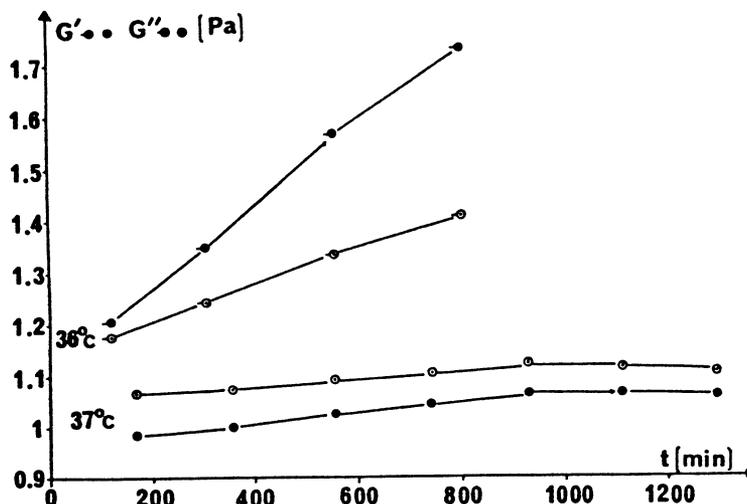


Figure 8. Effet du temps sur G' et G'' ($\omega=1$ rad/s) après réchauffage d'un gel de iota-carraghénane à 1% de 25°C à 36 ou 37°C.

Au cours du temps, G' devient progressivement de plus en plus grand par rapport à G'' ; la Fig. 8 montre cette évolution pour $\omega=1$ rad/s. On peut considérer dans ce cas que la température de fusion n'est pas atteinte puisque le spectre viscoélastique évolue au cours du temps. Le système, momentanément désorganisé sous l'effet de l'histoire thermique, se réorganise lentement. Si l'on réalise la même expérience en portant le système à 37°C, dès la première mesure réalisée, après environ 3h, G'' est un peu supérieur à G' , le système n'évolue plus de manière sensible (Fig. 7B et Fig. 8), cette température est donc légèrement supérieure à la température de fusion qui serait comprise entre 36 et 37°C.

CONCLUSION

L'étude des propriétés viscoélastiques sur un large domaine de fréquence permet de caractériser un gel physique et renseigne de manière globale sur sa structure comme le montre la comparaison entre un gel constitué d'un seul type de macromolécules et un gel mixte où coexisteraient deux types d'interactions structurant le milieu. Le vieillissement de ces gels peut être suivi par des essais en régime harmonique, non destructifs. Il faut souligner l'importance de l'histoire thermique aussi bien sur les propriétés mécaniques des gels physiques, que pour l'étude de la transition sol-gel et la détermination des conditions critiques de fusion ou de gélification.

La mise en évidence sur tout le domaine de fréquence exploré, du comportement viscoélastique remarquable $G'(\omega)=G''(\omega)$ observé à la transition sol-gel nous conduit à proposer l'application de ce critère à la

détermination du seuil de percolation pour les gels physiques. Ce comportement peut correspondre à un état d'équilibre ou à un état transitoire pour un gel en cours d'évolution (11, 20). Son utilisation permet donc, si l'évolution n'est pas trop rapide, de définir un "temps de gel" associé à la transition dans des conditions (température, concentration) données ou bien de déterminer, à l'équilibre, les conditions critiques de gélification.

REFERENCES

1. Oakenfull, D. (1987). *Crit. Rev. Fd Sci. Nut.*, 26 (1), 1-25.
2. Morris, V.J. (1986). *In Functionnal Properties of Food Macromolecules*, Mitchell, J.R. & Ledward, D.A. eds, Elsevier Appl. Sci. Pub., London, 121-170.
3. Ledward, D.A. (1986). *In ref. 2*, 171-202.
4. Clark, A.H. & Lee-Tuffnell, C.D. (1986). *In ref. 2*, 203-272.
5. Clark, A.H. & Ross-Murphy, S.B. (1987). *Adv. in Polym. Sci.* 83, Springer Verlag, Berlin, 57-192.
6. Edwards, S.F., Lillford, P.J. & Blanshard, J.M.V. (1987). *In Food Structure and Behaviour*, Blanshard, J.M.V & Lillford, P.J. eds, Acad. Press, London, 1-12.
7. Clark, A.H. (1987). *In ref. 6*, 13-34.
8. Burchard, W., Stadler, R., Freitas, L.L., Möller, M., Omeis, J. & Mühleisen, E. (1988). *In Biological and Synthetic Polymer Networks*, Kramer, O. ed., Elsevier Appl. Sci. Pub., London, 3-38.
9. te Nijenhuis, K. (1981). *Colloid Polym. Sci.*, 259, 522-535.
10. Cuvelier, G. & Launay, B. (1986). *In Gums and Stabilisers for the Food Industry-3*, Phillips, G.O., Wedlock, D.J. & Williams, P.A. eds, Elsevier Appl. Sci. Pub., London, 147-158.
11. Cuvelier, G. (1988). Thèse, Univ. Paris XI-ENSIA
12. Cuvelier, G. & Launay, B. (1986). *Carbohydr. Polym.*, 6, 321-333.
13. te Nijenhuis, K. & Dijkstra, H. (1975). *Rheol. Acta*, 14, 71-84.
14. Winter, H.H. & Chambon, F. (1986). *J. Rheol.*, 30 (2), 367-382.
15. Winter, H.H. (1987). *Polym. Eng. Sci.*, 27 (22), 1698-1702.
16. Chambon, F. & Winter, H.H. (1987). *J. Rheol.* 31 (8), 683-697.
17. Durand, D., Delsanti, M., Adam, M. & Luck, J.M. (1987). *Europhys. Lett.*, 3, 297-301.
18. Martin, J.E., Adolf, D. & Wilcoxon, J.P. (1988). *Phys. Rev. Lett.*, 61 (22), 2620-2623.
19. Martin, J.E., Adolf, D. & Wilcoxon, J.P. (1989). *Phys. Rev. A*, 39 (3), 1325-1332.
20. Peigney, C. (1987). Thèse, Univ. ParisVII-XI-ENSIA.

SONDE POUR LE SUIVI DES MODIFICATIONS RHEOLOGIQUES

Michelle SALVIA

METRAVIB R.D.S. Département Matériaux
64 chemin des Mouilles
69130 ECULLY

RESUME

METRAVIB R.D.S. a breveté et développé un capteur original (brevet n° 8515441) permettant le suivi en continu de la viscosité complexe lors d'évolutions structurales rencontrées dans un processus de fabrication.

Cet ensemble peut être utilisé pour contrôler et au besoin automatiser toute opération industrielle où l'on rencontre les systèmes évolutifs suivants:

- systèmes pour lesquels l'élaboration comporte un passage du liquide au solide viscoélastique (transition sol → gel),
- systèmes à viscosité variable restant à l'état liquide ou pseudo-liquide (module de cisaillement très faible).

Grâce à sa compacité et à sa robustesse, cette sonde peut être employée "in situ" dans une chaîne de fabrication pour suivre en temps réel un processus d'élaboration.

En outre, par son principe (déplacements très faibles des parties mobiles), elle ne perturbe pas le milieu et doit donc trouver de nombreuses applications, en particulier dans les domaines biologiques et agro-alimentaires.

INTRODUCTION

Depuis sa création, le Département Matériaux de la société METRAVIB R.D.S. s'est consacré à la caractérisation dynamique des matériaux essentiellement polymériques.

Une approche physique du comportement dynamique de la matière nous a amené à acquérir une bonne compétence dans l'utilisation du module complexe, en tant qu'outil permettant de caractériser de ce point de vue les produits finis et de suivre les transformations structurales rencontrées dans un processus d'élaboration.

En particulier, l'introduction de procédés de contrôle dérivés de notre expérience, paraît importante dans le secteur agro-alimentaire encore peu équipé de techniques quantitatives permettant le suivi et l'automatisation des processus de production.

Dans cet esprit, nous avons développé un capteur permettant de contrôler le processus de coagulation du lait (transition sol → gel) et de fixer dans chaque cas, l'instant précis du "découpage" grâce à la mesure en continu du module complexe dans la gamme 1 Hz - 100 Hz. En effet, l'étape de la coagulation du lait, associée à l'opération dite du "découpage", est essentielle pour l'industrie fromagère, car elle conditionne les étapes ultérieures d'égouttage et d'affinage.

Ce capteur peut évidemment être utilisé pour toute opération industrielles où l'on rencontre les systèmes suivants :

- systèmes pour lesquels l'élaboration comporte un passage du liquide au solide viscoélastique (transition sol \rightarrow gel),
- systèmes à viscosité variable restant à l'état liquide ou pseudo-liquide (module de cisaillement très faible).

En plus de ses caractéristiques propres, il présente grâce à sa compacité et sa robustesse, l'avantage de pouvoir être introduit dans une chaîne de fabrication et de suivre en temps réel un processus d'élaboration.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Principe

Le matériau à contrôler pénètre dans l'entrefer variable constitué par l'espace existant entre deux systèmes vibrants (bilames de flexion piézo-électriques), l'un émetteur, l'autre récepteur (figure 1). Ce matériau est ensuite soumis à une sollicitation harmonique (gamme de fréquences 1 - 100 Hz).

Le principe de la mesure est le suivant :

- le déplacement (X^*) du bilame émetteur est proportionnel à la tension appliquée,
- la tension recueillie aux bornes du bilame récepteur est proportionnelle à la force transmise (F^*) à travers l'échantillon de matériau compris dans l'entrefer.

Le rapport grandeur de sortie à la grandeur d'entrée est donc proportionnel au rapport (F^*/X^*). Le coefficient de proportionnalité est fonction de la sensibilité des lames.

On montre que ce rapport (F^*/X^*) est relié à la densité ou à la viscosité du matériau à l'état liquide et au module à l'état "quasi solide" :

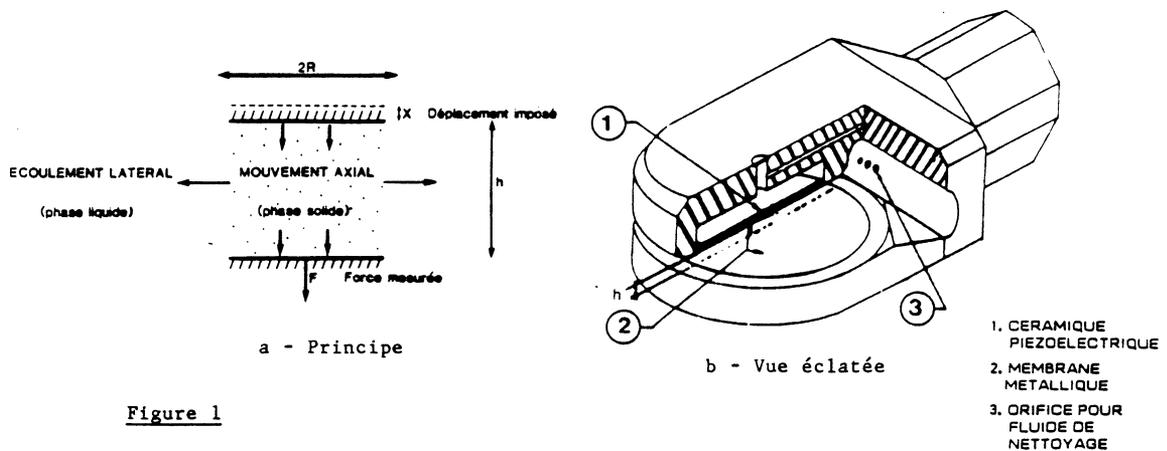


Figure 1

En phase liquide.

$$\frac{F^*}{X^*} = \frac{-\rho \omega^2 \pi R^4}{2 kh} = \left| \frac{F}{X} \right| \exp j\varphi \quad (1)$$

$$X^* = \frac{8h}{kh} \left(1 - \frac{tg \delta}{2} \right)$$

où $k = \frac{1+j}{\delta}$ avec $\delta = \sqrt{\frac{2\eta^*}{\rho\omega}}$

R = rayon de la lame excitatrice (figure 1.a)

h = épaisseur de l'entrefer (figure 1.a)

$\omega = 2\pi f$ = pulsation

ρ = masse volumique

η^* = viscosité dynamique complexe

• Lorsque la fréquence d'essai ou l'entrefer sont grands ou la viscosité réelle petite ($(h\sqrt{\omega} / \sqrt{2\eta^*} / \rho) > 1$), le système peut être assimilé à un densitomètre.

En effet, l'expression (1) est réduite :

$$\frac{F^*}{X^*} = \frac{-\rho\omega^2 \pi R^4}{8 h} \quad (2)$$

du type $F = m\gamma = -m\omega^2 X$

$$F^*[\cos(\omega t) + j\sin(\omega t)] = \frac{\rho\omega^2 \pi R^4}{8 h} X^* (\cos(\omega t + 180) + j\sin(\omega t + 180))$$

$$\frac{F^*}{X^*} = \frac{-\rho\omega^2 \pi R^4}{8 h} \exp j(180) \quad \leftarrow \text{déphasage de } 180^\circ$$

↑
module
|F/X| proportionnel à ω^2
(pente 12 dB/octave)

• Lorsque la fréquence d'essai ou l'entrefer sont petits ou la viscosité réelle grande ($(h\sqrt{\omega} / \sqrt{2\eta^*} / \rho) \ll 1$), le système agit comme un viscosimètre.

Dans ce cas, l'expression (1) devient :

$$\frac{F^*}{X^*} = -j\eta^* \frac{3\pi R^4 \omega}{2h^3} = -jA\omega\eta^* = \underbrace{-A|G|}_{\text{module } |F/X|} \exp j\delta \quad (3)$$

↑
déphasage → relié à l'amortissement du fluide (90° dans le cas des fluides purement newtoniens).

où $A = \frac{3\pi R^4}{2h^3}$

↑
module |F/X| relié au module de cisaillement et à la viscosité ($G^* = j\eta^*\omega$)

En phase solide. Dans le cas d'un matériau viscoélastique, la force et le déplacement sont déphasés d'un angle δ lié à l'amortissement du matériau ($tg \delta$).

$$F^* = K^* X^* \quad (4)$$

$$F (\cos(\omega t + \delta) + j \sin(\omega t + \delta)) = K^* X (\cos \omega t + j \sin \omega t)$$

$$F \exp j\omega t (\exp j\delta) = K^* X \exp j\omega t$$

- à l'état solide : La raideur $|K|$ augmente lentement vers une valeur asymptotique, tandis que l'angle de phase décroît vers une valeur palier. L'évolution de la raideur est plus riche d'enseignement sur la rigidification du réseau que l'évolution de la phase. En effet, on obtient rapidement un état rhéologiquement constant ($\text{tg } \delta = G''/G' = \text{constante}$).

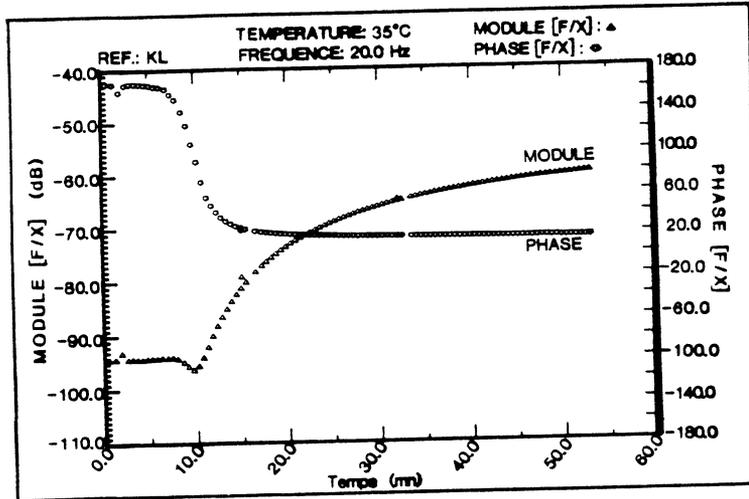


Figure 2

Mesure de viscosité.

Dans le cas où $(h \sqrt{\omega} / \sqrt{2\eta^*/\rho}) \ll 1$, il est possible de remonter aisément à la viscosité d'un système après un étalonnage préliminaire, en s'affranchissant de la détermination de la sensibilité des lames toujours délicate. La combinaison des expressions (3) et (7) donnent :

$$20 \log \left| \frac{V_2}{V_1} \right|_2 - 20 \log \left| \frac{V_2}{V_1} \right|_1 = 20 \log \left(\frac{\eta_2}{\eta_1} \right) + 20 \log \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) + 60 \log \left(\frac{h_1}{h_2} \right)$$

où : 1 et 2 sont des indices correspondant respectivement à l'huile étalon et à l'huile à analyser.

En prenant pour l'huile étalon, l'huile 47 V 1000 (indice 1) :

$$f_1 = 10,2 \text{ Hz} \quad 20 \log \left| \frac{V_2}{V_1} \right|_1 = -52,33 \quad h_1 = 2,2 \text{ mm} \quad \eta_1 = 1000 \text{ cst}$$

on peut en déduire aisément la viscosité de l'huile 47 V 5000 (indice 2) par exemple :

$$\text{Module mesuré} \quad 20 \log \left| \frac{V_2}{V_1} \right|_2 = -59,23 \quad \text{pour } h = 5,05 \text{ mm à } f = 10,2 \text{ Hz}$$

$$\longrightarrow \eta_2 = 5460 \text{ cst}$$

La viscosité de l'huile 47 V 5000 à 25° C est de 5000 cst. L'erreur ($\approx 10\%$) sur la mesure est due à une absence de régulation en température (essai réalisé à température ambiante).

CONCLUSION

Cette sonde rhéologique compacte permet le suivi en continu et "in situ" de l'évolution des propriétés dynamiques de liquides et de "solides" à très bas module.

Grâce à son principe (déformation très faible), elle ne perturbe pas le milieu et elle doit trouver de nombreuses applications dans les domaines biologiques et alimentaires.

Cette sonde a été adaptée aux besoins exprimés par des professionnels du lait (équipementier Pierre Guérin S.A) et des essais très prometteurs ont été réalisés avec l'I.T.G.

RELATIONS ENTRE ECHANGE CONDUCTIF ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES PENDANT LA COAGULATION DU LAIT.

A. Dulac & O. Cerf

INRA, Laboratoire de génie de l'hygiène et des procédés alimentaires
25, avenue de la République
F-91300 MASSY

RESUME

Pour étudier l'aptitude de la sonde thermique INRA à rendre compte de l'évolution des propriétés rhéologiques d'un coagulum de lait, l'essai suivant est réalisé : trois coagulations correspondant à des concentrations en protéines différentes sont suivies simultanément par cette méthode thermique et par une méthode rhéologique. La comparaison du signal de la sonde thermique et du déphasage contrainte-mouvement permet de situer la période où l'échange conductif est établi. L'étude des relations entre le moment où le signal de la sonde thermique atteint 95 % de son amplitude maximale et la valeur de la contrainte correspondante permet d'envisager l'utilisation de l'amplitude relative de la sonde thermique pour suivre l'évolution des propriétés rhéologiques, moyennant un étalonnage.

INTRODUCTION

La connaissance de la transition sol-gel lors de la coagulation du lait est essentielle pour la conduite optimale des opérations de fabrication. Les aspects cinétiques de cette transition ont été principalement abordés par des méthodes rhéologiques (1). Cependant, d'autres méthodes faisant appel à des principes physiques différents se sont développées (2, 3), dont les méthodes thermiques (4, 5). Ainsi, la sonde thermique INRA (ST-INRA) mise au point au LGHPA (6), fournit un signal en forme de S comportant trois parties, une phase de latence (échange de chaleur par convection), une phase de transition vers l'échange de chaleur par conduction, et une phase plateau (7).

La ST-INRA rend compte globalement du phénomène de coagulation quelles que soient les conditions expérimentales (8). La comparaison du signal de ce capteur avec des grandeurs rhéologiques, ou avec des signaux optiques, confirme l'aptitude de cette méthode thermique à suivre le phénomène (7). Le point d'inflexion de la courbe en S permet notamment d'estimer le temps de floculation visible, dit temps de Berridge (9).

En pratique, l'exploitation du signal doit être réalisée en temps réel. Ce traitement nécessite dans certains cas une prédiction du signal. Celle-ci n'aura un intérêt que si l'amplitude du signal peut être reliée aux propriétés rhéologiques.

On étudie ici les relations entre l'amplitude du signal de la sonde, le taux protéique du lait et les propriétés rhéologiques (contrainte, déphasage). Ce travail comprend d'abord la vérification de l'hypothèse du transfert de chaleur conductif lors de la troisième phase, et ensuite l'étude des liaisons

entre les paramètres du GVT-INRA (10) et ceux de la ST-INRA.

MATERIELS ET METHODES

Protocole

La coagulation enzymatique du lait écrémé reconstitué est suivie simultanément avec le GVT-INRA et la ST-INRA. Trois concentrations différentes de protéines ont été testées.

Lait

Pour chaque essai, 5 kg de lait sont reconstitués selon un protocole semblable à celui décrit par Dulac *et al.* (7), mais les quantités de poudre de lait écrémé ajoutées sont 90, 100 et 110 g/kg, et on ajoute 7,0018, 4,6679 et 2,3339 g de CaCl_2 , 2 H_2O par échantillon de lait, afin que la concentration en calcium total soit la même pour chaque échantillon de lait.

Présure

La présure utilisée est décrite en détail par Antonini *et al.* (11)

Coagulation

Le lait est ajusté à pH 6,5 une heure avant l'emprésurage. On ajoute 1 ml de présure pour 33,68 g de protéines par kg de lait reconstitué.

GVT-INRA

Le viscoélasticimètre GVT-INRA (10, 12) fonctionne suivant le principe de l'essai harmonique. Il est monté avec un entrefer large ($e = 2,25$). Le cylindre de mesure oscille à 101 mHz et à $4,03^\circ$ d'amplitude de rotation.

ST-INRA

La sonde thermique INRA est décrite en détail par Dulac *et al.* (7). On rappellera seulement ici qu'elle mesure la température d'une sonde de platine normalisée, alimentée par un courant continu de 35 mA, plongée verticalement dans le lait. La sonde est placée à un centimètre du bord de la cuve du viscoélasticimètre et à 4 centimètres du cylindre de mesure.

Exploitation des résultats

Les signaux enregistrés par la ST-INRA sont lissés et traités par le logiciel L_2 décrit par Dulac *et al.* (9). Le GVT-INRA donne 2 courbes : l'évolution de la contrainte (C) et du déphasage (φ) en fonction du temps. L'augmentation de la contrainte est paramétrée par le temps de latence T_1 , temps à partir duquel $C \geq 0,1$ Pa et par la contrainte maximale (C_{op}). Les valeurs de contrainte et de déphasage associées à T_1 , temps correspondant au point d'inflexion du signal de la sonde, ou T_{95} , temps correspondant à 95 % de l'amplitude maximale du signal de la ST-INRA par rapport à une ligne de base passant par le point d'inflexion, sont calculées par interpolation linéaire.

RESULTATS

La Figure 1 présente le signal de la ST-INRA, ainsi que l'évolution de C et de φ enregistrés par le GVT-INRA pour un essai. La description du signal de la ST-INRA et du GVT-INRA a été faite par Dulac *et al.* (7).

Le tableau 1 présente les caractéristiques des 3 essais : le temps de latence du GVT-INRA et le moment du point d'inflexion de la ST-INRA sont les mêmes pour les 3 laits, aux erreurs expérimentales près indiquées par le coefficient de variation (CV). L'amplitude maximale du signal de la ST-INRA est indépendante de la teneur en matières protéiques, tandis que celle du GVT-INRA lui est corrélée ($r = 0,987$).

Le tableau 2 présente les valeurs rhéologiques observées à T_{95} . On constate que T_{95} , la contrainte à cet instant (C_{95}), et $\%C^{(1)}$, sont corrélés à la teneur en matières protéiques. En revanche, la valeur du déphasage qui a atteint sa valeur finale dans les trois cas, en est indépendante.

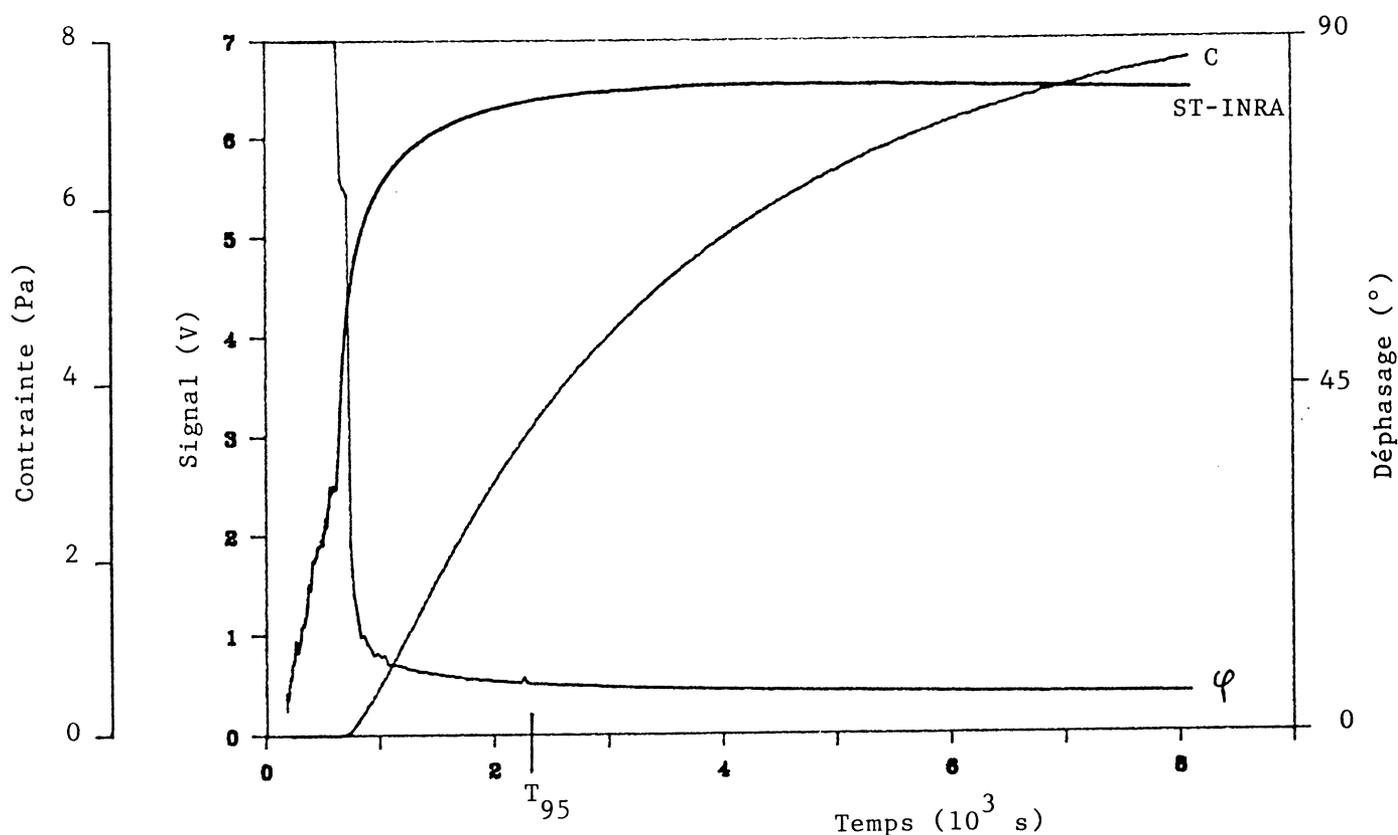


Figure 1. Evolution du signal de la ST-INRA, et de la contrainte C et du déphasage φ du GVT-INRA.

Tableau 1. Temps et amplitudes obtenus avec les deux capteurs.

Matières azotées protéiques (g/kg)					
	30,31	33,68	37,05	moyenne	CV %
T_1 (s)	757	699	780	745	5,6
T_i (s)	660	628	693	660	4,9
A_{∞} (V)	4,983	5,525	5,283	5,264	5,2
C_{∞} (Pa)	7,9	14,8	18,7	-	-

Tableau 2. Relation entre T_{95} de la ST-INRA et la réponse du GVT-INRA, en fonction du taux protéique.

Matières azotées protéiques (g/kg)				
	30,31	33,68	37,05	r
T_{95} (s)	2302	2047	1962	- 0,961
C_{95} (Pa)	3,5	7,3	9,8	0,993
%C ⁽¹⁾ (-)	44,3	49,3	52,4	0,991
φ (°)	15,9	16,1	16,5	-

(1) contrainte à T_{95} en pourcentage de la contrainte maximale

DISCUSSION

Le tableau 1 montre que les trois laits ont sensiblement les mêmes temps de prise (T_1 et T_i), du fait des combinaisons choisies pour le pH, la concentration de présure et de calcium. Les phénomènes observés sont donc essentiellement liés au taux protéique. Les tableaux 1 et 2 mettent en évidence les variables liées à ce taux : C_{∞} , T_{95} , C_{95} et %C. Le premier de ces résultats (C_{∞}) est connu (13, 14) ; les autres seront commentés ci-dessous.

Vérification de l'échange conductif

Les résultats montrent qu'à T_{95} , le déphasage contrainte-mouvement a atteint une valeur constante, ce qui caractérise un état gélifié déjà établi. A ce stade, l'échange de chaleur ne peut se faire que par conduction car les mouvements de convection sont bloqués. Cependant, l'échange ne devient stationnaire qu'ultérieurement (Figure 1). D'autre part, il a été démontré que la conductivité thermique ne varie pas lors de la coagulation (11, 15) : le gradient thermique n'est donc pas constant (loi de Fourier). L'allure de la courbe donnée par la ST-INRA entre T_i et le début de sa phase plateau se corréle avec les propriétés rhéologiques du coagulum ($r = -0,987$)^(a). T_{95} est donc lié au taux protéique (tableau 2).

Relation entre amplitudes maximales et taux protéique

Le nombre de liaisons formées dans le coagulum, évalué par la contrainte (C) (tableau 2), évolue encore alors que le transfert de chaleur, mesuré par A (tableau 1) se stabilise. Λ_{∞} est donc indépendant de la teneur en matière protéique ($r = 0,552$) et ne peut pas être utilisé pour rendre compte des propriétés rhéologiques.

Vitesse d'organisation du coagulum

Le tableau 2 indique que %C, contrainte à T_{95} rapportée à C_{95} , est corrélée à la teneur en matière protéique. Si %C représente le degré d'avancement de l'organisation du coagulum, on voit qu'il en va de même de T_{95} ($r = -0,989$)^(b) qui lui aussi est corrélé à la teneur en matière protéique.

Applications technologiques

Dulac et al. (9) ont constaté que pour certaines technologies fromagères, le temps de décaillage (c'est-à-dire le moment où le coagulum est découpé pour obtenir l'exsudation de la phase aqueuse, appelée sérum) était obtenu avant l'amplitude maximale de la ST-INRA. L'allure de la courbe pourrait donc être utilisée pour le choix du temps de décaillage.

Il est d'usage dans l'industrie fromagère de calculer le temps de décaillage en multipliant le temps de prise par un facteur empirique dépendant du type de fromage que l'on veut obtenir. La ST-INRA (dont le T_i correspond au temps de prise tel qu'il est mesuré dans les conditions industrielles de façon empirique) (9), associée à un automate, peut évidemment être utilisée pour automatiser ce processus. Cette manière de faire ne prend pas en compte l'évolution réelle de la coagulation. Mais, ce qui précède indique qu'en outre, la modélisation du signal entre T_i et Λ_{∞} pourrait être employée pour optimiser le temps de décaillage en fonction de l'évolution réelle des propriétés rhéologiques du coagulum. Un étalonnage par comparaison directe avec la contrainte mesurée par le GVT-INRA permettrait d'affiner cette optimisation.

CONCLUSION

Cette communication, sous réserve d'une confirmation plus poussée des

(a) Coefficient de corrélation entre T_{95} et C_{95}

(b) Coefficient de corrélation entre T_{95} et %C

résultats, montre que les propriétés de conductance thermique rendent compte des propriétés rhéologiques, et qu'elles pourraient être utilisées à des fins d'optimisation de la fabrication industrielle de fromages.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Mlle M. Troupel pour la frappe et la mise en page du document, ainsi que M. J.-M. Herry pour son aide lors de la réalisation des essais.

REFERENCES

1. Thomasow, J. & Voss, E. (1977). Méthodes pour la détermination de la fermeté du coagulum de lait. Bulletin annuel F.I.L. 99.
2. Collin, J.C., Grappin, R., Legraet, Y. (1977). Etude de la mesure, selon Berridge, du temps de coagulation du lait additionné d'une solution enzymatique. Revue laitière française 355, 389-394.
3. Hardy, J., Fanni, J., Scher, J. (1985). Une méthode turbidimétrique de mesure de la coagulation du lait. Revue laitière française 441, 13-18.
4. Hori, T. (1985). Objective measurement of the process of curd formation during rennet treatment of milks by the hot wire method. Journal of food science 50, (4), 911-917.
5. De Cindio, B. & Grasso, G. (1986). Controllo del processo di coagulazione del latte mediante misure di conducibilità termica (metodo "hot wire") - Nota 1. Industrie alimentari. 25 (7-8), 541-548.
6. Noël, Y., Bellon, J.-L., Herry, J.-M., Cerf, O., Pain, J.-P., Antonini, G. (1988). Méthode d'étude et de contrôle des changements d'état d'un milieu liquide ou gélifié par mesure différentielle des caractéristiques thermiques dudit milieu et dispositif capteur pour la mise en oeuvre de cette méthode. Demande de brevet français N° 8800803.
7. Dulac, A., Bergeron, A., Noël, Y., Pain, J.-P., Bellon, J.-L., Antonini, G. (1988). Study of the enzymatic coagulation of milk by using a thermal probe. Eurotherm congrès.
8. Bellon, J.-L., Quiblier, J.-P., Durier, C., Noël, Y. (1988). Un nouveau capteur industriel de mesure du temps de coagulation du lait : le coagulomètre. Technologie laitière 1031, 29-33.
9. Dulac, A., Durier, C., Bellon, J.-L., Quiblier, J.-P., Cerf, O. (1989). Interprétation de la réponse du coagulomètre : vers un Berridgemètre automatique. Article soumis à publication dans Science des Aliments.
10. Gervais, A., Vermeire, D., Cerf, O., Toux, J. (1982). Procédé et appareil de mesure des propriétés rhéologiques de corps semi-solides par cisaillement harmonique en rotation. Brevet français N° 82.17835.
11. Antonini, G., Bellon, J.-L., Dulac, A., Noël, Y., Pain, J.-P. (1987). Volume 1, "Utilisation d'une sonde thermique pour l'étude et le contrôle des transformations sol-gel dans le domaine agro-alimentaire" de récents progrès en génie des procédés. Storck, A. & Grevillot G., Ed. 29-33. Lavoisier, Paris.
12. Lefevre, V. (1988). Etude rhéologique de la formation des gels de caséines obtenus par traitement enzymatique. Thèse, Université Paris VII.
13. Walstra, P. & Van Vliet, T. (1986). Physical chemistry of curd making. Netherlands Milk Dairy Journal 40.
14. Dulac, A. (1986). Etude multifactorielle de l'influence des facteurs technologiques sur la cinétique de coagulation enzymatique d'un lait reconstitué suivie par une méthode rhéologique. DAA ; ENSA. Rennes.
15. Hori, T. (1983). Effect of rennet treatment and water content on thermal conductivity of skim milk. Journal of Food Science 48 (5) 1492.

ETUDE RHEOLOGIQUE DES GELS DE CASEINES

V. Chaplain-Lefèvre^{*}, P. Mills^{**}, M. Djabourov^{***}.

^{*} LGPA INRA.
25 avenue de la République
91300 Massy (F).

^{**} LBHP Paris VII
2, place Jussieu
75251 Paris 05.

^{***} ESPCI laboratoire de physique thermique.
10, rue Vauquelin.
75231 Paris cedex 05

1. INTRODUCTION.

Ce travail concerne l'étude de la coagulation enzymatique du lait. Il intéresse l'industrie fromagère car ce phénomène intervient dans de nombreux procédés de fabrication fromagers. Nous nous sommes attachés plus précisément ici à l'étude du comportement rhéologique en régime dynamique du coagulum de lait lorsque celui-ci a atteint un état "stationnaire" après un temps infini de réaction. En effet, il serait intéressant de pouvoir relier les paramètres rhéologiques mesurés à un temps infini à des paramètres physico-chimiques caractéristiques de la suspension initiale et à un paramètre caractéristique de la structure du réseau formé, celui-ci restant à définir.

Le lait est une suspension polydispersée de particules colloïdales d'environ 100 nm de diamètre. Ces particules contiennent essentiellement des caséines des ions minéraux (calcium, phosphore) (1). Le lactosérum contient le lactose, des sels minéraux, des protéines solubles et une fraction des caséines (environ 5%). Il existe un équilibre dynamique entre ces deux phases.

Les interactions avant traitement enzymatique sont (2):

- les interactions attractives de Van der Waals
- les répulsions électrostatiques
- les interactions stériques répulsives.

Les interactions après traitement enzymatique sont:

- les attractions de Van der Waals peu modifiées
- les répulsions électrostatiques diminuées de moitié.

L'agrégation des micelles suite au traitement enzymatique conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel qui confère au coagulum un caractère essentiellement élastique. L'avancement de la réaction est directement relié à l'évolution du module élastique $G(\omega, t) = G' + iG''$. Les modules mesurés semblent atteindre une valeur stationnaire. Plusieurs auteurs ont examiné l'influence de la concentration en caséines [S] sur les valeurs de ces modules "stationnaires" (cf tableau I). Les cinétiques sont généralement suivies pour un rapport [E]/[S] constant, où [E] est la concentration en enzyme, de sorte que les temps de coagulation sont supposés identiques. Un ajustement des points expérimentaux permet d'établir une dépendance du type $G \propto [S]^n$.

Tableau I COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU COAGULUM PRESURE.

[S] g/100ml	Résultats n'	[E]/[S]	Mode opératoire	ref
3,38 à 19,1	2,58	0,001	lait écrémé concentré par ultrafiltration T=30°C, t=120 minutes.	3
2,04 à 10,9	3,8 [S] < 2 2,4 [S] > 2	0,00077	lait écrémé concentré par ultrafiltration T=25°C, t=360 minutes f=0,1Hz 10 mM CaCl ₂	4
0,6 à 2,35	2		idem T=20°C, t=360 minutes f <= 0,05 Hz [S] _g = 0,57	5
0,7 à 10,7	4		idem 0,003 < f < 0,1 Hz	6
1,45 à 5,06	2	9,98E-6 à 2,81E-6	poudre de lait NIZO T=30°C, t > 360 minutes 10 mM CaCl ₂ , [S] _g =0,6	7

La réponse du coagulum lactique à une expérience de relaxation (8) montre un spectre continu de temps de relaxation.

2. MATERIELS ET METHODES.

2.1/ L'appareillage.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéogoniomètre Weissenberg cône-plan. L'amplitude de la déformation imposée est choisie égale à 2%. La fréquence des oscillations est comprise entre 0,005 et 1,582 Hz. La température au sein de l'échantillon est contrôlée à $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ au cours de la cinétique.

2.2 Les produits

Le lait est reconstitué à partir d'une poudre écrémée fournie par l'institut hollandais NIZO.(2), puis stocké pendant 16 heures à 30°C. Cette procédure permet l'établissement des équilibres salins. L'adjonction d'azoture de sodium empêche un développement bactérien au cours du stockage. L'apport d'ions calcium se fera le cas échéant à partir d'une solution 1 M.

La présure en poudre HANSEN HALA utilisée est reconstituée juste avant l'essai dans une solution tampon acétate 0.5 mol/l à pH=5,5 à laquelle est ajouté 0,1% de sérum albumine.

2.3 Protocole expérimental

Le lait est emprésuré à l'instant $t=0$, puis placé dans le rhéogoniomètre après une légère agitation manuelle. Le temps de floculation visible est de l'ordre de 15 minutes ($[E]/[S]=2.45 \cdot 10^{-5}$ mg de chymosine active/ mg de caséines) L'échantillon est recouvert d'une fine couche de paraffine afin d'éviter l'évaporation au cours de la cinétique.

Aucune mesure n'est effectuée pendant les 30 premières minutes de la cinétique car l'échantillon est alors particulièrement fragile. On mesure ensuite toutes les 15 minutes environ les modules G' et G'' . La fréquence est fixée à 0.1582 Hz. Les modules mesurés à l'instant $t=360$ minutes sont notés G_{360} . On examine alors l'influence de la fréquence de la fraction volumique et de la concentration en ions calcium sur les valeurs des modules mesurés à 360 minutes.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

3.1 Cinétique de coagulation.

Le suivi des cinétiques de coagulation sur des temps supérieurs à 24 heures nous a clairement montré qu'après une phase rapide de croissance, les modules mesurés évoluent continûment dans le temps sans atteindre de valeur stationnaire limite.

3.2 Dépendance en fréquence des modules G_{360}

L'influence de la fréquence sur les valeurs des modules mesurés à $t=360$ minutes, c'est à dire au cours de la phase de croissance lente, est représentée figure 1 en double échelle logarithmique. Les pentes des droites d'ajustement sont respectivement 0,25 et 0,15 pour les composantes élastiques et visqueuse. Aucun module relaxé, indépendant de la fréquence n'a été observé et ce quelle que soit la suspension initiale.

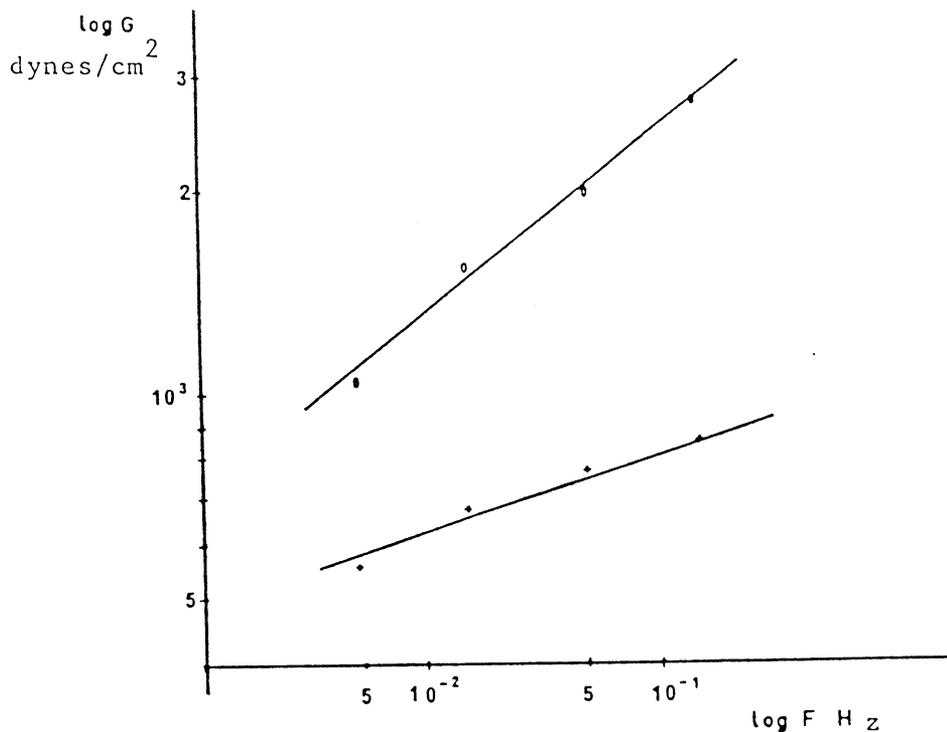


Figure 1: Modules G_{360} mesurés sur le rhéogoniomètre Weissenberg après 6 heures de réaction en fonction de la fréquence, avec $[E]/[S] = 2,45 \cdot 10^{-5}$, $C = 12\%$ et $T=30^{\circ}\text{C}$.

3.3 Influence de la concentration en caséines.

Il existe une valeur seuil de concentration en dessous de laquelle l'action de l'enzyme conduit seulement à la formation d'agrégats de taille finie. Cette valeur seuil est difficile à appréhender car le gel devient de plus en plus fragile et les modules difficiles à mesurer. Visuellement on observe l'apparition d'une phase homogène pour des concentrations en poudre supérieures à 3% soit environ 1g caséine pour 100 ml de lait.

La figure 2 montre l'influence de la concentration en caséines de la suspension initiale sur les modules mesurés à 360 minutes.

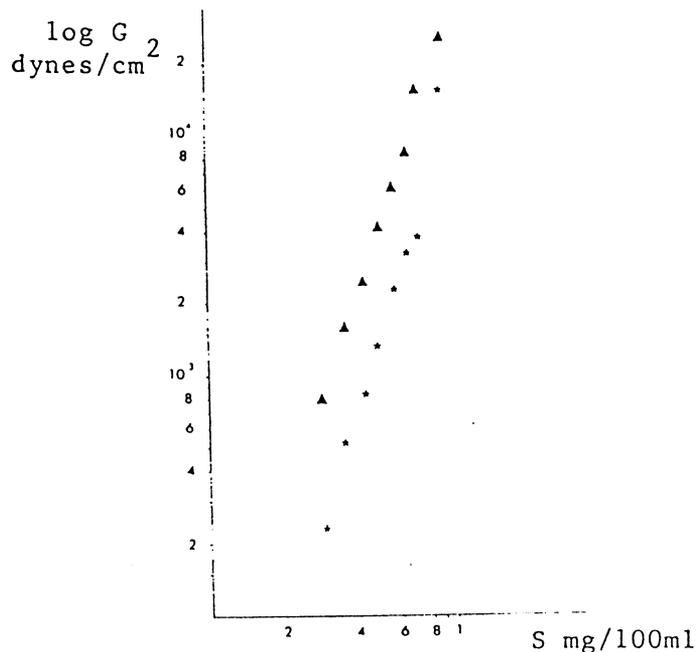


Figure 2: influence de la concentration en caséines sur les modules G_{360} en double échelle logarithmique.

3.4 Influence de la concentration en calcium.

Un apport de calcium accélère la cinétique de coagulation, mais influe peu sur les valeurs des modules mesurés aux temps longs. Une dépendance du type $G_{360} \propto [Ca^{2+}]^{0,15}$ a été établie.

4. DISCUSSION DES RESULTATS.

Au cours de la coagulation enzymatique du lait, une phase initialement liquide acquiert un comportement essentiellement élastique. La composante élastique $G'(\omega)$ est environ dix fois supérieure à la composante visqueuse $G''(\omega)$.

Il est à première vue tentant s'assimiler ce processus de coagulation à un processus classique de gélification. Cependant les mesures rhéologiques n'ont pas permis de mettre clairement en évidence l'existence de la phase gel, aucun module relaxé indépendant de la fréquence n'a pu être mesuré. Aux temps longs, le coagulum lactique possède un comportement liquide ce qui est conforté par les expériences de relaxation (8). Il s'avère

alors indispensable de discuter la pertinence des théories de percolation pour décrire la coagulation enzymatique du lait.

Ces modèles nécessitent une détermination précise du seuil de transition sol-gel Il est compris entre l'instant correspondant à la divergence de viscosité et celui correspondant à l'apparition d'un module élastique permanent (9). De plus la recherche d'exposant critique n'a de sens qu'au voisinage du seuil de percolation.

Dans la littérature cette valeur seuil est le plus souvent déterminée visuellement. Elle dépend notamment de la concentration en ions calcium (7), mais reste toujours nettement inférieure au seuil prédit par les théories de percolation.

Les exposants calculés par ajustement des points expérimentaux dépendent très fortement de cette valeur seuil. Ceci peut expliquer en partie les différences observées entre les auteurs.

Les modules mesurés dépendent de la période des oscillations, ou plus exactement d'un nombre de Deborah. Ce nombre exprime le rapport entre un temps de relaxation (ou durée de vie des liaisons) et un temps d'observation, c'est à dire la période des oscillations. Un apport d'ions calcium augmentent la durée de vie des liaisons et produit alors le même effet qu'une diminution de la fréquence. Les modules mesurés augmentent avec le nombre de Deborah.

5. CONCLUSION.

Le coagulum présure présente un comportement rhéologique complexe. Il tend indéfiniment vers un état d'équilibre physico-chimique. En effet on observe pour nos conditions expérimentales, une phase de croissance lente des modules élastiques après deux heures de réaction. Une étude en fréquence réalisée au cours de cette phase de croissance lente ne nous a pas permis de mettre en évidence l'existence de modules élastiques relaxés. Le coagulum présure ne possède pas d'élasticité permanente. Les mesures rhéologiques doivent donc être interprétées avec prudence. Il serait par ailleurs intéressant d'entreprendre une étude relative à la structure du réseau.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.G. Schmidt. Colloïdal aspects of casein. *Neth. Milk Dairy J.* 34, (1980), 42.
- 2 V. Chaplain-Lefèvre. Etude rhéologique de la formation des gels de caséines obtenus par traitement enzymatique. Doctorat de Physique. Univ. Paris VII. (1988).
- 3 J. Culioli, P. Sherman. Rheological aspects of the renneting of milk concentrated by ultrafiltration. *J. of Text. Studies* 9, (1978), 257.
- 4 M. Tokita, K. Hikichi, R. Niki, S. Arima. Application of the theory of gelation to enzymatic clotting process of casein micelle solution. *Biorheology*, 19, (1982), 695.
- 5 M. Tokita, R. Niki, K. Hikichi. Percolation theory and elastic modulus of gel. *J. of Phys. Soc. of Japan.* 53(2), (1984), 480.
- 6 M. Tokita, R. Niki, K. Hikichi. Critical behavior of modulus of gel. *J. Chem. Phys.* 83(5), (1985), 2583.
- 7 K.T. Lee. Contribution à l'étude cinétique de la coagulation du lait par la présure: comparaison de deux méthodes rhéologiques. Thèse Docteur Ingénieur, Univ Paris XI, ENSIA. (1986).
- 8 D.E. Johnston. Method for the study of changes in the shear modulus of milk gels at constant strain. *Milchwissenschaft* 39 (7), (1984) 405.
- 9 M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon. Gelation of aqueous gelatin solutions. II. Rheology of the sol-gel transition. *J. de Phys.* 49, (1988), 333.

ETUDE THERMORHEOLOGIQUE DE GELS DE POLOXAMER A APPLICATIONS COSMETOLOGIQUES ET PHARMACEUTIQUES.

G. Dumortier¹, G. Couarraze², J.L. Grossiord², M. Zuber¹, J.C. Chaumeil¹.

1 Laboratoire de Pharmacotechnie et Cosmétologie, UFR des Sciences Pharmaceutiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Cedex 06 Paris.

2 Laboratoire de Biophysique, UFR des Sciences Pharmaceutiques, rue J.B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry.

Résumé

Les solutions aqueuses de Poloxamer 407 se caractérisent par une variation très sensible de leur consistance en fonction de la température, liée en particulier à l'existence d'un point de gélification. Une étude rhéologique de ces solutions à des concentrations variables (de 15% à 30%) a été effectuée pour différentes températures. Des tests d'écoulement permanent et d'analyse oscillatoire ont été mis en oeuvre.

Le point de gélification a été déterminé pour chaque échantillon, par la mise en évidence de brusques transitions de certaines propriétés et grandeurs rhéologiques: viscosité, modules dynamiques, déphasage...

