



**HAL**  
open science

# Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physicochimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion

Pauline Dubuisson

► **To cite this version:**

Pauline Dubuisson. Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physicochimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion. Autre [q-bio.OT]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMLH04 . tel-01623651

**HAL Id: tel-01623651**

**<https://theses.hal.science/tel-01623651>**

Submitted on 25 Oct 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

**THESE**

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité Physico-Chimie des systèmes dispersés**

**Préparée au sein de l'Université du Havre (ED508)**

**Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physico-chimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion**

**Présentée et soutenue par**

**Madame Pauline DUBUISSON**

**Thèse soutenue publiquement le (date de soutenance)  
devant le jury composé de**

|                         |   |                       |
|-------------------------|---|-----------------------|
| Madame Florence AGNELY  | Professeur, Université Paris Sud                  | Rapporteur            |
| Madame Isabelle CAPRON  | Chargé de Recherche, INRA de Nantes               | Rapporteur            |
| Madame Nathalie CAYOT   | Professeur, AGROSUP Dijon                         | Examineur             |
| Monsieur Michel GRISEL  | Professeur, Université du Havre                   | Directeur de thèse    |
| Madame Céline PICARD    | Maître de conférences H.D.R., Université du Havre | Co-Directeur de thèse |
| Madame Géraldine SAVARY | Maître de conférences, Université du Havre        | Examineur             |

**Thèse dirigée par Michel GRISEL et Céline PICARD et encadrée par Géraldine SAVARY, laboratoire URCOM**





## Remerciements

Ce manuscrit est synonyme de l'aboutissement de ma thèse réalisée en sein de l'Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire (URCOM) de l'Université du Havre.

Je tiens tout d'abord à remercier Mesdames Florence Agnely et Isabelle Capron d'avoir examiné ce travail en tant que rapporteur et Madame Nathalie Cayot d'avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant qu'examinateur.

Je souhaite, bien évidemment, remercier Michel Grisel, mon directeur de thèse et le directeur de l'URCOM, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire et encadrée durant ces trois années. Je remercie chaleureusement Céline Picard, ma co-directrice de thèse, et Géraldine Savary, mon encadrante, de s'être autant impliquées, que ce soit en analyse sensorielle ou à d'autres étapes de ma thèse, de leurs conseils et de leur soutien.

Je tiens également à remercier l'ensemble du laboratoire avec qui j'ai eu plaisir à partager ces trois années (et quelques mois), notamment Odile Petitbon, Faustine Poret, Vincent Loisel, Nicolas Hucher, Sébastien Comesse (et sa petite famille) et Frédéric Renou (et ce même si tu es parti entre temps). Merci de votre patience et de votre disponibilité (et désolée Vincent de t'avoir si souvent sollicité).

Merci à mes panélistes qui ont fait preuve de motivation (ou juste d'un super sens du devoir) pendant les cinq mois d'analyse sensorielle.

Je remercie tous les doctorants, ceux que j'ai croisés en début de thèse, qui m'ont accompagnée tout au long de ce travail et ceux qui n'ont pas encore fini mais qui feront des supers docteurs un jour ! Merci, plus particulièrement, à Leïla, Ronan, Audrey et Adeline (et bien sûr Olivier qui était déjà passé par là) de m'avoir accueillie et mise à l'aise dans ce nouvel environnement en me donnant les clés pour survivre dans ce cadre rempli de chercheurs. Merci à Laura R. avec qui j'ai fait mes premiers pas en tant que thésarde. Merci forcément à Julien (et son Audrey), Thomas et Philippe qui touchent au but. Merci à Laura G. de m'avoir précédée sur ce sujet et d'avoir mis la barre si haut. Merci à Sonia, ma stagiaire, et autres stagiaires qui ont pu se joindre à nous pendant cette période (Yanis, Claire...). Merci à Mar et à Ecaterina d'avoir fait une excursion dans notre petit monde. Et enfin, merci aux petits « plus ou moins nouveaux » ( n'est-ce pas Daria) qui prennent le relais et s'occupent de maintenir l'ambiance du « bureau des doctorants » : Alexandre, Emilie (courage, ne baisse pas les bras), Fanny, Loïc (bonne chance pour la suite !), Momo et bien sûr à Daria, Florine et Céline (merci de m'avoir supportée pendant près de deux mois entiers chez toi, quand même !). Merci à vous de m'avoir soutenue et pour tous ces moments inoubliables passés ensemble !

Pour finir, je tiens à remercier ma famille, si géniale, qui a été mon roc, et mes amis qui ont été d'une patience infinie pendant cette expérience qu'est la thèse.



**Table des matières**

|   |    |
|---|----|
| Abréviations .....  | 11 |
| Liste des figures.....  | 13 |
| Liste des tableaux .....  | 19 |
| Liste des annexes.....  | 21 |
| Introduction .....  | 23 |
| Partie 1 : Etat des connaissances concernant les émulsions cosmétiques .....    | 29 |
| Chapitre 1 : Les émulsions cosmétiques .....                                    | 31 |
| 1. Généralités sur les émulsions cosmétiques.....                               | 31 |
| 1.1. Qu'est-ce qu'une émulsion cosmétique ? .....                               | 31 |
| 1.2. Stabilité et instabilité des émulsions .....                               | 32 |
| 2. Les propriétés des émulsions .....   | 34 |
| 2.1. L'étude de la microstructure des émulsions.....                            | 34 |
| 2.2. L'étude de la macrostructure des émulsions .....                           | 38 |
| 3. Conclusion du chapitre .....   | 50 |
| Chapitre 2 : Influence de la composition de l'émulsion sur ses propriétés ..... | 51 |
| 1. La phase grasse .....  | 51 |
| 1.1. Nature de la phase grasse : polarité et longueur de chaîne .....           | 51 |
| 1.2. La concentration de l'émulsion.....  | 52 |
| 2. L'interface huile/eau .....  | 55 |
| 2.1. Agent émulsionnant .....   | 55 |
| 2.2. Présentation de la gomme acacia .....                                      | 55 |
| 2.3. Influence sur le comportement des émulsions .....                          | 57 |
| 3. La phase aqueuse .....   | 59 |
| 3.1. Qu'est-ce qu'un hydrocolloïde ?.....                                       | 59 |
| 3.2. Présentation du xanthane .....   | 60 |
| 3.3. Sa structure.....  | 60 |
| 3.4. En solution aqueuse .....  | 61 |

|   |    |
|---|----|
| 3.5. En émulsion H/E .....  | 63 |
| 3.6. Impact sur la perception de la texture des émulsions contenant du xanthane...          | 66 |
| 4. Conclusion du chapitre .....   | 67 |
| Chapitre 3 : Relations entre microstructure, macrostructure et perception sensorielle ..... | 69 |
| 1. Comment la microstructure impacte-elle la macrostructure des émulsions ? .....           | 70 |
| 2. Effet de la macrostructure des émulsions sur leurs propriétés sensorielles.....          | 71 |
| 3. Mise en relation des propriétés sensorielles avec les propriétés de microstructure       | 79 |
| 4. Conclusion sur le chapitre .....   | 81 |
| Partie 2 : Matériel et méthodes .....   | 83 |
| Chapitre 1 : Matériels .....  | 85 |
| 1. Ingrédients utilisés .....   | 85 |
| 1.1. Phase grasse .....   | 85 |
| 1.2. Gomme acacia.....  | 85 |
| 1.3. Xanthane .....   | 86 |
| 2. Mise en solution des gommes.....   | 86 |
| 3. Composition des émulsions et des solutions .....   | 86 |
| 3.1. Composition des émulsions .....  | 86 |
| 3.2. Composition des phases aqueuses .....  | 88 |
| 4. Protocole de formulation .....   | 88 |
| 5. Stabilité physico-chimique et bactériologique .....                                      | 90 |
| 5.1. Stabilité .....  | 90 |
| 5.2. Analyse bactériologique.....   | 90 |
| 6. Conclusion du chapitre .....   | 91 |
| Chapitre 2 : Caractérisation instrumentale .....  | 93 |
| 1. Caractérisation de la microstructure .....   | 93 |
| 1.1. Microscopie optique.....   | 93 |
| 1.2. Granulométrie laser.....   | 93 |
| 1.3. Potentiel zêta.....  | 95 |
| 2. Caractérisation rhéologique .....  | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.1. Tests préliminaires .....   | 97  |
| 2.2. Ecoulement .....  | 98  |
| 2.3. Viscoélasticité en mode dynamique.....                              | 102 |
| 2.4. Essais de fluage/recouvrance .....                                  | 105 |
| 2.5. Combinaison d'oscillations et d'écoulement .....                    | 109 |
| 3. Caractérisation instrumentale de la texture .....                     | 109 |
| 3.1. Pénétration .....   | 110 |
| 3.2. Compression .....   | 111 |
| 3.3. Analyse du filant .....   | 112 |
| 3.4. Etalement .....   | 113 |
| 4. Conclusion du chapitre .....  | 115 |
| Chapitre 3 : Analyse sensorielle .....                                   | 117 |
| 1. Etablissement du lexique sensoriel.....                               | 117 |
| 1.1. Choix des descripteurs : définition et protocole d'évaluation ..... | 118 |
| 1.2. Elaboration de la liste des référents .....                         | 120 |
| 2. Panel : recrutement et entraînement .....                             | 122 |
| 3. Evaluation des produits .....   | 122 |
| 3.1. Méthodologie des essais sensoriels descriptifs .....                | 122 |
| 3.2. Evaluation finale .....   | 123 |
| 4. Conclusion du chapitre .....  | 124 |
| Chapitre 4 : Analyse statistique des données .....                       | 125 |
| 1. Analyse unidimensionnelle.....  | 125 |
| 1.1. Présentation de l'analyse de la variance .....                      | 125 |
| 2. Analyse multidimensionnelle .....                                     | 128 |
| 2.1. Présentation de l'analyse en composantes principales.....           | 128 |
| 2.2. Présentation de l'analyse factorielle multiple .....                | 130 |
| 3. Validation des résultats de l'analyse sensorielle .....               | 131 |
| 3.1. Amélioration des résultats par sélection de juges .....             | 131 |
| 3.2. Résultats des ANOVAs.....   | 133 |
| 4. Conclusion du chapitre .....  | 135 |



|  |     |
|--|-----|
| Partie 3 : Résultats et discussion .....   | 137 |
| Préambule .....  | 139 |
| Chapitre 1 : Impact de la teneur en phase grasse sur les propriétés de l'émulsion .....        | 143 |
| 1. A l'échelle microscopique .....   | 143 |
| 1.1. Organisation des gouttelettes .....   | 143 |
| 1.2. Taille des gouttelettes .....   | 143 |
| 2. A l'échelle macroscopique .....   | 145 |
| 2.1. Propriétés viscoélastiques des petites amplitudes aux grande amplitudes de déformation    | 145 |
| 2.2. De la viscoélasticité à l'écoulement.....   | 147 |
| 2.3. Les propriétés en écoulement en fonction de la teneur en phase grasse .....               | 148 |
| 2.4. Impact sur les propriétés mécaniques .....  | 151 |
| 2.5. Impact sur la capacité de restructuration.....  | 152 |
| 3. Impact sur la perception des propriétés de texture .....                                    | 155 |
| 4. Relations mises en évidence en rapport avec l'effet de la teneur en phase grasse            | 158 |
| 5. Conclusion sur ce chapitre.....   | 162 |
| Chapitre 2 : Impact de la concentration en gomme acacia sur les propriétés de l'émulsion ..... | 163 |
| 1. A l'échelle microscopique .....   | 163 |
| 2. Comportement de la gomme acacia à la surface des gouttelettes.....                          | 166 |
| 2.1. Evolution des charges de surface en fonction de la teneur en gomme acacia                 | 168 |
| 2.2. Comment les objets interagissent-ils en présence de gomme acacia ? .....                  | 169 |
| 3. A l'échelle macroscopique .....   | 171 |
| 3.1. Propriétés viscoélastiques des petites amplitudes aux grande amplitudes.....              | 171 |
| 3.2. En écoulement.....  | 175 |
| 3.3. En analyse instrumentale de la texture.....   | 175 |
| 3.4. Capacité de restructuration après cisaillement.....                                       | 177 |
| 4. Conclusion sur ce chapitre.....   | 180 |
| Chapitre 3 : Impact de la teneur en xanthane sur les propriétés de l'émulsion .....            | 181 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 1.   | A l'échelle microscopique .....   | 181 |
| 2.   | A l'échelle macroscopique .....   | 185 |
| 2.1. | Propriétés viscoélastiques des petites amplitudes aux grandes amplitudes ....                             | 185 |
| 2.2. | Impact comparé de la teneur en xanthane en émulsion et en solution sur les propriétés en écoulement ..... | 191 |
| 2.3. | Impact sur les propriétés de texture .....  | 199 |
| 2.4. | Impact sur les propriétés extensionnelles .....   | 201 |
| 2.5. | Impact sur la capacité de restructuration.....  | 206 |
| 3.   | Impact sur la perception des propriétés de texture .....  | 208 |
| 3.1. | Les propriétés de texture des émulsions .....   | 208 |
| 3.2. | Quelle différence par rapport aux propriétés perçues pour les solutions de xanthane ?                     | 211 |
| 4.   | Conclusion sur ce chapitre.....   | 215 |
|      | Conclusion, discussion et perspectives.....   | 217 |
|      | Références bibliographiques .....   | 225 |
|      | Annexes .....   | 239 |



**Abréviations**

ACP : analyse en composantes principales

AFM : analyse factorielle multiple

AFNOR : Association française de normalisation

AG : arabinogalactan

AGP : arabinogalactanprotéine

ANOVA : analyse of variance

ASTM : American society for testing and materials

DIN : standard DINEN

DLVE : domaine linéaire de viscoélasticité

DLVO : DeJarguin, Landau, Verwey and Overbeek

DMLP : digital microscope light polarisation

GPC : gel permeation chromatography

HIC : hydrophobic interaction chromatography

HSD : honestly significant difference

INCI : international nomenclature of cosmetic ingredients

ISHA : Institut scientifique d'hygiène alimentaire

ISO : Organisation internationale de normalisation

NF : norme française

QDA : quantitative descriptive analysis

RMCE ou RMSE : racine de la moyenne des carrés des erreurs ou root mean square error

SDA : spectrum descriptive analysis

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

SC : somme des carrés

SLS : static light scattering

SSHA : Société scientifique d'hygiène alimentaire

TPA : texture profil analysis



### Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 1 :</b> Schéma d'une émulsion H/E à différentes échelles issue de Legrand (2013) .....   | 31 |
| <b>Figure 2 :</b> Représentation schématique des divers procédés de déstabilisation d'après Tadros (2009) .....  | 33 |
| <b>Figure 3 :</b> Représentations granulométriques types en nombre et en volume d'après Horiba Scientific (2012).....  | 34 |
| <b>Figure 4:</b> Représentation des différents fractiles pour une distribution gaussienne.....   | 35 |
| <b>Figure 5 :</b> Micrographes et distributions granulométriques associées pour des émulsions fraîches sans gomme (NGE), avec du xanthane (XGE), de la carboxyméthylcellulose (CMCE), de la gomme de guar (GGE), de la gomme de caroube (LBGE) et de la gomme acacia (AGE) (Hayati et al., 2009).....  | 36 |
| <b>Figure 6 :</b> Schéma de la double couche électrique d'une particule et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère d'après Malvern .....  | 38 |
| <b>Figure 7 :</b> Représentation des différents comportements rhéologiques d'après Vandewalle (2012) .....   | 39 |
| <b>Figure 8 :</b> Représentation de courbes des modules $G'$ (losanges pleins) et $G''$ (losanges vides) et de la contrainte (croix), $\sigma$ , en fonction de la déformation, $\gamma$ .....   | 40 |
| <b>Figure 9 :</b> Représentation d'un test de fluage-recouvrance pour lequel la déformation est enregistrée en fonction du temps avant et après suppression de la contrainte appliquée sur le fluide viscoélastique .....  | 41 |
| <b>Figure 10 :</b> Courbes issues d'un test de pénétration réalisé à 1 mm/s avec la sonde P/0,5R sur une émulsion contrôle (Control) et des émulsions contenant différents polysaccharides (xanthan gum (Xanthan), hydroxyethyl cellulose (HE cellulose), hydroxypropyl guar (HP guar), hydroxypropylmethyl cellulose (HPM cellulose) (Gilbert et al., 2013a)..... | 44 |
| <b>Figure 11 :</b> Représentation des échelles structurée (gauche) et non structurée (droite).....   | 47 |
| <b>Figure 12 :</b> Evolution de la viscosité apparente en fonction de la contrainte pour des émulsions contenant des teneurs en phase grasse (21-40% m/m) et des tailles des gouttelettes différentes (petites gouttelettes de 0,86 $\mu\text{m}$ de diamètre et grosses gouttelettes de 1,74 $\mu\text{m}$ de diamètre) (Chanamai and McClements, 2000).....      | 53 |
| <b>Figure 13 :</b> Résultats (moyennes $\pm$ écarts-types) de l'évaluation des quatre descripteurs quant à l'impact de la phase grasse des émulsions E/H (Lukic et al., 2013) .....  | 55 |
| <b>Figure 14:</b> Représentation de la gomme acacia issue de Thevenet (2009) .....   | 56 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 15</b> : Représentation schématique de la structure « wattle-blossom » de la gomme acacia adsorbée à l'interface eau/huile (BP : blocs polysaccharidiques, CP : chaîne polypeptidique) adaptée de Dickinson (2003).....   | 57  |
| <b>Figure 16</b> : Evolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour des émulsions fraîches sans gomme (NGE), avec du xanthane (XGE), de la carboxyméthylcellulose (CMCE), de la gomme de guar (GGE), de la gomme de caroube (LBGE) et de la gomme acacia (AGE) (Hayati et al., 2009)..... | 59  |
| <b>Figure 17</b> : Structure chimique du xanthane (Roy, 2015).....  | 61  |
| <b>Figure 18</b> : Courbes d'écoulement de solutions de xanthane ( $M_w = 7.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) à différentes concentrations dans 0,1 N de NaCl ( T=25 °C) issues de Milas et al. (1985).....  | 63  |
| <b>Figure 19</b> : Représentation schématique de la floculation (a) par déplétion et (b) par pontage, adaptée de Jouanny-Bouyer et al. (2011).....  | 65  |
| <b>Figure 20</b> : Représentation schématique de l'impact de la composition sur la microstructure, la macrostructure et la texture.....   | 68  |
| <b>Figure 21</b> : Schéma représentant le cycle de relations entre microstructure, macrostructure et texture.....   | 69  |
| <b>Figure 22</b> : Comparaison des courbes des données mesurées avec celles des données estimées pour chaque descripteur (Gilbert et al., 2013c).....   | 78  |
| <b>Figure 23</b> : Variables représentées sur une distribution en volume des tailles de gouttelettes.....   | 95  |
| <b>Figure 24</b> : Modélisation avec Fityk (tiret cadratin) des données granulométriques (trait plein) en sommant les aires de chaque population (pointillé).....   | 95  |
| <b>Figure 25</b> : Graphe représentatif d'une mesure de potentiel-zêta.....   | 97  |
| <b>Figure 26</b> : Superposition des courbes de viscosités (symboles pleins) et de contraintes (symboles vides) en fonction du cisaillement avec (croix) et sans (losange) équilibration.....   | 100 |
| <b>Figure 27</b> : Représentation d'une courbe, sans équilibration, de viscosité (symboles pleins) et de contrainte (symboles vides) en fonction du cisaillement – Modélisation avec le modèle de Carreau aux faibles et aux forts taux de cisaillement.....  | 101 |
| <b>Figure 28</b> : Courbe de balayage en déformation présentant un pic de $G''$ en sortie du DLVE issue de Hyun et al. (2011).....  | 104 |
| <b>Figure 29</b> : Evolution des propriétés viscoélastiques lors d'un balayage en déformation.....  | 104 |
| <b>Figure 30</b> : Représentation de l'évolution de la contrainte au cours du temps lors du test de fluage-recouvrance.....   | 105 |
| <b>Figure 31</b> : Représentation de l'évolution de la déformation en fonction du temps avant et après suppression de la contrainte dans le cas d'un solide parfait.....  | 106 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 32</b> : Représentation de l'évolution de la déformation en fonction du temps avant et après suppression de la contrainte dans le cas d'un liquide purement visqueux ..... | 106 |
| <b>Figure 33</b> : Modèles de Maxwell (gauche) et de Kelvin-Voigt (droite).....  | 107 |
| <b>Figure 34</b> : Représentation de l'évolution de la déformation en fonction du temps lors d'un test de fluage-recouvrance pour un fluide viscoélastique.....                      | 107 |
| <b>Figure 35</b> : Représentation d'une courbe de fluage type présentant les différents paramètres relevés et les complaisances équivalentes en recouvrance.....                     | 109 |
| <b>Figure 36</b> : Représentation d'une courbe type de pénétration avec les paramètres d'intérêt (Gilbert, 2012b).....   | 111 |
| <b>Figure 37</b> : Schéma du test de compression (Gilbert, 2012b) .....  | 112 |
| <b>Figure 38</b> : Représentation d'une courbe type de compression avec les différents paramètres d'intérêt (Gilbert, 2012b) .....   | 112 |
| <b>Figure 39</b> : Mesure de $L_{max}$ au texturomètre par traitement d'images .....   | 113 |
| <b>Figure 40</b> : Représentation d'une courbe type d'étalement avec les différents paramètres d'intérêt issue de Gilbert (2012b) .....  | 114 |
| <b>Figure 41</b> : Exemple de projection des vecteurs des variables sensorielles sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (Gilbert et al., 2012a) .....       | 128 |
| <b>Figure 42</b> : Exemple de projection des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (Gilbert et al., 2012a).....                                   | 129 |
| <b>Figure 43</b> : Représentation des attributs sensoriels (DTA) et instrumentaux (TPA) dans les deux premières dimensions de l'AFM issue de Saldaña et al. (2015).....              | 130 |
| <b>Figure 44</b> : Représentation des ACP réalisées sur la matrice juges $\times$ produits pour le <i>brillant</i> avant (a) et après (b) sélection des juges.....                   | 132 |
| <b>Figure 45</b> : Représentation grâce à une AFM des variables caractérisant les émulsions.....   | 140 |
| <b>Figure 46</b> : Représentation de la participation de chacun des « niveaux » de l'émulsion .....  | 141 |
| <b>Figure 47</b> : Représentation des produits sur les axes principaux de l'AFM .....  | 142 |
| <b>Figure 48</b> : Micrographes des Contrôles au grossissement X200 .....  | 143 |
| <b>Figure 49</b> : Distributions granulométriques en volume des tailles des gouttelettes des Contrôles .....   | 144 |
| <b>Figure 50</b> : Courbes de balayage en déformation avec $G'$ (trait plein) et $G''$ (pointillé) des Contrôle10 (noir), Contrôle20 (rouge) et Contrôle30 (bleu).....               | 145 |
| <b>Figure 51</b> : Représentation des valeurs de $G'$ , $G''$ et $\tan \delta$ dans le DLVE pour les Contrôles ...   | 146 |
| <b>Figure 52</b> : Evolution du DLVE en fonction de la teneur en phase grasse .....  | 147 |



|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 53</b> : Représentation des valeurs de $\%J_M$ , $\%J_{KV}$ et $\%J_\infty$ en fonction de la teneur en phase grasse .....  | 148 |
| <b>Figure 54</b> : Superposition des courbes d'écoulement avec et sans équilibration illustrant les valeurs de viscosités (symbole plein) et de contraintes (symbole vide) pour le Contrôle10 .....   | 149 |
| <b>Figure 55</b> : Courbes d'écoulement avec viscosités (symbole plein) et contraintes (symbole vide) des Contrôle10 (losange), Contrôle20 (carré) et Contrôle30 (triangle) .....   | 150 |
| <b>Figure 56</b> : Résultats obtenus pour le test de pénétration effectué avec la sonde P/35 dans les pots de 500mL à 5 mm/s. (a.) Courbes de pénétration. (b.) Valeurs d'intérêt associées .....   | 151 |
| <b>Figure 57</b> : Illustration des variations de $G'$ (noir), $G''$ (rouge) et $\tan \delta$ (bleu), notées $\Delta G'$ , $\Delta G''$ et $\Delta \tan \delta$ (exprimées en $\pm \%$ ) après sollicitation .....  | 153 |
| <b>Figure 58</b> : Evolution des rapports des paramètres viscoélastiques après sollicitation par rapport aux valeurs initiales .....  | 154 |
| <b>Figure 59</b> : Micrographes des Contrôles avant sollicitation, juste après sollicitation et 20 min après déstructuration .....  | 155 |
| <b>Figure 60</b> : Evolution de la note moyenne ( $\pm$ écart-type) donnée par les panélistes pour l' <i>intégrité de la forme</i> et la <i>force de pénétration</i> en fonction de la teneur en phase grasse .....   | 156 |
| <b>Figure 61</b> : Evolution de la note moyenne ( $\pm$ écart-type) donnée par les panélistes pour l' <i>aqueux</i> , la <i>facilité d'étalement</i> , le <i>gras</i> , le <i>collant</i> et le <i>brillant</i> en fonction de la teneur en phase grasse .....                  | 157 |
| <b>Figure 62</b> : Représentation des valeurs de la viscosité à cisaillement nul en fonction des notes moyennes pour l' <i>intégrité de la forme</i> dans le cas des Contrôles .....  | 159 |
| <b>Figure 63</b> : Représentation des valeurs de $F_{max}$ pour le test de pénétration effectué avec la sonde P/35 à 1 mm/s dans les pots de 500 mL en fonction des notes moyennes pour la <i>force de pénétration</i> .....  | 160 |
| <b>Figure 64</b> : Représentation des valeurs de la force initiale lors du test d'étalement en fonction des notes moyennes pour la <i>facilité d'étalement</i> dans le cas des Contrôles .....  | 160 |
| <b>Figure 65</b> : Micrographes des émulsions Contrôle10, H10X0A1 et H10X0A5 au grossissement X200 .....  | 163 |
| <b>Figure 66</b> : Caractérisation granulométrique des émulsions contenant 10% de phase grasse et 0, 1 et 5% de gomme acacia - (a) distributions en volume des tailles des gouttelettes et (b) leur diamètres moyen et médian ainsi que leurs fractiles $d_2$ et $d_{98}$ ..... | 164 |
| <b>Figure 67</b> : Micrographes des émulsions Contrôle20, H20X0A1 et H20X0A5 au grossissement X200 .....  | 165 |
| <b>Figure 68</b> : Caractérisation granulométrique des émulsions Contrôle20, H20X0A1 et H20X0A5 - (a) distributions granulométriques en volume des tailles des gouttelettes et (c) diamètres moyen et médian ainsi que fractiles $d_2$ et $d_{98}$ .....                        | 166 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 69</b> : Représentation schématique du mécanisme de stabilisation pour un émulsion H/E contenant des chaînes polymériques issue de Jouanny-Bouyer (2011) .....   | 167 |
| <b>Figure 70</b> : Micrographe (microscopie confocale) d'une émulsion H/E stabilisée à l'aide de 1 % de gomme acacia (barre d'échelle : 6 $\mu\text{m}$ ) issu de Bouyer et al. (2013).....  | 169 |
| <b>Figure 71</b> : Courbes de balayage en déformation représentant les modules $G'$ (trait plein) et $G''$ (pointillés) des Contrôle (noir), des émulsions avec 1 % (rouge) et 5 % (bleu) de gomme acacia contenant (a) 10 % ou (b) 20 % de phase grasse.....                                      | 172 |
| <b>Figure 72</b> : Valeurs de $G'$ , $G''$ et $\tan \delta$ pour les émulsions contenant de 0 à 5% en gomme acacia et 10 % de phase grasse.....  | 173 |
| <b>Figure 73</b> : Evolution du DLVE en fonction de la teneur en gomme acacia pour les émulsions avec 10 % et 20 % de phase grasse .....   | 174 |
| <b>Figure 74</b> : Représentation des valeurs du diamètre moyen en fonction de la force maximale de compression.....   | 176 |
| <b>Figure 75</b> : Evolution des rapports des paramètres viscoélastiques après / avant sollicitation pour les émulsions contenant (a.)10 % et (b.) 20 % de phase grasse .....  | 178 |
| <b>Figure 76</b> : Micrographes des émulsions contenant 20 % de phase grasse et de 0 à 1 % de xanthane au grossissement X200 .....   | 181 |
| <b>Figure 77</b> : Distributions granulométriques en volume des tailles des gouttelettes des émulsions contenant 20 % de phase grasse et diverses teneurs en xanthane .....  | 182 |
| <b>Figure 78</b> : Courbes de balayage en déformation représentant les modules $G'$ (trait plein) et $G''$ (pointillés) des Contrôle10 (noir), H10X0,3A0 (rouge), H10X0,7A0 (bleu) et H10X1A0 (vert) .....   | 186 |
| <b>Figure 79</b> : Représentation des valeurs de $G'$ , $G''$ et $\tan \delta$ dans le DLVE en fonction de la teneur en xanthane pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse.....  | 187 |
| <b>Figure 80</b> : Evolution du DLVE en fonction de la teneur en xanthane et en phase grasse .....   | 188 |
| <b>Figure 81</b> : Evolution des valeurs de $G'$ (plein) et $G''$ (vide) en fonction de la fréquence des Contrôle20 (losange), H20X0,3A0 (carré), H20X0,7A0 (triangle) et H20X1A0 (rond).....  | 190 |
| <b>Figure 82</b> : Evolution de $\gamma_{G'=G''}$ en fonction de la teneur en xanthane et en phase grasse .....  | 191 |
| <b>Figure 83</b> : Courbes d'écoulement classique avec viscosités (symbole plein) et contraintes (symbole vide) des Contrôle10 (losange), H10X0,3A0 (carré) et H10X1A0 (rond).....   | 192 |
| <b>Figure 84</b> : Courbes d'écoulement classique avec viscosités (symbole plein) et contraintes (symbole vide) des Contrôle20 (losange), H20X0,3A0 (carré) et H20X0,7A0 (triangle), avec agrandissements au niveau des faibles cisaillements pour les courbes de viscosité et de contrainte ..... | 193 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 85 :</b> Courbes d'écoulement représentant les viscosités (symbole plein) et les contraintes (vide) du Contrôle10 (losange) et des émulsions (carré) et solutions (triangle) contenant (a) 0,3 ou (b) 1 % de xanthane.....   | 194 |
| <b>Figure 86 :</b> Représentation des valeurs de $\sigma_{\text{crit.rhéol.équil.}}$ en fonction de la viscosité à $0,01 \text{ s}^{-1}$ à l'équilibre ( <b>Tableau 29</b> ) pour les phases aqueuses (losange noir), les Contrôle10 (carré vert) et Contrôle20 (triangle bleu) ainsi que pour les émulsions contenant de 10 à 20% de phase grasse et de 0,3 à 1 % de xanthane (rond rouge)..... | 197 |
| <b>Figure 87 :</b> Evolution de $F_{\text{max}}$ lors du test de compression en fonction des teneurs en phase grasse et en xanthane.....   | 200 |
| <b>Figure 88 :</b> Valeurs de $L_{\text{max}}$ en fonction des teneurs en xanthane et en phase grasse .....  | 202 |
| <b>Figure 89 :</b> ACP représentant les paramètres extensionnels, microscopiques et macroscopiques caractérisant (a) les phases aqueuses et (b) les émulsions.....   | 205 |
| <b>Figure 90 :</b> Evolution de $G'$ (gris), $G''$ (noir) et $\tan \delta$ (courbe) avant (plein) et après (hachuré) cisaillement et valeurs de $\Delta G'$ , $\Delta G''$ et $\Delta \tan \delta$ associées pour les émulsions contenant (a) 10 % et (b) 20 % de phase grasse .....   | 207 |
| <b>Figure 91 :</b> Evolution de la note moyenne ( $\pm$ écart-type) donnée par les panélistes pour (a) <i>l'intégrité de la forme</i> , (b) <i>la force de pénétration</i> , (c) <i>l'aqueux</i> , (d) <i>la facilité d'étalement</i> , (e) <i>le gras</i> , (f) <i>le collant</i> et (g) <i>le brillant</i> pour l'émulsion à 10% en phase grasse en fonction de la teneur en xanthane.....     | 210 |
| <b>Figure 92 :</b> Résultats de l'analyse sensorielle. ACP représentant (a) les descripteurs et (b) les produits.....  | 213 |

### Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau 1 :</b> Caractérisations de la texture de produits cosmétiques à l'aide d'un texturomètre datant d'avant 2013, d'après Gilbert (2012b) .....  | 43  |
| <b>Tableau 2 :</b> Valeurs de forces maximales ( $F_{\max}$ ) (moyennes $\pm$ écarts-types), dans l'ordre décroissant, obtenues par un test de pénétration à 1 mm/s dans des pots de 30 mL et 5 mL de même diamètre (25 mm) avec la sonde P/0,5R. $\% \varnothing_{90-25 \text{ mm}}$ correspond au pourcentage d'augmentation de $F_{\max}$ entre ce test réalisé dans des pots de 90 mm de diamètre et dans des pots de 30mL et représente l'effet de la compression du produit contre les parois du contenant. (Gilbert et al., 2013a). ..... | 45  |
| <b>Tableau 3 :</b> Liste des descripteurs relatifs à l'évaluation des propriétés de texture des crèmes et laits cosmétiques (ASTM Standard E1490-03, 2003; Civile and Dus, 1991; Gilbert, 2012b; Gilbert et al., 2012a).....   | 71  |
| <b>Tableau 4 :</b> Synthèse des études ayant mis en évidence des corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres rhéologiques pour des émulsions cosmétiques datant d'avant 2013 (Gilbert, 2012b).....  | 73  |
| <b>Tableau 5 :</b> Statistiques des modèles prédictifs établis pour chacun des descripteurs sensoriels (S) (Gilbert et al., 2013c) .....   | 77  |
| <b>Tableau 6 :</b> Liste des ingrédients des émulsions .....   | 87  |
| <b>Tableau 7 :</b> Emulsions formulées et leur code respectif .....  | 88  |
| <b>Tableau 8 :</b> Vitesse d'agitation des émulsions pendant le refroidissement .....  | 89  |
| <b>Tableau 9 :</b> Temps de relaxation des émulsions (à gauche) et des solutions (à droite) .....  | 98  |
| <b>Tableau 10 :</b> Liste des différents tests réalisés en pénétration .....   | 110 |
| <b>Tableau 11 :</b> Liste des descripteurs retenus accompagnés de leur définition et échelle de notation .....   | 118 |
| <b>Tableau 12 :</b> Description des protocoles d'évaluation des sept descripteurs de l'étude .....   | 119 |
| <b>Tableau 13 :</b> Liste des produits utilisés comme référents pour chaque descripteur et leur note respective.....   | 120 |
| <b>Tableau 14 :</b> Liste des produits analysés sensoriellement .....  | 123 |
| <b>Tableau 15 :</b> Nombre de produits évalués par séance pour chacun des descripteurs.....  | 123 |
| <b>Tableau 16 :</b> Table d'analyse de la variance à deux facteurs avec interactions.....  | 126 |
| <b>Tableau 17 :</b> Bilan des juges enlevés pour l'analyse de chaque descripteur.....  | 132 |
| <b>Tableau 18 :</b> Bilan des probabilités des ANOVAs juges $\times$ produits avec interaction pour les sept émulsions avec le panel optimisé .....  | 133 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 19</b> : Bilan des probabilités des ANOVAs juges × produits avec interaction pour les cinq solutions avec le panel optimisé.....   | 134 |
| <b>Tableau 20</b> : Répartition des populations de gouttelettes des Contrôles courbes moyennes.....   | 144 |
| <b>Tableau 21</b> : Valeurs des viscosités sur toute la gamme de cisaillement et valeurs des contraintes de rhéofluidification et d'écoulement pour les trois Contrôles.....  | 150 |
| <b>Tableau 22</b> : Valeurs de potentiel-zéta des émulsions contenant de 0 à 5% de gomme acacia et de 10 à 20 % de phase grasse.....  | 168 |
| <b>Tableau 23</b> : Viscosité cinématique des différents produits en fonction de leur concentration et de l'angle de mesure.....  | 170 |
| <b>Tableau 24</b> : Valeurs de viscosité à l'équilibre au plateau newtonien.....  | 175 |
| <b>Tableau 25</b> : Valeurs de $F_{\max}$ relevées lors du test de compression effectué à 1 mm/s avec la sonde P/35.....  | 176 |
| <b>Tableau 26</b> : Note moyenne pour chaque produit pour chacun des sept descripteurs de l'étude.....  | 179 |
| <b>Tableau 27</b> : Diamètres moyens et médians des gouttelettes, valeurs de fractiles $d_2$ et $d_{98}$ et répartition relative des 3 populations de gouttelettes pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse en fonction de la teneur en xanthane.....  | 184 |
| <b>Tableau 28</b> : Valeurs de la viscosité au plateau et à $0,01 \text{ s}^{-1}$ , de la contrainte critique de rhéofluidification, du temps de rhéofluidification et de la pente de rhéofluidification obtenues à l'aide du modèle de Carreau pour les différentes émulsions caractérisées à l'équilibre.....       | 195 |
| <b>Tableau 29</b> : Valeurs de la viscosité au plateau et à $0,01 \text{ s}^{-1}$ , de la contrainte critique de rhéofluidification, du temps de rhéofluidification et de la pente de rhéofluidification obtenues à l'aide du modèle de Carreau pour les différentes phases aqueuses caractérisées à l'équilibre..... | 196 |

### Liste des annexes

|  |     |
|--|-----|
| <b>Annexe 1</b> : Liste des paramètres instrumentaux relevés pour l'ensemble des émulsions .....                       | 241 |
| <b>Annexe 2</b> : Valeurs des paramètres de l'étude pour les émulsions et les solutions.....                           | 249 |
| <b>Annexe 3</b> : Matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux et sensoriels pour les émulsions..... | 259 |



## **Introduction**





Les émulsions se définissent comme des systèmes colloïdaux comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé sous forme de gouttelettes dans l'autre liquide, qui constitue la phase continue. Elles sont à la base de nombreux produits du quotidien, qu'ils soient naturels ou manufacturés, dans diverses industries (pharmacie, agroalimentaire, peinture, colle...). Dans le domaine des cosmétiques, elles permettent d'obtenir des produits de texture, d'apparence et de consistance très variées (crèmes, lotions...). De plus, elles permettent, selon le but recherché, d'élaborer divers types de produits : soin de jour, soin de nuit, fond de teint, mascara, crème parfumée, démaquillant...

Les émulsions peuvent ainsi contenir divers ingrédients ayant des propriétés particulières. On peut citer, par exemple, les agents hydratants ou humectants, chargés d'apporter de l'eau au niveau de la peau, ou encore les agents émoullissants, utilisés pour protéger et éviter le dessèchement de cette dernière. Les émulsions peuvent être développées en dispersant la phase aqueuse dans la phase grasse ou inversement. Les émulsions pour lesquelles la phase grasse est dispersée dans la phase aqueuse continue sont les plus courantes dans le domaine cosmétique. On parle d'émulsions huile dans eau. Les ingrédients sont alors répartis entre les deux phases selon leur polarité. Ainsi, la phase aqueuse est composée, principalement, du solvant de base de toute émulsion cosmétique i.e. l'eau, de polymères hydrophiles qui jouent le rôle d'agents de texture, de sels, de conservateurs, dans le but de maintenir l'intégrité microbienne, et de divers actifs hydrosolubles qui confèrent, au produit cosmétique final, la propriété recherchée. De son côté, la phase grasse contient essentiellement un mélange d'huiles liquides, de cires et de paraffine pour obtenir la texture voulue. Ceci est possible en faisant varier la concentration de la phase grasse et les proportions des composés la constituant, ces derniers ayant des points de fusion différents. Ainsi, une émulsion contenant une teneur en phase grasse plus élevée sera généralement plus consistante. De la même façon, une augmentation de la concentration en cire résulte en une émulsion plus épaisse. La phase grasse contient aussi des parfums, des huiles essentielles, des principes actifs hydrophobes ou encore des colorants, dans le cas de produits de maquillage.

Les émulsions ainsi obtenues sont thermodynamiquement instables et sont l'objet d'une déstabilisation pouvant mener à la séparation des phases à plus ou moins long terme. Pour lutter contre ce phénomène, et ainsi améliorer leur stabilité, des molécules amphiphiles sont ajoutées pour abaisser la tension de surface entre les deux liquides non miscibles. Cela mène à la formation de gouttelettes de plus petites tailles et à la formation d'un film protecteur autour des gouttelettes pour limiter leur agrégation.

Ainsi, en fonction de leur composition, les émulsions présentent diverses propriétés en termes de stabilité, de texture, de microstructure (taille, distribution et organisation des gouttelettes de phase dispersée) et de macrostructure (propriétés rhéologiques et mécaniques). Malgré ces points clés, il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'étude dans la littérature, mettant en œuvre une maîtrise de la formulation et qui se soit intéressée à l'effet de la composition sur ces différentes propriétés. C'est ce que nous cherchons à développer dans ce travail : développer des émulsions, avec un protocole de formulation maîtrisé, de composition variable pour en étudier les propriétés de façon la plus complète et la plus objective possible.

De plus, l'un des objectifs de la recherche en cosmétique est d'être capable de relier ces différentes caractéristiques entre elles. En effet, les émulsions cosmétiques doivent être de plus en plus performantes et fonctionnelles et ainsi répondre le mieux possible aux attentes des consommateurs, notamment en matière de texture. Cette dernière est une propriété organoleptique majeure qui dépend notamment des propriétés mécaniques des émulsions, des ingrédients utilisés et de leurs interactions entre eux et avec le support qu'est la peau. Elle représente ainsi une notion complexe et multidimensionnelle qui regroupe un ensemble de propriétés visuelles et tactiles perçues dès l'ouverture du packaging, pendant l'utilisation et après application. La compréhension des différentes propriétés texturantes et sensorielles recherchées passe, au sein des laboratoires, par l'utilisation de l'analyse sensorielle, avec des évaluateurs, et de la caractérisation instrumentale de la texture. Cependant l'analyse sensorielle, très présente depuis quelques années, est un outil coûteux, en temps et en argent. C'est pourquoi la mise en évidence de relations entre les données sensorielles et instrumentales représente aujourd'hui un enjeu très important pour l'industrie cosmétique. Il existe très peu d'études, dans le domaine cosmétique, qui parviennent à établir une relation entre la texture perçue et d'autres propriétés de l'émulsion, notamment en ce qui concerne l'impact de la microstructure (Dimuzio et al., 2005; Gilbert et al., 2012a, 2013c, 2013a, 2013b, Lukic et al., 2012, 2013; Moravkova and Stern, 2011; Wortel et al., 2005). De plus, la relation entre microstructure et macrostructure n'est pas toujours clairement établie (Briceño et al., 2001; Chanamai and McClements, 2000), tout comme le lien entre taille et distribution des gouttelettes et propriétés tactiles. Ces résultats sont, en partie, dus au fait que les études qui se sont intéressées à l'effet de la composition d'une émulsion sur ses différentes propriétés, notamment microscopiques, n'ont pas forcément mis en œuvre un protocole de formulation maîtrisé en matière de procédés d'homogénéisation, de vitesse d'agitation... Ces résultats dépendent également des régimes de concentration en phase grasse étudiés ainsi que des autres ingrédients en présence, ces derniers pouvant également impacter la microstructure. Cela explique que des controverses persistent, dans la littérature. En effet, par exemple, concernant l'impact de la teneur en phase grasse sur la taille des gouttelettes des émulsions, des auteurs ont observés des résultats contradictoires. Ainsi, Briceño et al. (2001) ont étudié la microstructure d'émulsions ayant des teneurs en phase grasse comprises entre 40 et 80%. Ils ont mis en évidence que, pour les émulsions les moins concentrées ( $\leq 50$  % m/m), la variation de teneur en phase grasse avait peu d'effet sur la taille des gouttelettes tandis qu'une augmentation de la teneur en phase grasse supérieure à 50 % entraînait une diminution de la taille des gouttelettes... Au contraire, Sun and Gunasekaran (2009) ont étudié des émulsions contenant entre 5 et 40 % de phase grasse et avec des teneurs en tensioactifs variables. Les auteurs ont noté qu'une augmentation de la fraction volumique de phase grasse n'avait pas d'effet significatif sur la taille des gouttelettes lorsque le tensioactif était en quantité suffisante alors que dans le cas contraire, une augmentation de la taille des gouttelettes était observée.

Ainsi, il apparaît que, malgré les nombreuses méthodes de caractérisation des émulsions disponibles pour déterminer les différentes propriétés des émulsions, des difficultés subsistent pour caractériser l'effet de la composition sur la microstructure et pour établir des relations entre cette dernière, la macrostructure et les propriétés tactiles des émulsions.

En fonction de la composition des émulsions, la mise en relation de ces différents éléments pourrait permettre, dans un premier temps, de déterminer et hiérarchiser les facteurs physico-chimiques qui gouvernent la texture des émulsions et, dans un second temps, de développer des liens entre les propriétés de texture et de structure des émulsions.

Les émulsions étudiées dans le cadre de cette thèse sont de type crème ou lait huile dans eau (H/E), de texture crémeuse et de composition relativement complexe, proche de celle d'un produit commercial. Les objectifs de ce travail sont de deux types : d'une part, déterminer l'influence de la composition sur les propriétés finales de texture conférées aux produits ; et d'autre part, établir des relations entre les propriétés microscopiques, macroscopiques et tactiles pour ces systèmes.

Pour définir l'impact de la composition des émulsions sur leurs propriétés, divers paramètres ont été étudiés :

- la teneur en phase grasse pour modifier la répartition des gouttelettes d'huile,
- la concentration en phase aqueuse d'un polymère hydrophile naturel [0 - 1% massique], fréquemment utilisé dans l'industrie cosmétique en tant qu'agent texturant, le xanthane,
- la quantité en gomme acacia, utilisée comme agent stabilisant, pour provoquer des changements à la surface des gouttelettes.

Un travail important de formulation a permis de déterminer la composition adéquate pour obtenir quatorze émulsions stables pendant la durée de l'étude, de textures variées et mettant en exergue l'impact de chaque paramètre étudié. Ces émulsions ont ensuite été caractérisées à travers une étape d'analyse sensorielle, basée sur la méthode Spectrum Descriptive Analysis (Civille and Dus, 1991; Meilgaard et al., 2006b), et à travers une caractérisation instrumentale approfondie.

Le présent manuscrit se divise en trois parties.

Nous nous proposons, dans un premier temps, de situer plus en détail le contexte de l'étude par une synthèse bibliographique. Les généralités sur les émulsions, notamment H/E, y sont exposées ainsi que les différentes techniques permettant leur caractérisation physico-chimique et sensorielle (Chapitre 1). Puis, les différents paramètres de composition, i.e. la phase grasse, la gomme acacia et le xanthane, sont présentés et les principaux résultats connus concernant l'impact de ces paramètres et/ou de leur concentration en émulsion exposés (Chapitre 2). Enfin, le Chapitre 3 est consacré à la présentation de la recherche préexistante de relations entre les propriétés microscopiques, macroscopiques et tactiles des émulsions.

Dans la seconde partie de ce manuscrit sont présentés les matériels et méthodes utilisés pour mener à bien ce travail de recherche. Notre premier objectif a été de développer des émulsions stables (Chapitre 1) dans le but d'étudier, dans un second temps, les effets de la concentration en phase grasse, en gomme acacia et en xanthane sur leurs propriétés microscopiques et macroscopiques, issues de techniques instrumentales (Chapitre 2), et tactiles, à travers l'analyse sensorielle (Chapitre 3). Différents outils statistiques ont été utilisés afin d'exploiter les nombreux résultats obtenus. Ils sont présentés dans le dernier chapitre de cette deuxième partie et ont permis de valider les résultats de l'analyse sensorielle (Chapitre 4).

Enfin, la dernière partie de ce mémoire relate l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus. Le premier Chapitre est consacré à mettre en évidence l'impact de la teneur en phase grasse sur les propriétés de l'émulsion tandis que les chapitres suivants (Chapitre 2 et Chapitre 3) présentent les résultats concernant l'influence de la gomme acacia et du xanthane, respectivement, sur ces mêmes propriétés et les discutent.

L'intérêt de cette thèse est ainsi double. En effet, cette étude représente un travail significatif pour la recherche en cosmétique afin de permettre aux formulateurs une meilleure compréhension et maîtrise des propriétés tactiles des crèmes. De plus, d'un point de vue plus fondamental, ces trois années de recherche ont été consacrées à l'étude de systèmes colloïdaux à base de polymères et il est certain que nos conclusions pourront être étendues à d'autres domaines, et pas uniquement celui de la cosmétique.

**Partie 1 : Etat des connaissances concernant les émulsions cosmétiques**



## Chapitre 1 : Les émulsions cosmétiques

### 1. Généralités sur les émulsions cosmétiques

#### 1.1. Qu'est-ce qu'une émulsion cosmétique ?

La définition d'un produit cosmétique a été établie lors de la rédaction de la loi française de 1975 imposant une réglementation des produits cosmétiques à la suite d'une intoxication grave, puis a été reprise, sous la tournure ci-dessous, par la Directive cosmétique européenne 76/768, amendée depuis de nombreuses fois sans que la définition ne change (Martini, 2011):

« On entend par produit cosmétique toute substance ou préparation destinée à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain (épiderme, système pileux et capillaire, ongles, lèvres et organes génitaux externes) ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue exclusivement ou principalement de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect et/ou de corriger les odeurs corporelles et/ou de les protéger ou de les maintenir en bon état ».

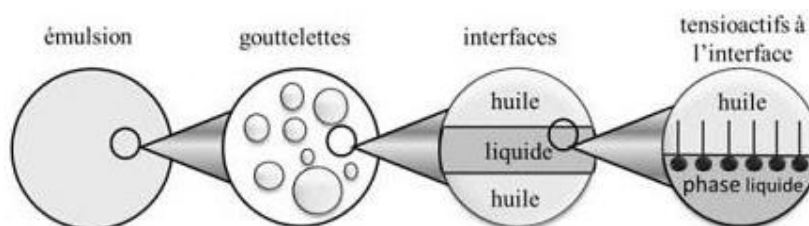
Les émulsions sont des systèmes complexes et appartiennent à la famille des systèmes dispersés. Elles sont le résultat d'une dispersion d'un liquide, sous forme de fines gouttelettes, dans un autre liquide. Ces derniers sont non-miscibles. L'un est hydrophobe ou lipophile et est couramment appelé « phase huileuse » ou « phase grasse » et l'autre, hydrophile, est désigné en tant que « phase aqueuse ». Le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou encore phase interne tandis que l'autre liquide est la phase dispersante, phase continue ou phase externe. En fonction du domaine d'utilisation de l'émulsion (alimentaire, pharmaceutique, cosmétique ou autre), ces phases peuvent contenir différentes substances, lipophiles ou hydrophiles, distribuées entre elles suivant leur solubilité, pour conférer au produit diverses propriétés (augmentation de la durée de conservation, modification de la texture...).

Il existe deux types d'émulsions dites simples, i.e. ne contenant que deux phases :

- les émulsions huile dans eau (H/E) pour lesquelles la phase grasse est dispersée dans la phase aqueuse,
- les émulsions eau dans huile (E/H) qui sont une dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse.

Ce travail se focalisera par la suite sur l'étude d'émulsions H/E uniquement.

La dispersion d'une phase dans l'autre nécessite l'ajout d'un émulsifiant, souvent des petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs ou agents de surface, qui forme un film interfacial autour des globules de phase dispersée (**Figure 1**).



**Figure 1** : Schéma d'une émulsion H/E à différentes échelles issue de Legrand (2013)



L'émulsifiant possède une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe qui ont des affinités respectivement pour les phases aqueuse et huileuse de l'émulsion. C'est cette polarisation fonctionnelle qui détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion. La capacité des tensioactifs à s'orienter aux interfaces a pour conséquence de faire chuter la tension interfaciale. Les émulsifiants peuvent être chargés (anioniques, cationiques ou zwitterionique) ou non.

Une énergie mécanique est nécessaire pour fabriquer une émulsion : l'énergie appliquée permet la déformation de l'interface jusqu'à la formation de gouttelettes, fragmentées en très petites gouttelettes.

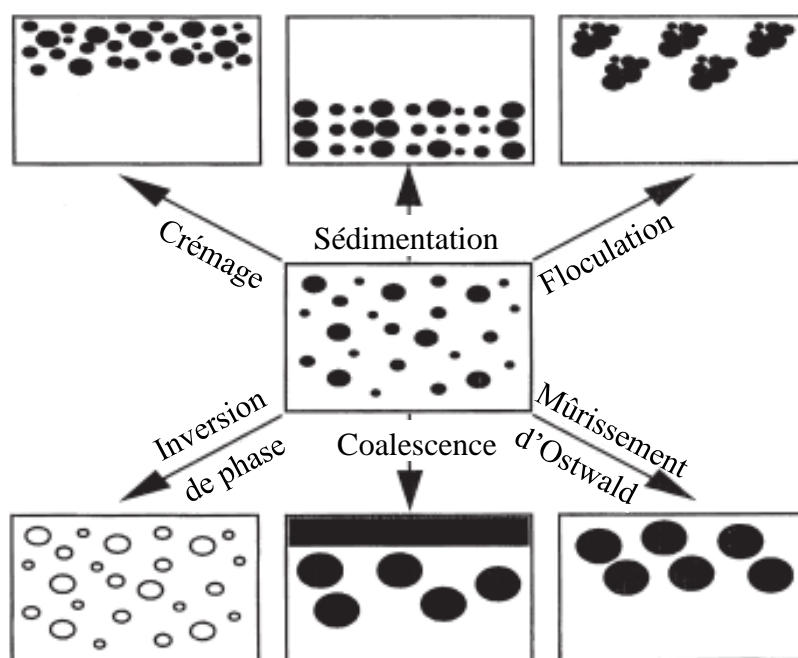
Il existe différents procédés pour former les émulsions. Certains requièrent la mise en œuvre d'une agitation mécanique produite, par exemple, par la rotation d'un mobile (hélice, turbine, rotor stator...) (Tranchant and Pouget, 2005). D'autres utilisent la haute-pression (Chanamai and McClements, 2000; Hayati et al., 2009). Enfin, les ultrasons représentent une dernière alternative (Legrand, 2013). La taille des gouttelettes varie selon les techniques utilisées : elle sera grande si, ni le temps d'agitation, ni le type de cisaillement, ni l'énergie fournie ne sont contrôlés mais pourra être très petite et homogène si ces éléments sont contrôlés.

## 1.2. Stabilité et instabilité des émulsions

Du fait de leur nature, les émulsions sont thermodynamiquement instables. Les collisions, lors desquelles les gouttelettes peuvent soit rebondir soit s'agréger, ont des causes diverses selon les conditions dans lesquelles est placée l'émulsion.

Les phénomènes de déstabilisation fréquemment rencontrés dans les émulsions cosmétiques sont relativement nombreux et bien décrits dans la littérature (**Figure 2**) :

- le crémage ou la sédimentation provoquent une séparation gravitationnelle en fonction de la densité de la phase dispersée,
- la floculation est le passage d'un système dispersé à un système non-dispersé dans lequel existent des agrégats appelés floccs, elle peut être due :
  - aux forces attractives présentes dans le système ;
  - à un déficit en tensioactif, par exemple, ce qui induit une séparation de phase, encore appelée floculation par pontage ;
  - à l'écoulement du solvant hors de la région entre deux gouttelettes du fait d'une différence de pression osmotique, c'est la floculation par déplétion
- la coalescence consiste en la rupture du film présent entre deux gouttelettes au point de contact et la formation d'une plus grosse gouttelette,
- le mûrissement d'Ostwald (Taylor, 1998) représente la diffusion du contenu des petites gouttelettes vers les plus grandes gouttelettes via la phase externe, à cause d'une tension interfaciale élevée, d'une phase dispersée soluble ou d'une différence de pression de Laplace élevée, jusqu'à disparition complète des petites gouttelettes qui entraîne une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes dispersés dans l'émulsion,
- l'inversion de phase pour laquelle une émulsion E/H se transforme en H/E et inversement due à un mauvais choix de matières premières et notamment de tensioactif ou à une augmentation de la température.