Les meilleurs ajustements théorie-expérience (loi de Newton, loi de puissance, équation de Herschel-Bulkley...) des rhéogrammes d'écoulement ont été recherchés en deçà et au delà du point de gélification: l'évolution des paramètres caractéristiques de ces modèles fournit une description plus précise de la gélification et permet en outre de mieux comprendre l'intérêt de telles solutions pour des applications pharmaceutiques ou cosmétologiques.

INTRODUCTION

Les gels correspondent à une forme galénique très employée afin d'obtenir une amélioration des caractéristiques organoleptiques et afin de prolonger l'action des principes actifs. Ils possèdent de nombreuses applications sous la forme de collyres épaissis, de gels percutanés et dermatologiques et de préparations intramusculaires injectables. Récemment, différents polymères ont été évalués en raison de leurs propriétés thermogélifiantes dans les milieux aqueux. Les plus couramment cités sont certains dérivés de la méthylcellulose, les poloxamines et poloxamers. Ces deux derniers polymères sont des surfactifs non-ioniques et se composent de séquences d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (1,2,4). La thermogélification se définit par la prise en masse ou gélification à partir d'une certaine température appelée température de transition solution-gel (T gel). Le poloxamer 407 a été l'objet de très nombreuses évaluations in vivo. Son intérêt réside dans sa non toxicité par voie locale ou générale et par la parfaite réversibilité de la transition solution-gel (3). Des collyres, des préparations percutanées, dermatologiques et cosmétologiques thermogélifiantes ont été mis au point afin de permettre une prolongation du ou des principes actifs qui lui sont associé(s) (5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 19). La forme est administrée sous forme fluide, ce qui permet d'améliorer la précision de la quantité délivrée

et le confort de l'administration en particulier pour les préparations ophtalmiques et intramusculaires. Au contact des muqueuses, en raison de l'élévation de la température, la solution se gélifie et permet la prolongation de l'action.

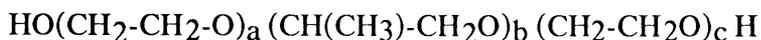
Pour expliquer le mécanisme de gélification, on admet le plus souvent que l'augmentation de la température modifie les sphères d'hydratation au niveau des séquences hydrophiles (correspondant aux unités d'oxyde d'éthylène) et des unités hydrophobes (correspondant aux séquences d'oxyde de propylène). Il en résulte une augmentation des interactions entre les unités hydrophobes ce qui induit une cohésion plus importante se traduisant par la gélification de la solution. Les chaînes s'enchevêtrent les unes aux autres pour former des "spaghetti-like gel matrix" (9, 11, 18).

Il a été montré que l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction de la température se caractérise par un passage de l'état newtonien à un état non newtonien après le point de gélification (5, 9, 11). Toutefois, l'influence de la concentration et la modélisation en écoulement n'ont été décrites que très partiellement. En outre, aucune étude du polymère en rhéologie dynamique n'a été développée à ce jour. Enfin, aucun travail n'a exposé de méthode appropriée afin de situer précisément le point de gélification des solutions de poloxamer 407.

L'objet de ce travail a été de déterminer l'influence de la température et de la concentration sur les propriétés rhéologiques des gels de poloxamer 407 et sur les paramètres de modélisation. Une étude du comportement oscillatoire a été menée afin de déterminer les caractéristiques viscoélastiques. Enfin, ce travail a eu pour objectif de comparer les méthodes rhéologiques permettant de déterminer le point de gélification des solutions de poloxamer 407.

MATERIELS ET METHODES

La structure chimique du poloxamer 407 (Lutrol* 127, BASF) est décrite ci dessous (1,2,3,4):



Sa masse molaire moyenne est de 12500.

Préparation des solutions de poloxamer 407

La technique à froid a été utilisée. Elle consiste à dissoudre une quantité appropriée de poloxamer 407 dans de l'eau distillée à l'aide d'une fiole jaugée de 25 ml à 5-10°C. Des solutions de concentrations respectives 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 30% (Poids/ volume) ont été étudiées. Au delà de 30%, il devenait impossible de dissoudre le poloxamer de cette manière.

Etude des propriétés rhéologiques

Un rhéomètre à contrainte imposée (Carri-Med controlled shear rheometer, Carri-Med/Rhéo) a été utilisé en géométrie de type cône-plan (4 cm de diamètre, 2° d'angle). L'échantillon était entouré d'un "piège à solvant" afin de limiter l'évaporation. La thermostatisation de l'appareil permettait le maintien de la température au dixième de degré. La prise d'essais était de 2ml environ.

-Etude du comportement rhéologique en écoulement:

Pour chacune des solutions, le rhéogramme a été tracé à 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 30 et 35°C. Chaque rhéogramme était constitué d'une montée en contrainte (de durée

3mn), d'un palier (2mn) et d'une descente (3 mn). La contrainte maximale était choisie afin d'obtenir une vitesse de cisaillement durant le palier de l'ordre de 100 s^{-1} . La modélisation a été mise en oeuvre à l'aide du modèle rhéofluidifiant qui décrit un comportement pseudo-plastique (équation d'Ostwald de Waele, équation 1) ou de modèles décrivant un comportement plastique tel que l'équation d'Herschel-Bulkley (équation 2) ou de Casson (équation 3) (10, 16, 20):

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq.1}$$

$$\tau - \tau_0 = K \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq.2}$$

$$\tau^{0.5} = \kappa \dot{\gamma}^{0.5} + \tau_0^{0.5} \quad \text{Eq.3}$$

τ et τ_0 représentent la contrainte imposée et la contrainte seuil. $\dot{\gamma}$ correspond à la vitesse de cisaillement.

Un balayage sous contrainte imposée en température a été réalisé en 2 temps. Dans un premier temps, la température était augmentée par palier de 1°C afin de situer la zone de transition. Dans un deuxième temps, une contrainte voisine du seuil inférieur expérimental a été imposée et la température était augmentée par palier de 0.1°C afin de préciser la température à laquelle la solution de poloxamer présentait une vitesse de cisaillement non détectable par l'appareillage. Cette température était considérée comme le point de gélification par la méthode en écoulement.

-Etude du comportement rhéologique oscillatoire:

L'évolution en fonction de la température des principales grandeurs rhéologiques dynamiques a été étudiée pour une fréquence de référence de 1 Hz: en particulier les modules de conservation G' et de perte G'' , ainsi que le déphasage delta (δ) entre la contrainte et la déformation.

Dans un premier temps, afin de situer la zone de température produisant une modification rapide des caractéristiques des grandeurs dynamiques, la température était augmentée par palier de 1°C . Dans un deuxième temps, afin de préciser le début de la gélification, la température était augmentée par palier de 0.2°C . Le point de gélification a été déterminé par 3 méthodes. La première consistait à prendre comme point de gélification la température à partir de laquelle delta variait brutalement. La deuxième était voisine et correspondait à mettre en évidence une brutale variation de G' . La troisième méthode prenait comme valeur la température où les 2 modules G' et G'' était égaux.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le comportement des échantillons a été newtonien avant le point de gélification puis non-newtonien après celui-ci. Ces résultats confirmaient ceux retrouvés dans autres d'études (5, 9, 11). La modélisation des rhéogrammes d'écoulement la plus satisfaisante a été obtenue à l'aide de l'équation d'Ostwald de Waele pour laquelle le coefficient de régression était le plus souvent supérieur à 0.99. Au contraire l'équation d'Herschel-Bulkley ou celle de Casson n'ont pas permis pas de prendre en compte l'ensemble du rhéogramme, malgré la présence d'un seuil expérimental apparent. L'évolution rhéologique a été caractérisée par les paramètres de l'équation 1, K ou consistance et n ou indice d'écoulement.

Les valeurs de K et de n ont été fonction de la concentration et de la température. La consistance K augmentait avec la température puis se stabilisait à partir de 30°C . Au contraire, l'indice d'écoulement diminuait avec la température et avec la concentration puis se stabilisait (figures 1 et 2). Le modèle rhéofluidifiant constitue une loi empirique simple

qui permet de prendre en compte l'ensemble du rhéogramme de manière satisfaisante et peut être facilement utilisé lors de contrôle pharmaceutique de routine.

D'après ces résultats, le poloxamer 407 s'avère intéressant en raison de la variété des viscosités apparentes obtenues à 35°C selon la concentration (figure 3). Ainsi, l'effet de prolongation de l'effet thérapeutique pourrait être modulé en fonction de la concentration employée.

L'évolution respective de δ , de G' et de G'' en fonction de la température était similaire quelque soit la concentration employée et se composait de 3 phases (figures 4, 5, 6). La première partie correspondait à l'intervalle de température situé avant le point de gélification. La valeur de δ augmentait progressivement jusqu'à une valeur proche de 90°. Les propriétés élastiques étaient négligables ($G' < G''$). La seconde partie constituait la gélification de l'échantillon. A partir du point de gélification, la valeur de l'angle δ a diminué et les valeurs de G' et G'' ont augmenté de manière brutale. L'échantillon était caractérisé par des propriétés visco-élastiques ($G' > G''$). Enfin, la dernière partie constituait la phase de stabilisation durant laquelle les valeurs de δ et de G' tendaient à se stabiliser alors que celles de G'' diminuaient après avoir atteint un maximum. L'étude du comportement rhéologique dynamique permettait de mettre en évidence les modifications rhéologiques de l'échantillon de manière très précise.

Le point de gélification correspond à la zone de température durant laquelle l'échantillon passe d'un état liquide à un état gélifié. Dans le cadre de la mise au point de préparations pharmaceutiques, il importe de connaître de manière fiable la température à laquelle les propriétés de fluidité sont perdues. En effet, celles-ci permettent une bonne délivrance et une bonne acceptabilité de la forme. L'étude de détermination du point de gélification doit décrire la température à laquelle les propriétés de fluidité sont perdues. La méthode en tube définie par Vadnere s'avère une méthode approximative (18). Elle consiste à déposer dans un tube préchauffé une quantité donnée de la solution, puis progressivement la température est diminuée jusqu'à ce que l'échantillon se fluidifie et s'écoule le long de la paroi. Ses résultats dépendent de la quantité d'échantillon déposée et des caractéristiques des parois du verre. De plus, elle ne détermine que le point de liquéfaction. Les méthodes en rhéologie mettent en évidence le point de gélification grâce aux brusques variations du comportement de l'échantillon.

Les valeurs obtenues avec la méthode en écoulement et celles en oscillatoire étaient proches (figures 7). La température de gélification diminuait lorsque la concentration en poloxamer 407 augmentait. Aucun point de gélification n'a pu être mis en évidence pour la solution à 15%. Les valeurs de ces températures étaient comprises entre 14 et 29°C en fonction de la concentration. Ceci souligne l'étendue des applications potentielles du poloxamer 407 en industrie pharmaceutique. Les températures de gélification idéales sont comprises entre 21 et 30°C car elles permettent de délivrer facilement la préparation sous forme fluide à température ambiante; puis sous l'action de l'élévation de la température locale, la solution se gélifie et permet la prolongation de l'effet thérapeutique. Toutefois, il est possible d'envisager une administration à une concentration en poloxamer 407 dont la température de gélification est plus faible que 21°C par exemple dans les applications dermatologiques lorsque l'on désire une viscosité très importante.

Les méthodes en dynamique ne dépendent pas ni de la contrainte imposée, ni de la sensibilité du capteur vis à vis des très faibles vitesses de cisaillement et permettent de respecter la structure du gel contrairement à la méthode en écoulement. La méthode étudiant l'évolution de δ et G' en oscillatoire a permis de situer la perte des propriétés fluides de l'échantillon de manière plus sensible que la méthode en écoulement; ainsi les valeurs résultant de cette méthode étaient très légèrement supérieures à celles obtenues en oscillatoire.

En oscillatoire, les températures de gélification déduites de la variation respective de δ et de G' ont donné des valeurs très voisines. Ces valeurs étaient très légèrement inférieures à celles retrouvées avec la méthode consistant à prendre comme point de gélification, la température où les modules G' et G'' étaient égaux. Cette dernière méthode ($G' = G''$) nous

est apparue moins intéressante du fait qu'elle ne mettait pas en évidence le début de la gélification mais possédait toutefois l'avantage d'être bien standardisée et d'une détermination aisée.

CONCLUSION

Notre travail a défini et modélisé le comportement thermorhéologique des solutions de poloxamer 407 en fonction de leur concentration. Cette étude confirme l'intérêt de ce polymère et précise les applications possibles en fonction de la température de gélification et en fonction des paramètres rhéologiques. Les méthodes précédemment décrites permettent de déterminer la température à laquelle le phénomène de gélification commence de manière précise et pourrait s'appliquer aisément en contrôle de routine. Bien que ces différentes méthodes aient abouti à des valeurs très proches, la méthode d'étude du déphasage et du module G' semble correspondre à la méthode la plus intéressante compte tenu des impératifs pharmaceutiques précédemment décrits.

Références

- (1).BASF Wyandotte Corp.(1973) Industrial Chemical group - The wonderful world of Pluronic. - Catalog Card n° 70-150738
- (2).BASF Wyandotte Corp.(1973), Industrial Chemical group - Pluronic polyols, toxicity and irritation data. - Publication n° 05-3012 Wyandotte, MI, USA
- (3).BASF Wyandotte Corp.(1973), Industrial Chemical group - Technical data on Pluronic polyols. - Publication n° 05-796 Wyandotte, MI, USA
- (4).BASF Wyandotte Corp., Industrial Chemical group - Technical data on pluronic polyol gels. - Publication n° 0-513 Wyandotte, MI, USA
- (5).Boye T.(1986) Développement de nouvelles formes ophtalmiques à libération prolongée et évaluation de la durée de leur activité pharmacologique.Thèse de Doctorat en Sciences, spécialité Sciences Pharmaceutiques,Geneve, Suisse.
- (6).Chen-Chow P.C., Frank S.G. (1981) Int. J. Pharm., 8: 89-99
- (7).Gurny R., Boye T., Ibrahim H., Buri P.(1985), Recent developments in controlled drug delivery to the eye, 12th International symposium on controlled release of bioactive materials, Geneve, Suisse .
- (8).Hadgraft J., Howard J.R.(1982),J. Pharm. Pharmacol., 34: 3P
- (9).Lenears V.,Triqueneaux C, Quarton M., Rieg-Falson F., Couvreur P.(1987). Int J. Pharm., 39: 121-127.
- (10).Midoux N. (1985). Mécanique et rhéologie des fluides en génie des fluides, Technique et documentation, Paris.
- (11);Miller S.C., Drabik B.R.(1984). Int. J. Pharm. (1984), 18: 269-276.
- (12).Miller S.C., Donovan D.(1982). Int. J. Pharm., 12: 147-152
- (13).Miyazaki S., Takeuchi S.,Yokouchi C ,Takada M.(1984). Chem. Pharm. Bull., 32: 4205-4208
- (14).Nalbandia R.M., Henry R.L., Wilks H.S.(1972). J. Biomed. Mater. Res., 6: 583-590
- (15).Schmolka I.R. (1972). J. Biomed. Mat. Res., 6: 571-582
- (16).Schott H.(1980) Remington's Pharmaceutical Sciences, 16° édition, Mack Publishing Co., Easton, USA, pp. 329
- (17).Thombre A.G.,Himmelstein K.J. (1984). J. Pharm. Sci.,73: 219-222
- (18).Vadnere M., Amidon G., Lindenbaum S., Haslam J.L.(1984). Int. J. Pharm., 22, 207-218
- (19).Waring G.O., Harris R.R.(1979) Symposium on ocular therapy, Double-masked evaluation of a poloxamer artificial tear in keratoconjunctivitis sicca, I.H. Leopold and RT.P. Burns (Eds), Vol. 11, John Wiley, New-York, .p.127-140.
- (20).Whorlow R.W. (1980). Rheological techniques, Ellis Horwood (Eds), Chichester U.K.,p.. 33-34

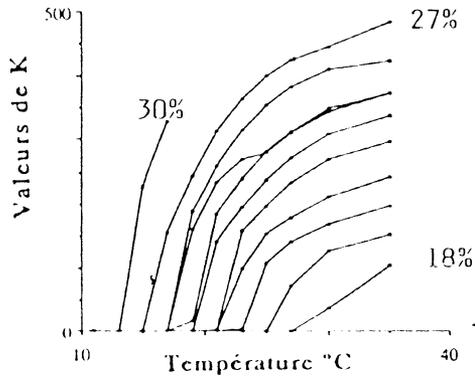


Figure 1 - Valeurs de K (équation d'Ostwald)

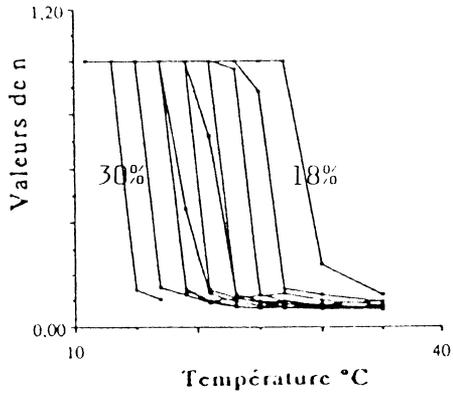


Figure 2 - Valeurs de l'indice n de l'équation de l'Ostwald

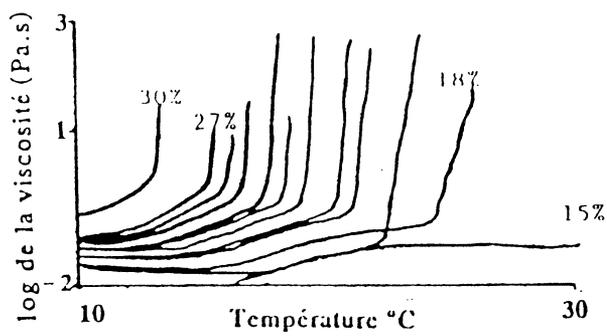


Figure 3 - Viscosité en fonction de la température à une contrainte de 30 N/m²

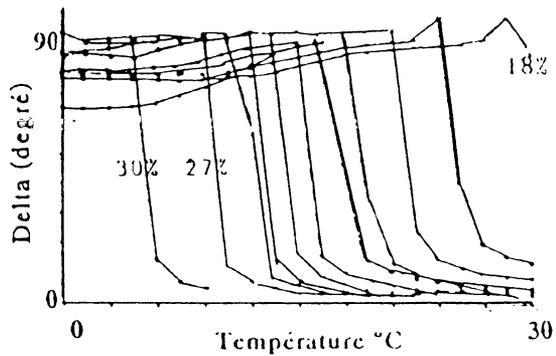


Figure 4 - Valeurs de delta en fonction de la température

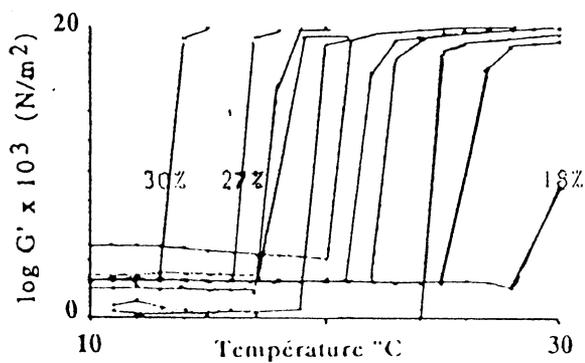


Figure 5 - Valeurs de G' en fonction de la température

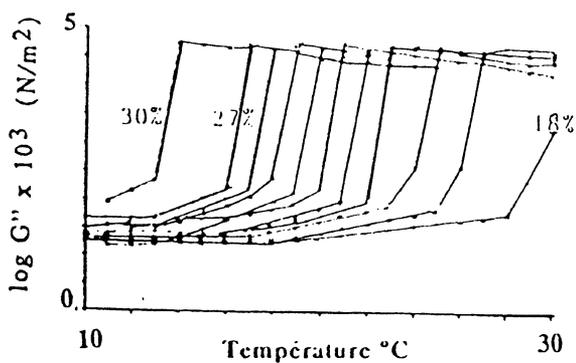


Figure 6 - Valeurs de G'' en fonction de la température

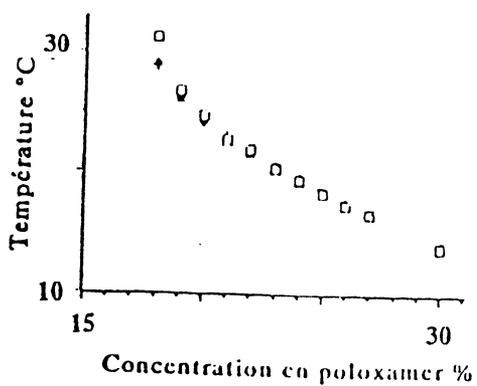


Figure 7 - Température de gélification °C
 + méthode en écoulement
 x méthode utilisant delta et G'
 o méthode utilisant G' = G''

GELIFICATION DES PECTINES FAIBLEMENT METHYLEES EN PRESENCE DE CALCIUM

M.A.V. Axelos, J. Lefebvre

INRA, Laboratoire de Physicochimie des Macromolécules
BP 527, rue de la Géraudière
44026 Nantes Cedex 03

RESUME

Les pectines sont des polysaccharides anioniques qui en présence de cations divalents comme le calcium forment des gels à caractère fortement élastique. La cinétique de formation de ces gels est ici suivie à travers l'évolution de leur propriétés viscoélastiques en régime harmonique et ceci pour différents rapports $R = \text{calcium/pectine}$.

INTRODUCTION

Parmi les polysaccharides un certain nombre d'entre eux (carraghénanes, alginates, pectines...) sont des polyelectrolytes qui interagissent avec des ions en solution pour former des gels. Les propriétés mécaniques des réseaux ainsi formés dépendent à la fois de paramètres extrinsèques (pH, température, force ionique) et de paramètres intrinsèques (densité de charge, répartition des charges, masse moléculaire).

Les pectines sont des sous-produits des industries des jus de pomme et d'agrumes. Ce polymère après extraction est constitué d'un squelette linéaire d'acides D-galacturoniques liés en $\alpha(1-4)$ dont environ 75 % d'entre eux sont estérifiés.

Quelques oses neutres forment des chaînes latérales qui sont en général groupées en "touffes" sur le squelette principal(1).

Les pectines qui après déstérification ont plus de 50 % de groupements carboxyliques forment des gels en présence d'ions divalents. Nos travaux ont pour but dans un premier temps de quantifier l'influence des paramètres extrinsèques sur les propriétés mécaniques des gels de pectine - calcium.

MATERIELS ET METHODES

Préparation des échantillons

Les pectines de pommes, fournies par la société Unipectine à Redon, sont tout d'abord purifiées par précipitation à l'acétate de cuivre pour enlever les matériaux non

pectidiques(2). Elles sont ensuite désestérifiées par la soude à froid pour obtenir des pectinates de sodium dont 72 % des acides galacturoniques sont sous forme $R-COO^- \text{---} Na^+$ et 28 % sous forme $R-COOCH_3$. Leur viscosité intrinsèque dans NaCl 0,1M à 25°C est de 300 cm³/g.

Préparation des gels

A une solution de pectinate de sodium de concentration, pH et force ionique connue, chauffée à 70°C, est ajoutée peu à peu, sous agitation, une solution de chlorure de calcium préalablement chauffée. Le mélange homogène ainsi obtenu est prêt à être mis en place sur l'appareil de mesure.

Mesures rhéologiques

Les mesures du module élastique G' et du module visqueux G'' sont effectuées en régime harmonique sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Carri-Med CS50. Cet appareil est utilisé dans la géométrie cône-plan avec un cône de 4° et de 5 cm de diamètre.

Les mesures sont effectuées sur un gel formé in-situ par trempe du mélange. La déformation imposée est de 0,05 afin que la réponse du gel soit linéaire. Durant la cinétique, les mesures sont effectuées, à une fréquence fixe de 0,785 rad/s toutes les 3 mn pendant 5 heures puis toutes les 9 mn pendant 18 heures. Un balayage en fréquence est réalisé au bout de 24 heures de vieillissement.

RESULTATS

Cinétique de formation des gels

Le gel se forme rapidement après la trempe comme l'indique la rapide croissance de G' sur la figure 1. L'amplitude de G' est au moins 10 fois supérieure à celle de G'' et ceci dès le début de la cinétique. L'évolution de G' en fonction du temps peut être décrite plus précisément comme la somme d'un processus rapide de type exponentiel suivi d'un processus lent de type logarithmique :

$$G'(t) = A(1 - \exp(-t/T_1)) + B \ln(1 + t/T_2) \quad [1]$$

T_1 et T_2 sont les temps caractéristiques de chacun des processus et A et B leur amplitude.

Pour une concentration en polymère de 14,87 g/l et des rapports $R = 2(Ca^{2+})/(COO^-)$ croissants les valeurs de A, B, T_1 et T_2 obtenues par ajustement de l'équation précédente aux résultats expérimentaux (Fig.1) sont données dans le tableau I.

Après 24 heures de vieillissement le spectre mécanique du gel est réalisé entre 10^{-3} et 10 Hz. Quelquesoit la fréquence G' et G'' sont quasiment constants et $G'' \gg G'$ aussi nous admettons que $G'(\omega) = G_e$ module de cisaillement à l'équilibre.

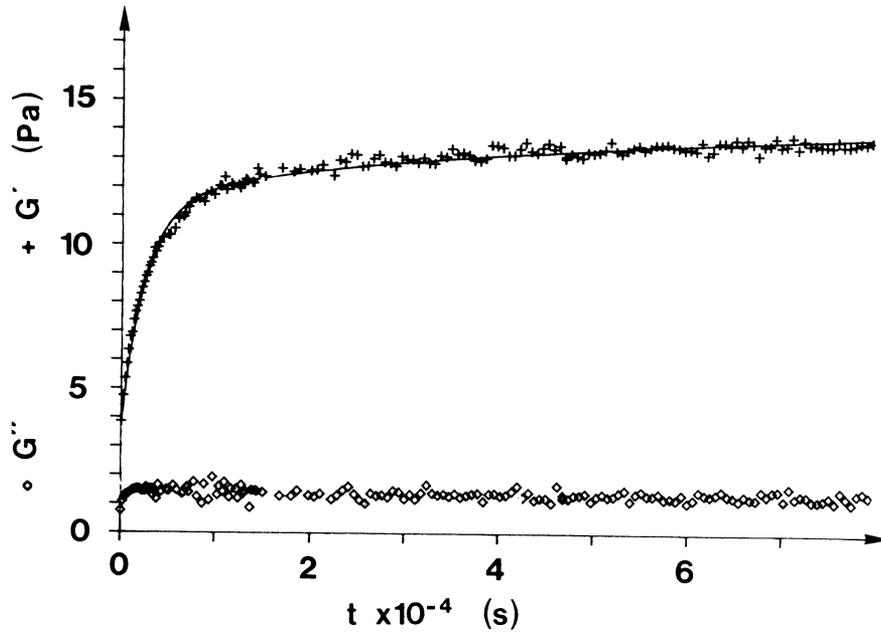


Fig 1 : Cinétique de formation d'un gel. G'' , $+ G'$, _____ ajustement d'après l'équation [1]; $R = 0,141$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Tableau I : Amplitudes et temps caractéristiques des cinétiques de formation des gels.

R	A	T_1	B	T_2
0,097	0,33	7818	-	-
0,111	1,02	2695	0,77	19000
0,119	1,78	2050	0,86	11042
0,131	4,34	1618	1,27	6978
0,141	10,11	1260	1,32	6184

Rôle des paramètres extrinsèques

Les paramètres extrinsèques qui jouent sur la rigidité des gels de pectine - calcium sont le pH, la force ionique, l'ajout d'additifs tel que le saccharose, la température et bien sûr le rapport calcium/pectine. La température de trempe du gel est ici égale à 20°C , le pH est également constant égal à 7, aucun additif n'a été ajouté. La figure 2 met en évidence l'augmentation du module élastique à concentration en pectine

constante pour des rapports R croissants, l'augmentation à R constant de G_e avec la concentration en pectine et elle illustre aussi l'influence de la force ionique.

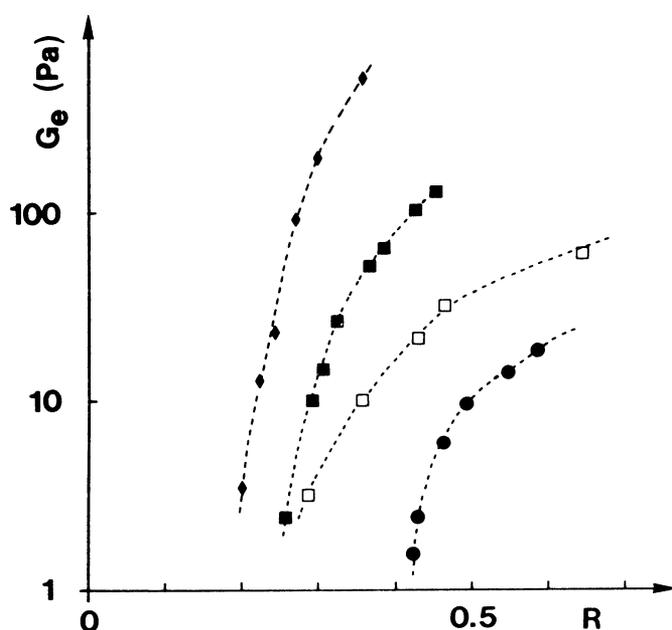


Fig 2 : Evolution de G_e avec R pour différentes concentrations en pectine en solution dans l'eau $c=9,54$ g/l, $c=6,34$ g/l, $c=3,28$ g/l, $c=3,28$ g/l et $I=0,05$ M NaCl.

DISCUSSION

Comprendre le mécanisme de gélification des pectines est un problème délicat étant donné le grand nombre de facteurs qui affectent les propriétés de ces gels. Cependant il est clair que la teneur en calcium est un des paramètres prépondérant de la gélification. En effet les interactions électrostatiques induisent la réticulation des groupes COO^- appartenant à des chaînes différentes. Le mécanisme d'association a été idéalisé par le modèle de la "boîte à oeufs" (3) qui propose un processus en deux étapes : premièrement l'association face à face de séquences homogalacturoniques par l'intermédiaire de calciums fortement liés dans des sites spécifiques le long des deux chaînes puis une deuxième étape correspondant à l'agrégation des premiers dimères par des calciums plus labiles pour former des structures tridimensionnelles plus importantes. L'analyse phénoménologique conduite sur les cinétiques de gélification des pectines pour des concentrations en calcium croissantes ne donne pas une indication claire sur la nature

des mécanismes impliqués dans la formation des jonctions. Mais cette analyse permet de mettre en évidence que la première étape de la formation du gel suit une cinétique du 1er ordre dont l'amplitude augmente très fortement avec R : $A \sim R^9$. Aux faibles concentrations en calcium la gélification est entièrement décrite par cette approche puis au fur et à mesure que la teneur en calcium augmente un second processus plus lent s'ajoute au précédent, son amplitude varie de façon moins importante : $B \sim R^{2,5}$. Cette première étape pourrait correspondre à la formation de façon aléatoire des premières zones de jonction. L'élasticité dans ce domaine devrait être purement entropique ; ensuite la densification des jonctions ou leur allongement oblige à une réorganisation lente du réseau afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre qui doit prendre en compte une contribution enthalpique.

L'évolution du module de cisaillement à l'équilibre G_e traduit directement l'augmentation du nombre des jonctions formées soit en augmentant la concentration en calcium soit en augmentant la concentration en pectine à rapport constant. L'augmentation de la force ionique entraîne quant à elle, une augmentation du module, à R et C constant, car elle doit favoriser la formation de plus de jonctions en permettant le rapprochement des chaînes.

CONCLUSION

Le grand nombre de paramètres qui interviennent dans la gélification des pectines permet une grande variabilité de leur propriétés mécaniques. Mais il ressort que tous ces gels présentent un mécanisme de formation identique et d'autant plus rapide que le nombre de jonction formées sera grand. Le produit final est un solide visco-élastique à caractère très élastique ce qui implique que les jonctions formées sont permanentes à l'échelle de temps considérée.

Ces résultats rhéologiques doivent être corrélés avec des mesures structurales et thermodynamiques pour préciser la nature des processus mis en jeu au cours de la gélification.

REFERENCES

1. De Vries, T.A., Rombouts, F.M., Voragen, A.G.J. and Pilnik, W. (1984). Carbohydr.Polym. 1984, 4, 89-101.
2. Michel, F., Thibault, J.F. and Doublier J.L. (1981). Sci. Alim., 4, 569-576.
3. Powell, D.A., Morris, E.R., Gidley M.J. and Rus, D.A. (1982). J. Mol. Biol., 153, 517-531.

Posters

Formulation des poudres en pharmacie: qualité rhéologique des matières premières et qualité pharmaceutique

Dominique Chulia

Laboratoire de Pharmacie Galénique
U.F.R. de Pharmacie
2, rue du Docteur Marcland
87025 - LIMOGES Cedex (F).

RESUME

La conception et la fabrication des formes galéniques sèches (gelules, comprimés...) nécessitent une connaissance approfondie des matières premières, principes actifs ou excipients, aux plans chimique, physique et technologique. En effet, la qualité technologique des constituants d'une forme sèche conditionne toutes les étapes de la réalisation des médicaments. La connaissance et le contrôle de cet état technologique apportent une aide de première importance à différents niveaux:

- la caractérisation des matières premières,
- la formulation,
- la fabrication,
- la maîtrise de la biodisponibilité.

Le présent travail montre les apports des essais de résistance au cisaillement à ce domaine. Il aborde notamment les problèmes d'écoulement des matériaux pulvérulents au travers de la théorie et de la méthodologie de JENIKE. Quatre directions essentielles peuvent bénéficier de cette technique d'étude et sont illustrées par des exemples:

- caractérisation: la méthode permet un contrôle de qualité rhéologique,
- classification: il est possible de distinguer les poudres selon leur critère de coulabilité, c'est-à-dire de comparer des qualités rhéologiques, d'évaluer des améliorations technologiques, de chiffrer l'influence du temps, des opérations, de l'humidité,
- formulation: l'objectif de la formulation, dans le sens d'une optimisation de la coulabilité, est de conférer au mélange final un écoulement aisé ou libre (par granulation ou par addition d'adjuvants...),
- conception: la méthode permet de concevoir trémies ou silos (choix du matériau et dimensionnement).

INTRODUCTION

Le contrôle de la qualité physique des solides pulvérulents devient un point-clé. En effet, la qualité thérapeutique du médicament terminé dépend de sa qualité pharmaceutique. Celle-ci est directement liée, d'une part à la conception d'une formule prototype, et d'autre part, à la fabrication, c'est-à-dire à la reproduction d'unités en tous points semblables à ce modèle de départ (1).

La caractérisation du comportement à l'écoulement naturel est l'un des

principaux facteurs à contrôler. - Le plus souvent, sont mises en oeuvre des déterminations angulaires (angles de repos, de talus, de spatule...) pour leur facilité d'exécution et malgré leur inaptitude à rendre compte du comportement intrinsèque des poudres. Plus satisfaisante est la mesure de la compressibilité (évolution par tassement de la densité apparente) qui dans les cas simples est bien adaptée au contrôle de la qualité rhéologique. Cependant, dans les cas où la cohésion n'est pas négligeable, où le procédé tasse la poudre et où les fluctuations en fines, en humidité et en température sont probables, il est intéressant de recourir aux mesures de résistance au cisaillement. Il est important de pouvoir contrôler, puis garantir la reproductibilité des matières premières (2); c'est incontestablement, dans un premier temps le prix de la qualité médicamenteuse. C'est, dans un deuxième temps la voie qui permettra de donner aux matériaux pulvérulents, les propriétés leur conférant l'aptitude technologique recherchée.

LE COMPORTEMENT DES POUDRES: COMMENT?

La théorie et la méthodologie de JENIKE ont été mises au point initialement par leur auteur pour le dimensionnement des silos, mais la méthode, au delà de cet objectif initial constitue un des meilleurs outils de contrôle de la qualité rhéologique des matériaux particuliers seuls ou en mélange et ceci quel que soit précisément le niveau de cette qualité.

Une poudre, dans une trémie, ne peut s'écouler que si les forces de gravité sont supérieures aux forces de cohésion. Cette condition est assurée si l'orifice de sortie est supérieur au diamètre critique pour lequel il y a égalité entre les forces motrices et les forces de rétention: c'est équilibre est le critère d'écoulement de JENIKE.

La fonction d'écoulement de la poudre ou flow-function FF exprime la relation qui unit les forces de cohésion à la pression de consolidation et caractérise la poudre. Elle peut être mesurée expérimentalement grâce à la cellule de JENIKE; pour cela, il convient de déterminer, pour des contraintes de préconsolidation variables ($1 < \sigma_c < 15$ kPa), une famille de courbes de rupture ou courbes intrinsèques représentées dans le plan de MOHR par les profils $\tau = f(\sigma)$ (Fig. 1).

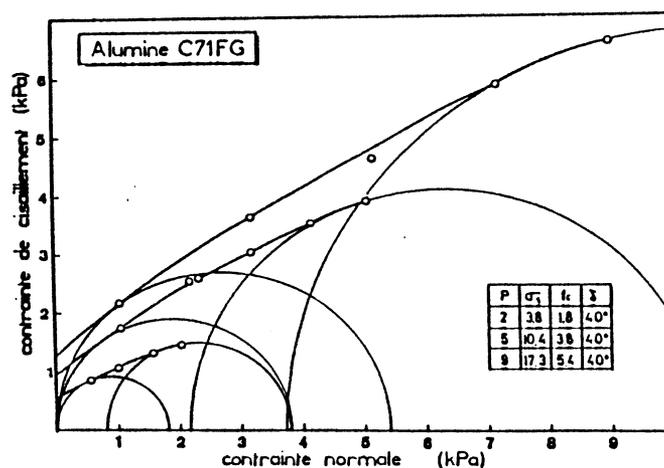


FIGURE 1 : Famille de courbes de rupture

Le cercle de MOHR tangent à la courbe intrinsèque et passant par son dernier point définit la contrainte principale majeure σ_1 . Le cercle passant par l'origine et tangent à la courbe de rupture donne la valeur de la con-

traînte effective de rupture f_c . L'ensemble des couples (σ_1, f_c) définit la fonction d'écoulement FF: $f_c = C_f(\sigma_1)$.

Par ailleurs, l'état de contrainte agissant à la sortie d'un convergent peut se représenter dans un plan de MOHR par le demi-cercle tangent à l'origine ($\bar{\sigma}_2 = 0$) et de diamètre égal à $\bar{\sigma}_1$.

Il est ainsi possible d'expliciter le critère d'écoulement de JENIKE.

Si l'état de contrainte agissant à la sortie du convergent peut être représenté par un demi-cercle situé sous la courbe de rupture, la poudre ne s'écoule pas. Par contre si l'état de contrainte est tel que le demi-cercle devienne tangent à la courbe, le matériau peut s'écouler.

Le diamètre de ce cercle limite est égal à f_c ; le critère de coulabilité peut s'écrire $\bar{\sigma}_1 = f_c$.

Les calculs développés à partir des équations de l'équilibre montrent que $\bar{\sigma}_1$ peut être exprimé en fonction de σ_1 et de la géométrie de la trémie. Le rapport $\sigma_1 / \bar{\sigma}_1$ représente le facteur d'écoulement lié à la conduite: ff (flow factor).

En portant sur un même graphique la fonction d'écoulement et la droite qui passe par l'origine et de pente égale à l'inverse du facteur d'écoulement, il apparaît que ces deux courbes se coupent lorsque $\bar{\sigma}_1 = f_c$. A gauche de ce point, $\bar{\sigma}_1 < f_c$, il n'y a pas d'écoulement; à droite l'écoulement est possible (Fig. 2).

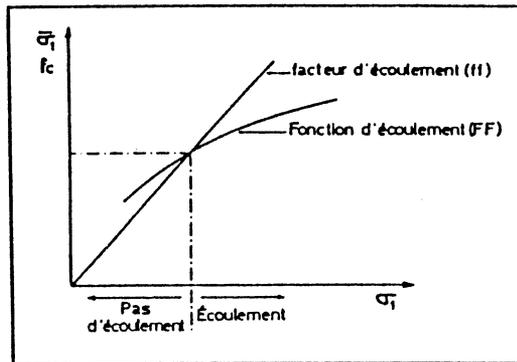


FIGURE 2 : le critère d'écoulement de JENIKE

Telle est très schématiquement décrite la théorie développée par JENIKE pour le dimensionnement des silos. Les exemples qui suivent illustrent les applications de la méthode aux préoccupations galéniques et son intérêt pour la caractérisation et la maîtrise de la qualité rhéologique des poudres.(3)

CONTROLE DE QUALITE

L'étude de la résistance au cisaillement des matériaux pulvérulents assure un contrôle de qualité, elle ajoute aux spécifications officielles de nature physico-chimique des spécifications d'ordre technologique directement liées à la notion de lot. Au même titre qu'elles sont soumises à un contrôle chimique, les matières premières peuvent subir un contrôle technologique destiné à vérifier de façon quantitative qu'elles sont conformes aux normes fixées par le fabricant ou au standard qu'il a défini.

La figure 3 rassemble les fonctions d'écoulement de quatre lots d'une poudre de fumeterre et montre la variabilité de ce matériel d'origine végétale.

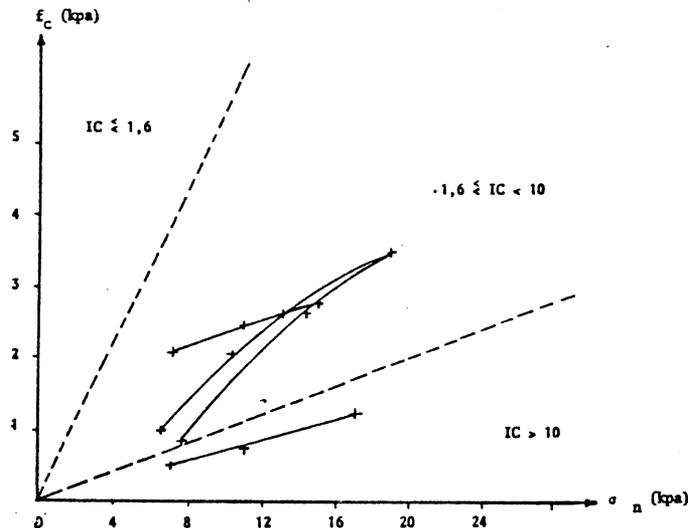


Figure 3.

FONCTIONS D'ÉCOULEMENT DE QUATRE LOTS DE FUMETERRE

CLASSIFICATION

La fonction d'écoulement apporte une estimation quantitative de l'aptitude à l'écoulement. Elle constitue donc un élément intéressant de classification et de comparaison. La poudre peut être caractérisée par un indice de coulabilité $IC = \sigma_1 / f_c$. Plus la fonction d'écoulement d'une poudre est haute en ordonnée, plus le diamètre critique garantissant son écoulement est important: la poudre s'écoule donc d'autant moins bien.

Il est ainsi possible de classer les poudres en quatre catégories:

- | | | |
|-----|-------------------|--|
| I | $IC > 10$ | <u>écoulement libre.</u> C'est vers ce type d'écoulement qu'il faut tendre. |
| II | $4 < IC \leq 10$ | <u>écoulement aisé.</u> Il nécessite des diamètres plus importants que la catégorie précédente mais en général, ne pose que peu ou pas de problèmes. |
| III | $1,6 < IC \leq 4$ | <u>poudre cohésive,</u> l'écoulement est difficile. |
| IV | $IC \leq 1,6$ | <u>poudre très cohésive,</u> l'écoulement gravitaire est impossible. |

Sont donc à rechercher les produits repérés dans les catégories II ou même I. Les excipients de ces catégories constitueront de meilleurs diluants, par exemple, d'autant plus que leur proportion dans la formule set toujours importante.

Sur la figure 4, le Paracétamol dit pulvérulent se repère dans la zone des écoulements difficiles. La granulation par voie humide du Paracétamol (P. granulé) ou son obtention par nébullisation (P. traité) améliorent de façon significative son aptitude à l'écoulement (4).

La technique est également utilisée pour étudier l'évolution d'un matériau au cours du temps (influence de l'humidité, du temps de consolidation, aptitude au mottage...).

FORMULATION

La technique peut constituer une aide efficace pour la formulation. En effet, les modifications technologiques effectuées sur une poudre ainsi que les additions d'adjuvants se font, dans le souci d'une optimisation de la coulabilité avec pour objectif de faire tendre le mélange final vers la zone des écoulements aisés voire des écoulements libres.

Il a été ainsi possible d'estimer l'incidence du stéarate de magnésium sur le paracétamol (Fig. 5) et de formuler de façon rationnelle gélules, comprimés et comprimés effervescents (4) (5) (6).

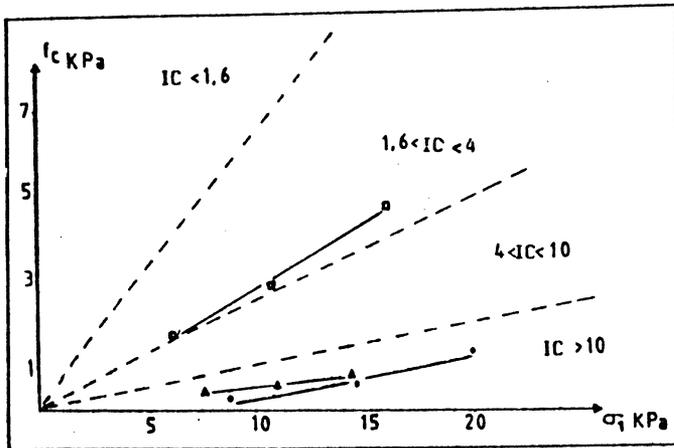
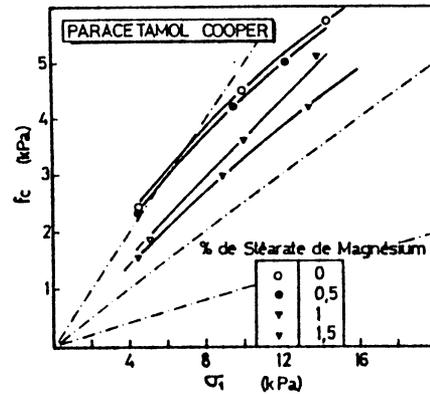


Fig. 4 : Flow function of the different Paracetamol.

- DC grade Paracetamol
- ▲ granulated Paracetamol
- pulverulent Paracetamol



Effet de l'adjonction de stéarate de magnésium sur la coulabilité du paracetamol.

Figure 5.

CONCEPTION DE MATERIEL

La théorie de JENIKE a été mise en oeuvre pour la conception de matériel. Les essais de cisaillement poudre-poudre pratiqués sur 25 mélanges formulés et les essais poudre-paroi (7) effectués sur trois surfaces d'aluminium et deux surfaces en acier inoxydable, ont permis de définir les paramètres de construction d'un mélangeur-réservoir de poudres:

- choix du matériau de construction
- détermination du diamètre de sortie et de la pente minimale qu'il convient de donner à la paroi du conteneur pour garantir l'écoulement en masse du matériau pulvérulent qu'il contient.

Ces résultats ont été corroborés par des essais en situation réelle (8).

CONCLUSION

Le présent travail illustre comment la mesure de la résistance au cisaillement, classique en mécanique des sols a pu être adaptée et utilement mise à profit pour la résolution de problèmes pharmaceutiques.

REMERCIEMENTS

Les travaux cités en référence 3 à 8 ont été réalisés au laboratoire de Pharmacie galénique et industrielle de GRENOBLE (Professeur A. VERAÏN.)

REFERENCES

1. VERAÏN, A. (1978). Journées Pharmaceutiques, PARIS.
2. DELEUIL, M. (1988). Les gelules. Journées de formation permanente Pharmacie. GRENOBLE Univ. J. FOURIER.
3. CHULIA, D., GONTHIER, Y. (1986). STP Pharma. 2, 221-228.
4. ABEBE, A. (1988). Méthodologie de formulation: application au cas particulier d'une forme effervescente de paracétamol. Thèse de doctorat Univ. J. FOURIER, spécialité Pharmacie, GRENOBLE.
5. REYSS-BRION, F., CHULIA, D., VERAÏN, A. (1984). Labo-Pharma. 32, 341-347.
6. BRUGUERA, J.L., CHULIA, D., VERAÏN, A. Pharm. Acta Helv. sous presse.
7. JIMENEZ, B., CHULIA, D., JEANNIN, C., LEMAITRE, P., VERAÏN, A. (1985). Pharm. Acta Helv. 60, 149-156.
8. JIMENEZ, B., CHULIA, D., LEMAITRE, P., OZIL, P., VERAÏN, A. (1986). Pharm. Acta Helv. 61, 282-291.

Rhéologie et analyse sensorielle en formulation cosmétique.

Nathalie Dartnell
Jean-François Tranchant

PARFUMS CHRISTIAN DIOR
45804 - SAINT JEAN DE BRAYE CEDEX (F).

A.Gayot
M.Traisnel

FACULTE DE PHARMACIE
Rue du Professeur Laguesse
59000 - LILLE (F).

RESUME

Les auteurs présentent une étude de corrélation entre des résultats physiques et l'évaluation sensorielle de la viscosité de produits cosmétiques simples.

La concordance entre ces résultats permet d'envisager une application en formulation comme un moyen objectif pour caractériser certaines qualités texturales des cosmétiques.

SUMMARY

We successfully studied a correlation between physical and sensorial results of viscosity measurements. In this way, a direct application in formulation would be possible to characterize some textural properties of cosmetics.

INTRODUCTION

Cette étude a été réalisée dans le but de compléter l'expérience de la formulation par des techniques physiques qualifiant et quantifiant certaines qualités des cosmétiques. En effet, si un produit cosmétique doit revêtir certaines qualités appréciées par le formateur dans le but d'une bonne acceptabilité par le consommateur, on peut se demander si les qualités rhéologiques du produit sont en corrélation avec certaines qualités texturales évaluées par le formateur. Cette interrogation a été motivée par les études de P.Sherman (4); Kostenbauer & Martin (2); Henderson & al. (3) qui remarquaient que l'étalement est un phénomène de cisaillement auquel on pouvait associer un gradient de cisaillement D calculable mathématiquement comme ceci :

$$D = \frac{dv}{dr} \quad v = \text{vitesse d'étalement}$$

$$\quad \quad \quad r = \text{épaisseur de la couche sur la peau}$$

Selon les théories de la psychophysique, les organes des sens doivent être capables d'assimiler, d'intégrer la contrainte de cisaillement ou le gradient correspondant à ce cisaillement et donc de ressentir les effets de la viscosité.

ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons donc cherché à corrélérer les qualités texturales et rhéologiques d'un produit par deux méthodes :

. une méthode physique objective = LA RHEOLOGIE pour mesurer la viscosité apparente.

. une méthode subjective = L'ANALYSE SENSORIELLE pour "mesurer" la consistance ressentie. Une analyse statistique permet d'analyser la corrélation existant entre les 2 types de résultats.

2.1 - Analyse sensorielle

Nous avons fait appel à l'utilisation des sens d'un jury composé d'une quinzaine de volontaires soumis à des épreuves normalisées de classement. Les échantillons leur sont présentés de façon anonyme dans des flacons numérotés, accompagnés d'instructions écrites quant aux critères d'évaluation : classer par ordre croissant (du plus fluide au plus épais) 3 échantillons à 3 étapes d'utilisation.

Etape n° 1 : dans le flacon

- Evaluation du mouvement du produit dans le flacon pendant l'inclinaison ou la secousse du flacon.

Etape n° 2 : pendant la prise du produit

- Evaluation de la difficulté à soulever le produit du récipient, écoulement de gouttes sous le doigt.

- Evaluation de la résistance à l'introduction d'un doigt dans le flacon, à la déformation en pressant à la surface ou entre pouce et index.

Etape n° 3 : pendant l'étalement d'une petite quantité de produit sur une surface de peau.

- Evaluation de la facilité du produit à glisser sur la peau avec un mouvement circulaire du doigt.

- Evaluation de l'épaisseur de la couche de produit entre le doigt étalant et la peau.

2.2 - Analyse rhéologique

- Les AGENTS GELIFIANTS induisent des comportements rhéologiques marqués aux gels et aux émulsions dans lesquels ils sont introduits. Nous avons donc étudié la nature de l'agent gélifiant, sa concentration, son PM, son solvant pour pouvoir "moduler à souhait" le comportement rhéologique de ces formes.

- Nous avons tracé des rhéogrammes "Contrainte" en fonction du "Gradient de vitesse" $\tau = f(D)$ sur un rhéomètre à contrainte imposé : Carrimed CS dans un large domaine de cisaillement puis transformé celui-ci en courbes "logarithme de la viscosité" en fonction du "logarithme du gradient de vitesse : $\log \eta = \log (D)$.

Nous avons choisi 3 produits ayant des courbes de vitesse se croisant nécessairement. A partir des valeurs théoriques de gradient de cisaillement données par SHERMAN (4), nous attribuons 3 domaines de cisaillement correspondant aux 3 étapes d'utilisation dans le test sensoriel.

(Fig. 1) =

RHEOGRAMME "TYPE"

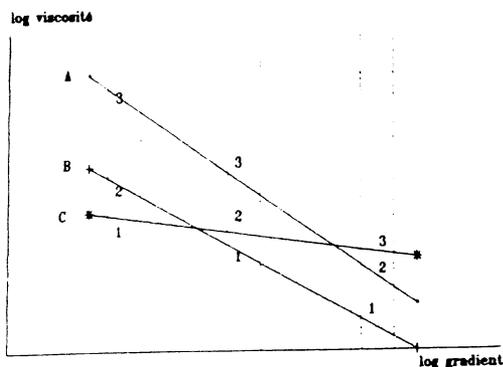


Figure 1

Domaine n° 1 = Etape n° 1 dans le flacon 0,5 à 5 s⁻¹
 Domaine n° 2 = Etape n° 2 prise de produit 10 à 50 s⁻¹
 Domaine n° 3 = Etape n° 3 étalement 100 à 500 s⁻¹
 Il est ainsi possible de donner un classement du plus fluide au plus visqueux.

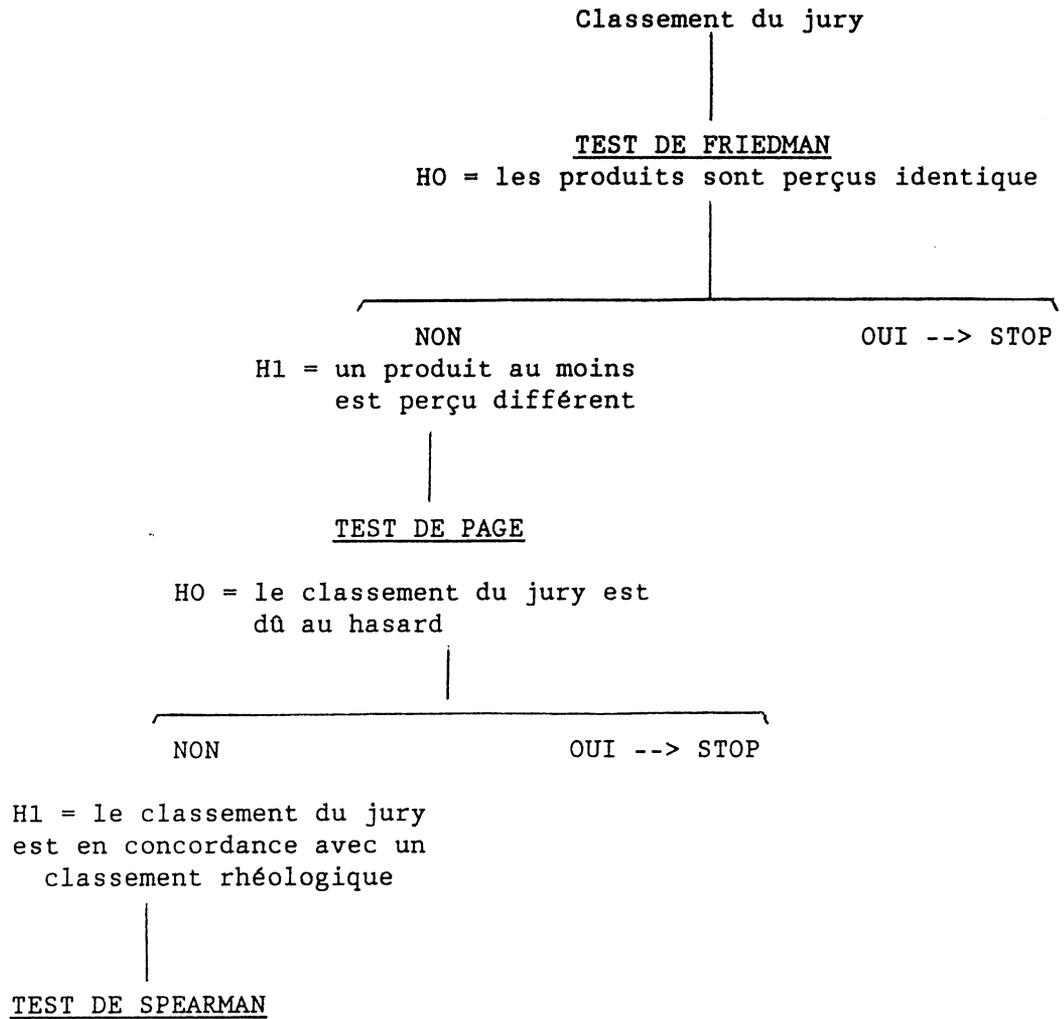
2.3 - Analyse statistique

La multiplication des essais a permis de se trouver dans des cas physiques différents.

- Les tests de Friedman, de Page, et de Spearman (1,5) nous ont permis de qualifier et quantifier la concordance existant entre le classement sensoriel et le classement rhéologique.

- Le raisonnement statistique fut le suivant :

(à chaque test, nous nous demandons si l'hypothèse nulle H₀ est vérifiée ou non)



Quantification de la concordance, coef. r

- 1 < r > + 1

Voici un exemple :

- Rhéogramme du test

Fig. n° 2 (G4 = n° 592, 8020 HHX = N° 863 75-25 = N° 95

Panellista	ETAPE N°1			ETAPE N°2			ETAPE N°3		
	I°302	I°303	I°304	I°302	I°303	I°304	I°302	I°303	I°304
1	3	2	1	2	3	1	2	3	1
2	3	1	2	3	2	1	2	3	1
3	3	2	1	3	1	2	2	3	1
4	3	2	1	2	3	1	1	3	2
5	3	2	1	3	1	2	2	3	1
6	3	2	1	3	1	2	2	3	1
7	3	2	1	3	2	1	3	2	1
8	3	2	1	3	1	2	2	3	1
9	3	1	2	3	2	1	1	3	2
10	3	2	1	3	2	1	2	3	1
11	3	1	2	2	3	1	3	1	2
12	3	2	1	3	1	2	3	1	2
13	3	2	1	2	3	1	2	1	3
14	3	2	1	2,5	2,5	1	2	3	1
15	3	1	2	3	2	1	1	3	2
16	3	2	1	3	1	2	2	3	1
	S-40	S-20	S-20	S-43,5	S-30,5	S-22	S-32	S-41	S-23

Tableau 1

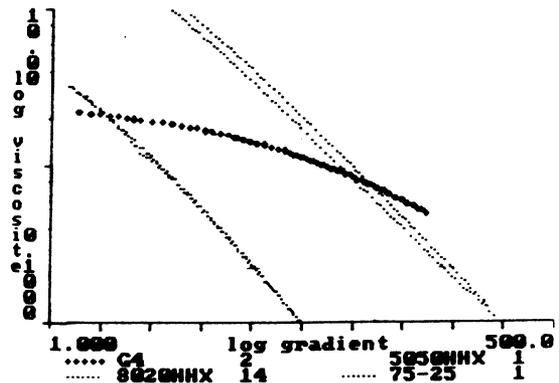


Figure 2

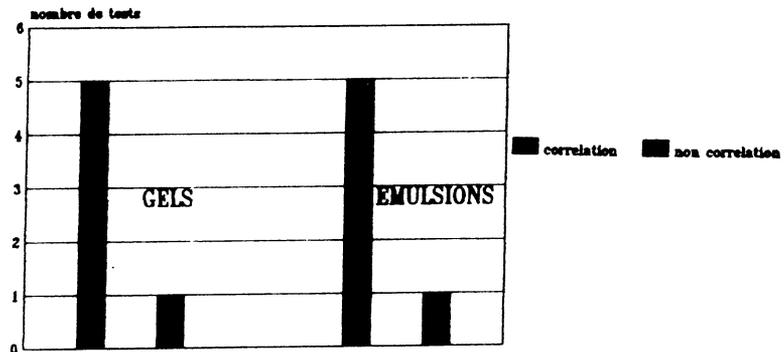
- Résultats de l'analyse sensorielle Tab. n° 1
- Analyse statistique

	Test FRIEDMAN	Test de page	Test de SPEARMAN
Etape n° 1	Fr = 26	L = 220	r = 0,87
Etape n° 2	Fr = 14,6	L = 207	r = 0,47
Etape n° 3	Fr = 6,1	L = 213	r = 0,65

CONCLUSIONS

Sur 12 essais réalisés, il y a concordance entre les classements rhéologiques et les classements sensoriels dans 10 cas.

Figure 3 RESULTATS DES CORRELATIONS



On peut donc dire qu'il existe une relation entre des propriétés rhéologiques et des propriétés organoleptiques d'une dispersion cosmétique.

Ainsi, l'étude rhéologique systématique peut être un élément intéressant pour la définition d'une texture en soutien de formulation.

On peut envisager l'optimisation d'une formule brute par la recherche d'une "courbe d'écoulement optimale" correspondant à une utilisation facile et agréable avec un mode d'application et un contenant donné.

REFERENCES

1. Cetena-Statistiques appliquée à l'exploitation des mesures-Masson.
2. Kostenbauer, H & Martin A.N. (1954) Journal of American Pharmaceutical Association, 43, 401.
3. Henderson N.L., Meer P.M., Kostenbauer H.B. (1961) Journal of Pharmaceutical Science, 50, 788.
4. Sherman.P (1972) SPC, 1, 54.
5. Tomassone, Flanzly (1977) Présentation synthétique de diverses méthodes d'analyse de données fournies par un jury de dégustation. Annales des Techniques Agricoles, 26, 373.

Comportement en fluage des pâtes de farine de blé. Application à la détermination des courbes d'écoulement.

O. Delbeke-Hennequin et B. Launay
ENSIA Département Science de l'Aliment
91305-MASSY (F)

RESUME

Le comportement en fluage-recouvrance des pâtes de farine de blé a été étudié à l'aide du Carrimed Controlled Stress Rheometer CS 100. Les corps de mesure utilisés sont les géométries cône tronqué-plateau et plan-plan. L'utilisation d'un modèle de Lethersich permet de déterminer un module de cisaillement G à partir des courbes de fluage et de recouvrance en géométrie cône-plan. Les résultats obtenus sont compatibles avec l'hypothèse de propriétés élastiques quasi linéaires, la non-linéarité du comportement étant attribuable pour l'essentiel à la viscosité. Le rôle des facteurs consistance et déformation totale sur la valeur de G est discutée. L'étude de la viscosité en régime permanent à partir des mesures en géométrie plan-plan montre que la loi en puissance est suivie, au moins à partir de $4,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ce qui permet de calculer la correction de contrainte correspondant à cette géométrie. La viscosité est beaucoup plus sensible à des variations de teneur en eau et de temps de pétrissage que ne l'est la consistance de la pâte. En outre, des pâtes de même consistance peuvent avoir des viscosités extrêmement variables.

INTRODUCTION

L'état pâteux, stade intermédiaire entre la farine et la plupart des produits cuits à base de céréales, correspond à un comportement viscoélastique très complexe, dépendant non seulement de la composition, mais aussi des traitements de transformation (pétrissage, laminage...), de la température et variant au cours du temps. C'est pourquoi, depuis qu'existent des laboratoires étudiant les céréales, les propriétés rhéologiques des pâtes ont suscité des recherches nombreuses, souvent empiriques. Ainsi, il est fréquemment admis - voir, par exemple, HLYNKA (1) - qu'un "bon équilibre" entre élasticité et viscosité est nécessaire pour obtenir des pains de qualité satisfaisante,

mais les conditions de mesure de ces caractéristiques sont rarement définies de façon rigoureuse.

MATERIELS ET METHODES

Les essais ont été réalisés avec le Carrimed Controlled Stress Rheometer CS100, appareil à contrainte imposée issu notamment des travaux de DAVIS et al. (2). Le système de mesure est composé de deux parties : un plateau inférieur sur lequel repose l'échantillon testé et un mobile auquel est imposé le couple C. L'axe du mobile est relié au système de mesure de la déformation γ .

Les corps de mesure utilisés dans ce travail sont le cône tronqué (angle $\alpha = 0,0698$ rad et rayon $r = 1$ cm) et le disque ($r = 2$ cm, épaisseur de la pâte $h = 0,2$ cm). La contrainte de cisaillement correspondant à un couple C est $\sigma = 3C/2 \Pi r^3$ pour le système cône tronqué-plateau (contrainte pratiquement homogène) et $\sigma_a = 2C/\Pi r^3$ pour la torsion plan-plan, σ_a étant calculé pour la périphérie du disque. L'angle de rotation résultant ϕ est mesuré. La déformation de cisaillement γ est donnée par :

$$\gamma = \phi/\alpha \quad (\text{cône-plan, } \alpha : \text{angle entre le cône et le plan})$$

$$\gamma = r\phi/h \quad (\text{plan-plan, valeur à la périphérie du disque}).$$

La pâte de farine est préparée de la façon suivante :

- teneur en eau de la pâte telle que la consistance ne dépasse pas 500 UB
- 6 ou 9 min de pétrissage avec le Farinograph Brabender (paroi externe du pétrin thermostatée à 25°C)
- repos de la pâte avant l'essai dans une boîte hermétique, à la température du laboratoire
- essai de fluage suivi de la recouvrance (figure 1).

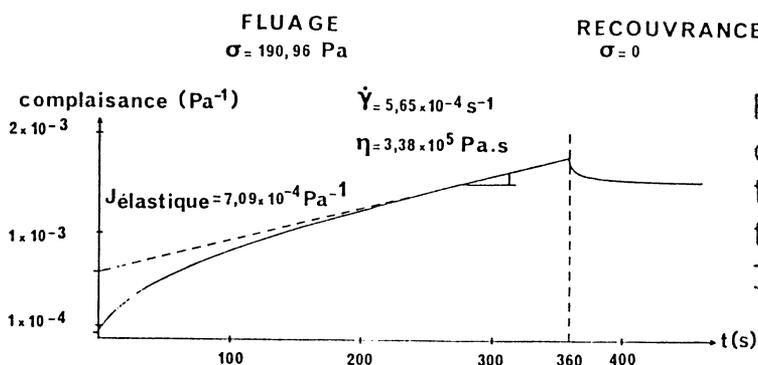


Figure 1. Exemple de courbe de fluage- recouvrance. Cône tronqué-plateau. Teneur en eau totale 46,4 %, consistance 300 UB.

Comportement en régime transitoire (fluage-recouvrance)

BLOKSMA (3) a montré que le modèle de LETHERSICH (figure 2) est bien adapté

pour décrire qualitativement le comportement en fluage-recouvrance des pâtes de farine. LAUNAY (4) a également utilisé ce modèle pour analyser quantitativement les courbes de relaxation en considérant que seules les propriétés d'écoulement variaient au cours de la relaxation. Il faut poser l'hypothèse $\eta_k \ll \eta$ et, en se basant sur les travaux antérieurs concernant la viscosité des pâtes de farine (5), introduire l'équation en puissance pour décrire celle-ci $\eta = K \dot{\gamma}^{\alpha-1}$, ou, en fonction de la contrainte, $\eta = K^{1/\alpha} \sigma^{1-1/\alpha}$.

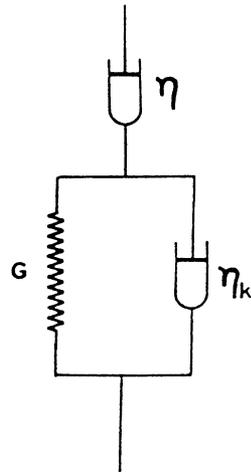


Figure 2. Modèle de LETHERSICH

La figure 3 représente l'influence de la déformation totale γ sur le module d'élasticité G calculé comme l'inverse de la complaisance élastique totale.

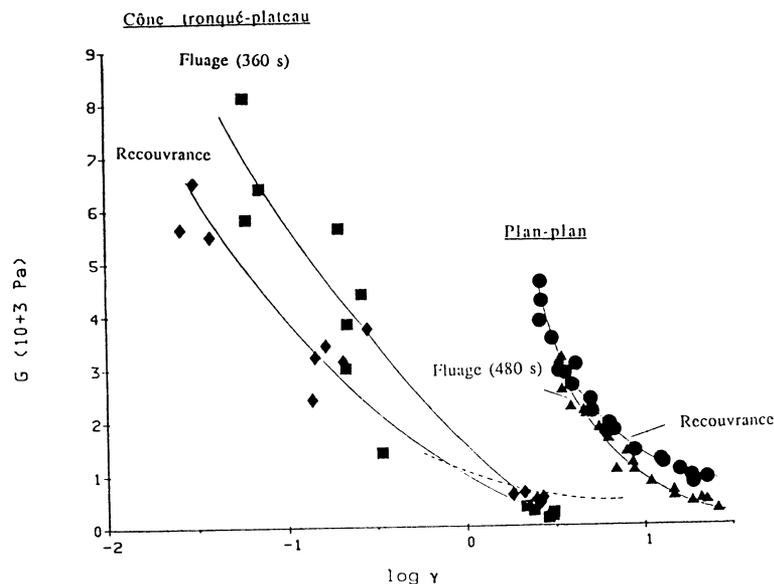


Figure 3. Influence de la déformation totale γ sur le module d'élasticité G .
---- valeurs d'après BLOKSMA et MEPPÉLINK (6) pour un temps de fluage de 900 s.

On observe que :

- les valeurs de G en recouvrance sont proches des valeurs en fluage, ce qui

permet de conclure que l'hypothèse d'un comportement élastique linéaire est admissible, au moins en première approximation

- G ne semble dépendre directement ni de la consistance (entre 300 et 500 U.B.), ni de la contrainte appliquée (ici entre 95 et 190 Pa)
- par contre, l'effet de la déformation mis en évidence à partir des courbes de relaxation (4), est confirmé : G diminue lorsque la déformation totale augmente. Un résultat analogue a pu être déduit (4) de résultats publiés par BLOKSMA et MEPPÉLINK (6).
- un décalage systématique et important est observé entre les valeurs obtenues avec les géométries cône-plan et plan-plan.

On ne peut donc pas interpréter la partie transitoire des courbes de fluage-recouvrance dans ce dernier cas. Tout se passe comme si la déformation à prendre en compte était bien inférieure à la déformation calculée à la périphérie du disque. Ce résultat est logique puisque la déformation, dont dépend la valeur de G , et donc du fluage et de la recouvrance élastiques observés, est maximum à la périphérie et nulle à l'axe.

2. Comportement en régime permanent (viscosité)

Courbes d'écoulement. A partir des courbes de fluage obtenues pour différentes valeurs de couple avec le système plan-plan, on constate sur la figure 4 que le comportement de type équation en puissance est parfaitement suivi, au moins jusqu'à $4,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ avec un exposant $\alpha = 0,33$ aux deux teneurs en eau étudiées. Le fait que la vitesse de cisaillement critique correspondant à l'apparition du plateau newtonien soit inférieure à $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ signifie notamment que le temps de relaxation caractéristique des entités qui doivent se désenchevêtrer, ou se désassocier, pour permettre l'écoulement est supérieur à $2,5 \times 10^3 \text{ s}$.

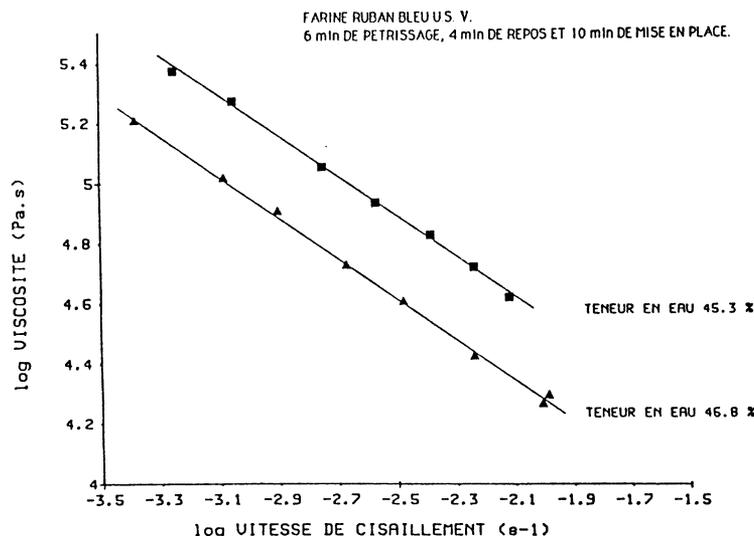


Figure 4. Courbe d'écoulement. Variation de la viscosité η avec la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ après correction de contrainte (voir texte). Temps de pétrissage 6 min., consistances 400 UB (45,3 %) et 300 UB (46,8 %), système plan-plan, 5 min. de fluage.

L'équation donnant σ_a n'est rigoureuse que pour les liquides newtoniens mais, lorsque l'équation en puissance est suivie, il est possible de calculer une valeur corrigée σ_c selon la méthode préconisée par WALTERS (7) :

$$\sigma_c = 3 \sigma_a (1 + d \ln C / 3 d \ln \dot{\gamma}_a) / 4, \text{ avec } d \ln C / d \ln \dot{\gamma}_a = \alpha$$

On observe que la viscosité est un paramètre beaucoup plus sensible aux variations de teneur en eau que ne l'est la consistance : une variation de la teneur en eau de 3 % se traduit par une variation de viscosité de 96 %, contre seulement 33 % pour la consistance.

Influence de quelques facteurs expérimentaux sur η . D'après le tableau I, on constate que :

- les propriétés d'écoulement sont stables entre 30 et 50 min de repos
- le temps de pétrissage semble avoir peu d'effet sur ces propriétés entre 6 et 9 min, pour la teneur en eau 42,1 %

On confirme également que η diminue si la teneur en eau augmente.

Tableau I. INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS EXPERIMENTAUX SUR LA VISCOSITE : η corrigée en prenant $\alpha = 0,33$ selon la figure 4 (8 min de fluage avec $\sigma_c = 3312,5$ Pa). Temps de pétrissage + temps de repos = 10,30 ou 50 min.

Teneur en eau (%)	42,1						43,25			44,3		
Temps de pétrissage (min)	6			9			6			6		
Temps de repos (min)	4	24	44	1	21	41	4	24	44	4	24	44
η (10+5 Pa.s.)	4,54	6,52	6,51	4,98	6,91	7,28	2,75	2,79	2,87	1,65	1,19	1,05

Viscosité à consistance Brabender constante. La figure 5 a été obtenue pour une série de farines de caractéristiques très différentes, avec des pâtes d'hydratation variable (45,1 à 48,8 %), mais de même consistance (300 ± 15 U.B.), afin de se rapprocher de la pratique industrielle où beaucoup d'essais technologiques sont effectués à consistance constante.

On observe qu'à une même consistance peuvent correspondre des valeurs de viscosité extrêmement différentes (rapport de 1 à 20). De plus, aucune corrélation n'a été observée entre les valeurs de viscosité et les valeurs de W de l'Alvéographe Chopin, ce qui montre que l'information déduite des valeurs de η n'est pas redondante par rapport à cet indice de qualité rhéologique utilisé en contrôle de routine.

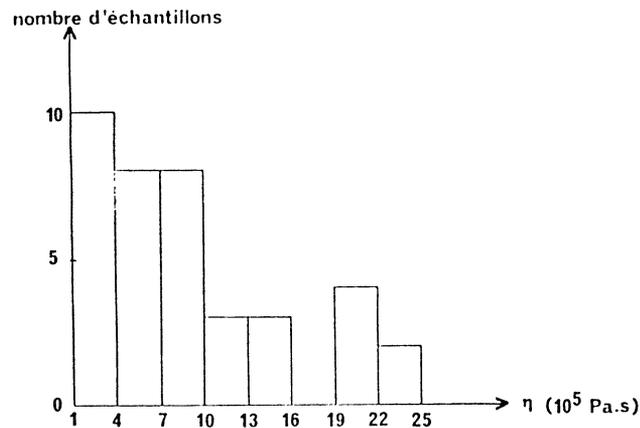


Figure 5. Histogramme de fréquence des viscosités pour une même consistance 300 ± 15 U.B. 5 min de fluage, $\sigma_c = 26,5$ Pa, η corrigée en prenant $\alpha = 0,33$ selon la figure 4.

CONCLUSION

Les essais de fluage en géométrie plan-plan paraissent très bien adaptés aux mesures de viscosité de produits de consistance élevée tels que les pâtes de farine, dont le comportement rhéologique est difficile à étudier expérimentalement. Cependant, la géométrie plan-plan ne peut pas être employée pour étudier les propriétés élastiques en régime transitoire. Il est donc nécessaire dans ce cas d'utiliser la géométrie cône-plan malgré les difficultés expérimentales supplémentaires que cela représente. Nous avons confirmé que la déformation totale est le facteur essentiel dont dépendraient les propriétés élastiques en cisaillement des pâtes de farine.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été partiellement réalisé grâce à une aide de la D.G.A.L. (contrat 86/18). O. Delbeke-Hennequin a bénéficié d'une convention CIFRE cofinancée par la société Générale Biscuit France (groupe B.S.N.).

BIBLIOGRAPHIE

1. Hlynka I. (1970). Baker's Digest 44, 40-57
2. Davis S.S., Deer J.J. et Warburton B. (1958). J. of Scientific Instruments, 2, 933-936.
3. Bloksma A.H. (1972). J. of Texture Studies 3, 3-17.
4. Launay B. Cereal Chemistry, accepté.
5. Launay B. et Buré J. (1973). J. of Texture Studies 4, 82-101.
6. Bloksma A.H. et Meppelink E.K. (1973). J. of Texture Studies 4, 145-153.
7. Walters K. (1975). Rheometry. Chapman and Hall ed., London.

Gélification comparée des mélanges à base de galactomananes
et autres hydrocolloïdes par rhéométrie rotative

J.P. GAIA, J.L. CHEVALIER et J.M. DUCLA.

Laboratoire de Génie Chimique - Ecole Supérieure de Chimie de Marseille
Avenue Escadrille Normandie Niémen 13397 Marseille Cédex 13

Résumé

Dans le cadre de recherches sur la valorisation de la graine de Tara, un travail a été effectué en collaboration entre l'Ecole Supérieure de Chimie de Marseille et la Société Française Hoechst.

Pour comparer le pouvoir gélifiant de solutions mixtes à base de galactomanane de Tara et d'autres hydrocolloïdes (tels que le xanthane ou le carraghénane) avec celui des mélanges à base de caroube, deux techniques de mesures ont été exploitées utilisant des rhéomètres rotatifs en régime permanent.

Pour les mélanges donnant des gels faibles à température ambiante, plusieurs cycles de cisaillement successifs d'intensité différente ont été imposés aux mélanges. Les allures des rhéogrammes ont permis de choisir différents paramètres rhéologiques qui ont été comparés en fonction de la nature du galactomanane et de la composition du mélange.

La seconde technique est basée sur l'étude de la gélification réalisée par refroidissement du mélange au sein même de la cellule de mesure du rhéomètre sous un gradient de vitesse de cisaillement constant. L'enregistrement des variations de la contrainte mesurée en fonction de la température donne des courbes de gélification faisant apparaître plusieurs parties : l'avant gélification, la gélification commençante, la gélification et éventuellement le palier ou la rupture, plusieurs paramètres ont pu être déterminés pour caractériser le phénomène : l'énergie d'activation, la température de gélification commençante, la contrainte de rupture; ils ont été étudiés en fonction de la composition des mélanges et de la nature des hydrocolloïdes pour mettre en évidence les effets de synergie dans les pouvoirs gélifiants.

A PROPOS DU SUIVI D'UNE GRANULATION HUMIDE A L'AIDE DE MESURES DE CONSISTANCE.

C.GAILLARD ¹, D. BOUVARD ², D. CHULIA ³, C. JEANNIN ⁴

1. Sanofi Bio Industries 84800 ISLE/ SORGUE

2. Institut de Mécanique de GRENOBLE BP 53X 38041 GRENOBLE

3. Laboratoire de Pharmacie Galénique Faculté de pharmacie 87025 LIMOGES

4. Laboratoire de Pharmacie Industrielle Faculté de pharmacie 38240 MEYLAN

RESUME

La conduite d'une granulation de poudres par voie humide peut être faite en mesurant l'évolution de la consistance du milieu au fur et à mesure du mouillage, jusqu'à l'aptitude à la granulation.

Nous avons essayé d'adapter au phosphate bicalcique granulé avec une solution de gélatine (SPG) des mesures telles que la puissance consommée pendant le mouillage, l'enfoncement d'un cône dans la poudre humide, la déformation et la résistance à la rupture d'un compact cylindrique obtenu par compression oedométrique en faisant varier le pourcentage de liquide ajouté à la poudre dans un mélangeur à socs (LODIGE) avant passage sur une grille calibrée.

Après séchage et calibrage, les granulés sont soumis à une estimation du taux de fines et du diamètre moyen qui peuvent traduire le pourcentage de poudres agglomérées et indirectement la résistance mécanique des granulés obtenus; Ces mesures sont aussi une expression de l'effet liant apporté par la gélatine.

C'est l'essai de compression simple qui est apparu comme le plus fiable et représentant le mieux l'évolution de la rhéologie au cours du mouillage, c'est aussi un moyen de définir le volume optimal de solution liante.

INTRODUCTION

Dans l'industrie pharmaceutique, l'amélioration de l'aptitude à l'écoulement et à la cohésion des poudres peut être obtenue par la granulation. Le procédé par voie humide qui comporte un mouillage et un malaxage par une solution renfermant un agent liant et un solvant, suivis du passage au travers d'une grille calibrée (partie active du granulateur), provoque une augmentation de la taille moyenne des poudres en créant des liaisons interparticulaires sous l'action de 2 mécanismes principaux, dissolution et recristallisation ou enrobage par un liant qui soude les particules entre elles (1)(2).

Lors de la conduite du procédé, il est important de suivre l'évolution de la poudre au cours de son humidification, compte tenu de l'action combinée du cisaillement et de la consolidation (3) apportés par le granulateur. En effet, la transformation en granulés suppose une cohésion des poudres humides suffisante, sans atteindre l'état pâteux.

Dans ce travail, nous nous proposons d'appliquer quelques méthodes de mesures différentes dans leur principe, permettant de situer l'évolution de la rhéologie des poudres humides jusqu'au point d'aptitude à la granulation.

MATERIELS ET METHODES

Formule

Phosphate bicalcique 99 % produit à granuler (insoluble dans l'eau)
 Acide benzoïque 1 % traceur d'homogénéité Pour un lot de 1384 g
 Gélatine SPG * en solution aqueuse à 10 % (m/v) solution liante

Expérimentation

phase d'humidification :

Les poudres de départ (phosphate et acide benzoïque) sont mélangées dans un mélangeur à socs (LODIGE) à 300 tpm pendant 10 minutes.

La solution de gélatine S.P.G à 10 % est versée sur les poudres dans le mélangeur malaxeur à 90 tpm, à l'aide d'une pompe volumétrique (MOINEAU débit de 100 ml/min).

Lors de l'addition du liquide, la puissance consommée par le moteur est enregistrée en continu (figure 1). D'après LEUENBERGER (1) le tracé obtenu peut être décomposé en 4 parties :

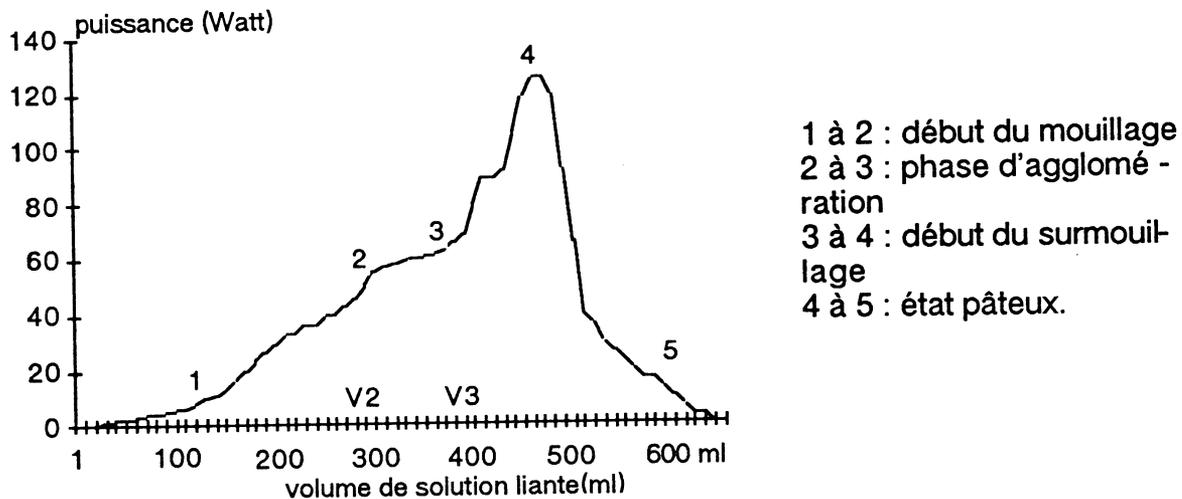


Figure 1: Enregistrement de la puissance consommée

D'après LEUENBERGER (1), le volume de liquide nécessaire à la granulation doit être compris entre V2 et V3.

Nous avons décidé de mouiller les poudres avec les volumes: minimal (V2), moyen, maximal (V3), un volume inférieur au volume minimal et un volume supérieur au volume maximal, soit respectivement 18, 22, 25, 29 et 32 % de liquide de mouillage (v/m).

Sur les granulés humides nous mesurons

* La valeur de l'enfoncement d'un cône (4)(5) de 30° et de 80 grammes (Norme Afnor) dans l'échantillon de poudre placé dans une cellule de 50 mm de diamètre et de 42 mm de hauteur, consolidé par un tassement sur table vibrante pendant une minute.

* La pression de consolidation des poudres pour 40 % de porosité.

La valeur de 40 %, qui est celle classiquement utilisée (6) a été choisie en prenant la valeur intermédiaire entre des poudres à faible et à forte cohésion. La

* gélatine SPG, SANOFI BIO INDUSTRIES 84800 ISLE/SORGUE

consolidation se fait sur une presse à 2 plateaux dans un moule de 40 mm de diamètre et de 95 mm de hauteur, selon une direction parallèle à la génératrice de ce cylindre. La pression est mesurée à l'aide d'un anneau dynamométrique de 100 kgF.

* La contrainte et la valeur de la déformation à la rupture du compact démoulé pendant un essai de compression simple.

Sur le granulé sec (séché en lit fluidisé pendant 20 minutes à 55°C et calibré à l'aide d'une grille D:1mm), nous déterminons le diamètre moyen par analyse granulométrique (Tamisoir 5 min) et le taux de fines particules (inférieures à 125 µm).

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant

% de mouillage (v/m)	GRANULE HUMIDE					GRANULE SEC	
	Puissance Moteur (Watt)	Enfoncement pénétromètre (cm)	Pression consol. (bar)	Pression rupture (bar)	Déformation (dL/L) %	Diamètre moyen (µm)	Taux fines (%)
18	40	2.14	5.6	0.419	1.65	110	54.7
22	49.7	1.94	2.6	0.218	1.60	260	36.2
25	61.2	1.80	1.3	0.097	1.70	340	22.7
29	67.8	1.55	0.84	0.035	1.40	360	29.6
32	surmouillage	-	-	-	-	-	-

DISCUSSION

Granulé humide

La profondeur d'enfoncement du pénétromètre diminue avec l'addition de liquide, traduisant une augmentation de cohésion mesurée également par l'augmentation de la puissance consommée.

Selon LEFLAIVE (4) cette cohésion peut être reliée à l'enfoncement du cône par la relation : $Cu = k \cdot \frac{Q}{h^2}$

avec $Cu =$ cohésion (bar)

$Q =$ poids du cône et des parties mobiles (Kg)

$h =$ profondeur de pénétration du cône (cm)

$k =$ valeur empirique liée à la nature du milieu

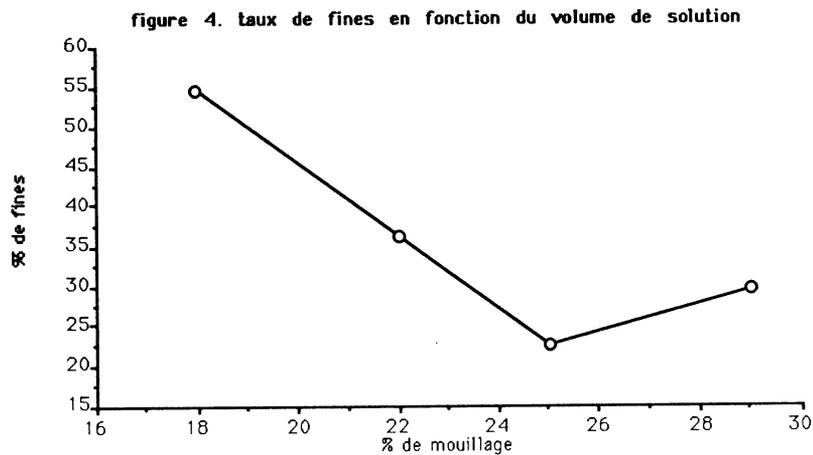
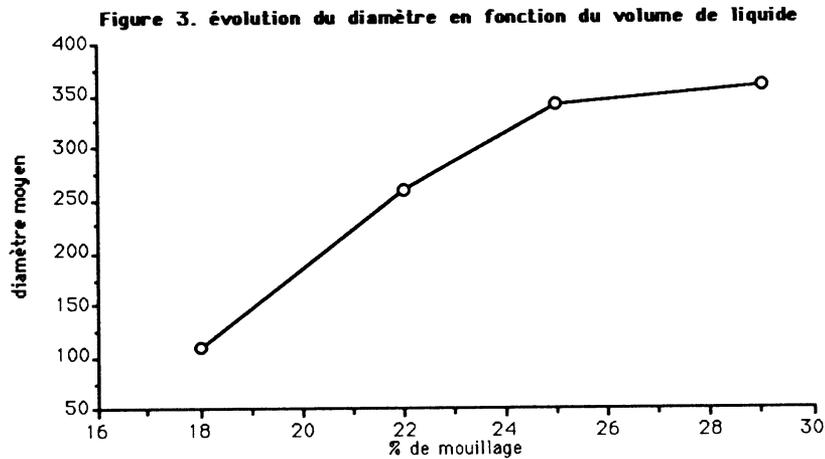
L'essai de compression simple montre une diminution importante de la pression de consolidation et de la contrainte de rupture avec l'augmentation de liquide, par contre les déformations sont du même ordre de grandeur.

D'après les courbes contrainte-déformation (figure 2.) pour un faible pourcentage de mouillage la contrainte est assez élevée, mais le produit est fragile puisque la rupture intervient dans la partie linéaire de la courbe ; au fur et à mesure de l'augmentation de liquide, le mélange devient de plus en plus ductile.

Granulé sec

La taille moyenne du granulé calibré augmente avec l'addition de liquide, elle semble atteindre une valeur limite (figure 3).

Le pourcentage de fines (poudre initiale non liée et effet du calibrage) diminue avec la quantité croissante de liquide, traduisant une liaison interparticulaire grandissante tendant vers une valeur limite (figure 4.).

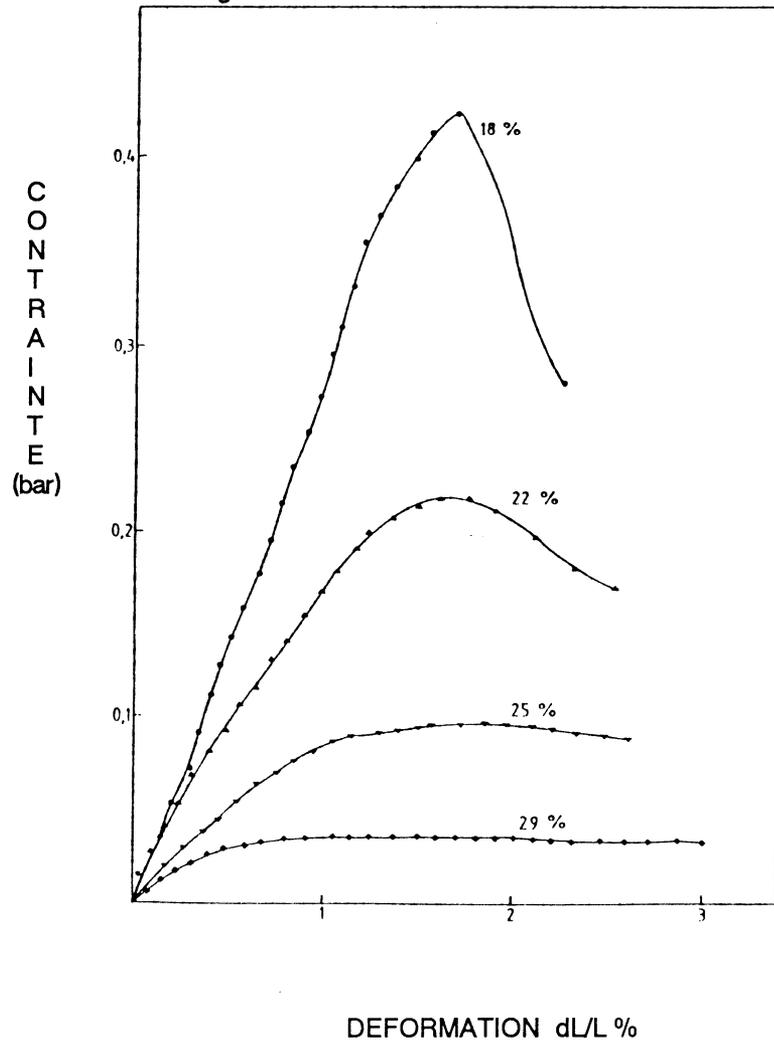


Les mesures effectuées sur le granulé humide recoupent les résultats obtenus par HOLM (6)(7); les courbes contrainte-déformation aident à situer le comportement mécanique, qui permet de fixer la zone de teneur en liquide pour laquelle la poudre perd sa fragilité pour devenir ductile et acquiert ainsi son aptitude à être granulée. C'est à la transition de ces deux comportements, qu'il faut fixer la teneur en liquide nécessaire soit pour cette expérimentation : de 22 à 25 % de mouillage. Quant au granulé sec, la valeur de 25 % correspond à une teneur pour laquelle la taille des grains et le taux de fines atteignent leur valeur limite.

CONCLUSION

Les méthodes de mesure traduisent l'évolution de la rhéologie du phosphate bicalcique sous l'effet d'une granulation réalisée avec la gélatine SPG comme liant. L'essai de compression simple s'est avéré le plus démonstratif de l'évolution de la poudre en cours d'humidification; seul la longueur de l'essai pourrait être un obstacle (non négligeable) à son adoption pour le suivi d'une granulation. Par contre, il est possible d'y voir un moyen de mieux prévoir le comportement au mouillage des matières premières.

Figure 2. Courbes contrainte / déformation

REMERCIEMENT

Le travail à été effectué dans le cadre d'une collaboration entre Université J. FOURIER et la société SANOFI BIO INDUSTRIES .

REFERENCES

1. Leuenberger, H. , Imanidis, G. (1986) Pharm. Technol., March, .56-73.
2. Fedors, R.F., Landel, R.F. (1979) Powder Technol. 23, 219-223.
3. Le Marchand ,P. (1987) in Nouvelles applications de la méthodologie du génie des procédés. 1 (4), 64 -69.
4. Leflaive, E. (1971) Bull. liaison Labo. P. et Ch., 50 123-131.
5. Paute, J.L. ; Mace, Y. (1968) Bull. Liaison, Labo. Routiers P. et Ch., 33 105-116.
6. Holm, P. et al (1985) Powder Technol. 43, 225-233.
7. Holm,P. et al (1985) Powder Technol. 43, 213-223

PROPRIETES A LA RUPTURE D'UN MATERIAU SOUPLE FISSURE SOUS SOLLECITATIONS BIAXIALES

HUCHON R., POUYET J.

Laboratoire de Mécanique Physique. U.R.A. n° 867
351, cours de la Libération,
33405 TALENCE Cedex.

RESUME

La recherche de caractéristiques à rupture de matériaux fibreux tels que le papier est récente. Leur détermination en situation uniaxiale se heurte souvent à des problèmes de flambement. Nous présentons ici les résultats relatifs à deux cas de chargements (quasi uniaxial et équitension) en contrainte plane pour une fissure de longueur variable orientée dans les axes d'orthotropie d'un papier "bien lié" (Canson à 90 g/m²).

INTRODUCTION

L'influence de l'anisotropie du chargement sur les caractéristiques à rupture en situation biaxiale a été étudiée uniquement sur divers alliages d'aciers, d'aluminium et sur des polymères [1].

Pour les milieux hétérogènes, considérés comme naturellement préfissurés tels que le papier, la définition d'un critère de rupture (F.I.C., Intégrale de Rice) est controversée. Elle a cependant été utilisée en situation uniaxiale [2]. En effet, ces critères se révèlent particulièrement utiles dans l'industrie de l'emballage (papiers, cartons ondulés), de l'impression (journaux) et pour l'élaboration du papier (optimisation du processus de fabrication).

L'étude de l'évolution de telles caractéristiques s'avère nécessaire en situation de chargement complexe car ces matériaux possèdent des propriétés différentes en traction et en compression, et se trouvent souvent en situation de flambement en raison de leur faible épaisseur.

1. ASPECTS THEORIQUES

1.1. Présentation

Pour une plaque isotrope chargée en contraintes planes et comportant une fissure (Fig.1) Eftis et Subramonian [3] ont établi l'expression du Facteur d'Intensité des contraintes (F.I.C.) en mode I et II :

$$K_I = \frac{\sigma \sqrt{\pi a}}{2} [(1+k) - (1-k) \cos(2\beta)] \quad \text{et} \quad K_{II} = \frac{\sigma \sqrt{\pi a}}{2} [(1-k) \sin(2\beta)]$$

Liebowitz et al. [4] montrent qu'il est possible aussi d'évaluer l'intégrale de Rice et que ces deux critères doivent être insensibles à la contrainte parallèle à la fissure.

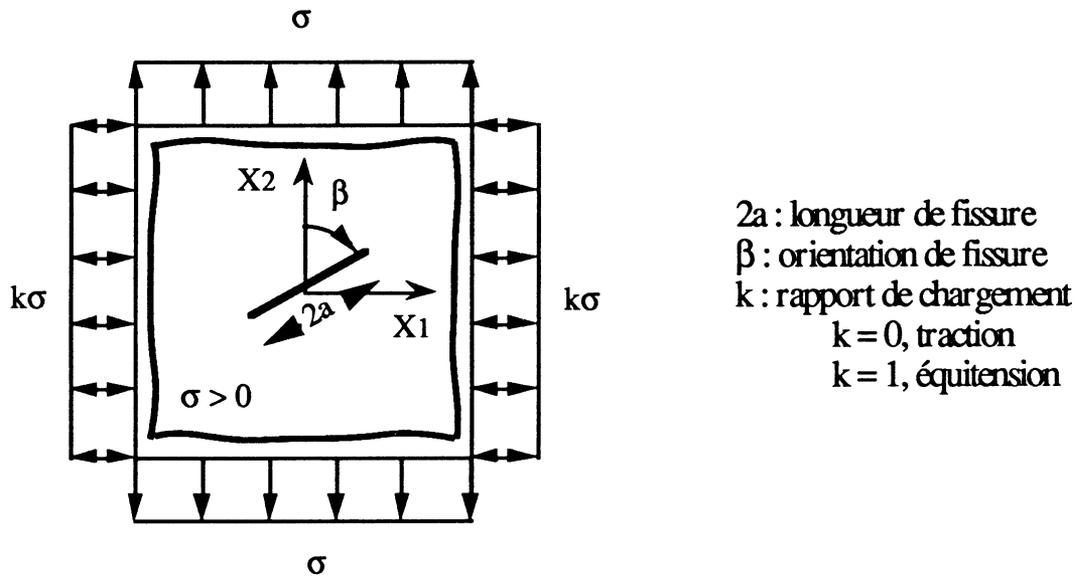


Figure1. Fissure plane dans un champ biaxial

1.2. Influence du chargement et du comportement

1.2.1. Biaxialité du chargement

D'après Eftis [3], dans le cas $\beta = \pi / 2$, la contrainte critique au seuil de fissuration croît de manière monotone avec k mais elle est insensible à la direction de fissure dans la cas particulier $k = 1$. L'expérimentation montre pourtant que dans le cas du P.V.C. et du P.M.M.A., il y a décroissance de cette quantité lorsque k augmente.

Des essais en contraintes planes conduits sur des alliages d'aluminium montrent que le F.I.C. augmente faiblement si k augmente. Les mêmes auteurs observent une propagation sous critique dans le cas de l'acier lorsque $k = 1$ qui ne modifie pas l'angle initial de propagation de la fissure, et attribuent cet effet à la plasticité du matériau. Jones et al. [1] rapportent que dans le cas du P.M.M.A. le chemin de fissuration dévie notablement de la direction initiale de fissure et formulent l'hypothèse que la propagation s'effectue selon la direction de la contrainte maximale alors qu'il n'en est rien pour le P.V.C.

L'effet global du rapport de chargement k est de modifier la taille de la zone plastique et de la réduire dans le cas de l'équitension [3].

1.2.2. Anisotropie du matériau

Pour Sih et al. [7], dans le cas d'un matériau orthotrope, lorsque la fissure est parallèle à un axe de symétrie matérielle, il est possible d'isoler trois modes de fissuration indépendants. Ceci est analogue au cas isotrope ; nous adopterons cette hypothèse dans notre étude.