**Figure 2 :** Représentation schématique des divers procédés de déstabilisation d'après Tadros (2009)

Le crémage, la sédimentation et la floculation sont des phénomènes qui engendrent une répartition non homogène des gouttelettes mais qui ne sont pas destructifs. En effet, l'intégrité individuelle des particules est préservée, il n'y a pas rupture du film interfacial. Ce sont toutefois des phénomènes précurseurs de la destruction irréversible des émulsions en favorisant la coalescence. En effet, la coalescence conduit à une augmentation du diamètre des gouttelettes correspondant à une déstabilisation ; elle ne peut survenir que lorsque les gouttelettes sont proches. Au contraire, le mûrissement d'Ostwald, qui est, comme précisé ci-dessus, un procédé de transport des matières dissoutes dans le milieu dispersant, ne nécessite pas une proximité des gouttelettes.

Grâce à la présence de l'émulsifiant, même si les émulsions sont thermodynamiquement instables, elles peuvent présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante. En effet, la présence d'une couche adsorbée à l'interface huile/eau forme une barrière, qui peut être de nature électrostatique ou stérique. Cette dernière stabilise les émulsions et prévient l'apparition des phénomènes de déstabilisation en empêchant les gouttelettes d'entrer en contact d'une part, et en stabilisant le film interfacial d'autre part.

D'autres ingrédients agissent également comme stabilisant des émulsions. C'est notamment le cas des hydrocolloïdes dans le cas des émulsions H/E : en augmentant la viscosité de la phase continue, ils contribuent à réduire la mobilité des gouttelettes et donc les phénomènes de crémage, de floculation et de coalescence.

Les émulsions peuvent présenter diverses propriétés en termes de microstructure, de macrostructure et de texture, détaillées dans la partie suivante.

## 2. Les propriétés des émulsions

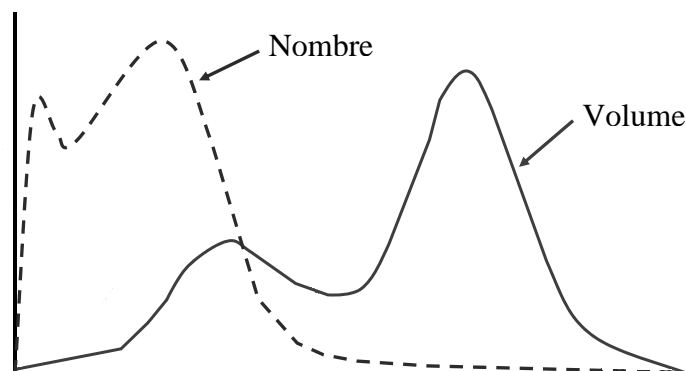
### 2.1. L'étude de la microstructure des émulsions

L'étude de la microstructure des émulsions correspond à la description de leur organisation microscopique. Les paramètres principaux étudiés pour décrire la microstructure d'une émulsion sont la taille, la distribution de taille et l'organisation spatiale des gouttelettes de phase dispersée ou encore la compacité de leur empilement.

#### 2.1.1. Taille des gouttelettes

Il existe diverses façons de définir la taille d'une particule sous l'appellation « diamètre ». La sphère est la référence en granulométrie car il existe une définition non ambiguë de son diamètre. Cependant, une particule est difficilement caractérisable car sa surface, ses contours et ses dimensions sont souvent très irréguliers. La mesure de taille est alors exprimée par le diamètre qu'aurait la sphère théorique se comportant de la même manière que la particule considérée. Elle est appelée sphère équivalente et ses dimensions dépendent de la méthode de mesure employée (Tarea, 2005). Il existe ainsi différents diamètres de sphère équivalente : en volume, en surface... caractérisés par leur diamètre moyen  $d_{1,0}$  (en nombre),  $d_{4,3}$  (en volume),  $d_{3,2}$  (en surface aussi appelé diamètre de Sauter,  $d_S$ ). Ces derniers sont calculés à partir du modèle de la « Poudre Uniforme Equivalente » (non décrit dans ce travail).

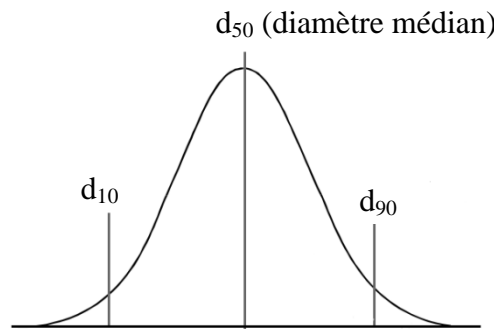
Les systèmes sont rarement constitués de gouttelettes d'une seule et même taille mais sont composés d'une population de différentes tailles. La variation de taille d'une population est représentée sous la forme d'une distribution de taille granulométrique en tant que table ou graphique. Il y a trois types de distribution possibles selon le mode de distribution entre chaque classe (en nombre, en surface ou en volume) (Tourbin, 2006). Les distributions en nombre et en volume sont les plus courantes (**Figure 3**). La représentation en nombre insiste surtout sur les petits objets (les plus nombreux) présents dans l'émulsion. Ces objets sont les plus stables dans le temps. Ainsi la représentation en nombre caractérise la partie la plus fine de l'émulsion mais ne permet pas un suivi de la stabilité des tailles des gouttelettes. Au contraire, la représentation en volume met en évidence les gouttelettes qui occupent le plus de volume i.e. les plus grosses mais beaucoup moins nombreuses et permet ainsi un suivi de stabilité pertinent. Les deux types de représentation sont donc complémentaires.



**Figure 3 :** Représentations granulométriques types en nombre et en volume d'après Horiba Scientific (2012)

En règle générale, compte tenu de la complexité des formes que peuvent prendre certaines particules, il est important de définir un diamètre moyen (et un écart-type décrivant la largeur de la distribution autour de cette tendance moyenne) pour une population donnée de particules ainsi qu'un diamètre modal et médian pour l'ensemble de la distribution. Dans le cas général d'une émulsion, le diamètre modal correspond à la valeur de la taille des gouttelettes les plus nombreuses dans l'échantillon tandis que le diamètre médian est la valeur médiane de taille des gouttelettes (**Figure 4**). Sur cet exemple, diamètre modal et diamètre médian sont confondus.

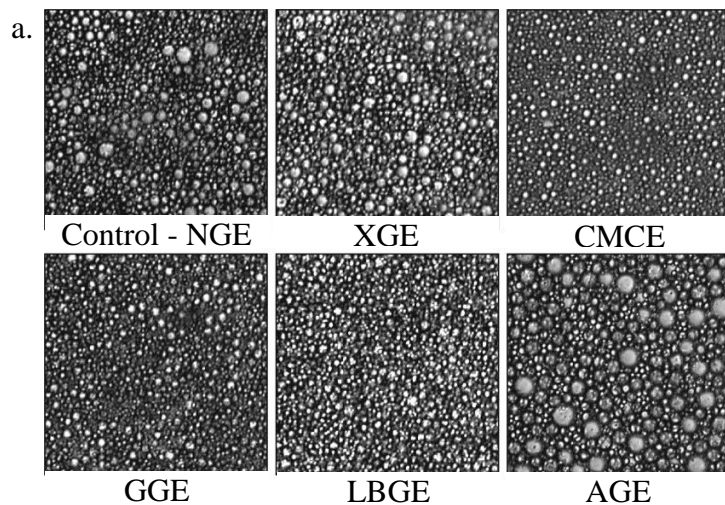
Certains autres paramètres de dispersion permettent d'exprimer la variabilité en taille d'une population comme, par exemple, les fractiles, qui sont les dimensions des particules correspondant à des pourcentages volumiques cumulatifs déterminés (ainsi  $d_{50}$ , par exemple, correspond au diamètre pour lequel 50% des gouttelettes ont des volumes inférieurs à la valeur du fractile (Hayati et al., 2009; Kettler et al., 2008) (**Figure 4**).

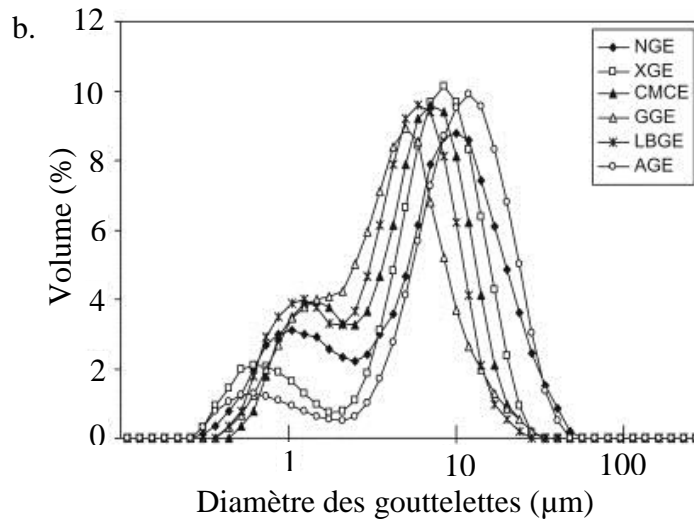


**Figure 4:** Représentation des différents fractiles pour une distribution gaussienne

Les intervalles inter-fractiles évaluent la dispersion de la distribution ; l'indice de dispersion de la distribution peut être défini comme  $\text{span} = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$  (Hayati et al., 2009).

L'analyse de micrographes d'émulsions associés aux distributions granulométriques (obtenues par granulométrie laser), comme sur la **Figure 5**, permet de décrire la microstructure des émulsions en termes d'hétérogénéité et de modalité.





**Figure 5 :** Micrographes et distributions granulométriques associées pour des émulsions fraîches sans gomme (NGE), avec du xanthane (XGE), de la carboxyméthylcellulose (CMCE), de la gomme de guar (GGE), de la gomme de caroube (LBGE) et de la gomme acacia (AGE) (Hayati et al., 2009).

Une distribution étroite des tailles de gouttelettes est dite homogène ou monodisperse. Au contraire, une distribution large est dite hétérogène ou polydisperse. De plus, si les diamètres de la distribution de taille des gouttelettes se distribuent en un pic unique, la distribution est dite monomodale. Une distribution plurimodale correspond à une distribution dont les diamètres sont répartis en plusieurs tailles (cf. **Figure 5b**) (Doumeix, 2011). Ceci est le cas pour la majorité des émulsions cosmétiques.

L'organisation des gouttelettes les unes par rapport aux autres, leur taille, leur nombre, leur déformabilité ou encore leur hétérogénéité est également traduite par la compacité de leur empilement (Rondon, 2010). Celle-ci est propre à chaque système. Le mode de calcul de la valeur de la compacité maximale d'un système sera explicité plus en détails dans la suite de ce chapitre bibliographique.

Il existe différentes méthodes indirectes pour caractériser la microstructure (Brochette, 1999; Johns and Hollingsworth, 2007; Tourbin, 2006; Varka and Karapantsios, 2011) :

- la corrélation de photons,
- la RMN,
- l'analyse d'image,
- le tamisage,
- la centrifugation,
- la sédimentométrie,
- la diffusion de la lumière,
- la spectroscopie acoustique,
- la granulométrie laser,
- la conductance électrique...

L'étude de la microstructure des émulsions permet de déterminer la structure, l'organisation ainsi que la taille des gouttelettes. Cependant, ces paramètres dépendent également des propriétés à l'interface phase grasse/phase aqueuse.

### 2.1.2. Les propriétés de surface des gouttelettes

En tant que système dispersé, une émulsion fait partie de ce que l'on appelle les systèmes colloïdaux complexes. Les phénomènes à l'interface des deux phases dépendent de la composition de l'émulsion (phase aqueuse, phase grasse et nature du tensioactif). Sous l'effet du mouvement brownien et éventuellement d'autres phénomènes hydrodynamiques (agitation, mélange...), les gouttelettes sont soumises à diverses forces, attractives (attraction de Van der Waals) et/ou répulsives (répulsion électrostatique et/ou stérique).

En solvant polaire et en présence de charges (tensioactifs ioniques, polyélectrolytes...), les gouttelettes comportent des charges qui se répartissent en double couche électronique à leur surface. Cette double couche est constituée de la couche de Stern (contre-ions solidement adsorbés à la surface de la gouttelette) et d'une couche diffuse composée d'un cortège de co-ions et de contre-ions. Les co-ions et contre-ions du cortège sont attirés par la charge de surface qui se répartit selon les forces ioniques du solvant et les mouvements thermiques aléatoires.

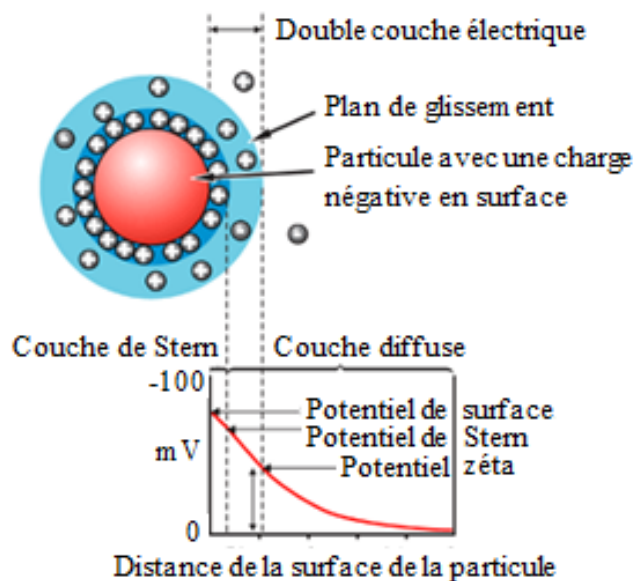
La théorie permettant de décrire la stabilité de systèmes colloïdaux et, à ce titre des émulsions, est la théorie DLVO, développée par Derjaguin and Landau (1941) et complétée par Verwey and Overbeek (1948). Elle se base sur l'existence de deux types d'interactions principales : les forces de Van der Waals attractives et les forces électrostatiques, répulsives. Cette théorie énonce que la stabilité d'espèces chimiques en suspension dépend de l'énergie d'interaction totale,  $V_T$ , qui est le résultat de la somme de l'énergie potentielle du solvant,  $V_S$ , négligeable, de l'énergie potentielle attractive (due aux forces de Van der Waals),  $V_A$  et du potentiel répulsif dû à la couche électrique en surface des particules,  $V_R$  (1).

$$V_T = V_S + V_A + V_R \quad (1)$$

Cette théorie introduit donc le fait que la stabilité des particules en suspension dépend d'un potentiel d'interaction total. En fonction de l'énergie qui anime les gouttelettes, elles peuvent soit se repousser soit s'attirer de manière irréversible.

Une valeur approximative de potentiel électrique de surface des gouttelettes peut être obtenue instrumentalement par mesure de la mobilité électrophorétique des particules. Celle-ci est appelée le potentiel-zéta.

Le potentiel-zéta est un bon indicateur des interactions entre les particules et donc de la stabilité des systèmes colloïdaux tels que les émulsions. Il rend compte de la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution via l'état de charge de la double couche électronique. Il est mesuré dans la région où les particules interagissent i.e. à la limite de la double couche ionique de solvation, au niveau du plan de glissement (**Figure 6**).



**Figure 6 :** Schéma de la double couche électrique d'une particule et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère d'après Malvern

La mesure de zétamétrie permet ainsi de déterminer certains phénomènes au sein des émulsions (coalescence, floculation...). En effet, une suspension présentant une zétamétrie inférieure à  $|10 \text{ mV}|$  est souvent instable alors qu'une valeur supérieure à  $|30 \text{ mV}|$  confère en général une bonne stabilité (Duffy et al., 2011). Il est souvent considéré que, plus le potentiel-zéta est élevé en valeur absolue, plus la dispersion est stable et, à l'inverse, plus sa valeur absolue est faible et plus le système tend à s'agréger (Tourbin, 2006). Une dispersion considérée comme stabilisée par répulsions électrostatiques est caractérisée par une valeur de potentiel-zéta (en valeur absolue) supérieure à 25-30 mV (Lieberman et al., 1988). Toutefois, la zétamétrie reflète uniquement la stabilité relative aux charges en surface. Des émulsions caractérisées par des valeurs de potentiel-zéta inférieures à cette limite peuvent être stabilisées du fait d'effets de gêne stérique ou encore de viscosité.

## 2.2. L'étude de la macrostructure des émulsions

La macrostructure exprime les propriétés de l'émulsion dans sa globalité à une échelle d'observation macroscopique. Elle est aussi souvent appelée texture. Dans ce travail, elle fait référence au comportement d'émulsions cosmétiques soumises à différentes sollicitations caractérisées par la rhéologie, l'analyse mécanique de la texture et l'analyse sensorielle.

### 2.2.1. Les propriétés rhéologiques des émulsions

#### 2.2.1.1. Qu'est-ce que la rhéologie ?

La rhéologie est la science de l'écoulement et de la déformation de la matière sous l'effet d'une contrainte. Les analyses rhéologiques permettent de caractériser tous les comportements qui existent entre les solides purs et les liquides parfaits. Elles fournissent une signature très fine et très riche du comportement, de la structure et de la texture des émulsions. Elles permettent également une identification et un suivi de leur stabilité au cours du vieillissement. Elles peuvent même conduire à des interprétations moléculaires (Grossiord and Ponton, 2013).

La rhéologie permet de caractériser deux phénomènes très importants des émulsions : leurs propriétés d'écoulement et leur comportement viscoélastique.

### 2.2.1.2. Caractérisation rhéologique des émulsions

#### 2.2.1.2.1. Propriétés d'écoulement

Lorsqu'elles subissent des sollicitations, les crèmes s'écoulent du fait du mouvement relatif de l'ensemble des constituants du fluide. Le matériau est alors assimilé à une superposition de couches adjacentes d'épaisseur infiniment mince qui glissent les unes sur les autres sans transfert de matière. Les grandeurs caractéristiques en écoulement sont expliqués dans des précédents travaux (Gilbert, 2012b) :

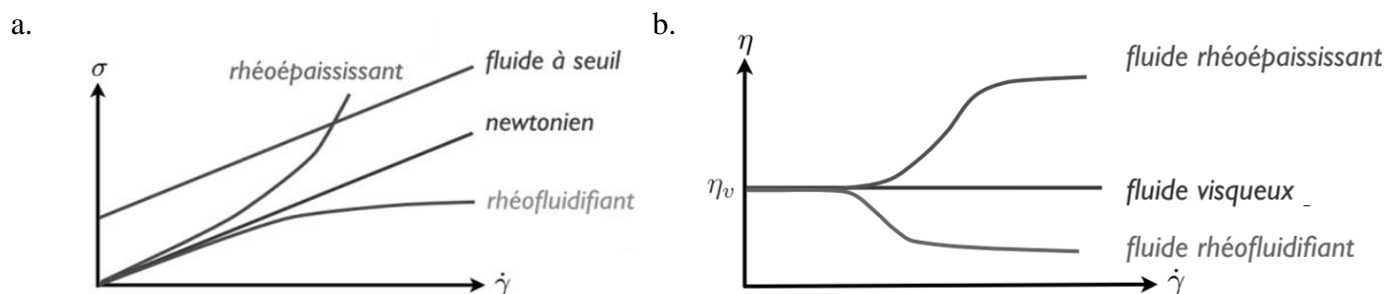
- la contrainte appliquée au produit,  $\sigma$  (Pa) ;
- la déformation subie,  $\gamma$  (%), en réponse, par le produit i.e. la variation du déplacement entre deux couches successives rapportée à la distance entre ces dernières ;
- le taux ou gradient de cisaillement à travers le produit,  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) ;
- la viscosité du produit i.e. la résistance du matériau à l'écoulement,  $\eta$  (Pa.s).

Les propriétés d'écoulement sont obtenues en régime permanent. Ces propriétés permettent de caractériser mais aussi et surtout d'anticiper le comportement physique des fluides (Barnes, 1994).

Deux comportements bien distincts sont observés en fonction du type de fluide étudié.

Pour les fluides newtoniens, la contrainte est proportionnelle au gradient de cisaillement. La viscosité (rapport de la contrainte sur la vitesse de cisaillement), est ainsi constante quel que soit le gradient de cisaillement appliqué (**Figure 7a**).

Les fluides non-newtoniens, quant à eux, présentent une relation non linéaire entre contrainte et vitesse de déformation. Parmi ces fluides, certains ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte, appelée contrainte seuil  $\sigma_s$  (les liquides plastiques de Bingham) (**Figure 7a**), pour d'autres, la viscosité décroît avec l'augmentation du gradient de cisaillement (les fluides rhéofluidifiants ou pseudoplastiques) ou inversement (les fluides rhéoépaississants ou dilatants) (**Figure 7b**). Il existe aussi des fluides rhéofluidifiants présentant une contrainte seuil, ce sont les fluides viscoplastiques.



**Figure 7** : Représentation des différents comportements rhéologiques d'après Vandewalle (2012)



Le comportement le plus fréquemment rencontré pour les émulsions cosmétiques est celui du fluide rhéofluidifiant ou viscoplastique. Il permet de faciliter l'application des produits sur la peau.

Les comportements des fluides rhéofluidifiants et/ou à contrainte seuil peuvent être modélisés par différents modèles afin d'obtenir des paramètres clés (Barnes, 2004; Tadros, 2004).

En outre, certains fluides cosmétiques dont la viscosité diminue lors de l'application d'un cisaillement constant pendant un temps donné sont dits thixotropes. Dans ce cas, après annulation du cisaillement, la viscosité retrouve sa valeur initiale après un temps de repos plus ou moins important (Barnes, 1997).

Les émulsions présentent, en plus de leurs propriétés d'écoulement visqueux, des propriétés de déformation élastique. Celles-ci peuvent être évaluées à des plus faibles sollicitations.

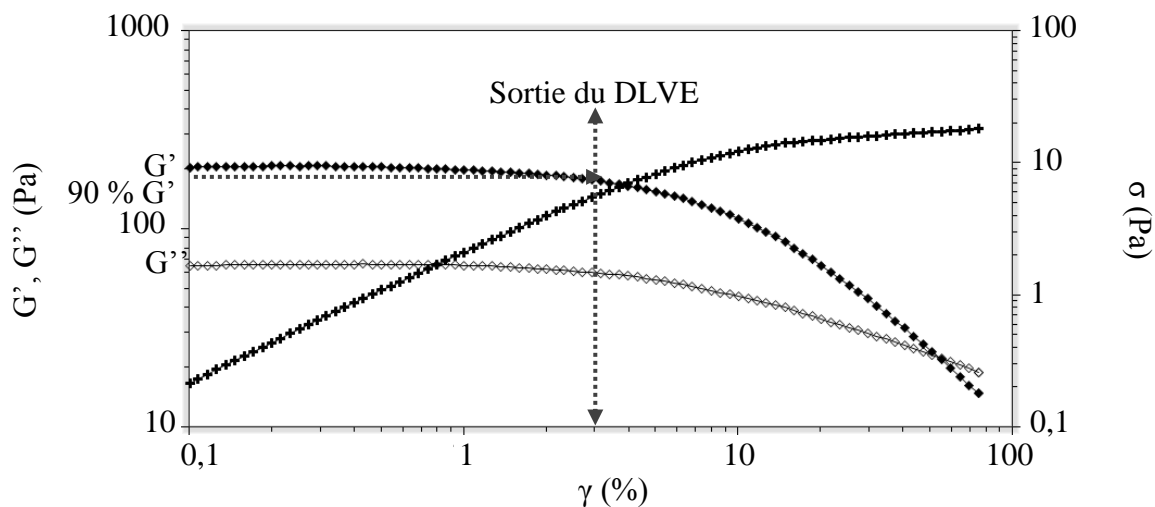
#### 2.2.1.2.2. Propriétés viscoélastiques

Ainsi, les crèmes et les lotions cosmétiques présentent des propriétés viscoélastiques c'est-à-dire qu'elles ont un comportement intermédiaire entre un solide purement élastique et un liquide purement visqueux. Ces propriétés sont étudiées en régimes dynamique et statique.

Les tests dynamiques permettent une identification extrêmement précise de la structure de l'émulsion au repos. En travaillant dans le domaine linéaire les amplitudes de la contrainte et de la déformation restent proportionnelles : le fluide est alors soumis à une déformation sinusoïdale de fréquence et d'amplitude connue.

La contrainte et la déformation sont reliées par un module de rigidité complexe,  $G^*$ , qui peut se décomposer en deux modules,  $G'$  et  $G''$  (Pa), comme abordé plus en détails dans la partie « Matériels et Méthodes » de ce travail.

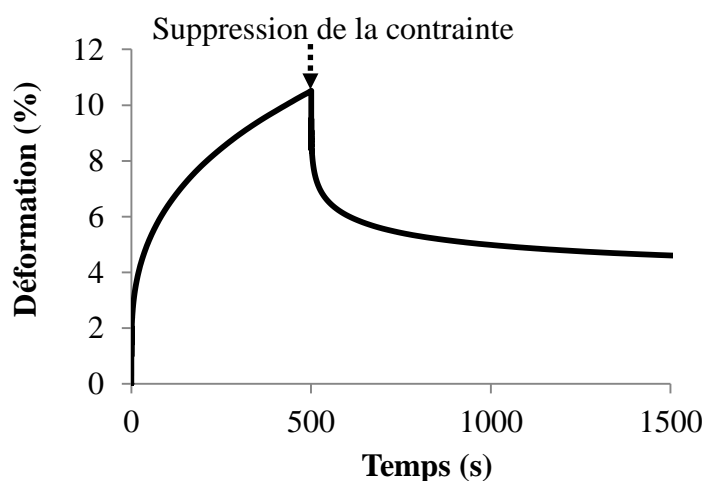
Un balayage en déformation à une fréquence imposée permet de déterminer les limites du domaine linéaire de viscoélasticité (DLVE), dans lequel il n'y a pas de perte des interactions responsables du caractère solide des émulsions (Tarea, 2005), ainsi que les valeurs des modules  $G'$  et  $G''$  et du  $\tan \delta$  (rapport entre  $G''$  et  $G'$ ). Ces paramètres sont représentés sur le graphe ci-après (**Figure 8**).



**Figure 8** : Représentation de courbes des modules  $G'$  (losanges pleins) et  $G''$  (losanges vides) et de la contrainte ( $\sigma$ , croix),  $\sigma$ , en fonction de la déformation,  $\gamma$

Une fois le DLVE déterminé, un balayage en fréquence est effectué, à une déformation fixée, choisie dans le domaine linéaire. Ce test permet de mettre en évidence la force et le nombre d'interactions entre les différents constituants.

Le comportement viscoélastique des crèmes cosmétiques est étudié dans le domaine statique à travers un test de fluage-recouvrance, par exemple. Celui-ci permet d'obtenir une caractérisation complète des propriétés viscoélastiques des émulsions, sollicitées de manière statique, et une description de leur structure interne (**Figure 9**). Par ailleurs, les tests de fluage-recouvrance permettent également de déterminer une contrainte critique, dite seuil d'écoulement, au-dessus de laquelle l'émulsion commence à s'écouler, avec ensuite une diminution progressive de la viscosité du système (Tarea, 2005). Cependant, cette méthode de détermination de contrainte seuil nécessite un nombre d'essais importants et donc un temps et une quantité de produit importants. De plus, la valeur déterminée n'est qu'une valeur estimative encadrée.



**Figure 9** : Représentation d'un test de fluage-recouvrance pour lequel la déformation est enregistrée en fonction du temps avant et après suppression de la contrainte appliquée sur le fluide viscoélastique

Chacun des composants de l'émulsion contribue à son comportement rhéologique. En effet, la phase dispersée peut affecter la rhéologie de l'émulsion à travers sa composition, sa concentration volumique, la taille, la forme et la distribution de ses gouttelettes. Par exemple, la nature chimique de la phase grasse influence les interactions entre les particules et la répartition de l'émulsifiant entre les deux phases (Sherman, 1970). Lorsque la concentration volumique augmente, une augmentation des interactions entre les particules est observée, ce qui contribue à augmenter la viscosité du système. La forme des gouttelettes et leur sensibilité à la déformation affectent les propriétés viscoélastiques de l'émulsion, notamment à des niveaux de concentration élevés. La phase continue joue également un rôle prédominant dans la rhéologie de l'émulsion : la viscosité de l'émulsion est liée à celle de la phase aqueuse selon certains auteurs (Barnes, 1994; Sherman, 1970).

Tous ces aspects seront abordés de manière plus détaillée dans les parties concernant l'influence de la composition sur les propriétés de l'émulsion au Chapitre 2.

## 2.2.2. Les propriétés mécaniques de texture des émulsions

### 2.2.2.1. Définition de l'analyse instrumentale de la texture

En complément de l'analyse rhéologique, classiquement effectuée en cisaillement par des méthodes rotatives, l'analyse instrumentale de la texture, permet de caractériser les propriétés géométriques, mécaniques et de surface des produits grâce à l'application d'autres types de sollicitation. Ici, l'émulsion est déformée suivant des tests de compression, de pénétration ou encore d'étirement, caractéristiques de ce que peut expérimenter un produit formulé lors de son utilisation. Cette analyse a été, au départ, développée pour caractériser des produits issus du domaine alimentaire, mais celle-ci permet également de déterminer les propriétés de texture de produits cosmétiques comme le prouve une littérature abondante depuis quelques années, détaillée ci-après.

Ces expériences sont basées sur le fait de déformer le produit et de mesurer sa réaction à la déformation appliquée : de la compression à l'étirement, en passant par la pénétration. Pour ce faire, un texturomètre est utilisé : le principe est un capteur de force sur lequel une sonde, fixée sur un bras mobile, est mise en mouvement pour entrer en contact avec l'échantillon à caractériser.

### 2.2.2.2. Caractérisation des émulsions

Différentes sondes de géométrie et de taille diverses ont été utilisées pour caractériser des produits. Il existe divers tests en analyse instrumentale de la texture. Ces derniers sont réalisés seuls ou successivement comme, notamment, le test de *Texture Profile Analysis* (TPA), un test imitatif de la mastication qui combine compression, pénétration, extrusion, tension et extension, appliqué dans le domaine alimentaire (Bourne, 1978; Brighenti et al., 2008; Lee et al., 1999; Ravi et al., 2007) comme cosmétique (Jones et al., 1996; Roso and Brinet, 2004; Smewing and Jachowicz, 2007).

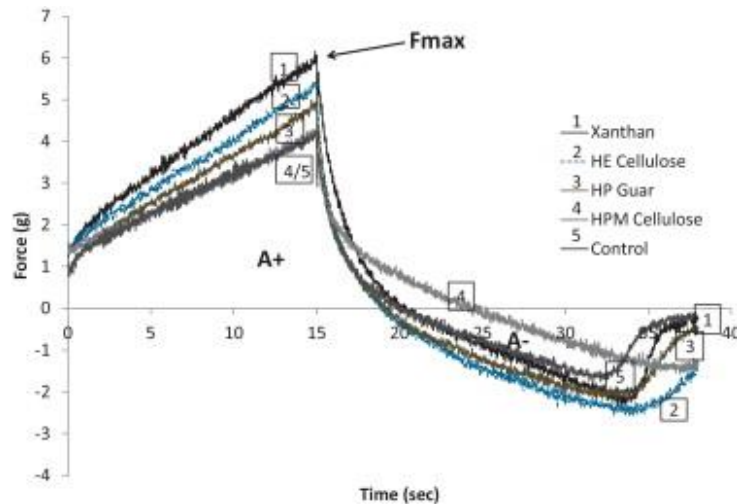
Lors des différents tests, dès que la sonde touche le produit, elle exerce sur celui-ci une force et le produit exerce à son tour une force sur la sonde, selon le principe d'action-réaction. C'est cette force qui est mesurée et enregistrée par le capteur de force sous la forme d'un graphique représentant la force en fonction de la distance parcourue par le bras mobile ou encore en fonction de la durée du test. Les paramètres relevés sur ces graphiques donnent des informations concernant certaines caractéristiques des produits, comme détaillé dans le **Tableau 1**.

Plus récemment, une étude portant sur des émulsions contenant divers agents de texture a utilisé des mesures de pénétration, de compression, d'extrusion ainsi que des tests originaux d'extensibilité et d'étalement. Des paramètres de texture issus de cette méthode ont ainsi été relevés, tels que la consistance, le filant... (Gilbert et al., 2013a). Le même test d'étalement a été utilisé pour caractériser l'impact de l'émollient sur les propriétés d'étalement d'émulsions cosmétiques H/E (Savary et al., 2013). Dernièrement, les paramètres de fermeté, d'élasticité, de compressibilité, d'adhésivité et de cohésion d'émulsions Pickering E/H (Marto et al., 2016) ainsi que ceux de fermeté, d'élasticité, d'adhésivité et de cohésion de péloïdes (boues naturelles thermales) de composition minéralogique variable (TPA) (Pozo et al., 2013) ont été déterminés.

**Tableau 1** : Caractérisations de la texture de produits cosmétiques à l'aide d'un texturomètre datant d'avant 2013, d'après Gilbert (2012b)

| Type de test        | Principe  | Exemple d'étude  |   |  |
|---------------------|---|--|---|--|
|                     |   | Application  | Sondes utilisées  | Paramètres déterminés  |
| Pénétration         | Mesure de la force nécessaire pour faire pénétrer une sonde dans le produit cosmétique et pour atteindre une certaine profondeur                                | Etude d'une cire pour cheveux (Smewing and Jachowicz, 2007)  | Sonde cylindrique ou sphérique si la surface du produit n'est pas lisse | <b>Dureté/fermeté</b> (force positive maximale requise pour pénétrer dans l'échantillon)   |
| Compression         | Mesure de la résistance du produit à la compression (contrainte perpendiculaire) qui lui est appliquée.   | Caractérisation de gels aqueux et de crèmes (Roso and Brinet, 2004)  | Sonde mi-sphérique  | <b>Consistance</b> (force positive maximale requise pour comprimer le produit)   |
| TPA                 | Deux compressions successives   | Caractérisation de préparations pharmaceutiques semi-solides de polymères possédant des propriétés bioadhésives (Jones et al., 1996) | Sonde cylindrique   | <b>Dureté</b> (force positive maximale lors de la 1 <sup>ère</sup> compression)<br><b>Elasticité</b> (vitesse à laquelle l'échantillon déformé reprend sa forme initiale après la suppression de la force)<br><b>Adhésivité</b> (travail nécessaire pour décoller la sonde de l'échantillon : aire négative après la 1 <sup>ère</sup> compression)<br><b>Compressibilité</b> (aire positive sous la courbe de la 1 <sup>ère</sup> compression) |
| Extrusion en retour | Mesure de la pression appliquée pour faire pénétrer la sonde dans le produit (contenu dans une cellule) jusqu'à être totalement recouverte                      | Examen de shampooings (Smewing and Jachowicz, 2007)  | Disque de compression   | <b>Fermeté/dureté</b> (force positive maximale)<br><b>Consistance</b> (aire positive sous la courbe)<br><b>Cohésion</b> (force négative maximale)<br><b>Travail de cohésion</b> (aire négative sous la courbe)   |
| Adhésion            | Mesure de la force requise pour séparer la surface du produit et la sonde après qu'elles aient été mises en contact avec une force fixée pendant un temps donné | Etude d'une cire pour cheveux (Smewing and Jachowicz, 2007)  | Sonde cylindrique (surface plane) ou sphérique (surface courbe)         | <b>Collant</b> (force positive maximale)<br><b>Travail d'adhésion</b> (aire positive sous la courbe)   |
| Tension             | Mesure de la force nécessaire pour étirer un échantillon  | Etirement (effet filant ou retour élastique) de crèmes et gels aqueux et quantité résiduelle sur la sonde (Roso and Brinet, 2004)    | Sonde mi-sphérique  | <b>Energie d'adhésion</b> (aire sous la courbe)  |

La composition des émulsions est prédominante sur leurs propriétés mécaniques. En effet, par exemple, une étude portant sur l'impact de huit agents de texture sur les propriétés d'émulsions H/E a montré, en utilisant des tests de pénétration et de compression, des différences de comportement (**Figure 10**), notamment en fonction des sollicitations, pour ces produits (Gilbert et al., 2013a).



**Figure 10 :** Courbes issues d'un test de pénétration réalisé à 1 mm/s avec la sonde P/0,5R sur une émulsion contrôle (Control) et des émulsions contenant différents polysaccharides (xanthan gum (Xanthan), hydroxyethyl cellulose (HE cellulose), hydroxypropyl guar (HP guar), hydroxypropylmethyl cellulose (HPM cellulose) (Gilbert et al., 2013a).

Cette étude a, en effet, montré que le type de sonde et la vitesse du test impactaient le comportement des émulsions lors d'un test de pénétration tandis que le diamètre des pots, et l'effet de bord en résultant, l'impactait peu (**Tableau 2**).

**Tableau 2 :** Valeurs de forces maximales ( $F_{\max}$ ) (moyennes  $\pm$  écarts-types), dans l'ordre décroissant, obtenues par un test de pénétration à 1 mm/s dans des pots de 30 mL et 5 mL de même diamètre (25 mm) avec la sonde P/0,5R.  $\%_{\varnothing 90-25 \text{ mm}}$  correspond au pourcentage d'augmentation de  $F_{\max}$  entre ce test réalisé dans des pots de 90 mm de diamètre et dans des pots de 30 mL et représente l'effet de la compression du produit contre les parois du contenant. (Gilbert et al., 2013a).

| 30 mL jar, $\varnothing$ 25 mm |                              |                                     | 5 mL jar, $\varnothing$ 25 mm |                              |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Creams                         | $F_{\max} \pm \text{SD}$ (g) | $\%_{\varnothing 90-25 \text{ mm}}$ | Creams                        | $F_{\max} \pm \text{SD}$ (g) |
| PAA                            | 72.5 $\pm$ 6.8               | 17                                  | PAA                           | 114.1 $\pm$ 5.9              |
| AADMT-co-VP                    | 45.8 $\pm$ 0.4               | 17                                  | AADMT-co-VP                   | 63.6 $\pm$ 1.6               |
| PA                             | 19.2 $\pm$ 0.3               | 30                                  | PA                            | 24.9 $\pm$ 1.0               |
| Carob                          | 9.1 $\pm$ 0.1                | 94                                  | HE cellulose                  | 11.8 $\pm$ 1.0               |
| HE cellulose                   | 8.4 $\pm$ 0.0                | 53                                  | Carob                         | 11.6 $\pm$ 0.1               |
| Xanthan                        | 8.2 $\pm$ 0.1                | 34                                  | HP guar                       | 10.2 $\pm$ 0.4               |
| HP guar                        | 8.0 $\pm$ 0.1                | 63                                  | Xanthan                       | 9.7 $\pm$ 0.4                |
| HPM cellulose                  | 5.8 $\pm$ 0.1                | 35                                  | HPM cellulose                 | 7.8 $\pm$ 0.7                |
| Control                        | 5.6 $\pm$ 0.1                | 37                                  | Control                       | 6.4 $\pm$ 0.2                |

Le succès du texturomètre dans le domaine alimentaire est dû à la bonne corrélation qui existe entre les sensations ressenties par le consommateur et les paramètres obtenus grâce à l'analyse instrumentale de la texture. L'utilisation du texturomètre se généralise également dans l'industrie cosmétique et des corrélations entre propriétés sensorielles et caractérisation instrumentale sont mises en évidence, comme développé dans le dernier chapitre de cette partie.

Outre leurs propriétés de microstructure, de film interfacial et de macrostructure, les émulsions cosmétiques présentent aussi des propriétés de texture, perçues à travers l'utilisation de l'analyse sensorielle.

### 2.2.3. L'analyse sensorielle de la texture des émulsions

#### 2.2.3.1. L'analyse sensorielle

L'analyse sensorielle de la texture est l'examen des propriétés organoleptiques d'un produit par les organes des sens (Norme NF ISO 5492:2008, 2008). Elle constitue un outil de mesure fiable et indépendant qui permet, pour un produit donné, d'en étudier les caractéristiques, de le décrire, de le classer ou de l'améliorer de manière objective et rigoureuse. Ce type d'approche est à distinguer de l'approche plus subjective des épreuves hédoniques. Celles-ci consistent en effet à mesurer le plaisir qu'un produit cosmétique procure au consommateur lors de son utilisation.

Les applications de l'analyse sensorielle sont nombreuses : elle intervient lors de l'élaboration ou la reformulation de produits, elle sert comme outil de contrôle de qualité par l'évaluation de leur conformité par rapport au cahier des charges, elle permet de vérifier la stabilité des propriétés organoleptiques au cours du temps et, enfin, de positionner un produit dans la gamme des produits existants.

### 2.2.3.2. La texture

La texture, au niveau sensoriel, est définie comme étant l'ensemble des propriétés rhéologiques, mécaniques et de microstructure (géométrique et de surface) perçues par les mécanorécepteurs tactiles et éventuellement auditifs et visuels (Szczeniak, 1963). Elle décrit l'état du produit selon ses qualités physiques et physico-chimiques au travers de la perception sensorielle (Tranchant and Pouget, 2005).

La texture est une notion complexe et multidimensionnelle. En effet, le terme de texture peut s'appliquer aussi bien à la perception visuelle du produit avant l'application, la perception du produit sur les doigts lors du prélèvement ou de l'étalement, ou encore de la perception de la peau sous les doigts une fois l'application effectuée. C'est pourquoi, l'évaluation de la texture d'un produit cosmétique peut être divisée en 4 étapes qui correspondent à l'ensemble des propriétés visuelles, tactiles, kinesthésiques et sensorielles perçues au fur et à mesure de la manipulation (Civille and Dus, 1991) :

- l'apparence (pour le produit avant toute manipulation),
- le pick-up (au moment où le produit est prélevé),
- l'application ou la pénétration (durant l'application),
- l'apparence résiduelle et la sensation au toucher (après l'étalement).

Les différents aspects qui permettent de définir globalement la texture peuvent ainsi être décrits plus précisément, selon leur phase d'évaluation respective. Les propriétés mécaniques de texture du produit, telles que sa viscosité, sa dureté, sa cohésion, son élasticité et son adhérence, sont ainsi logiquement étudiées en quantifiant la réaction du produit lorsqu'il est soumis à une contrainte, i.e. pendant les étapes du pick-up et de l'application du produit sur la peau. Au contraire, les propriétés géométriques, qui dépendent de la forme, de l'arrangement et dimensions des particules dans le produit, ainsi que les propriétés de surfaces, liées au type d'émulsion, au ratio phase aqueuse/phase grasse et à la concentration en émulsifiants employés dans le produit, pourront être perçues et seront analysées à chaque phase de l'évaluation.

La texture est ainsi caractérisée par des propriétés mécaniques, géométriques aussi bien que de surface à travers l'analyse sensorielle.

### 2.2.3.3. Sensation, perception et réponse sensorielles

La perception de la texture passe essentiellement par le sens du toucher et donc par la peau (Walters and Roberts, 2002) et ses nombreux récepteurs sensoriels. (Martini, 2011). Les mécanorécepteurs, présents dans les différentes parties de la peau, permettent la perception des trois qualités des sensations tactiles : le toucher, la pression et la vibration (Richard and Orsal, 2007). Ces différents récepteurs sensoriels permettent de collecter un ensemble d'informations qui correspondent à la perception globale de la texture. Ces dernières, une fois décrites et quantifiées, permettent l'analyse sensorielle (Changeux, 1983; Martini, 2011; Méliopoulos and Levacher, 2012).

Au moment de la perception consciente, toute l'information est réunie en un message global, à la fois sensoriel et affectif, dont le sujet est le plus souvent incapable de discerner les composantes. Ce n'est qu'en apprenant à bien analyser la sensation ressentie, en s'entraînant à utiliser le mot juste, qu'il est possible de parvenir progressivement à donner des réponses

correctes, précises et reproductibles (Depledt and SSHA (Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire), 2009). La description et la quantification des perceptions par le sujet s'appellent la réponse sensorielle.

Selon l'objectif de l'essai sensoriel (déterminer l'existence d'une différence entre deux produits, catégoriser des produits, décrire leurs caractéristiques sensorielles, obtenir des niveaux d'appréciation, expliquer les préférences des consommateurs), la réponse sera de nature différente, il est donc nécessaire de bien définir les objectifs de l'étude afin d'adapter la méthode d'essai.

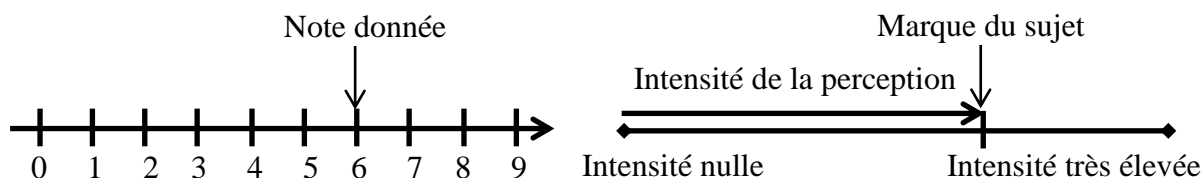
Cette étude se concentre sur la description des caractéristiques sensorielles des produits, soit à l'aspect analytique de la perception, dénué de tout aspect hédonique, à travers l'utilisation de l'analyse sensorielle descriptive, qui permet d'obtenir un profil sensoriel des produits. L'analyse sensorielle descriptive s'appuie sur deux paramètres : la qualité et l'intensité de la perception.

La description d'une perception est une opération plus complexe que la simple reconnaissance, elle consiste à représenter un produit au moyen d'un ensemble de mots, appelés descripteurs. Le choix des descripteurs utilisés est une étape cruciale : ils doivent être discriminants, pertinents, précis, très bien définis ainsi qu'exhaustifs et indépendants.

L'intensité d'une perception exprime le degré pour lequel la perception est présente dans le produit. Elle dépend de l'intensité du stimulus mais ne lui est pas reliée linéairement et est fonction des domaines d'intensité du stimulus (Fechner, 1966; SSHA and ISHA (Institut Scientifique d'Hygiène Alimentaire), 1990; Stevens, 1957).

La notation de l'intensité de la sensation peut s'effectuer à l'aide d'une échelle. Il existe deux sortes d'échelle (**Figure 11**) :

- l'échelle d'intensités structurée pour laquelle la signification de chaque barreau est donnée par une note ou un terme,
- l'échelle d'intensités non structurée, formée d'un segment de droite dont les extrémités sont définies par des références explicites. Dans ce cas, l'intensité de la perception d'un produit est la longueur entre l'extrémité gauche de l'échelle et la marque du sujet.



**Figure 11** : Représentation des échelles structurée (gauche) et non structurée (droite)

Le travail de Gilbert (2012) a montré la pertinence d'utiliser une échelle d'intensité structurée pour évaluer les propriétés de texture d'émulsions cosmétiques. Une échelle de 0 à 9 avec des incréments de 0,5 a été utilisée et définie par trois ou quatre produits de références. La méthodologie développée a permis une bonne discrimination des émulsions étudiées, un consensus entre les membres du panel sensoriel et une excellente répétabilité.



#### 2.2.3.4. L'analyse sensorielle descriptive

L'analyse sensorielle descriptive permet de décrire qualitativement et quantitativement les produits de manière objective et d'établir leur profil sensoriel. Celui-ci a pour but de décrire, avec un minimum de mots et un maximum d'efficacité, le produit pour lui donner une carte d'identité précise, reproductible et compréhensible par tous.

Les deux méthodes de description sensorielle les plus importantes sont le profil conventionnel et les techniques de profil libre. Contrairement aux techniques de profil libre telles que le Free-choice profiling (Williams and Langron, 1984) et le profil Flash (Sieffermann, 2000), lesquelles n'imposent pas un vocabulaire commun à tous les panélistes mais les laissent libres de choisir les descripteurs, le profil conventionnel est basé sur la recherche et la quantification de descripteurs appropriés. Ainsi, le profil conventionnel nécessite une phase d'entraînement plus ou moins longue avant l'évaluation finale des produits.

Dans ce travail, seul ce profil est utilisé. Les deux méthodes communément employées pour les produits cosmétiques sont les méthodes Quantitative Descriptive Analysis (QDA) (Stone et al., 1974) et Spectrum Descriptive Analysis (SDA) (Muñoz and Civille, 1992).

Ces deux méthodes sont basées sur le fait de fournir une description complète, détaillée et exacte des propriétés sensorielles d'un produit. Elles consistent à développer une terminologie regroupant le maximum de descripteurs pour caractériser un produit et évaluer l'intensité de chaque descripteur pour le produit considéré.

Cependant, contrairement à la QDA pour laquelle les niveaux d'intensité notés par les sujets pour chaque descripteur sont mesurés à l'aide d'une échelle d'intensités linéaire utilisant un segment de 15 cm, la SDA utilise une échelle absolue, ou universelle. En effet, la SDA est basée sur l'utilisation intensive de points de référence, ce qui permet d'une part de diminuer grandement la variabilité du panel (Rainey, 1986) et d'autre part de comparer les intensités relatives des propriétés d'un même produit mais également de comparer les produits entre eux. Ainsi, des matériaux de référence pour chaque propriété sont sélectionnés (Muñoz and Civille, 1992).

La méthode SDA est donc très intéressante car elle permet d'obtenir une description sensorielle très précise d'un produit grâce à l'utilisation de descripteurs et de protocoles très bien définis, basés sur des propriétés physiques. L'utilisation intensive de références permet d'avoir un très bon contrôle sur les propriétés sensorielles évaluées. Cette technique permet de considérer l'analyse sensorielle comme un outil instrumental objectif de mesure fiable. La méthode SDA est la méthode de profil conventionnel retenue pour la suite de l'étude.

Une terminologie SDA a été développée pour l'évaluation de la texture des crèmes et laits cosmétiques (ASTM Standard E1490-03, 2003; Civille and Dus, 1991), comportant 18 descripteurs (glissant, quantité de résidu...), et révisée dans des travaux ultérieurs (Gilbert et al., 2012a). Une liste des produits référents, comme aides à la notation de chaque descripteur, a été développée par l'entreprise Sensory Spectrum Inc, puis par d'autres travaux (Gilbert et al., 2012a). Différents niveaux d'intensité sont ainsi représentés par des produits référents.

L'entraînement représente une phase très longue, répartie sur plusieurs séances. Il sert à élaborer la terminologie, les procédures d'évaluation et les échelles d'intensité ainsi qu'à mémoriser la gamme entière d'intensités pour chaque descripteur. L'entraînement est

également très important car il est nécessaire que le panel connaisse les principes physiques sous-jacents à l'évaluation i.e., il doit avoir des notions sur les rhéologies et les mécaniques soumises aux échantillons lors des différentes phases d'évaluation de leur texture et l'influence des paramètres comme la taille des particules ou le taux d'humidité sur les propriétés de texture (Meilgaard et al., 2006b). De plus, l'entraînement permet d'obtenir des réponses répétables et discriminantes.

L'étude de la performance du panel et l'analyse ainsi que l'interprétation des résultats s'effectuent grâce à des traitements statistiques tels que l'analyse de variance (ANOVA) et l'Analyse en Composante Principale (ACP). Ainsi, de nombreux traitements statistiques sont nécessaires pour obtenir des profils de produits de façon pertinente, comme détaillés par la suite.

Même s'il existe peu de données (Lee et al., 2005) dans le domaine cosmétique en ce qui concerne l'analyse de la texture, des études exposent le fait que la composition des émulsions impacte les propriétés de texture correspondantes perçues. Par exemple, il a été montré que l'ajout de trois polymères synthétiques (carbomer, laureth-7 C13-14 isoparaffin polyacrylamide ou ammonium acryloyldiméthyltaurate/VP copolymer) à des émulsions H/E provoque une augmentation de la consistance et de la fermeté au repos comme lors de la prise et une diminution du *brillant*, de l'*étalement*, de l'*absorption* et du *filant* (Gilbert et al., 2012a).

### 3. Conclusion du chapitre

Les émulsions sont des systèmes complexes, pouvant être décrits en matière de microstructure, de propriétés interfaciales et de propriétés macroscopiques. Elles peuvent être analysées par de nombreuses méthodes, instrumentales comme sensorielles. Ces différentes techniques permettent de déterminer les caractéristiques des émulsions à différents niveaux.

La microscopie optique et la granulométrie laser, par exemple, sont des méthodes pour caractériser la microstructure des émulsions. Elles sont complémentaires. Toutes deux sont nécessaires afin de déterminer à la fois l'organisation globale des gouttelettes d'huile et leur taille ainsi que la dispersion de leur distribution.

L'organisation à l'interface entre les deux phases dépend de la nature des deux phases ainsi que du tensioactif. Elle peut être caractérisée par des analyses de zétamétrie.

La rhéologie et l'analyse de texture sont des techniques très utilisées pour caractériser les propriétés de macrostructure des émulsions qui peuvent être très différentes. Elles permettent de déterminer finement le comportement des fluides cosmétiques sous diverses sollicitations.

Enfin, la texture des émulsions, une notion complexe et multidimensionnelle, est étudiée à travers l'analyse sensorielle. Cette dernière permet une description très précise des produits. Elle est soumise à des règles strictes (choix des sujets, entraînement du panel, développement de définitions et de protocoles d'évaluation précis et pertinents, utilisation intensive de références...). En effet, l'évaluation des propriétés de texture doit être la plus objective possible. Ainsi cette méthode est un outil instrumental objectif de mesure fiable et indépendant.

Comme les propriétés de l'émulsion sont intimement liées à sa composition, la partie suivante est consacrée aux études menées sur l'impact de la composition des émulsions sur leurs propriétés, et notamment à travers l'influence de la phase grasse et des polymères utilisés.

## Chapitre 2 : Influence de la composition de l'émulsion sur ses propriétés

Dans cette partie, le lien entre composition des émulsions et propriétés, de microstructure, de macrostructure et de texture, va être étudié à travers trois axes :

- l'impact de la phase dispersée des émulsions H/E notamment concernant la composition de la phase grasse et sa concentration, aussi appelée teneur, fraction ou ratio ;
- l'effet de la constitution et l'organisation des ingrédients à l'interface phase grasse/phase aqueuse ;
- l'influence des propriétés de la phase aqueuse sur celle de l'émulsion.

### 1. La phase grasse

#### 1.1. Nature de la phase grasse : polarité et longueur de chaîne

Une très grande variété d'ingrédients peut être utilisée pour constituer la phase grasse d'une émulsion : des huiles, graisses et/ou cires de diverses origines (végétale, animale, minérale et synthétique). Ces ingrédients sont caractérisés notamment par leur composition, leur polarité et leur longueur de chaîne.

Différents types d'huile peuvent être utilisés dans les émulsions cosmétiques, notamment des alcanes et des huiles présentant des hétéroatomes. Les hydrocarbures sont apolaires mais se distinguent les uns par rapport aux autres : il existe des hydrocarbures apolaires faiblement solubles dans l'eau comme l'hexadécane et des huiles apolaires « relativement solubles » dans l'eau telles que le décane. Il existe également des huiles « polaires » et « solubles » dans l'eau comme le décanol (Chanamai et al., 2002).

La solubilité dans l'eau des huiles traduit leur capacité à diffuser dans l'eau. La solubilité dans l'eau des hydrocarbures, notamment, diminue lorsque la longueur de leur chaîne augmente.

##### 1.1.1. Influence sur le comportement rhéologique de l'émulsion

Lorsque les ingrédients constitutifs de la phase grasse sont à l'état liquide à température ambiante, la nature de la phase grasse, que ce soit par sa polarité ou par sa longueur de chaîne, a peu d'impact sur la rhéologie de l'émulsion. Cependant, l'utilisation de certaines huiles, très ramifiées, favorise le compactage des gouttelettes d'huile, ce qui a pour résultat d'améliorer les propriétés viscoélastiques du système (Tan and McGrath, 2013).

L'ajout d'émollients de type cires, paraffines ou encore acides gras dans la composition de la phase grasse, en comparaison avec des émulsions H/E plus classiques entraîne une augmentation de la viscosité et du module élastique  $G'$ . En effet, la présence de ces ingrédients qui présentent une phase solide non négligeable à température ambiante provoque un épaissement des émulsions et une augmentation du comportement de type gel (Tadros et al., 2008).