Par contre, l'orthotropie affecte la contrainte parallèle à la fissure. Par exemple, en état de contrainte uniaxiale, cette contrainte diminue si le module d'élasticité correspondant décroît. Remarquons aussi que la contrainte de traction dans le sens perpendiculaire à la fissure peut conduire au flambement dans le sens de la fissure [8]. Ces remarques sont particulièrement importantes dans le cas du matériau papier étant donné sa faible épaisseur et de son caractère orthotrope.

Expérimentalement, on observe que le F.I.C. augmente pour des aciers lorsque l'anisotropie augmente [7].

2. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

2.1. Dispositif expérimental

L'installation mise au point au laboratoire [10] est une machine de traction biaxiale pouvant développer 1000 daN sur chaque axe à l'aide de deux vérins hydrauliques. Elle permet d'effectuer des essais sur une course de 50 mm à des vitesses de déplacement allant de 3,5 mm/mn à 200 mm/mn. L'instrumentation permet de mesurer les efforts et les déplacements imposés à l'éprouvette et d'en effectuer l'enregistrement à l'aide d'une acquisition automatique.

2.2. Définition de l'éprouvette

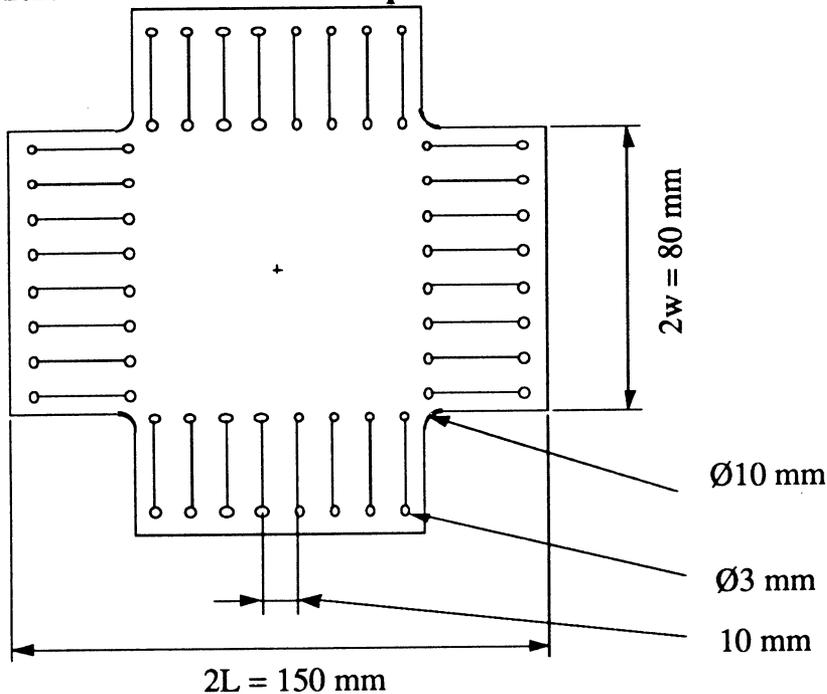


Figure 2. Eprouvette de traction biaxiale.

La géométrie de l'éprouvette cruciforme de fissuration adoptée (Fig. 2) est très proche de celle utilisée par d'autres auteurs [1], [4], [9].

A partir d'un modèle photoélastique on montre que ce type d'éprouvettes permet d'obtenir une distribution homogène du champ des contraintes. Oladimeji [9], en particulier, a fait une recherche de configuration optimale qui conduit au rapport de dimensionnement $(2L / 2w) = 1,8$. Cette valeur est la plus couramment adoptée dans ce type de configuration.

2.3. Méthodologie

2.3.1. Choix des longueurs de fissure

Pour la géométrie proposée le rapport de la longueur de fissure $2a$ à la dimension w doit être compris dans l'intervalle $[0,4 ; 0,55]$. Ceci conduit à une longueur maximale de fissure de 44 mm.

Dans le cas d'un matériau fibreux il faut d'après Chiang [11] que la longueur de fissure soit aussi environ 1000 fois plus grande que le diamètre moyen des fibres. Pour le papier ($d \sim 0,050$ mm) cette condition conduit à un rapport minimal (a / d) de 320, valeur pour laquelle l'auteur assure une altération maximale des valeurs du F.I.C. de l'ordre de 10 %.

Nous avons donc effectué nos essais avec les dimensions indiquées dans le tableau I.

2.3.2. Rapports de chargement

Pour nos investigations, nous avons choisi des rapports de chargement voisins de zéro et unitaires. Ceci doit permettre de mettre clairement en évidence l'effet de flambement toujours

observé par nous mêmes et d'autres auteurs [12] dans ce type d'essais lorsqu'ils sont pratiqués en uniaxial sur des papiers de grammage peu élevé (inférieur à 150 g/m²).

3. APPLICATION A UN PAPIER CALQUE

Nous donnons ici les essais effectués sur un papier calque (Canson) de 90 g/m².

Les fissures sont réalisées perpendiculairement au Sens Marche , la traction uniaxiale se faisant selon cette même direction (mode I) à une vitesse de déplacement imposée de 5 mm/mn.

Les essais ont été effectués dans les conditions standards de température (23 ° C) et d'hygrométrie (50% HR).

Les résultats présentés sont la moyenne de dix essais pratiqués pour chaque point de mesure.

3.1. Propriétés mécaniques en traction simple

Dans le tableau II, sont reportés les valeurs des modules de traction déterminés à partir d'essais uniaxiaux.

La détermination d'autres caractéristiques telles que le coefficient de Poisson et le module de cisaillement est délicate à effectuer pour le papier. Pour des papiers bien liés, celles-ci peuvent se calculer à partir du rapport des modules d'élasticité dans le Sens Marche et Travers en faisant l'hypothèse d'une distribution elliptique de l'orientation des fibres [13]. Ces modèles ont été testés et bien vérifiés pour une gamme étendue de papiers par Pouyet [14].

3.2. Propriétés à la rupture

Pour notre configuration d'essai (SM aligné avec la direction X₂) il est possible de déterminer le facteur K_I par les relations suivantes [5]:

$$\frac{K_I}{\rho} = \frac{\sigma_1}{G} \sqrt{\pi a} f\left(\frac{a}{w}\right), \quad f\left(\frac{a}{w}\right) = 1 - 0,1\left(\frac{a}{w}\right) + \left(\frac{a}{w}\right)^2$$

ρ , masse volumique
 G , grammage
 f , facteur de forme

Remarquons que cette évaluation est vraisemblablement inexacte car il n'existe pas de procédure standard pour la détermination de K_I en biaxial [1].

La contrainte critique est évaluée à partir de la force critique F₁ par la relation

$$\frac{\sigma_1}{\rho} = \frac{F_1}{2 G w}$$

3.3.1. Influence de la longueur de fissure

Nous pouvons noter la faible influence de la longueur de fissure sur le paramètre étudié (Fig. 3). Dans le cas équi-biaxial et pour a = 11 mm, les dispersions sont faibles : ceci est du au fait que les éprouvettes rompent très rapidement au niveau des trous qui y sont pratiqués dès que la fissure commence à se propager.

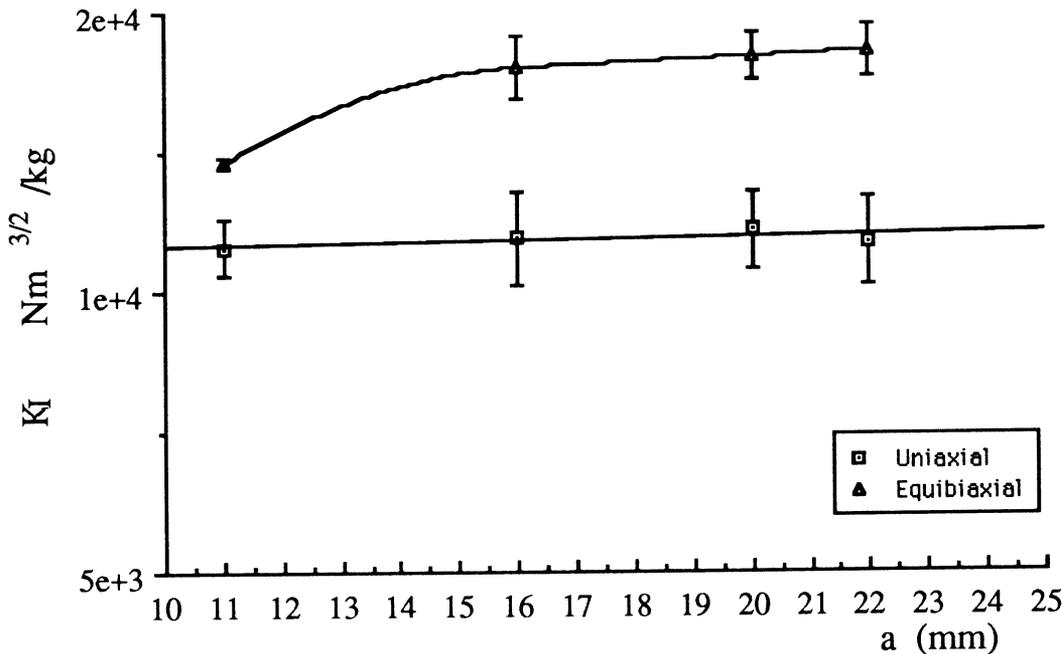


Figure 3. Variation du facteur d'intensité de contraintes spécifique.

Notons que pour $a = 22$ mm les phénomènes parasites déjà évoqués apparaissent de nouveau dans le cas équibiaxial, alors qu'ils sont toujours présents dans le cas uniaxial.

3.3.2. Influence de la biaxialité du chargement

Comme prévu, la valeur du F.I.C. est dépendante de la biaxialité du chargement (Fig. 3) pour ce type de matériaux. Le tableau I indique les rapports qui sont évalués au chargement critique. Dans le cas du chargement "uniaxial" les valeurs non nulles proviennent du fait que l'on applique une légère tension selon la direction X_1 avant l'essai. Dans le cas "équibiaxial" le rapport non unitaire signifie que nous effectuons les tests en déplacements imposés et que la biaxialité dépend des propriétés intrinsèques du matériau.

CONCLUSIONS

Les essais que nous avons effectués montrent la dépendance de ce type de critères au chargement qui est appliqué parallèlement à la fissure. Le matériau étudié semble donc être moins sensible à la fissuration.

Il apparaît au travers de cette étude, que la détermination de caractéristiques de fissuration en biaxial peut s'effectuer pour la configuration adoptée avec une longueur de fissure évoluant entre 32 et 40 mm et un rapport de chargement minimal 'bien choisi'.

TABLEAUX

Tableau I. Différents cas de charges et fissures.

Rapport de chargement k	Longueur de fissure en mm			
	11	16	20	22
uniaxial	0,13	0,17	0,18	0,19
équitension	0,63	0,72	0,83	0,84

Tableau II. Caractéristiques du papier Calque 'Canson'

G	ρ	Module SM	Module ST	ν_{MT}	ν_{TM}
g/m ²	kg/m ³	10 ¹⁰ Pa	10 ¹⁰ Pa		
90	1200	2,11	0,94	0,4	0,2

REFERENCES

- [1] JONES D.L., POULOSE P.K., LIEBOWITZ H., (1986). "The effects of biaxial loading on the fracture characteristics of several engineering materials". Eng. Frac. Mec., vol.24, n°2, 187-205
- [2] POUYET J., et al. (1989). "Investigation of the fracture toughness of paper". Mech. of Cellulosic and Polymeric Mat., The third joint ASCE/ASME mechanics conference, University of California, San Diego, 133-140
- [3] EFTIS J., SUBRAMOMIAN, (1978). "The inclined crack under biaxial load". Eng. Frac. Mec., vol. 10, 43-67
- [4] LIEBOWITZ H., LEE J.D., EFTIS J., (1978). "Biaxial load effects in fracture mechanics". Eng. Frac. Mec., vol. 10, 315-335
- [5] EFTIS J., (1987). "On the fracture stress for the inclined crack under biaxial load". Eng. Frac. Mec., vol.26, n° 1, 105-125
- [7] SIHG.C., PARIS P.C., IRWIN G.R., (1965). "On cracks in rectilinear anisotropic bodies". International J. of Frac. Mec., vol. 1, 189-203
- [8] ANG D.D., WILLIAMS M.L., (1961). "Combined stresses in an orthotropic plate having a finite crack". J. of Applied Mec., 372-378
- [9] OLADIMEJI M.K., (1983). "Plane-stress fracture testing of finite sheets under biaxial loads". Exp. Mec., 217-227
- [10] DUBROCA S., (1984). "Conception et réalisation d'une machine de traction biaxiale : contribution à l'étude rhéologique du papier". Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université Bordeaux I, N°1924
- [11] CHIANG C.R., (1987). "Inhomogeneity effect on the stress intensity factor". J. of Composite Mat., vol.21, 610-619
- [12] SILVY J., (1980). "Etude structurale des milieux fibreux". Thèse de Docteur d'Etat, Grenoble
- [13] STEADMAN R., FELLERS C., (1987). "Measuring the fracture strength of tough papers". International Paper Physics Conference
- [14] POUYET J., (1988). "Prédiction des caractéristiques mécaniques d'une feuille de papier dans son plan". Résultats non publiés.

LA RHEOLOGIE DE MASSE DE L'EAU DE MER

I.R. JENKINSON

Agence de Conseil et de Recherche océanographiques, La Vergne, 19320 La Roche Canillac.

Résumé

Les premières mesures de viscosité de l'eau de mer, publiées en 1903, ont été faites à l'aide d'un viscosimètre type Morton (tube capillaire) à une vitesse de cisaillement, q , estimée entre 10^3 et 10^4 s^{-1} . Les résultats des mesures similaires faites sur de l'eau, à une gamme de température et de salinité, ont été publiés en 1948. Cependant, à l'intérieur de la mer q se situe entre seulement 10^{-4} et 1 s^{-1} . De plus, en 1966 une augmentation de l'écoulement turbulent, due probablement à la sécrétion des polymères, ait été démontrée dans certaines cultures et floraisons naturelles d'algues planctoniques. Néanmoins, les résultats de 1948 sont toujours utilisés par les océanographes, en particulier pour le calcul de la dissipation de l'énergie turbulente, ϵ [$m^2 s^{-3}$].

L'observation que des bulles de gaz étaient empêchées de monter dans une floraison très intense d'une algue planctonique a été publiée en 1980, et un effet rhéologique a été proposé, puis la rhéométrie d'un nombre de cultures d'algues, publiée en 1986, a montré que certaines d'entre elles possédaient, au delà de la viscosité newtonienne de la phase aquatique, η_w , un surcroît de viscosité, η_E , et que $\eta_E = k \cdot q^P$, P étant une puissance entre 0 et -1,3, et k une constante. Plus récemment des mesures faites sur de l'eau de mer non florissante ont indiqué une valeur pour P de -0.9 à -1.6, avec $\eta_E \approx 10^5$ moins importante que celle requise pour la rétention des bulles. Dans une autre étude faite en mer, η_E avait une relation positive avec la concentration des algues planctoniques, ce qui renforce l'idée d'une origine phytoplanctonique pour cet épaissement. Il a été démontré théoriquement qu'un tel épaissement homogène, avec P fortement négatif, augmenterait considérablement et la taille et la durée des plus petits tourbillons (ceux qui dissipent l'énergie) dans la «cascade» turbulente. Ces tourbillons sont vus comme les unités hydrodynamiques dans lesquelles vivent les êtres planctoniques. La possibilité de figer, avec peu de matériel polymérique, leur micromilieu à l'intérieur d'une mer turbulente pourrait expliquer pourquoi certains êtres planctoniques le sécrètent.

La surface air-mer est couverte d'une nappe polymérique. Celle-ci, par sa rigidité, réduit la turbulence sous-jacente, et aussi l'échange des gaz et de la chaleur. Comme il existe un échange entre les polymères superficiels et ceux de la masse, la turbulence serait supprimée de plus par un épaissement de masse sous-jacent à la surface.

Il y a dans la mer beaucoup d'aggrégats organiques qui incorporent des organismes morts, de la matière fécale et des particules minérales collés en partie par des sécrétions biologiques. Les processus de floculation et de désaggrégation sont déterminés en grande partie par la contrainte de cisaillement turbulent ainsi que par celle produite par la descente des aggrégats due à la gravité.

L'eau de mer semblerait donc être digne de l'appellation «biomatériel». Etant hydro- et bio-dynamique ainsi que grumeleuse, la caractérisation de sa rhéologie et l'incorporation de celle-ci dans de modèles physiques, écologiques et même climatologiques nécessiteraient une collaboration interdisciplinaire, et constituent un défi porté à l'imagination et à la rigueur des rhéologistes aussi bien qu'à celles des océanographes.

EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DES PROPRIETES DU LAIT RECONSTITUE EMPRESURE.
COMPARAISON D'UNE TECHNIQUE ULTRASONORE ET DE L'ESSAI HARMONIQUE.

R. Mostefa, D. Durand,* J. Emery*, B. Launay et P. Relkin

ENSIA Département Science de l'aliment

1, Avenue des Olympiades - 91305 Massy (F).

*Laboratoire de physique de l'état condensé. Ultrasons.

Université du Maine - 72017 Le Mans (F).

RESUME

La cinétique de coagulation du lait par la présure peut être suivie à l'aide d'une technique ultrasonore. Le premier accroissement de l'absorption ultrasonore apparaît avant la floculation visible. Les propriétés viscoélastiques de la phase de gélification sont également étudiées dans les mêmes conditions expérimentales par un essai harmonique ce qui permet d'observer l'évolution de la partie réelle du module complexe en cisaillement.

La similarité de l'évolution en fonction du temps des paramètres ultrasonore et rhéologique permet d'avancer l'hypothèse que les deux techniques sont sensibles aux mêmes modifications structurales : agrégation des caséines micellaires et raffermissement du gel.

INTRODUCTION

La coagulation du lait est une étape fondamentale du processus fromager. Elle est composée de plusieurs étapes consécutives: l'hydrolyse enzymatique, la floculation des caséines micellaires et la formation d'un gel.

Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées pour étudier ce phénomène. Ces méthodes diffèrent par leur principe de mesure : chimique, optique, thermique, rhéologique. Une revue de ces techniques a été réalisée dernièrement (1).

Les techniques ultrasonores utilisant les vibrations de faible amplitude constituent un moyen d'étude sensible et non destructif. L'application de ces méthodes à l'étude de réseaux macromoléculaires est récente (2). Elle a montré que l'atténuation et la vitesse de propagation des ondes ultrasonores évoluent de manière différente dans la phase liquide et la phase gel.

Cette constatation nous a conduit à penser qu'on pourrait également observer un changement des paramètres acoustiques pendant le déroulement de la coagulation.

Ce travail, qui constituait l'objet d'un Diplôme d'Etudes approfondies (3) a eu pour but de comparer l'évolution du signal ultrasonore avec celle de la partie

réelle du module complexe de cisaillement en régime harmonique au cours de la coagulation-présure du lait.

MATERIEL ET METHODES

Reconstitution du lait

Toutes les expériences ont été réalisées à partir de lait écrémé en poudre reconstitué dans des conditions standardisées: 10 % de poudre, 1mM de calcium

et 0,1% de solution de thiomersal (100 g/l) destinée à protéger le lait qui sera laissé à une température de 30 °C pendant au moins 16 heures afin de permettre l'établissement des équilibres salins.

L'emprésurage s'effectue à raison de 1ml/l de lait à l'aide d'une présure animale congelée (HANSEN HALA) diluée au 1/10. Le temps $t = 0$ représente la fin de l'emprésurage.

Mesure des propriétés rhéologiques

Principe. Le principe de mesure du module complexe de cisaillement en régime harmonique consiste à soumettre le système étudié à une déformation $\gamma(t)$ tel que :

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

Si le comportement est viscoélastique linéaire, on obtient une contrainte $\sigma(t)$

$$\sigma = \sigma_0 \cos (\omega t + \varphi)$$

La valeur de l'angle de phase ($0 < \varphi < \pi/2$) dépend du caractère plus ou moins élastique du milieu. Le module complexe de cisaillement est défini par :

$$G^* = G' + iG'' = \sigma_0/\gamma_0 (\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad \text{où } \operatorname{tg} \varphi = G''/G'$$

G^* est indépendant de l'amplitude γ_0 de la déformation dans le domaine linéaire. G' et G'' représentent la partie réelle et imaginaire du module complexe, respectivement.

Dispositif expérimental. L'évolution de la viscoélasticité du lait au cours de la coagulation a été étudiée au moyen d'un appareil automatique le 'Rheometrics Fluids Rheometer' (RFR-7800) équipé d'un capteur 10 g.cm et travaillant en régime dynamique avec des déformations de faible amplitude. Nous avons utilisé la géométrie à cylindres coaxiaux. Nous avons eu recours à une méthodologie précédemment développée à l'ENSIA pour suivre la coagulation du lait emprésuré à de l'essai harmonique (4)

Mesure des paramètres acoustiques

Principe. Le principe de production des ondes ultrasonores consiste à appliquer un train d'ondes électriques (de durée variable) à un quartz piézoélectrique. Si la fréquence du train d'ondes correspond à la fréquence propre de vibration du quartz ou à l'une de ses harmoniques impaires, un train d'ondes ultrasonores longitudinales est émis. A la réception, ce dernier est converti en signal électrique (écho) qui est visualisé sur un oscilloscope.

Dispositif expérimental. La chaîne de mesure se compose de deux éléments :

a) Le système d'émission-réception des signaux représenté par un générateur (ATNE) qui fournit des trains d'ondes haute tension dont les fréquences utiles sont sélectionnées au moyen d'une batterie de bobines oscillatrices. Pour la méthode utilisant le traitement du signal , le générateur (Panametrics) délivre des ondes pulsées.

b) Les cellules de mesure

-L'interféromètre : utilisé pour la mesure de la vitesse et de l'absorption ultrasonore dans le lait non emprésuré.

-Cuve à deux voies : Contrairement à l'interféromètre, dans ce type de cellule, la distance x séparant les transducteurs est fixe. Ceci permet de suivre en continu l'évolution d'un système depuis l'état liquide jusqu'à la phase gel.

Mesure de l'absorption ultrasonore. Pour une onde plane, l'amplitude du signal reçu à la distance x de l'émetteur et au temps t est de la forme :

$$A_t = A_0 \exp (- \alpha \cdot x) \quad (\text{Neper. cm}^{-1})$$

où $\alpha = 1/x \cdot \ln A_0/A_t$

A_0 et A_t représentent l'amplitude du signal d'émission et α le coefficient d'absorption ultrasonore, respectivement.

Mesure de la vitesse. La mesure de la vitesse ultrasonore v est déterminée à partir du temps de transit t' dans un trajet x donné : $v = x/t'$

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Etude des propriétés rhéologiques en régime harmonique

Influence de la fréquence de mesure. L'évolution du module de conservation G' au cours de la coagulation est mesurée à une déformation de 2%. Le balayage en fréquence nous a permis de constater que la valeur de G' augmente avec la fréquence. Toutefois, cette augmentation n'a pas une influence importante sur la valeur des paramètres cinétiques (4). Ceci a été vérifié par la superposition des courbes en ordonnées réduites obtenes à des fréquences de 1 à 10 rad/s.

Pour l'ensemble des fréquences, la valeur de $\tan \phi$ est inférieure à 0.3 dès la première mesure. En outre, nous avons constaté qu'à la fréquence de 5 rad/s, la $\tan \phi$ présente en général des valeurs minimales. La mesure de la partie réelle du module complexe à cette fréquence correspond donc au milieu du plateau élastique.

Influence de la concentration en poudre de lait. L'évolution de G' au cours de la coagulation du lait à différentes concentrations en poudre (10 et 12%) est donnée sur la figure 1. Les courbes présentent trois phases distinctes : il y a d'abord un temps de latence pendant le premier quart d'heure où l'on n'observe pas de mesure détectable, dans un deuxième temps, G' augmente rapidement puis, dans une troisième phase, G' continue à augmenter moins rapidement et tend vers une valeur d'équilibre.

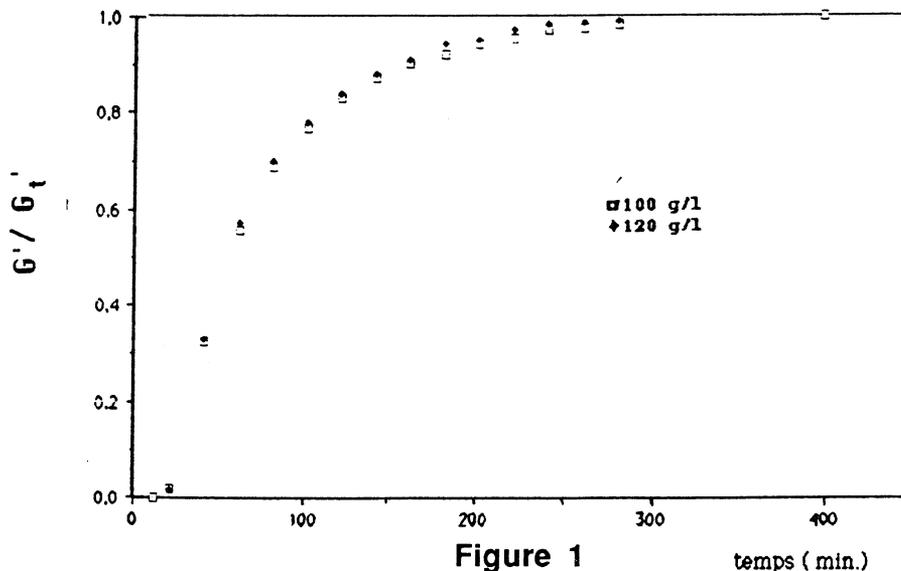


Figure 1
Courbe réduite des valeurs de G' en fonction du temps à différentes concentrations en poudre de lait.

Mesures des propriétés acoustiques

Mesure de la vitesse. A la température de 30 °C, la vitesse ultrasonore dans le lait à 10 % est de l'ordre de 1532 ± 10 m/s. Elle est très proche de celle mesurée dans de l'eau pure. Au cours de la coagulation, il n'a été observé

aucune variation de la vitesse à la précision des mesures près (10^{-3}).

Mesure de l'absorption ultrasonore. L'atténuation des ondes acoustiques est due aux effets combinés de la viscosité, de la conduction thermique et des phénomènes de relaxation. Ces phénomènes traduisent les interactions inter- et intra-moléculaires. La variation du coefficient d'absorption ultrasonore en fonction de la fréquence f dans le lait non emprésuré montre qu'il n'y a pas de phénomènes notables de relaxation au delà d'une fréquence voisine de 30 MHz.

L'exploration en fréquence nous permet d'appréhender l'existence d'un changement dans les propriétés acoustiques du lait emprésuré; c'est ce qui est illustré sur la figure 2 où l'on observe une diminution régulière du module de la FFT, avant et après le point de gel, pour les fréquences qui se situent de part et d'autre de la fréquence modale.

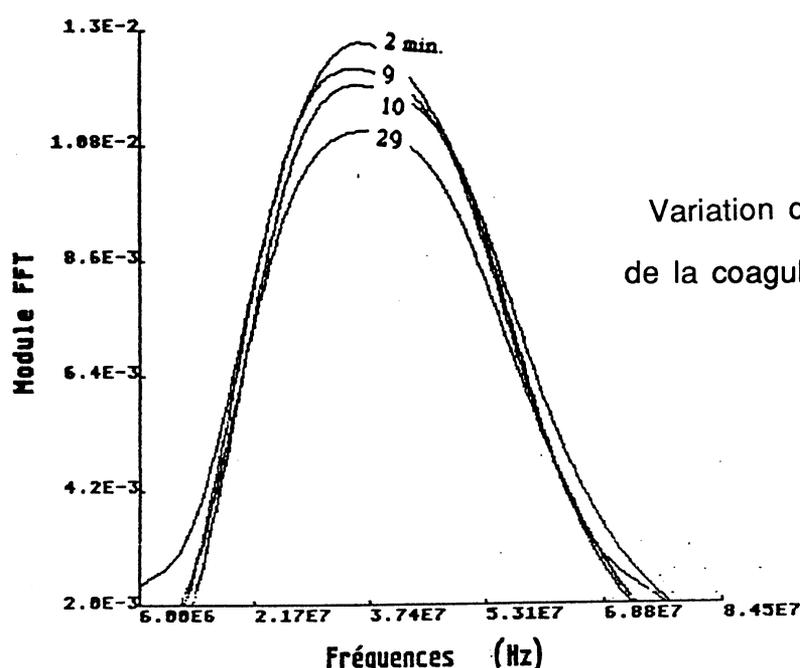


Figure 2

Variation du module de la FFT au cours de la coagulation

L'augmentation de l'absorption ultrasonore au cours de la coagulation est mesurée à 55 et 76 MHz, c'est à dire à des fréquences situées en dehors des processus de relaxation basse fréquence. L'examen des courbes obtenues montre que l'absorption est peu dépendante de la fréquence de mesure. Cet examen conduit également à distinguer trois phases : Un temps de latence pendant le premier quart d'heure où l'on a enregistré généralement une faible valeur négative de $\Delta\alpha/f^2$. Cette diminution de l'absorption coïnciderait avec la diminution de viscosité observée pendant les premiers stades de la coagulation. Au cours de la deuxième phase, $\Delta\alpha/f^2$ augmente rapidement, ceci peut être expliqué par l'agrégation des particules de paracaséine conduisant à la formation d'un coagulum. Dans une troisième phase, les propriétés ultrasonores du gel obtenu semblent évoluer vers une limite asymptotique aux environ de 200 minutes.

Les courbes obtenues par les deux techniques sont très proches si les échelles des ordonnées sont normalisées (fig.3).

CONCLUSION

Une nouvelle méthode objective et non destructive destinée à suivre en continu le processus de la coagulation-présure a été testée. Elle consiste à

mesurer l'absorption ultrasonore due à l'atténuation croissante des ondes acoustiques dans le milieu en cours d'organisation.

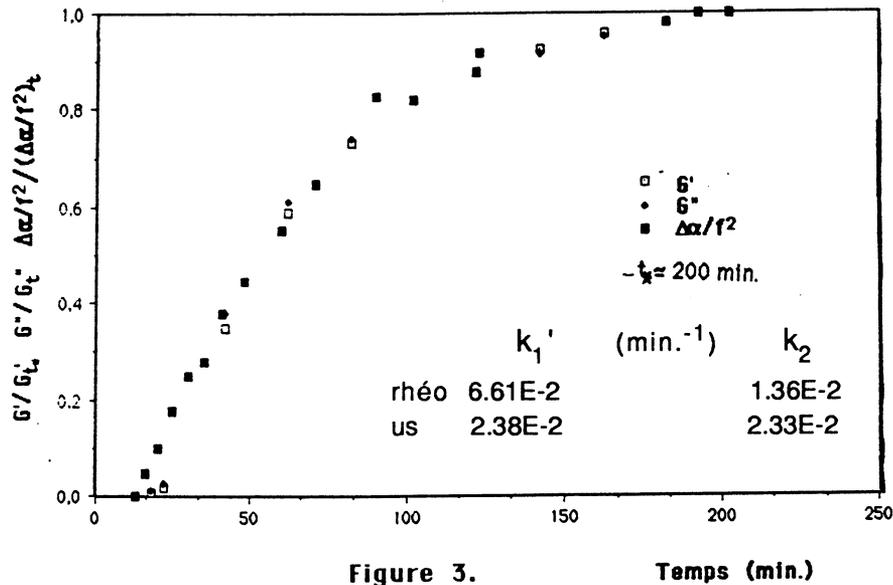


Figure 3. Comparaison des cinétiques obtenues par les méthodes ultrasonore et rhéologique et des constantes de vitesse correspondantes (k_1' , hydrolyse enzymatique, k_2 , coagulation) déduites du modèle proposé par Launay (4)

La similitude des courbes d'évolution de l'absorption ultrasonore et celle de la partie réelle du module complexe de cisaillement en régime harmonique nous amène à postuler l'existence d'une relation linéaire entre ces deux grandeurs, mais il est important de signaler que l'évolution cinétique de G'' , paramètre déterminé avec moins de précision, est en général quasi-superposable à celle de G' (4), comme on peut le vérifier sur la figure 3. Il apparaît donc que la méthode ultrasonore constitue une technique prometteuse pour étudier la coagulation (présure, lactique ou mixte) du lait, qui doit pouvoir être encore améliorée par traitement du signal (Emery et al., travaux en cours)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en partie dans le cadre de l'action incitatrice programmée (AIP) "étude des mécanismes de la coagulation du lait" financé par l'INRA.

REFERENCES

- (1) VAN HOOYDONK A. C. M., VAN DEN BERG G., 1988. Control & determination of the curd-setting during cheesemaking. Bull. FIL, n° 225, 1-10.
- (2) EMERY J. R., 1986. Application of ultrasonic techniques to the studies of the formation of macromolecular networks. Ann. Composites, 1-2, 89-108.
- (3) MOSTEFA K. R., 1989. Suivi de la coagulation enzymatique du lait : comparaison d'une technique ultrasonore et de la mesure des propriétés viscoélastiques en régime dynamique. Diplôme d'Etudes Approfondies, ENSIA Massy.
- (4) LEE K. T., 1986. Contribution à l'étude de la cinétique de coagulation du lait par la présure: comparaison de deux méthodes rhéologique. Thèse de Doctotat Ingénieur, ENSIA.

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN EXTENSION D'ELASTOMERES NON-VULCANISES

Michelle SALVIA

METRAVIB R.D.S. Département Matériaux
64 chemin des Mouilles
69130 ECULLY

RESUME

Les procédés industriels de transformation d'élastomères non vulcanisés, mettent en jeu des déformations à la fois en cisaillement et en élongation.

En particulier, dans tous les écoulements convergents, l'aptitude à subir une déformation en extension est une des principales propriétés exigées.

Les mesures en cisaillement très largement répandues ne suffisent en général pas pour prédire le comportement élongationnel de ces matériaux lors des processus de transformation.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique en élongation de mélanges élastomères industriels (EPDM, SBR).

Ces essais ont été réalisés à l'aide du Viscostrain, appareil développé par METRAVIB R.D.S. à partir de prototypes élaborés par l'EAHP et l'IMG.

Les résultats obtenus demandent à être approfondis, mais il est d'ores et déjà probable qu'ils sont d'un grand intérêt quant aux conséquences pratiques du comportement de la matière lors des processus de mise en oeuvre.

INTRODUCTION

La réalisation des pièces en élastomère passe par une étape de mise en forme (moulage, extension, calandrage) de la matière (gomme crue) avant vulcanisation du produit fini.

L'étude rhéologique de ces élastomères non-vulcanisés, permet de relier les propriétés de déformation, c'est-à-dire l'aptitude à la transformation aux paramètres moléculaires (masse moléculaire, polydispersité, pourcentage de cristallinité, ...).

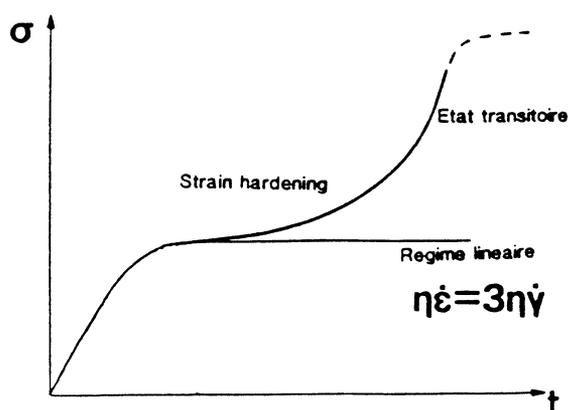
Les procédés industriels de transformation de ces matériaux (matériaux viscoélastiques) mettent en jeu des déformations à la fois en cisaillement, et en élongation. En particulier, dans tous les écoulements convergents :

- buse d'injection
- entrée de filière
- calandrage
- remplissage de moule,

l'aptitude à subir une déformation en extension est une des principales propriétés exigées.

Les mesures en cisaillement très largement répandues ne suffisent pas pour prédire le comportement élongationnel de ces matériaux lors des processus de transformation. En effet, la vitesse de déformation est importante (viscoélasticité non linéaire) et il apparaît un état transitoire (la relation de Trouton ($\eta_{\dot{\epsilon}} = 3 \eta_{\dot{\gamma}}$), exprimant un état stationnaire, ne s'applique plus) :

- aux temps courts : la croissance est identique à celle obtenue en régime linéaire,
- aux temps longs : on observe une augmentation des contraintes (stress hardening). Certains polymères présentent une absence "totale" de plateau, si le temps expérimental est trop court ou si la rupture de l'éprouvette se produit.



Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique en élongation de mélanges élastomères industriels :

- un copolymère d'éthylène-propylène (SBR)
- une série d'EPDM réalisée autour d'un EPDM de base :
 - * EPDM de base (référence EPDM A)
 - * EPDM de base + plastifiant (référéncé EPDM B)
 - * EPDM de base + charges non renforçantes (référéncé EPDM C)

Appareillage utilisé :

Les essais ont été réalisés à l'aide de notre appareil de mesure de viscosité élongationnelle le Viscostrain que nous avons développé à partir de prototypes élaborés par l'EAHP et l'IMG (Figure 1).

Conditions d'essais :

Les essais ont été menés à la température ambiante à vitesse de déformation constante ($0.5 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 1 \text{ s}^{-1}$)

La déformation maximum est de 1.7 hencky (choisie de manière à ne pas atteindre la rupture de l'échantillon lors de l'essai).

Résultats - Commentaires :

Les Figures 2 ($\dot{\epsilon} = 0.05 \text{ s}^{-1}$) et 3 ($\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$) montrent l'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps pour les 4 mélanges étudiés.

La viscosité élongationnelle atteint une valeur constante pour les deux valeurs de $\dot{\epsilon}$ sauf dans le cas de l'EPDM C.

Ces résultats mettent en évidence que :

- pour les mélanges EPDM A et EPDM B, les chaînes macromoléculaires ont assez de temps pour relaxer lors de l'essai et retrouver leur état d'équilibre ($\dot{\epsilon} < 1/2\tau$ où τ = temps de relaxation des chaînes macromoléculaires). Ainsi, la contrainte, et par voie de conséquence la viscosité élongationnelle, tend vers une valeur asymptotique,
- Dans le cas de l'EPDM C, il est probable que les charges ajoutées retardent les phénomènes de relaxation. Les chaînes n'ont pas assez de temps pour revenir à l'équilibre (pour des taux de déformation supérieurs, il y a rupture de l'échantillon) ; on observe donc une augmentation continue de la contrainte et de la viscosité élongationnelle.

Les Figures 4 et 5 représentent l'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps respectivement pour les mélanges SBR et EPDM C pour différentes vitesses de déformation. Ces figures mettent en évidence un comportement totalement différent pour les deux mélanges.

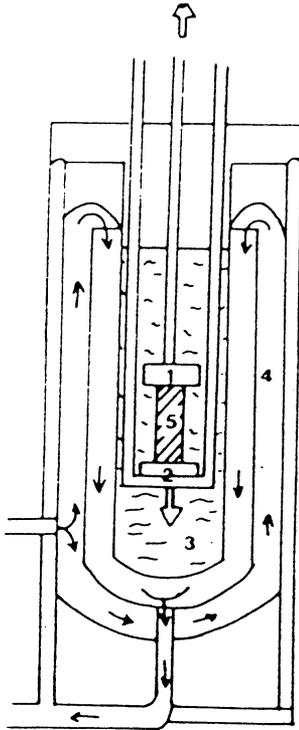
Dans le cas de l'EPDM C, deux remarques s'imposent :

- quelle que soit la vitesse de déformation, l'état stationnaire est atteint,
- on note une augmentation de la viscosité élongationnelle avec la vitesse de déformation.

Dans le cas du mélange SBR :

- quelle que soit la vitesse de déformation, on atteint toujours un plateau,
- on observe une décroissance de la viscosité élongationnelle avec la déformation.

Ces résultats demandent à être approfondis, mais il est d'ores et déjà probable qu'ils sont d'un grand intérêt quant aux conséquences pratiques du comportement de la matière lors des processus de mise en oeuvre. On sait par exemple que dans le cas de la fabrication de films ou de fibres à partir des polymères fondus, l'augmentation de la viscosité élongationnelle avec $\dot{\epsilon}$ est un facteur de stabilité. Il y aura donc lieu de s'intéresser plus à fond à l'influence de la η_c avec la $\dot{\epsilon}$ sur les conditions de mise en oeuvre des élastomères.



VISCOSTRAIN : Caractéristiques principales

- Mors autobloquants
- Déplacement symétrique des mors
- Etirement uniaxiale de 600 mm $\rightarrow \epsilon_{Hmax} = 4$ (pour un échantillon de 10 mm)
($\epsilon_H = \log(L/L_0)$ où L_0 = longueur initiale de l'échantillon ; L = longueur finale)
- Gamme de températures : 20° C \rightarrow 300° C ($\pm 0.25^\circ$ C)
- $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 4 s^{-1}
- $F = 0$ à 10 kg (précision de quelques grammes).

VISCOSTRAIN : Mode de fonctionnement

- $\dot{\epsilon} = \text{constante}$ déplacement relatif de mors exponentiel

$$\left(\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} \right) \quad L = L_0 \exp(ct)$$
- $\sigma = \text{constante}$

Après écoulement, on peut procéder à :

- une phase à $\dot{\epsilon} = 0$ ($c = \text{constante}$, relaxation)
- un sectionnement de l'échantillon (accès à ϵ remanente et élastique)
- une trempe à l'air par descente rapide du bain d'huile.

1. Mors supérieur
2. Mors inférieur
3. Bain d'huile inerte
compensateur de gravité
4. Echangeur double enveloppe
5. Echantillon

FIGURE 1

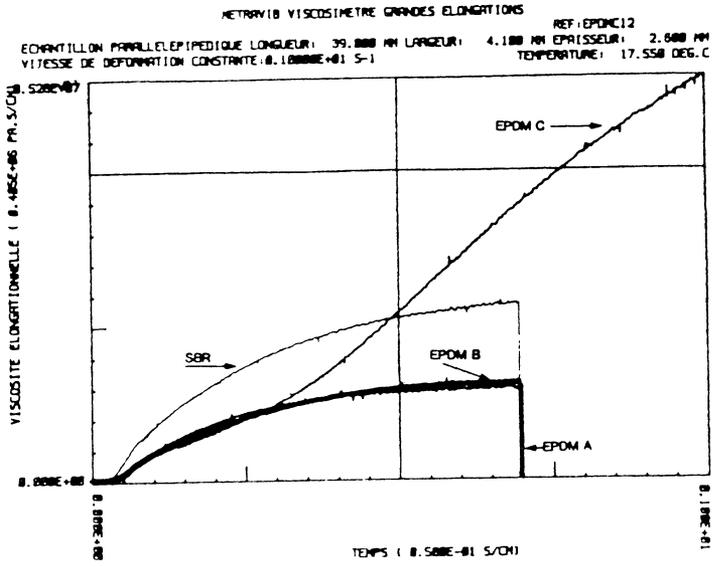


FIGURE 2

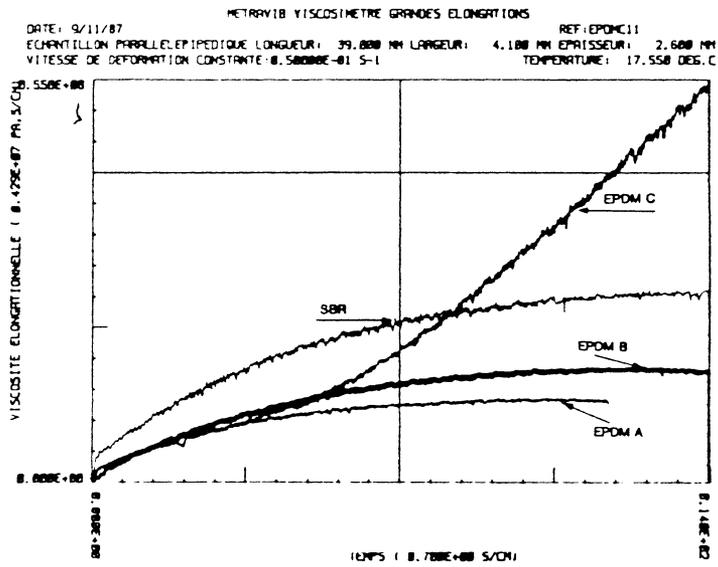


FIGURE 3

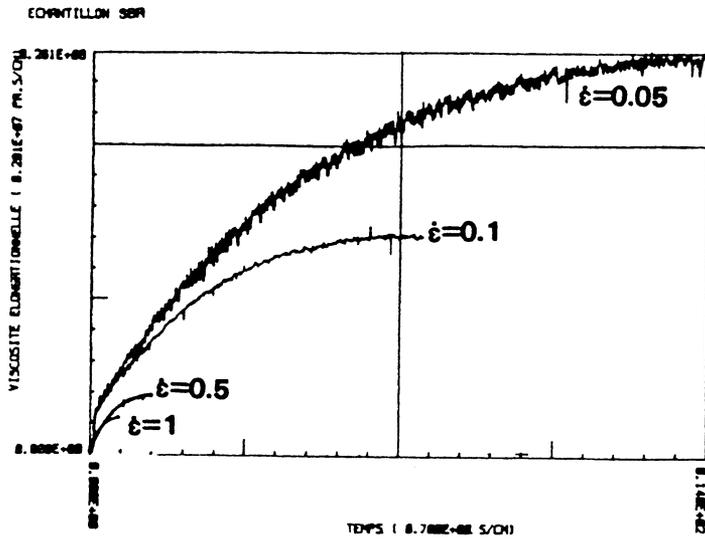
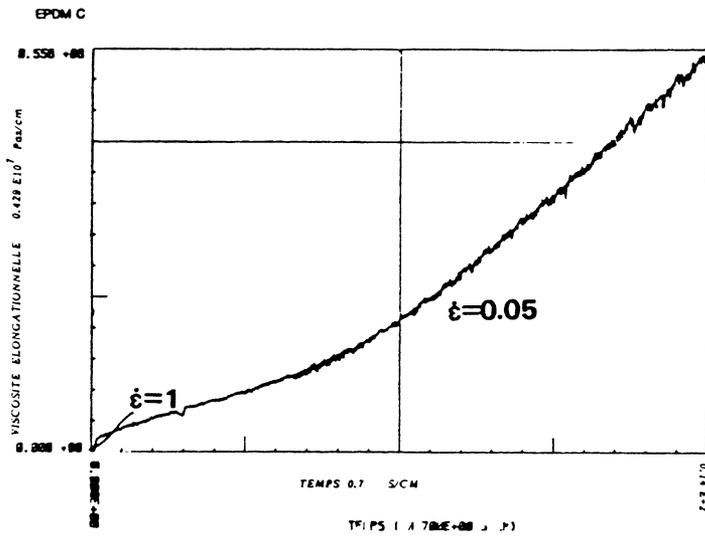


FIGURE 4



(a)

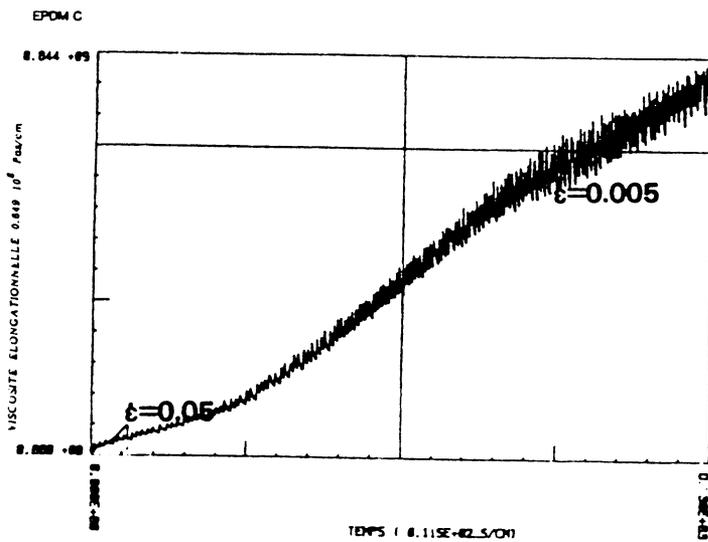


FIGURE 5

(b)

Compactage sous pression de farines de blé et de formules type "pain-plat".
Relation avec le comportement en cuisson-extrusion.

Jean-François Tharrault (1) et Bernard Launay (2)

(1) Centre Technique de l'Union Intersyndicale de la Biscuiterie-Biscotterie
et Industries Céréalières et (2) ENSIA, Département Science de l'Aliment
1, avenue des Olympiades
91305-MASSY (F)

RESUME

L'aptitude au compactage d'une farine de blé peut être évaluée empiriquement par un test de compression à l'aide d'une machine d'essai mécanique. Cette méthode permet d'atteindre un certain nombre de paramètres tels que la compressibilité (P) et un indice d'apparition d'une déformation des particules elles-mêmes (D). L'ensemble de ces paramètres permet de discriminer nettement un certain nombre de farines de blé issues de variétés pures. La formulation de ces farines, utilisées pour fabriquer des produits type "pain-plat", modifie le mode de compactage de la farine de blé, notamment en augmentant légèrement P. En outre, la déformation de particules du mélange apparaît pour des contraintes plus faibles. Cependant, le classement selon l'indice P est identique à celui des farines correspondantes. La mise au point d'un essai pilote de cuisson-extrusion (extrudeur bi-vis CLEXTRAL BC-45) a permis de tester des mélanges dans des conditions identiques. Des différences de comportement peuvent être reliées de façon significative avec les paramètres issus du test de compactage et, en particulier, avec l'expansion longitudinale à la sortie de la filière.

INTRODUCTION

L'observation après ouverture par arrêt d'urgence d'un extrudeur bi-vis en cours de fonctionnement permet de distinguer quatre zones: une zone de transport du produit sous sa forme pulvérulente, une courte zone de mise en pression de la poudre, une zone de fusion et de cisaillement intense où le produit prend l'apparence d'une pâte amorphe et une dernière zone d'accumulation en tête des vis (1,2). A notre connaissance peu de travaux ont été entrepris sur l'étude de la zone de mise en pression de la poudre dans l'extrudeur. L'objectif de ce travail est de mettre en place un test de compactage de farines de blé pour des pressions comparables à celles mises en oeuvre au cours de l'extrusion -jusqu'à $1,5 \cdot 10^6$ Pa (3,4)- et de tenter un rapprochement avec le comportement à l'extrusion.

MATERIELS ET METHODES

Farines

Il s'agit de moutures industrielles de variétés pures de farine de blé tendre des récoltes des années 1988 et 1989. Ces farines ont été réhydratées à 16% au CTUC par brumisation d'eau permutée et stockées en emballage étanche 3 à 4 jours avant les essais.

Une caractérisation de ces farines a été réalisée: composition chimique, comportement rhéologique (Alvéographe Chopin, Farinograph Brabender), activité enzymatique, granulométrie et niveau d'endommagement de l'amidon.

Test de compactage

Il utilise une machine d'essai mécanique de type Instron (Model 4301). Le type de cellule utilisé est présenté sur la figure 1.

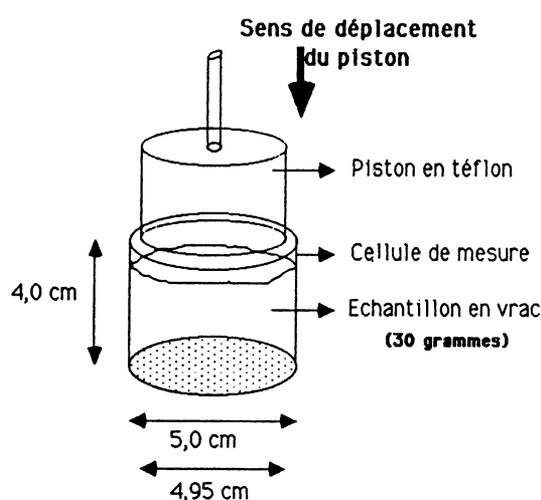


Figure 1. Cellule utilisée pour le test de compactage.

La mise en place de la poudre dans la cellule (tassement par vibration et pré-charge de 5 Newton) permet de définir une masse volumique apparente initiale: $(\rho_{app.})_i$. Le compactage de la poudre est suivi par la fonction f définie par (5,6):

$$1 - \text{Porosité} = \rho_{app.} / \rho_{abs.} = f(\log_{10}(C))$$

avec: $\rho_{app.}$: masse volumique apparente (g/cm^3);
 $\rho_{abs.}$: masse volumique absolue (g/cm^3);
 C : contrainte normale exercée par le piston (Pa)

Des mesures au pycnomètre à air nous ont permis d'établir une masse volumique absolue de $1,47 \text{ g/cm}^3$ pour la farine et de $1,43 \text{ g/cm}^3$ pour les mélanges type "pain-plat". Ces valeurs ne varient pas de façon significative selon la variété de farine de blé tendre et sont en accord avec les données publiées (2,3,7)

Test de cuisson-extrusion:

Il a été mis en place sur un cuiseur-extrudeur pilote BC-45 (Clextral). Il s'agit de passer dans des conditions d'extrusion identiques différents échantillons de farines de blé. Ce test définit un mélange type "pain-plat", un protocole de démarrage de l'extrudeur, un point de fonctionnement de l'appareil, le relevé des paramètres en cours d'essai, l'échantillonnage et les analyses effectuées sur les produits extrudés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Test de compactage sous pression

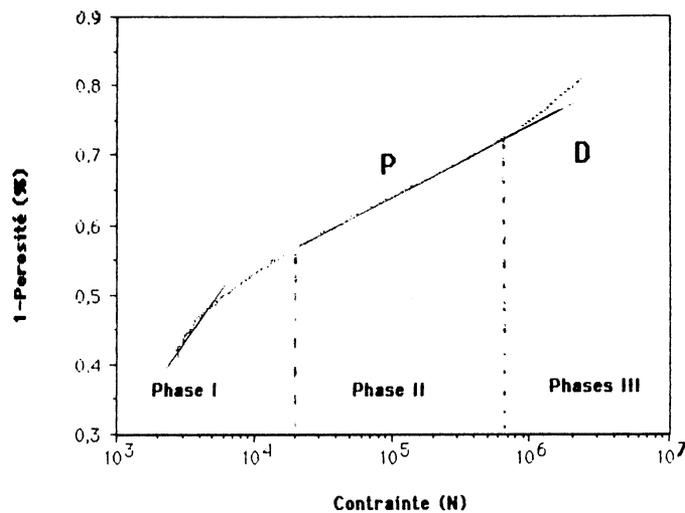


Figure 2. Courbe caractéristique de compactage d'un échantillon de farine de blé tendre.

Dans un premier temps, et pour des contraintes inférieures à $2 \cdot 10^4$ Pa, la courbe décrit une première portion linéaire (fig. 2: phase I). Cette zone peut être qualifiée de "zone de Peleg". C'est en effet dans cet intervalle de contraintes que Peleg a défini un indice de compressibilité par la pente de la courbe. La réduction de volume résulte ici du réarrangement des particules entre elles par rupture de ponts solides sans qu'il se produise de modification de la forme des particules (6,8,9). La courbe décrit ensuite une seconde portion linéaire (fig.2: phase II) plus étendue que la précédente. Il est donc possible de définir un nouvel indice de compressibilité P par la valeur de la pente de la courbe dans cette zone. Pour l'ensemble des produits que nous avons testé (farines seules ou en mélange type "pain-plat"), la portion linéaire commune s'étend entre $6,3 \cdot 10^4$ Pa à $3,16 \cdot 10^5$ Pa. L'indice P est donc calculé par regression linéaire entre ces deux valeurs. Ces deux premières phases de la courbe de compactage ont également été mises en évidence par d'autres auteurs (6, 8). La distinction entre les phases I et II n'est pas facile: Ehlermann et Schubert (6) précisent que, dans la phase II, la réduction de volume est obtenue par un réarrangement des particules dans des espaces de plus petite dimension avec des possibilités de morcellement. La majorité des

particules sont alors figées. Ces auteurs montrent, de plus, que la pente dans la phase I varie selon les dimensions de la cellule utilisée, ce qui expliquerait que certains auteurs ne distinguent pas nettement ces deux premières phases. Au delà de la phase II, il semble qu'une réduction de volume supplémentaire nécessite la déformation de particules elles-mêmes (phase III). Le point où l'on quitte la deuxième zone linéaire définirait donc la contrainte apparente minimum D de déformation de particules.

La répétabilité des valeurs de P et D est satisfaisante puisque l'on observe des intervalles de confiance inférieurs à 1,5 % ($p=0,05$) (tab. I: essai 1). En travaillant sur des échantillons de farines préalablement réhydratées à une teneur en eau voisine (16%), on obtient des valeurs de P et D reproductibles (tableau I: essais 2 à 6). Si cette précaution n'est pas prise, les valeurs sont significativement différentes (tab. I: essai 1). Un certain nombre d'études montrent qu'une augmentation de la teneur en eau entraîne, en général, une augmentation de la valeur de l'indice de compressibilité de Peleg (7,8,9). Ce n'est pas le cas pour la farine de blé comme l'indique également Loisel (9) sans en donner d'interprétation.

Tableau I: RESULTATS DU TEST DE COMPACTAGE SUR UNE MEME FARINE DE BLE.

Essai	Répétitions	H (%)	$(\rho_{app})_i$ (cm ³ /g)	P (x10 ⁻³)	D (x10 ⁻⁴ , Pa)
1	8	15,1	0,68 (0,75 10 ⁻³)*	83,5 (1,34)	83,8 (1,29)
2	4	16,3	0,678 (6,14 10 ⁻³)	73,0 (1,69)	105,9 (7,89)
3	5	15,9	0,662 (6,73 10 ⁻³)	73,8 (1,29)	108,5 (8,61)
4	4	16,1	0,654 (10,3 10 ⁻³)	74,6 (2,01)	111,5 (7,38)
5	4	15,9	0,658 (11,4 10 ⁻³)	75,43 (0,385)	102,9 (7,94)
6	4	16,0	0,667 (4,43 10 ⁻³)	75,0 (1,1)	98,4 (5,65)

* les valeurs des écart-types sont indiquées entre parenthèses.

Lorsque l'hydratation est contrôlée, l'indice P permet de discriminer des variétés de farine de blé entre elles (tab. II). Le classement selon l'indice P dépend de la granulométrie des farines puisqu'on peut le relier de façon significative au diamètre moyen des particules: plus une farine contient de grosses particules, plus son aptitude au compactage sous pression est faible. La valeur de D se déplace alors vers des contraintes plus faibles confirmant l'apparition de déformation de particules dans la phase III.

L'utilisation de ces farines en mélange type "pain-plat" modifie les caractéristiques de compactage de la farine (tab. II). D'une façon générale, dans le cas d'un mélange, l'indice P augmente, traduisant un arrangement

plus important des particules. La masse volumique, quant à elle, diminue

Tableau II: COMPACTAGE DE FARINES DE BLE REHYDRATEES A 16% ET DES MELANGES CORRESPONDANT.

Réf.	FARINE				MELANGE		
	$(\rho_{app})_i$ (g/cm ³)	P (x10 ³)	D (x10 ⁻⁴ , Pa)	ϕ^* (μ m)	$(\rho_{app})_i$ (g/cm ³)	P (x10 ³)	D (x10 ⁻⁴ , Pa)
A	0,614	91,5	174,7	32	0,592	97,45	129,4
B	0,724	54,5	63,2	52	0,673	63,4	53,5
C	0,631	89,5	109,7	32	0,609	95,15	100,3
D	0,691	59,3	52,6	43	0,633	67,0	48,6
E	0,663	75,0	116,1	35	0,650	81,5	99,8
F	0,758	58,2	50,5	68	0,647	70,5	47,4
G	0,717	63,2	68,7	56	0,675	72,19	57,8
H	0,656	68,4	74,8	51	0,632	76,5	76,1

* diamètre moyen des particules déterminé par granulométrie MSA.

$P = 110,5 - 0,879(\phi)$ $r = -0,77$ (significatif à $p = 0,05\%$)

significativement mettant en évidence le nombre plus important de ponts solides entre les particules. Toutefois, le classement des farines selon l'indice P et D est identique à celui des mélanges .

Essais d'extrusion

Des variétés pures de farines de blé tendre de la récolte de l'année 1988 ont été extrudées en mélange "pain-plat". Parallèlement, ces mélanges ont été caractérisés par le test de compactage sous pression (tableau III). On met alors en évidence des relations significatives entre l'expansion longitudinale, évaluée par la longueur spécifique Lse, l'indice P et l'indice D du test de compaction. De même, l'indice D est bien relié à la pression en butée de l'extrudeur (Pb). Ainsi, l'expansion longitudinale est d'autant plus importante que la déformation de particules du mélange apparaît pour des contraintes élevées, donc plus tardivement dans l'extrudeur. Ce résultat peut être rapproché des travaux récents de Guy et Horne (4). Ils observent en ouvrant un extrudeur Baker-Perkins MPF-50D par arrêt d'urgence que le passage sous la forme fondue diffère selon le type de farine de blé testée: il est plus court pour une farine de blé dur que pour une farine de blé tendre, les teneurs en protéine étant voisines. Les profils de températures et de pressions le long du fourreau sont également modifiés. Les auteurs attribuent ces différences aux forces de compression et de cisaillement que recoit la farine dans le début du contre-filet: une fusion rapide ainsi qu'une température de fondu élevée peut s'expliquer par des forces de friction importantes. La viscosité du fondu est alors relativement faible entraînant des valeurs de pression peu importantes. L'hypothèse, avancée par Launay et Lisch (11), d'une expansion longitudinale d'autant plus marquée que la viscosité du fondu est faible

permettrait alors de comprendre le lien entre expansion et comportement au compactage.

Tableau III: RESULTATS D'EXTRUSION ET INDICES DE COMPACTAGE POUR DES MELANGES TYPE "PAIN-PLAT".

Réf.	Lse (cm/g)	Pb ($\times 10^{-5}$, Pa)	P ($\times 10^3$)	D ($\times 10^{-4}$, Pa)	Réf.	Lse (cm/g)	Pb ($\times 10^{-5}$, Pa)	P ($\times 10^3$)	D ($\times 10^{-4}$, Pa)
1	1,429	79,5	67,1	48,6	7	2,469	69,4	94,7	144,4
2	1,405	85,4	63,4	53,5	8	2,055	71,1	88,8	87,5
3	1,557	82,0	64,3	58,1	9	2,021	71,8	90,2	123,1
4	1,397	80,7	66,2	55,3	10	1,839	76,2	87,4	94,0
5	1,557	77,9	72,9	56,7	11	2,553	61,3	98,0	151,1
6	2,020	71,3	91,3	110,4	12	1,489	83,9	81,2	66,7

(Lse) = $0,881 + 0,0107 (D)$ $r=0,97$ (significatif à $p=0,001\%$)
(Lse) = $-0,498 + 0,0287 (P)$ $r=0,91$ (" " " ")
(Pb) = $90,9 \cdot 10^5 + 1,71 (D)$ $r=0,90$ (" " " ")

CONCLUSION

La mise en place d'un test de compactage a permis de caractériser et de discriminer des variétés de farines de blé tendre ainsi que des mélanges de type "pain-plat" réalisés à partir de ces farines. Un indice de compressibilité sous pression P et un indice de déformation de particules D permettent de comprendre certaines différences de comportement de variétés de farines passées dans des conditions d'extrusion identiques. Il s'agit d'une première étape dans la caractérisation de l'aptitude à l'extrusion des farines de blé tendre.

BIBLIOGRAPHIE

1. Colonna, P., Melcion, J.-P., Vergnes, B., Mercier, C. (1983). *J. Cereal Science* 7, 115-125.
2. Guy, R.C.E., Horne, A.W. (1988), *in* Food Structure—Its Creation and Evaluation, pp331-349, Blanshard J.M.W., Mitchell J.R., eds, Butterworth Press, London.
3. Tayeb, J. (1986). Approche théorique et expérimentale de la cuisson-extrusion de l'amidon. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
4. Guy, R.C.E., Horne, A.W. (1989). *Milling Flour and Feed* 2, 9-12.
5. Moreyra, R., Peleg, M. (1980). *J. Food Sci.* 45, 864-868.
6. Ehlermann, D.A.E., Schubert, H. (1987), *in* Physical Properties of Food-2, pp 445-454, Jowitt R., Escher F., Kent M., Mc Kenna B., Roques M., eds, Elsevier Applied Science, London and New-York.
7. Schubert, H. (1987). *J. Food Eng.* 6, 1-32.
8. Peleg, M., Mannheim, C.H., Passy, N. (1973). *J. Food Sci.* 38, 959-964.
9. Loisel, C. (1987). *Les Cahiers du Groupe Français de Rhéologie* 1, 31-38.
10. Loisel, C. (1988). Contribution à l'étude rhéologique de quelques poudres alimentaires, influence des conditions hygrométriques. Thèse de doctorat en sciences et technologie des productions végétales et alimentaires, Université de Nantes.
11. Launay, B., Lisch J.-M. (1983). *J. Food Eng.* 2, 259-280.

DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSIS (DMTA) OF FOOD MATERIALS

Prof. R.E. Wetton, Dr. R.D.L. Marsh and Mrs I.M.C. Sandy
PL Thermal Sciences, Polymer Laboratories Ltd,
The Technology Centre, Epinal Way,
Loughborough, Leicestershire, LE11 0QE

Résumé

The PL-DMTA technique has found wide application in the study of synthetic polymer systems but its full potential for the study of foodstuffs and biological materials has yet to be fully exploited. The addition of a torsional mode of tension has greatly increased the number of possible applications of PL-DMTA to biological materials.

Examples of the use of the PL-DMTA to study both model and real biological systems will be given.

Applications which will be discussed are the denaturation of proteins such as casein (milk protein), the melting of fats in systems such as chocolate products and cheeses, as well as studying staling of starch based products.

CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES DES SEUILS D'ECOULEMENT. INTERPRETATIONS POSSIBLES

R.DEVIENNE et M.LEBOUCHE
LEMTA - C.N.R.S. - UNIVERSITE DE NANCY I
30, rue Lionnois - BP 3069 - 54013 NANCY cedex

POSITION DU PROBLEME

Il s'agit de caractériser simplement le comportement rhéologique de fluides présentant un effet de seuil, en écoulement réel, c'est-à-dire à l'intérieur de structures géométriques dont la dimension caractéristique est grande vis à vis de la taille des chaînes polymériques. Par ailleurs, pour des raisons de continuité avec la pratique industrielle, nous entendons conserver la loi de comportement monodimensionnelle relativement simple : $\tau = \tau_s + K\dot{\gamma}^n$ (loi de Herschel-Bulkley).

METHODES EXPERIMENTALES DE BASE

Parmi les diverses méthodes permettant de déterminer la valeur de la ou des contraintes seuil, on peut citer essentiellement :

- l'étude des courbes $\tau-\dot{\gamma}$ (ou rhéogrammes) obtenues en régime d'écoulement permanent,
- le fluage,
- la technique des oscillations forcées.

Cette liste non exhaustive ne concerne que les méthodes faisant appel aux techniques viscométriques.

1. Oscillations forcées.

On impose un couple sinusoïdal au rotor du viscosimètre ; il en résulte un mouvement de rotation de même période qui est enregistré et analysé. Sur la figure 1, on peut observer une réponse caractérisant un effet de seuil : pendant un intervalle de temps déterminé l'échantillon testé n'est soumis qu'à déformation plastique. Les instants début et fin de cet intervalle, reportés sur la courbe de couple, permettent d'obtenir les valeurs du seuil caractéristique de ce phénomène. Le tableau 1 reprend les valeurs obtenues en fonction des fréquences F et des couples appliqués C.

Tableau I. CARBOPOL 0,2%

F=0,01 Hz	C= 500 μ mN	$\tau_s = 5,3$ Pa
	1000	= 9
	1500	= 10,5
	2000	= 12
F=0,05 Hz	C= 500	$\tau_s = 5,8$
	1000	8,8
	1500	8,2
	2000	10,2
F=0,1 Hz	C= 500	$\tau_s = 6,9$
	1000	7,8
	1500	9,8
	2000	10,4

Il apparaît que, par cette technique, il est difficile d'identifier une valeur précise de la contrainte seuil. Pour les couples les plus faibles, le glissement n'est pas à exclure. Pour les couples plus élevés, quelle que soit la fréquence, il semble qu'on tende vers une limite voisine de 10 Pa (C=0,2%).

2. Fluage

Il faut rappeler qu'il s'agit alors d'imposer un couple constant et de mesurer le déplacement angulaire de l'équipage mobile en fonction du temps. Cette méthode conduit en général à des vitesses de cisaillement très modestes ($\sim 10^{-4} \text{s}^{-1}$) et n'est pratiquement applicable que pour des produits relativement visqueux.

Pour des valeurs de la contrainte nettement inférieures à celles obtenues par la méthode précédente, mais supérieures à la contrainte seuil τ_s on peut observer sur les diagrammes temps-complaisance, une portion de courbe linéaire croissante correspondant donc à un écoulement. (voir figure 2). Lorsque la contrainte appliquée est inférieure au seuil, on observe un palier de complaisance ; le retour à l'état initial, après suppression de la contrainte, exclut à notre avis le phénomène de glissement.

3. Etude des courbes d'écoulement

On distingue essentiellement les courbes obtenues à vitesse de cisaillement imposée de celles obtenues en contrainte contrôlée. Par ailleurs, les conditions expérimentales peuvent être très différentes : géométrie plan-cône, lisses ou avec un cône seul dépoli.

Il en résulte une différence significative au niveau des courbes d'écoulement obtenues par des techniques différentes, pour des gradients de vitesse inférieurs à 10s^{-1} .

En tout état de cause, la partie restante ($\dot{\gamma} > 10 \text{s}^{-1}$) peut être très bien approchée par une loi de type Herschel-Bulkley $\tau = \tau_s + K \dot{\gamma}^n$ (voir figure 3) ; mais il faut savoir qu'un modèle à trois paramètres présente une grande "flexibilité", en ce sens que des lois apparemment très distinctes conduisent pratiquement au même graphe. Il faut donc élaborer une procédure précise conduisant à la détermination des paramètres rhéologiques.

Le modèle développé par P. Dorémus montre qu'il faut tout d'abord déterminer une valeur expérimentale du seuil, obtenue par un essai en relaxation [1].

Nous pensons qu'il est également possible d'obtenir tout d'abord l'indice rhéologique n à partir de trois couples distincts des valeurs $\tau - \dot{\gamma}$ et en résolvant une équation du type :

$$\frac{\tau_3 - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\dot{\gamma}_3^n - \dot{\gamma}_1^n}{\dot{\gamma}_2^n - \dot{\gamma}_1^n} = F(n)$$

On peut ensuite calculer la consistance K , par

$$K = \frac{\tau_3 - \tau_1}{\dot{\gamma}_3^n - \dot{\gamma}_2^n}$$

et enfin le seuil τ_s .

CONCLUSION

Les faibles valeurs de seuil observées en fluage et en oscillation peuvent être attribuées à une cassure du gel ou à un glissement à très faible vitesse (observations expérimentales de Piau et al [2]). Toutefois le retour à l'état initial observé en fluage semble exclure un tel glissement. Par ailleurs, on sait qu'un gel soumis à déformation est susceptible de rendre de l'eau.

Les courbes d'écoulement, au dessus d'un seuil critique de 10s^{-1} , correctement analysées, peuvent conduire à une détermination univoque des paramètres rhéologiques, utilisables pour la modélisation des écoulements en situation réelle.

REFERENCES

- [1] P. DOREMUS et J.M. PIAU (1989). Fluides à seuil. Loi phénoménologique. Effets thermiques. 2ème Colloque du GDR TIFAN. La Baule.
- [2] A. MAGNIN et J.M. PIAU (1987). Fluides à seuil. Rhéométrie et écoulement en conduite. 2ème Colloque Rhéologie et Transformation des polymères et matières agro-alimentaires. Nancy.

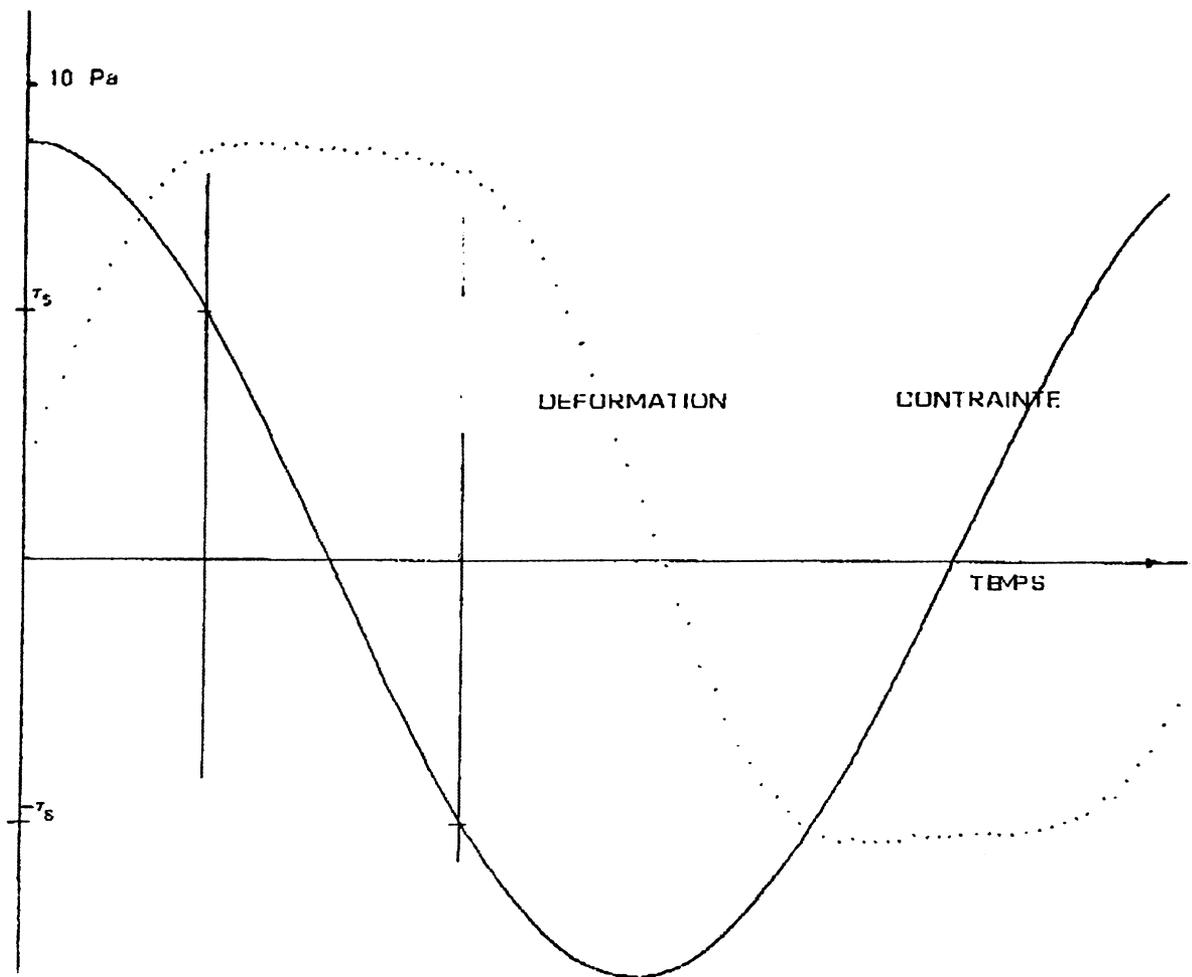


Figure 1 Oscillations Carbopol 0.2%
F=0.01 Hz

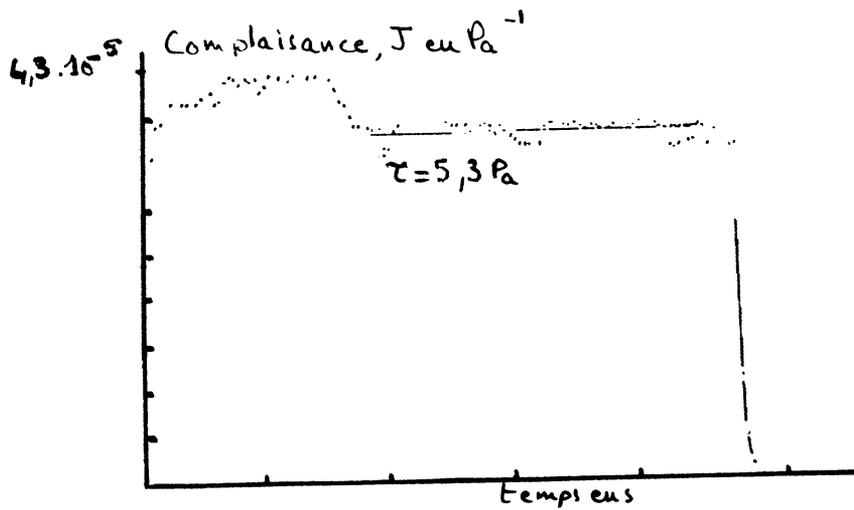
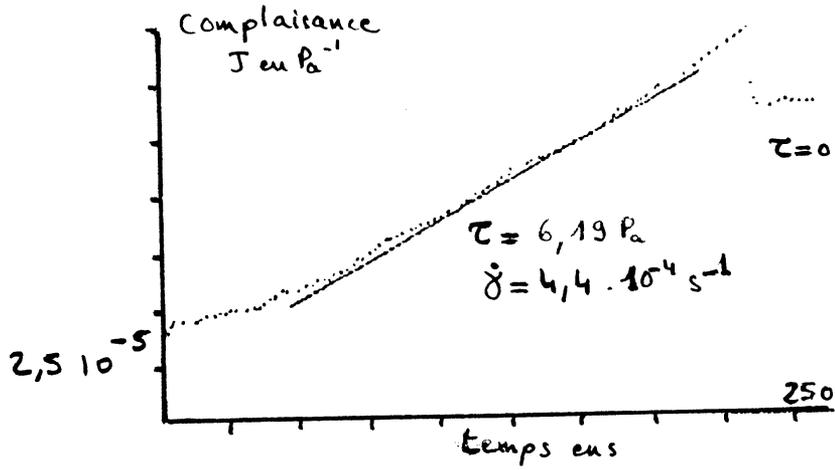
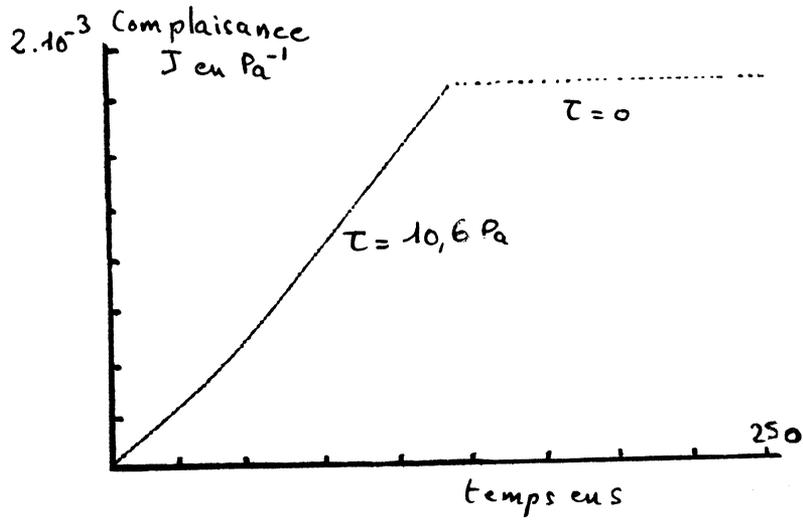


Figure 2 Fluage Carboxyl 0.2%

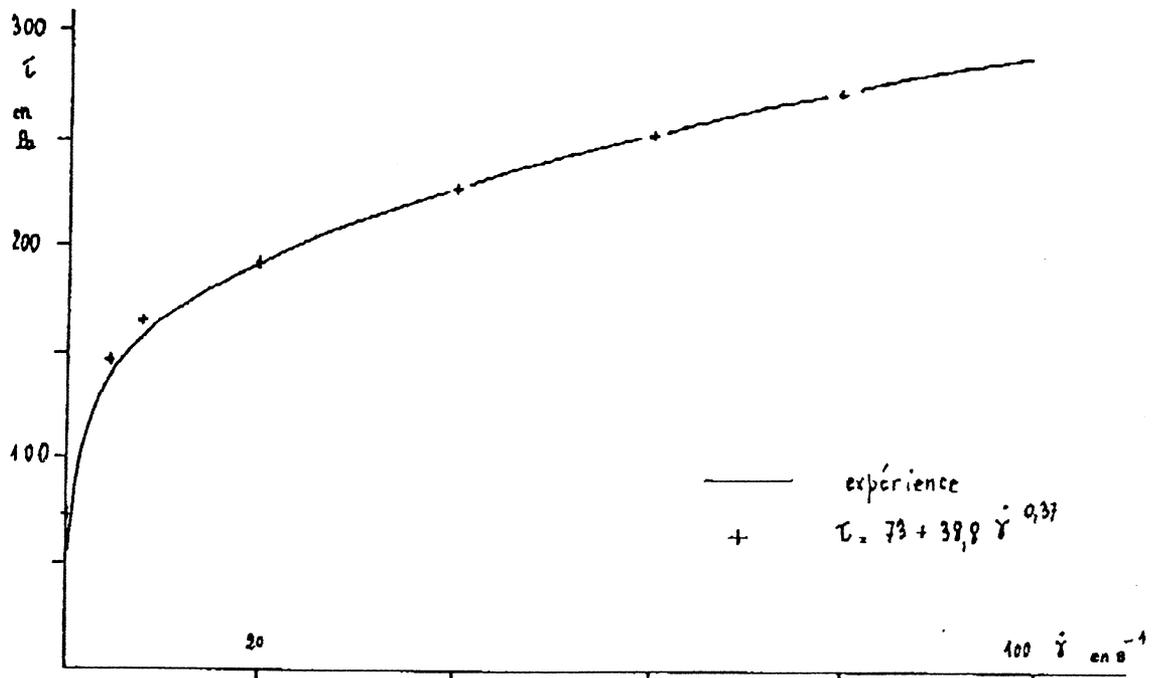


Figure 3 Courbe d'écoulement Carbopol 0,4%

Index par auteur

(première page de la communication)

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Adria Casas, M.A., 33 | Jenkinson, I.R., 199 |
| Axelos, M.A.V., 165 | Laroche, M., 15 |
| Barraco Serra, M., 33 | Launay, B., 132, 181, 200, 211 |
| Bouvard, D., 188 | Lebouché, M., 218 |
| Castelain, C., 15 | Lefebvre, J., 100, 165 |
| Chaplain-Lefèvre, V., 153 | Lety, A., 20 |
| Chaumeil, J.C., 158 | Llamas, G., 105 |
| Chevalier, J.L., 95, 187 | Loisel, C., 53 |
| Chulia, D., 39, 171, 188 | Luong, P., 58 |
| Cerf, O., 148 | Magnin, A., 85 |
| Couarraze, G., 158 | Marsh, R.D.L., 217 |
| Culioli, J., 64 | Mills, P., 153 |
| Cuvelier, G., 132 | Monnet, P., 117 |
| Dartnell, N., 176 | Morançais, J-L., 20 |
| De La Pena Villalain, R.M., 33 | Morinet, F., 20 |
| Delbeke-Hennequin, O., 181 | Mostefa, R., 200 |
| Della Valle, G., 112 | Emery, J., 200 |
| Devienne, R., 218 | Nadison, J., 122 |
| Djabourov, M., 153 | Peigney, C., 132 |
| Doreau, A., 122 | Piau, J.M., 85 |
| Doublier, J.L., 105 | Popineau, Y., 100 |
| Ducla, J.M., 95, 187 | Pouyet, J., 193 |
| Dulac, A., 148 | Relkin, P., 200 |
| Dumortier, G., 158 | Sadoudi, A., 75 |
| Durand, D., 200 | Salvia, M., 142, 205 |
| El Mestari, N., 100 | Sandy, I., 217 |
| Finaud, F., 95 | Scher, I., 80 |
| Fischer, J.S., 217 | Sherman, P., 2 |
| Fleury, N., 105 | Tayeb, J., 112 |
| Gaia, J.P., 187 | Tharrault, J.F., 211 |
| Gaillard, C., 188 | Traisnel, M., 176 |
| Garcia Fernandez, S., 33 | Tranchant, J.F., 25, 176 |
| Gayot, A., 176 | Vanlerberghe, G., 20 |
| Grossiord, J.L., 158 | Vergnes, B., 112 |
| Hajjam, M., 117 | Wetton, R.E., 217 |
| Hardy, J., 80 | Winner, E., 25 |
| Hervé, E., 64 | Zaoui, A., 64 |
| Huchon, R., 193 | Zuber, M., 158 |
| Jeannin, C., 188 | |

Index par mots-clés

(première page de la communication)

- Agglomération 188
 Amidon 112, 122
 Amylopectine 105
 Amylose 105
 Angle de frottement interne 39
- Bentonite 95
 Blé 58
- Capteur rhéologique 142, 148, 200
 Capteur thermique 148
 Caroube 132
 Carr (méthode de) 53
 Carraghénane 122, 132
 Cisaillement (traitement de) 122
 Coalescence 15
 Cohésion 39, 53, 188
 Compressibilité 39, 53, 211
 Compression harmonique 75
 Compression plane 64, 75
 Compression uniaxiale 80, 188
 Concentration volumique 20
 Conjonctif (tissu) 64
 Consistance 181
 Consistance (sensorielle) 33, 176
 Consolidation 39
 Contrainte imposée 15, 20, 25, 85,
 95, 100, 117, 122, 158, 165,
 176, 181
 Coulabilité (indice de) 53, 58, 171
 Crémage 15
 Crèmes cosmétiques 2, 33, 95, 176
 Crème dessert 122
 Cuisson 122
- Elastomères 205
 Elastoplasticité 64
 Emulsions 2, 15
 Essai harmonique 2, 95, 100, 105,
 132, 153, 158, 165, 200, 218
- Essai triaxial 58
 Etalabilité 2, 176
 Etat de surface (corps de mesure)
 85
 Extrusion alimentaire 112, 211
- Farine de blé 211
 Flocculation 15
 Fluage 80, 85, 95, 100, 181, 218
 Formulation 25
 Fromage frais 117
 Fusion (gel) 132
- Glissement (à la paroi) 85
 Gluten 100
 Gélification 105
 Gélification (cinétique de) 132, 142,
 148, 153, 165, 200
 Gélification (température de) 158
 Granulés 188
- Heckel (profils de) 39
 Hosokawa (appareil d') 53
- Jaune d'œuf 80
 Jenike (cellule de) 39, 171
- Lait (coagulation) 142, 148, 153,
 200
 Liposomes 20
- Mohr (cercle de) 39, 171
 Mohr-Coulomb (critère de) 58
 Module de cisaillement 181
 Module de traction 193
 Multiphasique (matériau) 64
- Oedométrie 39, 211
- Papier 193

- Pâtes de farine 181
Pectines 165
Pénétrométrie 188
Pétrissage (temps de) 181
Phosphate bicalcique 188
Polymère hydrosoluble 85, 95, 105,
122, 132, 158, 165, 218
Porosité 211
Potentiel élastique 75
Potentiel zéta 20
Poudres 39, 53, 171, 188, 188
- Raideur 142
Recouvrance 95, 181
Relaxation (de contrainte) 80, 85,
95
Rhéomètre à filière 112
Riz paddy 58
Rupture (propriétés à la) 193
- Séparation de phases 105
Seuil d'écoulement 85, 95, 100, 117,
218
Seuil de percolation 132,
Silos (vidange des) 58
Spectre de relaxation 100
Surcontrainte transitoire 2
- Taille des gouttelettes 15
Taille des particules 20, 39
Texture 2, 117
Thixotropie 25
Tissu adipeux 64
Tissu musculaire 75
Traction biaxiale 193
Traction uniaxiale 193
Transition sol-gel 132
- Ultrasons (absorption des) 200
- Vernis à ongles 25
Viscoélasticité linéaire 75, 80
Viscosimétrie de cisaillement 2, 15,
20, 25, 33, 85, 95, 100, 105,
117, 122, 158, 176, 181, 218
Viscosimétrie élongationnelle 205
Visualisation d'écoulement 85
- Xanthane 132

de la taille et de la forme des particules mais aussi de leur caractère "plastique". L'aspirine a les propriétés mécaniques les plus faibles des essais évoqués dans le tableau VI, mais compte-tenu de la valeur de la constante B de HECKEL, l'aspirine atteint très rapidement $n \approx 0$ et donc $R \approx R_0$, alors que le lactose qui a une valeur de B trois fois plus faibles demande des pressions beaucoup plus élevées pour que n devienne petit et donc $(1-n)^Y$ non petit.

Il est possible de plus grâce au modèle proposé, de calculer la valeur de la résistance pour une pression donc une porosité fixée. Les valeurs calculées comme les valeurs mesurées constituent une nouvelle possibilité de caractérisation et de comparaison des matériaux pulvérulents (18). Garantir une identité de réponse à chacun des tests proposés, c'est pour les excipients ou les principes actifs, garantir une reproductibilité technologique, et préjuger d'une identité de comportement mécanique. Au contraire pour une matière première donnée, une modification de l'un des paramètres annoncés peut être le signe présomptif d'irrégularités de comportement donc de déboires technologiques voire même biopharmaceutiques.

CONCLUSION

Résistance au cisaillement et à l'écrasement, comportement oedométrique - pour des contraintes variées, chacune a son domaine d'application qu'il convient de parfaitement cerner mais toutes les méthodes évoquées apportent des informations précieuses qui constituent, parmi d'autres, des propositions de solutions aux problèmes de caractérisation des matériaux pulvérulents et granulaires et de façon plus vaste aux problèmes que pose leur mise en forme.

REFERENCES

1. JENIKE, A.W. (1964). Storage and flow of solids, Bull. 123 of Utah Univ. 53, 27
2. CHULIA, D. (1989). 24° colloque annuel du groupe français de rhéologie.
3. ROBIN, M. (1971). Chimie et Industrie, génie chimique 104, n°16, 2071-2079.
4. COHARD, C. (1985). Etude du comportement mécanique des matériaux granulaires. Intérêt pour le développement pharmaceutique. Thèse de doctorat es sciences pharmaceutiques. GRENOBLE. USTMG.
5. COHARD, C., GONTHIER, Y., CHULIA, D., VERAÏN, A. (1984). J. Pharm. Belg. 39, 209-216.
6. REYSS-BRION, F., CHULIA, D., VERAÏN, A. (1984). Labo-Pharma. 32, 341-347
7. ABEBE, A. (1988). Méthodologie de formulation: application au cas particulier d'une forme effervescente de paracétamol. Thèse de doctorat de l'université J. FOURIER, spécialité Pharmacie, GRENOBLE.
8. REYSS-BRION, F., CHULIA, D., VERAÏN, A. (1984). STP Pharma. 1, 632-637.
9. BRUGUERA, J.L., CHULIA, D., VERAÏN, A. Pharm. Acta Helv. sous presse
10. ABEBE, A., CHULIA, D., VERAÏN, A. (1986). 4° congrès int. techn. pharm. PARIS. I, 82-91.
11. JIMENEZ, B., CHULIA, D., JEANNIN, C., LEMAITRE, P., VERAÏN, A. (1985). Pharm. Acta Helv. 60, 149-156.
12. JIMENEZ, B., CHULIA, D., LEMAITRE, P., OZIL, P., VERAÏN, A. (1986). Pharm. Acta Helv. 61, 282-291.
13. MERCIER, L., CHULIA, D., JAEGER, P., JEANNIN, C., VERAÏN, A. (1988). J. Pharm. Belg. 43, 5-14.
14. COHARD, C., CHULIA, D., VERAÏN, A. (1985). STP Pharma. 1, 101-108.
15. GONTHIER, Y. (1984). Contribution à l'étude du comportement mécanique des poudres pharmaceutiques sous pression. Thèse de doctorat es sciences pharmaceutiques. GRENOBLE USTMG.

16. FUHRER, C. (1988). STP Pharma. 4, 315-318.
17. CHULIA-CLEMENT, D. (1981). Rhéologie des poudres et préformulation. Un modèle d'étude: l'acide acétylsalicylique. Thèse de doctorat d'état es sciences pharmaceutiques. GRENOBLE USTMG.
18. REYSS-BRION, F., SERPELLONI, M., CHULIA, D., VERAÏN, A. (1986). STP Pharma. 2, 293-298.

REMERCIEMENTS

Les travaux cités en référence 4 à 15, 17 et 18 ont été réalisés au laboratoire de pharmacie galénique et industrielle - Université J. FOURIER, GRENOBLE (Professeur A. VERAÏN).

Compressibilité et coulabilité de quelques poudres alimentaires

Catherine Loisel

ENITIAA Chaire de Génie Alimentaire
Chemin de la Géraudière
44072 NANTES Cedex

RESUME

L'aptitude à l'écoulement de poudres alimentaires en fonction de leur teneur en eau est déterminée par la méthode de Carr ; principalement en mesurant leur compressibilité et leur cohésion.

Par ailleurs, la compression uniaxiale est employée pour connaître le comportement du lit particulaire sous faible contrainte ; l'indice de compressibilité et le module apparent d'élasticité qui caractérisent les deux phases de la compression varient de façon inverse avec la teneur en eau. Une comparaison est établie entre la coulabilité et le comportement sous compression uniaxiale.

INTRODUCTION

L'aptitude à l'écoulement d'un matériau pulvérulent peut être appréhendée, entre autres possibilités, par une méthode empirique, celle de Carr (1).

Il nous a paru opportun de compléter cette prévision de l'écoulement par l'étude du comportement du lit de poudre sous l'effet de sollicitations proches de celles rencontrées lors du stockage ; cette étape du traitement de la poudre est en effet prépondérante pour le développement des forces de cohésion et donc pour le bon déroulement de l'opération suivante : l'extraction.

Nous avons employé la compression uniaxiale pour simuler, en première approximation, le tassement des couches inférieures du silo consécutif au remplissage.

L'influence des conditions de stockage (pression, durée) est d'autant plus sensible que l'humidité relative est élevée ; en particulier pour les poudres alimentaires qui nous intéressent. Nous avons donc conditionné les poudres à différentes humidités relatives avant de procéder à la compression.

MATERIEL ET METHODES

Poudres alimentaires

Nous avons sélectionné trois poudres :

- la poudre de lait écrémé, obtenue ici par atomisation par turbine (Coopérative Agricole d'Ancenis),
- la farine de froment type 55 (Minoterie Guillaud et Deniau d'Orvault)
- l'amidon de maïs standard (Roquette - Lestrem).

Celles-ci présentent des différences sur le plan des propriétés particulières ; ainsi l'amidon, en même temps qu'une granularité plus fine (diamètre moyen 14 μm , contre respectivement 50 et 60 pour la farine et le lait), possède une homogénéité de taille ($d_{60}/d_{10} = 1,7$) bien supérieure à celle du lait (2,8) puis de la farine (4,0) ; c'est également la poudre dont la forme est la plus régulière (particules presque sphériques).

Notons que les particules de poudre de lait sont regroupées en agglomérats ; la cristallisation initiale du lactose n'était que partielle (19%) ce qui a entraîné une prise en masse avec l'hydratation.

Conditionnement des poudres en humidité relative

Nous avons utilisé l'enceinte mise au point par Multon et Guilbot (2).

La régulation de l'humidité relative est obtenue par saturation de l'air sous une pression totale $P = H + p$ (H pression atmosphérique et p pression différentielle lue sur le manomètre) puis détente à la pression atmosphérique H , à même température.

$$HR = H/(H + p)$$

Aptitude à l'écoulement

Nous avons eu recours à la méthode de Carr (1) mise en application sur le combiné d'analyses HOSOKAWA. Cette méthode consiste à mesurer 4 caractéristiques qui résultent de propriétés particulières (telles que la forme, la surface spécifique...) liées à l'écoulement : les angles de repos et de spatule, la compressibilité et la cohésion.

Les valeurs des caractéristiques sont exprimées en indices dont la somme fournit un indice global de coulabilité, par exemple 98 pour un sable très fluide.

Toutefois, en raison de l'imprécision de la mesure des angles pour des poudres à écoulement irrégulier telles que les nôtres, nous avons basé notre estimation de la coulabilité sur la compressibilité et la cohésion.

La compressibilité mesure la diminution de masse volumique (rapportée à la masse volumique tassée) succédant à un tassement par secousses verticales ; la cohésion mesure l'agglomération des particules au cours d'un tamisage.

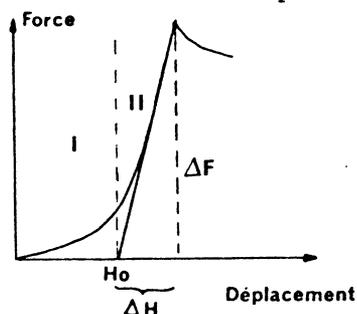
Compression uniaxiale

La poudre, placée dans une cellule de rapport interne hauteur/diamètre égal à 0,85, est comprimée à l'aide d'un piston fixé à la traverse d'un appareil de traction-compression (JJLOYD T5K) jusqu'à une force de 100 N (51 kPa) et à une vitesse de :

- 5 mm/min pour les essais de compression,
- 25 mm/min pour les essais de relaxation, de façon à limiter la relaxation du lit de poudre pendant la phase de compression ; la durée de la relaxation est fixée à 30 minutes.

Quelles sont les caractéristiques prises en compte ? :

pour l'étude de la compression :



- l'indice de compressibilité, b , selon Moreyra et Peleg (3) extrait de : $\rho = a + b \log \sigma$ et qui correspond au comblement des vides (partie I de la courbe) ;
- le module apparent d'élasticité, $E = (\Delta F/S)/(\Delta H/H_0)$ (partie II de la courbe)
- le travail de compression ou surface sous la courbe.

pour l'étude de la relaxation :

- les temps de relaxation T_1 et T_2 (calculés par la méthode d'INOBUCHI) selon le modèle de MAXWELL à deux éléments.
- la constante, k_2 qui est une indication des propriétés "liquides" ou "solides" du lit de poudre selon Moreyra et Peleg (3) définie par :

$$F_0.t/(F_0 - F(t)) = k_1 + k_2.t$$

où F_0 est la force en début de relaxation et $F(t)$ la force au temps t .
N.B. : une description détaillée de la méthode est fournie dans (4).

RESULTATS et DISCUSSIONS

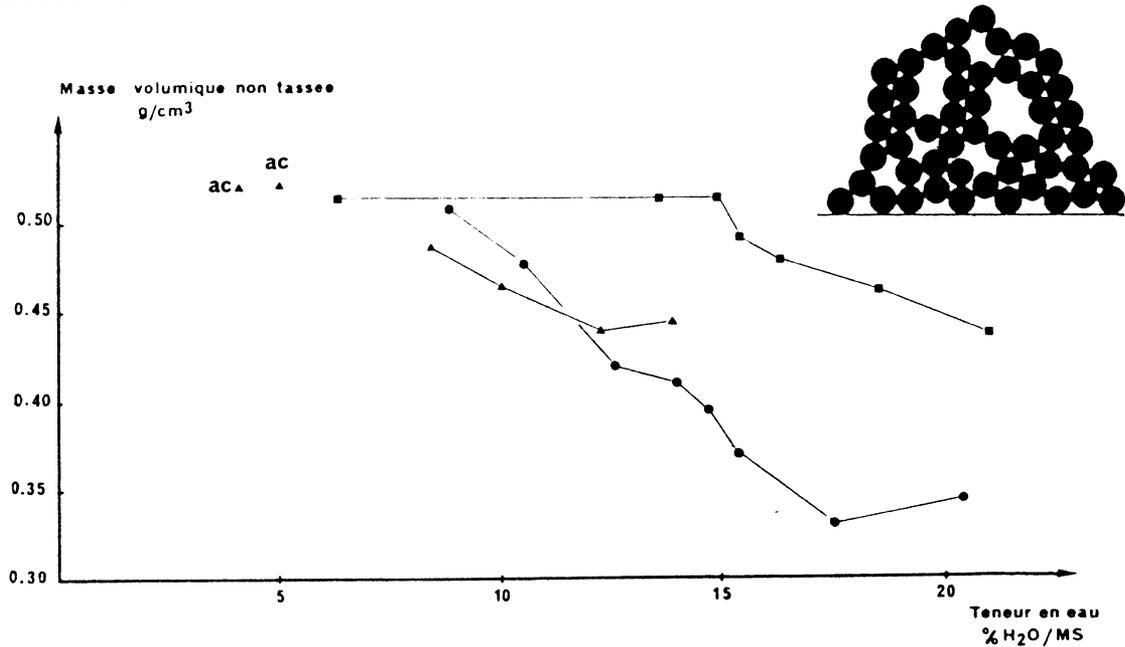


Figure 1 : Evolution de la masse volumique en fonction de la teneur en eau ; ● amidon, ■ farine, ▲ lait, ac : avant cristallisation.

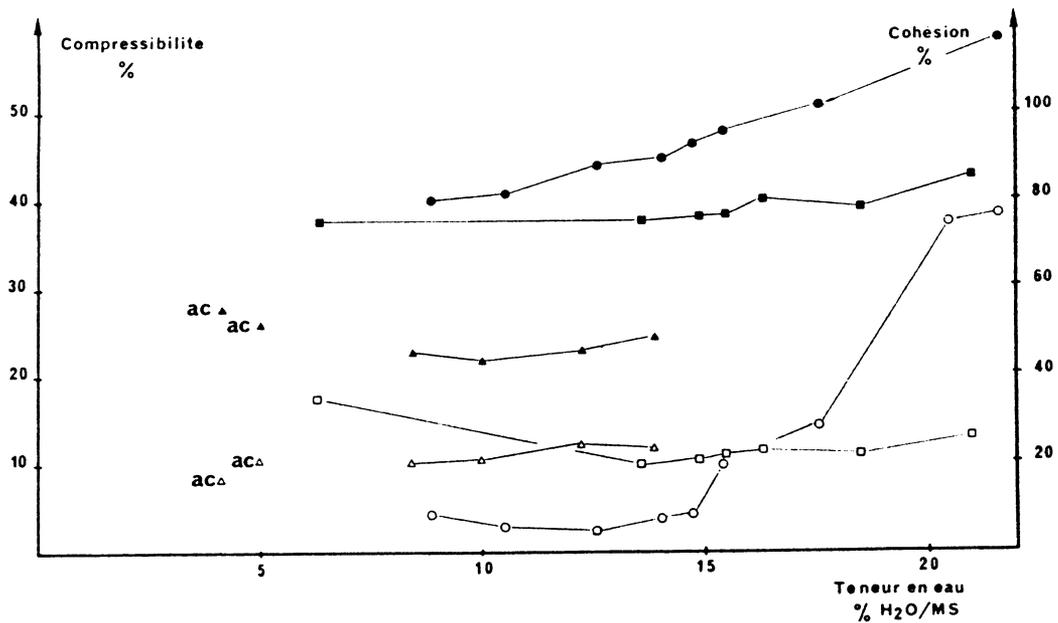


Figure 2 : Evolution de la compressibilité et de la cohésion en fonction de la teneur en eau ; ● amidon, ■ farine, ▲ lait (compressibilité) ; ○□△ : cohésion ; ac : avant cristallisation.