##### 1.1.2. Influence sur la granulométrie

Il n'existe pas, à notre connaissance, de corrélation directe entre la polarité et/ou la longueur de la chaîne de l'huile et la taille des gouttelettes de l'émulsion. Néanmoins, la stabilité de la taille des gouttelettes, au cours du temps, dépend de la phase huileuse dispersée et de la nature de l'émulsifiant utilisés (Anihouvi et al., 2013). Par exemple, une coalescence

rapide est observée dans certaines émulsions liquides alimentaires quand l'huile est polaire (Chanamai et al., 2002). De plus, les émulsions à base d'huiles peu polaires et peu solubles dans l'eau résistent logiquement mieux au mûrissement d'Ostwald (Acedo-Carrillo et al., 2006; Chanamai et al., 2002).

En outre, la viscosité de la phase grasse (en lien avec la présence d'ingrédients solides à température ambiante) peut impacter la granulométrie de l'émulsion : il a notamment été montré que la taille des gouttelettes augmente lorsque la viscosité de la phase grasse augmente (Briceño et al., 2001).

## 1.2. La concentration de l'émulsion

La concentration de l'émulsion ou concentration de phase dispersée est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée  $\Phi$  ou taux de rétention (2) :

$$\phi = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad (2)$$

où  $V_d$  et  $V_c$  sont les volumes respectifs des phases dispersée et continue.

C'est un paramètre important puisqu'il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés. Il est communément admis qu'il existe trois valeurs de concentration seuil (Doumeix, 2011) :

- $\phi < 0,02$  : émulsion diluée,
- $0,3 < \phi < 0,74$  : émulsion concentrée,
- $\phi > 0,74$  : émulsion très concentrée.

La distinction entre émulsions diluées et émulsions concentrées renvoie aux interactions entre gouttelettes de la phase interne : les gouttelettes d'une émulsion diluée présentent peu d'interactions entre elles contrairement à celles d'une émulsion concentrée.

### 1.2.1. Influence sur la microstructure

La fraction volumique a un rôle prédominant sur la taille des gouttelettes du fait des interactions particule-particule ainsi que des effets de masse.

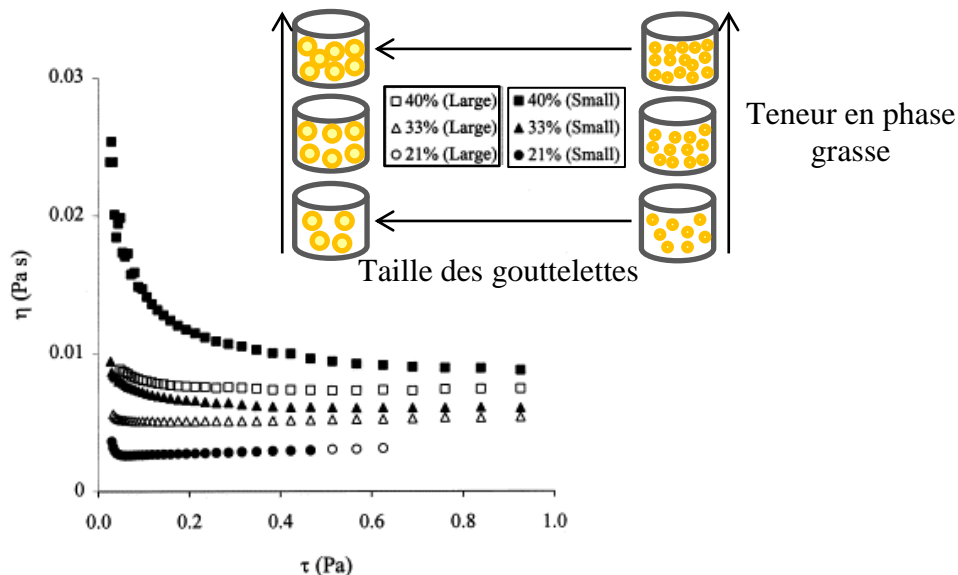
La notion de paramètre de compactage  $\phi_c$  peut être introduite pour représenter l'empilement des gouttelettes. La valeur maximale de  $\phi_c$  est de 0,64 pour un empilement aléatoire de sphères dures, de 0,74 pour un empilement hexagonal (chaque goutte étant alors entourée de 12 gouttes) et supérieure à 0,74 dans le cas de systèmes polydisperses (Rondon, 2010; Tadros, 2009). La valeur de la compacité maximale d'un système dépend de la nature des particules sphériques (leur taille, leur polydispersité, leur arrangement, leur déformabilité, leurs interactions colloïdales...). Elle est reliée à la viscosité relative de l'émulsion (Tadros, 2009) :

- $\eta_r = 1 + [\eta]\phi$  pour les fractions volumiques inférieures à 0,01 ;
- $\eta_r = 1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2 + 9\phi^3$  pour les fractions volumiques comprises entre 0,01 et 0,2 ;
- $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-\eta\phi_c}$  pour les émulsions concentrées ( $\phi > 0,2$ ).

où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque et  $\phi$  la fraction volumique en phase grasse.

Quel est l'impact du paramètre de compactage sur la microstructure des émulsions ?

Différentes études ont montré qu'une augmentation de la compacité de l'empilement des gouttelettes conduisait à une stabilité de la taille des gouttelettes. La compacité maximale d'un système dépend notamment de la concentration en gouttelettes et de leur taille, comme évoqué précédemment. Des auteurs (Chanamai and McClements, 2000) ont, notamment, par des étapes de décantation successives, mis au point des émulsions de teneur en phase grasse et/ou de taille de gouttelettes différentes. Cette étude met en exergue l'influence de ces deux facteurs sur les propriétés en écoulement des émulsions. Lorsque la concentration de l'émulsion augmente, le paramètre de compactage augmente, ce qui accroît la viscosité et, par voie de conséquence, la stabilité de la taille des gouttelettes. En parallèle, à même contrainte de cisaillement, la viscosité apparente, reliée au paramètre de compactage, des émulsions de même concentration en gouttelettes contenant des gouttelettes de plus petite taille est significativement plus élevée que celles des émulsions de même concentration de plus grosses tailles de gouttelettes. L'impact de la teneur en phase grasse et de la taille des gouttelettes sur la viscosité des émulsions est illustré sur la **Figure 12**



**Figure 12 :** Evolution de la viscosité apparente en fonction de la contrainte pour des émulsions contenant des teneurs en phase grasse (21-40% m/m) et des tailles des gouttelettes différentes (petites gouttelettes de 0,86  $\mu\text{m}$  de diamètre et grosses gouttelettes de 1,74  $\mu\text{m}$  de diamètre) (Chanamai and McClements, 2000)

En ce qui concerne l'impact de la concentration en phase grasse sur la granulométrie des émulsions, plusieurs phénomènes ont été décrits.

Pour certains, la taille des gouttelettes augmente quand la fraction volumique en huile augmente en l'absence d'agent émulsionnant (Ribeiro et al., 2004b) ou lorsque sa teneur n'est pas assez élevée du fait de la floculation par pontage (Sun and Gunasekaran, 2009). De plus, le fait d'augmenter le ratio de phase grasse augmente la fréquence de collisions entre les gouttelettes et donc leur floculation (Sun and Gunasekaran, 2009; Varka and Karapantsios, 2011). Cependant, lorsque la teneur en agent émulsionnant, notamment dans le cas où ce dernier est protéinique, est suffisamment élevée, la teneur en phase grasse impacte peu la taille des gouttelettes (Sun and Gunasekaran, 2009).

D'autres ont conclu que la taille des gouttelettes diminue lorsque la fraction en phase grasse augmente du fait de l'augmentation de la viscosité (Briceño et al., 2001).

Concernant les interactions entre les gouttelettes, il a été montré qu'en augmentant la fraction volumique de l'huile, les interactions augmentaient et, de ce fait, l'émulsion était plus structurée (Sun and Gunasekaran, 2009). Dans cette même étude, les auteurs soulignent que l'effet de compactage est prédominant pour comprendre l'influence de la fraction en phase grasse sur les propriétés physico-chimiques des émulsions.

### 1.2.2. Influence sur les propriétés mécaniques de l'émulsion

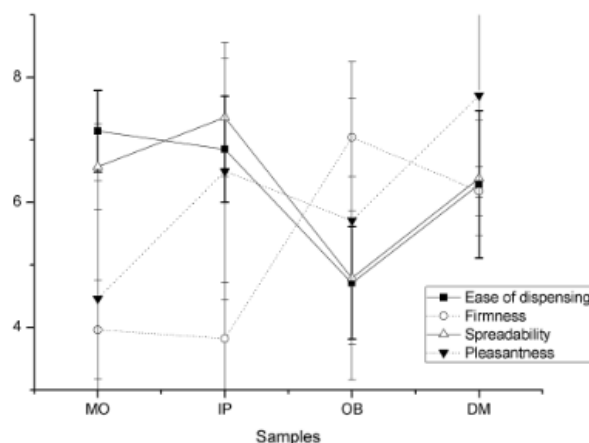
La concentration de la phase grasse a un rôle prédominant sur la viscosité de l'émulsion. La viscosité augmente avec la fraction volumique de gouttelettes (Acedo-Carrillo et al., 2006; Chanamai and McClements, 2000; Legrand, 2013). En effet, une augmentation de la concentration de l'émulsion entraîne la formation d'un plus grand nombre de gouttelettes dans la matrice, ce qui augmente sa résistance à l'écoulement et donc la viscosité apparente de l'émulsion (Soleimanpour et al., 2013). Cette augmentation de la résistance à l'écoulement est le résultat d'un accroissement des interactions entre les particules, en relation avec la nature de la phase grasse (Sherman, 1970). Ainsi, l'augmentation de la fraction de phase grasse entraîne la formation de gouttelettes plus fortement empilées, présentant une viscosité aux faibles cisaillements et une viscosité apparente plus importantes (Sun and Gunasekaran, 2009).

En ce qui concerne les propriétés viscoélastiques des émulsions, une fraction volumique élevée d'huile entraîne une hausse du module de conservation et une diminution de la région linéaire de viscoélasticité (DLVE). La forme des gouttelettes et leur sensibilité à la déformation affectent également les propriétés viscoélastiques de l'émulsion, notamment à des niveaux de concentration élevée (Sherman, 1970)

Il n'existe pas (ou peu) de données dans la littérature concernant l'impact de la concentration en phase grasse sur les propriétés issues d'analyses instrumentales de la texture. Cela sera étudié dans la suite de ce travail, ce qui illustre, en partie, son caractère original.

### 1.2.3. Impact sur la perception de la texture

Il n'existe pas ou peu de travaux quant à l'impact de la phase grasse sur les propriétés de texture perçues pour des émulsions cosmétiques, notamment H/E. Quelques-uns existent en ce qui concerne les émulsions E/H. Lukic et al. (2012, 2013) ont notamment évalué l'impact de quatre émoullifiants (diméthicone 200/350 (DM), isocetyl palmitate (IP), mineral oil (MO) et special olive butter (OB)) sur la perception de la *facilité de prélèvement* du produit, sa *fermeté* et sa *facilité d'étalement* ainsi que sur l'avis personnel des panélistes quant au *plaisir* ressenti lors de son application (descripteur hédonique) (**Figure 13**).



**Figure 13** : Résultats (moyennes  $\pm$  écarts-types) de l'évaluation des quatre descripteurs quant à l'impact de la phase grasse des émulsions E/H (Lukic et al., 2013)

Au contraire, cet aspect a fait l'objet de plusieurs études dans le domaine agroalimentaire. La nature et la concentration de la phase grasse influence grandement la texture et la sensation en bouche à travers notamment les propriétés de richesse, d'onctuosité, de douceur, d'épaisseur et de gras (van Aken et al., 2011; Akhtar et al., 2005; Chojnicka-Paszun et al., 2014; Vingerhoeds et al., 2008; de Wijk and Prinz, 2007).

## 2. L'interface huile/eau

L'interface est constituée de tensioactif(s), d'huile, de molécules d'eau ainsi que d'autres composants tels que, par exemple, les sels, les hydrocolloïdes, les antioxydants et les radicaux libres. Bien que cette région ne représente qu'un petit volume du système, ses propriétés peuvent influencer la physicochimie et la texture des produits (Chung and McClements, 2014).

### 2.1. Agent émulsionnant

Les émulsionnants possèdent la capacité de modifier l'interface entre les deux phases. Il existe différents types d'émulsifiant (Brochette, 1999) :

- les tensioactifs,
- les polymères amphiphiles et les protéines,
- les phases lamellaires, provenant de l'organisation structurée de molécules tensioactives,
- les particules solides.

Dans la deuxième catégorie, on trouve la gomme acacia. Il s'agit d'un polymère naturel qui présente des propriétés amphiphiles et filmogènes remarquables (Desplanques et al., 2012, 2014). C'est ce polysaccharide qui a été choisi pour caractériser l'impact de la composition des émulsions à la surface des gouttelettes.

### 2.2. Présentation de la gomme acacia

La gomme acacia est un exsudat de l'*Acacia Senegal*. C'est un hétéropolysaccharide faiblement acide fortement ramifié dont la masse molaire est comprise entre  $3,0 \cdot 10^5$  et  $5,8 \cdot 10^5$  g.mol<sup>-1</sup>.



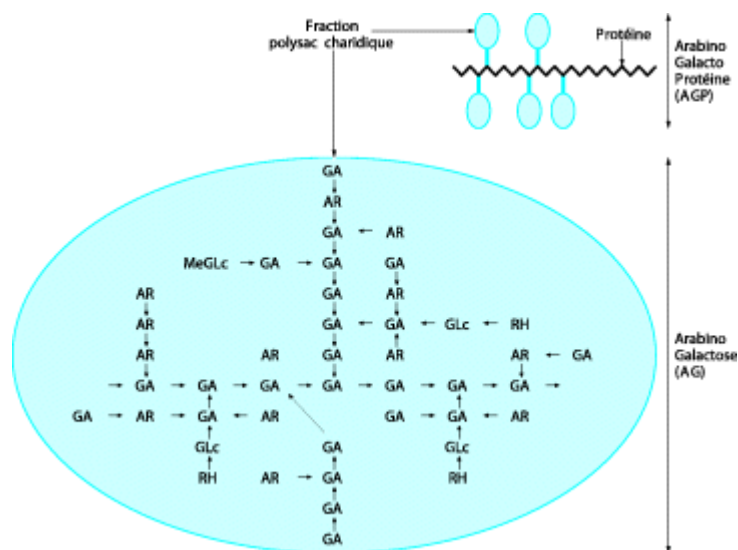
### 2.2.1. Structure

Sa structure chimique est extrêmement complexe et très ramifiée (Anderson et al., 1966). Ses monomères constitutifs sont le galactose, l'arabinose, le rhamnose et l'acide glucuronique.

La gomme acacia est constituée de trois fractions qui se distinguent par leur masse molaire (Picton et al., 2000; Randall et al., 1989) et leur composition chimique (**Figure 14**) :

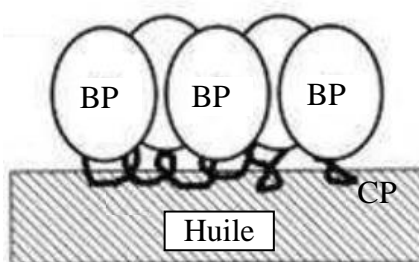
- la partie principale ( $\approx 80\%$  en masse) est appelée la fraction ArabinoGalactan (AG) et a une masse molaire d'environ  $2-3 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- la deuxième fraction ( $< 10\%$ ) correspond à la fraction ArabinoGalactanProtéine (AGP) ; elle possède une masse molaire de l'ordre de  $0,3-2 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  et contient une grande teneur en protéine (environ 10%) ainsi qu'une portion lipidique ;
- la dernière population (1 % généralement), la fraction GlycoProtéine (GP), possède la plus faible masse molaire ( $2,5 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) mais la plus grande teneur en protéines ( $\approx 50\%$ ).

La proportion et la composition de chaque fragment dépendent de l'origine de la gomme. Elles peuvent être déterminées en utilisant la chromatographie par perméation de gel (GPC), ou chromatographie d'exclusion stérique (SEC) (Bérépion, 2011). La concentration totale en protéine de la gomme peut, quant à elle, être mesurée par HIC (Chromatographie par interaction hydrophobe), par la détermination de la teneur en azote (Alfrén et al., 2012) ou encore par la méthode de Bradford (Bradford, 1976).



**Figure 14:** Représentation de la gomme acacia issue de Thevenet (2009)

Le fragment AGP est très ramifié : les chaînes de polysaccharide sont assemblées autour de la chaîne peptidique. Ainsi, la molécule possède une structure relativement compacte et très flexible. Cette structure est dite « wattle-blossom » (**Figure 15**) et confère à la gomme un caractère amphiphile favorisant son adsorption à l'interface eau/huile, une solubilité très élevée dans l'eau froide et un caractère très peu visqueux.



**Figure 15 :** Représentation schématique de la structure « wattle-blossom » de la gomme acacia adsorbée à l'interface eau/huile (BP : blocs polysaccharidiques, CP : chaîne polypeptidique) adaptée de Dickinson (2003)

### 2.2.2. Ses propriétés

Les capacités émulsifiantes de la gomme acacia sont attribuées à la fraction AGP. En effet, l'association des parties protéiniques, hydrophobes, et des chaînes polysaccharidiques, hydrophiles, confère à la molécule un caractère amphiphile et lui permet de s'adsorber à l'interface H/E. Plus la teneur en AGP de la gomme d'acacia est grande, meilleure est la stabilisation de l'interface H/E (Bérépion, 2011; Bouyer et al., 2013).

En outre, la fraction AGP est également liée à une faible teneur en lipides qui semble également jouer un rôle important sur la capacité émulsifiante de la gomme d'acacia. Ainsi, plus la gomme contient de lipides et de protéines, meilleures sont ses propriétés émulsifiantes. Dans la littérature, des gommages acacia considérées comme étant de bons émulsifiants possèdent 1-2% de molécules liées à des lipides, ce qui semble correspondre à la fraction de gomme adsorbée à la surface des gouttelettes (Yadav et al., 2007). Ceci souligne la nécessité d'utiliser la gomme d'acacia en grande quantité afin de pouvoir saturer toute la surface des gouttelettes et ainsi stabiliser l'émulsion.

La gomme d'acacia est donc un agent émulsifiant efficace de par sa haute solubilité dans l'eau, sa faible viscosité et sa capacité à former une membrane protectrice autour des gouttelettes. Néanmoins, elle a une faible activité interfaciale et doit être utilisée à des concentrations très supérieures à celles utilisées pour d'autres émulsifiants couramment utilisés pour stabiliser des émulsions (Chanamai et al., 2002).

Du fait de sa structure, la gomme acacia possède une charge nette négative pour les pH supérieurs à 2,0. Les émulsions à base de gomme acacia sont peu sensibles au pH (entre 3 et 9), à la teneur en sels et à la température (entre 30 et 90°C) (Chanamai and McClements, 2002).

### 2.3. Influence sur le comportement des émulsions

Il est possible de créer des émulsions à base de polysaccharides, et notamment de gomme acacia, lorsqu'ils sont en concentration suffisante. Ils forment une couche sur la surface des gouttelettes et rendent l'émulsion stable du fait de phénomènes électrostatiques et stériques (Chanamai et al., 2002, Bouyer et al., 2013). Au contraire, une trop faible concentration en polysaccharides peut déstabiliser l'émulsion par induction d'une floculation par pontage ou de déplétion (Dickinson, 2003). Il faut travailler avec des concentrations en

gomme assez importantes pour saturer toutes les surfaces des gouttelettes (Hayati et al., 2009). A titre d'exemple, la stabilisation d'une émulsion H/E contenant 20% (m/m) d'huile essentielle d'orange est obtenue en utilisant des teneurs en gomme acacia d'au moins 12% (m/m) (Yadav et al., 2007). Ainsi, afin d'améliorer une activité de surface relativement faible, elle est souvent associée à d'autres émulsionnants pour stabiliser l'interface.

Comme tout émulsifiant, l'efficacité de la gomme acacia pour former des émulsions dépend de la polarité et de la longueur de chaîne de la phase huileuse. La gomme sera mieux adsorbée en présence d'huiles peu polaires telles que l'hexadécane. La gomme acacia ne s'adsorbe pas à la surface des gouttelettes en présence d'huile possédant un groupement alcool, telle que le décanol, du fait de son incompatibilité avec l'alcool (Thevenet, 2009).

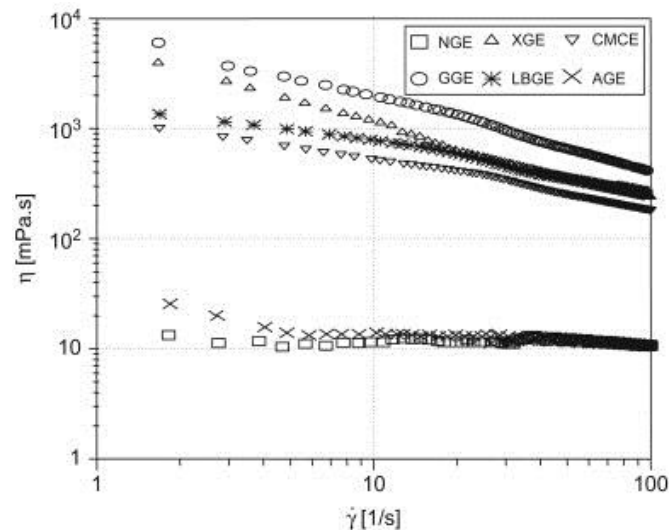
### 2.3.1. Sur leur granulométrie

En tant qu'émulsifiant, la gomme acacia contribue à diminuer la taille des gouttelettes en augmentant la surface d'échange entre les deux phases. Comme vu précédemment, la gomme acacia présente une activité de surface moindre par rapport à celle d'autres émulsifiants fréquemment utilisés dans l'industrie cosmétique. En conséquence, une émulsion stabilisée uniquement grâce à la gomme acacia présentera des gouttelettes de plus grosse taille.

Le fait d'ajouter de la gomme acacia dans une émulsion peut également mener à une augmentation de la taille des gouttelettes produites lors de l'homogénéisation car elle peut limiter la turbulence dans le milieu, la turbulence étant un phénomène nécessaire à la diminution du diamètre des particules (Hayati et al., 2009).

### 2.3.2. Au niveau de leur comportement rhéologique

La présence de la gomme sans autre épaississant dans la phase continue n'a pas ou peu d'impact sur la viscosité de la phase continue et de l'émulsion (**Figure 16**). En effet, du fait de la structure ramifiée et globulaire de la macromolécule, celle-ci ne développe que très peu de viscosité comparée à d'autres colloïdes de masse molaire comparable mais de structure beaucoup plus linéaire (Hayati et al., 2009; Thevenet, 2009).



**Figure 16 :** Evolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour des émulsions fraîches sans gomme (NGE), avec du xanthane (XGE), de la carboxyméthylcellulose (CMCE), de la gomme de guar (GGE), de la gomme de caroube (LBGE) et de la gomme acacia (AGE) (Hayati et al., 2009).

Certains auteurs ont noté que la gomme se comporte comme un plastique de Bingham (Hayati et al., 2009) : elle confère un comportement quasi-newtonien aux solutions et aux émulsions puisque la viscosité reste pratiquement constante sur une grande gamme de gradient de cisaillement (Desplanques et al., 2012). Cependant, d'autres auteurs ont conclu qu'en l'absence de réseau lamellaire (Ribeiro et al., 2004a) ou d'épaississant (Bérépion, 2011) dans une émulsion, la gomme acacia peut contribuer à augmenter faiblement la viscosité de l'émulsion.

Si la gomme acacia impacte de façon importante la microstructure des émulsions, peu de travaux ont étudié l'impact de la variation de concentration en gomme acacia (Bérépion, 2011). De la même façon, il n'existe pas de publication quant à l'impact de la gomme acacia sur les propriétés de texture mesurées et perçues : est-ce dû au fait qu'aucune étude sur le sujet n'a été réalisée ou que la gomme acacia n'impacte pas ces paramètres ? Nous y reviendrons dans la suite de ce travail.

Outre la phase grasse et la nature de l'interface, la phase aqueuse impacte également différentes propriétés de l'émulsion.

### 3. La phase aqueuse

La phase continue des émulsions H/E joue un rôle prédominant dans la rhéologie et les propriétés du système (Sherman, 1970; Stern et al., 2002). Parmi ses ingrédients, on trouve les hydrocolloïdes qui sont utilisés comme agent de texture et stabilisant. Ces derniers participent à l'augmentation de la viscosité du milieu, modifient certaines propriétés de texture comme l'étalement et peuvent apporter un caractère filmogène (Martini, 2011).

#### 3.1. Qu'est-ce qu'un hydrocolloïde ?

Hydrocolloïde : macromolécule hydrophile ou portant des groupements hydrophiles qui peut être soluble dans l'eau. Selon la conformation adoptée par les macromolécules en

solution, leur rigidité et leur mode d'association, cet agent de texture est soit gélifiant soit épaississant (formation ou non d'un réseau tridimensionnel).

Les agents de texture hydrophiles présentent des propriétés épaississantes lorsqu'ils ne peuvent pas s'associer fortement entre eux et des propriétés gélifiantes sinon. La simple présence des agents épaississants gêne la mobilité de la phase aqueuse et conduit à une augmentation de la viscosité du milieu. Cette augmentation est liée à la concentration en macromolécules et à leur masse molaire : à concentration égale en polymère, la viscosité augmente avec la masse molaire du polymère (Muguet, 2006).

Il existe différents types d'agents de texture polymériques : naturels (notamment le xanthane), semi-synthétiques ou artificiels et synthétiques.

### 3.2. Présentation du xanthane

Le xanthane est l'un des polymères hydrophiles épaississants les plus utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que dans l'industrie cosmétique (Martini, 2011) du fait de ses propriétés remarquables :

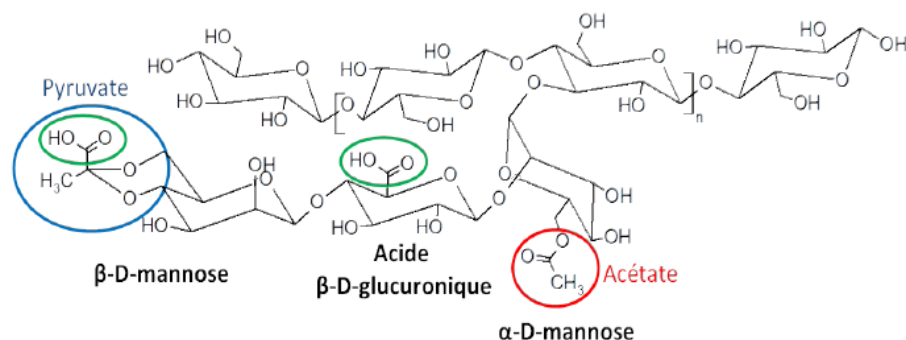
- de caractère anionique très marqué, il est compatible avec de nombreuses espèces chimiques non-cationiques (tensioactifs, sels, conservateurs...),
- sa dispersion et son hydratation dans l'eau froide sont favorisées par les charges répulsives portées par ses fonctions acides (pyruvate, carboxylate),
- il est peu sensible à la température, à la dépolymérisation en milieu acide, aux forces ioniques élevées, aux enzymes et aux variations de pH sur une large gamme (3-9) (Papalamprou et al., 2005),
- il présente un caractère rhéofluidifiant marqué qui gouverne ses propriétés d'usage,
- il peut présenter des propriétés filmogènes, surtout en présence de glycérol (Martini, 2011).

Les concentrations usuelles en xanthane utilisées dans les produits cosmétiques sont comprises entre 0,2 et 1 % (Gilbert, 2012b).

### 3.3. Sa structure

Le xanthane est un hétéropolyssaccharide microbien de haute masse molaire ( $1,5 \cdot 10^6$ - $5,0 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>), issu de la fermentation aérobie de sucres par une bactérie isolée du chou, le *Xanthomonas campestris*.

Sa chaîne principale est constituée d'unités  $\beta$ -D glucose liées en  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) dont un motif sur deux est greffé par un groupement latéral trisaccharidique composé d'une unité de  $\alpha$ -D-mannose liée à un acide  $\beta$ -D-glucuronique, lui-même lié à une unité de  $\beta$ -D-mannose terminale (Jansson et al., 1975). Les unités mannose peuvent être porteuses de groupements pyruvate et acétate (**Figure 17**). La proportion de ces substituants varie selon la souche de bactérie, le procédé de fermentation, les conditions après fermentation et les étapes de purification (extraction par solvant, pasteurisation, séchage, dialyse, centrifugation, filtration...)(Aguni, 2009).



**Figure 17 :** Structure chimique du xanthane (Roy, 2015)

En fonction de la température, ce biopolymère adopte soit une conformation de « double hélice » (Sato et al., 1984b), semblable à celle trouvée dans l'état cristallin (De Reynal and Multon, 2009), avec les chaînes latérales repliées et alignées le long de la chaîne principale ; soit une conformation en pelote : la température de transition entre l'état ordonné et l'état désordonné est appelée température de transition conformationnelle ( $T_m$ ). Au-dessus de la  $T_m$ , le polymère est beaucoup plus flexible et une chute de viscosité du système est observée. Lors du refroidissement, le système se réorganise et adopte un nouvel état d'équilibre : la forme renaturée (Milas and Rinaudo, 1979; Roy, 2015).

Il existe de nombreuses techniques de mesure pour déterminer la conformation du xanthane, telles que la polarimétrie (Capron, 1996), le pouvoir rotatoire (Holtzwarth, 1976), la rhéologie (Oviatt and Brant, 1994, Sato et al., 1984b), la conductimétrie (Jones et al., 1987) et bien d'autres (Besio et al., 1987; Cesàro et al., 1993; Milas and Rinaudo, 1979; Morris et al., 1977; Norton et al., 1984; Paradossi and Brant, 1982; Rinaudo et al., 1983; Stokke et al., 1986; Sato et al., 1984a).

La température de transition conformationnelle dépend de la structure du xanthane (teneur en groupements acétates et pyruvates et son poids moléculaire) ainsi que du pH et de la force ionique du milieu. Elle est généralement comprise entre 40 et 70°C (Roy, 2015).

Le xanthane présente ainsi des propriétés remarquables, aussi bien en solution qu'en émulsion. Celles-ci sont détaillées ci-après.

### 3.4. En solution aqueuse

#### 3.4.1. Propriétés de surface

Le xanthane est purement hydrophile, il n'a pas de propriétés émulsifiantes (Bouyer et al., 2013; Hayati et al., 2009; Kettler et al., 2008; Krstonošić et al., 2015). Néanmoins, il est possible que les préparations de xanthane contiennent également des protéines, non liées, ce qui contribuerait à lui donner une activité de surface (Garti and D. Reichman, 1993; Huang et al., 2001).

La mesure de la tension de surface de solutions de xanthane est difficile car, à haute concentration, l'effet viscosifiant de la gomme conduit à une forte augmentation de la tension de surface. Néanmoins, une valeur de 60,8 N.m<sup>-1</sup> (25°C) a été mesurée, dans le cas d'une émulsion contenant 0,5% (en masse) de xanthane (Huang et al., 2001).

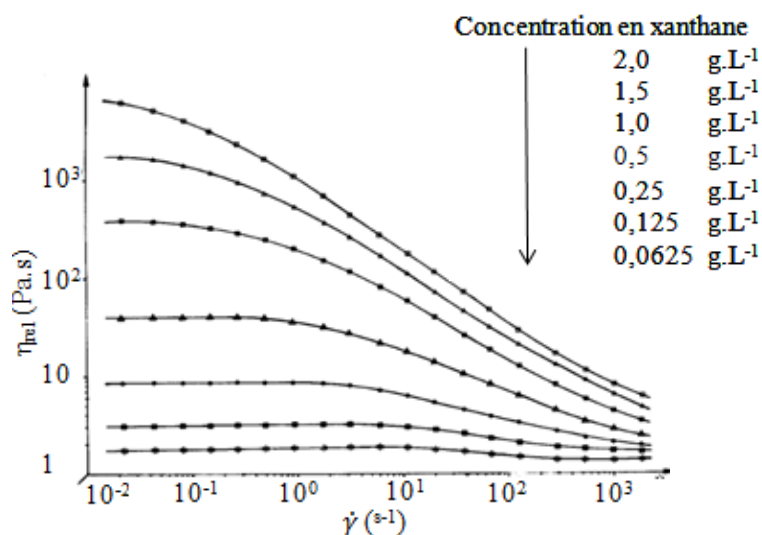
### 3.4.2. Influence sur le comportement rhéologique

L'essentiel des propriétés rhéologiques des agents de texture repose sur le comportement des macromolécules en milieu aqueux, notamment leur conformation, leur longueur de persistance et leur volume hydrodynamique (De Reynal and Multon, 2009). La longueur de persistance est une propriété permettant de caractériser la rigidité d'un polymère linéaire, la longueur typique sur laquelle le polymère maintient sa forme malgré les déformations dues à l'agitation thermique, tandis que le volume hydrodynamique représente le volume effectif en solution de la molécule de polymère solvatée et varie avec le polymère, le solvant et la température.

Le xanthane possède une longueur de persistance très élevée ( $\approx 120$  nm en solution aqueuse à 0,1 M de NaCl, (Sato et al., 1984b)) : c'est donc un polymère semi-rigide qui a une influence sur le comportement rhéologique du système comme développé par la suite. En comparaison, la gomme acacia qui est très flexible et impacte peu les propriétés rhéologiques présente une longueur de persistance d'un ordre de grandeur de 3 nm pour sa fraction AG (Sanchez et al., 2008).

Les bâtonnets de xanthane emprisonnent l'eau et ne peuvent pas pivoter, ce qui fige le liquide qui prend alors l'aspect d'un pseudo-gel. La gomme de xanthane confère ainsi à la solution des propriétés viscosifiantes : les molécules déployées, rigides et de grande taille, balayent un volume important en tournant, gênant ainsi la mobilité de la phase aqueuse. La viscosité est donc élevée, et ce, dès les basses concentrations ( $< 1\%$ ) et augmente avec la teneur en gomme et en électrolytes.

Les molécules de xanthane forment un « gel faible » à travers des liaisons hydrogènes et l'enchevêtrement du polymère. Cet enchevêtrement est d'autant plus important que la concentration en gomme est élevée. Au-dessus d'une certaine contrainte, ces interactions sont progressivement bouleversées (Hayati et al., 2016). La viscosité apparente diminue alors rapidement sous l'effet d'une contrainte de cisaillement croissante, les bâtonnets semi-rigides du polymère s'orientant instantanément dans le sens du cisaillement. Cet alignement est d'autant plus marqué que le cisaillement est grand. De ce fait, la gomme de xanthane a un comportement viscoplastique très marqué. Cet effet rhéofluidifiant est d'autant plus important que la concentration en gomme augmente (Hayati et al., 2016) comme illustré ci-dessous (**Figure 18**). Cette propriété est parfaitement et instantanément réversible.



**Figure 18 :** Courbes d'écoulement de solutions de xanthane ( $M_w = 7.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) à différentes concentrations dans 0,1 N de NaCl ( $T=25 \text{ °C}$ ) issues de Milas et al. (1985)

Ainsi, les solutions de xanthane sont fortement rhéofluidifiantes, non thixotropes et possèdent ou non un seuil d'écoulement (Simon, 2001).

Les mesures de viscoélasticité réalisées sur des solutions aqueuses de xanthane montrent que  $G'$  reste supérieur à  $G''$  sur une large gamme de fréquences et que les modules viscoélastiques sont peu dépendants de la fréquence, notamment aux faibles fréquences (Capron, 1996) ; cela confirme que le xanthane en solution se comporte comme un gel faible.

Les propriétés rhéologiques d'une solution aqueuse de xanthane dépendent de la nature de ce dernier et notamment de sa teneur en groupements acétate et pyruvate (Smith et al., 1981), du pH et de la température (García-Ochoa et al., 2000).

### 3.5. En émulsion H/E

Il existe beaucoup de publications décrivant des émulsions épaissies par la gomme de xanthane, la majorité dans le domaine de l'agroalimentaire.

#### 3.5.1. Influence sur la taille et la structuration des gouttelettes

Le xanthane n'ayant pas de propriétés émulsifiantes, il ne contribue pas (ou peu) à faire diminuer le diamètre des gouttelettes de phase dispersée. De ce fait, les émulsions H/E contenant du xanthane peuvent avoir des tailles de gouttelettes variables et des distributions monodisperses ou polydisperses selon le système étudié (Bouyer et al., 2013; Gilbert et al., 2013a; Hayati et al., 2009; Sun et al., 2007).

Dans le même temps, le xanthane épaissit l'émulsion en augmentant la viscosité de la phase continue ce qui diminue la mobilité des gouttelettes. Ceci retarde la fréquence des collisions et donc réduit les risques de coalescence et autres phénomènes de déstabilisation. Ainsi, le xanthane peut contribuer à maintenir la taille des gouttelettes à leur diamètre initial (Hayati et al., 2009) voire la réduire, en comparaison avec une émulsion sans xanthane (Taherian et al., 2007).

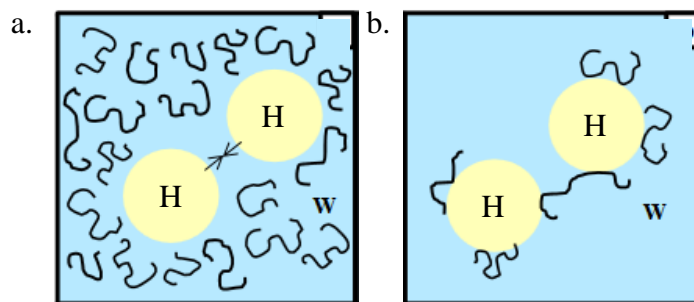
Le xanthane est néanmoins un précurseur connu de floculation par déplétion (Sun et al., 2007; Ye et al., 2004). En effet, au-delà d'une certaine concentration, la gomme induit une



floculation des gouttelettes d'huile. Ce phénomène conduit à la formation d'un réseau de gouttelettes de type gel tridimensionnel (Ye et al., 2004). La floculation par déplétion se produit au-dessus d'une concentration en xanthane, dite concentration critique du polymère. Cette dernière est fonction du ratio entre le diamètre des gouttelettes et le rayon de giration de la gomme. Elle est ainsi différente pour chaque système (Krstonosic et al., 2009).

Lorsque la distance entre les gouttelettes est plus faible que la taille des macromolécules, un effet répulsif se produit entre les molécules de xanthane non-adsorbées (du fait de sa faible activité de surface) et l'interface (notamment en présence de protéines). Cela résulte en l'exclusion du polysaccharide de l'espace entre les deux gouttelettes voisines. Cette région devient pauvre en gomme et riche en solvant, ce qui provoque un écoulement de ce dernier hors de cette zone de par la différence de pression osmotique en ce point. Les forces attractives entre les deux gouttelettes deviennent alors supérieures aux forces répulsives, provoquant la floculation (Chanamai and McClements, 2000; Hayati et al., 2016). Certains auteurs ont observé ce phénomène pour une concentration critique, propre aux systèmes étudiés, entre 0,15 et 0,3% (Hayati et al., 2009; Najaf Najafi et al., 2016). De plus, d'autres études ont mis en évidence qu'au-delà d'une certaine concentration le phénomène de floculation n'est plus observé du fait de l'effet viscosifiant du xanthane (Sun et al., 2007). En effet, ces auteurs ont étudié une série d'émulsions H/E avec des teneurs en xanthane variant de 0 à 0,5 %. Dans ce travail, les émulsions contenant 0 % de xanthane ne présentent pas ou peu de floculation, les émulsions en contenant 0,02 à 0,15 % présentent une floculation limitée, les émulsions en contenant 0,2 % présentent une floculation intense menant à la formation d'un gel et les émulsions contenant 0,5 % de xanthane ne présentent pas (ou peu) de floculation. Les auteurs interprètent le contraste entre les émulsions contenant 0,2 et 0,5 % de xanthane par l'effet viscosifiant du xanthane. Pour la première émulsion, la concentration en xanthane est suffisamment élevée pour que la floculation se produise mais insuffisante pour lui conférer pas une viscosité accrue. Au contraire, les auteurs ont noté une augmentation très importante de la viscosité lorsque la teneur en xanthane dépasse 0,2 %. L'émulsion contenant 0,5 % de xanthane est donc caractérisée par une viscosité beaucoup plus importante, ce qui contribue à diminuer grandement la mobilité des gouttelettes et donc à les empêcher de se rapprocher et, par voie de conséquence, de créer un gradient de concentration. En l'absence de ce gradient, il ne peut y avoir de floculation par déplétion

De plus, en cas de mélange de protéines et de xanthane, du fait notamment de leur incompatibilité, des phénomènes de floculation par pontage peuvent apparaître. En effet, le xanthane permet une meilleure qualité d'adsorption des protéines à la surface des gouttelettes. La présence des protéines peut créer des forces répulsives entre le xanthane et les protéines, qui stabilisent l'émulsion de manière stérique si ces derniers sont en quantité suffisantes mais peuvent aussi la déstabiliser dans le cas contraire (Hayati et al., 2009; Ye et al., 2004). Une séparation de phase entre les composants sur lesquels sont adsorbées les protéines et le xanthane dispersé se produit alors : c'est la floculation par pontage. En comparaison avec la floculation par déplétion, les gouttelettes soumises à la floculation par pontage sont beaucoup plus fortement agrégées (**Figure 19**).



**Figure 19** : Représentation schématique de la floculation (a) par déplétion et (b) par pontage, adaptée de Jouanny-Bouyer et al. (2011)

L'effet du xanthane en émulsion est donc complexe et semble dépendre du système étudié. Tantôt précurseur de floculation, tantôt stabilisant, son rôle semble également lié à sa concentration en phase aqueuse. Ainsi, pour produire un réseau assez épais et fort pour être capable de réduire la fréquence de collisions des gouttelettes et ainsi diminuer les phénomènes de floculation et de coalescence, l'utilisation de concentrations en xanthane supérieures à 0,5% en masse est conseillée (Hayati et al., 2009; Ye et al., 2004).

### 3.5.2. Influence sur le comportement macroscopique des émulsions

Le xanthane en émulsion a un comportement rhéologique très proche du xanthane en solution. De la même façon qu'en solution aqueuse, le caractère fortement rhéofluidifiant du xanthane en émulsion est dû à la conformation semi-rigide stabilisée par des chaînes latérales d'acide glucuronique et de mannoses. De plus, le comportement en écoulement du xanthane dépend de sa concentration. En effet, plus le produit est concentré en xanthane et plus le phénomène d'enchevêtrement et d'interactions intermoléculaires est accentué, ce qui contribue à gêner d'autant plus la mobilité de la phase aqueuse. Ainsi, plus la teneur en xanthane est élevée et plus la viscosité et la pseudoplasticité le sont également (Hayati et al., 2009; Rodd et al., 2000). Il a néanmoins été montré, en comparant des émulsions sans xanthane et avec une teneur en gomme comprise entre 0,25 et 0,50 %, que le xanthane ne contribue pas à augmenter la viscosité des émulsions aux concentrations comprises entre 0 et 0,5 %, aux très faibles cisaillements ( $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$ ) (Jamshidian et al., 2014).

Les émulsions contenant du xanthane sont capables de résister à une faible contrainte. Elles sont plus déformables que des émulsions n'en contenant pas (Gilbert et al., 2013a; Martini, 2011).

Il y a peu de travaux quant à l'impact du xanthane sur les propriétés mécaniques des émulsions utilisant l'analyse instrumentale de la texture. Une étude a néanmoins déterminé l'impact de cinq polymères naturels (xanthane, galactomannanes et dérivés de cellulose) incorporés à 1% dans des émulsions H/E cosmétiques sur les propriétés de ces dernières. Pour cela, des tests de pénétration, de compression et d'extrusion ont été réalisés avec différentes conditions opératoires (vitesse, diamètre de sonde...). Ces expériences ont permis de caractériser le comportement des émulsions sur une large gamme de niveaux de sollicitation. Il a été conclu que l'émulsion comportant du xanthane est moins sensible aux conditions de mesure du fait de son comportement rhéofluidifiant accru et de sa déformabilité (Gilbert et al., 2013a). Le xanthane en émulsion, comme en solution, confère au produit des propriétés

filantes mises en évidence par un test d'extension à l'aide d'un texturomètre (Gilbert et al., 2013b; Jamshidian et al., 2014). A travers cette étude Jamshidian et al. (2014) ont montré un effet de la concentration en xanthane sur les propriétés rhéologiques, à travers les valeurs de viscosité, de  $G'$ , de  $G''$  et de  $\tan \delta$ , et filantes pour les émulsions et pour les solutions. Il a également été mis en évidence dans ce travail que l'étude des propriétés de la phase aqueuse est d'intérêt pour comprendre les propriétés en émulsion en présence de xanthane.

### 3.6. Impact sur la perception de la texture des émulsions contenant du xanthane

Il existe très peu d'études concernant l'effet du xanthane sur les propriétés de texture, dans le domaine alimentaire (Jia et al., 2008) comme dans la sphère cosmétique. Un travail à propos de l'influence du xanthane (1%), par rapport à d'autres agents texturants (synthétiques, semi-synthétiques et naturels), sur différents descripteurs sensoriels a notamment conclu que l'émulsion H/E cosmétique contenant du xanthane (Gilbert et al., 2012a) :

- était très brillante et peu consistante, notamment en comparaison avec celles contenant des polymères hydrophiles synthétiques,
- était significativement plus filante et plus collante que l'émulsion Contrôle ne contenant pas d'agent texturant.

Cette seule étude souligne la contribution du xanthane aux propriétés de texture d'une émulsion cosmétique par rapport à d'autres agents de texture. Cet aspect pourrait être exploré en se focalisant sur le rôle du xanthane afin de comprendre comment il gouverne les caractéristiques sensorielles perçues lors de l'application.

#### 4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a porté sur l'impact de la composition des émulsions sur leurs propriétés, que ce soit de microstructure, de macrostructure ou de perception sensorielle. Il en découle clairement, à travers les trois axes étudiés (phase grasse, interface et phase aqueuse) que tous les niveaux de l'émulsion impactent ses propriétés.

La nature de la phase grasse impacte globalement moins les caractéristiques de l'émulsion que sa teneur. La concentration en phase grasse influence les propriétés de microstructure mais également les propriétés de macrostructure. Ainsi, la viscosité et certains paramètres de viscoélasticité des émulsions tendent généralement à augmenter avec la teneur en huile. L'influence du ratio phase grasse/phase aqueuse sur les propriétés physico-chimiques des émulsions résulte quant à lui principalement de l'effet de compactage. Dans la suite de ce travail, seule l'influence de la teneur en phase grasse sera caractérisée. Il sera intéressant d'étudier son impact sur la microstructure des émulsions et de confronter nos résultats à certaines conclusions de la bibliographie parfois contradictoires concernant l'évolution de la taille des gouttelettes. De plus, peu d'études ont été menées quant à l'influence de la teneur en phase grasse sur les propriétés de texture perçues pour les émulsions cosmétiques H/E. Cet aspect, abordé dans la suite de cette étude, est donc novateur et permettra de comprendre comment la teneur en phase grasse gouverne les propriétés des émulsions H/E.

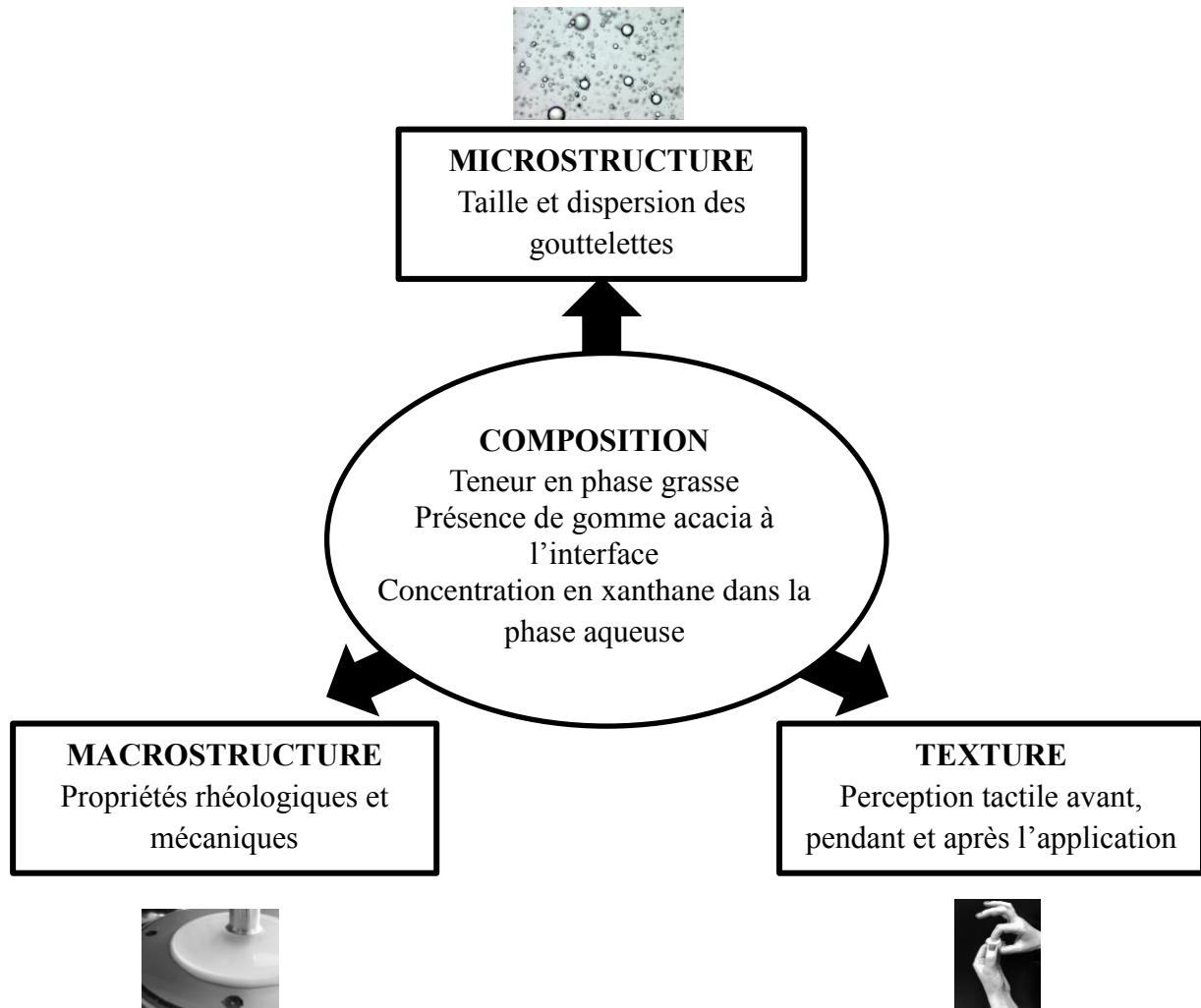
La nature et les propriétés de l'interface jouent un rôle prédominant sur la microstructure des émulsions. Le choix a été fait d'utiliser la gomme acacia comme agent émulsionnant. C'est, en effet, un polymère qui présente une haute solubilité dans l'eau et des propriétés amphiphiles, ce qui lui permet de s'adsorber à la surface des gouttelettes. Néanmoins, elle doit être utilisée à des concentrations élevées et doit, de préférence être utilisée avec des huiles peu polaires et peu solubles dans l'eau pour stabiliser des émulsions. En ce qui concerne son impact sur les propriétés de l'émulsion : la présence de la gomme sans autre épaississant dans la phase continue n'a pas ou peu d'impact sur la viscosité de la phase continue et de l'émulsion ; en tant qu'émulsifiant, la gomme acacia contribue généralement à diminuer la taille des gouttelettes et peut être associée à d'autres émulsionnants pour une meilleure efficacité. Peu de travaux ont étudié l'impact de la variation de concentration en gomme acacia et ses propriétés de texture mesurées et perçues. Cela sera présenté dans la suite de cette étude.

La phase continue joue un rôle prédominant dans la rhéologie de l'émulsion notamment à travers l'utilisation d'hydrocolloïdes. Parmi ces derniers, le xanthane est l'un des polymères hydrophiles épaississants les plus utilisés du fait de ses propriétés remarquables. Le xanthane étant purement hydrophile, il ne contribue pas (ou peu) à faire diminuer le diamètre des gouttelettes de la phase dispersée. Néanmoins, la gomme peut impacter la microstructure à travers ses propriétés viscosifiantes et son aptitude à provoquer des phénomènes tels que la floculation. Pour produire un réseau assez épais et fort pour être capable de réduire la fréquence de collisions des gouttelettes et ainsi diminuer les phénomènes de floculation et de coalescence, l'utilisation de concentrations en xanthane supérieures à 0,5% en masse est conseillée.

Les émulsions comme les solutions de xanthane sont fortement rhéofluidifiantes, non thixotropes et possèdent ou non un seuil d'écoulement et sont capables de résister à une faible contrainte. Les propriétés mécaniques et sensorielles du xanthane ont été peu étudiées, notamment en ce qui concerne l'impact de la variation de la teneur en gomme.

Ce travail de thèse se focalise donc sur le rôle de la teneur en xanthane, en émulsion et en phase aqueuse seule, sur les propriétés de microstructure et de texture (mesurées instrumentalement et sensoriellement).

Ainsi, ce chapitre a permis d'identifier comment la composition des émulsions impactait leur microstructure, leur macrostructure et leur texture perçue (Figure 20).



**Figure 20** : Représentation schématique de l'impact de la composition sur la microstructure, la macrostructure et la texture

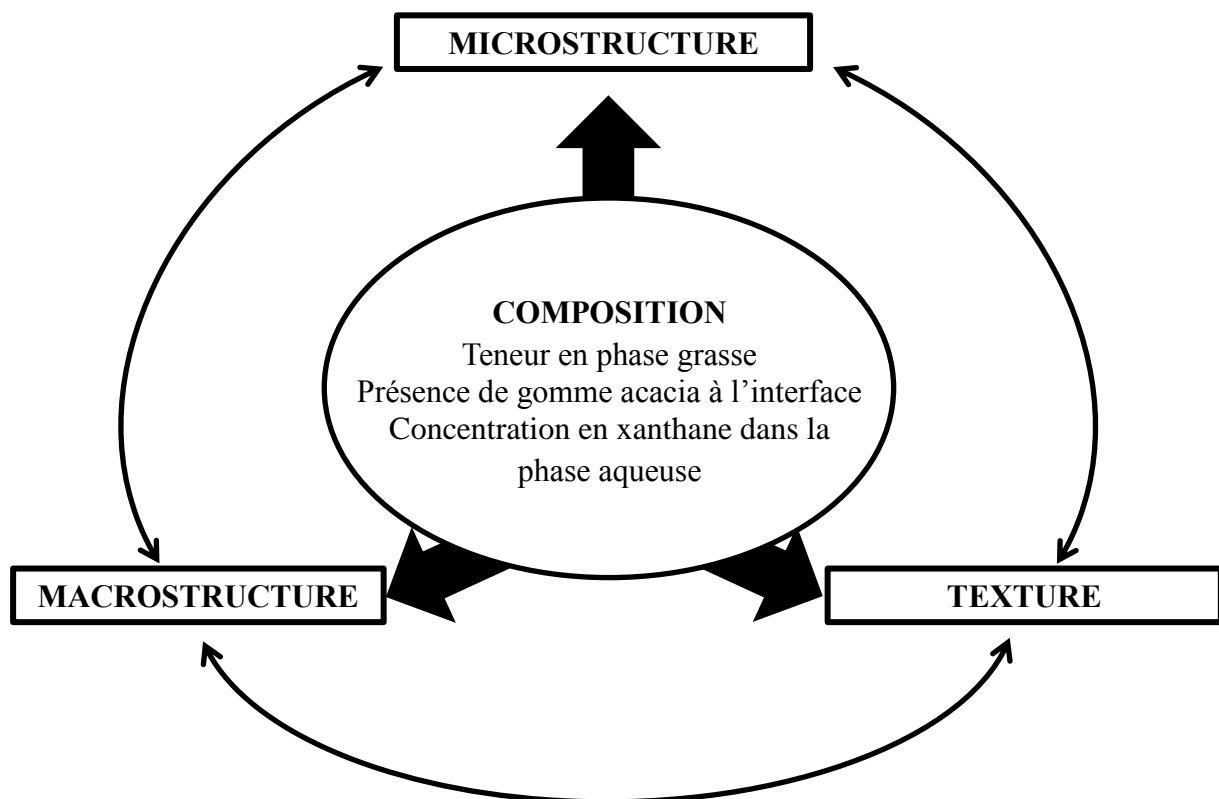
La question qui se pose à ce stade est : existe-il des liens entre ces trois aspects de l'émulsion ? C'est ce que nous aborderons dans le chapitre suivant.

### Chapitre 3 : Relations entre microstructure, macrostructure et perception sensorielle

Nous avons vu précédemment que la composition des émulsions impacte leurs propriétés de microstructure, de macrostructure et de texture. Il est également important de déterminer si des liens existent entre ces différents paramètres.

En effet, des travaux ont étudié la complémentarité de méthodes caractérisant une même propriété, telles que entre la rhéologie et l'analyse de texture (Gilbert et al., 2013a) ou encore entre les différentes techniques granulométriques (Tourbin, 2006). Il est cependant tout aussi important de rechercher des liens entre les procédés définissant des paramètres différents de l'émulsion. La mise en relation de ces différents éléments en fonction de l'impact de la composition des émulsions, pourrait permettre de déterminer et de hiérarchiser les facteurs physico-chimiques qui gouvernent la texture des émulsions et de développer des liens entre leurs propriétés de texture et de structure. Cela serait une aide à la formulation.

Ainsi, la **Figure 21** illustre la démarche de cette étude et le lien à déterminer entre les trois niveaux de l'émulsion.



**Figure 21** : Schéma représentant le cycle de relations entre microstructure, macrostructure et texture

Cette partie s'intéresse à la recherche de liens qui ont pu être démontrés et exposés dans la littérature dans le domaine cosmétique mais également alimentaire. En effet, s'il existe peu de données concernant des applications cosmétiques, la recherche de corrélations dans le domaine agroalimentaire est plus approfondie. Or, les émulsions alimentaires sont des systèmes relativement proches des émulsions cosmétiques. Même si l'analyse sensorielle s'effectue de façon différente, essentiellement lors de la mise en bouche qui diverge de

l'application sur la peau (phénomènes de salivation, d'interactions avec la surface de la bouche...), certains descripteurs sont similaires comme le crémeux ou encore l'épaisseur. Ainsi, la recherche de corrélations dans le domaine agroalimentaire pourrait permettre de mettre en évidence de possibles corrélations au niveau des produits cosmétiques.

### **1. Comment la microstructure impacte-elle la macrostructure des émulsions ?**

Nous avons précédemment établi que la teneur en phase grasse impacte le comportement rhéologique des émulsions, notamment la viscosité. Mais quel est l'effet de la taille des gouttelettes sur les propriétés rhéologiques?

Il a été montré dans le Chapitre 2 Paragraphe 1.2.1. que, à même contrainte de cisaillement et même concentration en gouttelettes, la viscosité apparente des émulsions contenant des gouttelettes de plus petite taille est significativement plus élevée que celles des émulsions de plus grosses tailles de gouttelettes. La viscosité de l'émulsion dépend donc de la taille des particules dispersées. Ce phénomène s'estompe lorsque la concentration en phase grasse diminue. Ce résultat est dû au compactage des gouttelettes mais pas seulement. En effet, lorsque la taille des gouttelettes augmente, le nombre de gouttelettes par unité de volume diminue et donc la distance moyenne entre deux gouttelettes augmente. Ainsi, les gouttelettes sont plus mobiles et donc la résistance à l'écoulement diminue du fait de la diminution des interactions hydrodynamiques. Au contraire, lorsque la taille diminue, les gouttelettes sont plus nombreuses et donc plus compactes : la viscosité augmente. Il est cependant également possible, qu'en plus du phénomène de compactage, la diminution de la distance entre les gouttelettes conduise à l'augmentation des risques d'agrégation et de floculation, du fait des forces d'attraction de Van der Waals, et ainsi à la formation de floccs, ce qui contribue à augmenter la viscosité de l'émulsion (Pal, 2000).

Cependant, dans le cas où une teneur en gommes (xanthane, guar, carboxyméthyl cellulose) de 0,5 % m/m est ajoutée en phase aqueuse, il n'y a plus de relation entre taille des gouttelettes et viscosité : la viscosité de la phase aqueuse semble alors être prédominante sur la viscosité des émulsions (Hayati et al., 2016).

La polydispersité des gouttelettes influence également la viscosité des émulsions : des gouttelettes de différentes tailles présenteront un empilement plus compact et donc la viscosité de l'émulsion correspondante sera plus élevée (Pal, 2000). En effet, le compactage des gouttelettes est plus efficace dans le cas d'émulsions polydisperses car les petites gouttelettes sont capables de s'intercaler entre les plus grandes (Chung et al., 2012; McClements, 2012).

Il n'y a à ce jour pas de lien établi entre la microstructure des émulsions et leurs propriétés mécaniques mesurées au texturomètre.

Pour conclure sur la recherche de lien entre microstructure et macrostructure, de la même façon que la microstructure impacte la macrostructure, la macrostructure influence aussi la microstructure. Par exemple, pour une vitesse d'homogénéisation fixée, la contrainte équivalente est plus élevée lorsque la viscosité de la phase aqueuse augmente, ce qui a pour résultat de réduire la taille des gouttelettes (Pal, 1996).

## 2. Effet de la macrostructure des émulsions sur leurs propriétés sensorielles

Les propriétés sensorielles sont évaluées au cours de quatre stades :

- l'apparence,
- le pick-up,
- l'application ou la pénétration,
- l'apparence résiduelle et la sensation au toucher.

Elles sont donc soumises à une large gamme de taux de cisaillement : de l'absence de cisaillement à un cisaillement très élevé lorsque le produit est adsorbé (Gilbert, 2012b; Stern, 1987). En effet, la gamme de taux de cisaillement appliquée lors de l'étalement sur la peau a été déterminée. Le doigt est assimilé à une géométrie plane pour laquelle (3) (Brummer, 2006) :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{h} \quad (3)$$

où  $\omega$ , la fréquence angulaire = 90 rpm = 9,425 rad.s<sup>-1</sup> et R, le rayon de la zone d'application, R= 2,7 cm dans le cas de cette étude.

La zone d'application est assimilée à un cylindre de 50  $\mu$ L de volume. Ainsi la hauteur de produit, h, est initialement de 22  $\mu$ m et diminue lors de l'application, ce qui correspond à une gamme de cisaillement comprise entre 11500 et 25500 s<sup>-1</sup>. Cette valeur est proche de celle estimée par d'autres auteurs (Stern, 1987) pour évaluer le « secondary skin feel », lors de l'analyse sensorielle, : 10<sup>4</sup> <  $\dot{\gamma}$  < 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>. Les contraintes et viscosités relevées dans cet intervalle sont ainsi considérées comme similaires à celles ressenties lors de l'application et l'absorption du produit.

Ainsi, il est nécessaire de travailler sur une large gamme de viscosités pour établir les relations qui peuvent exister entre la perception sensorielle au cours de chacun des stades d'application et les données instrumentales (Stern et al., 2002).

Quelques études se sont intéressées à la corrélation entre les propriétés sensorielles et les propriétés instrumentales dans le domaine cosmétique. Parmi tous les descripteurs évalués (**Tableau 3**), certains descripteurs tels que la cohésion, la fermeté, l'intégrité de la forme, la difficulté d'étalement, le filant, le glissant, l'épaisseur, la brillance... ont pu être corrélés aux paramètres physico-chimiques des émulsions.

**Tableau 3** : Liste des descripteurs relatifs à l'évaluation des propriétés de texture des crèmes et laits cosmétiques (ASTM Standard E1490-03, 2003; Civile and Dus, 1991; Gilbert, 2012b; Gilbert et al., 2012a)

| Phase     | Descripteur                  |
|-----------|------------------------------|
| Apparence | <i>Intégrité de la forme</i> |
|           | <i>Brillance</i>             |



|                     |                                  |
|---------------------|----------------------------------|
| Avant application   | <i>Fermeté</i>                   |
|                     | <i>Consistance</i>               |
|                     | <i>Collant</i>                   |
|                     | <i>Filant/Cohésion</i>           |
|                     | <i>Quantité de pics</i>          |
|                     | <i>Force de compression</i>      |
|                     | <i>Force de pénétration</i>      |
| Pendant application | <i>Difficulté de prélèvement</i> |
|                     | <i>Humidité</i>                  |
|                     | <i>Huileux</i>                   |
|                     | <i>Etalement</i>                 |
|                     | <i>Cireux</i>                    |
|                     | <i>Epaisseur</i>                 |
|                     | <i>Gras</i>                      |
|                     | <i>Absorption</i>                |
|                     | <i>Intégrité de la forme</i>     |
|                     | <i>Filant</i>                    |
| <i>Dureté</i>       |                                  |
| <i>Douceur</i>      |                                  |
| <i>Fraîcheur</i>    |                                  |
| <i>Chaleur</i>      |                                  |
| Film résiduel       | <i>Quantité de résidu</i>        |
|                     | <i>Type de résidu</i>            |
|                     | <i>Brillance</i>                 |
|                     | <i>Collant</i>                   |
|                     | <i>Glissant</i>                  |

En effet, un travail précédent (Gilbert, 2012b) a listé les études ayant mis en évidence des corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres rhéologiques (**Tableau 4**).

**Tableau 4 :** Synthèse des études ayant mis en évidence des corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres rhéologiques pour des émulsions cosmétiques datant d'avant 2013 (Gilbert, 2012b)

| Etudes                      | Produits   | Mesures instrumentales   | Corrélations établies entre propriétés sensorielles et paramètres instrumentaux  | Méthodes statistiques employées  |
|-----------------------------|--|--|--|--|
| (Suzuki and Watanabe, 1971) | 6 crèmes H/E   | <p>➔ Rhéomètre Shimazu UR-1, géométrie de Couette, tests réalisés à 14, 20, 26 et 32°C, 40 min après placement de l'échantillon :</p> <p>- <u>Balayage en gradients de cisaillement</u> de 44 à 440 s<sup>-1</sup>, puis de 440 à 44 s<sup>-1</sup>, par palier de 44 s<sup>-1</sup>. Obtention de la contrainte seuil et de la viscosité plastique</p>  | <p><i>Consistance</i> corrélée à la contrainte à 44 s<sup>-1</sup> sur la courbe 'up' ;<br/> <i>étalement</i> corrélé à la viscosité plastique</p>   | Comparaisons de classements  |
| (Stern et al., 1997)        | 15 crèmes (H/E et E/H)   | <p>➔ Rhéomètre Haake Rotovisco RT 10, géométrie cône-plan 0,5° (diamètre 20 mm), tests réalisés à 10, 15, 20 et 25°C</p> <p>- <u>Balayage en gradients de cisaillement</u> de 0 à 600 s<sup>-1</sup> en 1 min, puis de 600 à 0 s<sup>-1</sup> en 1 min: mesure de l'<i>aire de la boucle d'hystérèse (thixotropie)</i>, de la <i>viscosité apparente</i> <math>\eta(600\text{ s}^{-1})</math></p>  | <p><i>Dureté, douceur, brillance, étalement, fraîcheur et chaleur</i> corrélés significativement (P=0,95) à <math>\eta(600\text{ s}^{-1})</math> ;<br/> <i>dureté, douceur, étalement, fraîcheur et chaleur</i> corrélés à la thixotropie<br/> Les logarithmes de la plupart des descripteurs sont également corrélés à <math>\eta(600\text{ s}^{-1})</math> et à la thixotropie</p> | Matrices de corrélations de Pearson  |
| (Wang et al., 1999)         | 12 crèmes hydratantes, contenant 3 polymères différents à 4 concentrations | <p>➔ Mesure de l'efficacité d'hydratation des crèmes par :</p> <p>- Mesure de la <u>Perte transepidermale en Eau (TEWL)</u> à l'aide d'un Evaporemètre EPIC</p> <p>- Mesure de la <u>Capacitance Cutanée (CC)</u> à l'aide d'un Dermal Phase Meter DPM 9003</p> <p>➔ Rhéomètre RDS-7700, géométrie plan-plan (gap 2 mm), 25°C</p> <p>- <u>Balayage en déformations</u> afin de déterminer le DLVE</p> <p>- <u>Balayage en fréquences</u> de 1 à 100 rad/s à 10 % de déformation : obtention de <math>G'</math>, <math>G''</math>, <math>\tan \delta</math></p> | <p>Pas de corrélations ; la rhéologie globale des crèmes possède peu d'effet direct tant sur le pouvoir hydratant que sur les 14 perceptions sensorielles étudiées (dont <i>fermeté, épaisseur, étalement, absorption, brillance, collant</i>)</p>   | Matrices de corrélations de Pearson pour une relation de type Stevens. Régressions multiples |
| (Stern et al., 2002)        | 15 laits pour le corps (8 H/E et 7 E/H)                                    | <p>➔ Rhéomètre Haake RV-20/PK100, géométrie cône-plan 0,5° (diamètre 50 mm), 22°C :</p> <p>- <u>Balayage en gradients de cisaillement</u> de 0 à 600 s<sup>-1</sup> en 2 min, puis de</p>  | <p><i>Etalement sur la paume de la main, Etalement sur le dos de la main, et brillance du film</i> corrélés à <math>\eta(600\text{ s}^{-1})</math></p>   | Matrices de corrélations de Pearson  |

|                        |  |   |  |   |
|------------------------|--|---|--|---|
|                        |  | 600 à 0 s <sup>-1</sup> en 2 min également : mesure de l'aire de la boucle d'hystérèse ( <i>thixotropie</i> ), de la viscosité apparente $\eta(600 \text{ s}^{-1})$   | mais pas de prédiction possible (R <sup>2</sup> trop faibles)  |   |
| (Parente et al., 2005) | 8 émoullients                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre de Brookfield LVT, (aiguille n°1, 60 rpm)</li> <li>➔ <u>Mesure par stalagmométrie</u> de la tension de surface</li> <li>➔ <u>Mesure par action de la gravité</u> de l'étalement: mesure de deux diamètres perpendiculaires, correspondant à la surface occupée par l'émoullient, ½ et 1 min après avoir fait couler 500 µL de produit le long d'un récipient</li> </ul>  | <i>Brillance, résidu et huileux</i> corrélés à la tension de surface et à l'étalement à ½ et 1 min<br><i>Difficulté d'étalement, collant, douceur et glissant</i> corrélés à la viscosité des émoullients  | Analyse en composantes principales (ACP) et régression Partial Least Square (PLS) |
| (Wortel et al., 2005)  | 85 émulsions commerciales et formulées | <ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Rhéomètre Physica UDS 200 ; géométrie cône-plan 2° (diamètre 5cm)</li> <li>- <u>Balayage de gradients de cisaillement</u> à 29°C, de 0 à 500 s<sup>-1</sup> avec 180 points (0,5 s/point) et de 500 à 0 s<sup>-1</sup> avec 240 points (2 s/point) : mesure de la contrainte seuil <math>\sigma_{\text{seuil}}</math>, de la viscosité plastique <math>\eta_{\text{pl}}</math></li> <li>- <u>Balayage en déformations</u> à 1 Hz à 29°C : mesure du DLVE, G', G'', tan <math>\delta</math> et viscosité dynamique <math>\eta'</math> en fonction de la déformation</li> <li>- <u>Fluage</u> effectué à une contrainte fixée pendant 120s, puis <u>recouvrance</u> pendant 120 s, à 25°C : obtention d'une contrainte critique <math>\sigma_{\text{crit}}</math>, de <math>\eta_0</math> et <math>\eta_{\infty}</math></li> </ul> | <i>Cohésion</i> prédite par la valeur de viscosité dynamique $\eta'$ à la fin du DLVE et par la contrainte critique $\sigma_{\text{crit}}$ (fluage)  | ACP, régression pas à pas, régression PLS, validation simple                      |
| (Dimuzio et al., 2005) | 6 émulsions H/E                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Rhéomètre AR 1000, géométrie plan-plan (diamètre 40 mm), 25°C</li> <li>- <u>Ecoulement en 2 étapes</u> : balayage en contraintes de 10 à 100 Pa et balayage en gradients de cisaillement de 1 à 1000 s<sup>-1</sup></li> <li>- <u>Balayage en contraintes</u> de 0,1 à 200 Pa à une fréquence de 1 Hz</li> <li>- <u>Fluage</u> effectué à une contrainte fixée du DLVE pendant 30 min, puis <u>recouvrance</u> pendant 90 min. 44 paramètres rhéologiques collectés.</li> </ul>  | <i>Fermeté</i> corrélée à la viscosité à cisaillement nul (fluage) ;<br><i>étalement</i> corrélé à un temps de relaxation (fluage) + $\sigma_{G'=G''}$ (balayage en contraintes) ; <i>cohésion</i> corrélée au point de croisement $G'=G''$ (balayage en contraintes) ;<br><i>cohésion</i> corrélée à la complaisance d'équilibre (fluage) + viscosité à 2 s <sup>-1</sup> ;<br><i>intégrité de forme</i> corrélée à un temps de relaxation (fluage) + déformation minimale (fluage) | Méthodes statistiques univariées et multivariées de corrélations et régressions   |

|                             |   |  |  |  |
|-----------------------------|---|--|--|--|
| (Moravkova and Stern, 2011) | 31 émulsions H/E et E/H (laits et crèmes)         | <p>➔ Rhéomètre RheoStress 300, utilisation de 2 géométries cône-plan : C60/2° pour les laits pour le corps et crèmes pour le visage et C35/Ti 1° pour les laits solaires et crèmes pour les yeux :</p> <p>- <u>Balayage en gradients de cisaillements</u> de 0 à 600 s<sup>-1</sup> en 1 min, puis de 600 à 0 s<sup>-1</sup> en 1 min à 25°C. Modélisation par la loi de puissance pour les laits et par Herschel-Bulkley pour les crèmes : obtention du <i>paramètre de consistance K</i>, de l'<i>indice de viscosité p</i> et de la <i>viscosité apparente <math>\eta_a</math></i> (viscosité à 10 s<sup>-1</sup>) pour les laits ; obtention de la <i>viscosité plastique <math>\eta_{pl}</math></i>, de la <i>contrainte seuil <math>\sigma_{seuil}</math></i> et de l'<i>indice de viscosité n</i> pour les crèmes</p>   | <p><i>Difficulté de prélèvement d'un lait de sa bouteille</i> prédit par <math>\eta_a</math> (coefficient de corrélation <math>r_p=0,91</math>) ; nombreuses autres corrélations significatives (P=0,05) mais pas assez élevées pour permettre une prédiction des propriétés sensorielles. Par exemple, <i>Difficulté de prélèvement d'un lait de sa bouteille</i> corrélé au paramètre de consistance K (<math>r_p=0,57</math>) ; <i>facilité d'étalement sur le dos de la main</i> corrélé avec K (<math>r_p=-0,75</math>) et <math>\eta_a</math> (<math>r_p=-0,72</math>)</p> | Matrices de corrélations de Pearson                                |
| (Lukic et al., 2012, 2013)  | 4 émulsions E/H variant par l'émollient incorporé | <p>➔ Mesure de la <u>taille des gouttes des émulsions</u> à l'aide d'un microscope Olympus BX50</p> <p>➔ Rhéomètre Haake RS600, géométrie cône-plan C60/1Ti (diamètre 40 mm), tests réalisés à 20±0,1 °C</p> <p>- <u>Balayage en gradients de cisaillement</u> de 0 à 40 s<sup>-1</sup>, puis de 40 à 0 s<sup>-1</sup> en 60 s chacun : mesure de l'<i>aire de la boucle d'hystérèse (thixotropie)</i>, <i>viscosités maximale (<math>\eta_0</math>)</i> et <i>minimale (<math>\eta_\infty</math>)</i></p> <p>- <u>Balayage en contraintes</u> de 0,01 à 100 Pa à 1Hz : mesure de <i>contraintes seuils (<math>\sigma_{seuil}</math>)</i> et du <i>DLVE</i></p> <p>- <u>Balayage en fréquences</u> de 0,1 à 10 Hz à 1 Pa : mesures de <i>G'</i>, <i>G''</i> et <i>tan <math>\delta</math></i>, et de la <i>viscosité complexe</i></p> <p>➔ Texturomètre TE32, A/BE back extrusion rig, 20±0,1 °C et 32±0,1 °C</p> <p>- <u>Test de pénétration</u>, effectué dans un pot de 50 mm de diamètre rempli de crème à 75%, avec le disque de 45 mm de diamètre, à 2 mm/s sur 25 mm de profondeur : mesure de la <i>fermeté</i>, la <i>consistance</i>, la <i>cohésion</i> et l'<i>indice de viscosité</i></p> | <p><i>Epaisseur</i> corrélée à la thixotropie, à la contrainte seuil et à la fermeté ; <i>glissant</i> corrélé à <math>\eta_0</math> et <math>\eta_\infty</math>, à G' et G'', à la consistance, à la cohésion et à l'indice de viscosité ; <i>Fermeté, facilité de prélever le produit du pot</i>, et <i>facilité d'étalement</i> sont reliés à la fermeté instrumentale mesurée au texturomètre, à la viscosité, à la thixotropie et à la contrainte seuil ;</p>   | Matrices de corrélations de Spearman (comparaisons de classements) |

A travers l'utilisation de diverses mesures instrumentales et méthodes d'analyse statistique, ces différentes prospections ont fait ressortir différents résultats, détaillés ci-dessous, pour les systèmes étudiés.

Des viscosités apparentes et contraintes seuil obtenues à partir de courbes d'écoulement ont notamment pu être corrélées à des descripteurs tels que la *consistance*, la *dureté*, la *douceur*, la *brillance*, l'*étalement*, la *fraîcheur*, la *chaleur*, la *cohésion*, la *difficulté de prélèvement d'un lait de sa bouteille*, la *fermeté*, le *collant* et le *glissant* (Lukic et al., 2012; Moravkova and Stern, 2011; Parente et al., 2005; Stern et al., 1997, 2002; Suzuki and Watanabe, 1971; Wortel et al., 2005).

Les mesures de fluage permettent également d'établir des corrélations avec certaines propriétés sensorielles comme la *fermeté* et l'*intégrité de la forme* (Dimuzio et al., 2005).

La rhéologie des crèmes a en particulier un effet sur la *cohésion* (Dimuzio et al., 2005) mais, à l'inverse, peu d'effet direct sur de nombreuses perceptions sensorielles (*fermeté*, *épaisseur*, *étalement*, *absorption*, *brillance*, *collant*...) (Wang et al., 1999). En parallèle de mesures de fluages, elle peut décrire les sensations perçues pour l'*étalement*, notamment (Dimuzio et al., 2005).

De plus, la thixotropie impacte la perception de l'*épaisseur*, la *fermeté*, la *facilité d'étalement* et la *facilité pour prélever le produit du pot* (Lukic et al., 2012).

On peut en conclure que :

- les propriétés sensorielles sont très dépendantes de la viscosité et des taux de cisaillement appliqués,
- l'analyse instrumentale de la texture est peu utilisée (Lukic et al., 2012, 2013),
- les perceptions sensorielles sont difficiles à expliquer par le comportement viscoélastique seul,
- l'analyse sensorielle est affectée par la composition des émulsions, ce qui explique que certains descripteurs peuvent être corrélés avec certaines mesures pour divers systèmes mais pas pour d'autres.

Il est surprenant qu'il n'existe pas plus de publications recherchant des relations entre les propriétés sensorielles et les paramètres mécaniques obtenus par analyse instrumentale de la texture. En effet, les tests réalisés en analyse instrumentale de la texture permettent d'obtenir des paramètres tels que la dureté/fermeté (Jones et al., 1996; Smewing and Jachowicz, 2007), la consistance (Roso and Brinet, 2004; Smewing and Jachowicz, 2007), l'élasticité, l'adhésivité, la compressibilité (Jones et al., 1996), la cohésion, le travail de cohésion, le collant, le travail d'adhésion (Smewing and Jachowicz, 2007) et l'énergie d'adhésion (Roso and Brinet, 2004).

Ces paramètres, relevés par analyse instrumentale de la texture, sont également des descripteurs très utilisés pour décrire les perceptions sensorielles.

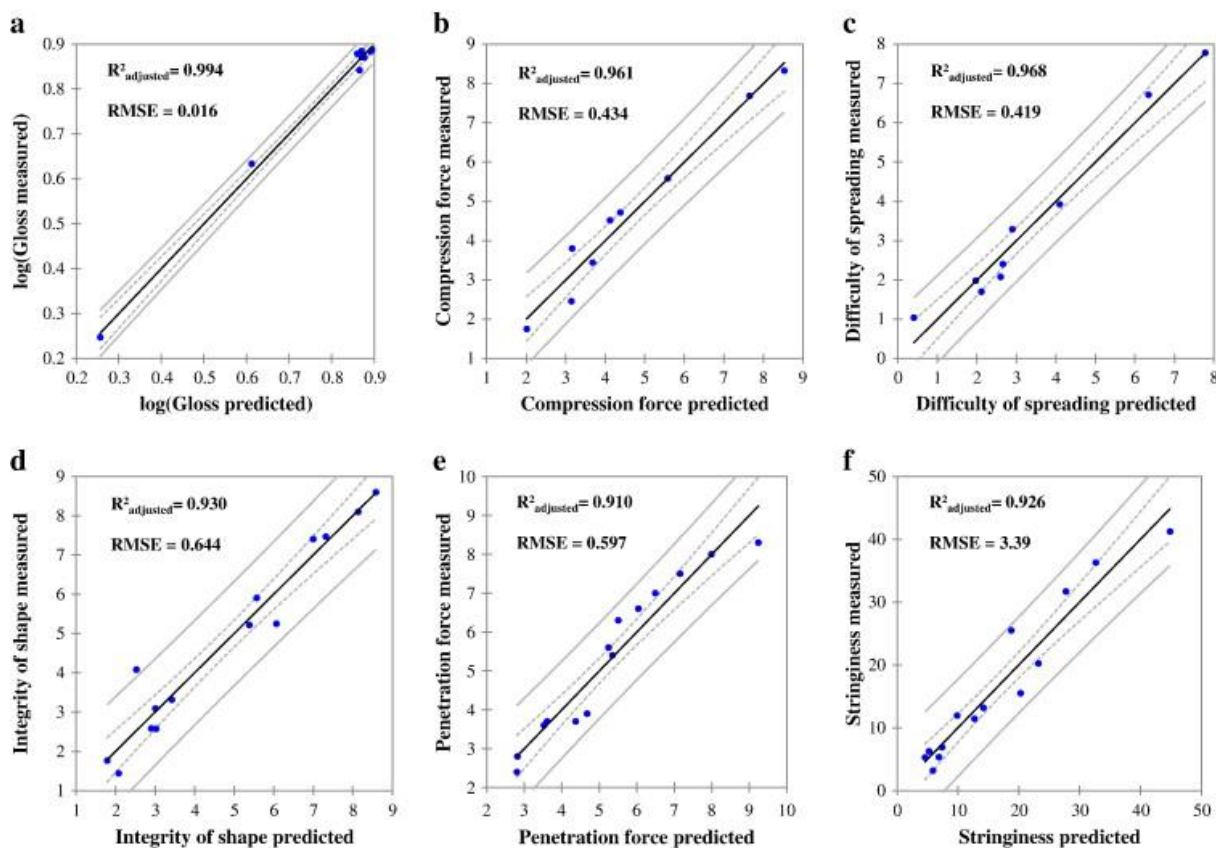
Une étude récente a porté sur l'impact de différents polymères hydrophiles (notamment le xanthane) à 1% sur différents descripteurs et les propriétés rhéologiques et mécaniques d'émulsions cosmétiques (Gilbert et al., 2013c). Des très bons modèles de prédiction ont été

obtenus pour six propriétés sensorielles pour les 9 émulsions testées en utilisant des outils de régressions uni- et multi-variés (**Tableau 5, Figure 22**) :

- le *brillant* a été corrélé avec des mesures obtenues par un test imitatif de la brillance au brillancemètre,
- des mesures mécaniques permettent de prédire la *force de compression* et la *difficulté d'étalement*,
- pour les descripteurs *intégrité de la forme* et *force de pénétration*, la combinaison de plusieurs paramètres issus à la fois de tests rhéologiques et mécaniques est nécessaire,
- la variable instrumentale correspondant à la longueur maximale de fil obtenue avant cassure, obtenue par un test d'extension en analyse instrumentale de la texture, permet à elle-seule de prédire le *filant*,

**Tableau 5** : Statistiques des modèles prédictifs établis pour chacun des descripteurs sensoriels (S) (Gilbert et al., 2013c)

| S                       | Regression equation   | R <sub>adjusted</sub> <sup>2</sup> | RMSE  |
|-------------------------|---|------------------------------------|-------|
| Gloss                   | $S = 0.55 \times (\text{Instr-Gloss})^{0.65}$   | 0.994                              | 0.016 |
| Compression Force       | $S = -6.7 + 5.0 \times \log(\text{Comp-A}_+)$   | 0.961                              | 0.434 |
| Difficulty of Spreading | $S = -42.3 + 15.6 \times \log(\text{Frict-A}_+)$  | 0.968                              | 0.419 |
| Integrity of Shape      | $S = -2.9 + 1.9 \times \log(G'') - 2.5 \times \log(\tau_{95\%G'}) + 2.5 \times \log(\text{Extr-A}_+)$           | 0.930                              | 0.644 |
| Penetration Force       | $S = -1.2 - 7.4 \times \log(\% J_E) - 0.57 \times \log(\text{Pen-F}_{\max}) + 5.7 \times \log(\text{Extr-A}_+)$ | 0.910                              | 0.597 |
| Stringiness             | $S = -63.0 + 66.9 \times \log(\text{Stretch-length})$   | 0.926                              | 3.39  |



**Figure 22** : Comparaison des courbes des données mesurées avec celles des données estimées pour chaque descripteur (Gilbert et al., 2013c)

- les modèles de prédiction ont été validés par une méthode de validation croisée pour : *filant*, *intégrité de la forme* et *force de pénétration*.

Cette étude a permis d'établir des relations entre les paramètres obtenus par analyse instrumentale de la texture et mesures in-vivo puisque pour 6/7 descripteurs sensoriels caractérisés, il existe un modèle prédictif basé, exclusivement ou en partie, sur des propriétés issues de l'analyse instrumentale de texture.

Dans le cas d'émulsions alimentaires, les propriétés de la phase aqueuse peuvent notamment influencer la perception de la texture. Certaines études ont montré, par exemple, que les polysaccharides ont une influence sur la perception de l'*épaisseur*, du *glissant* et du *collant* (Nishinari, 2006) ou encore que l'ajout de gomme acacia dans une émulsion contribue à augmenter les sensations de *gras* et de *glissant* dans le cas d'émulsions alimentaires (QDA) (van Aken et al., 2011).

D'autre part, la présence d'agents épaississants ou gélifiants, impacte aussi la perception de la texture (Akhtar et al., 2006; Meyer et al., 2011). En effet, la viscosité des émulsions étant très liées à la viscosité de la phase aqueuse, tout ingrédient qui impacte la phase aqueuse impacte la viscosité de l'émulsion et donc ses propriétés de texture (Chung et al., 2012). La participation de chacun des polymères à ces différents paramètres dépend de leur concentration, leur conformation, leurs interactions entre elles ou avec d'autres composants.

### 3. Mise en relation des propriétés sensorielles avec les propriétés de microstructure

Le travail de Gilbert et al. (2013) portant sur l'impact de polymères texturants sur les propriétés tactiles d'émulsions cosmétiques H/E de même microstructure a permis de développer des modèles de prédiction pour le *brillant*, la *force de compression*, la *difficulté d'étalement*, l'*intégrité de la forme*, la *force de pénétration* et le *filant*. Cependant, les deux descripteurs évalués pendant et après l'étalement i.e. l'*absorption* et le *collant* ont été jugés plus difficiles à évaluer par les panélistes, impliquant une importante variabilité au sein du groupe pour ces deux propriétés. Pourquoi ? Est-ce dû à un manque de sensibilité du panel qui aurait pu être amélioré par un entraînement plus intensif, au fait que les agents texturants n'impactent pas significativement les propriétés de texture ou encore que ces attributs sont influencés par d'autres facteurs, tel que la microstructure des émulsions ? Pour répondre à ce dernier questionnement, notre travail a constitué, en partie, à développer des émulsions de microstructure différente et à déterminer l'impact de celles-ci sur les propriétés de l'émulsion, notamment tactiles.

Les données manquent quant aux liens existant, dans le domaine cosmétique, entre la structure de la phase grasse et les sensations perçues.

En explorant la sphère agroalimentaire, le *crémeux* et l'*épaisseur* sont des descripteurs souvent caractérisés. Des études ont notamment démontré l'influence de la taille des gouttelettes sur la perception du *crémeux*. L'augmentation de la taille des gouttelettes contribue à augmenter la friction, qui est, quant à elle, associée à une haute dureté et un faible *crémeux* (de Wijk and Prinz, 2005). Cependant, d'autres travaux ont conclu que la taille des gouttelettes impactait peu le *crémeux* et l'*épaisseur* (Akhtar et al., 2005). Ces controverses montrent que la phase grasse peut influencer les propriétés sensorielles de façon distincte (Chung and McClements, 2014).

Une étude (Akhtar et al., 2005, 2006) a montré, dans des systèmes H/E possédant des viscosités faibles ou intermédiaires, de type vinaigrette, à base d'huile de tournesol, qu'il existe une relation entre la composition (notamment au niveau de la microstructure et la macrostructure) et le *crémeux* ainsi que l'*épaisseur*, évalués en analyse sensorielle. Pour ces émulsions :

- le *crémeux* est fortement corrélé avec l'*épaisseur*,
- la viscosité apparente et la teneur en huile ont un effet sur le *crémeux* et l'*épaisseur* mais sont indépendants entre eux :
  - une augmentation de la viscosité apparente conduit à une augmentation significative de la réponse pour le *crémeux* et l'*épaisseur*,
  - pour les échantillons de forte viscosité, dans une moindre mesure, la concentration en huile, impacte également significativement le *crémeux*,
- les émulsions de même viscosité apparente et de même teneur en huile sont évaluées comme plus crémeuse lorsqu'elles contiennent de la maltodextrine et non du xanthane :
  - les émulsions à base de maltodextrine sont moins rhéofluidifiantes que celles avec du xanthane et sont beaucoup plus visqueuses aux forts taux de cisaillement, ce qui pourrait expliquer cette différence de perception,



- les interactions entre les émulsions contenant des hydrocolloïdes et la surface de la bouche sont également à prendre en compte dans cette différence de sensation.
- pour des émulsions contenant du xanthane ou de la pectine, chacune de ces deux gommes induisant des propriétés rhéofluidifiantes, le *crémeux* et l'*épaisseur* ne sont pas sensibles au type d'hydrocolloïde incorporé.

L'étude a conclu qu'une mesure de la valeur de viscosité apparente à un seul gradient de cisaillement ne suffit pas pour caractériser, de façon fiable, la contribution rhéologique sur la perception du *crémeux* et de l'*épaisseur*.

Le *crémeux* et l'*épaisseur*, perçus en bouche, peuvent-ils se rapprocher d'une sensation ressentie lors de l'application d'un produit sur la peau ? Un descripteur sensoriel tactile tel que le *gras* (défini comme une perception de richesse et d'épaisseur analogue au beurre) peut-il, lui aussi, être relié à la viscosité et à la teneur en phase grasse ?

#### **4. Conclusion sur le chapitre**

**Un certain nombre de relations existent entre la microstructure, la macrostructure et les perceptions sensorielles.**

**La microstructure et la macrostructure sont très liées, notamment en termes de taille des gouttelettes ainsi que de teneur en phase grasse et de mesures rhéologiques.**

**Un certain nombre de corrélations, mettant principalement en œuvre des mesures rhéologiques, a pu être mis en évidence entre propriétés sensorielles et de macrostructure, dans le domaine cosmétique.**

**Il y a un manque singulier d'études cherchant à caractériser le lien entre microstructure et texture perçue en cosmétique. Il en existe dans la sphère agroalimentaire pour lesquelles des corrélations ont été établies entre perception et mesure instrumentale.**

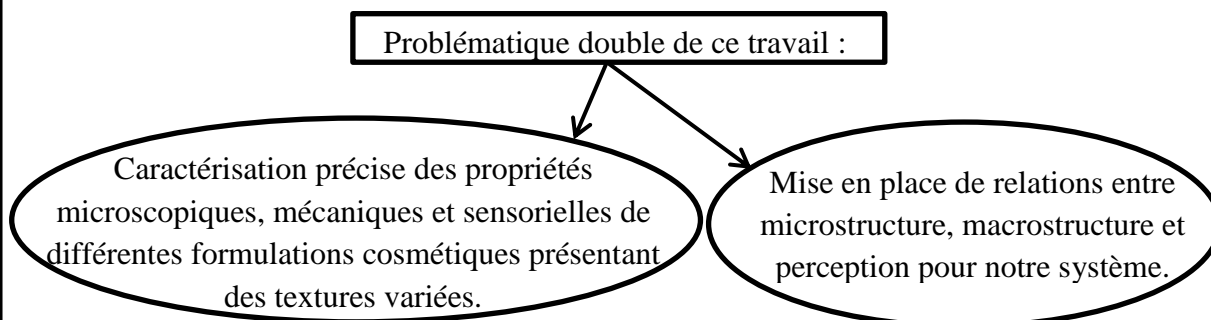
**Conclusion sur cette partie**

**Cette étude bibliographique a permis de mettre en avant plusieurs points précieux pour la suite du travail.**

**Les émulsions sont des systèmes complexes, présentant des propriétés variées qui peuvent être caractérisées par de nombreuses méthodes, instrumentales et sensorielles, à différents échelles et niveaux d'observation.**

**Les propriétés de l'émulsion sont intimement liées à sa composition. Diverses études ont été menées sur l'impact de la composition des émulsions sur leurs propriétés, et notamment à travers l'influence de la phase grasse et des polymères hydrophiles utilisés. L'influence du xanthane, de la gomme acacia et de la concentration en phase grasse ainsi que de la taille des gouttelettes est bien documentée dans la littérature associée.**

**Un certain nombre de relations existent entre la microstructure, la macrostructure et les perceptions sensorielles à travers notamment des corrélations entre les propriétés sensorielles et les mesures instrumentales, particulièrement rhéologiques. Peu de données existent reliant perception et microstructure.**



**Pour répondre à ces objectifs, le travail de thèse s'est divisé en trois étapes. Une première étape consistant à formuler des émulsions et des solutions, à base de divers tensifs en phase grasse, en xanthane ou en gomme acacia, stables pour la durée de l'étude a été menée. Puis, une caractérisation poussée du système en termes de propriétés sensorielles, rhéologiques, mécaniques et microscopiques a été effectuée. Enfin, les relations entre la composition, les différents paramètres physico-chimiques et les propriétés entre elles ont été explorées à l'aide d'outils statistiques.**

**Partie 2 : Matériel et méthodes**



## Chapitre 1 : Matériels

### 1. Ingrédients utilisés

L'objectif de cette étude est de caractériser sensoriellement et instrumentalement l'impact de la composition des émulsions H/E sur leurs diverses propriétés. Pour cela, certains ingrédients ou groupe d'ingrédients ont été modifiés, que ce soit par leur nature ou leur teneur :

- la phase grasse i.e. la phase dispersée,
- l'agent stabilisant à l'interface
- l'agent texturant présent en phase aqueuse.

#### 1.1. Phase grasse

Comme vu dans la Partie 1, la phase grasse est susceptible d'impacter fortement les propriétés microscopiques, macroscopiques et sensorielles des émulsions, notamment par ses variations en concentration.

La phase grasse de cette étude est principalement composée d'isohexadécane. Cette huile est un solvant apolaire fortement ramifié peu soluble dans l'eau. Comme établi précédemment (Acedo-Carrillo et al., 2006; Chanamai et al., 2002; Tan and McGrath, 2013), le fait d'utiliser de tels émoullients conduit, généralement, à la formation d'émulsions stables aux propriétés viscoélastiques accrues et aux tailles de gouttelettes restant constantes.

D'autres émoullients ont également été ajoutés aux émulsions étudiées. Ils sont présentés dans le tableau ci-après (**Tableau 6**).

Dans ce travail, la nature de la phase grasse demeure inchangée, seule sa teneur varie, entre 10 et 30 % m/m.

#### 1.2. Gomme acacia

Les polymères hydrophiles sont souvent utilisés dans les émulsions cosmétiques. En effet, ils peuvent être des agents épaississants, des gélifiants, des stabilisants, des émulsifiants ou autres.

La gomme acacia est un polymère hydrophile d'origine naturelle. De par ses propriétés de surface, cette dernière s'adsorbe à l'interface phase grasse/phase aqueuse et contribue à modifier les propriétés de l'émulsion.

La gomme acacia a été incorporée à une concentration variable (entre 0 et 5 % m/m) pour déterminer son apport sur les propriétés de l'émulsion, notamment aux niveaux microscopiques et sensoriels, peu étudiés dans le domaine cosmétique.

Depuis quelques années, le laboratoire URCOM a développé une expertise dans le domaine de la physicochimie des polysaccharides en solution et en émulsion, notamment, entre autres, le xanthane et la gomme acacia. La mise en œuvre et les propriétés des formulations de cette thèse s'appuient naturellement sur ce savoir-faire.

### 1.3. Xanthane

La gomme de xanthane est l'un des agents de texture les plus employés comme agent texturant de la phase aqueuse.

Le choix a été fait d'incorporer le xanthane dans l'émulsion H/E de type crème cosmétique à une concentration variable, comprise entre 0 et 1% (m/m) afin d'étudier sa contribution aux propriétés de microstructure, de macrostructure et de texture des émulsions résultant de l'ajout de ce polymère.

Des analyses rhéologiques et conductimétriques ont permis de conclure que le xanthane est sous forme ordonnée dans l'ensemble du travail de la thèse (résultats non montrés).

A chaque paramètre de l'émulsion est associé un code qui sera utilisé dans le reste de l'étude pour faciliter la discussion. « H », « A » et « X » représentent respectivement la phase huileuse, la gomme acacia et le xanthane.

## 2. Mise en solution des gommes

Il existe divers protocoles de solubilisation et de formulation de la gomme d'acacia. La gomme d'acacia doit être correctement dispersée afin de bien individualiser les particules et favoriser leur hydratation. Dans ce cadre, après différents essais, la gomme acacia a été ajoutée à la phase aqueuse avant l'émulsification.

La solubilisation du xanthane se fait en deux étapes :

- il faut tout d'abord individualiser les particules en dispersant les grains qui constituent la poudre ; une bonne séparation des grains de polymères permet une solubilisation plus facile,
- il faut ensuite hydrater le xanthane ; les molécules d'eau se fixent progressivement sur les macromolécules et réduisent ainsi les interactions soluté-soluté jusqu'à ce que toutes les macromolécules soient individualisées. En effet, la gomme présente des groupements hydroxyles et des charges négatives qui facilitent l'interaction soluté-eau.

Dans ce travail, les macromolécules de xanthane ont été initialement dispersées par empâtage dans le butylène glycol à la spatule avant ajout à l'émulsion pour individualiser les grains. Cela a permis l'optimisation du protocole de formulation.

Les émulsions à base de ces deux gommes ne nécessitent, à priori, ni chauffage ni ajustement de pH lors de leur préparation.

## 3. Composition des émulsions et des solutions

### 3.1. Composition des émulsions

La composition des émulsions formulées, relativement complexes, proches de produits réels, est détaillée dans le **Tableau 6** ci-après.

**Tableau 6** : Liste des ingrédients des émulsions

|                      | <b>Ingrédient (nom INCI)</b>                               | <b>Fournisseur</b>       | <b>Fonction</b>   | <b>% massique</b> |
|----------------------|--|--------------------------|-------------------|-------------------|
|                      | Deionized water  | N.A.                     | Solvant           | QSP 100           |
|                      | Acacia gum   | Alland & Robert          | Agent stabilisant | 0,0-5,0           |
| <b>Phase aqueuse</b> | Butylene glycol  | Alfa Aesar               | Humectant         | 4,0               |
|                      | Xanthan gum  | Rhodia                   | Agent texturant   | 0,0-1,0           |
|                      | Phenoxyethanol, methylparaben, ethylparaben, propylparaben | Jan Dekker International | Conservateur      | 0,5               |
|                      | Steareth 2   | Croda                    | Emulsifiant       | 2,4               |
|                      | Steareth 21  | Croda                    | Emulsifiant       | 1,6               |
| <b>Phase grasse</b>  | Dimethicone  | Dow Corning              | Emollient         | 1,0-3,0           |
|                      | Isohexadecane  | IMCD                     | Emollient         | 7,0-21,0          |
|                      | Paraffin   | Baerlocher France        | Emollient         | 1,5-4,5           |
|                      | Stearic acid   | KLK Oleo                 | Emollient         | 0,5-1,5           |

Deux tensioactifs non-ioniques ont été choisis : le steareth 2 et le steareth 21. Ce sont des éthers de polyoxyéthylène glycols, dérivés d'alcools de stéaryle, dont le nombre (2 ou 21) indique le nombre moyen d'éthoxylations. Cette différence permet, en utilisant les deux tensioactifs ensemble, d'obtenir des émulsions physiquement très stables. Comme indiqué dans le **Tableau 6**, la concentration en émulsifiants est restée inchangée pour toutes les émulsions. Elle a été fixée, à partir d'une étude préliminaire, comme correspondant à la quantité minimale d'émulsionnants pour laquelle une émulsion, contenant 30 % de phase grasse, était stable en l'absence de gomme. Cette concentration a ainsi été fixée à 2,4 % en steareth 2 et 1,6 % en steareth 21.

Quatorze émulsions ont été formulées avec différentes teneurs en phase grasse et diverses concentrations en xanthane ou en gomme acacia.

Des émulsions sans aucune gomme, appelées Contrôles, ont été préparées avec 10, 20 et 30% de phase grasse pour mettre en exergue, dans un premier temps, la contribution de la phase grasse sur les propriétés des émulsions et, dans un second temps, l'apport des deux polymères sur ces mêmes propriétés. Exceptés les émulsifiants, pour ces trois émulsions, la proportion en chaque ingrédient a été respectée, les quantités ont simplement été multipliées par 1, 2 ou 3 le cas échéant.

La phase aqueuse de chaque émulsion est identique quant aux teneurs en humectant et en conservateur. Elle varie uniquement à travers sa concentration en gomme et en eau. L'eau est utilisée pour maintenir la fraction massique totale de l'émulsion à 100%.

Pour récapituler, les quatorze émulsions formulées (en % m/m) ainsi que leur code respectif sont donnés dans le tableau ci-après (**Tableau 7**).



**Tableau 7** : Emulsions formulées et leur code respectif

| Phase grasse | Xanthane | Gomme acacia | Code       |
|--------------|----------|--------------|------------|
| 10           | 0,0      | 0,0          | Contrôle10 |
|              | 0,3      | 0,0          | H10X0,3A0  |
|              | 0,7      | 0,0          | H10X0,7A0  |
|              | 1,0      | 0,0          | H10X1A0    |
|              | 0,0      | 1,0          | H10X0A1    |
|              | 0,0      | 5,0          | H10X0A5    |
| 20           | 0,0      | 0,0          | Contrôle20 |
|              | 0,3      | 0,0          | H20X0,3A0  |
|              | 0,7      | 0,0          | H20X0,7A0  |
|              | 1,0      | 0,0          | H20X1A0    |
|              | 0,0      | 1,0          | H20X0A1    |
|              | 0,0      | 5,0          | H20X0A5    |
| 30           | 0,0      | 0,0          | Contrôle30 |
|              | 1,0      | 0,0          | H30X1A0    |

### 3.2. Composition des phases aqueuses

Pour comparer l'apport des gommages en émulsion et en phase aqueuse sur les propriétés macroscopiques et sensorielles, des phases aqueuses, contenant du xanthane et de la gomme acacia ont également été étudiées, seules, avec :

- 0,3 ; 0,7 ; 1 ; 2 et 3 % m/m de xanthane,
- 1 et 5 % m/m de gomme acacia.

## 4. Protocole de formulation

Le protocole de formulation a été optimisé, à partir de celui développé dans un précédent travail (Gilbert, 2012b). Le protocole est ainsi quasiment indépendant de la nature du polymère incorporé, mais tient compte des différences de viscosité entre les mélanges pour procurer le même niveau d'agitation pendant l'étape de refroidissement.

Il se déroule comme suit :

- peser tous les ingrédients de la phase grasse et les mélanger, sous agitation mécanique (400 tr/min) à 75°C, dans un bain thermostaté,
- peser l'eau, et pour les formules contenant de la gomme d'acacia, y dissoudre cette dernière à température ambiante pendant 30 min en agitant avec une spatule,
- chauffer la phase aqueuse à 75°C dans le même bain thermostaté,
- lorsque les deux phases sont à 75°C et sont homogènes, enlever le bain d'eau,

- mettre la phase aqueuse sous agitation à 400 tr/min à l'aide d'une pale défloculeuse (Turbotest, turbine à écoulement radial, 55 mm de diamètre, VMI, Rayneri),
- ajouter progressivement la phase grasse dans la phase aqueuse sous agitation en 1 min,
- mélanger l'ensemble à 11000 tr/min avec un homogénéisateur de type rotor-stator (Ultra-turrax, tige T25, turbine rotor-stator S25N-25F, IKA) pendant une minute pour homogénéiser l'émulsion,
- pendant le refroidissement, agiter l'émulsion avec la pale défloculeuse à une vitesse adaptée (**Tableau 8**), permettant d'obtenir un vortex similaire pour toutes les émulsions, indépendamment de leur consistance,
- ajouter la dispersion de xanthane, le cas échéant, dans l'émulsion lorsqu'elle est à 40°C,
- compenser les pertes en eau en ajoutant la quantité d'eau nécessaire et ajouter le conservateur à température ambiante,
- maintenir l'agitation pendant 15 min,
- dégazer l'émulsion et la laisser à température ambiante pendant 24 heures afin d'assurer l'hydratation totale des polymères.

Chaque formulation est préparée en quantité de 200 g, sans ajustement de pH.

**Tableau 8** : Vitesse d'agitation des émulsions pendant le refroidissement

| Code       | Vitesse (tr/min) |
|------------|------------------|
| Contrôle10 | 600              |
| H10X0,3A0  | 800              |
| H10X0,7A0  | 1000             |
| H10X1A0    | 1200             |
| H10X0A1    | 600              |
| H10X0A5    | 700              |
| Contrôle20 | 1000             |
| H20X0,3A0  | 1300             |
| H20X0,7A0  | 1600             |
| H20X1A0    | 2100             |
| H20X0A1    | 1000             |
| H20X0A5    | 1700             |
| Contrôle30 | 2000             |
| H30X1A0    | 2800             |

Les phases aqueuses contenant de la gomme acacia ou du xanthane ont été développées en suivant le protocole précédent. La gomme (gomme acacia sous forme de poudre ou xanthane empâté dans le butylène glycol), puis le conservateur sont ajoutés dans l'eau à température ambiante. Le tout est ensuite agité à une vitesse suffisante pour assurer la solubilisation, adaptée à la consistance de chacun des mélanges.

Les émulsions et les solutions ainsi obtenues ont été conservées au réfrigérateur (4°C). Une partie étant stockée à température ambiante et une autre à 40°C, en vue d'être suivies dans le temps, et caractérisées. La stabilité a été testée systématiquement pour s'assurer de la stabilité de l'ensemble des systèmes étudiés.

## 5. Stabilité physico-chimique et bactériologique

### 5.1. Stabilité

Il est indispensable de s'assurer de la stabilité des crèmes et solutions préparées en vue de les analyser au plan sensoriel et à l'aide des mesures instrumentales. Les crèmes et solutions de polymères sont donc suivies au cours du temps à l'aide de mesures rhéologiques, microscopiques et pH-métriques, après stockage à différentes températures (4°C, température ambiante et 40°C).

Le suivi de stabilité par rhéologie consiste à mesurer les propriétés rhéologiques dans le domaine viscoélastique linéaire et à les suivre au cours du temps (une fois par semaine à partir du deuxième jour pendant le premier mois puis une fois par mois pendant six mois). Pour cela, une rampe continue croissante en déformation, de 0,01 à 100% à 1 Hz et à 25°C a été effectuée, avec le même rhéomètre et la même géométrie cône-plan utilisés dans la suite de l'étude et détaillé dans le Chapitre 2 Paragraphe 2.

Les observations microscopiques permettent d'évaluer la taille des gouttelettes, leur forme et d'estimer les distributions de tailles au cours du temps. Elles rendent donc possible de déterminer la présence ou non de phénomènes d'instabilité comme la coalescence et, plus globalement, d'évaluer la stabilité des émulsions. Celles-ci ont été réalisées avec un microscope muni d'une caméra (cf. Chapitre 2 Paragraphe 1.1.) selon le même agenda. Les images ont enregistré au grossissement 200 et analysées avec le logiciel IM 1000 (Leica).

Le suivi de pH est effectué afin de mettre en évidence des manifestations telles que les phénomènes de vieillissement chimique. Un pH-mètre SensION™ + pH3 muni d'une électrode avec sonde de température 5021T (HACH Lange France S.A.S, Lognes, France) a été utilisé. Les valeurs de pH des émulsions et des solutions étant conformes en vue d'une application cutanée ( $pH_{\text{moyen}} = 5,5$ ), aucun ajustement de pH n'a été effectué.

### 5.2. Analyse bactériologique

Avant de pouvoir envisager l'étape d'analyse sensorielle, une mesure de contamination microbienne a été réalisée par un laboratoire d'analyse extérieur à l'Université (ACM, Bellegarde, France). Ce test permet de s'assurer que chaque produit répond aux critères quant à la contamination bactérienne des cosmétiques (<100 UFC/g ou /ml) concernant la recherche des bactéries aérophiles mésophiles (AFNOR, 2009) et le dénombrement des levures et moisissures (AFNOR, 2011).

A travers ces différents tests de stabilité, il a été montré que les diverses émulsions et solutions formulées sont stables pendant plusieurs mois et en accord avec les critères de contamination bactérienne (résultats non montrés).

## 6. Conclusion du chapitre

**L'étape de formulation a permis de développer quatorze émulsions et sept solutions dans le but d'étudier les effets de la composition sur les propriétés sensorielles, microscopiques et macroscopiques. C'est pourquoi le protocole de formulation a été mis en place pour mettre en évidence la contribution de chaque paramètre de composition (phase grasse, xanthane et gomme acacia) sur ces différentes propriétés.**

**La stabilité physico-chimique et bactériologique établie pour tous les systèmes de ce travail, la prochaine étape a ensuite été de les caractériser instrumentalement et sensoriellement.**



## Chapitre 2 : Caractérisation instrumentale

Les émulsions ont été caractérisées instrumentalement en matière de microstructure et de macrostructure tandis que les propriétés mécaniques des solutions ont été évaluées par rhéologie et analyse instrumentale de la texture.

### 1. Caractérisation de la microstructure

La caractérisation de la microstructure menée dans ce projet comprend des observations en microscopie optique ainsi que des mesures en granulométrie laser et en potentiel zêta.

#### 1.1. Microscopie optique

Comme expliqué précédemment, cette technique permet d'évaluer la taille des gouttelettes d'huile, d'observer leur forme, d'estimer les dispersions de taille ainsi que la présence ou non de phénomènes tels que la floculation ou de phases organisées (ex : phases liquides cristallines) grâce au polariseur.

Les observations microscopiques des émulsions ont été réalisées avec un microscope optique Leica DMLP (Digital Microscope Light Polarisation), muni d'une caméra, d'un multiplicateur (X10), de différents objectifs permettant les grossissements x50, x100, x200 et x500, ainsi que d'un polariseur. Les observations sont réalisées en transmission et les images enregistrées et analysées avec le logiciel IM 1000 (Leica).