D'une manière générale compressibilité et cohésion augmentent avec la teneur en eau ; pour la poudre de lait, nous sommes en présence de deux produits différents suivant que la cristallisation a eu lieu ou non.

L'augmentation de la compressibilité s'explique par un effondrement de la structure initiale du lit de poudre : elle est d'autant plus marquée que la masse volumique avant tassement est plus faible.

Ce résultat concernant la masse volumique est en accord avec les travaux de Caligaris *et al* (5) qui l'attribuent à un développement des forces interparticulaires, donc de la cohésion. Celle-ci en créant des ponts entre les particules contribuerait à la formation d'une structure lacunaire mentionnée par Moreyra et Peleg (3) (Figure 1) tout au moins dans la première phase de mise en place de la poudre.

On note à cet égard que l'augmentation la plus nette de la compressibilité a lieu pour l'amidon ; c'est également la poudre pour laquelle la chute de la masse volumique et le renforcement de la cohésion sont les plus significatifs.

Pour la farine l'effet de l'hydratation se fait peu sentir en deçà d'une teneur en eau de 15 % ; la cohésion paradoxalement élevée à 6 % est peut être due à des forces électrostatiques.

Parallèlement, l'indice de coulabilité global diminue avec la teneur en eau, (surtout pour l'amidon) ; on constate qu'il est inversement proportionnel à la compressibilité de Carr (Tableau I).

Tableau I : Caractéristiques des essais de compression et de relaxation

	Aw	Teneur en eau % H ₂ O/MS	Indice de coulabilité (Carr)	Compression			Relaxation		
				Indice de compressibilité (x 100)	Module apparent d'élasticité (MPa)	Travail de compression (Joules)	k2 1ère minute	T2 (sec.)	
AMIDON	0,22	8,82	10	11,6 - 2 %	0,695 - 16 %	0,175 - 6 %	11,3 - 5 %	1150 - 6 %	
	0,45	12,15	45	10,1 - 4 %	0,849 - 6 %	0,151 - 2 %	9,3 - 5 %	1378 - 11 %	
	0,58	14,35	42	14,2 - 11 %	0,575 - 13 %	0,204 - 8 %	6,7 - 11 %	1539 - 10 %	
	0,62	15,20	36	13,8 - 9 %	0,585 - 4 %	0,188 - 4 %	6,5 - 9 %	1451 - 3 %	
	0,72	17,52	25	18,7 - 4 %	0,464 - 3 %	0,227 - 2 %	6,9 - 14 %	1436 - 11 %	
	0,83	20,44	19	18,9 - 7 %	0,393 - 5 %	0,276 - 5 %	4,5 - 4 %	1152 - 7 %	
FARINE	0,14	6,30	39	9,2 - 9 %	0,643 - 6 %	0,214 - 6 %	7,7 - 12 %	1710 - 6 %	
	0,55	13,59	44	7,7 - 3 %	0,712 - 7 %	0,197 - 3 %	5,5 - 10 %	1360 - 7 %	
	0,62	14,87	33	12,9 - 21 %	0,648 - 4 %	0,225 - 4 %	5,2 - 13 %	1143 - 8 %	
	0,70	16,29	33	8,4 - 11 %	0,647 - 6 %	0,213 - 5 %	5,8 - 20 %	1344 - 6 %	
	0,78	18,47	31	7,6 - 4 %	-	0,208 - 6 %	4,3 - 9 %	1017 - 4 %	
	0,85	21,00	31	6,8 - 6 %	-	0,202 - 5 %	3,4 - 13 %	813 - 3 %	
LAIT	a.c.	0,24	4,12	60	7,8 - 13 %	0,919 - 18 %	0,150 - 14 %	6,4 - 31 %	1406 - 22 %
	a.c.	0,35	4,90	55	6,5 - 11 %	1,087 - 27 %	0,128 - 14 %	6,5 - 15 %	1185 - 20 %
		0,62	8,40	65	2,3 - 14 %	1,440 - 18 %	0,111 - 10 %	2,8 - 12 %	1031 - 4 %
		0,70	10,01	65	3,4 - 4 %	0,881 - 4 %	0,152 - 3 %	2,2 - 6 %	871 - 4 %
		0,77	12,25	60	4,1 - 1 %	0,705 - 1 %	0,183 - 1 %	1,8 - 3 %	822 - 1 %
		0,82	13,91	55	4,5 - 5 %	0,716 - 5 %	0,196 - 3 %	1,7 - 3 %	881 - 3 %

a.c. : avant cristallisation ; chaque valeur représente la moyenne de 5 essais ; la deuxième colonne indique les coefficients de variation.

L'indice de compressibilité, b, suit une évolution similaire à celle de la compressibilité selon Carr, sauf pour la farine et l'interprétation en est la même, avec cependant une différence : lors de la compression uniaxiale, la porosité est réduite de façon irréversible.

Notons que ces deux caractéristiques aboutissent à un classement similaire de l'aptitude à la déformation du lit de poudre : amidon>farine>poudre de lait.

Le module apparent d'élasticité qui se rapporte à la deuxième phase de la compression diminue avec la teneur en eau pour toutes les poudres ; ceci signifierait que l'édifice particulaire présente une structure moins "rigide" sous faible contrainte. Ce résultat coïncide avec un indice de compressibilité plus important dans la première phase de la compression (sauf pour la farine).

Le travail de compression, quant à lui, suit la même tendance que l'indice de compressibilité ; peut-être a-t-on atteint un stade de déformation plastique (et non plus de réarrangement) des particules, ce qui mobilise une plus grande énergie de déformation. Si tel était le cas, l'édifice particulaire comporterait moins de vides, et formerait un ensemble très cohésif.

Les résultats de la relaxation : diminution de la constante de PELEG, k_2 ainsi que du temps long de MAXWELL (pour les poudres très humides seulement) indiquent la prédominance de propriétés "liquides" avec l'hydratation. Ceci plaiderait en faveur de l'hypothèse de la déformation des particules. En effet, celles-ci permettraient une relaxation plus rapide de la contrainte qu'un squelette solide constitué de particules dures (à la pression employée).

Toutefois, aucun de ces modèles ne permet un ajustement rigoureux de la relaxation.

CONCLUSION

Certaines poudres dont l'aptitude à l'écoulement décroît lorsqu'elles sont soumises à une humidification, présentent également une déformabilité accentuée en compression uniaxiale : c'est le cas de l'amidon et, dans une moindre mesure de la poudre de lait après cristallisation.

Il est intéressant de constater que la poudre qui s'écoule le mieux (poudre de lait) est également celle qui possède l'indice de compressibilité le plus bas (et le module apparent d'élasticité le plus élevé) ; et inversement pour l'amidon. Ceci quelle que soit la teneur en eau.

Ainsi coulabilité et compressibilité sont étroitement liées, tout au moins dans le domaine des pressions qui nous intéressent ; cette deuxième propriété pouvant être évaluée à des stades de compression différents. Son intérêt réside également dans une comparaison et un classement du comportement des poudres.

REFERENCES

- (1) Carr, R.L. (1965). Chem. Eng. 72, 163-168.
- (2) Multon, J.L., Guilbot, A. (1968). Ind. Alim. Agr. 85, 405-413.
- (3) Moreyra, R., Peleg, M. (1980). J. Food Sci. 45, 864-868.
- (4) Loisel, C. (1988). Contribution à l'étude des propriétés rhéologiques de quelques poudres alimentaires ; influence des conditions hygrométriques. Thèse de Doctorat, Sciences et Technologie des Productions Végétales et Alimentaires, Nantes.
- (5) Caligaris, R.E., Topolevsky, R., Maggi, P., Brog, F. (1985). Powder Technol. 42, 263-267.

Rhéologie des matériaux en vrac ensilés

Minh Phong Luong

Directeur de Recherche
CNRS URA D0317 - LMS
Ecole Polytechnique 91128 PALAISEAU (F)

RESUME

Le stockage en silo des produits granulaires en vrac pose des problèmes de rupture à la fois structurale et fonctionnelle principalement dus à la méconnaissance de la rhéologie de la très grande variété des matériaux ensilés. La communication propose une caractérisation des produits agro-alimentaires en paramètres rhéologiques. La notion de seuil caractéristique ou seuil de désenchevêtrement de la structure granulaire s'est révélée tout à fait adaptée, si ce n'est indispensable pour analyser le degré de coulabilité des matériaux ensilés.

INTRODUCTION

Le stockage en silo des produits granulaires en vrac génère toute une classe inhabituelle de problèmes de rupture à la fois structurale (pliage, flambage, fissuration, voire fendage et effondrement des parois,...) et fonctionnelle (formation des voûtes, des cavités, de cheminée ou de noyau au sein du matériau ensilé,... et surtout difficulté, voire impossibilité d'extraire le produit stocké,...).

Les estimations des efforts et des pressions sur les parois du silo sont souvent incertaines, hasardeuses et généralement basées sur des notions empiriques simplificatrices parfois peu évidentes, vu la très grande diversité des matériaux en vrac à ensiler.

Une analyse des mécanismes de déformation des matériaux ensilés se révèle très utile pour préciser le concept d'un état caractéristique d'enchevêtrement ou de désenchevêtrement de la structure granulaire par rapport au seuil d'écoulement maximal. Cette approche rhéologique, tant au niveau granulaire qu'au niveau macroscopique, présente l'avantage d'interpréter à la fois les mécanismes de mobilisation des efforts et les phénomènes de coulabilité extrêmement importants pour le choix d'un organe d'extraction "ad hoc".

ETAT CARACTERISTIQUE D'UN MATERIAU GRANULAIRE

L'analogie du comportement rhéologique des métaux et des sols a suggéré le concept d'un état idéalisé du sol appelé "Etat Critique" [1] pour modéliser le comportement des sols sableux ou argileux à l'état ultime en grandes distorsions lors de la rupture.

La théorie de la dilatance [2] modélise le glissement relatif des grains formant la structure du matériau des premières déformations et jusqu'à la rupture. Elle associe, directement à une inclinaison des contraintes définie par l'angle de frottement mobilisé, une vitesse de déformation volumique nulle sous cisaillement.

Au cours des processus de stockage en silo au remplissage ou à la vidange, les

mécanismes de déformation sont couplés à la fois en volume et en distorsion. Les déformations dépendent de l'état de contrainte, de l'anisotropie induite lors des chargements antérieurs et, surtout des mécanismes d'enchevêtrement et de désenchevêtrement à rigidité volumique imposée par les dimensions du silo, qui autorisent ou non la **coulabilité** des matériaux ensilés, nécessaire pour une extraction aisée.

Mécanismes de déformation

Un matériau granulaire en vrac est considéré comme un assemblage de grains : le tout forme une structure globale créée par la superposition des éléments de base présentant des propriétés physiques particulières : texture, sphéricité, formes allongées, rugosité, adhérence, accrochage par des liaisons en nombre variable avec la contrainte moyenne, compressibilité,...

Les matériaux à éléments fins peuvent être stables avec une structure en nid d'abeilles. Les gros grains sont parfois capables de former un squelette dont les interstices sont remplis d'un agglomérat meuble de constituants plus fins. Il existe des structures formées de mottes élémentaires plus compactes. Les grains plats ou allongés peuvent former des structures fortement anisotropes. Les particules filiformes présentent une structure souvent lâche, mais à enchevêtrement maximal. Enfin, certains matériaux constitués de grains identiques polygonaux sont caractérisés par un arrangement susceptible aux blocages géométriques. La forme allongée des particules favorise des mécanismes de flexion des grains qui se traduisent au niveau global par une très forte compressibilité quasi réversible.

Les déformations irréversibles globales proviennent essentiellement des modifications de la structure : serrage des grains les uns sur les autres, déplacement relatif intergranulaire associé le plus souvent à une rotation, déformation des particules, écrasement des grains et modification physico-chimique du produit par variation d'ambiance hygrométrique ou thermique.

Les mécanismes de réarrangement des grains, de caractère purement géométrique, induisent des déformations volumiques irréversibles importantes, en particulier lors d'une phase de dilatance lorsque les forces de glissement deviennent suffisantes pour provoquer un désenchevêtrement de la structure du matériau.

Procédure expérimentale

Ces différents mécanismes de comportement rhéologique peuvent être examinés à l'aide des essais triaxiaux à symétrie de révolution avec les notations suivantes :

Contrainte moyenne	$p = (\sigma_1 + 2\sigma_3)/3$
Déviateur	$q = \sigma_1 - \sigma_3$
Niveau déviatorique	$\eta = q/p$
auxquelles on associe les paramètres de déformation :	
Volumique	$\epsilon_v = \epsilon_1 + 2\epsilon_3$
Distorsionnelle	$\epsilon_q = 2(\epsilon_1 - \epsilon_3)/3$
Taux de dilatance	$\delta = \Delta\epsilon_v / \Delta\epsilon_q$

L'incrément de travail dû au tenseur contrainte σ et au tenseur incrément de déformation $\dot{\epsilon}$ s'écrit :

$$\dot{W} = \sigma : \dot{\epsilon} = (p \mathbf{I} + s) : (\dot{\epsilon}_v \mathbf{I} + \dot{e})$$

L'incrément de travail total \dot{W} se sépare donc en une partie volumétrique \dot{W}_v et une partie distorsionnelle \dot{W}_s , s et e étant respectivement les tenseurs déviateurs de contrainte et de déformation. L'incrément de travail volumétrique s'écrit de façon unique comme le produit des invariants du tenseur de contrainte et du tenseur incrément de déformation. Moyennant certaines hypothèses simplificatrices sur l'incrément de déformation sur un trajet triaxial cylindrique où la déformation élastique est relativement faible, l'incrément de travail

irréversible dissipé peut s'écrire :

$$W^i = p \dot{\epsilon}_v^i + q \dot{\epsilon}_q^i$$

Les essais ont été réalisés en compression triaxiale avec accourcissement axial et/ou en extension triaxiale avec allongement axial à vitesse de charge $\dot{\sigma}_1$ constante ou à vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_1$ constante.

Avec la notation $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$, nous remarquons un saut du trièdre des contraintes principales entre les états de compression et d'extension. Les chemins de contrainte explorés sont donc localisés dans des plans méridiens du trièdre des contraintes. Ils correspondent pratiquement au voisinage de l'axe du silo, aux trajets de chargement au sein du matériau ensilé lors des processus de remplissage (une contrainte principale majeure et deux contraintes principales mineures égales) et de vidange (deux contraintes principales majeures égales et une contrainte principale mineure). Le critère de Mohr-Coulomb s'écrit pour un matériau sans cohésion :

$$f(\sigma) = \text{Max} [\sigma_i (1 - \sin\phi) - \sigma_j (1 + \sin\phi)]$$

où ϕ est l'angle de frottement interne et $i, j = 1$ à 3 . A la rupture de l'échantillon, les niveaux déviatoriques en compression η^+_f et extension η^-_f triaxiales s'écrivent respectivement :

$$\eta^+_f = 6 \sin\phi^+_f / (3 - \sin\phi^+_f) \quad \text{et} \quad \eta^-_f = 6 \sin\phi^-_f / (3 + \sin\phi^-_f)$$

Les valeurs correspondant à l'état caractéristique en compression ou extension triaxiale s'obtiennent en remplaçant l'indice f par l'indice c .

Essais triaxiaux conventionnels

Lors d'un essai triaxial cylindrique en compression $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3 = \text{cte}$, le matériau subit initialement une diminution de volume. Lorsque le déviateur q appliqué croît, la vitesse de déformation volumique tend à s'annuler, dans le cas d'un matériau lâche, pour des déformations axiales très importantes. Pour un matériau initialement plus dense, la vitesse de déformation volumique s'inverse et le matériau connaît alors une phase de dilatance avant d'atteindre le domaine des grandes déformations.

Cette propriété a suggéré la définition d'un angle de frottement caractérisant le comportement des agrégats [3]. Cet angle particulier vérifie la propriété commune mise en évidence à l'état critique et dans le cadre de la dilatance des matériaux pulvérulents : pour une inclinaison des contraintes équivalente à cet angle de frottement, la vitesse de déformation volumique du matériau est nulle. Pour des valeurs courantes de l'ordre de 30° , l'angle de frottement critique mobilisé après le pic de chargement sur du sable est voisin de cet angle de frottement mis en évidence avant la rupture. De nombreux auteurs ont admis la coïncidence de ces angles dans leur modélisation du comportement du sol [4] bien qu'il n'en soit rien pour des matériaux à fort angle de frottement comme le feldspath [5].

Critère caractéristique

En utilisant le niveau déviatorique de contrainte atteint par le matériau lors de l'inversion de sens des déformations volumiques entre les phases de contractance et de dilatance, il est facile de définir un "état caractéristique des matériaux pulvérulents" où les propriétés suivantes sont vérifiées :

i - la vitesse de déformation volumique est nulle ($\dot{\epsilon}_v = 0$),

ii - le niveau de contrainte atteint par le matériau définit un angle de frottement caractéristique ϕ_c qui détermine le seuil de désenchevêtrement du matériau [6] permettant au matériau de s'écouler.

Le seuil caractéristique correspond dans ces conditions au seuil de contrainte où se produisent les phénomènes de désenchevêtrement permettant l'écoulement des matériaux ensilés lors de la vidange.

Une procédure de détermination de la valeur du paramètre η_c ou **seuil caractéristique de désenchevêtrement** pour un matériau donné, est définie indépendamment du trajet de chargement suivi, en effectuant des cycles successifs de charge jusqu'à des valeurs maximales croissantes de l'inclinaison des contraintes, par l'apparition de la boucle de dilatance.

CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES MATERIAUX TESTES

Les essais ont été effectués sur du blé, du riz en paddy. On distingue nettement deux types de comportement au cours du chargement :

i - une contraction volumique suivie d'une dilatation continue jusqu'à l'écoulement du matériau,

ii - une contraction continue jusqu'à l'écoulement.

L'analyse des courbes expérimentales montre que les deux types de comportement ne se manifestent pas par hasard, mais présentent un passage continu suivant la pression de confinement de l'essai : le phénomène de dilatance disparaît lorsque la pression de confinement augmente et empêche le désenchevêtrement des grains.

Lorsque le matériau ne présente pas de seuil caractéristique jusqu'au niveau de contrainte imposé, le désenchevêtrement granulaire ne peut pas s'opérer pour ce cas de chargement avec comme CONSEQUENCE PRATIQUE : La coulabilité est mauvaise, voire impossible, pour le matériau soumis à ce niveau de contrainte

INTERET DE LA CARACTERISATION PAR L'ESSAI TRIAXIAL

Pour le stockage en silo de produits en vrac, le problème industriel se pose en termes d'exigences à imposer aux produits, aux silos et aux éléments d'extraction pour garantir un déroulement non perturbé des opérations.

L'essai triaxial conventionnel permet de déterminer d'une façon relativement simple la réponse rhéologique qui conditionne l'écoulement des matériaux lors de la vidange du silo.

L'expérience constatée sur des silos en service montre qu'il existe divers modes d'écoulement du produit ensilé [7]:

Écoulement en cheminée - Ce type d'écoulement se manifeste pour un matériau peu compressible présentant une résistance maximale très supérieure au seuil caractéristique de désenchevêtrement : q_{\max}/q_c très grand et $|\epsilon_{v\max} - \epsilon_{vc}|$ très faible.

Écoulement en noyau - Ce mode suggère que le produit présente également une résistance maximale supérieure au seuil de désenchevêtrement, mais beaucoup plus compressible et dépendant d'une manière significative de la contrainte moyenne. Ce qui permet une propagation des zones en mouvement du haut (où la contrainte moyenne est initialement faible) vers le bas par suite d'une redistribution progressive des contraintes au sein de la matière ensilée.

Formation de voûte - La formation d'une voûte bloquant l'écoulement du matériau ensilé est due à une absence du mécanisme de désenchevêtrement de la structure granulaire. Le seuil caractéristique du matériau n'est pas atteint au sein du matériau dans la partie formée en voûte.

Écoulement en masse - C'est le cas où la résistance maximale et le seuil caractéristique sont relativement faibles et du même ordre de grandeur. L'incompressibilité du matériau entraîne un mouvement homogène et rapide de tout le volume, alors qu'une certaine déformabilité de la matière favorise un écoulement plus progressif de toute la masse.

Ces constatations expérimentales suggèrent de prendre en compte sur un essai triaxial cylindrique classique :

(1) un **indice de désenchevêtrement** I_d défini par le rapport du travail

W_e d'enchevêtrement sur le travail W_d de dilatance globale à la rupture : le désenchevêtrement de la structure granulaire s'opèrera d'autant plus facilement que cet indice I_d est faible.

(2) un **indice de coulabilité** I_c défini par le rapport du travail W_{de} de distorsion jusqu'au seuil d'enchevêtrement au travail W_{dm} mobilisé jusqu'à la résistance au cisaillement maximale du matériau : la coulabilité en masse du matériau est d'autant meilleure que cet indice I_c est faible.

Il est ainsi facile de comprendre que les modes d'écoulement des matériaux ensilés lors des opérations de vidange dépendent à la fois de leurs paramètres de résistance (frottement interne maximal et frottement interne de désenchevêtrement) et de leurs paramètres de déformabilité (compressibilité à la résistance maximale et au seuil de désenchevêtrement). Les tests classiques de coulabilité [8] en tiennent plus ou moins compte et paraissent adaptés pour une certaine catégorie de matériaux. C'est en négligeant l'effet de la contrainte moyenne sur le frottement interne et la compressibilité qu'ils deviennent inopérants dans les cas où la pesanteur joue un rôle relativement important, surtout lorsque le matériau présente une courbe intrinsèque non linéaire.

CONCLUSION

Cette étude expérimentale a permis d'examiner le comportement rhéologique des produits agro-alimentaires.

La notion d'état caractéristique des sols sableux s'est révélée tout à fait adaptée pour définir le seuil de désenchevêtrement de la structure granulaire et analyser les conditions de coulabilité des matériaux agro-alimentaires ensilés. Les indices de désenchevêtrement I_d et de coulabilité I_c globalisant les états de contrainte et de déformation sont des indicateurs tout à fait utiles pour prévoir les modes d'écoulement des matériaux ensilés au cours des opérations de vidange.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été encouragée par le Ministère de la Recherche et de la Technologie et soutenue par la Commission des Silos Métalliques.

REFERENCES

1. Schofield A.N. & Wroth C.P. - "Critical State Soil Mechanics", Mc Graw Hill, London, U.K., 1968.
2. Rowe P.W. - "Theoretical Meaning and Observed Values of Deformations for Soils, Stress-Strain Behaviour of Soils", Cambridge, 143-194, ed. R.G.H. Parry, 1971.
3. Kirkpatrick W.M. - "Discussion on Soil Properties and their Measurement", Proc. 5th ICSMFE Paris, III, 131-133, Dunod, 1961.
4. Wroth P. and Bassett R.H. - "A Stress-Strain Relationship for the Shearing Behaviour of a Sand", Géotechnique, 1, 32-56, U.K., 1965.
5. Lee I.K. - "Stress-Dilatancy Performance of Feldspar", J. Soil Mech. Found. Div., ASCE, 92, SM2, 79-103, 1966.
6. Luong M.P. - "Stress-Strain Aspects of Cohesionless Soils under Cyclic and Transient Loading", Proc. ISSCTL, 315-324, A. A. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, Jan. 1980.
7. Kühnemund B. - "Stockage en Silos de Produits en Vrac", Extrait de Bühler Bühler-Miag Nouvelles 217, 1987.
8. Carr R.L. - "Evaluating Flow Properties of Solids", Chemical Engineering, 163-168, January 1965.

"Caractérisation rhéologique des produits alimentaires"

Présidents de séance : M. Lebouché (LEMTA-Nantes)

et P. Sherman (Université de Londres).

ANALYSE MECANIQUE DU TISSU ADIPEUX DORSAL DE PORC TRAITE
COMME UN MATERIAU COMPOSITE

E. Hervé, J. Culioli*, A. Zaoui

Laboratoire des propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux
CNRS - Université Paris-Nord - 93430 Villetaneuse

*Station de recherches sur la viande - I.N.R.A. - Theix - 63122 Ceyrat

RESUME

Le tissu adipeux de porc (bardière) peut être raisonnablement schématisé comme une structure biphasée dont la morphologie est du type inclusions/matrice. La mise en évidence du rôle de certains constituants sur la phase composant la matrice (tissu conjonctif) nécessite l'utilisation d'un modèle d'homogénéisation spécialement adapté à cette distribution spatiale des phases. Un tel modèle, étendant au cas d'un comportement non linéaire le modèle classique des trois phases, a d'abord été formulé pour déterminer le comportement global du matériau à partir de celui de ses phases; puis une formulation inversée a permis de mettre au point un traitement numérique, appliqué ici au cas, étudié expérimentalement, d'une sollicitation en compression plane pour des phases et un matériau incompressibles et isotropes. Les premiers résultats obtenus par la simulation sont discutés du point de vue du rôle du collagène sur les propriétés du tissu conjonctif.

INTRODUCTION

Les tissus adipeux sont des constituants de base des produits de la filière viande. Leur qualité est sous la dépendance de nombreux facteurs : race, âge, alimentation, état d'engraissement des animaux. L'évolution de la production porcine vers des animaux maigres à croissance rapide a provoqué une détérioration de la qualité de ces bardières et ainsi le problème de leurs domaines d'utilisation se trouve posé de manière nouvelle. La détermination des propriétés mécaniques des bardières pourrait servir à leur classification. Ces propriétés dépendent à la fois de la composition en acides gras et des caractéristiques du réseau conjonctif emprisonnant les adipocytes.

L'objectif premier de cette étude est de préciser le rôle du tissu conjonctif dans le comportement mécanique global de la bardière. Pour cela, les bardières peuvent être raisonnablement schématisées comme des structures biphasées, constituées d'une matrice continue formée de tissu conjonctif, et d'inclusions sphériques (les lipides des adipocytes) . Si le comportement mécanique, non linéaire, du "composite" et du gras constituant les inclusions peut être apprécié directement par l'expérience, il n'en est pas de même de celui de la phase constituant la matrice; la détermination de ce dernier nécessite la mise au point et l'utilisation d'un modèle de comportement mécanique permettant de déduire le comportement de la matrice des données expérimentales accessibles.

Pour préciser l'utilisation ultérieure des bardières, leur caractérisation doit pouvoir être faite sur la chaîne de fabrication de manière non destructive. Dans cette optique, au delà de son objectif immédiat, ce tra-

vail participe à la recherche de "comportements-types" de matrice dont la connaissance a priori, associée à des mesures de comportement global des bardières, permettrait, via le modèle décrit par la suite, de déterminer immédiatement les propriétés mécaniques des lipides et leurs possibilités d'utilisation.

POSITION DU PROBLEME MECANIQUE

Le problème mécanique posé relève, compte tenu des hypothèses, du problème plus général de la description du comportement mécanique non linéaire d'un matériau biphasé dont l'une des phases est incluse dans l'autre. Il faut pour cela déterminer le "comportement homogène équivalent" du matériau hétérogène (comportement global ou "effectif"). Les étapes suivies sont celles de la démarche générale de "l'homogénéisation", à savoir : choix de l'échelle de départ (ici la phase prise globalement); description de la distribution spatiale des constituants (ici biphasé de type inclusionnaire); description du comportement mécanique des phases (comportement "local"); modélisation des interactions entre phases en reliant les grandeurs microscopiques aux grandeurs macroscopiques (étape de la "localisation"); retour aux grandeurs globales par des opérations de moyennes adaptées ("homogénéisation"). Le rôle de la distribution spatiale étant, comme il est maintenant bien reconnu /1/, déterminant, le modèle d'homogénéisation retenu doit être adapté à la morphologie du matériau. Or, actuellement, les modèles de changement d'échelle en plasticité des matériaux hétérogènes ne sont valables que pour des configurations particulières : totalement ordonnées (contraintes ou déformations uniformes, homogénéisation périodique) ou totalement désordonnées (modèle auto-cohérent). Il faut donc mettre au point un modèle d'homogénéisation valable dans le cas particulier de morphologie étudié.

Reprenons succinctement le cas du modèle auto-cohérent pour comprendre ce que cela implique. Tout d'abord le problème a été résolu dans le cas élastique linéaire : pour un biphasé, il faut d'abord résoudre le problème élastique d'une inclusion hétérogène dans un milieu homogène soumis à l'infini à une sollicitation quelconque /2/, puis considérer chaque phase successivement comme immergée dans une matrice infinie formée du milieu homogène équivalent cherché et enfin associer la résolution de ces deux problèmes à une opération de moyenne adéquate /3/. Ensuite, on s'est attaché à réaliser une extension au cas non-linéaire en exprimant correctement l'étape de localisation à partir des résultats du cas élastique et en l'appliquant pas à pas en redéfinissant, à chaque pas, les valeurs des paramètres caractéristiques de chaque phase et du milieu homogène équivalent /4/.

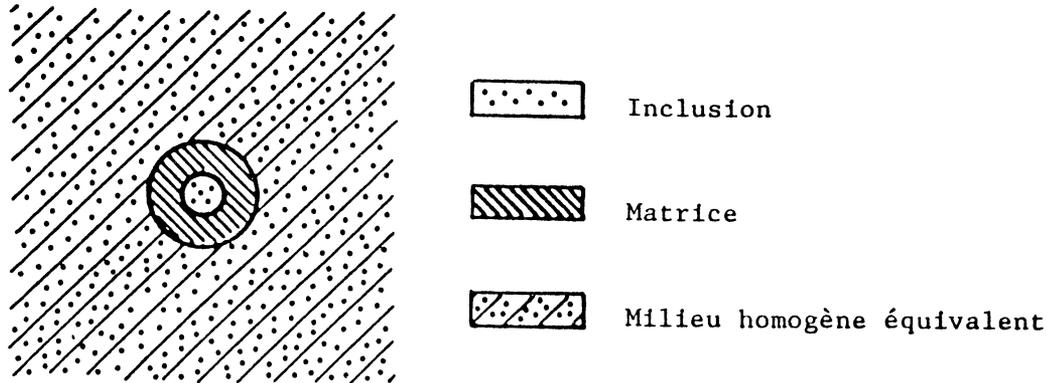
C'est la même démarche qui sera suivie ici en partant d'un motif d'inclusion composite, mieux adapté à la distribution spatiale considérée.

LE MODELE "TROIS PHASES" : ELASTICITE ET EXTENSION A LA PLASTICITE

Cas de l'élasticité

Ce modèle considère dans sa version initiale une inclusion composite élastique et isotrope dont le noyau sphérique, de rayon r_2 , a pour coefficient de compressibilité et module de cisaillement, K_2 et μ_2 respectivement, ceux de la phase inclusionnaire et dont la coquille concentrique, de rayon intérieur et extérieur respectivement r_2 et r_1 possède les modules

élastiques K_1 et μ_1 de la "phase matrice". Cette inclusion composite est immergée dans une matrice infinie élastique constituée du milieu homogène équivalent cherché (de modules élastiques K et μ inconnus). Soit $c_2 = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3$ la concentration en volume de la phase inclusion et c_1 celle de la matrice ($c_1 = 1 - c_2$).



Les modules K et μ peuvent être déterminés séparément, à partir respectivement du problème d'une pression hydrostatique et de celui d'un cisaillement simple imposés à l'infini grâce à une condition d'équivalence énergétique, à savoir : l'énergie de déformation emmagasinée par cette configuration pour une sollicitation donnée est la même que celle emmagasinée par une configuration constituée du seul milieu homogène équivalent et soumise à la même sollicitation. Cette condition permet d'exprimer K et μ sous la forme de fonctions des modules K_1, μ_1, K_2, μ_2 et de la concentration c_2 /5/, /6/

$$K = K(K_1, \mu_1, K_2, \mu_2, C_2) \quad (1)$$

$$\mu = \mu(K_1, \mu_1, K_2, \mu_2, C_2) \quad (2)$$

Les fonctions K, μ et les fonctions ultérieurement citées $f_1, f_2, g_1, g_2, h_1, h_2, i_1, i_2$ sont explicitées dans la référence 6.

- Soit $\underline{\underline{\epsilon}}_0$ le tenseur de déformation uniforme imposé à l'infini avec

$$\underline{\underline{\epsilon}}_0 = \frac{\theta_1}{3} \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{e}}_0 \quad (\text{où } \underline{\underline{I}} \text{ est le tenseur unité du Second Ordre). \text{ La moyenne des}$$

déformations dans chacune des phases $\underline{\underline{\epsilon}}_1$ et $\underline{\underline{\epsilon}}_2$ (respectivement dans la phase 1 et dans la phase 2) s'expriment alors sous la forme :

$$\bar{\epsilon}_{\sim 1} = \frac{\theta_1}{3} \bar{I} + \bar{e}_{\sim 1} = \frac{f_1}{3} \theta_0 \bar{I} + g_1 \bar{e}_0 \quad (3)$$

$$\bar{\epsilon}_{\sim 2} = \frac{\theta_2}{3} \bar{I} + \bar{e}_{\sim 2} = \frac{f_2}{3} \theta_0 \bar{I} + g_2 \bar{e}_0 \quad (4)$$

De même la moyenne des contraintes dans chacune des phases $\bar{\sigma}_{\sim 1}$ et $\bar{\sigma}_{\sim 2}$ sont définies par

$$\bar{\sigma}_{\sim 1} = \frac{\bar{p}_1}{3} \bar{I} + \bar{s}_{\sim 1} = \frac{h_1}{3} p_0 \bar{I} + i_1 \bar{s}_0 \quad (5)$$

et

$$\bar{\sigma}_{\sim 2} = \frac{\bar{p}_2}{3} \bar{I} + \bar{s}_{\sim 2} = \frac{h_2}{3} p_0 \bar{I} + i_2 \bar{s}_0 \quad (6)$$

où $\sigma_0 = \frac{p_0}{3} \bar{I} + \bar{s}_0$ désigne la valeur du tenseur des contraintes à l'infini.

$f_1, g_1, h_1, i_1, f_2, g_2, h_2, i_2$ désignent des fonctions de $K, \mu, K_1, \mu_1, K_2, \mu_2, c_2$. Il a été démontré que la condition d'équivalence énergétique déjà citée revient à considérer que la déformation moyenne dans l'ensemble "inclusion-coquille" ($c_1 \bar{\epsilon}_{\sim 1} + c_2 \bar{\epsilon}_{\sim 2}$) est égale à la déformation macroscopique imposée $\epsilon_0 / 6$. Cette remarque permet de retrouver les résultats (1) et (2) par une autre démarche susceptible cette fois d'être aisément étendue au cas non linéaire, en explicitant l'étape de localisation, c'est-à-dire les relations entre déformations moyennes "locales" et déformation macroscopique (3) \rightarrow (6).

Principe en élastoplasticité

L'ensemble des équations de (1) à (6) ainsi que la définition des déformations et contraintes moyennes permettent de déterminer les déformations et contraintes moyennes dans chacune des phases pour toute valeur de déformation ou contrainte imposée lors d'une charge. Pour cela dans le cas de matériaux élastoplastiques deux voies peuvent être suivies :

La première utilise des modules tangents ($K_1^T, K_2^T, \mu_1^T, \mu_2^T, K^T$ et μ^T) définis par $\dot{\bar{p}}_1 = 3 K_1^T \dot{\bar{\theta}}_1$, $\dot{\bar{p}}_2 = 3 K_2^T \dot{\bar{\theta}}_2$, $\dot{\bar{p}} = 3 K^T \dot{\bar{\theta}}$ et $\dot{\bar{s}}_{\sim 1} = 2 \mu_1^T \dot{\bar{e}}_{\sim 1}$, $\dot{\bar{s}}_{\sim 2} = 2 \mu_2^T \dot{\bar{e}}_{\sim 2}$ et $\dot{\bar{s}} = 2 \mu^T \dot{\bar{e}}$ ou $(\dot{\quad})$ désigne une dérivation par rapport au temps. Si tous les modules intervenant dans les équations (1) \rightarrow (6) sont remplacés par les modules tangents ($K_1^T, K_2^T, \dots, \mu^T$) et les déformations et contraintes par leurs vitesses, une méthode "pas à pas" peut être mise au point en suivant le trajet de chargement. A chaque étape, partant des va-

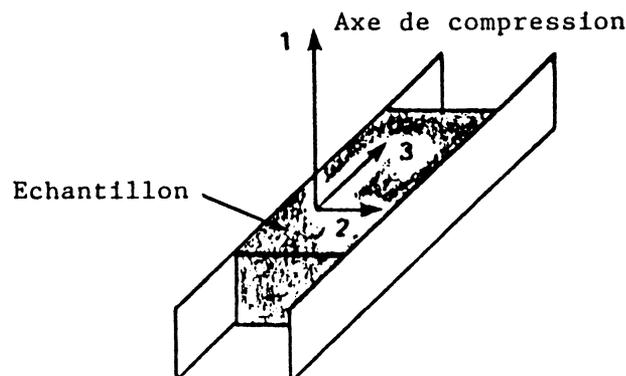
leurs connues de $(K_1^T, K_2^T, \mu_1^T, \mu_2^T)$, les modules effectifs μ^T et K^T peuvent être déterminés à partir de (1) et (2) et les valeurs des contraintes et déformations à partir des relations (3) → (6).

La deuxième voie utilisable dans le cas d'un chargement radial monotone fait appel aux modules sécants $(K_1^S, K_2^S, \mu_1^S, \mu_2^S, K^S$ et $\mu^S)$ définis par $\bar{p}_1 = 3 K_1^S \bar{\theta}_1$, $\bar{p}_2 = 3 K_2^S \bar{\theta}_2$, $\bar{p} = 3 K^S \bar{\theta}$ et $\bar{s}_1 = 2 \mu^S \bar{e}_1$, $\bar{s}_2 = 2 \mu_2^S \bar{e}_2$ et $\bar{s} = 2 \mu^S \bar{e}$ et dépendant de la valeur courante de la déformation. Par exemple si θ_0 et e_0 sont appliqués et si $K_1^S(\bar{\theta}_1)$, $K_2^S(\bar{\theta}_2)$, $\mu_1^S(\bar{e}_1)$ et $\mu_2^S(\bar{e}_2)$ sont connus pour toute valeur de θ_1 , θ_2 , \bar{e}_1 et \bar{e}_2 les 6 équations (1) → (4) entre K^S , μ^S , $\bar{\theta}_1$, $\bar{\theta}_2$, \bar{e}_1 et \bar{e}_2 permettent de déterminer ces 6 variables et les équations (5) et (6) les autres. Inversement, si le comportement d'une phase est connu ainsi que celui du matériau biphasé, une démarche analogue permet de prédire le comportement de la phase inconnue. En effet les variables traduisant les caractéristiques d'une phase ou son état de sollicitation peuvent être déterminées grâce aux relations (1) → (6) en fonction de celles attachées à l'autre phase et au matériau hétérogène.

APPLICATION A L'ETUDE DES BARDIERES

Les mesures mécaniques ont été effectuées à l'aide d'un Système d'Analyse de la Texture des Aliments /7/, sur les couches externes et internes provenant de bardières de trois porcs charcutiers, ainsi que sur la phase grasse extraite thermiquement. Des échantillons de $3 \times 1 \times 1$ cm environ ont été soumis à un cycle de compression plane dans une cellule thermostatée à 2°C équipée de parois latérales, mais seule la partie croissante du cycle est ici utilisée. Ces essais font partie d'une étude plus systématique du comportement mécanique du tissu adipeux de porc /8/.

La morphologie de ces bardières étant de manière évidente de type inclusions/matrice et les phénomènes de viscosité n'intervenant pas ici à la température faible (2°C) fixée lors des mesures, le modèle trois phases peut être appliqué à ces matériaux. De plus chaque phase ainsi que le biphasé peuvent être raisonnablement considérés comme incompressibles et isotropes. L'essai de compression plane peut être schématisé de la manière suivante :



soit σ_{11} et ϵ_{11} la contrainte et déformation axiales mesurées.

Les conditions aux limites imposent $\epsilon_{22} = 0$ et $\sigma_{33} = 0$. Ce qui se traduit pour un comportement isotrope (en utilisant ici des modules sécants) par :

$$\sigma_{33} = \lambda (\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) + 2 \mu \epsilon_{33} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_{33} = \frac{-\lambda}{\lambda + 2 \mu} \epsilon_{11}$$

$$\sigma_{11} = \lambda (\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) + 2 \mu \epsilon_{11} \quad \text{avec } \lambda, \mu \text{ coefficients de Lamé}$$

$$\sigma_{22} = \lambda (\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) \quad E \text{ module d'Young} \quad \nu \text{ coefficient de Poisson}$$

En remplaçant ϵ_{33} par son expression, σ_{11} devient

$$\sigma_{11} = \left(\lambda + 2\mu - \frac{\lambda^2}{\lambda + 2\mu} \right) \epsilon_{11} = \frac{E}{1 - \nu^2} \epsilon_{11} = \frac{2\mu}{1 - \nu} \epsilon_{11}$$

Dans le cas d'un matériau incompressible ($\nu = \frac{1}{2}$), ces relations s'écrivent sous la forme $\sigma_{11} = 4 \mu \epsilon_{11} = \frac{4 E}{3} \epsilon_{11}$ (7).

Elles restent valables dans le cas d'une description incrémentale, en utilisant les modules tangents et les vitesses de contrainte et de déformation. Le modèle s'applique alors à des quantités scalaires où σ , ϵ représentent l'équivalent de σ_{11} et ϵ_{11} pour le matériau biphasé (σ_1 , ϵ_1 et σ_2 , ϵ_2 étant attachés respectivement à la phase 1 (matrice) et à la phase 2 (inclusion), en terme de moyennes). Le module tangent de cisaillement du milieu homogène équivalent est la racine positive de l'équation suivante :

$$A \left(\frac{\mu}{\mu_1} \right)^2 + B \left(\frac{\mu}{\mu_1} \right) + D = 0 \quad (8)$$

(8) représente l'équation (2) dans le cas incompressible avec

$$A = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - 1 \right) F + 8 \left(9,5 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 8 \right) \left(3 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 4,5 \right)$$

$$B = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - 1 \right) G + 1,5 \left(9,5 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 8 \right) \left(3 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 4,5 \right)$$

$$D = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - 1 \right) H - 9,5 \left(9,5 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 8 \right) \left(3 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 4,5 \right)$$

$$\text{où } F = 228c_2^{10/3} \begin{pmatrix} \mu_2 \\ \mu_1 \end{pmatrix} - 25c_2^{7/3} \begin{pmatrix} 57 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 54 \\ \mu_1 \end{pmatrix} + 126c_2^{5/3} \begin{pmatrix} 19 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 16 \\ \mu_1 \end{pmatrix} - 75c_2 \begin{pmatrix} 19 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 16 \\ \mu_1 \end{pmatrix}$$

$$G = 114c_2^{10/3} \begin{pmatrix} \mu_2 \\ \mu_1 \end{pmatrix} + 50c_2^{7/3} \begin{pmatrix} 57 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 54 \\ \mu_1 \end{pmatrix} - 252c_2^{5/3} \begin{pmatrix} 19 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 16 \\ \mu_1 \end{pmatrix} + 187,5c_2 \begin{pmatrix} 9,5 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 8 \\ \mu_1 \end{pmatrix}$$

$$H = -342c_2^{10/3} \begin{pmatrix} \mu_2 \\ \mu_1 \end{pmatrix} - 25c_2^{7/3} \begin{pmatrix} 57 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 54 \\ \mu_1 \end{pmatrix} + 126c_2^{5/3} \begin{pmatrix} 19 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 16 \\ \mu_1 \end{pmatrix} - 168,75c_2 \begin{pmatrix} 9,5 \frac{\mu_2}{\mu_1} + 8 \\ \mu_1 \end{pmatrix}$$

et μ_1 et μ_2 sont remplacés respectivement par μ_1^T et μ_2^T .

Lors de la détermination de μ^S , μ_1 et μ_2 seront remplacés par μ_1^S et μ_2^S . Les modules tangents μ^T , μ_1^T et μ_2^T sont définis par les relations suivantes entre des incréments de contrainte $d\sigma$, $d\sigma_1$, $d\sigma_2$ et des incréments de déformation $d\epsilon$, $d\epsilon_1$, $d\epsilon_2$.

$$d\sigma = 4\mu^T d\epsilon; \quad d\sigma_1 = 4\mu_1^T d\epsilon_1; \quad d\sigma_2 = 4\mu_2^T d\epsilon_2 \quad (9)$$

Soit $d\sigma_0$ et $d\epsilon_0$ l'incrément de contrainte ou de déformation imposé à l'infini. L'étape de localisation s'écrit alors :

$$d\epsilon_2 = \frac{225}{4} \times \frac{\mu^T}{\mu_1^T} \times d\epsilon_0 \times \frac{N}{P} \quad (10)$$

$$d\epsilon = 7,5 \frac{\mu^T}{\mu_1^T} \times d\epsilon_0 \times \frac{M}{P} \quad (11)$$

$$d\epsilon_1 = \frac{7,5}{c_1} \frac{\mu^T}{\mu_1^T} d\epsilon_0 \frac{(M-7,5 \times C_2 N)}{P} \quad (12)$$

$$\text{avec } \alpha = \begin{pmatrix} \mu_2^T \\ \mu_1^T \end{pmatrix}$$

$$N = -4 \begin{pmatrix} \mu^T \\ \mu_1^T \end{pmatrix} \left[19\alpha c^{7/3} - 2 \begin{pmatrix} 9,5 \frac{\mu_2^T}{\mu_1^T} + 8 \\ \mu_1^T \end{pmatrix} \right] + 17,5 \begin{pmatrix} 9,5 \frac{\mu_2^T}{\mu_1^T} + 8 \\ \mu_1^T \end{pmatrix}$$

$$M = A \begin{pmatrix} \mu^T \\ \mu_1^T \end{pmatrix} + 17,5 \begin{pmatrix} 9,5 \frac{\mu_2^T}{\mu_1^T} + 8 \\ \mu_1^T \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 3 \frac{\mu_2^T}{\mu_1^T} + 4,5 \\ \mu_1^T \end{pmatrix} - 3\alpha C_2 \right]$$

$$P = \begin{bmatrix} 3D+4,5A & \mu^T \\ & \mu_1^T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mu^T \\ \mu_1^T \end{pmatrix} - 1 + \frac{525}{4} \frac{\mu^T}{\mu_1^T} \begin{pmatrix} 9,5 & \mu_2^T \\ & \mu_1^T \end{pmatrix} + 8 \begin{pmatrix} 3 & \mu_2^T \\ & \mu_1^T \end{pmatrix} + 4,5$$

Si les courbes (σ, ϵ) de compression plane de chacune des phases sont déterminées, le comportement du matériau hétérogène est alors prédit par une méthode de pas à pas qui consiste à imposer un incrément de déformation dans la phase 2 (par exemple) et à rechercher l'incrément de déformation dans la phase 1 qui lui correspond. Cette méthode est décrite sommairement par le schéma suivant (Fig. 1).

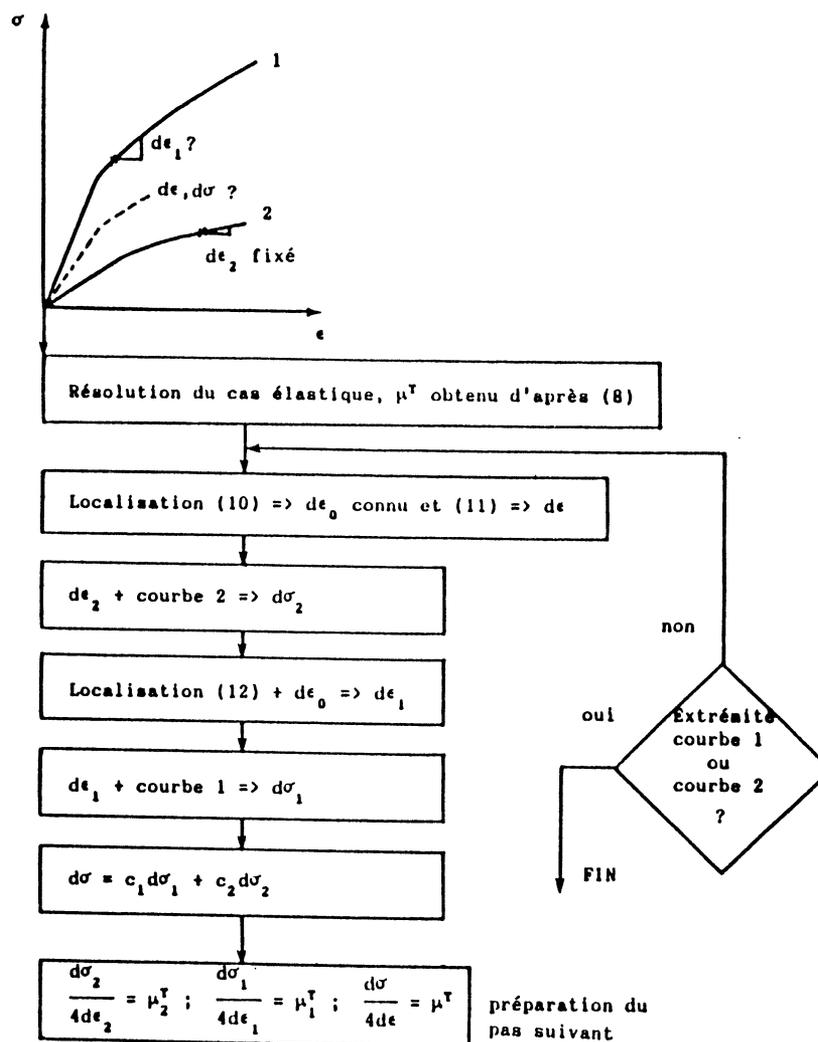


Fig. 1 : Principe de l'application du modèle trois phases aux matériaux élastoplastiques

Dans le cas d'une approche par modules sécants définis par $\sigma_2 = 4\mu_2^S \epsilon_2$, $\sigma_1 = 4\mu_1^S \epsilon_1$, $\sigma = 4\mu^S \epsilon$, compte tenu du fait que, pour chaque point à déterminer sur la courbe du comportement du biphasé, les relations (10), (11), (12) ne s'appliquent plus, il faut, pour une valeur ϵ_2 fixée, trouver ϵ ,

tel que $\frac{c_1 \sigma_1 + c_2 \sigma_2}{4(c_1 \epsilon_1 + c_2 \epsilon_2)}$ soit solution de l'équation (8) dans laquelle

$$\mu_2 = \mu_2^S \text{ et } \mu_1 = \mu_1^S.$$

Si maintenant les comportements de l'inclusion (phase 2) et du matériau biphasé sont connus, celui de la matrice étant inconnu, la démarche suivie est la même que celle indiquée sur le schéma (2) à ceci près que la résolution de l'équation (8) établit la valeur de μ_1^T et que c'est l'équation (11) qui, associée à la courbe de comportement du biphasé, fournit $d\epsilon$, $d\sigma$ et donc les valeurs de $d\epsilon_1$ et $d\sigma_1$ par les relations $c_1 d\epsilon_1 = d\epsilon - c_2 d\epsilon_2$ et $c_1 d\sigma_1 = d\sigma - c_2 d\sigma_2$.