Pour chaque émulsion, trois lamelles ont été réalisées à partir de différentes zones de l'échantillon et chaque lamelle a fait l'objet de trois observations dans le but de déterminer la taille et l'organisation des gouttelettes et de s'assurer de l'homogénéité du produit testé.

#### 1.2. Granulométrie laser

##### 1.2.1.Principe

La granulométrie laser utilise la projection d'un rayon lumineux sur les particules en suspension qui diffractent la lumière émise. La répartition spatiale des rayons diffractés, réfractés, réfléchis et absorbés, ou l'intensité du rayonnement diffracté selon les appareils, est fonction de la taille de chaque particule. Cette technique permet ainsi de fournir une distribution granulométrique d'une population de particules. C'est une méthode très précise, rapide, utilisable pour une large gamme de tailles de particules et reproductible d'un échantillon à l'autre si ces derniers présentent le même indice de réfraction. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères et de tous types de poudre ainsi qu'aux émulsions. Dans les dispersions diluées, les particules diffusent la lumière indépendamment les unes des autres. C'est la diffusion simple de la lumière. Toutefois, dans les émulsions concentrées non diluées, les particules sont assez nombreuses pour que la lumière diffusée par une particule serve de lumière incidente pour une ou plusieurs gouttelettes présentes dans le volume de diffusion. Les phénomènes d'incidence multiple entrent alors en jeu et des interférences ont lieu entre les ondes diffusées par les particules, ce qui induit un biais dans l'analyse (Tourbin, 2006). Ainsi, pour éviter les effets de diffusion multiple, les échantillons analysés par diffraction de la lumière

doivent être dilués à des très faibles concentrations de gouttelettes (<0,05 % en masse) (Chanamai et al., 2002; Hayati et al., 2009).

La norme française NF 13320 précise la théorie et les bonnes conditions d'utilisation des granulomètres laser.

Au préalable de toute mesure, il est indispensable de connaître, ou déterminer s'il y a lieu, l'indice de réfraction de la phase mesurée (la phase grasse dans notre cas).

### 1.2.2. Détermination de l'indice de réfraction

La connaissance de l'indice de réfraction de la phase grasse est nécessaire pour déterminer la taille des gouttelettes de l'émulsion sur la base de la théorie de la diffusion de Mie.

La partie réelle (1,45) a été déterminée par une mesure de l'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre électronique Refracto 30PX/GS (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suisse). La partie imaginaire, qui prend en compte tous les autres phénomènes, hormis la diffusion, qui ont lieu à la surface ou à l'intérieur des gouttelettes, tels que l'absorption ou la réflexion, a été choisie, en accord avec l'apparence des gouttelettes observées avec le microscope optique, comme égale à 0,00i. Ainsi, un indice de réfraction de 1,45-0,00i a été utilisé pour déterminer la granulométrie des émulsions.

### 1.2.3. Mesures

La taille des gouttelettes ainsi que la distribution de tailles des gouttelettes pour chaque émulsion ont été mesurées par diffusion statique de la lumière (SLS) à travers l'utilisation d'un granulomètre à diffraction laser SALD-7500 nano (Shimadzu France, Marne la Vallée, France). Celui-ci est équipé d'un laser semi-conducteur violet (405 nm) et d'un système optique à transformation inverse de Fourier (les faisceaux convergent avant l'échantillon et non après).

Pour éviter les effets de diffusion multiple, les échantillons d'émulsions (5 µL), prélevés à l'aide d'une micropipette Ergonomic High Performance de 0,5-10 µL (VWR International S.A.S, Fontenay-sous-Bois, France), sont dilués avec de l'eau ultra-pure pour obtenir un indice d'absorption compris entre 0,120 et 0,160. Une plaque d'agitation ajoutée dans la cuve (7 cm<sup>3</sup>) permet de mélanger les émulsions tout au long de la mesure et, ainsi, d'assurer une dispersion homogène.

Les données concernant la taille des gouttelettes et la distribution de tailles des gouttelettes ont été collectées et exploitées à l'aide du logiciel Wing SALD II (Shimadzu France, Marne la Vallée, France). Elles sont représentées sous la forme de la loi de distribution de type log-normal.

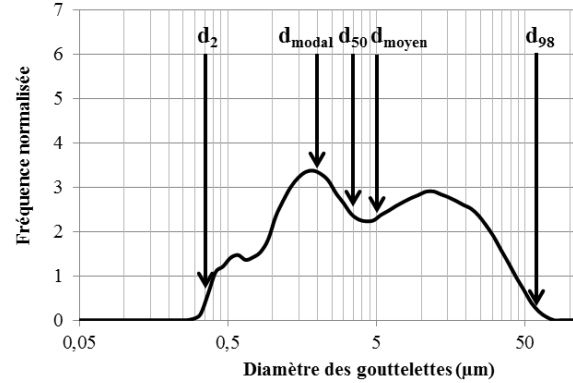
Trois répétitions ont été réalisées pour chaque émulsion.

### 1.2.4. Traitement des données

La taille des gouttelettes ainsi que la distribution de tailles des gouttelettes pour chaque émulsion ont été obtenues à travers cinq variables (**Figure 23**) :

- le diamètre modal, diamètre le plus fréquent dans l'émulsion,  $d_{\text{modal}}$ ,
- le diamètre moyen,  $d_{\text{moyen}}$ ,

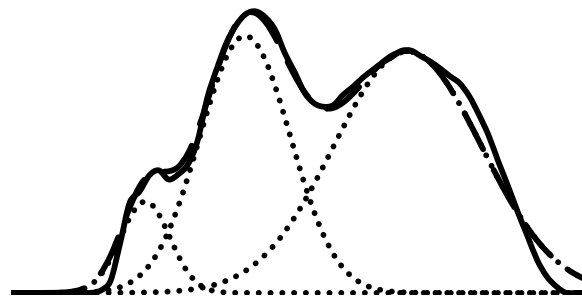
- les fractiles  $d_2$ ,  $d_{50}$  (le diamètre médian) et  $d_{98}$  représentant la gamme des tailles présentes.



**Figure 23 :** Variables représentées sur une distribution en volume des tailles de gouttelettes

Ces variables ont été rapportées à la fois en volume et en nombre. En effet, les deux types de distribution apportent des informations complémentaires quant à la microstructure des émulsions.

Outre le logiciel Wing SALD II, qui fournit une représentation des tailles des gouttelettes et de leur distribution, le logiciel Fityk (Wojdyr, 2010) a été utilisé pour déterminer, notamment, la proportion (%) de chacune des populations de gouttelettes. Cette application d'analyse des données et d'ajustement de courbes permet de modéliser les courbes granulométriques (**Figure 24**) sur la base de distributions gaussiennes. Les distributions granulométriques des crèmes de l'étude étant de type log-normal, Fityk a été utilisé en base logarithmique.



**Figure 24 :** Modélisation avec Fityk (tiret cadratin) des données granulométriques (trait plein) en sommant les aires de chaque population (pointillé)

Pour chaque population ont été déterminées la taille majoritaire de la population, l'aire sous le pic, la hauteur et la largeur à la base du pic.

### 1.3. Potentiel zêta

#### 1.3.1.Principe

Comme expliqué dans la Partie 1 Paragraphe 2.1.2., la connaissance du potentiel zêta d'une émulsion permet d'interpréter certains phénomènes physiques comme l'agrégation.

Le potentiel électrostatique décroît de manière exponentielle lorsqu'il est mesuré de plus en plus loin de la surface de la gouttelette jusqu'à atteindre parfois une valeur nulle au cœur de la



solution. Le potentiel zêta est mesuré au niveau du plan de glissement de la gouttelette, situé à la limite de la double couche ionique de solvatation, où les particules interagissent.

La conductivité et le pH du système ainsi que les caractéristiques des gouttelettes sont des paramètres très influents pour la détermination du potentiel électrostatique. En effet :

- le fait de varier la force ionique du système induit un changement de la position du plan de cisaillement et donc de la valeur du potentiel zêta.
- quand le pH augmente, la polarité de la charge de surface s'inverse de part et d'autre du point isoélectrique.
- la taille, la forme et les aspérités de surface des particules ont également une incidence sur le potentiel-zêta.

Les mesures de potentiel zêta ont été conduites d'après une technique d'électrophorèse. Lors de la mesure, la dispersion est parcourue par un champ électrique qui provoque la migration des particules vers le pôle + ou – selon leur charge. Pendant leur migration, les particules sont exposées à un laser monochromatique et diffusent la lumière reçue. La fréquence de la lumière est modifiée en fonction de la vitesse du déplacement selon l'effet Doppler. La variation de fréquence, fonction de la mobilité des particules, permet d'accéder au potentiel zêta des particules.

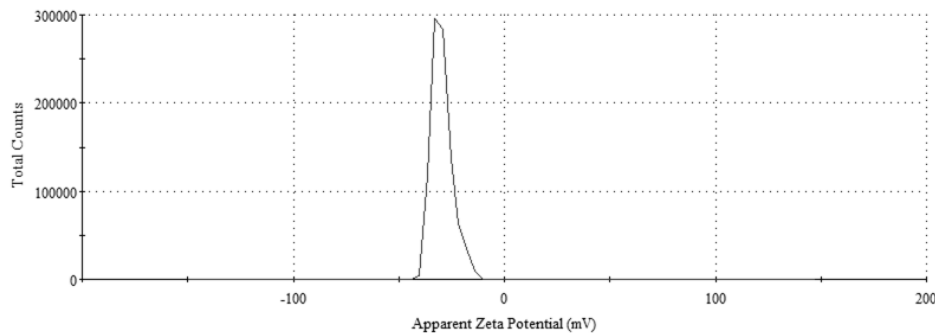
### 1.3.2. Mesures

Ainsi, dans le but d'étudier l'impact de la composition des émulsions sur les propriétés de surface des gouttelettes, indépendamment des variations de pH et de conductivité, ces 2 paramètres ont été ajustés pour être comparables pour l'ensemble des émulsions analysées d'après le protocole établi par Rossano (2014). Les émulsions ont été diluées à 0,5% en masse, dans une solution contenant du NaCl à  $10^{-4}$  M dans de l'eau ultrapure. La conductivité de la solution de dilution est de  $1,70 \mu\text{S}/\text{cm}$  telle que mesurée par un conductimètre EL 30 équipé d'une sonde de conductivité LE 703 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suisse). Le pH des échantillons a ensuite été mesuré et ajusté à pH 6 en utilisant une solution soit de NaOH (0,4 M), soit de HCl (0,4 M), les échantillons étant maintenus sous agitation magnétique jusqu'à la mesure. La cellule est remplie à l'aide d'une seringue sans aiguille de 5 mL (Terumo Europe N.V., Leuven, Belgique). Chaque mesure est effectuée après s'être assuré de l'absence de bulle d'air. Le logiciel Zetasizer (version 7.11) adapte automatiquement l'intensité du faisceau laser en fonction de l'opacité des solutions lors de la mesure.

La mesure de potentiel zêta des émulsions a été effectuée grâce à un Zetasizer Nano series (Malvern Instruments, Malvern, Royaume-Uni) utilisant des cellules à usage unique « Folded capillary cells » (Malvern Instruments, Malvern, Royaume-Uni).

Le traitement des données a été réalisé directement par le logiciel de l'appareil, d'après le modèle de Smoluchowski avec pour indice de réfraction des gouttelettes, l'indice précédemment déterminé à 1,45 (Chapitre 2 Paragraphe 1.2.2) et comme viscosité et constante diélectrique de la phase continue celles de l'eau à 25°C. Cette équation décrit l'évolution de particules pouvant s'agglomérer pour former des particules plus grosses, ou se fragmenter en particules plus petites.

Le graphe ainsi obtenu (**Figure 25**) est une représentation normale du potentiel zêta. La valeur moyenne de cette répartition est le potentiel zêta retenu.



**Figure 25** : Graphe représentatif d'une mesure de potentiel-zêta

## 2. Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée HR-1 (TA Instruments, Guyancourt, France). Une géométrie cône-plan en aluminium (angle  $1^{\circ}59'38''$ , 40 mm de diamètre de diamètre, 47  $\mu\text{m}$  de troncature) a été utilisée pour les caractérisations de viscoélasticité et en écoulement aux gradients de cisaillement faibles à peu élevés. Une géométrie plane en aluminium (60 mm de diamètre, 100  $\mu\text{m}$  de troncature) a été choisie pour effectuer seulement les mesures en écoulement aux gradients de cisaillement élevés. Cette géométrie permettant d'éviter l'éjection du produit lors de la mesure.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées aux faibles déformations et/ou contraintes, en régime oscillant, pour caractériser les propriétés viscoélastiques des crèmes et des solutions et en régime permanent pour caractériser leurs propriétés d'écoulement.

Trois répétitions ont été réalisées pour chaque test et chaque crème. Sauf mention contraire, l'ensemble des mesures ont été effectuées à 25°C.

### 2.1. Tests préliminaires

Pour s'assurer que l'intégrité de la structure des échantillons est conservée au mieux, des précautions ont été prises (piège à solvant, descente de la tête de mesure à vitesse exponentielle décroissante, ...). Il a notamment été déterminé que le fait de prélever les produits à la spatule plutôt qu'à la micropipette pour les déposer sur le plan métallique affectait moins leur structure (résultats non montrés) : le prélèvement à la spatule a donc été adopté pour la suite de l'étude.

En outre, un test a été réalisé pour déterminer le temps de repos nécessaire à chaque produit pour relaxer avant de pouvoir être caractérisé. Pour cela, une fois l'échantillon positionné dans l'entrefer de la géométrie, ses propriétés viscoélastiques ont été suivies au cours du temps, pendant 900 s, dans le domaine de comportement viscoélastique linéaire à une fréquence de 1Hz. La valeur finale du module de conservation  $G'$  a été relevée et le temps de relaxation,  $t_{90\%G'}$ , a été défini comme le temps au bout duquel la valeur du module a atteint 90% de cette valeur.

Ce temps peut être assimilé à un temps de restructuration du produit, durant lequel les liaisons élastiques se reforment après avoir été cassées ou partiellement dénaturées. D'après les résultats obtenus (**Tableau 9**), un temps de repos de 2 min a été choisi pour la suite de l'étude car cette durée est suffisante pour que chacune des émulsions et solutions relaxe.

**Tableau 9** : Temps de relaxation des émulsions (à gauche) et des solutions (à droite)

| Code       | Temps de relaxation (s) | Code     | Temps de relaxation (s) |
|------------|-------------------------|----------|-------------------------|
| Contrôle10 | <15                     | H0X0,3A0 | <15                     |
| H10X0,3A0  | 72 ± 18                 | H0X0,7A0 | 22 ± 3                  |
| H10X0,7A0  | 26 ± 3                  | H0X1A0   | 16 ± 1                  |
| H10X1A0    | 23 ± 2                  | H0X2A0   | 22 ± 7                  |
| H10X0A1    | 67 ± 2                  | H0X3A0   | <15                     |
| H10X0A5    | 85 ± 30                 |          |                         |
| Contrôle20 | <15                     |          |                         |
| H20X0,3A0  | 99 ± 10                 |          |                         |
| H20X0,7A0  | <15                     |          |                         |
| H20X1A0    | <15                     |          |                         |
| H20X0A1    | 44 ± 2                  |          |                         |
| H20X0A5    | 117 ± 1                 |          |                         |
| Contrôle30 | <15                     |          |                         |
| H30X1A0    | <15                     |          |                         |

Un dernier test préliminaire a été effectué dans le but de déterminer la température de l'étude. Pour cela, un balayage en température a été exécuté, à déformation (dans le DLVE) et fréquence (1 Hz) imposées, entre 15 et 35 °C (0,5 °C/min) à raison de 5 s/point. Cette analyse avait pour objectif d'étudier les variations des propriétés viscoélastiques entre 25 °C et 32 °C (température de surface de la peau).

A l'issue de cette expérience, le choix de travailler à 25°C pour tous les tests a été validé puisque les variations des propriétés viscoélastiques entre 25 et 32 °C sont minimales ( $\leq 5\%$ ).

## 2.2. Ecoulement

La mesure en régime permanent d'écoulement a été réalisée en utilisant 2 dispositifs bien distincts : le rhéomètre rotatif (pour les émulsions et les solutions de polymères) et un viscosimètre à bille roulante (pour les solutions de gomme acacia). L'objectif est de caractériser chaque produit de manière la plus complète possible, en adoptant l'appareillage le plus adapté.

### 2.2.1. Mesure d'écoulement avec le rhéomètre rotatif HR1

Pour déterminer le comportement en écoulement des produits sur une large gamme de cisaillement, deux types de tests ont été réalisés :

- en réponse immédiate, ne tenant pas compte de l'effet du temps d'application du cisaillement sur la réponse du produit (balayage classique), et donc de l'éventuelle thixotropie ;
- en mesure à l'équilibre, permettant de caractériser les propriétés en effaçant l'impact du temps.

Deux rampes continues croissantes classiques, sur des gammes de cisaillement complémentaires, une fois le produit relaxé et à la température fixée de 25°C, ont été effectuées :

- de  $10^{-3}$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$ , effectuée en 300 s, avec la géométrie cône-plan (angle  $1^{\circ}59'38''$ , 40 mm de diamètre de diamètre, 47  $\mu\text{m}$  de troncature),
- de  $10^{-2}$  à  $80000 \text{ s}^{-1}$ , effectuée en 300 s, avec la géométrie plane (60 mm de diamètre, 100  $\mu\text{m}$  de troncature).

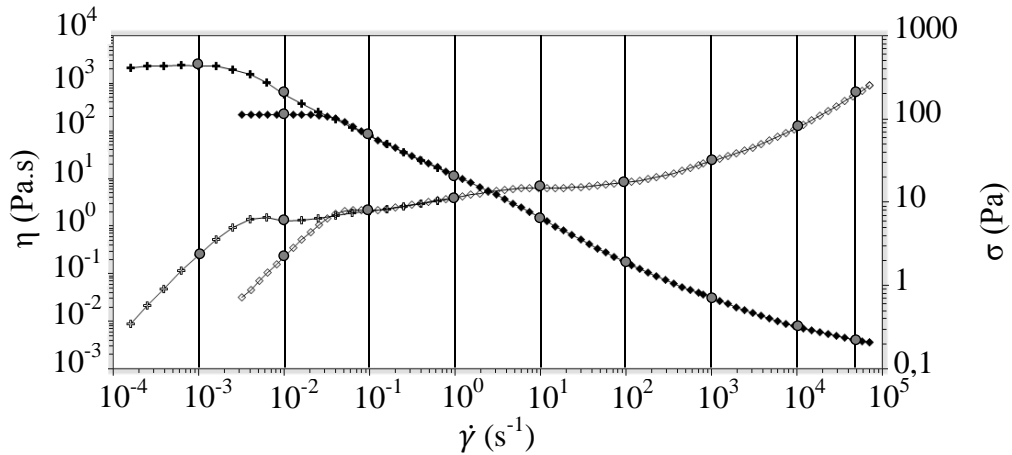
Les données ont été collectées à raison de 10 points par décade.

Un balayage en gradient de cisaillement croissant, a également été réalisé en mode « écoulement à l'équilibre ». Cette rampe croissante avec variation exponentielle du taux de cisaillement a été exécutée entre  $10^{-5}$  et  $8000 \text{ s}^{-1}$  à raison de 5 points collectés par décade. Chaque cisaillement est appliqué jusqu'à obtenir une valeur de contrainte constante sur 3 paliers consécutifs de 10 s ( $\pm 5\%$ ), le tout dans la limite de 180 s par palier de gradient.

La gamme de cisaillement appliquée au système permet de faire le lien avec l'analyse sensorielle. En effet, les contraintes et viscosités relevées dans l'intervalle de  $10^4$  à  $10^5 \text{ s}^{-1}$  sont considérées comme similaires à celles ressenties lors de l'application du produit. (Brunner, 2006; Stern, 1987)(cf. Partie 1 Chapitre 3 Paragraphe 2).

Les courbes représentant l'évolution de la contrainte et de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement ont donc été obtenues pour chacun des tests. Elles ont permis de valider la méthode d'analyse puisque les deux courbes classiques sont superposables sur une large gamme de cisaillement. De plus, bien que les rampes classiques et avec équilibration n'exercent pas la même sollicitation sur l'échantillon, il a été possible de superposer les courbes à partir de  $1 \text{ s}^{-1}$ ; ce résultat indique que l'effet de thixotropie n'est plus observé au-delà de ce gradient de cisaillement.

Un exemple de résultats, combinant ces 3 protocoles d'écoulement, est donné en **Figure 26**.



**Figure 26 :** Superposition des courbes de viscosités (symboles pleins) et de contraintes (symboles vides) en fonction du cisaillement avec (croix) et sans (losange) équilibration. Les valeurs de contrainte et de viscosité sont relevées aux points d'intérêt (ronds gris)

Les comportements des fluides rhéofluidifiants sans contrainte seuil ont été modélisés en utilisant le modèle de Carreau décrit par l'équation suivante (4) (Macosko, 1994)(Macosko, 1994) :

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) (1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (4)$$

Ce modèle est adapté car il tient compte des limites du comportement rhéologique. En effet, on observe généralement un comportement newtonien, avec un plateau de viscosité, noté  $\eta_0$ , à très faible cisaillement car les macromolécules ont le temps de relaxer, sans se désenchevêtrer ni s'aligner dans le sens de l'écoulement. De plus, un second plateau de viscosité, noté  $\eta_{\infty}$ , apparaît, aux cisaillements élevés : la viscosité,  $\eta$ , est alors indépendante de la vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}$ . Ce modèle permet également de déterminer le temps de rhéofluidification,  $\lambda$ , ainsi que la pente de rhéofluidification,  $n$ . Cependant, ce dernier paramètre étant sensiblement dépendant de la gamme de cisaillement considérée, les pentes de rhéofluidification ont été déterminées, sur plusieurs intervalles de cisaillement à l'aide de la loi puissance donnée par l'équation (5) (modèle d'Ostwald-de-Waele), et cela pour tous les fluides de l'étude, qu'ils présentent une contrainte seuil ou non.

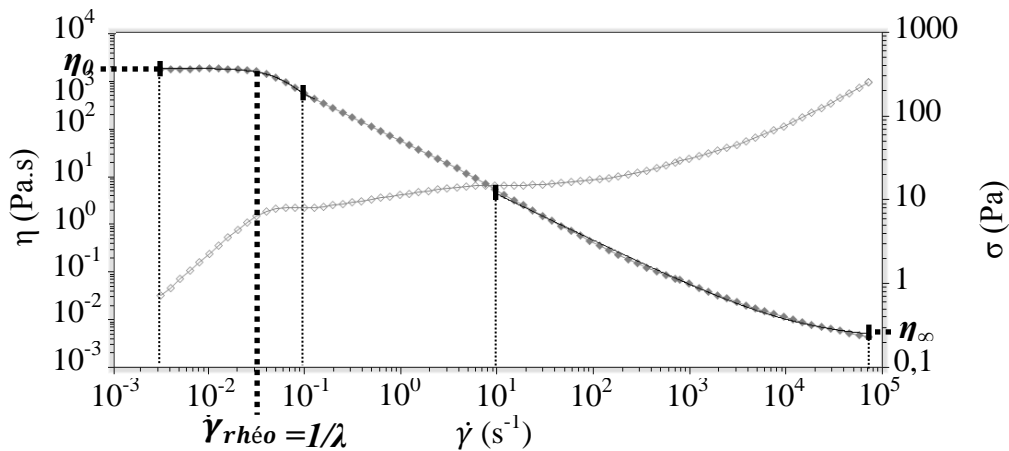
$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

Un comportement rhéofluidifiant est caractérisé par une valeur de  $n$  inférieure à 1. Le fluide est d'autant plus rhéofluidifiant que  $n$  est faible.  $k$  est l'indice de consistance du produit.

De nombreux paramètres ont ainsi été relevés, pour chaque produit, sur les courbes d'écoulement de chacun des produits de l'étude :

- les valeurs de contrainte (exprimée en Pa) relevées à chaque décade entre deux gradients de cisaillement:
  - $10^{-3}$  et  $1 \text{ s}^{-1}$  pour les courbes avec équilibration codées respectivement  $\sigma_{\text{équil.}}(10^{-3})$ ,  $\sigma_{\text{équil.}}(10^{-2})$ ,  $\sigma_{\text{équil.}}(10^{-1})$  et  $\sigma_{\text{équil.}}(10^0)$ ,

- $10^{-2}$  et  $10^3 \text{ s}^{-1}$  pour les courbes classiques avec la géométrie cône-plan codées de  $\sigma(10^{-2})$  à  $\sigma(10^3)$ ,
- $10^3$  et  $10^4 \text{ s}^{-1}$  pour les courbes classiques avec la géométrie plane codée  $\sigma(10^4)$
- $10^5 \text{ s}^{-1}$  en modélisant la courbe à l'aide du modèle de Carreau codée  $\sigma(10^5)$ ,
- les valeurs de viscosité (exprimées en Pa.s) aux mêmes décades que ci-dessus, codées  $\eta$ (gradient de cisaillement),
- les valeurs de contrainte et de viscosité à  $50000 \text{ s}^{-1}$ , notées respectivement  $\sigma(50000)$  et  $\eta(50000)$ , pour les courbes classiques avec la géométrie plane, les valeurs de viscosité à cisaillements nul,  $\eta_0$ , avec et sans équilibration (modélisation des courbes jusqu'à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et infini,  $\eta_\infty$  (modélisation entre  $10^1$  et  $80000 \text{ s}^{-1}$ ) (**Figure 27**),
- le temps de rhéofluidification,  $\lambda$ , et le cisaillement de rhéofluidification,  $\dot{\gamma}_{rhéo}$ , avec et sans équilibration (modélisation des courbes jusqu'à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (**Figure 27**),



**Figure 27 :** Représentation d'une courbe, sans équilibration, de viscosité (symboles pleins) et de contrainte (symboles vides) en fonction du cisaillement – Modélisation avec le modèle de Carreau aux faibles et aux forts taux de cisaillement

- la pente de rhéofluidification,  $n$ , sur plusieurs intervalles (toutes les décades entre  $10^{-3}$  et  $1 \text{ s}^{-1}$  avec équilibration et entre  $10^{-2}$  et  $10^5 \text{ s}^{-1}$  sans), en utilisant la loi puissance codée respectivement de  $n_{\text{équil.}}(10^{-3}-10^{-2})$  à  $n_{\text{équil.}}(10^{-1}-10^0)$  et de  $n(10^{-2}-10^{-1})$  à  $n(10^4-10^5)$ ,
- la contrainte critique de rhéofluidification (avec et sans équilibration) quand elle existe, déterminée à l'aide de la méthode des tangentes, codée  $\sigma_{\text{crit.rhéo.équil.}}$  avec équilibration et  $\sigma_{\text{crit.rhéo. sans}}$ ,
- la contrainte critique d'écoulement (avec et sans équilibration) quand elle existe, codée  $\sigma_{\text{crit.écoul.}}$ .

Cette étape de caractérisation a permis de déterminer les propriétés en écoulement des émulsions et des solutions du système, à l'exception des solutions de gomme acacia, qui représentent un cas particulier présenté ci-dessous.

### 2.2.2. Mesure d'écoulement avec un viscosimètre à bille roulante

Le principe du viscosimètre à bille roulante est basé sur la loi de Stoke : la durée de roulement d'une bille sous l'impact de la gravité est déterminée dans un tube cylindrique incliné rempli du liquide à caractériser. La viscosité dynamique et/ou cinématique (si la densité est connue) ainsi que la viscosité intrinsèque (liée au volume hydrodynamique) peuvent ainsi être caractérisées.

Cette mesure d'écoulement a été réalisée à 25°C avec un microviscosimètre automatique AMVn (Anton Paar, Graz, Autriche) équipé d'un capillaire de 1,6 mm de diamètre de 17,9 cm de long dans lequel se déplace une bille en acier inoxydable (DIN : 1,4125) de 1,5 mm de diamètre. Pour déterminer le comportement des solutions, la mesure a été faite avec un angle d'inclinaison décroissant entre 80 et 15°.

### 2.3. Viscoélasticité en mode dynamique

Les tests dynamiques sont réalisés en rhéométrie oscillante, en imposant au fluide un mouvement harmonique de faible amplitude. Il est nécessaire de travailler dans le régime linéaire, correspondant au domaine pour lequel le matériau peut être déformé sans modification de sa structure microscopique : la sollicitation ne provoque pas d'altération des interactions responsables du caractère solide des échantillons. Dans ce domaine, les amplitudes de la contrainte et de la déformation restent proportionnelles. Le fluide est alors soumis à une déformation sinusoïdale de fréquence et d'amplitude connues.

Lorsqu'une déformation de cisaillement sinusoïdale est appliquée à un matériau présentant un comportement viscoélastique linéaire, la contrainte correspondante est également sinusoïdale. Cependant, elle présente un déphasage,  $\delta$ , avec la déformation. La déformation  $\gamma(t)$  et la contrainte  $\sigma(t)$  sont alors définies, en notation complexe, par l'équation (6) :

$$\begin{cases} \gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \\ \sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \end{cases} \quad (6)$$

où  $\gamma_0$  et  $\sigma_0$  sont les amplitudes maximales de la déformation et de la contrainte, respectivement,  $\omega$ , la fréquence angulaire,  $\delta$ , l'angle de déphasage, et  $t$ , le temps.

La contrainte et la déformation sont reliées par un module de rigidité complexe,  $G^*$ . Ce dernier est défini, à tout instant, comme le rapport de la contrainte sur la déformation, i.e. (7) :

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (7)$$

Ce module peut se décomposer en une partie réelle, appelée module de conservation ou module élastique, notée  $G'$  (Pa), en phase avec la sollicitation, et une partie imaginaire,  $G''$  (Pa), appelée module de perte ou module visqueux, en déphasage de  $\pi/2$ . Ainsi (8) :

$$G^* = G' + iG'' \text{ avec } G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ et } G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (8)$$

Le facteur de perte est défini comme le rapport du module de perte sur le module de conservation (9) :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (9)$$

L'angle de perte  $\delta$  prend différentes valeurs suivant le caractère viscoélastique du matériau étudié :

- $\delta = 0$  dans le cas d'un solide élastique idéal,
- $\delta = \pi/2$  dans le cas d'un liquide visqueux idéal.
- $0 \leq \delta \leq \pi/2$  pour un matériau viscoélastique.

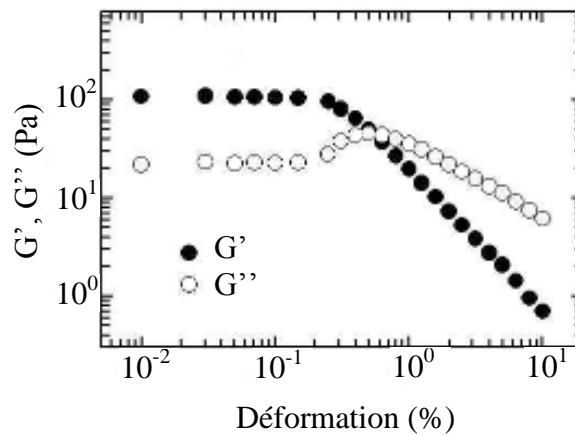
Deux types d'expériences peuvent être réalisés : des tests pour lesquels l'amplitude (contrainte ou déformation) varie, ainsi que des tests de balayage en fréquence (fréquence d'oscillation).

### 2.3.1. Balayage en déformation

Un test non destructif d'oscillations de faible amplitude a été réalisé. Après une période de repos de 2 min une fois l'échantillon placé dans l'entrefer de la géométrie, un premier balayage, préliminaire, croissant en déformation, de 0,01 à 100 %, a été effectué à la fréquence de 1Hz (mode logarithmique, 10 points/décade). Cette mesure a visé à déterminer les valeurs de modules  $G'$  et  $G''$  ainsi que  $\tan \delta$  dans et aux limites du domaine linéaire viscoélastique (DLVE).

Au cours du balayage en déformation, les modules élastique et visqueux (et donc le  $\tan \delta$ ) restent constants jusqu'à une certaine valeur de déformation et de contrainte associée. Les valeurs de ces trois grandeurs caractéristiques au niveau du plateau ont été relevées pour chaque échantillon. Au-delà de cette valeur critique de déformation, propre à chaque fluide,  $G'$  devient dépendant de la déformation et diminue. Ce phénomène peut être interprété comme la conséquence des premières ruptures au sein du matériau. La sortie de linéarité est déterminée au point pour lequel le module perd 90% de sa valeur au plateau (Korhonen et al., 2002). Les valeurs de déformation et de contrainte correspondantes, notées respectivement  $\gamma_{90\%G'}$  et  $\sigma_{90\%G'}$ , ont été déterminées pour chacun des produits. En sortie du DLVE, deux comportements pour  $G''$  peuvent être observés : soit la valeur de  $G''$  chute directement, soit celle-ci augmente avant de chuter, formant ainsi un pic de  $G''$ , dans le cas d'une structure de type gel, comme illustré sur la figure suivante (**Figure 28**).

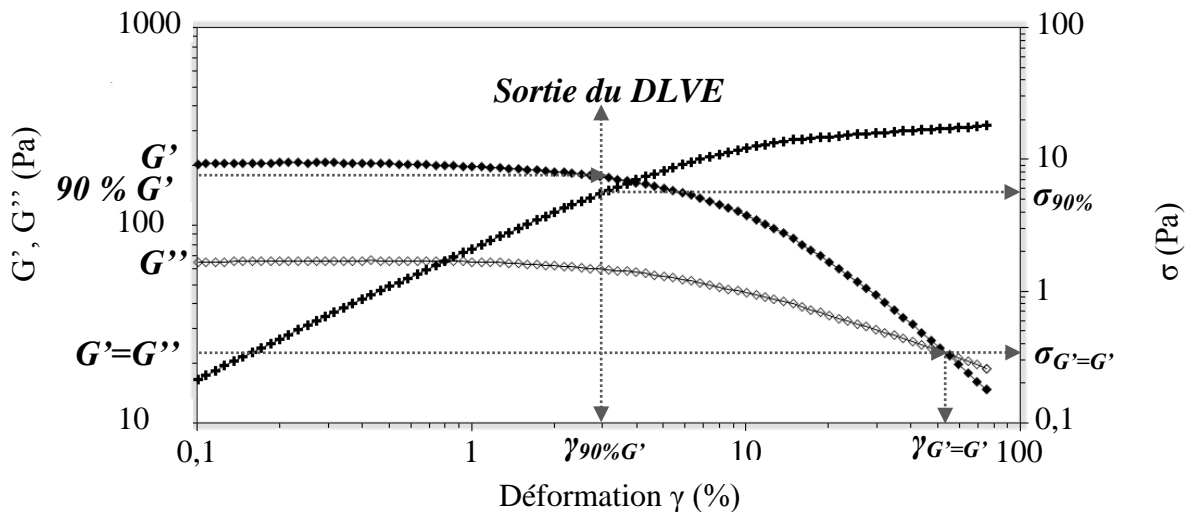




**Figure 28 :** Courbe de balayage en déformation présentant un pic de  $G''$  en sortie du DLVE issue de Hyun et al. (2011)

Les valeurs des modules élastique et visqueux, de la déformation et de la contrainte correspondant au point de croisement des courbes de  $G'$  et  $G''$  ont été relevées. Elles sont notées  $G'=G''$ ,  $\gamma_{G'=G''}$  et  $\sigma_{G'=G''}$  respectivement. Ces dernières caractérisent une perte des propriétés viscoélastiques des produits et la transition vers leur processus d'écoulement.

Une fois le premier balayage réalisé, permettant de cerner le domaine de déformation intéressant pour chaque émulsion, un second balayage croisant en déformation a été exécuté, sur une gamme de déformation réduite, propre à chaque produit, pour appréhender avec davantage de précision ces valeurs d'intérêt (30 points/décade). Ces dernières sont représentées sur la figure qui suit (**Figure 29**).



**Figure 29 :** Evolution des propriétés viscoélastiques lors d'un balayage en déformation  
Légendes :  $G'$  ( $\blacklozenge$ ),  $G''$  ( $\diamond$ ), contrainte  $\sigma$  ( $+$ )

### 2.3.2. Balayage en fréquence

Après que la zone linéaire ait été établie et étudiée, un balayage en fréquence a été effectué pour explorer le comportement viscoélastique des produits à différentes échelles de

temps d'observation. L'amplitude de déformation est choisie dans le DLVE afin de ne pas altérer la structure des produits ; cette déformation a été fixée pour chaque produit à la moitié de  $\gamma_{90\%G}$ .

Le domaine de fréquences étudié est de 10 à 0,01 Hz, en mode logarithmique, 10 points/décade. Chaque profil a été exploité en relevant les valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  à chaque décade de fréquence (0,01 ; 0,1 ; 1 et 10 Hz), ainsi qu'en déterminant la pente de chaque courbe dans chacune des décades afin de caractériser la dépendance en fréquence.

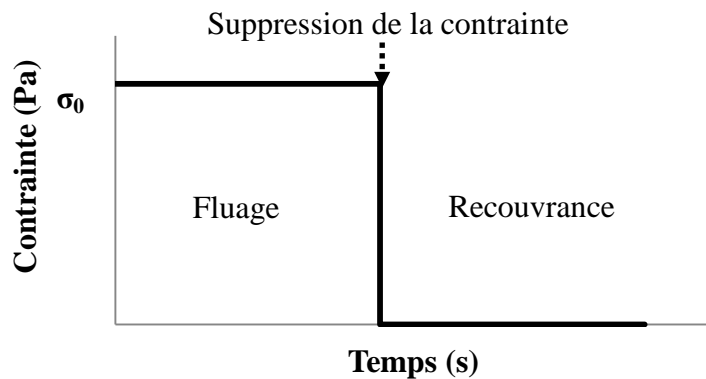
#### 2.4. Essais de fluage/recouvrance

L'essai de fluage consiste à appliquer une contrainte d'amplitude  $\sigma_0$  constante au matériau et à mesurer la déformation qui en résulte au cours du temps. Cette déformation, fonction du temps,  $\gamma(t)$ , est reliée à la contrainte par la complaisance de fluage, notée  $J(t)$ , par la relation suivante (10) :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad (10)$$

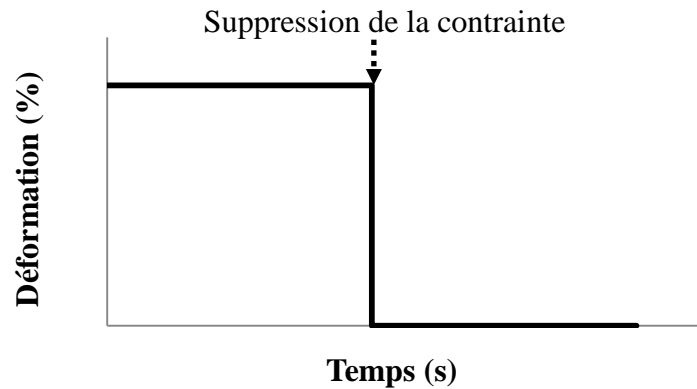
L'évolution de la déformation du matériau après la suppression de la contrainte (**Figure 30**) correspond à la période de recouvrance (Miner, 1993).

Les complaisances s'expriment en  $\text{Pa}^{-1}$  (Sherman, 1970).



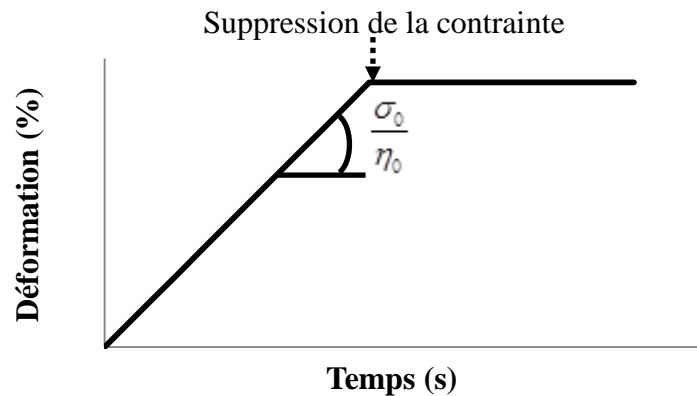
**Figure 30** : Représentation de l'évolution de la contrainte au cours du temps lors du test de fluage-recouvrance

Pour un solide parfait, purement élastique, lorsqu'une contrainte est appliquée, une déformation apparaît immédiatement, constante et proportionnelle à la contrainte. Dès que la contrainte est supprimée, la déformation s'annule (**Figure 31**). La déformation élastique est donc instantanée et totalement récupérable. Le solide parfait est modélisé par un ressort de complaisance élastique  $J$  (l'inverse du modèle de Hooke  $G$ ). Sa fonction fluage est alors  $f(t) = J$ .



**Figure 31 :** Représentation de l'évolution de la déformation en fonction du temps avant et après suppression de la contrainte dans le cas d'un solide parfait

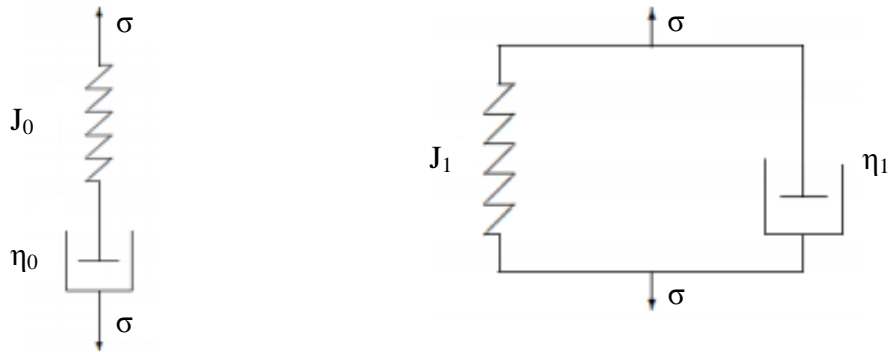
Dans le cas d'un liquide purement visqueux, la déformation croît linéairement avec le temps lorsqu'il est soumis à une contrainte constante : le matériau s'écoule ainsi indéfiniment. Lorsque la contrainte est supprimée, la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait à l'instant où la contrainte a été éliminée (**Figure 32**). La déformation est donc irréversible. Le liquide parfait est modélisé par un amortisseur de viscosité  $\eta_0$ . Sa fonction fluage est alors  $f(t) = t/\eta_0$ .



**Figure 32 :** Représentation de l'évolution de la déformation en fonction du temps avant et après suppression de la contrainte dans le cas d'un liquide purement visqueux

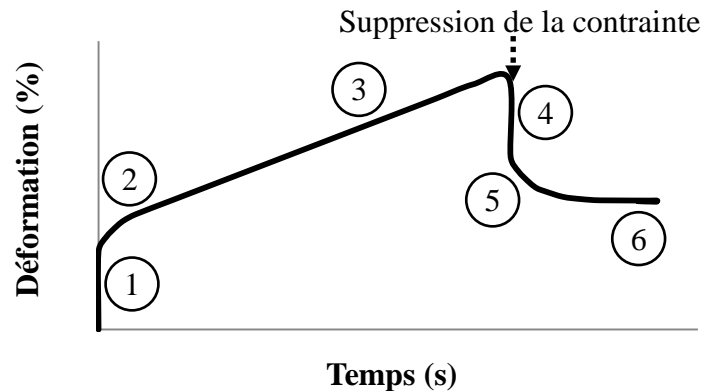
Un matériau viscoélastique présente des propriétés mécaniques intermédiaires entre ces deux cas idéaux. Les systèmes viscoélastiques présentent ainsi à la fois un comportement solide élastique et liquide visqueux ; leur comportement peut être schématisé par différents assemblages de ressorts et d'amortisseurs (respectivement de complaisance  $J_0$  et de coefficient de viscosité  $\eta_0$ ), en série et/ou en parallèle. En particulier, les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt, relativement simples et couramment utilisés, permettent d'illustrer les propriétés viscoélastiques des émulsions. Le modèle de Maxwell associant en série un ressort et un amortisseur décrit un fluide de déformation élastique instantanée récupérable (ressort) et retardée irréversible (amortisseur). Le modèle de Kelvin-Voigt, quant à lui, consiste en un ressort, de complaisance  $J_1$ , et un

amortisseur, de viscosité associée  $\eta_1$  en parallèle. Il représente un fluide de déformation retardée (amortisseur) mais réversible (ressort) (**Figure 33**).



**Figure 33** : Modèles de Maxwell (gauche) et de Kelvin-Voigt (droite)

Dans le cas réel, les fluides sont des associations plus ou moins complexes d'unités de Maxwell et de Kelvin-Voigt.



**Figure 34**: Représentation de l'évolution de la déformation en fonction du temps lors d'un test de fluage-recouvrance pour un fluide viscoélastique

L'évolution de la déformation du fluide en fonction du temps pour le test de fluage peut alors être subdivisée en trois parties (**Figure 34**) :

- ① • la variation instantanée, illustrée par la complaisance  $J_0$ , due aux ressorts du modèle de Maxwell,
- ② • la variation retardée, notée  $J_1$ , due aux unités de Kelvin-Voigt,
- ③ • la variation linéaire avec le temps, de pente  $1/\eta_0$ , correspondant au régime d'écoulement permanent newtonien de l'amortisseur.

L'obtention des valeurs de  $J_0$ ,  $J_1$  et  $\eta_0$  permet de décrire la structure interne des émulsions. De plus, ce test rend possible l'acquisition de la valeur de la déformation totale, et donc de la complaisance associée,  $J_{\max}$ , du système.

La recouvrance du système présente des caractéristiques différentes de celles observées lors du fluage. La régénération du système tend vers des temps infinis et ne peut être totale que dans le

cas de systèmes purement élastiques. La courbe de recouvrance ( $\sigma=0$  Pa), peut ainsi être scindée en trois phases :

- ④ • la variation instantanée correspondant aux ressorts dans Maxwell,  $J_M$ , théoriquement égale à la complaisance instantanée de l'étape de fluage,  $J_0$ ,
- ⑤ • la variation retardée, exponentielle,  $J_{KV}$ , théoriquement égale à la complaisance retardée de l'étape de fluage,  $J_1$ , si la mesure est effectuée dans le DLVE,
- ⑥ • la variation résiduelle, due aux amortisseurs des unités de Maxwell, correspondant à une déformation permanente irréversible, exprimée par la complaisance  $J_\infty$ .

Il existe ainsi une certaine symétrie entre les étapes de fluage et de recouvrance : le matériau passe d'un état d'équilibre à un nouvel état d'équilibre.

La recouvrance  $J_{KV}$  est obtenue par la relation suivante (11) :

$$J_{KV} = J_{\max} - J_\infty - J_M \quad (11)$$

Enfin, la contribution (en %) de chaque composant ( $J_{KV}$ ,  $J_M$  et  $J_\infty$ ) à la déformation maximale à laquelle est soumise le système ainsi que la recouvrance finale (%) du système, %R, sont calculés comme suit (12) (13) :

$$\%J_{\text{élément}} = \left[ \frac{J_{\text{élément}}}{J_{\max}} \right] \times 100 \quad (12)$$

$$\%R = \left[ \frac{J_{\max} - J_\infty}{J_{\max}} \right] \times 100 = 100 - \%J_\infty \quad (13)$$

Le calcul de ces différents paramètres permet une caractérisation complète des propriétés viscoélastiques, sollicitées de manière statique, des échantillons.

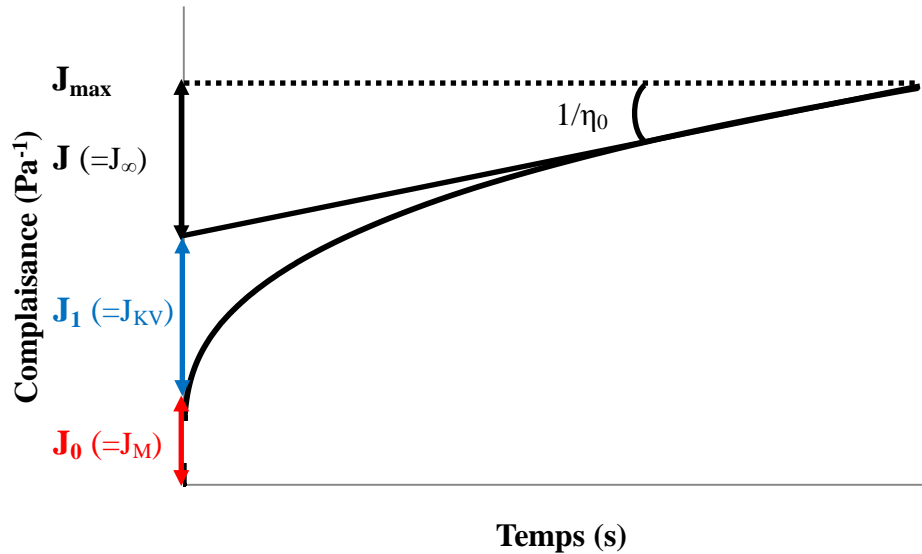
Dans le cas de notre étude, les propriétés viscoélastiques en mode statique ont été caractérisées, après le temps de repos nécessaire à l'équilibrage préalablement défini dans le Paragraphe 2.1.

Pour l'étape de fluage, la contrainte,  $\sigma_{\text{fluage}}$ , a été fixée à la valeur de contrainte correspondant à 50% de la déformation critique  $\gamma_{90\%G}$  de chaque produit ; cette contrainte est imposée pendant 500 s. La contrainte a ensuite été annulée et la déformation résultante a été suivie pendant 1500 s.

La symétrie entre les étapes de fluage et de recouvrance a été vérifiée pour valider la méthode choisie et la modélisation des courbes. La modélisation des courbes a permis de déterminer les valeurs d'intérêt suivantes :

- les déformations  $\gamma_0$ ,  $\gamma_{\max}$ ,  $\gamma_{KV}$ ,  $\gamma_M$  et  $\gamma_\infty$  relevées sur les courbes de fluage et de recouvrance,
- les complaisances  $J_0$ ,  $J_1$ ,  $J_M$ ,  $J_{\max}$ ,  $J_\infty$  et  $J_{KV}$ ,
- les pentes d'écoulement et les valeurs de  $\eta_0$  associées.

Ces vérifications effectuées, seule la courbe de fluage en complaisance, telle que représentée ci-dessous (**Figure 35**), a été retenue pour la suite de ce travail.



**Figure 35 :** Représentation d'une courbe de fluage type présentant les différents paramètres relevés et les complaisances équivalentes en recouvrance

La contribution de chaque élément (%) ainsi que la recouvrance finale (%) ont ensuite été calculées.

### 2.5. Combinaison d'oscillations et d'écoulement

Un test combinant mesures à faibles et fortes déformations a été mis en place dans le but de tester la réversibilité des formulations de l'étude i.e. leur capacité à retrouver leurs propriétés viscoélastiques après avoir été cisailées. La première étape a visé à cisailier le produit, de manière linéaire sur une gamme de 0,1 à 500 s<sup>-1</sup> en 2 min (1 s/point) pour altérer sa structure sans toutefois le dénaturer. La seconde étape a consisté à effectuer un balayage en temps à fréquence (1 Hz) et déformation (50% de  $\gamma_{90\%G'}$ ) fixées jusqu'à ce que le produit atteigne un équilibre. La durée de la seconde étape a été fixée à 20 min, temps suffisant pour que tous les produits aient relaxé. Cette expérience a permis de relever un temps de relaxation du produit pour lequel le module élastique du produit a atteint 90% de la valeur de  $G'$  à l'équilibre, noté  $t_{90\%G'2}$ , et la valeur des modules  $G'_2$  et  $G''_2$  ainsi que  $\tan \delta_2$  à l'équilibre.

En comparant ces valeurs avec celles du premier test de relaxation réalisé, sans sollicitation préalable (Paragraphe 2.1.), cette mesure a permis de caractériser la réversibilité de l'ensemble des solutions et mélanges après cisaillement. Cette propriété est exprimée en pourcentage de module ou de  $\tan \delta$  recouvré à la fin du test.

## 3. Caractérisation instrumentale de la texture

L'analyse instrumentale de la texture permet de caractériser les propriétés géométriques, mécaniques et de surface des produits et ainsi de déterminer les propriétés de texture des produits de l'étude.

La caractérisation instrumentale de la texture a été appréhendée à l'aide d'un texturomètre TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Cardiff, Royaume-Uni) équipé d'un capteur de force de 5 kg. Toutes les mesures ont été réalisées sur des échantillons ayant été placés dans un four peltier à température contrôlée, à 25 °C, par une unité de contrôle de température (Stable Micro Systems, Cardiff, Royaume-Uni). Les courbes obtenues ont été traitées avec le programme de traitement des données Texture Exponent 32 (version 5.0.6.0, 2010, Stable Micro Systems, Cardiff, Royaume-Uni).

Ces expériences sont basées sur le fait de déformer le produit, d'une façon complémentaire à la rhéologie rotative, et de mesurer sa réaction à la déformation appliquée : de la pénétration à l'étalement, en passant par la compression et l'analyse du filant, ou de l'extensibilité.

### 3.1. Pénétration

Le test de pénétration consiste à faire pénétrer une sonde dans le produit et à mesurer la force nécessaire pour atteindre une certaine profondeur et pour ensuite extraire la sonde du produit.

Différents tests de pénétration ont été réalisés, en faisant varier, notamment, la taille de la sonde et la vitesse de pénétration.

- deux sondes cylindriques de différents diamètres ont été utilisées ; la sonde P/0,5R (0,5'' de diamètre (127 mm), Delrin) et la sonde P/35 (35 mm de diamètre aluminium),
- les sondes ont pénétré dans le produit à 1,5 et 10 mm/s pour la première sonde et à 1 et 5 mm/s pour la seconde.

A la suite de tests préliminaires et en nous appuyant sur le travail de Gilbert et al. (2013a), nous avons décidé de travailler avec les pots de 90 mm de diamètre (500 mL de contenance) ; ces derniers impactant peu le comportement des émulsions lors d'un test de pénétration en l'absence d'effet de bord.

Ainsi, les tests de pénétration ont été réalisés en faisant pénétrer la sonde dans 25 mm de produit jusqu'à une profondeur de 15 mm avec diverses conditions (**Tableau 10**).

**Tableau 10** : Liste des différents tests réalisés en pénétration

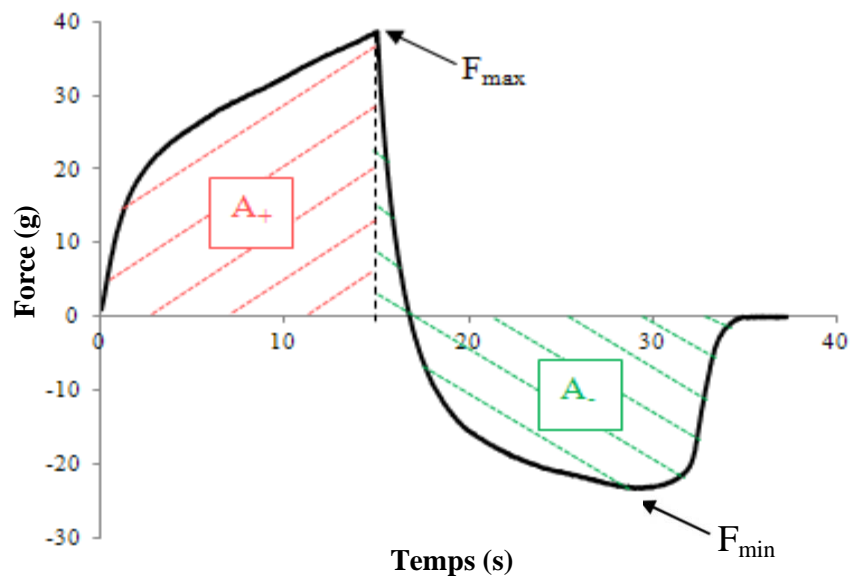
| Pot                       | Sonde utilisée | Vitesse de test (mm/s) |
|---------------------------|----------------|------------------------|
| 90 mm de diamètre, 500 mL | P/0,5R         | 1                      |
|                           |                | 5                      |
|                           |                | 10                     |
|                           | P/35           | 1                      |
|                           |                | 5                      |
|                           |                |                        |

L'expérience a consisté à faire pénétrer la sonde choisie dans le produit à la vitesse fixée sur une distance prédéfinie (15 mm) puis à l'en extraire à cette même vitesse. La courbe de la force exercée sur l'échantillon par la sonde (en g) en fonction du temps a été enregistrée pendant toute la durée du test. Différents paramètres ont pu en être extraits :

- la force maximale positive, notée  $F_{\max}$  (g), correspondant au point où la sonde atteint la distance maximale de pénétration,
- l'aire positive sous la courbe des valeurs de force jusqu'à  $F_{\max}$ , notée  $A_+$  (g.s), correspondant au travail de pénétration de la sonde,
- la force minimale,  $F_{\min}$  (g),
- l'aire négative sous la courbe,  $A_-$  (g.s), à partir de  $F_{\max}$ , correspondant au travail total de retrait de la sonde.

En effet, la force ne s'annule pas directement lors du retrait, elle reste positive un certain temps, dépendant du produit, puis devient négative. L'aire négative est, en réalité, la somme de ces deux aires données en valeurs négatives.

La **Figure 36** présente les différents paramètres relevés sur une courbe type résultant d'un test de pénétration.



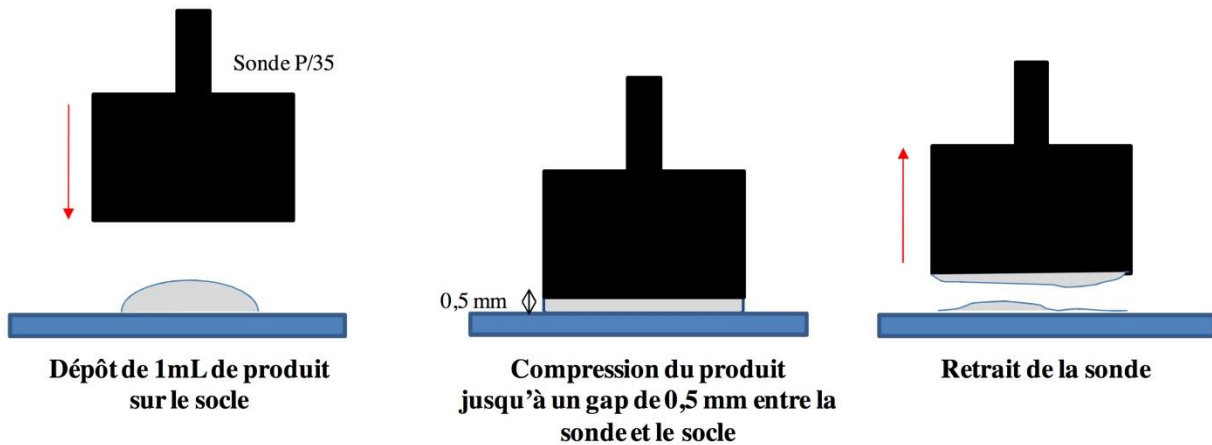
**Figure 36** : Représentation d'une courbe type de pénétration avec les paramètres d'intérêt (Gilbert, 2012b)

### 3.2. Compression

Ce test mesure la résistance que le produit présente à la compression perpendiculaire qui lui est appliquée.

Pour le test de compression, 1mL de produit a été déposé sur la base du texturomètre avec une pipette à déplacement positif équipée d'un ensemble capillaire-piston jetable Microman M250 (GILSON, Middleton, Etats-Unis) et compressé par la sonde P/35 jusqu'à un entrefer de 0,5 mm entre la base et la sonde. Un tel espacement a permis de réduire la forte déformation imposée au produit en cas d'espacement nul, d'éviter que le produit ne soit éjecté de la sonde et de compenser l'absence de déformabilité des surfaces en contact (Gilbert, 2012b). La sonde remonte alors à sa position de départ à la même vitesse que l'étape de compression, soit 1 ou 5 mm/s (**Figure 37**).

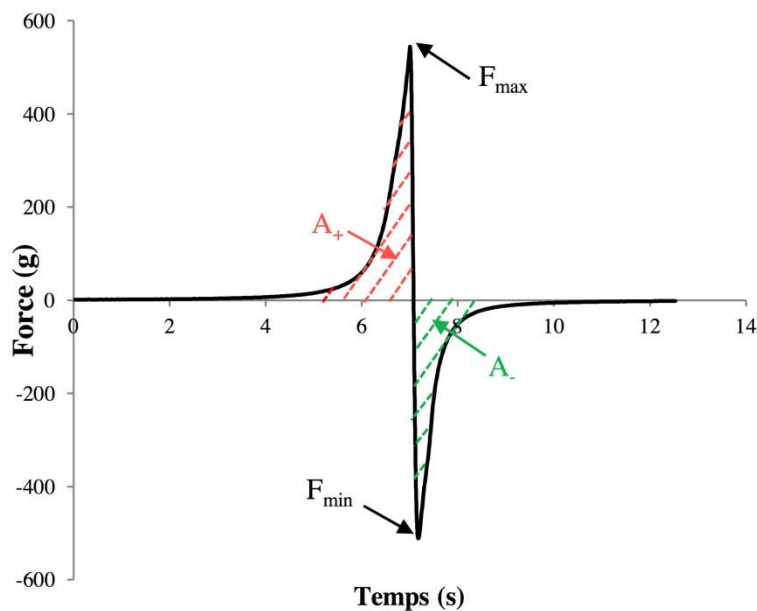




**Figure 37** : Schéma du test de compression (Gilbert, 2012b)

La courbe force = f (temps) obtenue a permis de collecter différents paramètres (**Figure 38**) :

- la force maximale positive  $F_{\max}$  (g),
- l'aire positive sous la courbe  $A_+$  (g.s),
- la force minimale  $F_{\min}$  (g),
- l'aire négative sous la courbe  $A_-$  (g.s).



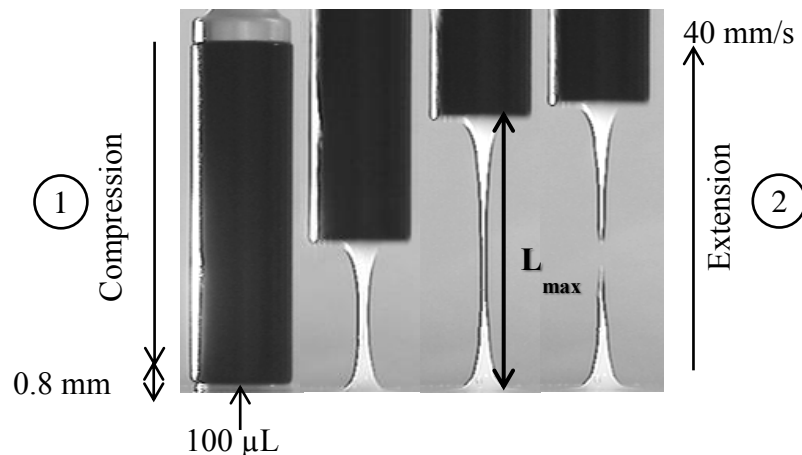
**Figure 38** : Représentation d'une courbe type de compression avec les différents paramètres d'intérêt (Gilbert, 2012b)

### 3.3. Analyse du filant

L'analyse du filant vise à caractériser les propriétés des produits en matière d'extensibilité à travers un test de compression/tension. Cette méthode a été mise au point et perfectionnée dans le travail de Gilbert et al. (2013b). Elle consiste à réaliser une mesure d'étalement avec le module

de friction A/FR, généralement utilisé pour déterminer les coefficients statique et dynamique de frottement de matériaux.

L'expérience a été enregistrée à l'aide d'une caméra (Bosch Dinion, CDD, 30 images /s). Pour cela, la sonde P/0,5R a été utilisée dans le but de compresser jusqu'à un gap de 0,8 mm pour les émulsions et 0,7 mm pour les solutions à 40 mm/s, les 100  $\mu\text{L}$  de produit déposés sur la base du texturomètre avec une pipette Microman M250 (GILSON, Middleton, Etats-Unis), puis de les étirer, à la même vitesse. A l'aide de la caméra, cette dernière étape a permis d'identifier et de mesurer la longueur maximale de fil obtenu du fait de l'extensibilité du produit. Cette dernière est notée  $L_{\text{max}}$  (mm) (**Figure 39**).



**Figure 39** : Mesure de  $L_{\text{max}}$  au texturomètre par traitement d'images

Les logiciels Ulead Media Studio 8.0 (Ulead Systems) et Image J (National Institutes of Health) ont été utilisés pour, respectivement, enregistrer les différents tests à 30 images/s et traiter les images obtenues pour déterminer le plus précisément possible la longueur maximale du fil, avant rupture.

### 3.4. Étalement

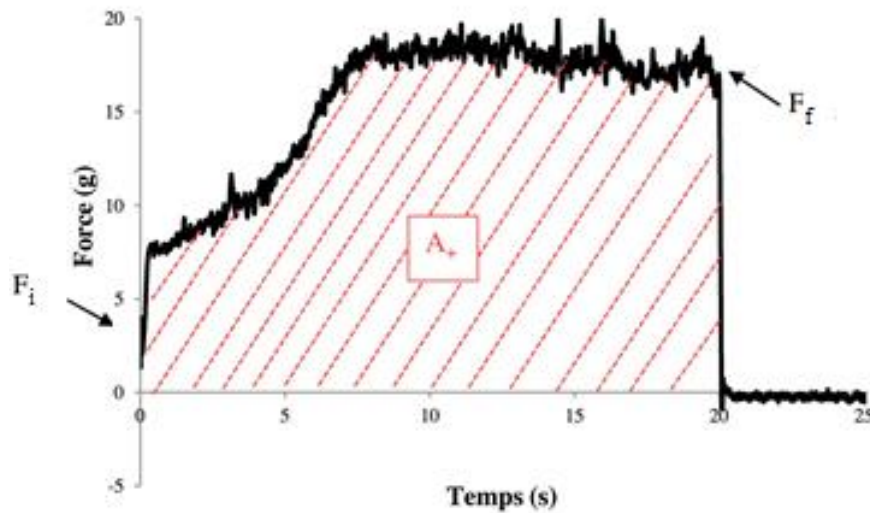
La mesure de l'étalement a été réalisée dans le but d'évaluer la force nécessaire pour étaler le produit sur une distance donnée.

Ce test a été mis au point et perfectionné dans de précédents travaux (Gilbert, 2012b; Savary et al., 2013) qui ont permis de valider le choix des matériaux et des conditions expérimentales. Il consiste à réaliser une mesure d'étalement avec le module de friction A/FR, généralement utilisé pour déterminer les coefficients statique et dynamique de frottement de matériaux.

Une feuille plastique de polypropylène est fixée sur la base du texturomètre tandis qu'une plaque Helioplate™ HD 6 (Helioscreen, Marseille, France) est fixée sur le mobile. Le mobile est relié par un fil de nylon (de 0,35 mm de diamètre) au texturomètre par l'intermédiaire d'une poulie. Le mobile va ainsi pouvoir se déplacer de manière continue rectiligne à une vitesse fixée le long de la feuille de polypropylène.

L'échantillon a été déposé sur le support à l'aide d'une pipette Microman M250 (GILSON, Middleton, Etats-Unis) en quatre lignes parallèles de 50  $\mu\text{L}$  dans la direction du déplacement du mobile. Le mobile a ensuite été tracté à une vitesse constante de 3 mm/s sur 120 mm pour étaler la crème entre les deux surfaces. La courbe correspondant à la force requise pour déplacer le mobile a été enregistrée, en premier lieu sans le produit et dans un second temps avec, et ce à cinq reprises. De cette courbe ont été extraits trois paramètres (**Figure 40**):

- le travail nécessaire pour déplacer le mobile sur la distance, à travers la valeur de l'aire positive sous la courbe  $A_+$  (g.s),
- la force initiale,  $F_i$  (g),
- la force finale,  $F_f$  (g).



**Figure 40** : Représentation d'une courbe type d'étalement avec les différents paramètres d'intérêt issue de Gilbert (2012b)

#### **4. Conclusion du chapitre**

**La structure ainsi que la taille et la distribution des gouttelettes ont été déterminées grâce à des observations microscopiques et des mesures de granulométrie laser.**

**Les différentes analyses rhéologiques ont permis de déterminer un grand nombre (118) de paramètres caractéristiques pour chaque échantillon. La diversité de cette gamme de mesures a ainsi permis de mettre en évidence les propriétés des produits, de leur structure initiale (fluide au repos) jusqu'au comportement sous fortes déformations.**

**Enfin, les analyses mécaniques menées ont permis de caractériser les propriétés des produits pour ce qui est de la compression, la pénétration, l'extension et l'étalement.**

**L'ensemble des analyses menées sur les émulsions et les solutions de l'étude a pour but de caractériser de façon exhaustive leurs propriétés de microstructure et de macrostructure. L'objectif du travail étant de confronter les propriétés physicochimiques des systèmes étudiés avec leurs caractéristiques sensorielles, cette dernière approche est décrite dans la partie qui suit.**



### Chapitre 3 : Analyse sensorielle

Au-delà des propriétés microscopiques et macroscopiques des produits étudiés, notre travail nécessite également de caractériser les propriétés sensorielles des fluides formulés. Le but visé est, d'une part, d'étudier l'impact de la composition sur les propriétés sensorielles et instrumentales et, d'autre part, de relier ces dernières propriétés entre elles. Pour déterminer de manière objective et précise les propriétés sensorielles de texture, une analyse descriptive quantitative (SDA) a été envisagée, en utilisant un profil de texture de type conventionnel. Le profil descriptif a pour objectif d'obtenir des notes précises pour chaque produit sur chacun des termes sensoriels à travers l'utilisation d'échelles basées sur des référents et pourra ainsi permettre de mettre en évidence l'impact de la composition sur les différentes propriétés de texture.

Une méthode d'évaluation sensorielle valide et fiable a été développée dans le but de discriminer et de décrire la diversité des crèmes et des solutions. Cette méthode prend en compte les principes rhéologiques et les caractéristiques physiques des produits.

#### 1. Etablissement du lexique sensoriel

Le glossaire sensoriel a été mis au point pour répondre à différents objectifs :

- choisir des descripteurs permettant de bien discriminer les différents produits, afin de mettre en exergue la contribution de la composition sur les propriétés de texture des émulsions et des solutions,
- apporter des définitions claires, relatives à des notions physiques (temps, fréquence...) et développer des protocoles stricts, précis et réalisés dans des conditions maîtrisées,
- mettre en place des échelles de références pour chaque descripteur de texture comprenant plusieurs niveaux d'intensité dans le but de réduire les différences interindividuelles de notation.

Le lexique sensoriel n'a pas été développé par les panélistes. Il a été développé, au préalable, par un groupe de trois personnes : ma co-directrice de thèse, mon encadrante et moi-même.

L'établissement de ce lexique s'est découpé en trois étapes :

- six sessions préliminaires de 2h pour tester tous les échantillons et sélectionner les descripteurs les plus pertinents pour répondre à la problématique et aux différents enjeux de ce travail de thèse,
- treize nouvelles séances de 2h pour développer une terminologie commune consistant en des protocoles d'évaluation précis et des échelles de notation, basées sur l'utilisation de référents (pour la plupart commerciaux), développées à partir de la procédure décrite dans de précédents travaux (Gilbert et al., 2012a; Muñoz and Civille, 1998),
- finalement, quatre sessions de 30 min pour évaluer quelques produits de l'étude sur chaque descripteur ; les résultats ont été discutés et la méthodologie mise en place a été validée.

### 1.1. Choix des descripteurs : définition et protocole d'évaluation

La perception de la texture a été décomposée et évaluée selon les quatre phases de l'analyse sensorielle, basées sur des études antérieures (Civille and Dus, 1991; Gilbert et al., 2012a; Lee et al., 2005; Schwartz, 1975; Wortel and Wiechers, 2000) :

- l'apparence (texture de la crème dans le contenant),
- le pick-up (texture durant le prélèvement du produit),
- l'application (texture durant l'application),
- l'apparence résiduelle après application sur la peau

Les descripteurs choisis pour l'étude ont été sélectionnés de manière consensuelle. Sept descripteurs ont ainsi été sélectionnés, évalués au cours des phases « apparence » (1 descripteur), « pick-up » (1 descripteur), « application » (3 descripteurs) et « apparence résiduelle » (2 descripteurs).

Les descripteurs ainsi que leur définition et échelle de notation sont donnés dans le tableau ci-dessous (**Tableau 11**) :

**Tableau 11** : Liste des descripteurs retenus accompagnés de leur définition et échelle de notation

| Descripteur                                   | Définition  | Echelle de notation  |
|---|---|--|
| Intégrité de la forme (Gilbert et al., 2012a) | Degré du produit conservant sa forme  | 0 (s'étale) → 9 (garde sa forme)                             |
| Force de pénétration (Gilbert et al., 2012a)  | Force requise pour faire pénétrer l'index dans le pot, jusqu'au fond                        | 0 (force de faible intensité) → 9 (force de forte intensité) |
| Aqueux  | Quantité d'eau perçue lors de l'application du produit                                      | 0 (quantité faible) → 9 (quantité élevée)                    |
| Facilité d'étalement                          | Facilité d'étalement du produit sur la peau   | 0 (force de forte intensité) → 9 (force de faible intensité) |
| Gras  | Quantité de gras (riche, épais, analogue au beurre) perçue lors de l'application du produit | 0 (quantité faible) → 9 (quantité élevée)                    |
| Collant (Gilbert et al., 2012a)               | Force requise pour décoller la tranche de la main de la peau                                | 0 (force de faible intensité) → 9 (force de forte intensité) |
| Brillant                                      | Quantité de lumière réfléchi par le film résiduel   | 0 (quantité faible) → 9 (quantité élevée)                    |

Ainsi, le lexique est basé sur des descripteurs de texture et d'apparence, évalués sur une échelle de notation allant de 0 à 9, avec un incrément de 0,5 point, offrant 19 possibilités de notes pour chacun des descripteurs.

Au préalable de tout entraînement ou évaluation, il était demandé aux panélistes de se laver les mains et les avant-bras avec du gel hydroalcoolique et d'allumer la lumière de leur box.

Pour les descripteurs *intégrité de la forme* et *force de pénétration*, les protocoles d'évaluation établis par Gilbert et al. (2012a) ont été scrupuleusement suivis. Dans le cas des cinq descripteurs évalués pendant et après application, des protocoles originaux ont été mis en place. Pour cela, il a été demandé aux panélistes de :

- tracer deux cercles, écartés de 1,5 cm, sur chaque face interne de l'avant-bras de manière symétrique, en utilisant un crayon et un gabarit de 5,4 cm de diamètre,
- déposer 50  $\mu$ L d'échantillon au centre du cercle sur l'avant-bras, conformément aux instructions données à chaque panéliste dans le but de faire varier la zone d'application des produits entre les panélistes, à l'aide d'une pipette Microman M250 (GILSON, Middleton, Etats-Unis),
- étaler la totalité du produit à l'intérieur du cercle en utilisant l'index en faisant un mouvement circulaire dans le sens horaire à une fréquence d'un tour et demi par seconde (un métronome est réglé pour marquer le temps à 90 tours par minute) en adaptant la force avec laquelle le produit est étalé de manière à ce qu'il puisse être appliqué pendant 50 tours.

Les protocoles d'évaluation des sept descripteurs sont détaillés dans le **Tableau 12**.

**Tableau 12** : Description des protocoles d'évaluation des sept descripteurs de l'étude

| Descripteur                    | Protocole d'évaluation  |
|--------------------------------|---|
| <u>Apparence</u> :             |   |
| <i>Intégrité de la forme</i>   | A l'aide d'une pipette Microman M250 (GILSON, Middleton, Etats-Unis), prélever 200 $\mu$ L de produit et le déposer au centre d'une coupelle en plastique noir de 7 mL en effectuant un mouvement de spirale. Regarder attentivement la forme du produit au moment du dépôt et son évolution au cours des 10 s suivantes. Evaluer l' <i>intégrité de la forme</i> . |
| <u>Pick-up</u> :               |   |
| <i>Force de pénétration</i>    | Placer l'index verticalement au-dessus du pot de 5 mL. Après avoir fermé les yeux, plonger l'index lentement dans le produit jusqu'à toucher le fond du pot. Evaluer la <i>force de pénétration</i> .   |
| <u>Pendant l'application</u> : |   |
| <i>Aqueux</i>                  | Evaluer l' <i>aqueux</i> durant les cinq premiers tours parmi les 50 tours pendant lesquels le produit est étalé.   |
| <i>Facilité d'étalement</i>    | Evaluer la <i>facilité d'étalement</i> entre le premier et le dixième tour d'application.   |
| <i>Gras</i>                    | Evaluer le <i>gras</i> entre le dixième et le vingtième tour d'application.   |



Après l'application :

|                 |   |
|-----------------|---|
| <i>Collant</i>  | Après avoir étalé le produit pendant 50 tours, déclencher le chronomètre. Après 30 s presser fortement la tranche de la main opposée sur la zone d'application et la retirer lentement. Répéter trois fois. Evaluer le <i>collant</i> .   |
| <i>Brillant</i> | 2 min et 30 s après avoir évalué le <i>collant</i> , poser le coude à 41 cm du bord du bureau pour approcher l'avant-bras sur lequel a été appliqué l'échantillon de la lumière. Incliner légèrement le bras pour capter la réflexion de la lumière. Evaluer le <i>brillant</i> . |

Le fait de fermer les yeux permet de se concentrer sur la sensation tactile perçue et de s'affranchir au maximum de l'aspect du produit pour évaluer la *force de pénétration*. L'usage d'un métronome permet d'homogénéiser la vitesse d'application et ainsi de diminuer les différences interindividuelles de notation.

Les descripteurs *aqueux*, *facilité d'étalement*, *gras*, *collant* et *brillant* auraient pu être évalués à la suite puisqu'ils sont évalués à différents moments de et après l'application. Dans la pratique, ils ont été évalués en deux groupes distincts, pendant et après application, pour faciliter l'évaluation.

## 1.2. Elaboration de la liste des référents

L'utilisation de référents comme aides à la notation permet de diminuer grandement la variabilité et la subjectivité du panel (Muñoz and Cville, 1998) et de réduire la phase d'entraînement du panel.

Pour mettre au point les échelles de notation de chaque descripteur, nous nous sommes inspirées des précédentes listes de référents développées pour la méthode SDA (Cville and Dus, 1991; Gilbert et al., 2012a). La liste des produits utilisés comme référents pour chaque descripteur avec leur note respective est donnée dans le tableau suivant (**Tableau 13**) :

**Tableau 13** : Liste des produits utilisés comme référents pour chaque descripteur et leur note respective

| Descripteurs                 | Note sur l'échelle | Produit   |
|------------------------------|--------------------|---|
| <i>Intégrité de la forme</i> | 1                  | Lait démaquillant Auchan – Nouvelle formule         |
|                              | 3                  | Lait fluide hydratation express Nivea®              |
|                              | 5                  | Lait démaquillant Sensitive (peaux sensibles) Nivea |
|                              | 7                  | Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement     |
|                              | 9                  | Nivea Crème Nivea®                                  |
| <i>Force de pénétration</i>  | 0                  | Eau   |
|                              | 3                  | Démaquillant intégral Barbara Gould®                |
|                              | 6                  | Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement     |
|                              | 9                  | Nivea Crème Nivea®                                  |

|                             |   |   |
|-----------------------------|---|---|
| <i>Aqueux</i>               | 1 | Mixa Crème mains protectrice anti-dessèchement  |
|                             | 3 | Lait démaquillant Auchan – Nouvelle formule     |
|                             | 6 | Solution de xanthane à 0,7%                     |
|                             | 9 | Eau distillée                                   |
| <i>Facilité d'étalement</i> | 0 | Nivea Crème Nivea®                              |
|                             | 3 | Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement |
|                             | 5 | Lait démaquillant Auchan – Nouvelle formule     |
|                             | 7 | Solution de xanthane 1%                         |
| <i>Gras</i>                 | 1 | Gel hydroalcoolique Softalind ViscoRub          |
|                             | 4 | Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement |
|                             | 6 | Crème mains Douceur Nivea® Hydra IQ®            |
|                             | 9 | Vaseline  |
| <i>Collant</i>              | 0 | Peau nue  |
|                             | 3 | Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement |
|                             | 5 | Solution de polymères                           |
|                             | 8 | Crème mains réparation intense A-derma          |
| <i>Brillant</i>             | 0 | Peau nue  |
|                             | 2 | Crème mains réparation intense A-derma          |
|                             | 4 | Lait démaquillant Auchan – Nouvelle formule     |
|                             | 7 | Nivea, lait crème nourrissant                   |

Les différentes solutions de polymères, préparées afin d'être utilisées comme références lors de l'analyse sensorielle, ont été sélectionnées, sur la base de travaux issus du laboratoire, comme étant des référents pertinents pour les descripteurs concernés.

- Pour les solutions de xanthane à 0,7 et 1 % (Rhodia), celui-ci a été dispersé dans de l'eau distillée (QSP) en présence de 0,5% du même conservateur que celui utilisé pour les émulsions de l'étude.
- La solution de polymère contient 0,4 % de Carbomer (Carbopol Ultrez 10, Lubrizol), 4,0 % de methylpropanediol (Dub diol, Stéarinerie Dubois), 0,4% de xanthane (Kelco CG, Kelco), 1,5 % de phenoxyethanol (Jan Dekker International) et de l'eau distillée (QSP) et a été neutralisée avec 0,40 g de TEA (pH = 6,07).

Chaque échelle de notation est ainsi constituée de quatre à cinq référents indiquant différents niveaux d'intensité pour chacun des descripteurs.

Comme indiqué précédemment, le lexique de cette étude contient des similarités avec d'autres terminologies développées précédemment pour évaluer des crèmes et des lotions. Néanmoins, certaines définitions, protocoles et/ou échelles de notation ont été améliorées dans le but d'éviter au maximum les biais et les différences individuelles au niveau de la notation et pour adapter la méthodologie à notre système composé d'émulsions et de phases aqueuses très différentes.

## 2. Panel : recrutement et entraînement

Le recrutement des panélistes a été effectué au sein du personnel de l'Université du Havre sur la base du volontariat.

Dans le but de faire évaluer les produits par un panel le plus homogène possible en matière de peau, les panélistes ont été sélectionnées parmi des femmes de type caucasien âgées d'entre 20 et 50 ans. En effet :

- la peau des femmes est plus fine que celles des hommes (Close, 1994) et ces dernières sont, généralement, des consommatrices plus régulières de produits cosmétiques, ce qui rend leur entraînement plus facile et leur motivation plus facilement acquise et durable,
- des différences de peau structurelles existent, notamment en rapport avec l'épaisseur ainsi que la teneur en eau et en lipides de la peau (Rawling, 2006), en fonction des divers groupes ethniques (caucasien, négroïde, mongoloïde et australoïde),
- l'élasticité, l'hydratation et l'épaisseur de la peau diminuent avec l'âge.

Dix-huit panélistes respectant tous les critères ci-dessus ont été retenues pour participer à l'étude.

Les séances d'entraînement, comme les sessions d'évaluation, ont été réparties en séances de 30 min à raison d'une séance par semaine. Lors de ces séances, en plus du gel hydroalcoolique, les panélistes avaient systématiquement à leur disposition de l'eau et du papier absorbant pour se rincer les mains et les avant-bras entre chaque évaluation. Les échantillons étaient servis à température ambiante, dans des pots de 5 mL, codés aléatoirement selon des nombres à trois chiffres. L'ordre de présentation des fluides ainsi que leur code étaient changés à chaque séance.

L'entraînement a été réalisé en groupe en salle de réunion. Les panélistes se sont entraînées à se familiariser et à mémoriser les définitions, les protocoles, les échelles de notation et les référents pour chaque attribut ou phase de l'évaluation (application et apparence résiduelle) séparément. En fonction du/des descripteur(s), une à deux séances d'entraînement ont été nécessaires pour s'assurer de la fiabilité du panel par rapport à la terminologie sensorielle développée. Pour achever la période d'entraînement, les panélistes évaluaient quatre échantillons pour confirmer la validité de leurs réponses. L'évaluation des produits du système était réalisée dès lors qu'un consensus avait été atteint, avant de s'entraîner pour le/les descripteur(s) suivant(s). Cette procédure a permis de réduire efficacement les temps d'entraînement et d'évaluation.

## 3. Evaluation des produits

### 3.1. Méthodologie des essais sensoriels descriptifs

La méthodologie des essais sensoriels réalisés suit la norme AFNOR (2012) intitulée "Analyse sensorielle - Guide d'application des normes de l'analyse sensorielle aux produits cosmétiques". Ainsi, le laboratoire dédié à l'analyse sensorielle, dont la température et le taux d'humidité sont constants, est composée de 16 cabines d'essai individuelles ; dans le but de minimiser l'influence des facteurs extérieurs aux produits sur les réponses des sujets, des récipients neutres, tous identiques, sont utilisés. Enfin, les échantillons sont codés pour les rendre anonymes, l'ordre d'évaluation des produits précisé et la quantité de produit présentée à tous les

sujets est identique. Les récipients sont préparés avant chaque séance : ils sont remplis jusqu'au trait de jauge et la surface de produit est lissée.

### 3.2. Evaluation finale

Pour des raisons pratiques, seules les sept émulsions et cinq solutions suivantes (**Tableau 14**) ont été évaluées sensoriellement par le panel.

**Tableau 14** : Liste des produits analysés sensoriellement

| Produit  | Code       |
|----------|------------|
| Emulsion | Contrôle10 |
|          | H10X0,3A0  |
|          | H10X0,7A0  |
|          | H10X1A0    |
|          | H10X0A1    |
|          | Contrôle20 |
|          | Contrôle30 |
| Solution | H0X0,3A0   |
|          | H0X0,7A0   |
|          | H0X1A0     |
|          | H0X2A0     |
|          | H0X0A1     |

L'évaluation des produits pour chaque descripteur a été effectuée immédiatement après la séance d'entraînement correspondante. Pour cela, chaque sujet se plaçait dans l'un des seize box individuels (les panélistes étaient réparties en deux groupes) et avait à sa disposition les échantillons et référents, correspondant au descripteur à analyser, pour les tester aussi souvent que nécessaire. Dans le cas du descripteur *force de pénétration*, l'évaluation étant destructive, chaque échantillon et référent était mis à disposition en trois exemplaires. Les échantillons étaient évalués en monadique séquentiel (un produit après l'autre). En fonction du protocole d'évaluation ou du nombre de descripteurs à évaluer, le nombre de produits testés par séance était variable (**Tableau 15**).

**Tableau 15** : Nombre de produits évalués par séance pour chacun des descripteurs

| Descripteur                  | <i>Intégrité de la forme</i> | <i>Force de pénétration</i> | <i>Aqueux</i> | <i>Facilité d'étalement</i> | <i>Gras</i> | <i>Collant</i> | <i>Brillant</i> |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|-------------|----------------|-----------------|
| Nombre de produits présentés | 12                           | 12                          | 4             | 4                           | 4           | 8              | 8               |

Tous les échantillons ont été analysés deux fois, pendant des séances distinctes, cela pour chaque attribut.

#### 4. Conclusion du chapitre

**Pour analyser les propriétés tactiles des émulsions et des solutions de notre étude et mettre en exergue l'influence de la composition sur ces dernières, une méthodologie d'analyse sensorielle a été développée, basée sur :**

- **des définitions concises**
- **des protocoles stricts**
- **des échelles de notation permettant une plus grande précision,**
- **des référents pertinents.**

**Dix-huit panélistes ont été recrutées, selon des critères permettant de réduire la variabilité des notes, dans le but de réaliser cette caractérisation sensorielle. Elles ont fait l'objet d'un entraînement pour maîtriser toutes les sections de la terminologie sensorielle dans le but de faire du panel un outil de mesure fiable.**

**L'évaluation sensorielle des produits a ensuite été réalisée dans des conditions respectant les standards de la norme AFNOR GA V09-027.**

**La phase regroupant l'entraînement des panélistes et l'évaluation finale des douze produits a duré cinq mois.**

**Tout comme les paramètres instrumentaux, les données collectées pendant l'étape d'analyse sensorielle ont été traitées avec les outils statistiques présentés ci-après.**

## Chapitre 4 : Analyse statistique des données

Différents outils statistiques ont été utilisés pour, dans un premier temps, analyser les données issues de la caractérisation instrumentale et de l'évaluation sensorielle puis, dans la seconde partie de la thèse, mettre en évidence des corrélations entre ces différentes données.

Les traitements statistiques sont très largement utilisés en analyse sensorielle. Ils permettent de quantifier les nombreuses variabilités qui interviennent, telles que les variabilités inter et intra juges et les variabilités inter et intra produits.

### 1. Analyse unidimensionnelle

#### 1.1. Présentation de l'analyse de la variance

L'analyse de variance (ANOVA) est une méthode univariée d'analyse de données (descripteur par descripteur). Elle permet d'étudier l'effet d'un ou de plusieurs facteurs qualitatifs sur une variable, réponse quantitative. Elle a pour but de comparer des ensembles de plus de deux moyennes en identifiant les sources de variation qui peuvent expliquer les différences observées. En analyse sensorielle, il y a toujours au moins deux facteurs qualitatifs : l'effet produit et l'effet juge.

Le modèle communément utilisé est une ANOVA à deux facteurs avec interaction juge  $\times$  produit (Danzart, 2009a). Chaque résultat  $y_{ijk}$  (14) représente la note donnée au produit  $i$  par le sujet  $j$  à la répétition  $k$  pour un descripteur donné.

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (14)$$

Ce résultat est ainsi décomposé linéairement en cinq parties : la première ( $\mu$ ) exprime la valeur moyenne du descripteur, la deuxième ( $\alpha_i$ ) caractérise l'effet du produit, la troisième ( $\beta_j$ ) correspond à l'effet du sujet, la quatrième ( $\gamma_{ij}$ ) représente l'interaction juge  $\times$  produit et, enfin, la dernière ( $\varepsilon_{ijk}$ ) est l'erreur résiduelle du modèle. Ce dernier terme traduit, à la fois, l'incertitude sur la mesure et l'inadéquation du modèle.

L'analyse de variance repose sur le test de Fisher i.e. sur la normalité des distributions et l'indépendance des échantillons. Néanmoins, c'est une méthode d'analyse robuste, peu sensible à la non-normalité des populations et, pour des échantillons de même effectif, à l'inégalité des variances (Dagnelie, 2011).

Les formules de calcul des sommes des carrés (SC), des degrés de libertés (ddl) et des statistiques de Fisher pour chaque source de variation sont données dans le **Tableau 16** :

**Tableau 16** : Table d'analyse de la variance à deux facteurs avec interactions

| Source de variation | SC   | ddl        | Statistiques de Fisher   |
|---------------------|--|------------|--|
| Produit             | $SCP = JK \sum_i (y_{i..} - y_{...})^2$                        | I-1        | $F_{produit} = \frac{SCP / ddl_{produit}}{SCR / ddl_{résiduelle}}$         |
| Juge                | $SCJ = IK \sum_j (y_{.j.} - y_{...})^2$                        | J-1        | $F_{juge} = \frac{SCJ / ddl_{juge}}{SCR / ddl_{résiduelle}}$               |
| Juge × produit      | $SCI = K \sum_{i,j} (y_{ij.} - y_{i..} - y_{.j.} + y_{...})^2$ | (I-1)(J-1) | $F_{interaction} = \frac{SCI / ddl_{interaction}}{SCR / ddl_{résiduelle}}$ |
| Erreur résiduelle   | $SCR = \sum_{i,j,k} (y_{ijk} - y_{ij.})^2$                     | IJ(K-1)    |  |
| Totale              | $SCT = \sum_{i,j,k} (y_{ijk} - y_{...})^2$                     | IJK-1      |  |

I = nombre de produits, i = numéro du produit ; J = nombre de juges, j = numéro du juge ;  
K = nombre de répétitions, k = numéro de la répétition

La statistique de Fisher ainsi calculée pour chaque source de variation est ensuite comparée à la valeur lue dans les tables de Fisher au niveau de significativité  $\alpha$  choisi avec le ddl correspondant. Le risque de première espèce  $\alpha$  correspond au risque de rejet à tort de l'hypothèse d'égalité des moyennes ( $H_0$ ) maximum accepté. Ce risque est fixé à 5% dans ce travail. La probabilité P associée à la statistique de Fisher est la plus souvent utilisée pour interpréter les résultats de l'ANOVA. Le facteur est considéré comme influent ou significatif lorsque cette probabilité est inférieure à 5%.

### 1.1.1.Effet produit

Le fait que les moyennes des notes des produits (tous juges et répétitions confondus) soient différentes ou non est indiqué par l'effet produit. Si cet effet est significatif ( $P < 0,05$ ), les produits sont considérés comme significativement différents. Il peut donc en être conclu que le panel est discriminant pour le descripteur concerné.

Dans ce cas, des comparaisons multiples des moyennes sont généralement effectuées afin de mettre en évidence des groupes de produits distincts les uns des autres. Différentes approches de comparaison multiple de moyennes existent telles que celles de Tukey, de la plus petite différence significative, de Scheffé, de Duncan ou encore de Bonferroni. Le test de Tukey, aussi nommé « Honestly Significant Difference » (HSD) a été retenu pour cette étude. Il consiste à calculer, pour chaque paire d'échantillons, l'expression  $q_{obs}$  (15) pour toutes les différences de moyennes et à comparer la valeur obtenue à l'erreur standard E (16) :

$$q_{obs} = \frac{|\mu_i - \mu_j|}{E} \quad (15)$$

où  $\mu_i$  et  $\mu_j$  sont les moyennes des produits à comparer i et j

$$E = \sqrt{\frac{CMR}{JK}} \quad (16)$$

où CMR est le carré moyen des résidus de l'ANOVA et J et K représentent, respectivement, le nombre de juges et de répétitions

Le terme  $q_{obs}$  suit une loi des écarts studentisés de paramètres I et  $IJ(K-1)$ .

La valeur de ce terme est alors comparée à la valeur théorique critique  $q_{crit}$ . L'existence d'une différence significative entre les deux moyennes se traduit par  $q_{obs} > q_{crit}$ .

### 1.1.2.Effet juge

Un effet juge significatif ( $P < 0,05$ ) indique que la moyenne des notes des juges (tous produits et répétitions confondus) diffère d'un juge à un autre. Cet effet est, en général, significatif du fait des effets de peau, des différences de notation et de sensibilité entre les panélistes et persistant même après l'entraînement et en dépit de l'utilisation de référents comme aides à la notation.

Ce paramètre n'apporte pas de réelle information quant à la performance du panel. Dans ce cadre, il est plus judicieux de s'intéresser à l'interaction juge  $\times$  produit.

### 1.1.3.Effet de l'interaction juge $\times$ produit

La performance d'un panel sensoriel est, en pratique, principalement étudiée à travers cette interaction (Couronne, 1997). Un effet significatif de l'interaction juge  $\times$  produit traduit une différence de perception des produits entre les juges et donc un non consensus sur la notation. Ce terme exprime deux sources de variation : une différence dans l'ordre de classement des produits, impliquant un réel désaccord entre les sujets, ou une différence entre les écarts perçus entre les produits et donc de l'utilisation de l'échelle.

Lorsque l'interaction est significative, il est intéressant de déterminer le/les panéliste(s) contribuant le plus à cette interaction i.e. la cause du non consensus entre les juges. Il est alors possible, dans la limite du raisonnable, d'enlever ce/ces juge(s) du panel pour l'évaluation du descripteur considéré ou de renforcer son/leur entraînement.

### 1.1.4.Répétabilité du panel

La répétabilité des panélistes d'une répétition à l'autre est étudiée grâce à l'erreur résiduelle du modèle et, plus spécifiquement, grâce à l'écart-type résiduel (RMCE). Celui-ci correspond, en effet, à la racine carrée de la moyenne du carré des écarts entre les répétitions de chaque produit (17) :

$$RMCE = \sqrt{\frac{SCR}{ddl_{résiduelle}}} = \sqrt{\frac{\sum (y_{ijk} - y_{ij.})^2}{IJ(K-1)}} \quad (17)$$

Un RMCE élevé implique ainsi de grands écarts entre les répétitions et traduit donc la non répétabilité du panel.

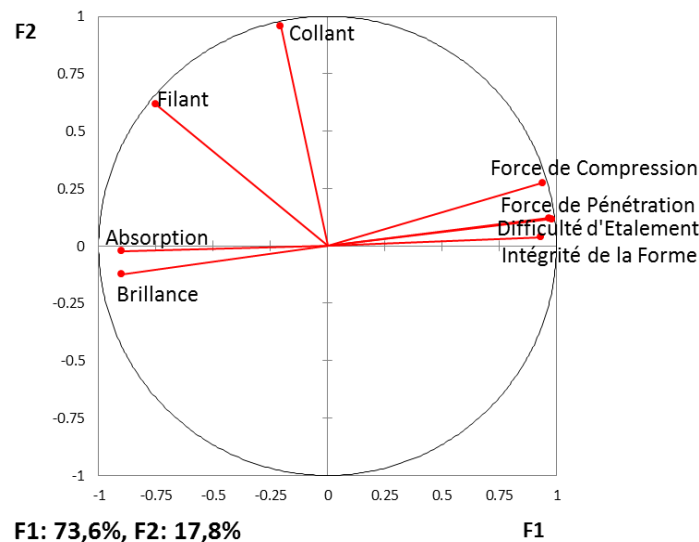


## 2. Analyse multidimensionnelle

### 2.1. Présentation de l'analyse en composantes principales

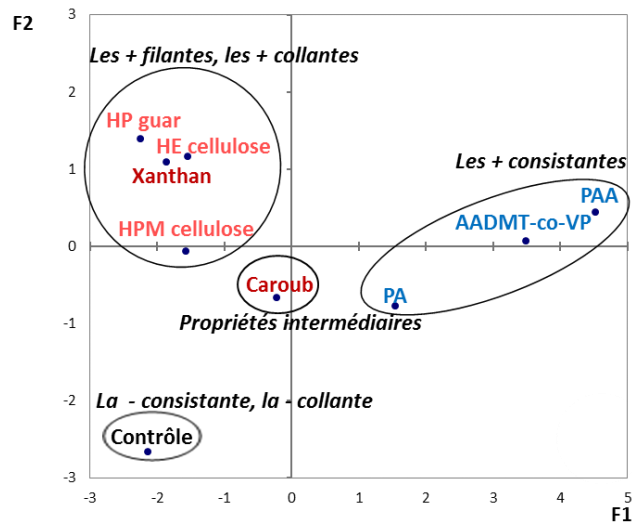
L'analyse en composantes principales (ACP) est une approche multidimensionnelle d'analyse des données. Elle est utilisée pour traiter des systèmes contenant des variables quantitatives (Danzart, 2009b). Elle décrit des données contenues dans une matrice à  $n$  lignes, appelées individus, et  $p$  colonnes, appelées variables. Son intérêt principal consiste à réduire la dimension du nuage de points à  $p$  dimensions à un nombre de dimensions plus faible (généralement égal à 2) tout en conservant un maximum d'informations. Basée sur le calcul de distances euclidiennes, l'ACP permet de définir un nouveau système d'axes pour décrire les dimensions du nuage de points dans la meilleure des configurations. Ces axes ont l'avantage d'être indépendants alors que les variables de la matrice de départ peuvent être corrélées. Ces nouvelles variables, appelées composantes principales, traduisent des combinaisons linéaires de variables de la matrice de départ. L'ACP est une méthode intéressante notamment pour traiter des données sensorielles avec plusieurs descripteurs et plusieurs produits. Les résultats d'une ACP se présentent sous la forme de deux graphiques bidimensionnels :

- le plan factoriel de la projection des vecteurs des variables (descripteurs) selon les deux premières composantes principales, celles qui expriment le plus d'information sur le système (**Figure 41**),



**Figure 41** : Exemple de projection des vecteurs des variables sensorielles sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (Gilbert et al., 2012a)

- le plan factoriel représentant les coordonnées des individus (produits) dans ce même espace (**Figure 42**).



**Figure 42 :** Exemple de projection des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (Gilbert et al., 2012a)

Les composantes principales suivantes peuvent également être utilisées pour former des graphiques similaires. Cette représentation graphique permet, d'une part, d'analyser aussi bien les ressemblances que les différences entre les produits pour former des groupes de produits proches et, d'autre part, de mettre en exergue les corrélations entre variables (**Figure 38**). Sur cette dernière figure, on peut observer que, par exemple, la *force de pénétration* est corrélée à la *difficulté d'étalement*, anti-corrélée à l'*absorption* et non-corrélée avec le *collant*.

Les deux plans factoriels ci-dessus peuvent également être combinés pour former un graphique sur lequel les variables et les produits sont projetés dans le même espace (bi-plot).

Concernant cette étude, plusieurs types d'ACP ont été réalisés, comme présentés ci-après.

#### 2.1.1. ACP par descripteurs sur matrices juges × produits

Cette ACP a pour but de détecter les juges qui contribuent le plus à l'interaction juge × produit mise en évidence avec l'ANOVA (Couronne, 1997; Dijksterhuis, 1995; Sinesio et al., 1991).

Elle a été appliquée pour chaque descripteur sur un tableau de données constitué de lignes représentant les juges et de colonnes représentant les produits. Les observations pour chaque produit et chaque juge correspondent aux moyennes des notes sur les répétitions ( $y_{ij}$ ). Celles-ci sont ensuite centrées en ligne afin de supprimer les différences de notation entre les juges (soustraction de  $y_{.j}$ ) et automatiquement centrées en colonne pour supprimer les différences de niveaux de notation entre les produits (soustraction de  $y_{i.}$ ).

Une fois l'ACP réalisée, les juges dont le style de notation (classement des produits et dispersion des notes sur l'échelle) n'est pas homogène avec celui des autres panélistes sont identifiés pour chaque descripteur.

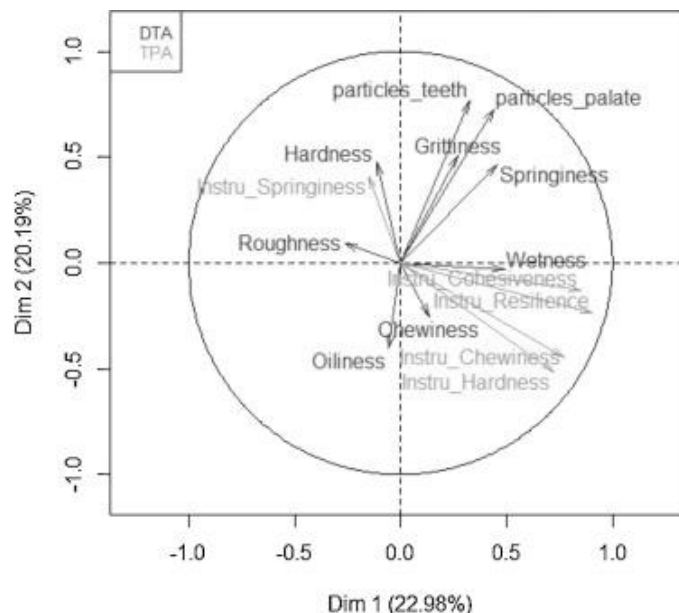
### 2.1.2.ACP sur matrices produits $\times$ propriétés

Ce type d'ACP permet de mettre en évidence globalement les ressemblances ou les différences entre les produits ainsi que les corrélations entre descripteurs sensoriels et/ou grandeurs instrumentales.

Le test a été appliqué sur les tableaux de données dont chaque ligne représente un produit et chaque colonne représente une variable quantitative (descripteur sensoriel et/ou paramètre instrumental). Les variables étant mesurées sur des échelles différentes, les observations de l'analyse (moyennes des notes sur les répétitions) sont standardisées (centrées et réduites) afin d'homogénéiser la variance : l'ACP est dite alors normée. Elle est effectuée sur les notes moyennes des produits, données par l'ensemble des juges ou mesurées instrumentalement.

### 2.2. Présentation de l'analyse factorielle multiple

L'analyse factorielle multiple (AFM) consiste à analyser simultanément plusieurs tableaux de variables et à obtenir pour résultats des représentations graphiques qui permettent d'étudier les relations entre les observations, les variables et les tableaux (**Figure 43**). Dans le cadre de cette étude, le premier tableau représente la composition des produits et les autres tableaux indiquent leurs propriétés physico-chimiques (pH, rhéologie, texturométrie, microstructure, zétamétrie, analyse sensorielle).



**Figure 43 :** Représentation des attributs sensoriels (DTA) et instrumentaux (TPA) dans les deux premières dimensions de l'AFM issue de Saldaña et al. (2015)

L'AFM consiste à procéder à deux étapes :

- une ACP pour chacun des tableaux.
- une analyse globale sur les colonnes de l'ensemble des tableaux.

Pour cette dernière, chaque variable d'un groupe donné est préalablement pondérée par l'inverse de la première valeur propre  $\lambda$  de l'analyse partielle de ce groupe qui traduit le pouvoir

discriminant du groupe. Cette pondération permet ainsi d'équilibrer l'influence des différents groupes dans l'analyse globale en évitant une influence trop importante d'une dimension thématique du fait d'une très forte corrélation entre les variables de ce groupe thématique.

L'originalité première de cette méthode vient du fait qu'elle permet une visualisation dans un espace à deux ou trois dimensions, des tableaux (chaque tableau étant représenté par un point), des variables (dans un cercle des corrélations), des composantes principales des analyses partielles et des produits.

Les graphiques issus des tableaux permettent notamment de visualiser :

- la distance entre les tableaux ; à travers la valeur du coefficient de liaison entre les tableaux,  $L_g$ , qui permet de mesurer à quel point les tableaux sont liés deux à deux en effectuant la somme pondérée des carrés des covariances entre chaque colonne des deux groupes (la liaison sera d'autant plus forte que l'ensemble des variables d'un tableau seront liées à celle du second) et du coefficient  $RV$ , indice de corrélation entre deux groupes, valeur normalisée comprise entre 0 et 1 ( $RV = 0$ , toutes les variables sont orthogonales,  $RV = 1$  les deux nuages de points sont homothétiques),
- la répartition des tableaux sur les axes ; un tableau dont les contributions (%) aux axes sont les plus élevées est celui qui influence le plus la construction des axes.

Les différentes analyses présentées par la suite ont été réalisées avec le logiciel XLSTAT version 14.1.01 (Addinsoft, Paris, France).

### 3. Validation des résultats de l'analyse sensorielle

Pour être en mesure de discuter, dans une partie ultérieure, des résultats de l'analyse sensorielle, un travail préliminaire a été réalisé afin d'évaluer la performance du panel. Cette étape est nécessaire pour, dans un second temps, déterminer l'effet de la composition sur les propriétés de texture des émulsions et des solutions de l'étude.

#### 3.1. Amélioration des résultats par sélection de juges

L'analyse sensorielle descriptive des produits effectuée par le panel composé de dix-huit juges a permis de caractériser la texture de douze produits selon sept modalités (soit 432 données par descripteur). Les données ainsi collectées pour les émulsions et celles engrangées pour les solutions ont ensuite chacune fait l'objet d'une ANOVA à deux facteurs (juges et produits) avec interaction pour chaque descripteur.

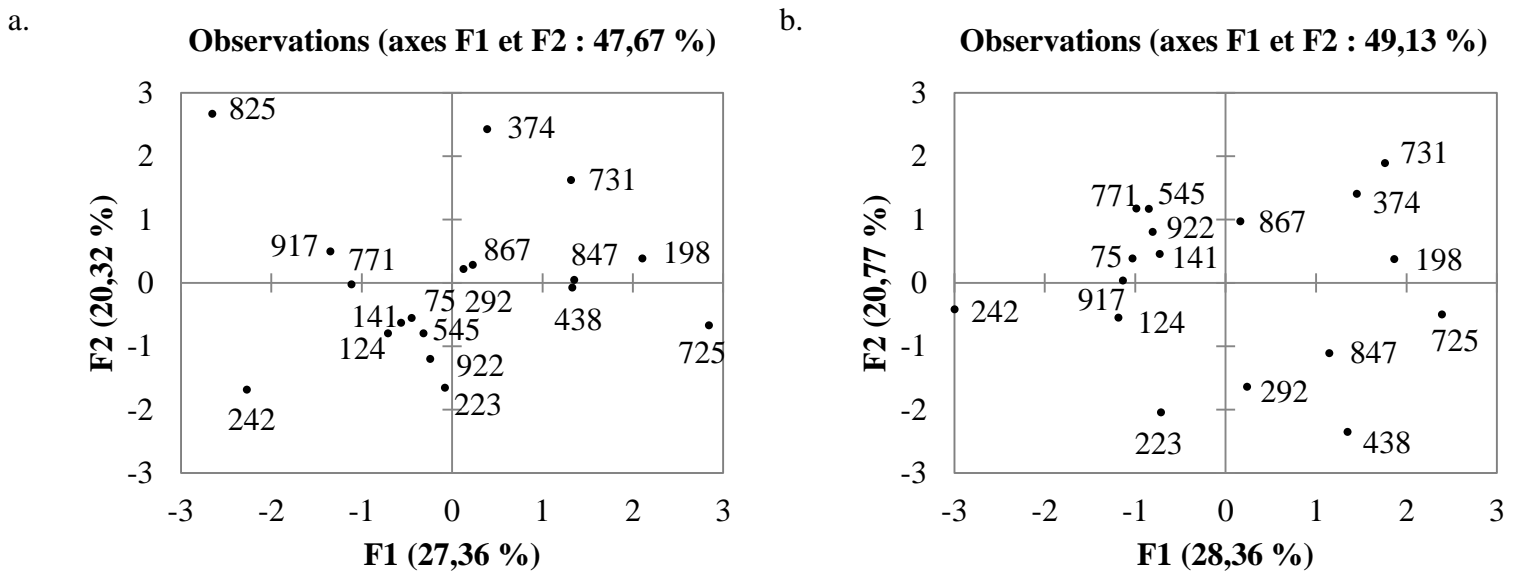
Afin d'améliorer les résultats obtenus pour chaque produit, certains résultats obtenus par les juges ont été exclus pour chaque attribut de texture. Les deux critères suivants ont été primordiaux pour décider de l'exclusion des juges :

- la contribution des résultats du juge à l'interaction juges  $\times$  produits,
- l'impact des résultats du juge sur l'écart-type des moyennes par produit.

A travers ces critères, le but a été d'augmenter la significativité des différences entre produits.

Dans le but de déterminer les juges concernés pour les émulsions et pour les solutions, une ACP a été réalisée sur la matrice juges  $\times$  produits (Paragraphe 2.1.1) pour chacun des descripteurs.

Dans le cas du *brillant*, par exemple, le fait d'« exclure » la panéliste dont le code est 825 a permis d'améliorer significativement les résultats du panel sensoriel, comme illustré par la **Figure 44** ci-dessous.



**Figure 44** : Représentation des ACP réalisées sur la matrice juges  $\times$  produits pour le *brillant* avant (a) et après (b) sélection des juges

Cette méthode a permis d'identifier, en fonction des descripteurs, le nombre de juges à enlever (**Tableau 17**) :

**Tableau 17** : Bilan des juges enlevés pour l'analyse de chaque descripteur

| Descripteur                |           | <i>Intégrité<br/>de la forme</i> | <i>Force de<br/>pénétration</i> | <i>Aqueux</i> | <i>Facilité<br/>d'étalement</i> | <i>Gras</i> | <i>Collant</i> | <i>Brillant</i> |
|----------------------------|-----------|----------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|-------------|----------------|-----------------|
| Nombre de<br>juges enlevés | Emulsions | 0                                | 1                               | 1             | 1                               | 0           | 0              | 1               |
|                            | Solutions | 1                                | 1                               | 0             | 1                               | 0           | 0              | 1               |

Il peut être observé qu'un seul juge, au maximum, a été exclu pour chaque descripteur. Cette seule exclusion a été suffisante pour améliorer significativement les résultats.

Dans l'ensemble, il y a peu de variabilité au sein du panel.

Ces résultats montrent que les panélistes se sont bien appropriés les définitions, les protocoles, les échelles de notation et les référents.