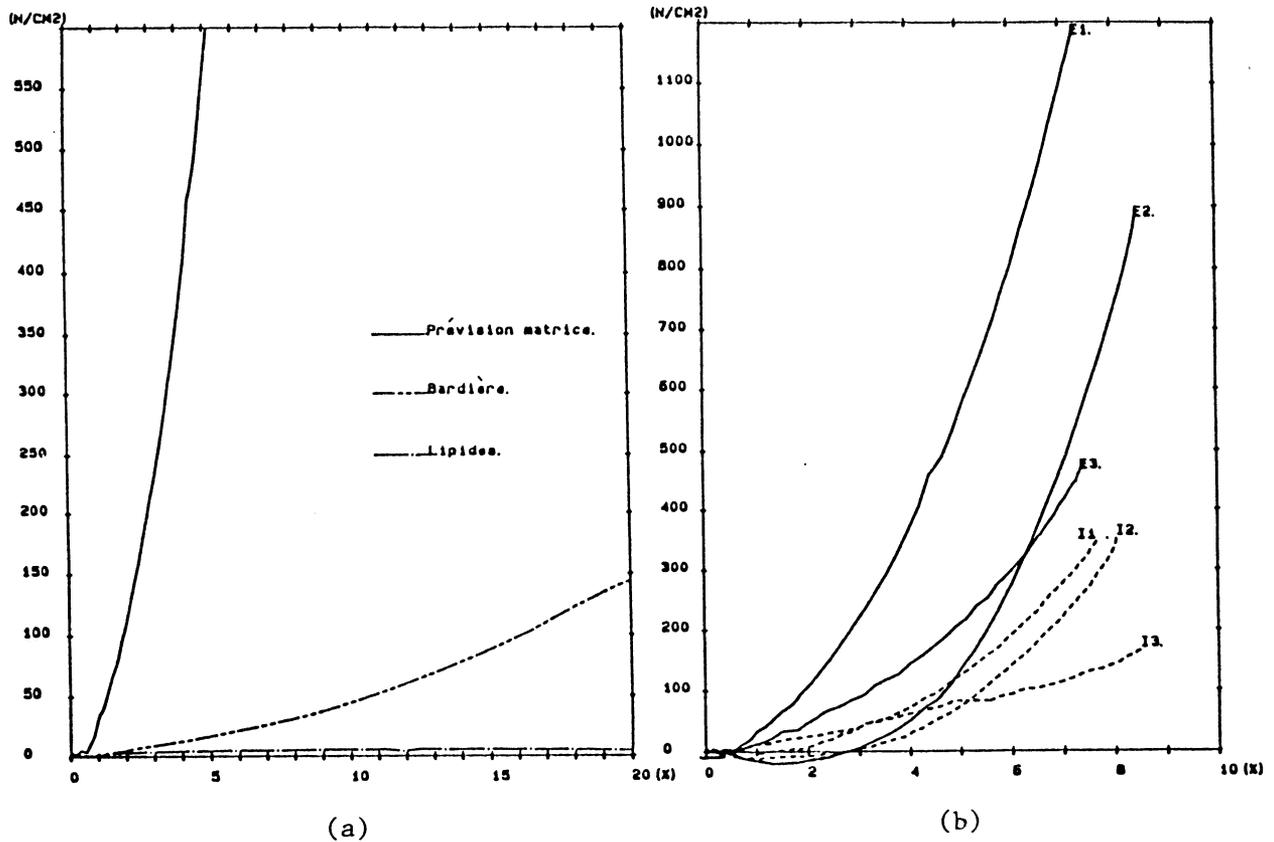


Fig. 2 : (a) détermination du comportement de la matrice de la bardière externe de l'animal 1 à partir de celui des lipides et du tissu adipeux.

(b) comparaison du comportement des matrices des différentes bardières étudiées (E_n et I_n , matrices respectives de la bardière externe et interne de l'animal n).

C'est ce modèle inversé qui permet, dans le cas des bardières, d'obtenir le comportement du tissu conjonctif à partir de celui des lipides et du matériau hétérogène (cf Fig. 2a) et autorise alors la comparaison entre les différents comportements de tissu conjonctif déterminés (cf Fig. 2b). Les caractéristiques des couches internes et externes sont indiquées dans le tableau suivant :

% en masse	Eau (%)	Lipides (%)	Collagène (%)
bardière externe 1	9,5	88,3	2,45
bardière interne 1	9,5	88,3	1,87
bardière externe 2	10,5	86,9	1,73
bardière interne 2	10,5	86,9	0,97
bardière externe 3	10,1	78,3	1,22
bardière interne 3	9,1	75,4	0,69

DISCUSSION

A basse température (2°C) les phénomènes de viscosité influencent peu, on l'a dit, le comportement des bardières. Il est donc raisonnable d'utiliser un modèle non linéaire non visqueux pour l'étude de ces comportements. Les résultats de cette première étude doivent être analysés avec prudence pour différentes raisons : les valeurs des contraintes obtenues sur les gras extraits varient avec les conditions de recristallisation des gras, après extraction à chaud, et avec la température de mesure qui est difficile à contrôler; les conditions de premier contact du poinçon et de l'échantillon sont mal maîtrisées, de sorte que le comportement aux faibles déformations est mal connu; cette incertitude se répercute, du fait de l'utilisation de la version incrémentale du modèle (modules tangents), sur toute la suite, aux plus fortes déformations. De surcroît, cette première étude n'a été réalisée que sur quelques échantillons et les conclusions qui peuvent en être tirées ne sauraient avoir de valeur générale.

Cependant, quelques conclusions encourageantes peuvent être dégagées :

- pour chaque bardière étudiée, la matrice apparaît plus "raide" en couche externe qu'en couche interne
- ce résultat vaut encore globalement, bien que de manière moins nette, pour l'ensemble des trois bardières externes comparées aux trois bardières internes
- ces conclusions s'accordent qualitativement avec les teneurs mesurées en collagène (qui, soulignons-le, n'ont pas été incluses dans la modélisation mécanique, où la phase "matrice" est caractérisée globalement par sa seule fraction volumique totale). Sans rechercher une correspondance biunivoque entre teneur en collagène et raideur de la matrice, on peut raisonnablement confirmer le rôle déterminant du collagène sur la tenue mécanique globale du tissu conjonctif
- en s'attachant à une corrélation plus étroite, on constaterait des incohérences quantitatives; il n'est cependant pas interdit de penser que le comportement mécanique du collagène lui-même puisse différer dans les parties externe et interne et, notamment, dépendre de la concentration en lipides et de son degré de réticulation

- globalement, l'allure des courbes attachées aux matrices est analogue à celle établie directement dans l'étude de tendons [9] essentiellement constitués de collagène; les valeurs des modules sont également comparables.

Il serait cependant très prématuré de conclure sur des "comportements-types" de matrice, permettant une caractérisation indirecte des lipides et de leurs possibilités d'utilisation. On peut néanmoins envisager une telle perspective à partir d'études plus systématiques et statistiquement significatives, d'une amélioration des conditions expérimentales et d'une élucidation plus complète des facteurs mécaniques, mais aussi physicochimiques, régissant le comportement du tissu conjonctif.

REFERENCES

1. Kröner, E. (1977). Bounds for effective elastic moduli of disordered materials. *J. Mech. Phys. Solids* 25, 137-155.
2. Eshelby, J.D. (1961). Elastic inclusions and inhomogeneities. *Prog. in Sol Mech.* 2, 87-140, I.N. Sneddon, R. Hill, ed, North Holland Publ. Co, Amsterdam.
3. Kröner, E. (1958). Berechnung der Elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls, *Z. Phys.* 151, 504-518.
4. Berveiller, M. and Zaoui, A. (1981). A Simplified Self-Consistent for the plasticity of two-phase metals. *Res. Mech. Let.* 1, 119.
5. Christensen, R.H. and Lo, K.H. (1979). Solutions for the effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *J. Mech. Phys. Solids* 27, 315.
6. Hervé, E. and Zaoui, A. (1989). Modelling the effective behavior of non-linear matrix-inclusion composites, soumis
7. Sale, P., Noel, Y., Lasteyras, A. and Olean, C. (1984). A sinusoidal compression system to study rheological properties of foods in the transient state. *Journal of texture studies* 15, 103-114.
8. Bossu, R., Culioli, J., Lepetit, J., Denoyer, C. (1989). Comportement mécanique du tissu adipeux sous-cutané dorsal de porc. 1^{er} Congrès Euro lipid, Angers.
9. Maria Comminou, Yannas, I.V. (1976). Dependence of Stress-Strain non-linearity of connective tissues on the geometry of collagen Fibers, *J. Biomechanics* 9, 427-433.

ETUDE DU COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DE LA VIANDE EN GRANDE DEFORMATION
PAR SUPERPOSITION D'UNE DEFORMATION INFINITESIMALE HARMONIQUE

Abdel-krim Sadoudi¹

INRA

Station de recherches sur la viande
Theix 63122 CEYRAT (France)

RESUME

Pour étudier le comportement viscoélastique non linéaire de la viande en grandes déformations et en recueillir des informations sur son état structural et biologique, le principe d'expérimentation basé sur la superposition d'une déformation infinitésimale à une déformation finie est proposé. Le test est d'abord uniaxial en compression plane et les deux contraintes normales sont mesurées pour étudier l'anisotropie liée à la transformation imposée et à l'état structural. Quelques résultats préliminaires particuliers sont présentés et une première approche par la théorie de la viscoélasticité finie linéaire est proposée.

INTRODUCTION

La caractérisation mécanique du tissu musculaire dans sa transformation en viande est un moyen de nous renseigner sur son état biologique et plus directement sur des aspects de qualité liés à sa consommation. Dans les deux cas, une caractérisation en grandes déformations est nécessaire. Les études sur la viande sont dans ce domaine souvent empiriques.

L'approche mécanicienne est par contre employée pour l'étude de tissu tel que le muscle cardiaque à l'état passif in vitro. Le test uni ou bi-axial et l'analyse formelle correspondante s'inscrivent principalement dans l'étude phénoménologique ou microstructurale du comportement hyperélastique. Pour la viande, des considérations structurales et biologiques particulières doivent y être ajoutées dans le cas de la viscoélasticité.

A une échelle mécaniquement descriptible et biologiquement significative, le muscle strié *post-mortem* peut être considéré comme biphasé : le tissu conjonctif (TC) et le système myofibrillaire (SM). De caractéristiques visco-élastiques différentes, le SM se rigidifie au cours de l'évolution *post-mortem*. Fibreux et contractile, son isotropie peut être proche de l'isotropie transverse. Le TC (<3%) est à la fois le renfort et la matrice (connexité) du matériau. Il est hiérarchiquement ramifié dans le sens transversal des fibres musculaires. Il rend l'anisotropie du muscle strié plus complexe. Le long des myofibres, le TC est un réseau de fibres croisées et ondulées. Le degré d'interaction entre les deux macro-constituants est à l'origine, lors de contractions, des modifications des paramètres angulaires et du taux d'ondulation du réseau (Rowe 1974). Il faut atteindre en compression plane environ 50% de déformation pour obtenir un déplissement et un alignement suffisant de la trame de renfort.

La compression sinusoïdale (0,1-25Hz) imposée par le S.A.T.A (Système d'Analyse de la Texture des Aliments) en régime transitoire (Salé et al 1984) rend l'analyse mécanique en grandes déformations (poinçonnement) trop complexe. Le caractère non-linéaire et anisotrope de la réponse visco-élastique est non seulement le marqueur d'une évolution structurale (conditionnement compris), mais résulte aussi de la transformation géométrique imposée et de la nature même des comportements mécaniques qui peuvent être engendrés.

¹ Adresse actuelle INRA, 25 avenue de la République 91300 MASSY

Pour étudier ces multiples effets, il convient d'identifier la réponse par approches successives en suivant le comportement viscoélastique linéaire de l'échantillon à une déformation infinitésimale harmonique superposée à la déformation finie.

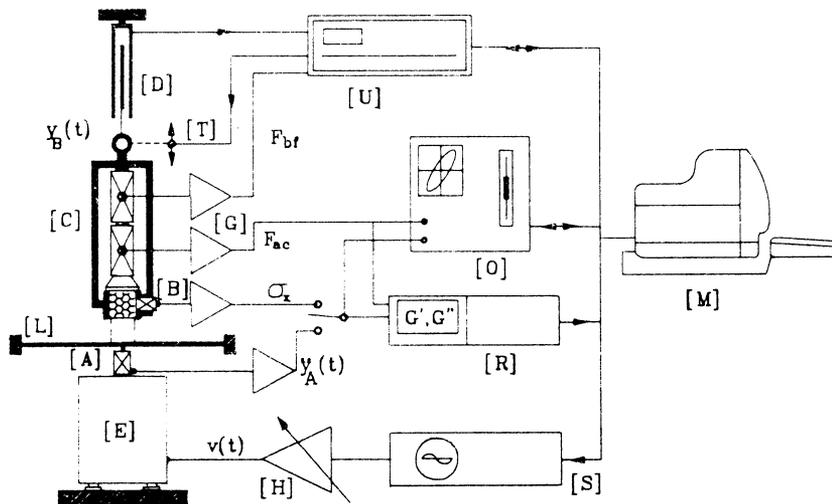
Cette décomposition du problème non linéaire en plusieurs problèmes linéaires permet l'emploi des méthodes d'homogénéisation périodique ou self-consistante déjà utilisées sur d'autres tissus (Hervé et al 1989).

Pour les échantillons de muscle strié, la compression plane, outre sa facilité de mise en oeuvre et sa fiabilité, permet, selon que la direction radiale des fibres musculaires est laissée libre (Conf.Trans) ou pas (Conf.Long), de distinguer l'effet lié à l'organisation transversale ou longitudinale de la matrice (connexité).

La compression plane est maintenue ici et les deux déformations imposées sont deux compressions exercées dans la même direction. Les propriétés viscoélastiques linéaires de la viande seront étudiées dans un domaine de fréquences plus élevées que celles du S.A.T.A.. La cellule préconisée permet de mesurer les contraintes σ_{yy} et σ_{xx} (Cauchy) pour un l'échantillon comprimé sur toute sa section.. Les efforts d'adhérence aux parois (*ante-rigor*) sont ici non enregistrés.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif est représenté schématiquement par la figure 1. Deux appareils distincts sont utilisé pour obtenir les deux types de déplacements : le premier de grande amplitude par une machine conventionnelle traction/compression tandis que le second de faible amplitude harmonique et de fréquence audible par un exciteur développant une force maximum de 60 N.



[A]=ACCELEROMETRE [B]=CAPTEUR DE PRESSION [C]=CAPTEURS DE FORCES PIEZO-ELECTRIQUES [D]=CAPTEUR DE DEPLACEMENT [E]=EXCITEUR [G]=AMPLIFICATEUR DE CHARGES [H]=AMPLIFICATEUR DE PUISSANCE [L]=LAME RESSORT [M]=MICRO-ORDINATEUR [O]=OSCILLOSCOPE NUMERIQUE [R]=VOLTMETRE VECTORIEL [S]=SYNTHETISEUR DE FREQUENCE [T]=MACHINE DE TRACTION/COMPRESSION [U]=CENTRALE D'ACQUISITION (E/S)

figure 1. Schéma du dispositif expérimental

Les efforts résultant de la déformation finie doivent être encaissés par une lame ressort placée en parallèle du pot vibrant. Son dimensionnement dépend du déplacement crête-crête maximum et de la puissance du pot, de la fréquence de résonance rejetée en dehors du domaine étudié ($<1\text{kHz}$) et des dimensions de l'échantillon. Le choix de celles-ci est établi en fonction de l'attention que l'on souhaite porter à l'influence de tel ou tel niveau

d'organisation transversal du TC sur le comportement global. La valeur 2cm X 2cm pour la section transversale des échantillons parallépipédiques prend suffisamment en compte tous les niveaux notamment le plus grand et le plus important qu'est le niveau périnysial.

Deux capteurs de force piézoélectriques, monté en série et muni de leur amplificateur de charge, et un capteur de pression piézo-résistif mesurent les réactions de l'échantillon dans la cellule. Les deux transformations géométriques imposées, l'une rapide $e(t)=\delta h(\omega t)/h(t)$, l'autre lente $\beta(t)=h(t)/h_0$ (h_0 hauteur initiale de l'échantillon) sont obtenues respectivement par un accéléromètre piézoélectrique et un capteur de déplacement inductif de type différentiel.

La chaîne d'acquisition est constituée d'un oscilloscope numérique à mémoire (12bits, 20x16Koctets) pour le stockage des informations acoustique et d'une centrale de mesure entrée/sortie utilisée à la saisie des signaux lents et à la commande du mouvement de la machine de traction.

Lorsque la déformation acoustique est prise suffisamment petite pour définir une relation linéaire avec la contrainte σ'_{yy} tel que

$$\sigma'_{yy} = [G' + iG'']e(\omega t) \quad \text{avec } e(\omega t) = e_0 \exp(i\omega t) \quad (1)$$

on recueille, au moyen d'un voltmètre vectoriel, le module et la phase du module complexe $G=G'+iG''$. Un ordinateur HP9816 assure, par liaison IEEE 488, la commande des divers appareillages, le stockage et le traitement des données. Deux types d'expérimentations sont retenus :

- 1- On fixe la déformation acoustique (ω_0, e_0) et on mesure G au cours du chargement lent défini par $\beta=1-(v_0/h_0)t+k\sigma_{yy}$ (non asservi).
- 2- On fixe le rapport de compression $\beta_0=h/h_0$ et on détermine la relation $G(\beta, \omega)$ dans la bande de fréquence (50 - 500 Hz).

DISCUSSION

La discussion ne pourra porter que sur des résultats limités mais assez particuliers pour révéler l'intérêt du type d'expérimentation et fournir des éléments qualitatifs aux études futures.

Le type d'expérimentation N°1 est retenu ici. Des essais sont réalisés sur du *Pectoralis profundus* à trois stades *post-mortem* (J0, J1, J14). Les courbes (fig.2) G', G'' et σ_y (Cauchy) en fonction de β montrent une nette différence de rigidité ($\beta < 0.7$) et de comportement (hystérésis) entre la *rigor mortis* (plasticité) d'une part et l'état *ante-rigor* et mûré d'autre part (viscoélasticité). Dans le dernier cas, G' et G'' sont, en première approximation, proportionnels (fig.3), surtout *ante-rigor*, à σ_y . L'écart par rapport à la proportionnalité en phase mûrée peut simplement rappeler que le SM ne recouvre pas son état initial (J0). Ainsi cette particularité mécanique est une extension du cas hyperélastique déjà obtenu par dérivation de la courbe effort-déformation (Pinto et Fung 1973). L'ordre de grandeur du coefficient de proportionnalité (K) entre G' et σ_y est cependant ici dix fois supérieur.

Les faibles valeurs de G'' prouvent que la viscoélasticité instantanée est négligeable et que les effets retardés (relaxation) sont nettement plus lents que la déformation acoustique. En hyperélasticité, la relation $G-G_0=K\sigma$ aboutit à la loi $G=G_0\beta^K$ obtenue expérimentalement or, dans ce dernier cas, la valeur de K est nettement plus faible. La relaxation de la contrainte σ_{yy} , si elle est d'une allure particulière, peut être à l'origine de l'accroissement de K par rapport au cas hyperélastique.

L'évolution régulière du module complexe en phase *ante-rigor* (contrairement à la *rigor*) signifie que le SM possède des caractéristiques pseudo-élastiques identiques dans leur nature à celles du TC qui, lui, est

plus proche de l'hyperélasticité.

Un exemple de mesures des rapports de contrainte $\sigma'_{xx}/\sigma'_{yy}$ (fig 3) réalisées sur un échantillon de *Semitendinosus* en configuration longitudinale donne un coefficient supérieur à 1/2 et très voisin de un *ante-rigor*. Un calcul élémentaire montre que ce résultat n'est pas incompatible avec l'hypothèse de l'isotropie transverse.

La formalisation du comportement à partir de la théorie phénoménologique de la viscoélasticité finie linéaire (Lockett 1972) donnent dans les conditions expérimentales ($\dot{\beta}/\beta \ll \dot{e}$, $\alpha_z=0$) pour un matériau initialement isotrope ($\beta=1$), incompressible soumis à un champ de déformations homogènes et pures :

$$\begin{aligned} \sigma_y &= \int_{-\infty}^t \left((2\phi_0 - \phi_3) \frac{d}{d\tau} \left[\frac{\beta_\tau^2}{\beta_t^2} - \frac{\beta_\tau^2}{\beta_t^2} \right] + 2\phi_1 \frac{d}{d\tau} \left[\beta_\tau^2 - \beta_\tau^{-2} \right] \right) d\tau \\ \sigma'_y &= \int_{-\infty}^t \left((2\phi_0 - \phi_3) \left[\frac{\beta_\tau^2}{\beta_t^2} + \frac{\beta_\tau^2}{\beta_t^2} \right] + 2\phi_1 \left[\beta_\tau^2 + \beta_\tau^{-2} \right] \right) \frac{de(\tau)}{d\tau} d\tau + \quad (2) \\ & 2(\beta_t^2 - \beta_t^2) e_t \int_{-\infty}^t \left((2\phi'_0 - \phi'_3) \frac{d}{d\tau} \left[\frac{\beta_\tau^2}{\beta_t^2} - \frac{\beta_\tau^2}{\beta_t^2} \right] + 2\phi'_1 \frac{d}{d\tau} \left[\beta_\tau^2 - \beta_\tau^{-2} \right] \right) d\tau \end{aligned}$$

ou les fonctions de relaxations ϕ_i dépendent du temps et des deux invariants courants de déformations ($I_1=C_{ii}$, $I_2=C_{ij}C_{ij}$, C tenseur de Green-Cauchy). Les fonctions ϕ'_i sont la somme des dérivées de ϕ_i par rapport à I_1 et I_2 (ici $I_3=1$ et $I_1=I_2$). Cette écriture simplifiée de la théorie de Coleman et Noll (1961) prend en compte d'une part l'approximation de Lianis (Lockett 1972) qui est une extension à la viscoélasticité du corps de Mooney et d'autre part l'hypothèse de l'existence d'un pseudo potentiel $W(I_1, I_2, t)$ dont dérivent les fonctions ϕ . Cette dernière hypothèse revient à assimiler, si $\phi_i(t) \rightarrow 0$ quand $t \rightarrow \infty$, le corps à un corps de type BKZ. Le résultat expérimental obtenu avec le dispositif de la figure 1 où la loi $\beta(t)$ n'est pas à priori fixée implique la proportionnalité des deux relations écrites ci-dessus ($Re(\sigma'_y/e_0) = K'\sigma_y + G''_0$ et $Im(\sigma'_y/e_0) = K''\sigma_y + G''_0$).

La solution complète pour les fonctions $\phi_i(I_1, I_2, t)$, qui doivent être indépendantes des conditions de chargement, ne peut être obtenue immédiatement, mais il est possible d'évaluer l'influence des invariants en considérant le cas élastique ($\phi_i = \phi_i^1(I_1, I_2) + \phi_i^2(I_1, I_2, t)$).

La résolution de l'équation différentielle donne au potentiel élastique la forme suivante:

$$W^1 = -\frac{A}{K^2} \left[\beta^{-K} - 1 + \ln(\beta^{-K}) \right] \quad (3)$$

Elle montre une relation puissance avec β (ou I_1 et I_2) comme pour les caoutchoux (Ogden 1972) et fourni, comme l'ont montré Gates et al (1985), de meilleurs résultats que la forme exponentielle utilisée par Humphrey et Yin (1987) pour le muscle cardiaque. Le résultat obtenu en viscoélasticité laisse suggérer que, si l'allure de la relaxation, qui pourrait être obtenue par le dispositif (type d'expérience N°2), est indépendante de β_0 c'est à dire $W = W_1(I_1, I_2)W(t)$ (Pinto et Fung 1973), la dépendance de W avec les invariants et plus généralement avec C est d'un type décrit par la relation (3). Aussi des mesures de modules complexes pendant un test de relaxation permettrons de compléter cette première approche

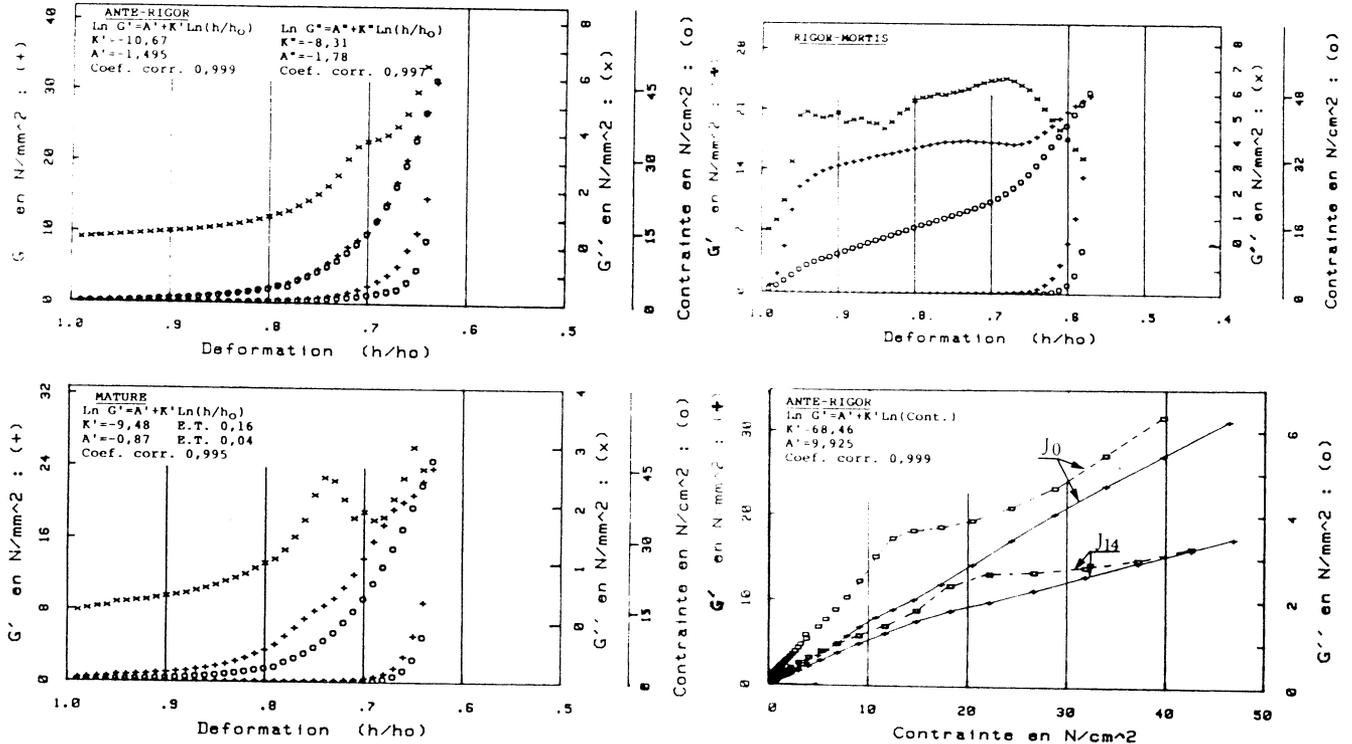


figure 2. Echantillons de *Pectoralis profundus* en configuration longitudinale à J_0, J_2, J_{14} ($v_0 = 0.1 \text{ mm/s}$, $\omega_0 = 628 \text{ rds/s}$).

phénoménologique. Pour cela il conviendra d'améliorer le dispositif notamment dans la maîtrise de la déformation $\beta(t)$. Son histoire modifie le module complexe comme le montre la relation (2) et expérimentalement la singularité de G'' qui apparaît lorsque l'effet de déflexion de la lame ressort devient important. Cette singularité peut aussi s'expliquer du point de vue structural.

REMERCIEMENTS

Je remercie M. Salé P. de m'avoir donné les moyens de commencer ce travail.

REFERENCES

1. Salé, P., Noël, Y., Lasteyras, A., Oléon, C. (1984). *J. Texture Studies* 5, 283-297
2. Rowe, R.W.D (1974). *J. Food Tech.* 9, 501-508.
3. Hervé, E., Culioli, J., Zaoui, A. (1989). 24ème Colloque annuel du groupe français de rhéologie. 21-23 novembre, Paris.
4. Pinto, J.G., Fung, Y.C. (1973). *J. Biomechanics* 6, 597-616.
5. Lockett F.J. (1972). *Nonlinear viscoelastic solids*. Academic Press. London.
6. Colemann, B.D., Noll, W. (1961). *Rev. Modern Physics* 33, 2, pp 239-249.
7. Ogden, R.W. (1972). *Proc. Roy. Soc. Lond.* A328, 567-583.
8. Gates, R.S., Scott, N.R., Pitt, R.E., Bartel, P.L. (1985). *Biorheology* 22, 495-508
9. Humphrey, J.D., Yin, F.C.R. (1987). *J. Biomech. Eng.* 109, 299-304.

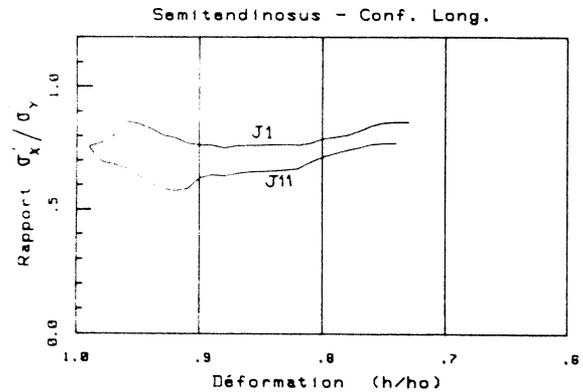


figure 3. Anisotropie à J_1 et J_{11} .

MODELISATION ET ETUDE DES PARAMETRES VISCOELASTIQUES DES GELS DE JAUNE D'OEUF EN FONCTION DU PH

Isabelle SCHER et Joël HARDY

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
(E.N.S.A.I.A.)

Laboratoire de Physico-chimie et de Génie Alimentaires
2, avenue de la Forêt de Haye 54500 VANDOEUVRE les NANCY

RESUME

La modélisation du comportement viscoélastique des gels de jaune d'oeuf, en fonction d'un paramètre physico-chimique fondamental, le pH, a été réalisée selon la méthode de GROSS.

Une machine Universelle d'Essai INSTRON 1122 a permis de réaliser des expériences de compression uniaxiale sur des échantillons de jaune d'oeuf gélifié par traitement thermique à pH 4,0 ; 5,0 ; 6,0 ; 7,0 ; 8,0 ; 9,0. Le comportement des échantillons a été étudié au cours d'essais de relaxation et de fluage.

La modélisation a été effectuée en termes d'éléments de Maxwell et de Kelvin-Voigt. La valeur des paramètres tirés du modèle est discutée en fonction du pH. La linéarité du comportement viscoélastique de ces gels a été testée pour les faibles contraintes (déformation = 10 %).

INTRODUCTION

La structuration par cuisson des cakes, biscuits, puddings et entremets est en grande partie attribuée à la dénaturation et à la coagulation thermique des protéines de l'oeuf (1).

Ces transformations dépendent du pH (2),(3), et de la présence d'autres composés. Les lipoprotéines à faible densité (LDL) jouent un rôle déterminant dans le développement du gel; après fusion de la fraction lipidique de ces molécules, les fractions protéiques peuvent interagir (4).

A pH < 7,0 les lipoprotéines sont à l'état de dimères; à pH alcalin elles sont dissociées en monomères.

L'objet de cette étude porte sur la modélisation du comportement viscoélastique de gels de jaune d'oeuf obtenus par coagulation thermique, en fonction du pH. A l'issue de la cuisson, des tests de fluage et de relaxation permettent le calcul des paramètres du modèle. La linéarité du comportement viscoélastique est ensuite testée selon la méthode de GROSS (5) et (6).

MATERIELS ET METHODES

Préparation du jaune d'oeuf

Des jaunes d'oeuf frais sont recueillis, lavés à l'eau distillée, puis séchés dans du papier filtre. La membrane vitelline est alors percée et les jaunes de six oeufs sont ainsi mélangés.

Pendant la durée de l'étude, la valeur de l'extrait sec est restée environ constante : $ES = 51 \pm 1\%$.

Le pH du jaune d'oeuf frais est ensuite ajusté à la valeur désirée à l'aide de solutions de HCl 1N ou de NaOH 1N. Ces solutions permettent un ajustement de pH sans dilution significative du jaune d'oeuf.

Les essais ont été réalisés à pH 4,0 ; 5,0 ; 6,0 ; 7,0 ; 8,0 ; et $9,0 \pm 0,01$.

Le jaune d'oeuf est ensuite réparti dans des flacons hermétiques et placé dans un bain d'eau. Il subit une première stabilisation à 20°C pendant environ 15 minutes, puis une élévation de température de 20°C à 90°C en 45 min. Dès que la température de 90°C est atteinte, le jaune d'oeuf est refroidi à 20°C . Le temps de refroidissement est de 2 h.

Essais de relaxation et de fluage.

Le jaune d'oeuf cuit est découpé à l'emporte-pièce en cylindres de $14,0 \pm 0,1$ mm de diamètre et de $14,0$ à $15,0 \pm 0,1$ mm de hauteur, qui constituent les échantillons pour les essais.

Les essais de relaxation et de fluage sont réalisés en compression uniaxiale au moyen d'une machine universelle d'essai INSTRON 1122.

Relaxation

L'échantillon est déposé entre une plaque de plexiglas et une plaque en acier inox lisse, qui imprime à l'échantillon une contrainte normale instantanée, de telle sorte qu'il subisse une déformation instantanée de $10,00 \pm 0,01\%$.

La relaxation est alors suivie sur un enregistreur couplé à l'appareil, pendant 15 min.

Fluage

L'échantillon est déposé sur une plaque de plexiglas et la même plaque imprime à l'échantillon une contrainte normale constante. Selon la méthode de GROSS, (5) et (6), cette contrainte doit être choisie de telle sorte que l'échantillon subisse une déformation d'environ 10 % à la fin de l'essai. Elle est de 325 Pa pour les échantillons à pH 4 et de 2440 Pa pour tous les autres échantillons. La contrainte est maintenue pendant 15 min puis relâchée brutalement ; on enregistre les variations du capteur pendant 20 min (15 min de compression et 5 min de recouvrance).

Modélisation

Elle est réalisée en termes d'éléments de Maxwell pour la relaxation et de Kelvin-Voigt pour le fluage. Les courbes sont exploitées selon la méthode des résidus successifs.

A partir des courbes de relaxation sont également obtenus les paramètres F_∞/F_0 et $t_{1/2}$ (7).

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le cas du fluage comme dans le cas de la relaxation, le modèle se compose de deux éléments - les valeurs des paramètres d'un troisième élément étant nulles. Le modèle proposé est donc le modèle de Burgers dans le cas du fluage, et le modèle de Maxwell à deux éléments dans le cas de la relaxation.

Trois essais ont été réalisés pour chaque mesure; la valeur moyenne des paramètres pour ces trois essais a été portée en fonction du pH sur la figure 1.

La linéarité du comportement viscoélastique, exprimée par l'équivalence entre le modèle de Burgers (fluage) et le modèle de Maxwell à deux éléments (relaxation), a été testée. Les résultats sont exprimés dans le tableau 1.

Les paramètres issus des courbes de fluage et de relaxation indiquent que le comportement viscoélastique des gels de jaune d'oeuf évolue en fonction du pH (fig.1.a).

Le jaune d'oeuf est plus élastique à pH inférieur à 7, plus visqueux au-delà (fig.1.b).

Chaque paramètre du modèle évolue de façon indépendante sous l'effet des traitements d'acidification ou d'alcalinisation.

Si l'ensemble des paramètres viscoélastiques semble affecté par l'acidification du milieu, en revanche certains d'entre eux : E_0 , E_2 , η_2 restent constants sous l'effet de l'alcalinisation.

Par conséquent, il semble que l'acidification du jaune d'oeuf frais perturbe davantage le comportement viscoélastique du gel que le traitement d'alcalinisation. On peut penser en effet que les protéines responsables de l'établissement du réseau, les lipoprotéines, subissent des modifications structurales en milieu acide, et plus particulièrement si le pH est inférieur à leur pH isoélectrique.

Une étude biochimique complète, permettant l'isolement des lipoprotéines, la détermination de leur pH_i , et leur observation en milieu acide, apporterait des informations intéressantes.

Le test de linéarité du comportement viscoélastique (tableau 1), permet d'observer que si ce comportement est linéaire à pH 4, il ne l'est plus à pH > 4.

Le jaune d'oeuf naturel, ou placé dans des conditions de pH n'excédant pas certaines limites, développe par coagulation thermique un gel dont le comportement viscoélastique laisse supposer la présence d'un élément plastique; la modélisation serait alors la suivante (fig.2) :

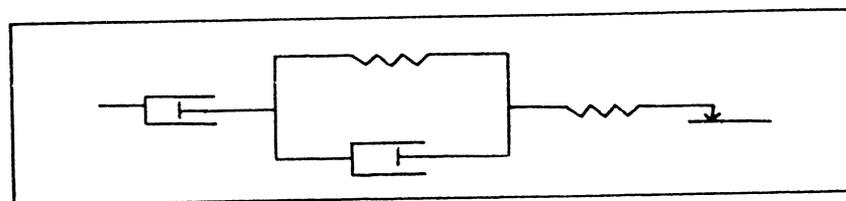


Figure 2. Modèle proposé pour le comportement viscoélastique des gels de jaune d'oeuf.

Les gels de jaune d'oeuf pourraient être qualifiés de viscoplasto-élastiques.

Des expériences supplémentaires, telles que l'établissement du graphe $E = f(\gamma)$, avec E : module d'élasticité et γ : déformation, sont en cours pour vérifier cette hypothèse et affiner le modèle (8).

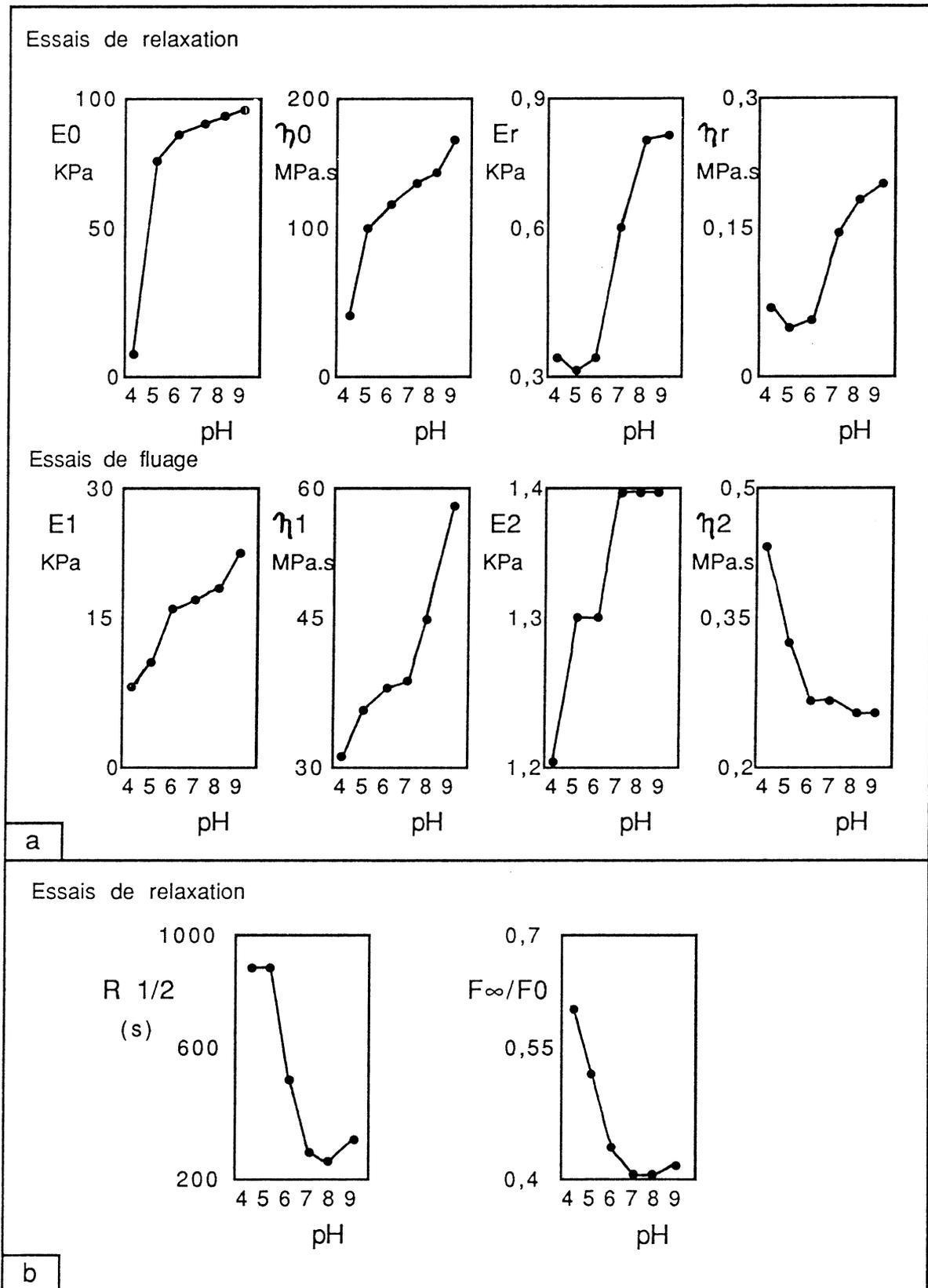


Figure 1. Variations des paramètres viscoélastiques des gels de jaune d'oeuf en fonction du pH.

Tableau 1. Test de linéarité entre essais de fluage et essais de relaxation.

PH	E_0 (KPa)	$E_1 + E_2$ (KPa)	η_0 (MPa.s)	$\eta_1 + \eta_2$ (MPa.s)
4	9,3	9,8	43,8	32,04
5	75,2	12,5	102,4	36,44
6	88,8	18,1	130,2	38,17
7	93,2	18,6	144,9	39,07
8	94,3	20,1	155,7	44,16
9	95,5	24,2	176,9	57,26

CONCLUSION

Une première approche du comportement viscoélastique de gels thermiques de jaune d'oeuf en fonction du pH a été réalisée.

Des expériences de fluage et de relaxation et l'étude des enregistrements obtenus ont permis de constater que la modélisation du comportement viscoélastique des gels de jaune d'oeuf pouvait être différente à pH 4 et à pH supérieur à 4. Ils présenteraient en effet un comportement viscoplastoélastique au pH naturel, et un comportement différent aux pH extrêmes et en particulier acides.

Des expériences supplémentaires de compression uniaxiale, sous l'influence de différentes contraintes, sont en cours pour confirmer cette hypothèse.

Ces résultats appellent une étude plus approfondie des phénomènes de modification de structure et de conformation des différents constituants du jaune d'oeuf en fonction du pH. Les protéines constitutives du réseau, les lipoprotéines, semblent jouer un rôle important, leur étude à l'état purifié et sous différentes conditions de pH et de température est envisagée.

REFERENCES

- BALDWIN, R.E., (1977). Egg Science and Technology-2e édition, AVI. Pub. Comp., INC, Westport, Conn., p.246.
- FEISER, G.E., COTTERILL, O.J. (1982). J. Food Sci. 47, p.1333.
- WENGER, U., HORIUCHI, T. (1984). European Pat. Appl. n° 0 179 946.
- NAKAMURA, R., FUKANO, T., TANIGUCHI, M. (1982). J. Food Sci. 47, p.1449.
- GROSS, B. (1953). Mathematical structure of the theories of viscoelasticity. Hermann and Cie Eds., Paris, p.74.
- GROSS, B. (1954). in Rheology, Acad. Press, New York.
- KFOURY, M. (1988). Propriétés rhéologiques des fromages à pâte pressée au cours du pressage, du salage et de l'affinage. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- PELEG, M. (1977 b). J. Text. Studies. 8, p.283.

RHEOMETRIE DES FLUIDES A SEUIL. VALIDITE ET MESURE DU SEUIL

Albert Magnin et Jean Michel Piau

INSTITUT DE MECANIQUE DE GRENOBLE
 Domaine Universitaire
 B.P. 53 X
 38041 GRENOBLE CEDEX-FRANCE

RESUME

La rhéométrie d'un gel possédant un seuil de contrainte est étudiée en configuration cône-plan sur un rhéomètre à couple contrôlé et un rhéomètre à vitesse contrôlée. Des essais de fluage, et des essais à vitesse de cisaillement constante et de relaxation de contrainte sont effectués. Les mesures des propriétés viscosimétriques apparentes sont effectuées simultanément à des visualisations du champ de déformation dans l'échantillon. Cette observation permet de confirmer la validité des résultats et d'estimer la vraie vitesse de cisaillement dans le fluide. On montre comment la détermination des propriétés rhéologiques en cisaillement peut être affectée par des phénomènes perturbateurs tels que la fracturation et le glissement à la paroi. Les influences de la rugosité des surfaces et de l'évaporation sont mises en évidence. Les résultats présentés dans cette étude soulignent comment certaines mesures du seuil et interprétations microstructurelles peuvent être erronées. Des recommandations sont faites pour améliorer les essais rhéométriques et leur interprétation. Un graphe log-log avec les mesures typiques contrainte de cisaillement-vitesse de cisaillement et les champs de déformation correspondants est donné : il doit être un guide pour la rhéométrie des fluides à seuil. Il est montré que la mesure de la contrainte résiduelle lors des essais de relaxation peut être un moyen commode de déterminer la valeur du seuil de contrainte.

INTRODUCTION

Le seuil de contrainte d'écoulement est une propriété rhéologique particulièrement importante qui caractérise de nombreux matériaux largement répandus dans l'industrie tels que les suspensions, les émulsions, les gels, les mousses et les pâtes. La présence d'un seuil d'écoulement affecte les transferts de masse et de chaleur. Sa détermination peut être essentielle pour la prédiction des écoulements.

A l'heure actuelle, l'existence du seuil est discutée /1 et 2/, certains auteurs affirmant qu'il existe comme une quantité bien définie et d'autres soutenant qu'il n'existe pas réellement. Parmi ces derniers Barnes et Walters /3/ affirment qu'aux très faibles vitesses de cisaillement la viscosité tend vers une viscosité élevée mais finie (fig. 1e). Ce résultat est en partie établi sur des expériences menées sur un gel de Carbopol 934 à 0.5% neutralisé à pH=7 pour des vitesses de cisaillement de 10^{-6} à 10^{-1} s^{-1} . La présente étude a été effectuée avec un matériau similaire, et elle permet de rediscuter les résultats de /3/.

Dans le cas où l'existence d'un seuil est reconnue, la méthodologie et les critères de son évaluation ne sont pas encore bien établis.

L'examen des études rhéométriques publiées sur les fluides à seuil fait ressortir des ambiguïtés dans les résultats et des divergences dans leur analyse. La figure 1 rassemble des évolutions typiques de la contrainte de cisaillement σ ou de la viscosité η en régime permanent en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ établis par divers auteurs pour différents fluides à seuil.

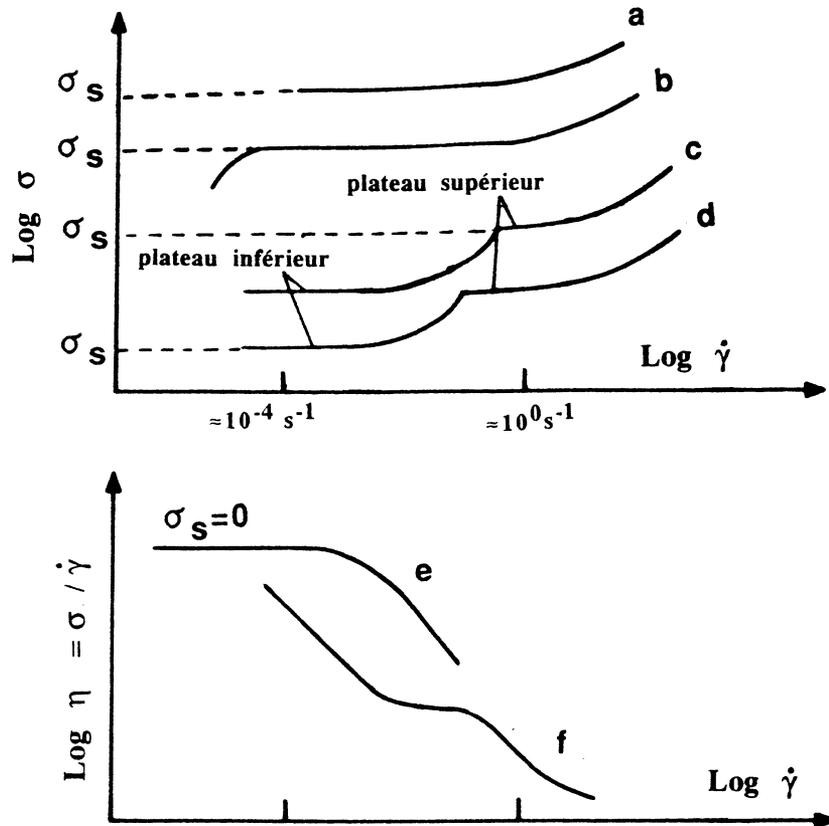


Figure 1 : Courbes d'écoulement typiques de fluides à seuil de contrainte mesurées par divers auteurs.

Vinogradov et al. /4/ avec du polyisobutylène chargé de noir de carbone observent des évolutions du type fig.1a et fig.1c en indiquant que le plateau inférieur serait dû au glissement avec frottement sec du matériau sur les surfaces du viscosimètre. Pour eux, le seuil de contrainte σ_s se situe dans l'extrapolation du "plateau supérieur". Windhab /5/ en capillaire trouve également une évolution et un seuil de contrainte similaire (fig. 1c) sur des suspensions de chocolat et de l'huile silicone chargée en particules solides. Par contre il indique que le seuil de contrainte est égal à la contrainte pour laquelle on enregistre la rupture de pente sur le plateau supérieur. Il évoque également un glissement au dessous du "plateau supérieur". Franck /6/ et Yang et al. /7/ trouvent des évolutions du type fig.1d et 1f avec une suspension d'oxyde de fer dans l'huile silicone. Par trois tests rhéométriques différents et une extrapolation par une loi de Casson, ils trouvent un seuil de contrainte égal au niveau du plateau inférieur. Ils observent un écoulement instable dans la zone entre le plateau inférieur et supérieur. Van Vliet et al. /8/ ont établi des évolutions du type fig.1b et 1d avec une suspension de chocolat gélifiée. Ils donnent une analyse des courbes basée sur l'évolution microstructurale du matériau sans évoquer de problème parasite dans les mesures. Notons que le terme "plateau" ne signifie pas une évolution plate de la courbe mais plutôt une évolution en pente douce.