Des ANOVAs ont ensuite été effectuées avec les résultats du panel optimisé (en ayant exclu les juges ci-dessus).

### 3.2. Résultats des ANOVAs

Les probabilités de Fisher, le RMCE et le nombre de groupes de produits d'après le test de Tukey sont donnés pour chacun des descripteurs en fonction des émulsions (**Tableau 18**) et des solutions (**Tableau 19**) testées.

**Tableau 18** : Bilan des probabilités des ANOVAs juges  $\times$  produits avec interaction pour les sept émulsions avec le panel optimisé

| Descripteur                  | P (produit) | P (juge) | P (interaction) | RMCE  | Nombre de groupes |
|------------------------------|-------------|----------|-----------------|-------|-------------------|
| <i>Intégrité de la forme</i> | <0,0001     | <0,0001  | 0,754           | 0,781 | 4                 |
| <i>Force de pénétration</i>  | <0,0001     | <0,0001  | 0,786           | 0,881 | 4                 |
| <i>Aqueux</i>                | <0,0001     | 0,015    | 0,706           | 1,111 | 3                 |
| <i>Facilité d'étalement</i>  | <0,0001     | 0,001    | 0,035           | 0,956 | 4                 |
| <i>Gras</i>                  | 0,0002      | <0,0001  | 0,855           | 1,244 | 3                 |
| <i>Collant</i>               | <0,0001     | <0,0001  | 0,219           | 1,716 | 3                 |
| <i>Brillant</i>              | 0,033       | <0,0001  | 0,560           | 1,514 | 2                 |

L'effet produit est significatif ( $P < 0,05$ ) pour le *gras* et le *brillant* et très significatif ( $P < 0,001$ ) pour les autres descripteurs, ce qui signifie que les panélistes ont été capables de discriminer les émulsions pour chacun des descripteurs. Ceci valide notre méthodologie et le choix des sept descripteurs.

Comme souvent en analyse sensorielle, l'effet juge est significatif voire très significatif pour tous les descripteurs. La notation n'est ainsi pas homogène parmi les panélistes probablement du fait de différences de notation, de sensibilité et de type de peau, spécialement, dans ce dernier cas, pour des descripteurs tels que le *collant* et le *brillant* pouvant être impactés par la structure de la peau. En effet, bien que des conditions aient été fixées pour recruter des panélistes de type de peau similaire, il subsiste toujours des différences, notamment au niveau de l'hydratation de la peau.

La valeur de probabilité de l'interaction juges  $\times$  produits, qui traduit la performance du panel, n'est pas significative ( $P > 0,05$ ) pour les descripteurs à l'exception de la *facilité d'étalement* ( $P = 0,035$ ). Ainsi un consensus a été obtenu entre les panélistes pour six des sept descripteurs. Par conséquent, le panel a été reproductible dans son jugement.

Le tableau illustre également la répétabilité du panel à travers la valeur du RMCE pour chaque descripteur. En considérant que, sur l'échelle de 0 à 9, une erreur de notation de 15% est acceptable, le RMCE limite sous lequel le panel est répétable est de 1.35. Ainsi, le panel est répétable pour *l'intégrité de la forme*, *la force de pénétration*, *l'aqueux*, *la facilité d'étalement* et *le gras* ( $0,780 < \text{RMCE} < 1,210$ ). Les valeurs plus élevées pour le *collant* et le *brillant* illustrent la complexité à évaluer ces attributs, en lien avec le film résiduel, qui apparaissent très impactés par la variabilité de la peau, notamment en matière de capacité d'absorption du produit.

Deux à quatre groupes de produits différents ont été observés pour les descripteurs parmi les sept émulsions.

**Tableau 19** : Bilan des probabilités des ANOVAs juges × produits avec interaction pour les cinq solutions avec le panel optimisé

| Descripteur                  | P (produit) | P (juge) | P (interaction) | RMCE  | Nombre de groupes |
|------------------------------|-------------|----------|-----------------|-------|-------------------|
| <i>Intégrité de la forme</i> | <0,0001     | <0,0001  | 0,691           | 0,799 | 4                 |
| <i>Force de pénétration</i>  | <0,0001     | <0,0001  | 0,0003          | 0,608 | 5                 |
| <i>Aqueux</i>                | <0,0001     | <0,0001  | 0,441           | 1,063 | 4                 |
| <i>Facilité d'étalement</i>  | <0,0001     | 0,138    | 0,657           | 1,060 | 2                 |
| <i>Gras</i>                  | <0,0001     | <0,0001  | 0,094           | 1,270 | 3                 |
| <i>Collant</i>               | <0,0001     | <0,0001  | 0,050           | 1,725 | 3                 |
| <i>Brillant</i>              | <0,0001     | 0,005    | 0,654           | 1,162 | 4                 |

De la même façon que pour les émulsions, les panélistes ont su discriminer les solutions les unes des autres pour tous les descripteurs dans le cas des solutions, bien que les notations moyennes soient inhomogènes au sein du panel, à part pour la *facilité d'étalement* ( $P_{\text{juge}} = 13,8 \%$ ).

Le panel a été reproductible dans son jugement puisqu'un consensus a été trouvé pour tous les descripteurs à l'exception de la *force de pénétration* ( $P_{\text{interaction}} < 0,05$ ).

Le panel est répétable pour tous les descripteurs à l'exception du *collant* (RMCE = 1,725), complexe à évaluer, alors que les panélistes ont rencontré moins de difficultés pour *brillant* en comparaison des émulsions.

Il existe deux à cinq groupes de produits parmi les cinq solutions pour tous les descripteurs. A l'exception de l'évaluation de la *facilité d'étalement*, l'ensemble des produits a été perçu comme différent.

En résumé, tous les résultats illustrés ci-dessus montrent que ce soit pour les émulsions ou les solutions :

- une bonne discrimination des produits,
- un consensus entre les assesseurs,
- une bonne répétabilité acquise à travers une période d'entraînement intensif l'utilisation de référents pertinents.

Ces analyses statistiques prouvent, d'une part, que le panel sensoriel est fiable et, d'autre part, que la méthodologie est pertinente pour évaluer les produits de l'étude.

#### 4. Conclusion du chapitre

**Différents outils statistiques, univariés ou multivariés, ont été utilisés pour traiter les données collectées par l'analyse sensorielle et la caractérisation instrumentale dans le but de mettre en évidence des corrélations entre ces différentes données.**

**Ces traitements statistiques ont permis de quantifier les nombreuses variabilités qui interviennent, telles que les variabilités inter et intra juges et les variabilités inter et intra produits.**

**L'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour déterminer l'effet des juges et des produits sur chacun des descripteurs de l'étude ainsi que la capacité du panel à être reproductible (interaction juges X produits) et répétable (RMCE).**

**L'analyse en composantes principales (ACP) a permis de réduire la dimension du nuage de points tout en conservant un maximum d'informations en définissant un nouveau système d'axes, indépendants, pour décrire les dimensions du nuage de points dans la meilleure des configurations. Cette représentation graphique a permis :**

- **de détecter les juges qui contribuent le plus à l'interaction juges × produits,**
- **d'analyser les ressemblances et les différences entre les produits pour former des groupes,**
- **de mettre en évidence les corrélations entre variables.**

**L'analyse factorielle multiple (AFM) a elle aussi permis d'analyser toutes les propriétés collectées mais de manière simultanée et pondérée. Les graphiques en résultant ont permis de visualiser la distance entre les tableaux et la répartition des tableaux sur les axes ainsi que la diversité de l'information apportée par les différents tableaux pour une observation donnée et les distances relatives de deux observations en fonction des différents tableaux.**

**Enfin, en effectuant des ANOVAs et des ACP, les résultats obtenus en analyse sensorielle ont pu être améliorés en excluant des panélistes. Les résultats ainsi optimisés ont permis de conclure que le panel était fiable et la méthodologie pertinente pour caractériser les effets de la composition sur les propriétés sensorielles des émulsions et des solutions du système.**



**Conclusion sur cette partie**

**Quatorze émulsions et sept solutions ont été développées dans le but d'étudier les effets de la composition sur leurs propriétés physicochimiques et tactiles.**

**Elles ont ensuite été caractérisées instrumentalement et sensoriellement pour déterminer le plus précisément possible la structure ainsi que la taille et la distribution des gouttelettes d'huile, leurs propriétés rhéologiques, mécaniques et sensorielles. La liste détaillant l'ensemble des paramètres relevés pour chaque système est présentée en Annexe 1.**

**Un traitement statistique préliminaire des données collectées sensoriellement a permis de conclure que le panel sensoriel est fiable et la méthodologie pertinente pour caractériser les effets de la composition sur les propriétés sensorielles du système.**

**Cette validation faite, la partie suivante est consacrée à présenter et discuter de l'effet de la composition sur les propriétés microscopiques, macroscopiques et sensorielles des émulsions et des solutions variables en teneurs en huile, xanthane et gomme acacia.**

**L'impact de la composition sur les propriétés de l'émulsion et les relations existant entre ces différentes propriétés pourront alors être mis en évidence.**

**Partie 3 : Résultats et discussion**



## Préambule

Cette étude a pour but de définir l'effet de la composition sur les propriétés physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques et leur phase aqueuse respective et d'établir des relations entre ces différentes caractéristiques.

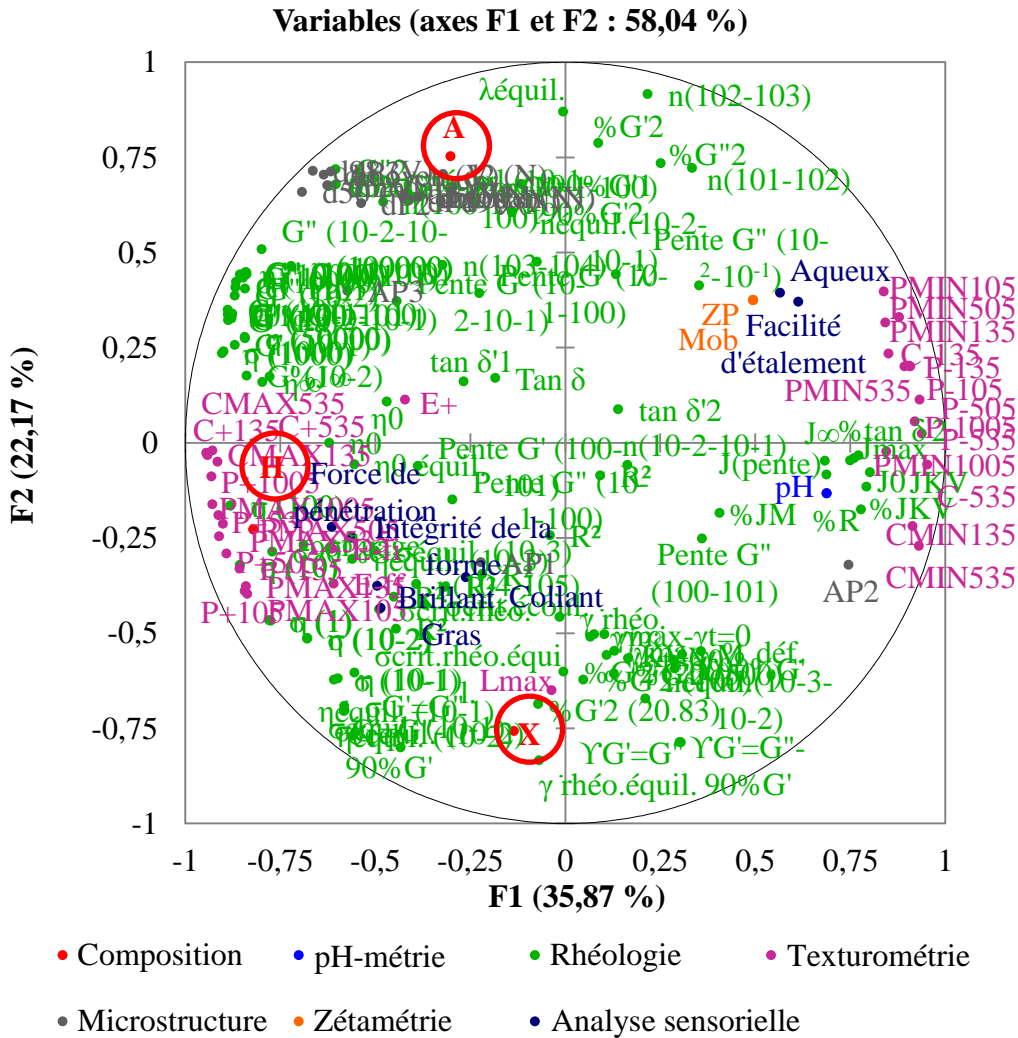
Pour cela, quatorze émulsions H/E et sept « solutions » ont été développées en faisant varier leur teneur en phase grasse ainsi que la nature et la concentration du polymère en présence (gomme acacia ou xanthane), comme détaillées dans la partie « Matériels et méthodes ». L'émulsion de départ, issue d'un travail de thèse précédent (Gilbert, 2012b), a été adaptée, aussi bien en terme de composition que de protocole de formulation, pour aboutir à des systèmes stables. Après s'être assuré de la fiabilité et de la reproductibilité du protocole de formulation, ces divers systèmes ont, tout d'abord, fait l'objet d'un suivi de stabilité. Évalués comme stables, aussi bien du point de vue physico-chimique que bactérien, ils ont ensuite été caractérisés dans le but de déterminer aussi précisément que possible leur microstructure, leur macrostructure et leurs propriétés sensorielles. Ainsi, de nombreuses méthodes instrumentales et sensorielles (détaillées dans la partie « Matériels et méthodes ») ont été mises en place pour effectuer une caractérisation approfondie au niveau microscopique, rhéologique, mécanique et tactiles des systèmes de la manière la plus exhaustive et objective possible. Nous avons notamment eu recours à un microscope optique, un granulomètre laser, un rhéomètre, un texturomètre et un panel sensoriel performant. Grâce à ces différents tests, de nombreux paramètres ont été relevés pour chaque émulsion/solution : un total de 176 paramètres ont ainsi été enregistrés et sélectionnés comme des paramètres pertinents (cf. **Annexe 2**).

Devant la quantité importante de données collectées, nous avons utilisé des outils statistiques afin de mettre en exergue l'impact de chacun des paramètres de l'émulsion/la solution sur ses propriétés. Ces outils permettent de représenter, dans un nouvel espace, les facteurs en présence (composition, valeurs de pH, paramètres rhéologiques et mécaniques, propriétés microscopiques et de surface et enfin attributs sensoriels) seuls ou les uns par rapport aux autres pour déterminer l'impact de chacun d'entre eux. L'analyse factorielle multiple (AFM), par exemple, est idéale pour représenter l'ensemble des données et établir la contribution de chacun de ces facteurs aux propriétés finales du produit étudié, comme expliqué dans la partie « Matériels et méthodes ».

Ainsi, les figures qui suivent présentent les valeurs obtenues pour l'ensemble des émulsions de l'étude ainsi que la contribution de chacun des « niveaux » de l'émulsion aux caractéristiques globales des systèmes et la représentation des produits les uns par rapport aux autres en fonction de leurs paramètres. Cette analyse globale des résultats, effectuée à l'aide d'une AFM, représente, notamment, les variables avec un code couleur par « niveau », comme illustré par la **Figure 45**. Sont ainsi représentées les participations de la composition, du pH (en bleu plus clair), des paramètres rhéologiques (en vert) et mécaniques (en violet), de la microstructure (en gris), à travers des paramètres obtenus par granulométrie laser, de la surface des gouttelettes (zétamétrie en orange) et des attributs sensoriels (en bleu foncé) à la caractérisation des émulsions.

Cette illustration n'a pas pour objet de discuter les résultats dans le détail mais d'avoir une vision d'ensemble de nos données.

Cette analyse montre que certaines données sont corrélées entre elles (les données granulométriques en gris, par exemple) mais qu'il existe également de nombreuses données indépendantes dans cette étude.



**Figure 45 :** Représentation grâce à une AFM des variables caractérisant les émulsions

De plus, cette figure permet de visualiser les effets des concentrations en phase grasse, xanthane et gomme acacia, représentés par des cercles rouges. On peut constater que l'effet de la teneur en phase grasse (H) est représenté selon l'axe F1 tandis que l'impact des deux gommes est globalement représenté, en opposition, selon F2.

Il peut aussi en être déduit que le pH, la consistance (paramètres de compression et de pénétration obtenus par analyse instrumentale de la texture), les descripteurs sensoriels *aqueux*, *facilité d'étalement*, *force de pénétration*, *intégrité de la forme*, *brillant*, *collant* et *gras* et les paramètres

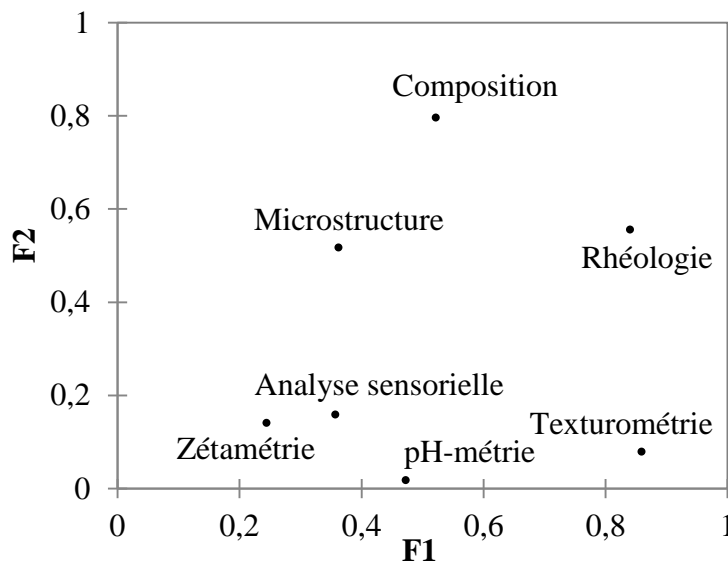
de microstructure participent de manière prédominante à l'axe F1. Par conséquent, la teneur en phase grasse impacte, de façon plus ou moins significative, ces différents paramètres.

Pour les mêmes raisons, l'effet de la concentration en xanthane est relié au filant, aux propriétés rhéologiques à différents niveaux de sollicitation ainsi qu'à la plupart des descripteurs sensoriels.

Enfin, l'effet de la teneur en gomme acacia sur les émulsions est principalement relié à leurs paramètres de microstructure.

Excepté pour le filant, proche de l'axe F2, et l'étalement, les paramètres obtenus par analyse instrumentale de la texture correspondent aux force et travail nécessaires pour que la sonde entre et sorte du produit lors des tests de pénétration et de compression. En valeur absolue, ces variables sont corrélées entre elles et principalement représentées sur l'axe F1. De façon intéressante, ces paramètres sont reliés à d'autres propriétés des émulsions comme, tout particulièrement, la viscosité.

Du fait du très grand nombre de variables collectées, la **Figure 45** est complexe. C'est pourquoi, l'AFM permet également d'indiquer, plus simplement, la contribution de chacun des « niveaux » aux propriétés de l'émulsion, comme illustré sur la **Figure 46**.

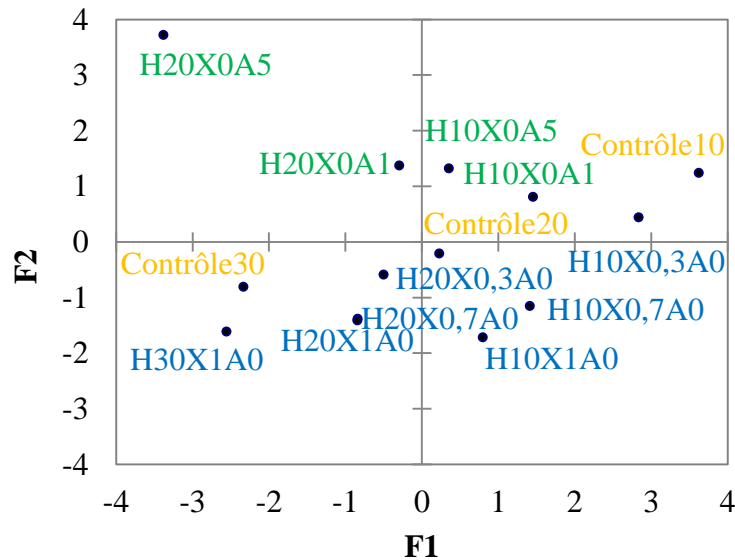


**Figure 46** : Représentation de la participation de chacun des « niveaux » de l'émulsion

Cette figure met en évidence la contribution de chacun des « niveaux » à chaque axe. La composition, par exemple, est relativement bien représentée sur les deux axes. Elle impacte l'ensemble des propriétés de l'émulsion. Cela indique que la sélection effectuée au niveau de la composition au moment de la formulation est pertinente pour conduire à des émulsions bien différenciées en matière de microstructure et de macrostructure. Les propriétés sensorielles, le pH et la paramètres de zétamétrie ont, quant à eux, moins d'impact.

Dans le but d'établir une stratégie permettant de répondre au mieux à la problématique de ce travail, nous avons également utilisé l'AFM pour représenter les émulsions sur ces mêmes axes (**Figure 47**). Comme indiqué sur la représentation des variables, l'impact de la teneur en phase

grasse est indiqué par l'axe F1 : les Contrôles, ici représentés en jaune, sont quasiment alignés et se différencient majoritairement par leur position sur l'axe F1. Le comportement des émulsions contenant du xanthane, indiquées en bleu, est modulé par rapport à celui des Contrôles, l'effet de la gomme étant représenté de façon prédominante selon F2. Enfin, les émulsions contenant de la gomme acacia, signalées en vert, présentent des propriétés modulées, différentes, à la fois de celles dues à l'impact de la teneur en phase grasse et de celles résultant de la concentration en xanthane. Ainsi, chaque paramètre de composition impacte les propriétés de l'émulsion différemment.



**Figure 47 :** Représentation des produits sur les axes principaux de l'AFM

Les émulsions sont globalement bien différenciées les unes des autres. L'émulsion contenant 20% d'huile et 5% de gomme acacia est relativement différente des autres émulsions de par, notamment, sa microstructure.

Cette analyse globale nous a permis d'identifier les trois axes principaux pour présenter les résultats de cette étude et atteindre l'objectif fixé.

Cette partie, ainsi divisée en trois chapitres, présente les résultats les plus pertinents concernant l'impact de la composition des émulsions sur leurs propriétés microscopiques et macroscopiques, mécaniques comme tactiles, ainsi que les relations mises en évidence entre ces différentes propriétés. Ainsi :

- le premier chapitre met en évidence l'effet de la teneur en phase grasse sur les différentes propriétés des émulsions,
- le deuxième chapitre illustre l'influence de la gomme acacia, notamment au niveau de la microstructure,
- enfin, le troisième chapitre se concentre sur l'incidence de la teneur en xanthane en émulsion comme en phase aqueuse seule.

## Chapitre 1 : Impact de la teneur en phase grasse sur les propriétés de l'émulsion

Nous allons, dans un premier temps, présenter les résultats concernant l'impact de la teneur en phase grasse de l'échelle microscopique aux propriétés sensorielles.

Pour cela, seuls les résultats concernant les trois émulsions sans gomme, i.e. les Contrôles, avec 10, 20 et 30% de phase grasse sont exposés.

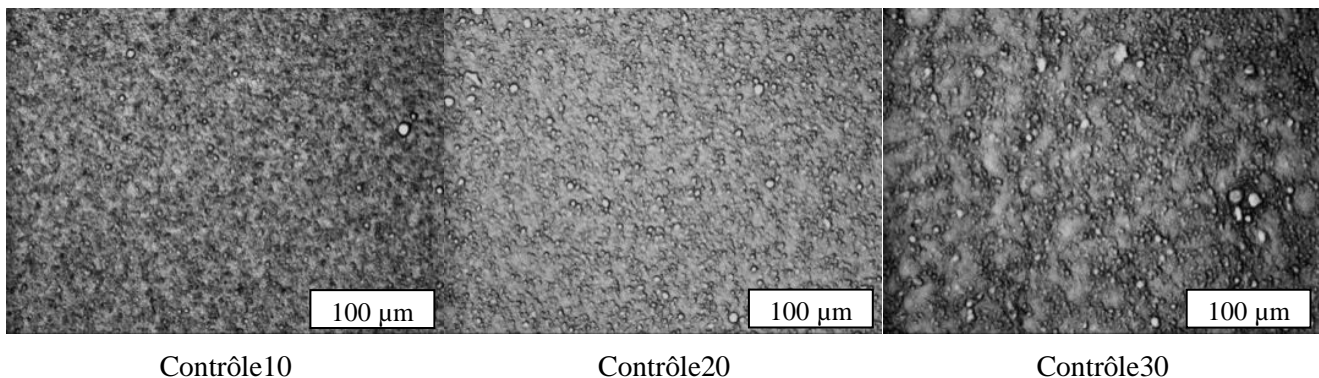
### 1. A l'échelle microscopique

Cette partie retrace l'impact de la teneur en phase grasse sur la microstructure des émulsions, notamment au niveau de la structuration des gouttelettes ainsi que de leur taille et leur distribution de taille.

#### 1.1. Organisation des gouttelettes

En examinant les Contrôles à l'aide du microscope optique, on obtient les micrographes présentés en **Figure 48**. Pour les trois émulsions, on observe bien la phase grasse dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase aqueuse continue avec des tailles de gouttelettes variables.

De plus, il est intéressant de noter l'existence d'un réseau visible de gouttelettes pour le Contrôle30, ce qui n'est pas le cas pour les Contrôle10 et Contrôle20.

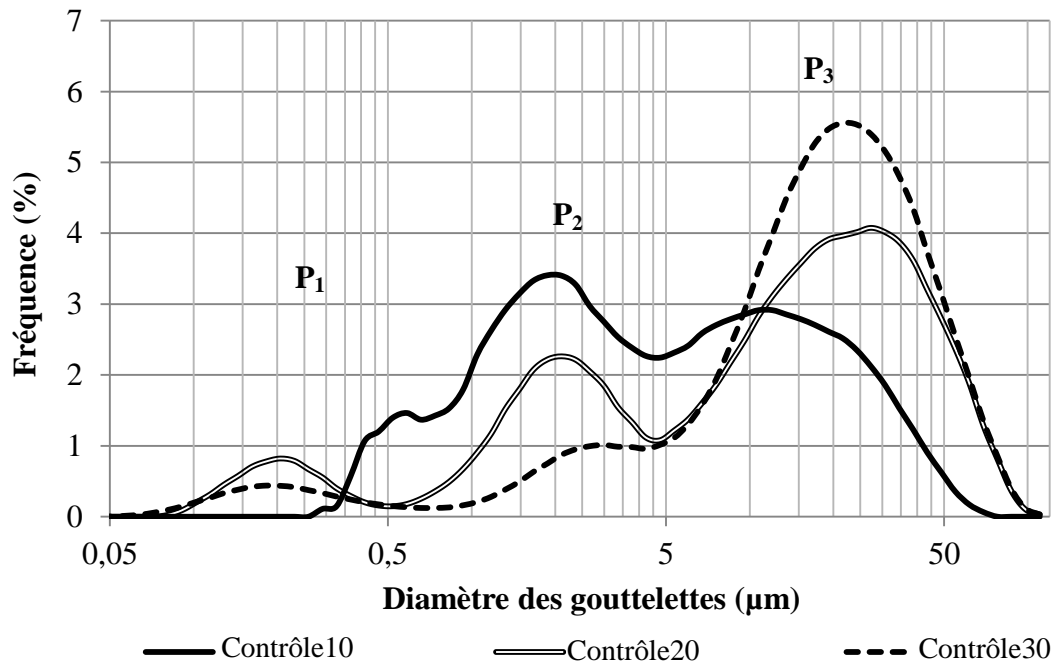


**Figure 48** : Micrographes des Contrôles au grossissement X200

#### 1.2. Taille des gouttelettes

Des mesures en granulométrie laser ont été réalisées. Le choix a été fait de présenter les résultats obtenus en volume pour mettre en évidence les distinctions entre les produits au niveau des plus gros objets. Les distributions granulométriques correspondantes sont données en **Figure 49**. On observe sur ces figures les trois dispersions en volume des Contrôles. Elles présentent toutes, trois populations de gouttelettes notées  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  avec néanmoins des tailles et des proportions différentes selon la teneur en phase grasse. De plus, la taille des gouttelettes ainsi que la polydispersité augmentent avec la concentration de l'émulsion.





**Figure 49** : Distributions granulométriques en volume des tailles des gouttelettes des Contrôles

En effet, les diamètres moyens ( $d_{\text{moyen}}$ ) et médians ( $d_{\text{médian}}$ ) augmentent avec la teneur en phase grasse, comme illustré dans le **Tableau 20**. Les valeurs extrêmes de la distribution ( $d_2$  et  $d_{98}$ ) sont également indiquées dans ce tableau. Elles montrent que la répartition des gouttelettes est plus large pour les fortes teneurs en phase grasse.

D'autre part, nous avons réalisé des mesures afin de quantifier les proportions des populations  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  pour chaque Contrôle par modélisation des trois distributions gaussiennes des courbes moyennes. Les résultats illustrent une augmentation de la proportion de la population  $P_3$  au détriment des populations  $P_1$  et  $P_2$  pour les Contrôle20 et Contrôle30.

**Tableau 20** : Répartition des populations de gouttelettes des Contrôles courbes moyennes

|  | Teneur en phase grasse (%) |                |                |
|--|----------------------------|----------------|----------------|
|  | 10                         | 20             | 30             |
| $d_{\text{moyen}}$ (µm)                  | $4,0 \pm 0,1$              | $8,0 \pm 0,3$  | $12,6 \pm 0,6$ |
| $d_{\text{médian}}$ (µm)                 | $3,9 \pm 0,1$              | $12,6 \pm 0,8$ | $17,9 \pm 0,7$ |
| $d_2$ (µm)                               | $0,3 \pm 0,0$              | $0,2 \pm 0,0$  | $0,1 \pm 0,0$  |
| $d_{98}$ (µm)                            | $39,6 \pm 0,5$             | $65,9 \pm 0,6$ | $66,3 \pm 1,0$ |
| % volumique de la population 1 ( $P_1$ ) | 7                          | 7              | 5              |
| % volumique de la population 2 ( $P_2$ ) | 36                         | 24             | 9              |
| % volumique de la population 3 ( $P_3$ ) | 57                         | 69             | 86             |

L'augmentation de la taille des gouttelettes lorsque la teneur en phase grasse augmente peut être expliquée par le fait que la quantité en tensioactifs est maintenue constante pour toutes les formules. Ainsi, pour les émulsions contenant une teneur croissante en phase grasse, la quantité de tensioactifs n'est probablement pas suffisante pour maintenir une faible taille des gouttelettes (Sun and Gunasekaran, 2009). Pour autant, malgré cet impact sur la taille des gouttelettes, les émulsions sont stables.

**Ainsi, la teneur en phase grasse impacte significativement la microstructure des émulsions de par la formation d'un réseau de gouttelettes pour l'émulsion avec 30% d'huile et une augmentation globale de la taille des gouttelettes et de leur polydispersité.**

Le paragraphe qui suit présente l'impact de la phase grasse sur les propriétés de macrostructure.

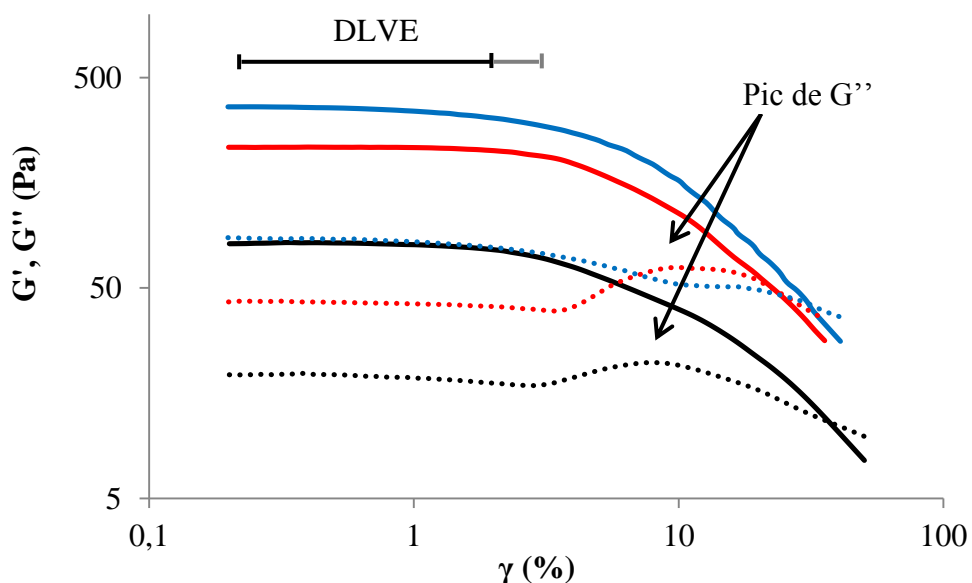
## 2. A l'échelle macroscopique

De nombreuses mesures rhéologiques et d'analyse instrumentale de la texture ont été effectuées dans le but de déterminer le comportement des émulsions pendant toutes les étapes auxquelles elles sont soumises lors de leur utilisation par le consommateur : d'un examen de leurs propriétés au repos à l'étude de leur capacité de restructuration une fois cisillées.

### 2.1. Propriétés viscoélastiques des petites amplitudes aux grande amplitudes de déformation

Pour examiner le comportement viscoélastique des Contrôles, un balayage en déformation a été réalisé avec une oscillation harmonique (**Figure 50**).

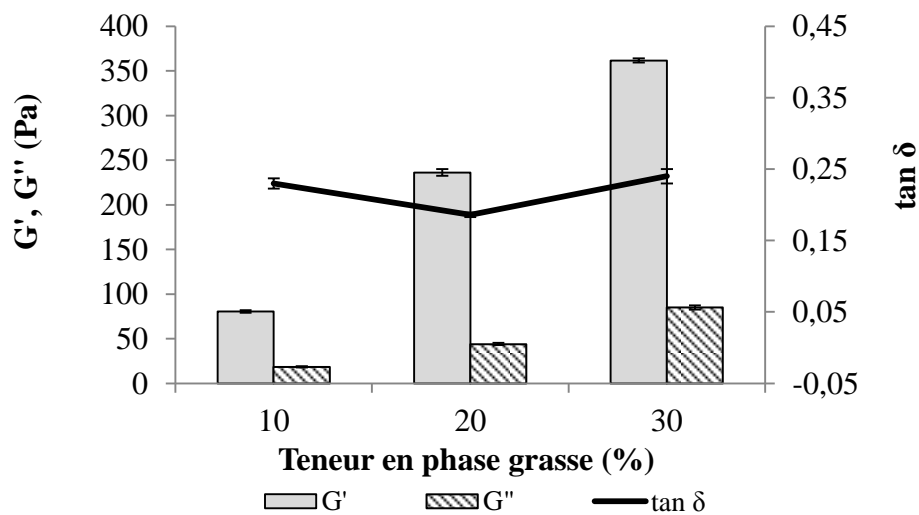
Tout d'abord, les Contrôles présentent des similitudes quant à leurs propriétés rhéologiques : tous trois présentent, comme la majorité des crèmes cosmétiques, une prédominance élastique ( $G' > G''$ ) dans le domaine linéaire viscoélastique (DLVE).



**Figure 50 :** Courbes de balayage en déformation avec  $G'$  (trait plein) et  $G''$  (pointillé) des Contrôle10 (noir), Contrôle20 (rouge) et Contrôle30 (bleu)

L'étude des propriétés viscoélastiques dans le DLVE est essentielle pour comprendre les relations entre la microstructure et les propriétés rhéologiques des fluides complexes. Examiner leur comportement aux amplitudes plus élevées est nécessaire pour déterminer leurs propriétés lorsqu'ils sont soumis à des déformations plus intenses et fournit notamment des informations quant à leurs différences structurelles (Hyun et al., 2011).

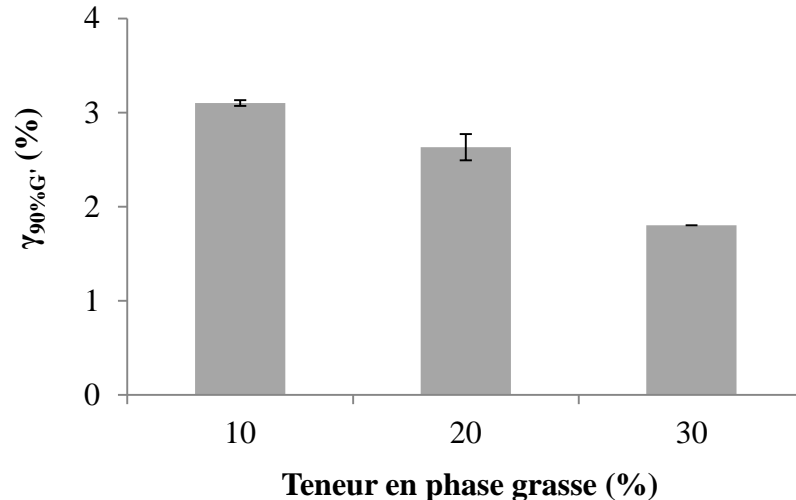
Dans le DLVE, les propriétés viscoélastiques sont indépendantes de la déformation appliquée et illustrent donc le comportement des émulsions au repos. Dans cette région, les modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  augmentent lorsque la teneur en phase grasse augmente. La valeur du  $\tan \delta$ , quant elle, reste relativement stable (**Figure 51**). Ainsi, les émulsions avec une importante concentration en phase grasse sont plus consistantes ( $G'$  et  $G''$  plus élevés) mais leurs propriétés viscoélastiques au repos restent similaires ( $\tan \delta$  constant). Cette conclusion concernant la consistance est attendue puisque l'augmentation de la fraction lipidique entraîne une augmentation de la densité et de la compacité de l'empilement des gouttelettes.



**Figure 51** : Représentation des valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  dans le DLVE pour les Contrôles

A la fin du DLVE, on peut s'intéresser, sur la **Figure 50**, à la seconde partie de la courbe lorsque la déformation appliquée augmente et que les émulsions commencent à se déformer. Deux phénomènes intéressants permettent ici de distinguer le comportement des émulsions : la « longueur » du DLVE et la présence ou non d'un pic pour le module  $G''$ .

La « longueur » du DLVE illustre la résistance à la déformation des émulsions. La sortie de linéarité est déterminée au point pour lequel le module  $G'$  perd 10% de sa valeur au plateau,  $\gamma_{90\%G'}$ . La contrainte critique associée permet d'évaluer un seuil critique de contrainte. Comme illustré sur la **Figure 52**, la valeur de  $\gamma_{90\%G'}$  diminue, lorsque la teneur en phase grasse augmente. Pour l'émulsion avec 30 % de phase grasse, le DLVE est donc plus court. La « longueur » du DLVE dépend de la taille des gouttelettes et de leur extensibilité. Ce résultat est ici à mettre en relation avec l'augmentation de la polydispersité des gouttelettes couplé à l'apparition d'un réseau de gouttelettes observées précédemment au niveau de sa microstructure. Ainsi, plus la teneur en phase grasse augmente, moins les émulsions résistent à la déformation dans notre étude.



**Figure 52 :** Evolution du DLVE en fonction de la teneur en phase grasse

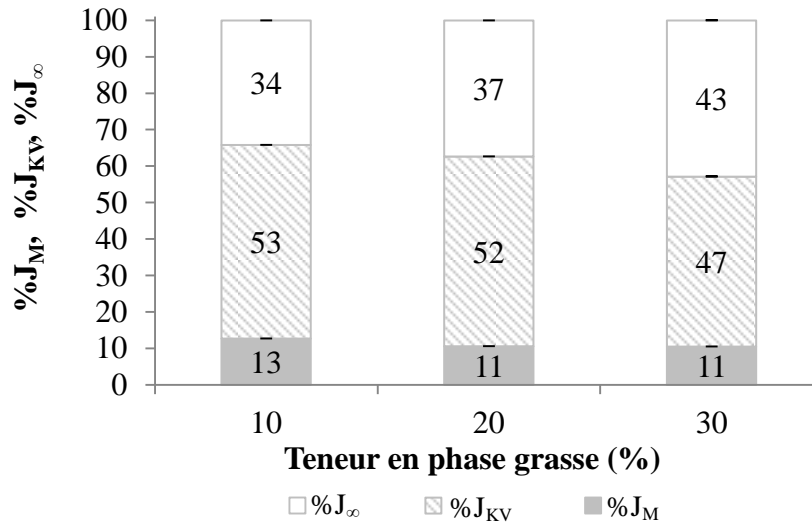
Une augmentation du module visqueux peut être observée en sortie du DLVE pour les trois Contrôles ; ils présentent ainsi tous un comportement de type « gel faible ». Ce pic résulte de l'équilibre entre la formation et la destruction d'un réseau microscopique en fonction de l'amplitude de déformation (Hyun et al., 2011).

## 2.2. De la viscoélasticité à l'écoulement

Les tests de fluage, réalisés à une déformation appartenant au DLVE, illustrent la transition entre le comportement des produits au repos et celui des produits en écoulement.

En **Figure 53** les valeurs de  $\%J_M$ ,  $\%J_{KV}$  et  $\%J_\infty$  sont reportées pour chaque système. Pour rappel, l'essai de fluage consiste à appliquer une contrainte d'amplitude  $\sigma_0$  constante au matériau et à mesurer la déformation qui en résulte au cours du temps. Les systèmes viscoélastiques présentant à la fois un comportement solide élastique et liquide visqueux, leur comportement face à la contrainte se divise en trois parties : la réponse instantanée  $J_M$  qui illustre la part élastique, la variation retardée  $J_{KV}$  correspondant à la part viscoélastique et la déformation permanente irréversible i.e. la part visqueuse exprimée par la complaisance  $J_\infty$ .

Lorsque la teneur en phase grasse augmente,  $\%J_M$  diminue et  $\%J_\infty$  augmente. Ces résultats peuvent être mis en relation avec la structure des gouttelettes et sont en accord avec les résultats du balayage en déformation qui ont montré une diminution de la résistance des émulsions à la déformation appliquée.



**Figure 53 :** Représentation des valeurs de %J<sub>M</sub>, %J<sub>KV</sub> et %J<sub>∞</sub> en fonction de la teneur en phase grasse

On peut remarquer que le comportement du Contrôle20 est similaire à ceux du Contrôle10 pour la part viscoélastique, du Contrôle30 pour la part élastique et intermédiaire pour la part visqueuse. Ainsi le Contrôle20 possède des propriétés intermédiaires entre celles des Contrôle10 et Contrôle30 pour le test de fluage. Ceci permet d'avancer des hypothèses quant à la microstructure des systèmes. Il est ainsi probable qu'un réseau de gouttelettes structuré existe également pour le Contrôle20 même si ce dernier n'est pas visible en microscopie optique car moins dessiné, les gouttelettes étant moins fortement empilées. Cette hypothèse peut être mise en relation avec un travail précédent (Varka and Karapantsios, 2011), étudiant notamment l'impact de la teneur en phase grasse sur les propriétés d'émulsions H/E, qui a noté l'apparition d'un réseau de gouttelettes à partir de 20% m/m.

**Ainsi l'étude des propriétés viscoélastiques des Contrôles permet de conclure que la concentration de l'émulsion impacte significativement la consistance, à travers les valeurs de  $G'$  et  $G''$ , et la résistance à la déformation, illustrée par la longueur du DLVE, des émulsions mais également que celle-ci influe peu sur leurs propriétés viscoélastiques au repos ( $\tan \delta$  constant).**

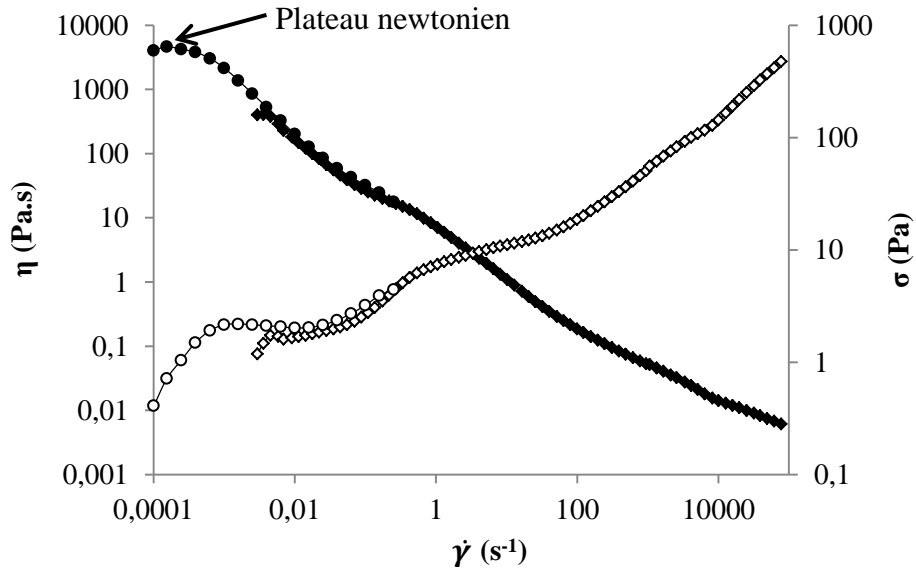
**Enfin, il apparaît que le Contrôle20 présente un comportement intermédiaire entre celui du Contrôle10 et celui du Contrôle30 et on peut supposer que ce comportement est lié à l'organisation des gouttelettes.**

### 2.3. Les propriétés en écoulement en fonction de la teneur en phase grasse

Les propriétés en écoulement ont été étudiées par l'intermédiaire de trois tests :

- des mesures en réponse immédiate avec deux géométries,
- une mesure à l'équilibre pour les plus faibles cisaillements.

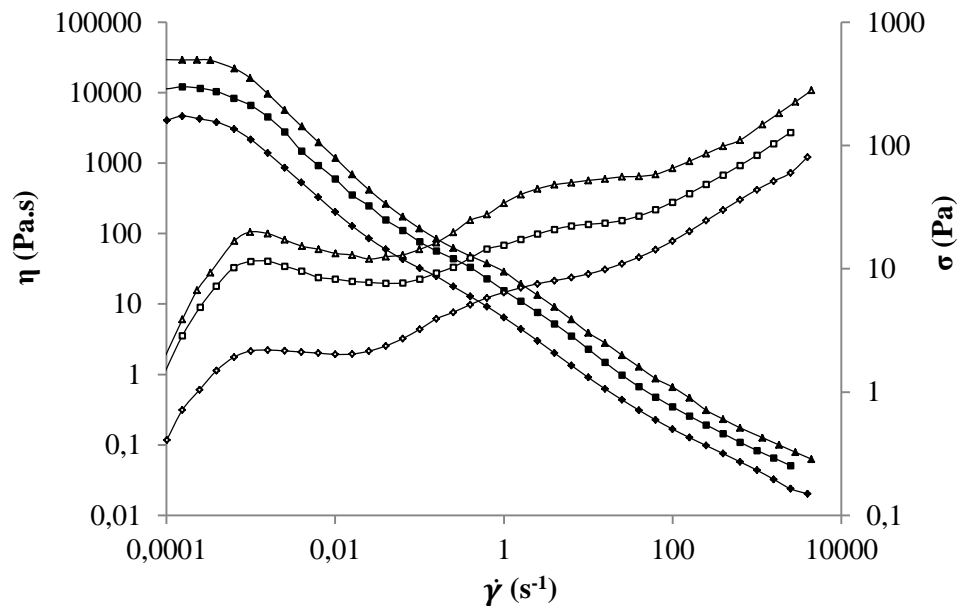
Ces tests, détaillés dans la Partie 2 Chapitre 2 paragraphe 2.2.1., permettent de caractériser les systèmes sur une large gamme de cisaillement, en effaçant ou pas l'impact du temps. Ainsi, la mesure à l'équilibre permet de déterminer le comportement des produits à des gradients de cisaillement beaucoup plus faibles qu'en réponse immédiate et donc d'accéder au plateau newtonien visible sur la **Figure 54**.



**Figure 54 :** Superposition des courbes d'écoulement avec et sans équilibration illustrant les valeurs de viscosités (symbole plein) et de contraintes (symbole vide) pour le Contrôle10

Il faut, tout d'abord, souligner que les Contrôles présentent tous trois un comportement rhéofluidifiant comme illustré par la figure ci-dessous représentant une rampe à l'équilibre (**Figure 55**).

L'augmentation de la concentration de l'émulsion confère une plus grande viscosité aux émulsions, sur toute la gamme de cisaillement (**Figure 55**). Les valeurs de viscosités et de contraintes de rhéofluidification (avec équilibration),  $\sigma_{\text{crit.rhéo.équil.}}$ , et d'écoulement (sans équilibration),  $\sigma_{\text{crit.écoul.}}$ , ont été répertoriées dans le **Tableau 21**.



**Figure 55 :** Courbes d'écoulement avec viscosités (symbole plein) et contraintes (symbole vide) des Contrôle10 (losange), Contrôle20 (carré) et Contrôle30 (triangle)

**Tableau 21 :** Valeurs des viscosités sur toute la gamme de cisaillement et valeurs des contraintes de rhéofluidification et d'écoulement pour les trois Contrôles

|  | Contrôle10        | Contrôle20        | Contrôle30        |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\eta_0$ équil. (Pa.s)                   | $4586 \pm 22$     | $12308 \pm 312$   | $31011 \pm 163$   |
| $\eta_{\text{équil.}}(0,001)$ (Pa.s)     | $2242 \pm 15$     | $6815 \pm 216$    | $17893 \pm 1749$  |
| $\eta_{\text{équil.}}(0,01)$ (Pa.s)      | $210 \pm 10$      | $588 \pm 8$       | $1287 \pm 110$    |
| $\eta(0,01)$ (Pa.s)                      | $181 \pm 12$      | $579 \pm 4$       | $1375 \pm 36$     |
| $\eta_{\text{équil.}}(0,1)$ (Pa.s)       | $33 \pm 2$        | $80 \pm 4$        | $134 \pm 15$      |
| $\eta(0,1)$ (Pa.s)                       | $29 \pm 2$        | $70 \pm 1$        | $137 \pm 12$      |
| $\eta(1)$ (Pa.s)                         | $7,6 \pm 0,2$     | $17 \pm 1$        | $32 \pm 3$        |
| $\eta(10)$ (Pa.s)                        | $1,1 \pm 0,0$     | $2,9 \pm 0,1$     | $5,2 \pm 0,2$     |
| $\eta(100)$ (Pa.s)                       | $0,2 \pm 0,0$     | $0,4 \pm 0,0$     | $0,7 \pm 0,0$     |
| $\eta(1000)$ (Pa.s)                      | $0,05 \pm 0,00$   | $0,11 \pm 0,00$   | $0,14 \pm 0,00$   |
| $\eta(10000)$ (Pa.s)                     | $0,01 \pm 0,00$   | $0,03 \pm 0,00$   | $0,04 \pm 0,00$   |
| $\eta(50000)$ (Pa.s)                     | $0,007 \pm 0,000$ | $0,019 \pm 0,000$ | $0,035 \pm 0,006$ |
| $\eta(100000)$ (Pa.s)                    | $0,007 \pm 0,000$ | $0,018 \pm 0,000$ | $0,034 \pm 0,006$ |
| $\eta_{\infty}$ (Pa.s)                   | $0,004 \pm 0,000$ | $0,015 \pm 0,000$ | $0,031 \pm 0,004$ |
| $\sigma_{\text{crit.rhéol.équil.}}$ (Pa) | $2,24 \pm 0,05$   | $11,55 \pm 0,03$  | $19,75 \pm 0,10$  |
| $\sigma_{\text{crit.écoul.}}$ (Pa)       | $1,85 \pm 0,14$   | $5,69 \pm 0,03$   | $13,40 \pm 0,01$  |

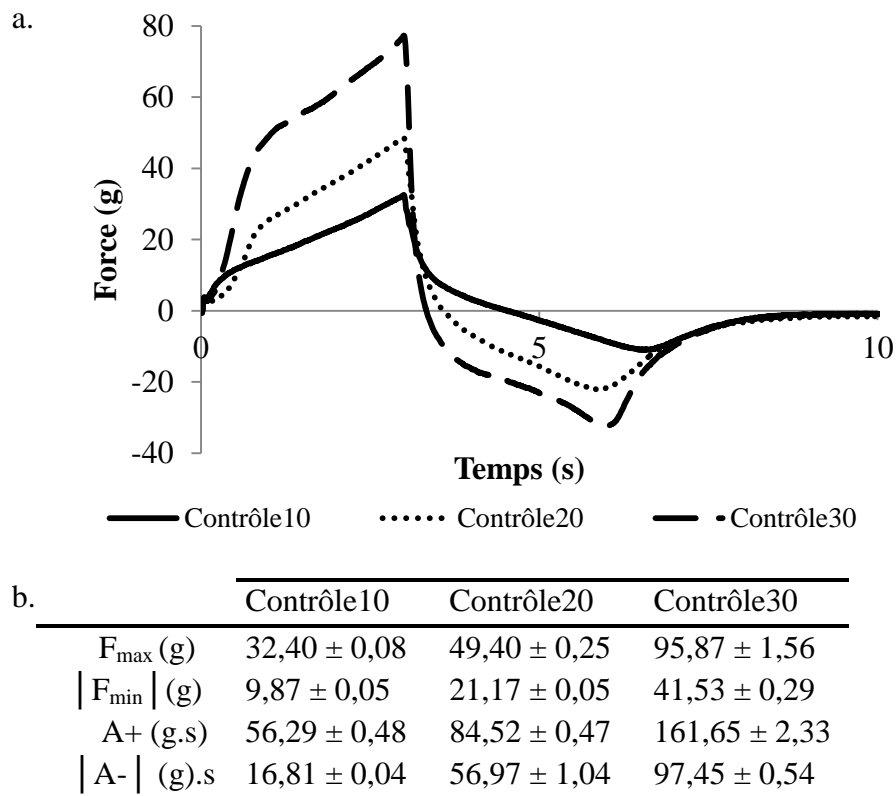
On note une augmentation de la viscosité des Contrôles, quel que soit le cisaillement et quel que soit le type de test (avec ou sans équilibration), ainsi que des valeurs des contraintes.

L'augmentation de la consistance est due à l'augmentation de la compacité de l'empilement des gouttelettes résultant de la teneur plus élevée en phase grasse comme indiqué précédemment.

#### 2.4. Impact sur les propriétés mécaniques

Le test de pénétration consiste à faire pénétrer la sonde dans le produit et à mesurer dans un premier temps la force nécessaire pour atteindre une profondeur fixée dans l'échantillon puis dans un second temps la force nécessaire à l'extraction de la sonde du produit. Ce test est intéressant car il existe une corrélation entre la force maximale ( $F_{\max}$ ) issue de ce test et d'autres paramètres rhéologiques et mécaniques telles que les valeurs de viscosité obtenues à différents gradients de cisaillement (cf. Préambule), comme mis en évidence dans le travail de Gilbert et al. (2013). Dans cette dernière étude, il a été montré que la force maximale de pénétration est corrélée au descripteur *force de pénétration* et intervient dans un modèle de prédiction de ce dernier, combiné à d'autres paramètres rhéologiques et mécaniques.

Les courbes des tests de pénétration effectués avec la sonde P/35 dans des pots de 500 mL à 5 mm/s sont représentées ci-dessous (**Figure 56a.**), accompagnées de leurs valeurs d'intérêt respectives (**Figure 56b.**).



**Figure 56** : Résultats obtenus pour le test de pénétration effectué avec la sonde P/35 dans les pots de 500mL à 5 mm/s. (a.) Courbes de pénétration. (b.) Valeurs d'intérêt associées



Cette figure met en évidence :

- une augmentation des paramètres de fermeté et de consistance ( $F_{\max}$  et  $A+$ ), cette augmentation étant d'autant plus marquée que la teneur en phase grasse augmente,
- une augmentation des propriétés relatives à l'extraction de la sonde du produit ( $|F_{\min}|$ ), non linéairement également, illustrant une augmentation de plus en plus importante de la cohésion des émulsions Contrôles,
- une augmentation linéaire de ( $|A-|$ ), lors de l'extraction du produit, indiquant une augmentation de leur adhésivité.