Le propos de cette étude est d'étudier la validité des mesures en rhéométrie plan-cône sur un fluide à seuil. Le matériau utilisé est un gel possédant un seuil de contrainte. Les essais sont effectués sur des rhéomètres rotatifs travaillant à contrainte ou à vitesse contrôlée. Simultanément des visualisations du champ de déformation dans l'échantillon sont réalisées. L'influence de la rugosité des surfaces, de l'évaporation et de la fracturation sont examinées. La validité de la mesure du seuil de contrainte est discutée. Les résultats des divers auteurs passés en revue ci-dessus sont réexaminés à la lumière de nos résultats. Pour terminer, on donnera des lignes directrices à suivre pour mesurer les propriétés de cisaillement.

METHODES EXPERIMENTALES

Matériau

Un gel aqueux de Carbopol 940, polymère fabriqué par BF Goodrich Compagny, a été utilisé pour cette étude. Un gel à une concentration de 0,15% en poids a été préparé en suivant le mode d'emploi du fabricant /9/, et son pH était compris entre 7.4 et 7.5. La neutralisation a été effectuée avec une solution de soude à 18%.

Rhéomètres

Deux types de rhéomètres rotatifs ont été utilisés. Premièrement des essais de fluage ont été effectués avec un rhéomètre "Rheometrics Stress Rheometer (RSR)" travaillant à couple contrôlé. Pour les vitesses de déformation inférieures à 10^{-4}s^{-1} , celles-ci ont été mesurées grâce à un système optique. Deuxièmement, un rhéomètre "Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS)" travaillant à vitesse contrôlée a été utilisé. Un créneau en vitesse de cisaillement est appliqué à l'échantillon. La réponse en contrainte de cisaillement est mesurée durant les phases transitoires de démarrage et de relaxation et en régime permanent.

Géométries des outils et des surfaces

Les géométries utilisées sont de type cône-plan, de rayon 48 mm et d'angle d'ouverture de cône 0,0723 rad. Différents états de surface des outils ont été utilisés :

- des surfaces "lisses" dont la rugosité est inférieure à $0,4 \mu\text{m}$.
- des surfaces de rugosité $250 \mu\text{m}$.

Visualisation du champ de déformation

La visualisation du champ de déformation dans l'échantillon au cours de l'essai est obtenue en photographiant la déformation des marques réalisées avec une poudre fine à la périphérie de l'échantillon. Cette technique est développée en détail dans les références /10, 11/

La figure 2 illustre le principe de cette visualisation et montre les évolutions typiques observées.

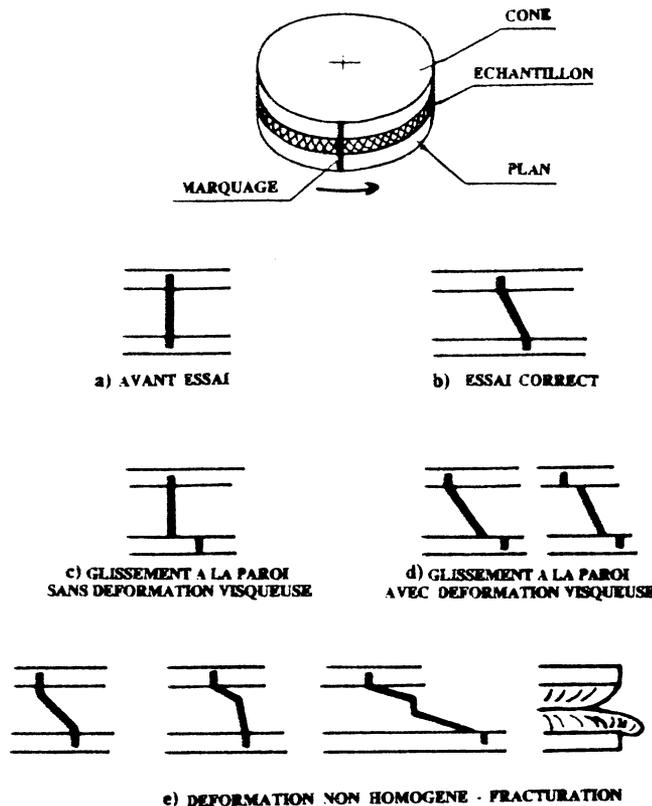


Figure 2 : Evolutions typiques du marquage observées durant les essais de cisaillement.

RESULTATS

La présentation des résultats est effectuée à partir de la figure 3 qui résume l'ensemble des résultats. Les observations du champ de déformation sont également reportées sur cette figure.

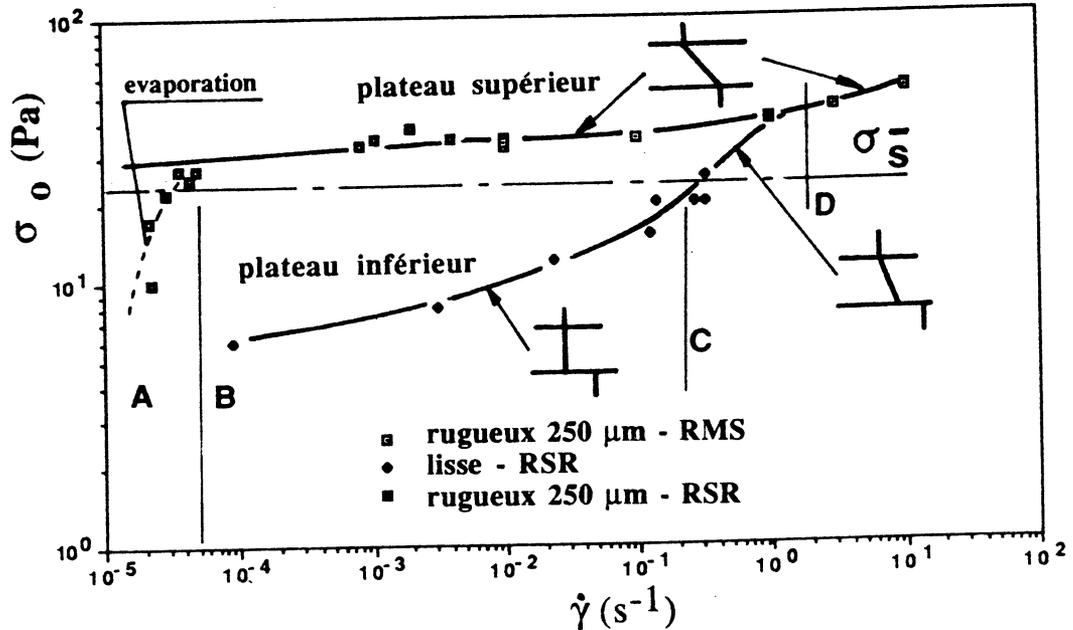


Figure 3 : Courbes d'écoulement obtenues avec les surfaces lisses et rugueuses et champs de déformation observés dans l'échantillon.

Glissement à la paroi

On observe sur la figure 3 que le niveau de contrainte pour les surfaces lisses est inférieur à celui de la surface rugueuse. La partie de courbe correspondant aux vitesses faibles (fig.3 zone BC) présente un plateau de faible pente, appelé par la suite "plateau inférieur". Cependant aux vitesses de déformation élevées (fig.3 zone CD), cette pente augmente brutalement et la courbe tend à rejoindre celle de la géométrie rugueuse.

L'observation du champ de déformation dans l'échantillon permet d'expliquer cette différence.

Les observations se rapportant à la géométrie lisse font apparaître la *présence d'un glissement à la paroi*. Notamment dans la zone BC, le glissement à la paroi est très net et très important alors qu'aucun cisaillement et aucune déformation élastique n'apparaissent vraiment (fig.2c). Par contre on observe dans la zone CD à la fois un glissement important et un cisaillement net de l'échantillon (fig.2d). On constate sur l'ensemble des observations que la déformation dans le volume de l'échantillon due au cisaillement devient prépondérante devant la déformation induite par le glissement lorsque la vitesse de cisaillement augmente. C'est la raison pour laquelle les courbes se rejoignent aux vitesses élevées.

En effet pour la géométrie de rugosité 250µm, les observations du champ de déformation n'ont pas permis de mettre en évidence un glissement à la paroi (fig.2b). Les mesures sont correctes.

On peut à partir des observations évaluer la contribution du glissement et du cisaillement dans la déformation apparente mesurée. Par exemple pour un essai de fluage à 20 Pa (fig.4), on obtient une vitesse réelle de cisaillement du volume au moins 100 fois plus petite que la vitesse apparente mesurée.

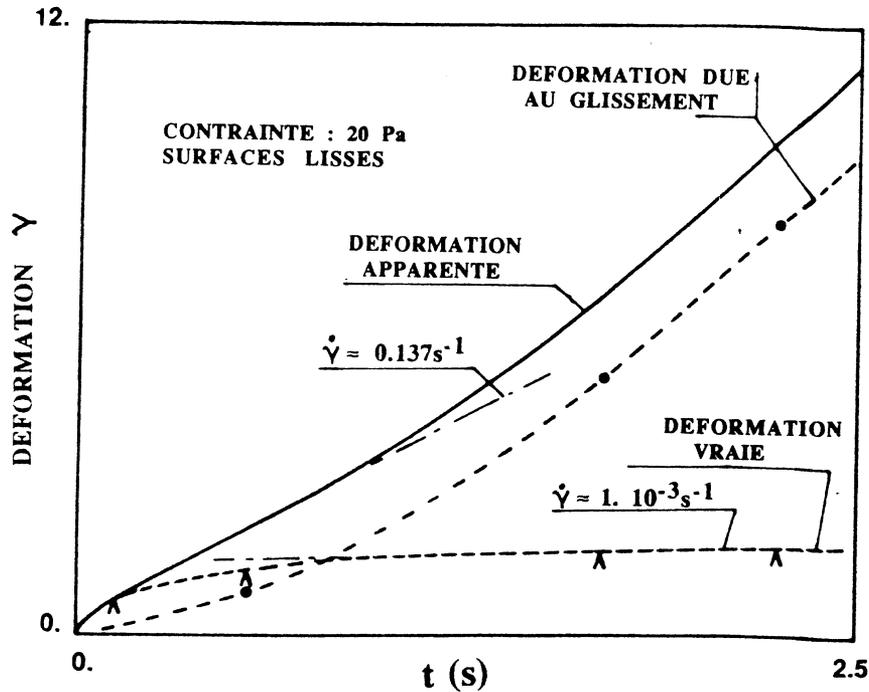


Figure 4 : Evaluation de la valeur des différentes déformations dans un essai de fluage à 20 Pa avec des surfaces lisses sur un gel à 0,15%.

La figure 5 montre les évolutions de la contrainte en fonction du temps lorsque lorsqu'un créneau de vitesse est appliqué. L'influence de la rugosité de surface est ici aussi très marquée. Le niveau de contrainte en régime permanent et en relaxation pour la surface lisse est plus faible que celui pour la surface rugueuse traduisant ainsi la présence d'un glissement à la paroi.

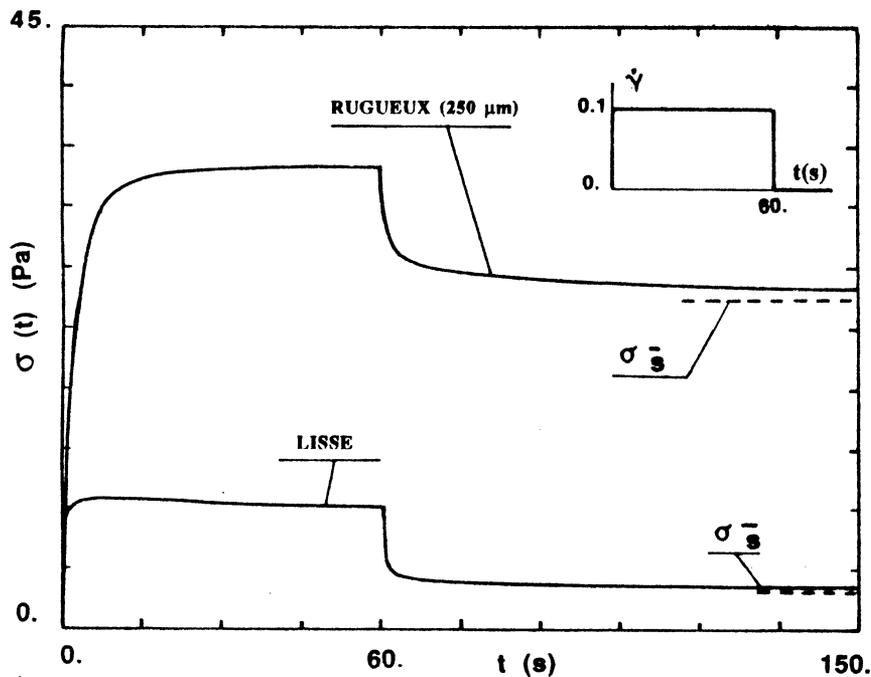


Figure 5 : Réponse en contrainte de cisaillement lorsque un créneau de vitesse de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$ est appliqué avec des surfaces lisses et rugueuses sur un gel à 0,15%.

Evaporation

L'évaporation est un problème dont on doit se préoccuper plus particulièrement lorsque l'on souhaite réaliser des essais aux faibles vitesses de cisaillement, qui nécessitent des durées d'expérimentation importantes. Elle provoque un changement local de la concentration et une modification des dimensions de l'échantillon.

Une des manifestations de l'évaporation est la rupture de pente que l'on constate sur les courbes d'écoulement aux vitesses de cisaillement inférieures à 10^{-4}s^{-1} (fig. 3 Zone AB). Ce phénomène a été mis en évidence en modifiant les conditions d'évaporation autour de la surface libre. La rupture de pente est retardée (décalée vers les $\dot{\gamma}$ plus faibles) lorsque les conditions diminuent l'évaporation /11/.

Il est important de noter que si on trace une courbe de viscosité apparente elle peut tendre vers un plateau constant. L'allure de la courbe de viscosité est alors similaire à celles des polymères purement viscoélastiques qui tendent vers un comportement newtonien aux faibles gradients. Mais les deux phénomènes sont a priori totalement différents. L'examen de ce type de courbe sans évaluation des effets de l'évaporation aboutit à la conclusion erronée de la non existence d'un seuil de contrainte /3/.

Inhomogénéités du champ de déformation - Fracturation

Les visualisations du champ des déformations à la surface libre du gel peuvent mettre en évidence des inhomogénéités du champ de déformation et une fracturation de l'échantillon (fig.2e). Ceci se produit systématiquement lorsque la déformation augmente. Le seuil de contrainte contribue à développer et à propager la fracturation vers l'intérieur de l'échantillon. Une fracturation de l'échantillon en deux zones solidaires du cône et du plateau et une extrusion de l'échantillon se produisent. Cette fracturation ne se résorbe pas lorsque la sollicitation est arrêtée. Les mesures doivent être analysées avec précaution. L'observation du champ de déformation simultanément à la mesure de la contrainte permet d'estimer la perte d'homogénéité.

Seuil de relaxation et seuil apparent

Le seuil de contrainte σ_s^- en relaxation est représentatif du seuil d'écoulement car il s'agit d'une contrainte mesurée à vitesse de cisaillement nulle. La figure 6 montre l'évolution du seuil de relaxation σ_s^- en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et des différentes géométries.

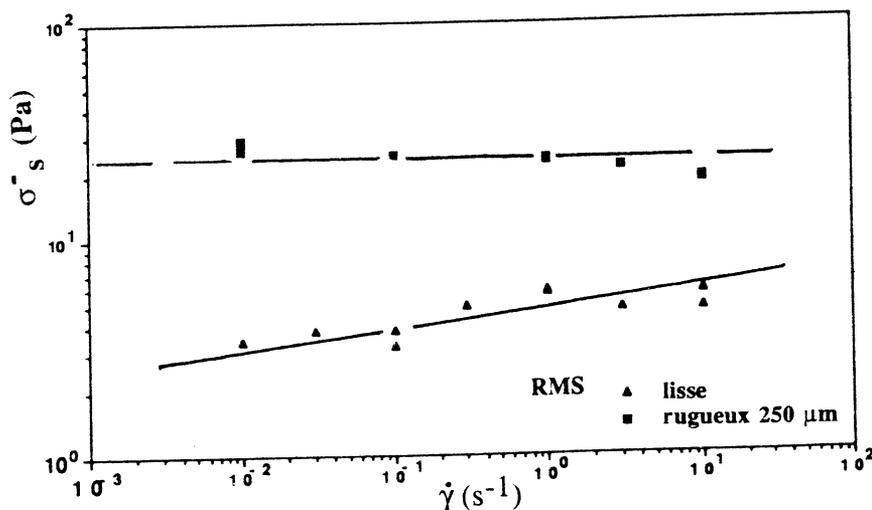


Figure 6 : Seuil de relaxation σ_s^- en fonction de la vitesse de cisaillement obtenus avec des surfaces lisses et rugueuses sur un gel à 0,15%.

En l'absence de glissement le seuil de contrainte en relaxation, apparaît sensiblement constant en fonction de la vitesse de cisaillement. La valeur trouvée est très proche du seuil apparent déterminé à partir de la courbe d'écoulement (fig. 3). En présence de glissement avec les géométries lisses, les valeurs mesurées sont nettement plus faibles et on constate leur accroissement avec la vitesse de cisaillement. Il est raisonnable de penser que les deux courbes vont se rejoindre aux vitesses de cisaillement élevées ainsi que le font les valeurs en régime permanent, traduisant ainsi la diminution de l'influence du glissement avec l'augmentation du gradient de vitesse.

DISCUSSION

Les résultats établis par divers auteurs sur les fluides à seuil résumés sur la figure 1 et discutés en introduction peuvent être réexaminés à la lumière de nos propres résultats résumés sur la figure 3.

L'évolution fig. 1a est correcte et traduit les propriétés de volume du matériau. L'évolution fig. 1b est valable sauf la chute de contrainte aux faibles vitesses qui peut être causée par l'évaporation ou le glissement. Le plateau supérieur des évolutions fig. 1c et fig. 1d est représentatif des propriétés de volume de matériau. La détermination du seuil de contrainte peut s'effectuer par l'extrapolation à partir de ce plateau. La contrainte pour laquelle on constate la rupture de pente du plateau supérieur n'est pas a priori le seuil de contrainte. Le comportement en dessous du plateau supérieur n'est pas représentatif des propriétés de volume du matériau mais est gouverné par le glissement aux parois. Le plateau inférieur est la manifestation du frottement solide/solide, avec un glissement pur sans déformation visqueuse du matériau. Le seuil de contrainte n'est pas dépassé. Les conditions tribologiques de l'interface régissent le comportement. La courbe rattachant le plateau inférieur au plateau supérieur traduit un comportement où se mélangent le glissement et la déformation visqueuse en volume du matériau. L'effet du glissement va en s'atténuant vers les vitesses de cisaillement élevées. L'évolution fig. 1e doit être considérée avec suspicion en gardant à l'esprit que l'apparence de viscosité limite peut être causée par les effets de l'évaporation ou/et par du glissement aux parois.

RECOMMANDATIONS POUR LA DETERMINATION DU SEUIL DE CONTRAINTE EN RHEOMETRIE CONE-PLAN

Cette étude sur la rhéométrie cône-plan d'un fluide modèle a permis de dégager des procédures et des techniques expérimentales qui doivent servir de guides plus généralement pour l'ensemble des fluides à seuil.

L'évaporation ne peut pas être ignorée lorsque les mesures sont effectuées à de faibles vitesses de cisaillement. Elle peut créer l'illusion d'une viscosité limite et de l'absence d'un réel seuil de contrainte. Elle fixe une limite inférieure à la gamme de vitesses de cisaillement étudiable. Cette limite dépend de la volatilité du solvant mais peut varier avec les systèmes anti-évaporation utilisés. Pour lutter efficacement contre l'évaporation nous avons construit dans notre laboratoire une cellule complètement étanche (fig. 7) qui nous permet de réaliser avec succès des mesures sur des fluides à seuil à base de solvants très volatils.

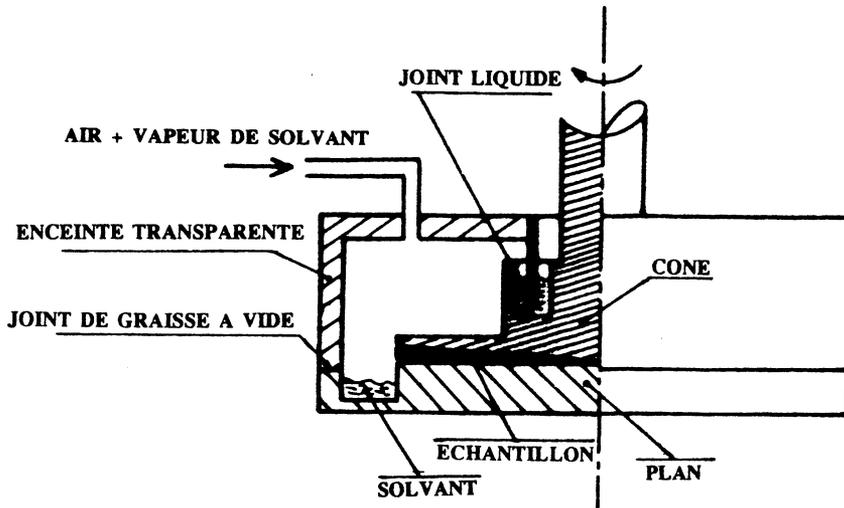


Figure 7 : Système pour éliminer l'évaporation

La mesure des très faibles déformations sur des temps longs peut être effectuée simplement par une méthode de Poggendorff : on suit sur un écran un spot lumineux créé par un rayon laser réfléchi par un miroir solidaire de l'outil en rotation. Cette technique fiable permet d'atteindre la gamme des faibles déformations dans laquelle les capteurs des rhéomètres et la chaîne de mesure associée peuvent présenter une dérive excessive. Cette technique permet également de contrôler et d'étalonner les capteurs. A la suite de la présente étude, nous avons remplacé la détection visuelle (résolution 0.5mm sur le déplacement du spot) par un système électronique suiveur de spot de notre fabrication (résolution 15 μ m sur le déplacement du spot). La mesure s'effectue en continu. Une acquisition et traitement de données par micro-ordinateur permet d'obtenir les grandeurs rhéologiques.

En rhéométrie cône-plan il est essentiel d'effectuer une visualisation du champ de déformation simultanément aux mesures mécaniques des propriétés viscosimétriques tel qu'il est décrit dans la présente étude. Cette nécessité a déjà été soulignée /10 et 11/. L'échantillon est marqué avec une poudre fine offrant un bon contraste optique. L'observation permet de juger de la validité des résultats. L'utilisation d'une caméra vidéo et d'un écran, avec si nécessaire une optique grossissante, permet d'observer aisément et continuellement l'évolution du marquage.

Les observations ont montré que la courbe d'écoulement obtenue avec les surfaces lisses sur le gel est fautive. Elle ne représente pas les propriétés mécaniques de volume du matériau mais seulement un mélange des propriétés de volume et d'interface. Seule l'utilisation d'une rugosité homogène plus élevée (250 μ m) a permis d'obtenir des mesures sans glissement observable. L'utilisation de surfaces de rugosité homogène est recommandée pour combattre le glissement à la paroi. Une analyse convenable des résultats des mesures mécaniques et des visualisations doivent permettre de vérifier dans chaque cas de fluide particulier que l'on a bien adopté une valeur suffisante de la rugosité de paroi.

Habituellement la détermination du seuil apparent de contrainte est effectuée par l'extrapolation de la courbe d'écoulement vers $\dot{\gamma} = 0$. La précision de cette extrapolation est améliorée par l'obtention de mesures fiables aux gradients de vitesses les plus petites possible. En présence de courbes montrant une cassure de la pente indiquant un glissement à la paroi l'extrapolation doit être effectuée en considérant seulement les mesures sur le plateau supérieur et aux vitesses de cisaillement plus élevées. L'utilisation des échelles log-log est recommandée par rapport à une représentation linéaire. Elle permet d'étaler les mesures aux faibles $\dot{\gamma}$ et ainsi de mettre en évidence beaucoup plus clairement la présence des différents plateaux dus au glissement ou au seuil de contrainte.

Le seuil de contrainte en relaxation, en l'absence de glissement à la paroi, ne dépend pas de la vitesse de cisaillement (fig.6). C'est le vrai seuil de contrainte car il est mesuré à la vitesse de cisaillement nulle. Cette valeur est similaire à la valeur du seuil de contrainte déterminée à partir de la courbe d'écoulement (fig.3). La mesure du seuil de contrainte en relaxation apparaît comme une méthode simple et rapide pour déterminer la valeur du seuil de contrainte.

Cependant les outils du rhéomètre utilisé doivent absolument présenter un mouvement suffisamment pur dépourvu d'oscillations ou d'impulsions parasites. On montre figure 8 comment la technologie du rhéomètre utilisé peut influencer considérablement sur le niveau de contrainte mesuré pendant une expérience de relaxation.

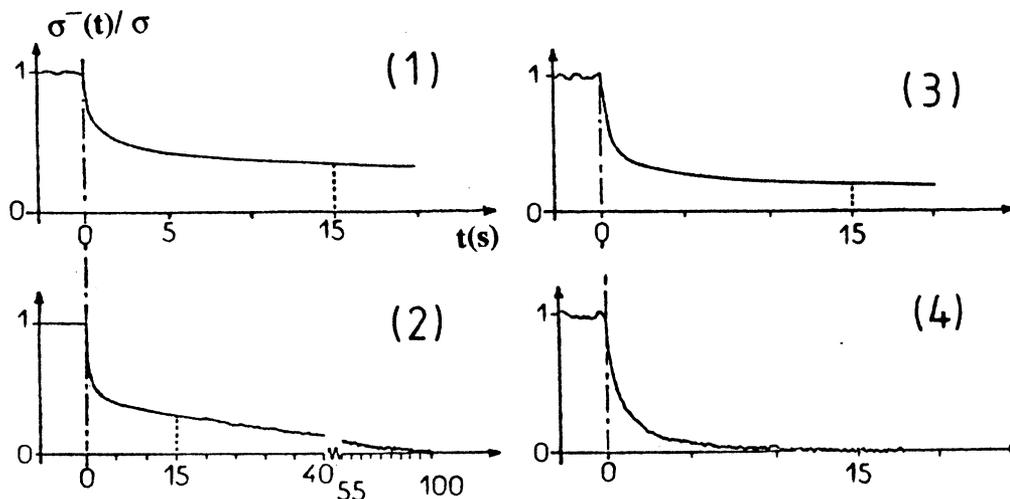


Figure 8 : Relaxations de la contrainte de cisaillement sur une graisse lubrifiante à la même valeur de la vitesse de cisaillement précédant la relaxation obtenues sur divers rhéomètres avec des surfaces lisses.

- (1) Rhéomètre Weissenberg
- (2) Rheometrics RMS 605
- (3)(4) Instron 3250

CONCLUSIONS

L'étude rhéométrique menée sur un gel aqueux à seuil de contrainte a permis de souligner les résultats contradictoires de différents auteurs sur la détermination du seuil de contrainte et d'établir une analyse correcte de leurs courbes d'écoulement. Elle a également permis d'étudier divers problèmes dont les solutions sont d'un intérêt général pour la rhéométrie des fluides à seuil de contrainte.

L'intérêt respectif des mesures en régime permanent et en relaxation pour accéder à la valeur du seuil de contrainte a été établi. Il a été mis en évidence qu'elles fournissent des valeurs similaires si on opère selon une procédure correcte. Les mesures en relaxation peuvent être le moyen le plus simple et le plus rapide d'accéder à la valeur du seuil de contrainte.

Les techniques et les procédures développées dans cette étude pour visualiser le champ de déformation, pour contrôler le glissement à la paroi et l'homogénéité de la déformation, pour maîtriser l'évaporation, pour mesurer les faibles déformations peuvent servir de guide et sont la garantie de mesures fiables. En particulier, il est essentiel d'effectuer des mesures rhéométriques en observant simultanément le champ cinématique réel lequel peut différer considérablement du champ cinématique théorique déduit du mouvement des parties mécaniques. Cette situation est analogue au cas des essais effectués sur les solides déformables et pour lesquels le champ de déformation réel est habituellement vérifié.

REFERENCES

1. CHENG, D.C.H. (1986), Rheol. Acta, 25(5), 542-554,
2. DOREMUS, P, PIAU, J.M. (1989), Proceed. of 6th Symposium on Continuum Models and Discrete Systems, Dijon (à paraître); (1987), Annales du 22 ème Colloque du Groupe Francais de Rhéologie, Toulouse; (1988), Proceed. of 5th EUROTHERM Symposium et Groupement de Recherche CNRS-INRA TIFAN, Compiègne, 64-76
3. BARNES, H.A., WALTERS, K.(1985), Rheol. Acta, 24(4), 323
4. VINOGRADOV, G.V., MALKIN, A.Y.E., P.PLOTNIKOVA, E.P. et al. (1972), Inter.J. Polymeric Mater., 2, 1
5. WINDHAB, E. (1988), Proc. XIth Int. Congress on Rheology, Sydney, 2, 372
6. FRANCK, A.J.P. (1988), Proceed. XIth Int. Congress on Rheology, Sydney, 1, 327
7. YANG, M.C., SCRIVEN, L.E., MACOSKO, C.W.(1986), J. Rheology, 30(5), 1015
8. van VLIET, T., HOOIJDONK, A.C.M. (1984) Proceed. IX Int. Congress on Rheology, Mexico, 115
9. CARBOPOL (1981), Trade literature of The BF Goodrich Chemical Group
10. MAGNIN, A., PIAU, J.M. (1987), J. Non Newtonian Fluid Mech., 23, 91
11. MAGNIN, A., PIAU, J.M. (1989), J. Non Newtonian Fluid Mech, (soumis)

NOTATIONS

σ	contrainte de cisaillement
σ_S	seuil de contrainte apparent
σ^-	contraite de cisaillement en relaxation
σ_S^-	seuil de contrainte en relaxation
η	viscosité
γ	déformation
$\dot{\gamma}$	vitesse de déformation
t	temps

Comparaison des méthodes expérimentales de détermination de seuil d'écoulement

Florence Finaud⁽¹⁾, Jean-Michel Ducla⁽²⁾ et Jean-Louis Chevalier⁽²⁾

(1) Comorex Rhéologie - 92260-FONTENAY AUX ROSES (F)

(2) Ecole Supérieure de Chimie de Marseille - 13397 MARSEILLE Cédex 13 (F)

RESUME

L'évolution technologique récente des appareils de rhéologie permet aujourd'hui d'enlever le doute sur la présence effective du seuil d'écoulement, toutefois sa valeur réelle peut être contestée suivant la méthode de mesure utilisée. L'étude entreprise se propose de comparer les valeurs du seuil obtenues par différentes approches : viscosimétrie (bas gradient de vitesse, modèle de Casson, contrainte imposée), oscillation, relaxation, fluage et recouvrance. Il sera alors possible de définir les critères objectifs de choix de la méthode qui permettra de répondre au besoin réel de l'utilisateur.

INTRODUCTION

La méthode usuelle de mise en évidence du seuil d'écoulement consiste à extrapoler les valeurs mesurées de la contrainte à vitesse de cisaillement nulle. Cette méthode a été de nombreuses fois mise en doute notamment par Barnés et Walter (1) car elle aboutit à des valeurs de seuil liées à la plage de vitesse de cisaillement utilisée :

- le seuil diminue avec la vitesse de cisaillement.

L'utilisation d'appareils de mesure à contrainte imposée préconisée par Piau et Magnin (2) permet d'approcher les mesures à vitesse de cisaillement nulle. Les rhéomètres permettant d'accéder aux paramètres viscoélastiques par mesures dynamiques : relaxation et fluage offrent des possibilités complémentaires de détermination de la valeur du seuil d'écoulement.

CONDITIONS DE MESURES

Appareillage

L'étude a été réalisée à l'aide de quatre rhéomètres qui utilisent deux principes différents :

- le gradient de vitesse imposé ("Rhéomat 135" de Contravès, le "VOR" de Bohlin et le "V88" de Bohlin)
- la contrainte imposée (le "BCS" de Bohlin).

Géométrie de mesure

- le "rhéomat 135" et le "V88" utilisent des cylindres coaxiaux
- le "BCS" et le "VOR" ont été équipés de cône et plateau.

Température

Les mesures ont été effectuées à 23°C.

Produits étudiés

Notre choix s'est porté sur des solutions de polymères carboxyvinili-ques de poids moléculaire très élevé et pouvant être mis en oeuvre dans les milieux aqueux. Nous avons utilisé deux "Carbopol" : 934 et 941 à une concentration de 1 % en poids. Le protocole de préparation préconisé par le fabricant a été respecté scrupuleusement.

Un produit cosmétique (crème pour les mains) et une suspension de Bentonite ("Bentopharm") complètent cette étude. La concentration de la suspension a été ajustée de façon à obtenir un seuil proche de celui de la crème.

Méthodes expérimentales

Pour cette étude nous avons retenu un ensemble de méthodes qui mettent en jeu les différents paramètres rhéologiques et utilisent de façon optimale les possibilités des instruments à notre disposition.

Viscosimétrie

La courbe de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement conduit à la valeur du seuil τ_y par l'extrapolation à vitesse de cisaillement nulle. Lorsque l'on a la possibilité de travailler à très bas gradient de vitesse (10^{-3} s^{-1}), une extrapolation graphique peut être suffisante. Dans le cas où l'on ne peut atteindre d'aussi faibles gradients on a recours à l'utilisation de modèles notamment la loi de Casson :

$$(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_c})^2 = \eta_c \cdot \dot{\gamma}$$

La figure 1 illustre un exemple de mesure à contrainte imposée où la courbe de viscosité présente une asymptote verticale qui correspond à la valeur du seuil d'écoulement.

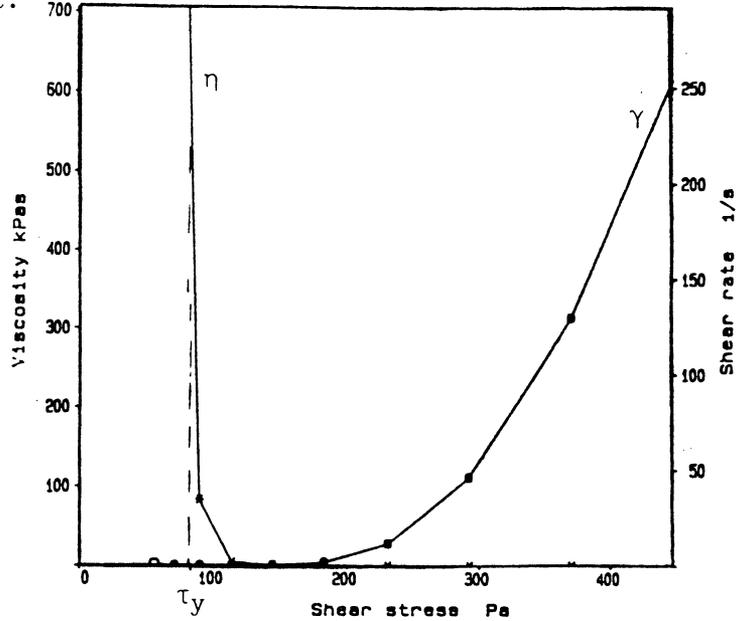


Figure 1.

Oscillation

Dans le but de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire il est courant d'effectuer un balayage en déformation, pour cela on fait varier l'amplitude à une fréquence déterminée.

Cette mesure comme le montre la figure 2 permet de déterminer le seuil d'écoulement. A la sortie du domaine de linéarité, G^* et G' diminuent alors que G'' passe par un maximum à une déformation γ_y (G'_y étant la valeur de G' à cette déformation).

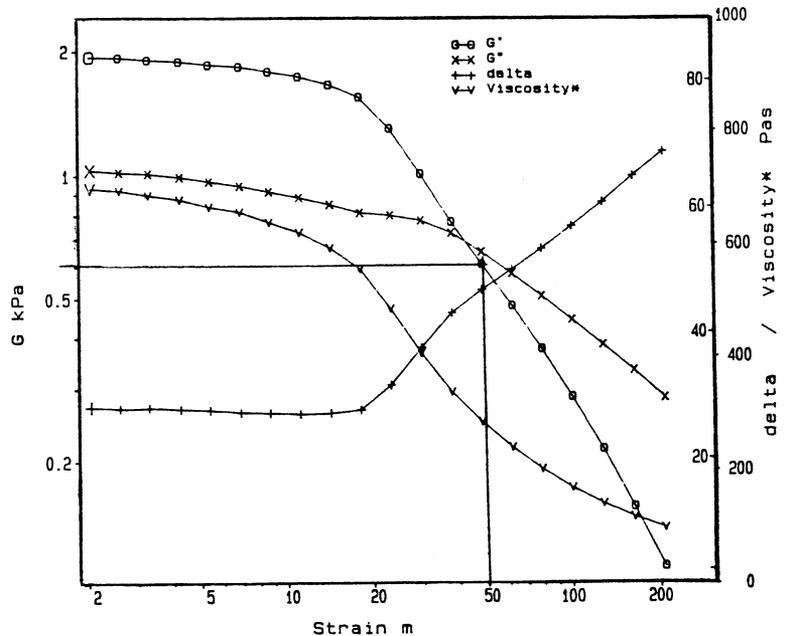


Figure 2.

Le seuil $\tau_y = G'_y \cdot \gamma_y$

Relaxation

Pour un produit présentant un seuil d'écoulement on observe un palier sur la courbe de relaxation

$G = f(t)$ pour une valeur G_y (Fig. 3) le seuil est défini comme :

$$\tau_y = G_y \cdot \gamma_0$$

γ_0 étant la déformation imposée.

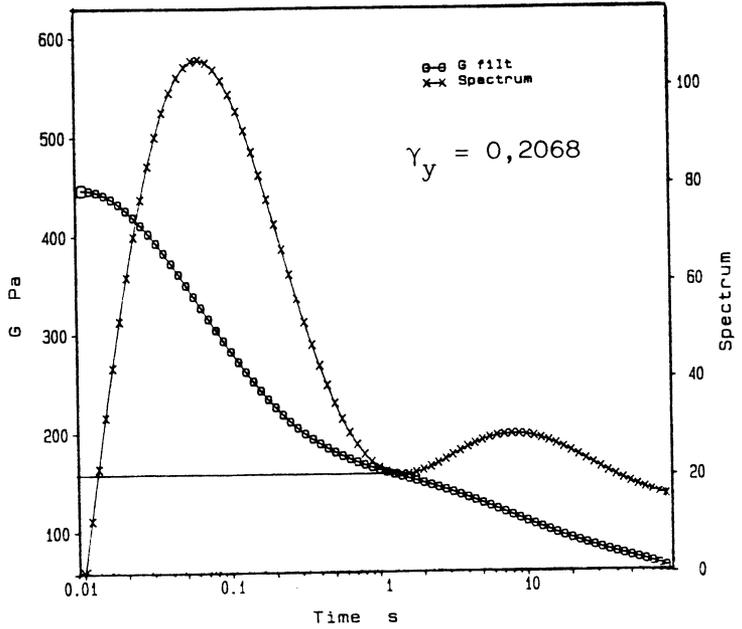


Figure 3.

Fluage et Recouvrance

La loi générale qui décrit le comportement d'un échantillon soumis à une contrainte constante τ_0 est :

$$J(t) = J_g + J_d \cdot \psi(t) + t/\eta$$

Si $\tau_0 < \tau_y$, $\psi(t)$ la fonction retard joue un rôle prépondérant. La figure 4 est un exemple représentatif de la courbe obtenue.

Si $\tau_0 > \tau_y$, la fonction retard : $\psi(t) = 1$ et $J(t) = (J) + t/\eta$ devient une droite de pente $1/\eta$ constante (fig. 5).

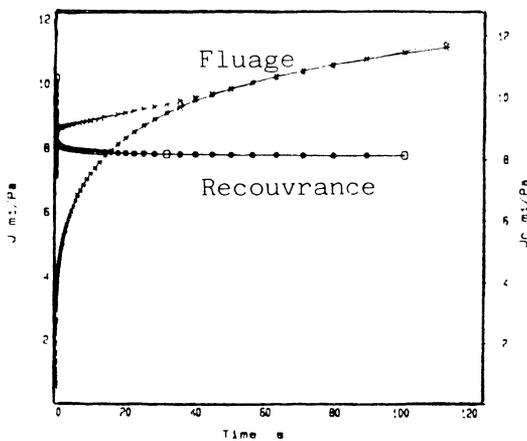


Figure 4.

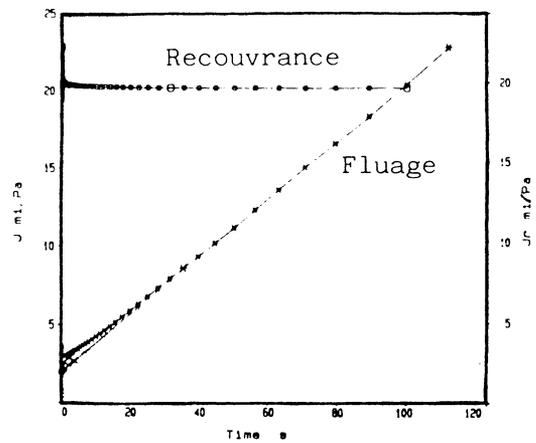


Figure 5.

RESULTATS

Tableau I. Résultats expérimentaux (valeurs moyennes - écart < 5 %)

Méthodes expérimentales		C 934	C 941	Nivéa (main)	Bentopharm
Viscosimètre	Graphique	32	6	30	31
	Casson (VOR)	27	6	31	
	Casson (Rhéomat 135 ou V88)	22	7	36	28
	Contrainte imposée (BCS)	30	5	25	
Relaxation		47	5	32	31
Oscillation		48	6	30	30
Fluage		35-40	3,5-4,0	20-28	

Pour les deux Carbopol étudiés, les résultats obtenus permettent de mettre en évidence un seuil d'écoulement avec des variations suivant la méthode utilisée. La crème Nivéa main et la suspension de Bentopharm présentent un seuil du même ordre de grandeur malgré une structure différente. La déformation de rupture observée en méthode dynamique est quatre fois plus importante pour le Bentopharm (0,2) que pour la crème Nivéa (0,05). Une cohérence satisfaisante se dégage entre les différentes approches.

CONCLUSION

Cette étude préliminaire si elle a permis de différencier de façon significative les plages de seuil, a montré qu'il est délicat de prétendre accéder à une valeur absolue du seuil d'écoulement.

La méthode oscillatoire appréciable par sa rapidité et son peu de perturbation de l'échantillon sera préférée pour des produits faiblement structurés. Par contre pour des structures plus importantes la modélisation de la courbe de viscosimétrie est tout à fait acceptable.

Actuellement nous poursuivons cette étude sur des produits commercialisés pour répondre à l'attente des industriels.

REFERENCES

1. Barnes, H.A., Walters, K. (1985). Rheol. Acta 24 : 323-326.
2. Magnin, A., Piau, J.M. (1987). II^o Colloque "Rhéologie et transformation des polymères et des produits agroalimentaires", 14-15 janvier, Nancy, F.

ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU GLUTEN
EN FLUAGE ET EN REGIME HARMONIQUE
ROLE DES GLUTENINES DE HAUT POIDS MOLECULAIRE

Nadia El Mestari, Jacques Lefebvre, Yves Popineau

INRA - Centre de Recherches de Nantes
Rue de la Géraudière ; BP 527 ; 44026 NANTES Cedex 03 (F)

RESUME

L'essai de fluage et l'essai harmonique sont appliqués de façon complémentaire pour la caractérisation du comportement viscoélastique du gluten. On met en évidence le caractère approximativement Binghamien de celui-ci ; en régime d'écoulement permanent, la complaisance élastique reste indépendante de la contrainte : la non-linéarité est due uniquement à la composante visqueuse du comportement. Cette caractéristique fait que la réponse du gluten en régime harmonique reste linéaire jusqu'à des déformations de l'ordre de 0,08 ; le spectre mécanique, tracé dans le domaine de fréquence 10^{-3} -10 Hz, est celui d'un solide viscoélastique ; les données sont analysées en terme de spectre de relaxation. Ces méthodes sont appliquées à des glutens issus de lignées quasi-isogéniques de la variété Sicco, qui ne diffèrent que par leurs gluténines de haut poids moléculaire ; elles montrent l'importance de ces dernières quant aux différents paramètres du comportement rhéologique du gluten.

INTRODUCTION

La compréhension du rôle fonctionnel des constituants du gluten se heurte à deux difficultés. La première est que nous ne disposons pas d'une description suffisamment complète, approfondie et cohérente du comportement rhéologique du gluten ou de la pâte, malgré quelques travaux mettant en oeuvre des techniques fondamentales (1,2,3,4). La seconde résulte des limites de l'approche comparative habituelle ; la comparaison entre variétés de blé permet de dégager des corrélations statistiques entre composition et "qualité" du gluten, mais non d'établir des relations causales entre celle-ci et la présence, la quantité ou les caractéristiques de tel ou tel constituant particulier, puisque les variétés diffèrent l'une de l'autre globalement.

Nous présentons ici une analyse préliminaire du comportement viscoélastique du gluten fondée sur l'essai de fluage et l'essai harmonique. Nous l'appliquons à des glutens issus de lignées quasi-isogéniques d'une même variété, qui ne diffèrent que pour certaines sous-unités de gluténines de haut poids moléculaire, afin d'éclairer le rôle de celles-ci.

MATERIEL ET METHODES

Nous avons étudié les glutens extraits des variétés Aubaine et Sicco ("Sicco 4"), et de deux lignées quasi-isogéniques ("Sicco 3" et "Sicco 2") de cette dernière qui en diffèrent uniquement par la substitution ou l'absence de certaines sous-unités de gluténines de haut poids moléculaire (GHPM), fournies obligeamment par A. Tatham (AFRC, Rothampsted Experimental Station, G.B.). Les compositions électrophorétiques des GHPM selon la nomenclature de Payne et al. (5) sont : 1/7+9/5+10 (Sicco 4), 1/7+9/2+12 (Sicco 3) et -/7+9/- (Sicco 2).

Les glutens extraits manuellement sont lyophilisés et broyés. On en reconstitue des échantillons selon un protocole rigoureux. On laisse l'échantillon de gluten réhydraté reposer une heure avant de le mettre en place dans le rhéomètre.

Les mesures rhéologiques sont faites à 20°C avec un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CS50, en géométrie cône-plan (cône de 4° d'angle et 2 cm de diamètre). Avant de procéder à l'essai, l'échantillon est laissé 20 minutes au repos dans l'entrefer. La durée des essais de fluage est de 15 minutes. En essai harmonique, la déformation est maintenue

constante et égale à 0,057; le module conservatif G' et le module dissipatif G'' sont mesurés sur le domaine de fréquences 10^{-3} - 10 Hz.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les glutens étudiés présentent tous des comportements viscoélastiques qualitativement similaires, illustrés par les figures pour la variété Aubaine prise comme exemple. Les tableaux rassemblent les données numériques tirées de l'analyse des résultats expérimentaux et permettent la comparaison quantitative des glutens.

Etude en fluage

Comportement plastique du gluten. Les courbes de fluage passent du type "solide viscoélastique" au type "liquide viscoélastique" lorsque la contrainte imposée σ excède une valeur seuil σ_0 , voisine de 35 N/m² pour Aubaine, 25 N/m² pour Sicco 4, 21 N/m² pour Sicco 3 et inférieure à 1,4 N/m² pour Sicco 2. Cependant, lorsque $\sigma < \sigma_0$ les déformations restent très faibles; compte tenu de la résolution de l'appareil, il s'ensuit que la détermination directe du seuil d'écoulement σ_0 est approximative et que l'étude rhéologique se trouve en pratique limitée au domaine de comportement liquide ($\sigma > \sigma_0$). Le caractère plastique du gluten est confirmé par les courbes d'écoulement obtenues en fluage pour $\sigma > \sigma_0$ en portant la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ associée à l'écoulement en régime permanent en fonction de σ : la figure 1 montre que le gluten est assimilable en première approximation à un corps de Bingham. Les paramètres rhéologiques de ce comportement sont donnés dans le tableau I; les seuils de Bingham σ_B sont très voisins des valeurs de σ_0 correspondantes. Le gluten a été considéré jusqu'à présent comme un liquide viscoélastique (3,4); la mise en évidence d'un seuil d'écoulement constitue une donnée nouvelle, du reste cohérente avec la nature multiphasique du gluten.

Viscosité en régime permanent. L'écoulement en régime permanent du gluten est caractérisé par sa viscosité η . On constate que dans les plages de vitesses de cisaillement $\dot{\gamma}$ explorées, η suit une loi en puissance $\eta = K\dot{\gamma}^n$ (figure 2) dont les paramètres sont données dans le tableau II. L'écoulement en régime permanent est donc non-newtonien.

Complaisance élastique. La complaisance élastique en régime permanent J_e apparaît par contre comme indépendante de la contrainte appliquée, quoiqu'affectée d'une incertitude expérimentale assez importante (Tableau II). La composante élastique du comportement du gluten est donc linéaire dans le domaine des contraintes exploré.

Etude en régime harmonique

Malgré l'existence d'un seuil d'écoulement et le fait qu'en pratique les mesures ne peuvent être faites qu'en enjambant ce seuil, il apparaît que l'on peut appliquer l'essai harmonique au gluten: tant que l'amplitude de la contrainte reste suffisamment faible, la déformation est dominée par la composante élastique, qui est linéaire comme nous venons de le voir, la contribution de l'écoulement restant négligeable. On constate en effet que l'amplitude de la déformation reste proportionnelle à celle de la contrainte jusqu'à $\gamma_0 \sim 0,08$ dans le domaine des fréquences f étudié, et que l'angle de perte n'y dépend pas sensiblement de γ_0 . La figure 3 montre le spectre mécanique du gluten Aubaine ($\gamma_0 = 0,057$). G'' suit une loi en puissance sur la plus grande partie du domaine de fréquences; la concavité de la courbe de G' s'explique par l'existence d'un module à l'équilibre G_e ($f \rightarrow 0$). Les résultats sont cohérents: comme le montre la figure 4, les spectres de relaxation $H(\tau)$ obtenus à partir de G' et de G'' par la méthode de Ferry et Williams (6) coïncident. Le module conservatif peut être représenté par l'équation:

$$G'(f) = G_e + (G_g - G_e) / (1 + (f_0/f)^m) \quad (\text{eq. 1})$$

où G_g représente le module vitreux ($f \rightarrow \infty$); le tableau III donne les résultats de l'ajustement de l'équation (1) aux données expérimentales en prenant $G_e = 1/J_e$ avec pour J_e les valeurs expérimentales obtenues en fluage. Cet ajustement est tout à fait correct (Tableau III). A l'équation (1) doit correspondre un spectre de relaxation de la forme:

$$H = H_0 (\tau/\tau_0)^{-m} \quad (\text{eq. 2})$$