De plus, l'analyse des courbes montre que le comportement du Contrôle20 est intermédiaire entre ceux du Contrôle10 et du Contrôle30, comme vu précédemment en caractérisation rhéologique.

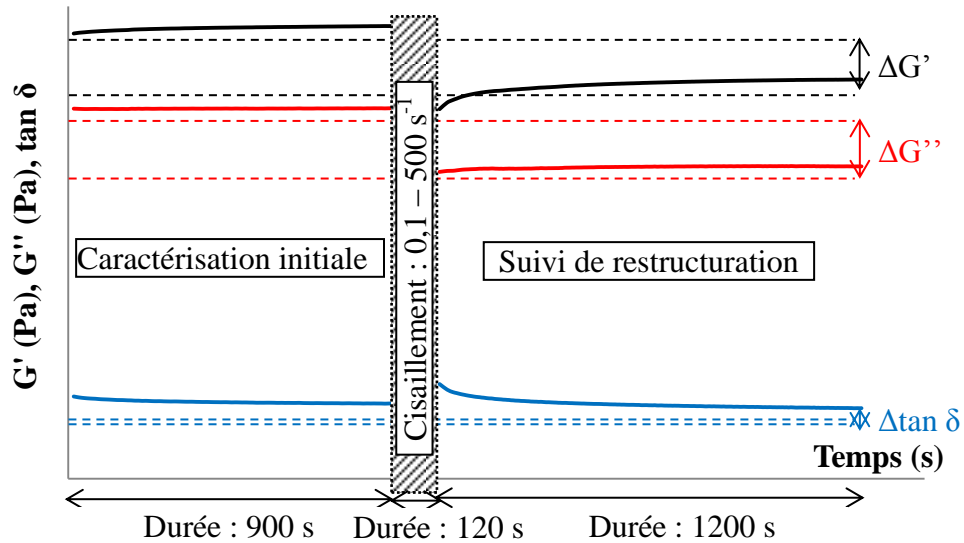
Ces résultats dans un mode de sollicitation différent, orthogonal à l'échantillon ici, de la rhéologie renforcent les conclusions concernant les propriétés mécaniques des Contrôles en matière de consistance.

Le comportement des Contrôles a ainsi été déterminé en ce qui concerne leurs propriétés au repos, leur réaction face à la sollicitation et leurs propriétés lors d'un cisaillement. Nous nous sommes ensuite intéressés à leur capacité de restructuration.

#### 2.5. Impact sur la capacité de restructuration

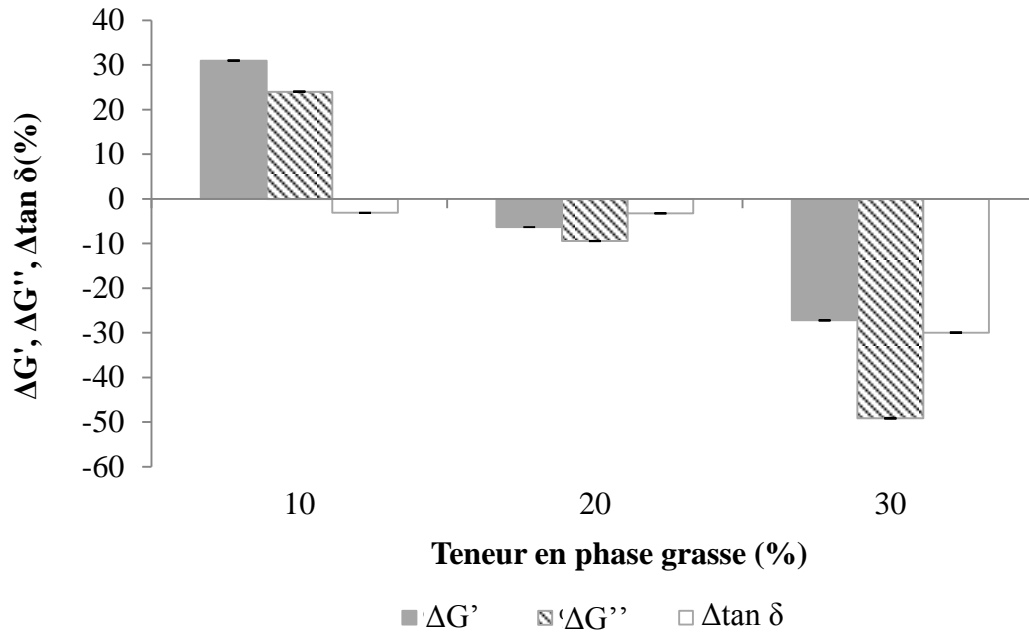
En effet, une fois le produit déstructuré, par une rampe de cisaillement visant à altérer la structure de l'échantillon sans toutefois casser l'émulsion (cf. Partie 2 Chapitre 2 paragraphe 2.5.), un balayage en temps à fréquence et déformation, comprise dans le DLVE, fixées a été effectué jusqu'à ce que le produit atteigne un nouvel état d'équilibre. Cette mesure permet d'étudier la restructuration des paramètres viscoélastiques  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  après sollicitation.

Les propriétés viscoélastiques obtenues au nouvel état d'équilibre sont comparées aux propriétés initiales (**Figure 57**).



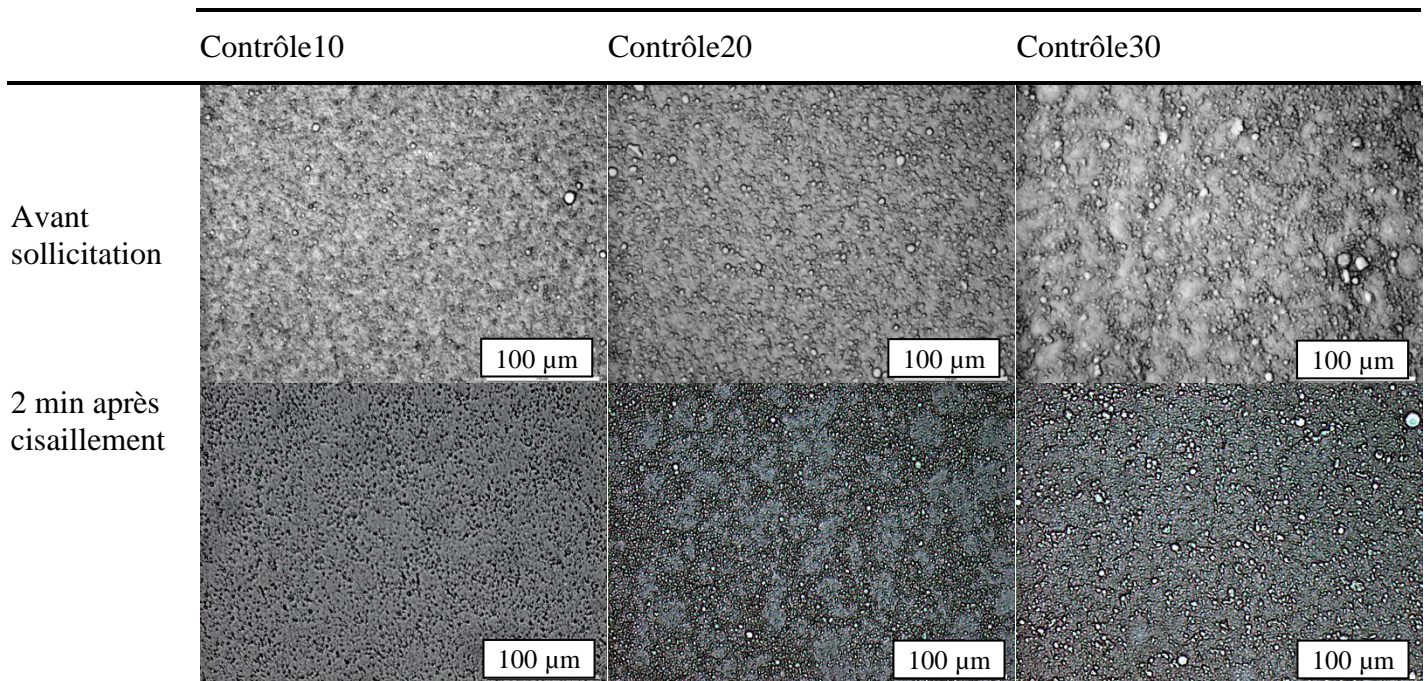
**Figure 57 :** Illustration des variations de  $G'$  (noir),  $G''$  (rouge) et  $\tan \delta$  (bleu), notées  $\Delta G'$ ,  $\Delta G''$  et  $\Delta \tan \delta$  (exprimées en  $\pm \%$ ) après sollicitation

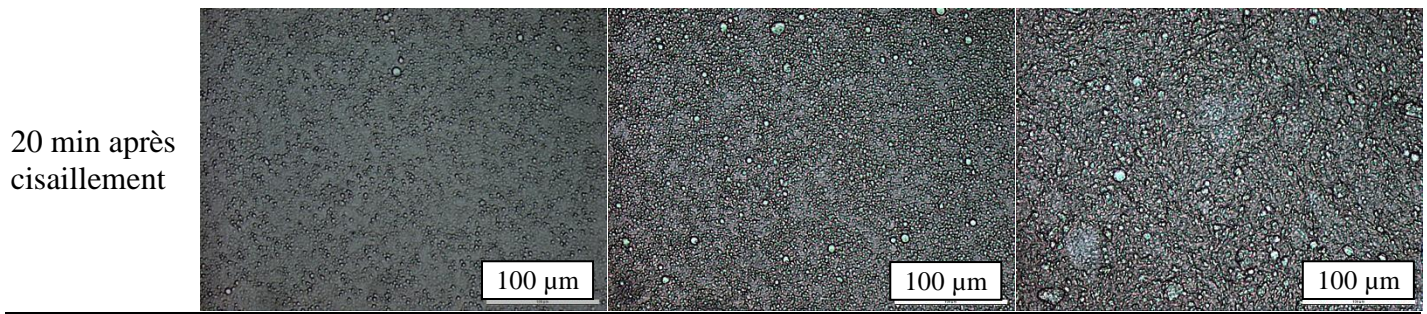
La **Figure 58** présente l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  ainsi que du  $\tan \delta$  obtenus à l'équilibre par rapport aux mesures initiales (valeurs en %). Ces valeurs permettent de constater une diminution globale de la restructuration après sollicitation lorsque la teneur en phase grasse augmente. Elles permettent également de mettre en évidence que chacun des Contrôles présente un comportement distinct en matière de restructuration. Pour le Contrôle10, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  après restructuration sont supérieures à la valeur initiale. Ces valeurs sont proches avant/après sollicitation pour le Contrôle20 et, pour le Contrôle30, ces dernières sont très inférieures aux valeurs obtenues avant le cisaillement. Cette diminution observée quant à la capacité de restructuration des produits en fonction de leur teneur en phase grasse est linéaire ( $R^2 > 0,98$ ) en ce qui concerne  $G'$  et  $G''$ . Pour ce qui est de  $\tan \delta$ , les valeurs après sollicitation sont proches des valeurs initiales pour les Contrôle10 et Contrôle20 et est plus petite pour le Contrôle30. Les Contrôle10 et Contrôle20 présentent donc une récupération similaire de leurs propriétés viscoélastiques tandis que le Contrôle30 est moins « structuré » après avoir été sollicité. Ainsi, quand les gouttelettes sont très compactes, avec la formation d'un réseau, celui-ci est plus sensible à la déstructuration et la déstructuration n'est pas totalement réversible.



**Figure 58** : Evolution des rapports des paramètres viscoélastiques après sollicitation par rapport aux valeurs initiales

Dans le but d'étudier la capacité de restructuration des produits de l'étude, des observations microscopiques ont été réalisées, en plus de la caractérisation rhéologique (**Figure 59**). Celles-ci illustrent, en accord avec les mesures précédentes, différents comportements des Contrôles lors des essais de déstructuration/restructuration.





**Figure 59** : Micrographes des Contrôles avant sollicitation, juste après sollicitation et 20 min après déstructuration

L'observation réalisée 2 minutes après la sollicitation montre une déstructuration bien visible pour les trois émulsions : celles-ci semblent moins structurées et les gouttelettes plus petites pour les émulsions avec 10% et 20% d'huile. De plus, pour le Contrôle20, les gouttelettes sont floculées. Dans le cas du Contrôle30, moins de gros objets sont distingués.

Après 20 minutes, les propriétés viscoélastiques n'évoluant plus, on peut considérer que chacune des 3 émulsions s'est stabilisée dans un nouvel état. La structure des gouttelettes avant sollicitation et après restructuration se révèle être proche pour les émulsions avec 10% et 20% d'huile. Les résultats concernant le Contrôle20 obtenus à travers la caractérisation rhéologique et les observations microscopiques sont en accord : la structure des gouttelettes et les propriétés viscoélastiques sont proches avant sollicitation et après restructuration. En ce qui concerne le Contrôle30, l'émulsion se restructure différemment après la sollicitation, le réseau de gouttelettes n'est plus visible et les propriétés viscoélastiques en résultant sont moindres par rapport à la structure initiale. On peut supposer que le cisaillement a "cassé" le réseau de gouttelettes interconnectés. Ainsi, les résultats obtenus par caractérisation rhéologique et observations microscopiques sont complémentaires. Néanmoins, pour le Contrôle10, les observations microscopiques ne permettent pas de comprendre les résultats rhéologiques qui montrent que les propriétés viscoélastiques sont plus élevées après restructuration. On voit là la limite de cette technique. On peut tout de même émettre l'hypothèse que l'émulsion à la base ne présente qu'un pseudo-réseau très ténu et des gouttelettes faiblement agrégées et qu'une fois restructurée les gouttelettes sont de taille plus homogène et sont mieux réparties.

L'ensemble des mesures instrumentales nous ont donc permis de caractériser les systèmes Contrôles et de mieux comprendre les points communs et les différences de comportement au repos, pendant et après le cisaillement. Il est temps maintenant de présenter comment la teneur en phase grasse influence les propriétés tactiles lors de l'application des crèmes sur la peau.

### 3. Impact sur la perception des propriétés de texture

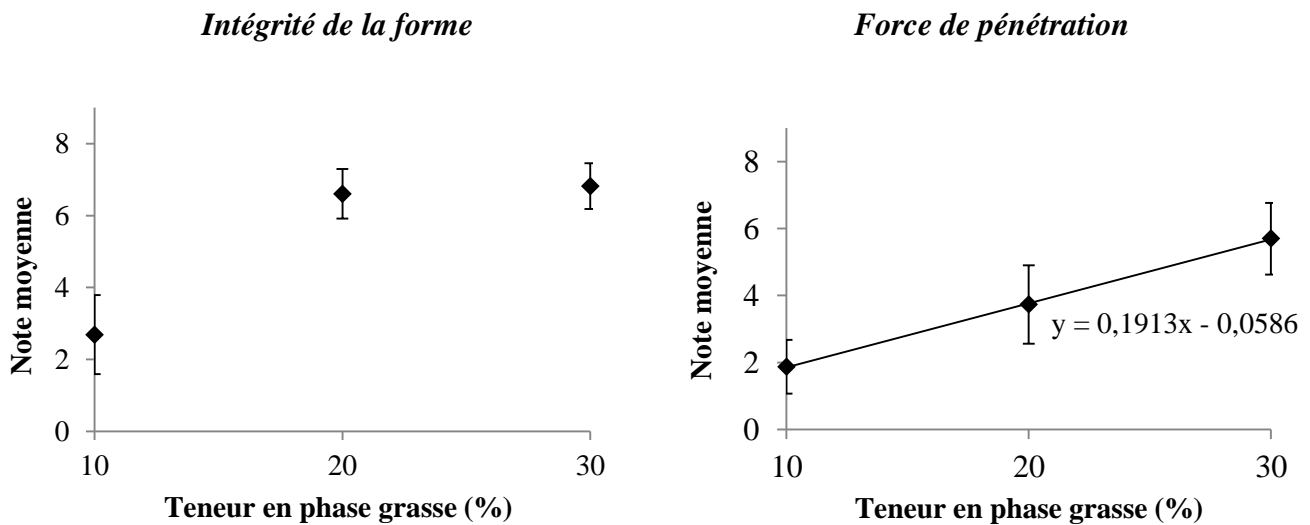
Les Contrôles ont été notés par un panel de 18 experts pendant les quatre phases d'évaluation des produits : l'apparence, le pick-up, l'application et les propriétés résiduelles.

L'étude préliminaire concernant les résultats obtenus lors de l'analyse sensorielle (cf. Partie 2 Chapitre 4 paragraphe 3) prouve que :

- les descripteurs sélectionnés sont discriminants,
- les panélistes sont fiables et ont atteint un consensus pour la majorité des descripteurs,
- la méthodologie mise au point est valide et pertinente pour caractériser les effets de la composition sur les propriétés sensorielles des émulsions et des solutions du système.

Ainsi des notes précises avec des écart-types faibles ont été obtenues pour chaque descripteur.

Leur comportement lors des phases « apparence » et « pick-up » a été caractérisé par, respectivement, les descripteurs *intégrité de la forme* (directement dans la coupelle) et *force de pénétration* (lors du prélèvement). Les notes moyennes obtenues pour ces descripteurs sont présentées ci-dessous (**Figure 60**).

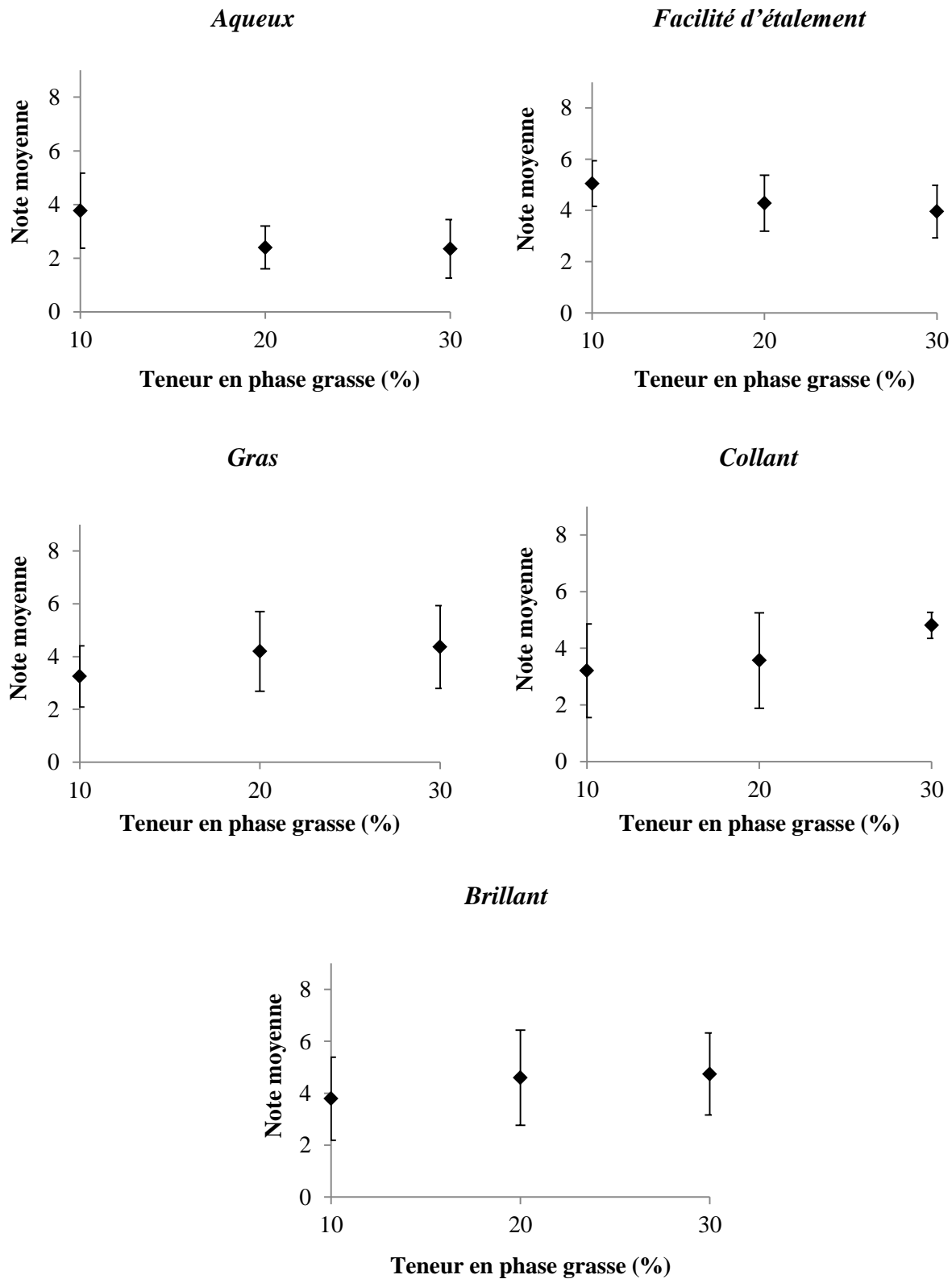


**Figure 60** : Evolution de la note moyenne ( $\pm$  écart-type) donnée par les panélistes pour l'*intégrité de la forme* et la *force de pénétration* en fonction de la teneur en phase grasse

Pour les deux descripteurs, la note moyenne augmente avec la teneur en phase grasse, notamment pour la *force de pénétration*. La différence de consistance entre les systèmes est donc perçue par les panélistes et entraîne des notes croissantes. Ces résultats sont en accord avec ceux de Gilbert (2012b).

L'effet de la concentration de l'émulsion est perçu différemment pour l'*intégrité de la forme* et la *force de pénétration*. En effet, pour l'*intégrité de la forme*, les Contrôles20 et Contrôle30 obtiennent des notes similaires. Il semble y avoir une stabilisation des notes moyennes vers une valeur maximale (6,80) pour ce descripteur. En ce qui concerne la *force de pénétration*, l'effet de la concentration de l'émulsion est linéaire ( $R^2 = 0,9997$ ) et l'équation de la droite est indiquée sur la **Figure 60**.

Outre l'effet significatif de la concentration en phase grasse sur ces deux descripteurs, celle-ci impacte de manière plus ou moins prépondérante trois des cinq autres descripteurs étudiés pendant et après l'application (**Figure 61**).



**Figure 61 :** Evolution de la note moyenne ( $\pm$  écart-type) donnée par les panélistes pour l'*aqueux*, la *facilité d'étalement*, le *gras*, le *collant* et le *brillant* en fonction de la teneur en phase grasse

Le descripteur *aqueux* diminue jusqu'à une valeur minimale de 2,40 identique pour les Contrôle20 et Contrôle30. Il aurait pu être attendu que la note moyenne pour ce descripteur diminue en fonction de la teneur en phase grasse étant donné que plus la teneur en phase grasse augmente moins la quantité d'eau dans la formule est importante. Or les Contrôle20 et Contrôle30 ont été évalués comme proches. La consistance et la présence d'une teneur lipidique élevées (>20%) minimisent probablement l'effet de la phase continue.

La *facilité d'étalement* diminue relativement de façon linéaire lorsque la teneur en phase grasse augmente, ce descripteur est ainsi très lié à la concentration de l'émulsion.

Les produits ont été évalués comme proches les uns des autres pour le *gras*. Les notes moyennes ont néanmoins tendance à augmenter sous la forme d'une asymptote. Ce résultat est étonnant. En effet, dans le domaine agroalimentaire, certaines études (Akhtar et al., 2005, 2006) ont montré que le *crémeux* et l'*épaisseur*, deux descripteurs proches de la définition donnée au *gras* dans notre travail, des produits testés étaient reliés à la viscosité et à la teneur en phase grasse. Ce n'est pas évident ici.

Une augmentation, relativement linéaire, des notes moyennes a été observée pour le *collant* lorsque la teneur en phase grasse augmente. La teneur en phase grasse a donc un effet significatif sur le *collant* du film résiduel.

La quantité de phase grasse impacte faiblement le *brillant* à travers une légère augmentation des notes moyennes en fonction de la concentration de l'émulsion. La perception du *brillant* n'est donc pas significativement liée à la teneur en phase grasse pour les systèmes de l'étude.

Ainsi, les panélistes ont éprouvé des difficultés à discriminer les Contrôle20 et Contrôle 30 pour quatre des sept descripteurs de l'étude. Ce phénomène peut être expliqué soit par le fait que les descripteurs concernés sont globalement peu impactés par la teneur en phase grasse ou que des séances d'entraînement supplémentaires auraient pu être envisagées pour améliorer la sensibilité des panélistes par rapport à l'évaluation de ces descripteurs.

#### **4. Relations mises en évidence en rapport avec l'effet de la teneur en phase grasse**

Ce travail met en évidence que la teneur en phase grasse impacte la microstructure, la macrostructure et les propriétés tactiles des émulsions contenant 10, 20 et 30 % de phase grasse.

Existe-il des relations entre les différentes caractéristiques de l'émulsion ?

La teneur en phase grasse impacte la microstructure des émulsions à travers, notamment, la formation d'un réseau de gouttelettes, la taille des gouttelettes et leur dispersion de taille. La microstructure de l'émulsion influence à son tour les propriétés macroscopiques. En effet, des conséquences de la microstructure sont visibles sur les aspects suivants :

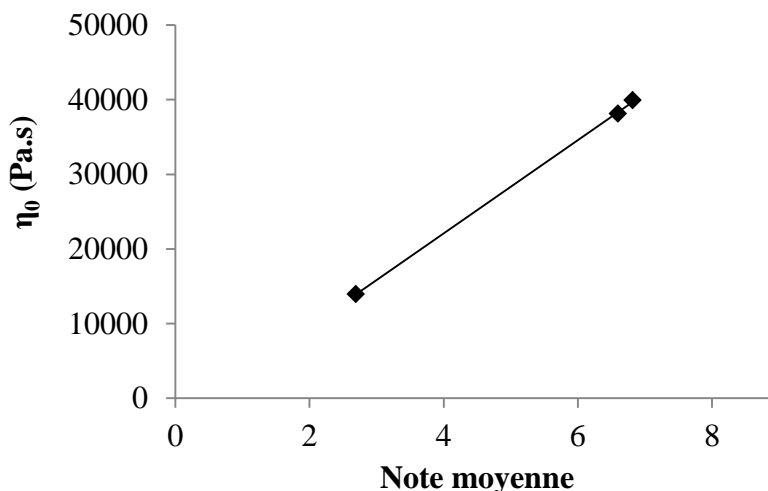
- la consistance des émulsions,
- la résistance des émulsions à la déformation à travers les notions de largeur de DLVE, de pic de  $G''$ ,
- la « vitesse » de déstructuration via la valeur de  $\gamma_{G'=G''}$ ,
- la fermeté et l'adhésivité des émulsions,
- la restructuration des produits après avoir été cisailés.

En utilisant les outils statistiques présentés dans la Partie 2 Chapitre 4, notamment l'analyse en composantes principales (ACP), certaines de ces différentes relations entre microstructure et macrostructure sont « vérifiées » par des coefficients de Pearson très significatifs (cf. Annexe 3).

En ce qui concerne les propriétés tactiles des Contrôles, l'*intégrité de la forme*, la *force de pénétration*, le *gras* et le *brillant* sont corrélés (coefficients de Pearson de 0,901, 0,750 et 0,761 respectivement pour la *force de pénétration*, le *gras* et le *brillant* par rapport à l'*intégrité de la forme*). Ces descripteurs sont anti-corrélés avec l'*aqueux* et la *facilité d'étalement* (coefficients de -0,828 et de -0,890 toujours par rapport à l'*intégrité de la forme*). Le *collant* est indépendant des autres descripteurs (coefficient de Pearson par rapport à l'*intégrité de la forme* = 0,108 par exemple). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'*intégrité de la forme* et la *force de pénétration* sont tous les deux liés à la consistance des produits. La consistance des produits est, quant à elle, reliée à la teneur en phase grasse, comme établi précédemment. La concentration de l'émulsion impacte également la perception de la quantité de gras perçue pendant l'application des produits et la quantité de produit résiduelle sur la peau. Le *brillant* est ainsi relié au *gras* et, par voie de conséquence, à l'*intégrité de la forme* et à la *force de pénétration*. La perception de l'*aqueux* est, logiquement, inversée par rapport à la perception du *gras*. En effet, plus un produit contient de phase grasse, moins il contient de phase continue aqueuse donc : il est caractérisé par une sensation plus intense de *gras* et moindre quant à l'*aqueux*. Ces résultats mettent également en évidence qu'un produit plus consistant se révèle moins facile à étaler. Enfin, le *collant* est relié à la teneur en phase grasse de manière indépendante des autres descripteurs. Il dépend de l'effet support.

Un certain nombre de relations avec des données instrumentales ont été mises en évidence pour l'*intégrité de la forme*, la *force de pénétration* et la *facilité d'étalement*.

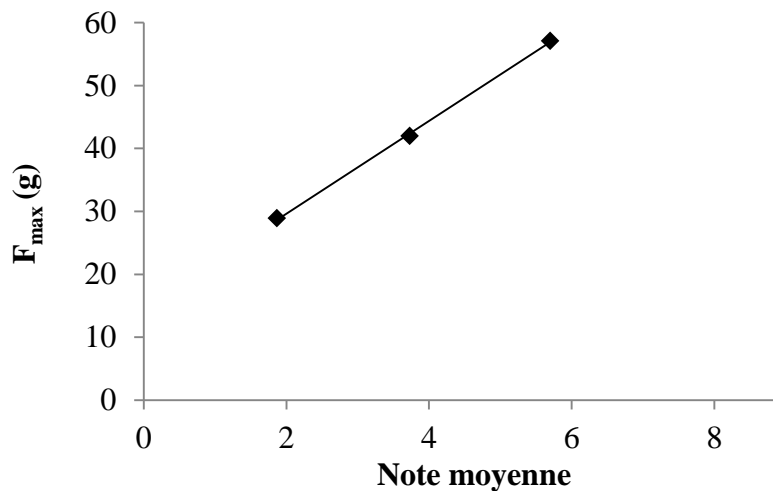
L'*intégrité de la forme* correspond à la phase de l'apparence. Il est intéressant d'observer que ce descripteur est relié à des paramètres de consistance au repos tels que la viscosité à cisaillement nul, obtenue en modélisant les courbes de fluage ( $R^2 = 0,9998$ ) (**Figure 62**).



**Figure 62** : Représentation des valeurs de la viscosité à cisaillement nul en fonction des notes moyennes pour l'*intégrité de la forme* dans le cas des Contrôles



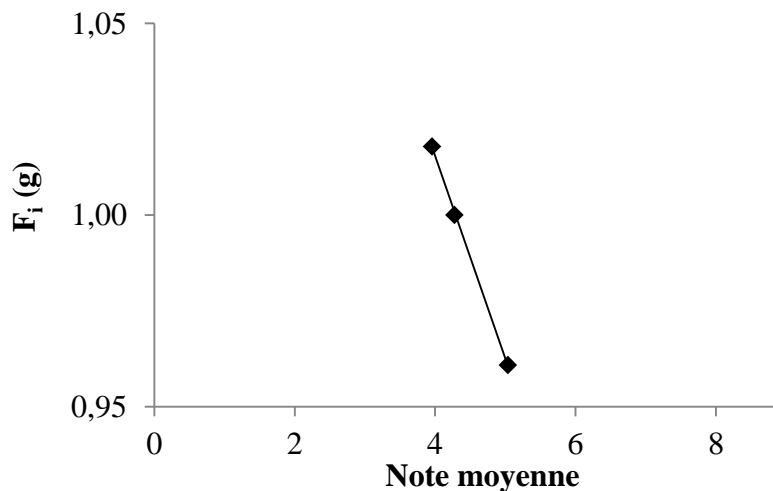
Pour ce qui est de la *force de pénétration*, celle-ci est également reliée aux propriétés mécaniques des émulsions. Les notes moyennes peuvent, par exemple, être comparées à la valeur de la force maximale lors d'un test de pénétration ( $R^2 = 0,9993$ ) (**Figure 63**).



**Figure 63** : Représentation des valeurs de  $F_{\max}$  pour le test de pénétration effectué avec la sonde P/35 à 1 mm/s dans les pots de 500 mL en fonction des notes moyennes pour la *force de pénétration*

L'évaluation de la force de pénétration et le test de pénétration réalisé à l'aide du texturomètre sont proches en matière de protocole. A ce titre, il est possible que des modèles prédictifs puissent être développés avec cet appareil pour ce descripteur.

Enfin, la *facilité d'étalement* est reliée aux propriétés de l'émulsion pendant l'étalement, notamment les contraintes critiques de rhéofluidification et d'écoulement (coefficients de Pearson de 0,749 et de 0,714 respectivement). De plus, ce descripteur est relié à la force initiale relevée lors du test imitatif de l'étalement mis en place sur le texturomètre (cf. Partie 2 Chapitre 2 Paragraphe 3.4.) ( $R^2 = 0,9997$ ) (Figure 16).



**Figure 64** : Représentation des valeurs de la force initiale lors du test d'étalement en fonction des notes moyennes pour la *facilité d'étalement* dans le cas des Contrôles

**Ainsi ce travail a permis de mettre en relation les propriétés sensorielles avec les propriétés rhéologiques et mécaniques et donc indirectement avec la microstructure des émulsions concernant l'impact de la teneur en phase grasse.**

## 5. Conclusion sur ce chapitre

Ce chapitre relate l'impact de la teneur en phase grasse sur les propriétés des Contrôle10, Contrôle20 et Contrôle30 : que ce soit au niveau microscopique, macroscopique ou encore de leurs propriétés sensorielles. Une fois, cette caractérisation effectuée, des relations entre ces différentes propriétés ont été mises en évidence.

Nous avons ainsi pu démontrer que la teneur en phase grasse influence la microstructure des émulsions et aussi les propriétés rhéologiques, mécaniques et sensorielles qui en découlent.

En effet, l'examen des propriétés microscopiques de ces émulsions montre qu'une augmentation de la teneur en phase grasse entre 10, 20 et 30 % entraîne une augmentation de la taille des gouttelettes, de leur polydispersité et de la structuration du milieu, à travers, notamment une augmentation de la compacité de l'empilement des gouttelettes et la formation d'un réseau.

La variation de la teneur en phase grasse, en lien avec la structure interne des émulsions, résulte en une augmentation de la consistance, comme illustré par des tests de rhéologie, d'analyse de la texture et d'évaluation sensorielle, ainsi qu'en une diminution de la résistance à la déformation des émulsions Contrôles. L'augmentation de la viscosité des émulsions lorsque la teneur en phase grasse augmente explique que les émulsions soient stables malgré l'augmentation de la taille des gouttelettes observée.

La concentration de l'émulsion impacte aussi des propriétés tactiles autres que la consistance ou la fermeté. En effet, la perception du *gras* et du *collant* du film résiduel augmente tandis que celle de l'*aqueux* et de la *facilité d'étalement* diminue.

La caractérisation effectuée à travers les différentes mesures mises en place permet de définir l'ensemble des propriétés de ces trois émulsions de façon complémentaire : l'organisation microscopique, le comportement mécanique et les propriétés lors de l'application en prenant en compte notamment les interactions avec le support peau.

## Chapitre 2 : Impact de la concentration en gomme acacia sur les propriétés de l'émulsion

Nous allons maintenant aborder l'impact de la gomme acacia sur les propriétés microscopiques de l'émulsion, pour déterminer son effet sur la taille et la distribution de taille des gouttelettes ainsi que sur leur polydispersité, et sur ses propriétés macroscopiques.

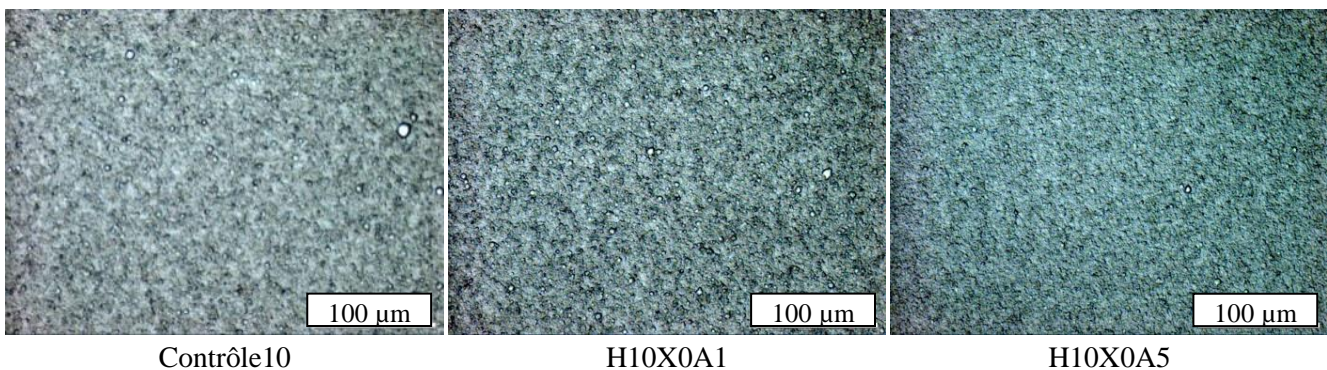
Pour cela, les résultats concernant les émulsions contenant 1 et 5 % de gomme acacia et 10 et 20 % de phase grasse, i.e. H10X0A1, H10X0A5, H20X0A1 et H20X0A5 sont exposés et sont confrontés aux résultats obtenus pour les Contrôle10 et Contrôle20. Ainsi, l'effet de la gomme, de par sa présence et/ou de par sa concentration, sur les propriétés de ces émulsions est mis en évidence.

### 1. A l'échelle microscopique

La première partie de ce paragraphe définit l'impact de la gomme acacia sur les émulsions contenant 10 % de phase grasse et la seconde relate ce même impact sur les émulsions plus riches en phase grasse. Cette analyse permet de mettre en exergue des similitudes et des différences entre les systèmes en fonction de la teneur en phase grasse.

Dans cette optique, la granulométrie laser et la microscopie optique sont des méthodes complémentaires.

Les micrographes ci-dessous (**Figure 65**) ont été obtenus pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse.

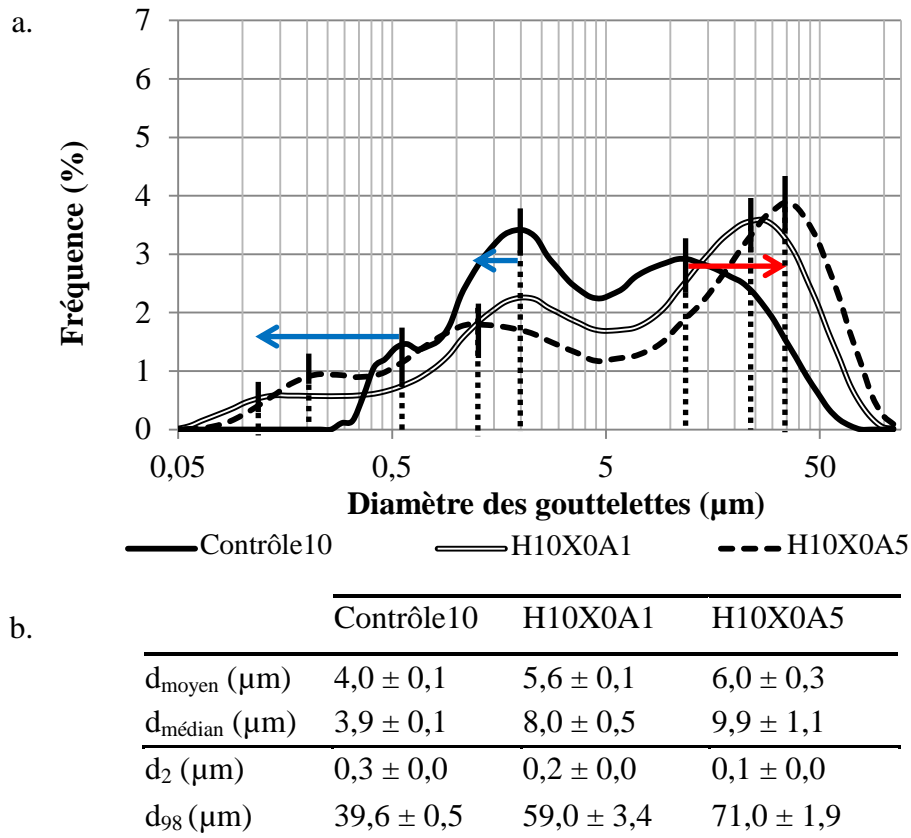


**Figure 65** : Micrographes des émulsions Contrôle10, H10X0A1 et H10X0A5 au grossissement X200

Sur ces derniers, on observe la phase grasse dispersée sous forme de très fines gouttelettes dans la phase aqueuse, ces dernières semblant bien réparties et homogènes. On peut noter qu'il n'existe pas de différence notable pour ces émulsions quant à l'impact de la teneur en gomme acacia.

Ces observations ont été complétées par des mesures réalisées à l'aide d'un granulomètre laser dans le but de déterminer l'impact de la gomme acacia sur la taille et la distribution de taille des gouttelettes des émulsions. Les distributions granulométriques en volume correspondantes,

accompagnées des valeurs numériques relevées sur chacune d'elles, sont données en **Figure 66** pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse.



**Figure 66** : Caractérisation granulométrique des émulsions contenant 10% de phase grasse et 0, 1 et 5% de gomme acacia - (a) distributions en volume des tailles des gouttelettes et (b) leur diamètres moyen et médian ainsi que leurs fractiles  $d_2$  et  $d_{98}$

Chacune des trois dispersions présente trois populations de gouttelettes. L'effet de la présence et de la teneur en gomme acacia se traduit par un décalage du diamètre modal de chaque population (comme indiqué par les flèches en **Figure 66a**). Ceci indique une évolution de la polydispersité, détaillée ci-après grâce à l'étude des valeurs des diamètres moyen et médian ainsi que de  $d_2$  et  $d_{98}$  (**Figure 66b**).

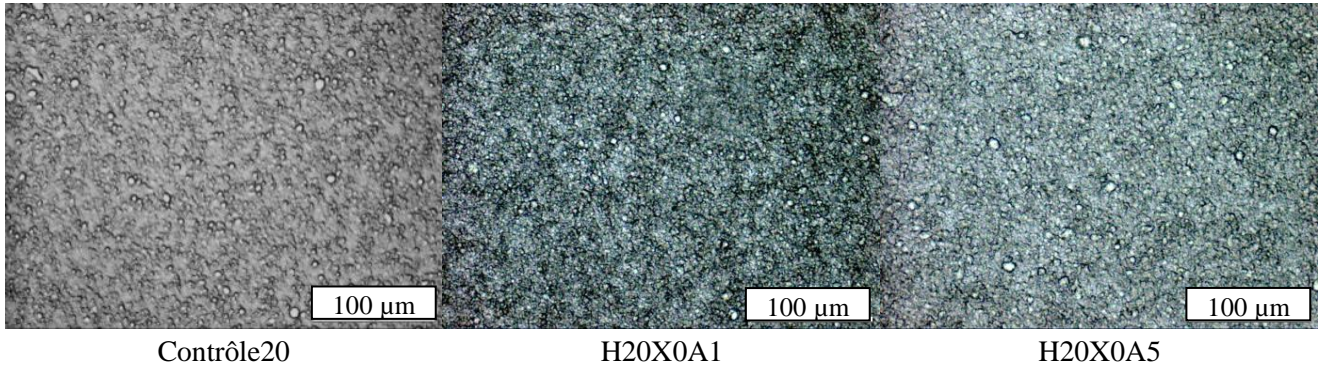
La distribution en volume met en évidence que la taille des gouttelettes ainsi que la polydispersité augmentent avec la concentration en gomme acacia. Ainsi, en présence d'une concentration croissante en gomme, des objets relativement rares mais plus gros sont observés.

En effet, une légère augmentation de la taille des gouttelettes est observée lorsque la teneur en gomme acacia augmente à travers les valeurs des diamètres moyens et médians. Les valeurs de  $d_2$  et  $d_{98}$  montrent que la répartition des gouttelettes est plus large pour les fortes teneurs en gomme.

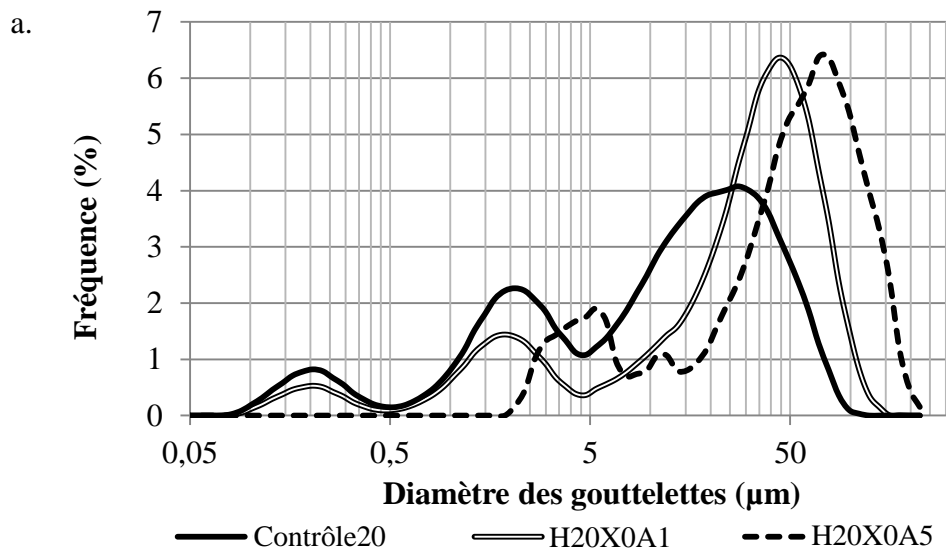
Malgré tout, l'effet de la teneur en gomme acacia sur les propriétés microscopiques reste très modéré. L'augmentation du diamètre moyen est suffisamment faible pour que cela ne soit pas visible en microscopie optique ; les distributions en nombre (résultats non montrés) des trois

émulsions sont similaires. Ces résultats sont conformes au travail de Bouyer et al. (2013) qui a noté une légère augmentation, non significative, du diamètre volumique moyen lorsque la teneur en gomme acacia varie entre 1 et 2,5 % m/m pour des émulsions contenant 30 % de phase grasse.

Les micrographes des émulsions contenant 20 % de phase grasse sont présentés en **Figure 67**. Leurs trois dispersions en volume et les valeurs de diamètres moyen et médian ainsi que des fractiles  $d_2$  et  $d_{98}$  relevés sur ces dernières sont donnés en **Figure 68**.



**Figure 67** : Micrographes des émulsions Contrôle20, H20X0A1 et H20X0A5 au grossissement X200



| b.                                | Contrôle20     | H20X0A1        | H20X0A5         |
|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| $d_{\text{moyen}} (\mu\text{m})$  | $8,0 \pm 0,3$  | $16,8 \pm 0,9$ | $36,7 \pm 0,6$  |
| $d_{\text{médian}} (\mu\text{m})$ | $12,6 \pm 0,8$ | $29,7 \pm 1,0$ | $50,6 \pm 0,8$  |
| $d_2 (\mu\text{m})$               | $0,2 \pm 0,0$  | $0,2 \pm 0,0$  | $2,7 \pm 0,0$   |
| $d_{98} (\mu\text{m})$            | $65,9 \pm 0,6$ | $94,4 \pm 1,9$ | $155,3 \pm 0,6$ |

**Figure 68** : Caractérisation granulométrique des émulsions Contrôle20, H20X0A1 et H20X0A5 - (a) distributions granulométriques en volume des tailles des gouttelettes et (c) diamètres moyen et médian ainsi que fractiles  $d_2$  et  $d_{98}$

On peut d'abord noter que la taille et la polydispersité des gouttelettes augmentent lorsque la teneur en phase grasse augmente pour une teneur en gomme fixée (Figure 66b et **Figure 68b**) conformément aux résultats obtenus quant à l'impact de la concentration de l'émulsion sur la taille et la polydispersité dans le chapitre précédent.

La teneur en gomme acacia ne paraît pas impacter l'organisation et la taille des gouttelettes au vu des micrographes (**Figure 67**). Néanmoins, on peut observer que la taille des gouttelettes ainsi que la polydispersité augmentent significativement avec la concentration en gomme acacia en granulométrie laser (**Figure 68b** et **Figure 68c**). Plus la teneur en gomme acacia est élevée, plus la taille des objets augmente et plus les gros objets sont nombreux. Cela peut résulter d'un phénomène de floculation par pontage ou de coalescence. Les observations microscopiques illustrent que les trois émulsions semblent relativement proches en matière de taille des gouttelettes.

Le fait que la taille individuelle des gouttelettes reste constante en microscopie optique alors que la granulométrie laser montre que le diamètre des objets et la polydispersité augmentent semble indiquer un pontage des gouttelettes.

L'augmentation de la teneur en gomme acacia entraîne une augmentation du diamètre des objets et de la polydispersité tandis que les gouttelettes restent individuellement de la même taille. On peut donc émettre l'hypothèse qu'une concentration élevée en gomme acacia implique un pontage des gouttelettes et ce d'autant plus que la teneur en phase grasse est importante.

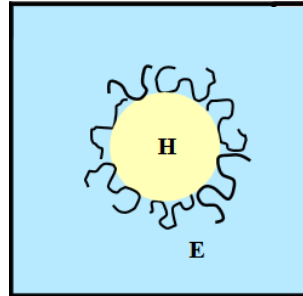
## 2. Comportement de la gomme acacia à la surface des gouttelettes

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur le comportement de la gomme acacia à la surface de gouttelettes, notamment dans le cas de l'émulsion contenant 20 % de phase grasse et 5 % de gomme acacia, et tenter de déterminer le mode d'action de la gomme acacia.

La structure de la gomme acacia lui procure un caractère amphiphile qui permet à la partie protéinique de s'adsorber à la surface des gouttelettes tandis que la partie polysaccharidique se propage dans la phase continue aqueuse. La gomme acacia, une fois adsorbée, peut ainsi prévenir l'apparition de phénomènes tels que la floculation et la coalescence à travers des forces électrostatiques ou encore stériques.

Du fait de son caractère amphiphile, il pourrait être attendu que la gomme acacia contribue à diminuer la taille des gouttelettes en augmentant la surface d'échange entre les deux phases. Ce n'est pas ce qui est observé dans ce travail. Pour expliquer ce résultat, trois hypothèses sont envisageables.

- Il existe un effet de compétition entre les tensioactifs présents dans la formule et la gomme acacia, la gomme acacia ayant des propriétés de surface inférieures à celle de ces tensioactifs synthétiques. Or, des résultats préliminaires non exposés ont été réalisés afin de formuler des émulsions contenant uniquement la gomme acacia comme agent émulsifiant (i.e. sans les tensioactifs synthétiques) et aucune émulsion n'a pu être formée, même à des teneurs allant jusqu'à 10 % en masse de gomme acacia. Ces résultats montrent que la présence des tensioactifs synthétiques est indispensable à l'obtention d'émulsions.
- Lors de la formation de l'émulsion, les tensioactifs s'adsorbent en premier et permettent la formation des gouttelettes puis, dans un second temps, la gomme acacia s'adsorbe à son tour et ce d'autant plus que la teneur en phase grasse augmente, la teneur en tensioactif étant constante. Ceci est en accord avec le travail de Bouyer et al. (2011) qui a montré que la cinétique d'adsorption de la gomme acacia à l'interface eau/huile est beaucoup plus lente que celle d'autres agents émulsifiants (protéines). L'organisation de la gomme acacia à la surface des gouttelettes entraîne alors une très légère augmentation du volume de la gouttelette (**Figure 69**).



**Figure 69** : Représentation schématique du mécanisme de stabilisation pour un émulsion H/E contenant des chaînes polymériques issue de Jouanny-Bouyer (2011)

- l'adsorption de la gomme acacia à la surface de gouttelettes contribue à entraîner un phénomène de floculation par pontage (cf. Partie 1 Chapitre 2 paragraphe 3.5.1). Ce phénomène peut être d'autant plus important que l'interface huile/eau disponible, i.e. non recouverte d'agents émulsifiants, augmente.

Ces deux dernières hypothèses sont étudiées dans les paragraphes suivants à travers des mesures de potentiel-zêta qui aident à mettre en évidence l'adsorption de la gomme acacia puis de viscosimétrie afin de relier cette adsorption à une augmentation de taille de gouttelettes.



### 2.1. Evolution des charges de surface en fonction de la teneur en gomme acacia

Les valeurs de potentiel-zéta mesurées pour les émulsions contenant 0,1 et 5 % de gomme acacia et de 10 % à 20 % de phase grasse sont présentées dans le **Tableau 22**.

**Tableau 22** : Valeurs de potentiel-zéta des émulsions contenant de 0 à 5% de gomme acacia et de 10 à 20 % de phase grasse

|                 |    | Potentiel-zéta PZ (mV)     |               |               |
|-----------------|----|----------------------------|---------------|---------------|
|                 |    | Teneur en gomme acacia (%) |               |               |
|                 |    | 0                          | 1             | 5             |
| Teneur en phase | 10 | -15,30 ± 0,46              | -32,01 ± 0,78 | -37,23 ± 1,54 |
| grasse (%)      | 20 | -21,21 ± 1,24              | -26,61 ± 0,65 | -32,03 ± 1,14 |

Les émulsions Contrôles sont caractérisées par une valeur de potentiel zéta négative. Ce résultat est conforme au travail de Stachurski and MichaLek (1996) quant à l'évolution de la valeur du potentiel zéta de gouttelettes d'émulsions constituées de chaînes hydrocarbonées. La charge nette observée résulte de l'adsorption sélective d'ions OH<sup>-</sup>, ce qui entraîne le regroupement des charges nettes excessives à l'interface.

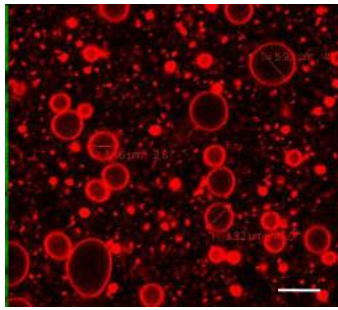
Le pH étudié ici est de 6, ce qui explique que la charge nette est encore plus négative en présence de gomme acacia. En effet, la présence, notamment, de résidus d'acide glucuronique, confère à cette dernière une charge nette négative pour un pH supérieur à 2 (Bouyer et al., 2013).

La valeur absolue du potentiel-zéta augmente lorsque la teneur en gomme acacia augmente. Ce résultat est conforme aux conclusions du travail de Mirhosseini et al. (2008).

Il est intéressant de noter deux conclusions.

- La valeur absolue du potentiel-zéta pour les Contrôles est inférieure à 30 mV, la valeur critique donnée dans la littérature pour pouvoir considérer un produit comme stabilisé par répulsions électrostatiques (Lieberman et al., 1988) ; ils sont donc stabilisés par des effets de gêne stérique et de viscosité et peu par des forces électrostatiques contrairement aux émulsions contenant de la gomme acacia.
- Dans le cas de ces dernières, la valeur absolue de potentiel-zéta augmente lorsque la teneur en gomme acacia augmente. Cela signifie que la gomme est bien adsorbée à la surface des gouttelettes ou tout du moins en interaction très forte avec leur surface (dans le plan de cisaillement) puisque sa charge nette négative contribue à faire augmenter la charge négative à la surface des gouttelettes.

La gomme acacia s'adsorbe donc à la surface des gouttelettes et contribue ainsi à augmenter les forces électrostatiques au sein de l'émulsion. Ce phénomène a été mis en évidence dans de précédents travaux tel que celui de Bouyer et al. (2013) qui montre l'adsorption de la gomme à la surface des gouttelettes à travers des mesures de tensions de surface et des observations au microscope confocal (**Figure 70**).



**Figure 70 :** Micrographe (microscopie confocale) d'une émulsion H/E stabilisée à l'aide de 1 % de gomme acacia (barre d'échelle : 6  $\mu\text{m}$ ) issu de Bouyer et al. (2013)

Néanmoins, l'évolution de la valeur absolue du potentiel-zêta est moindre pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse en comparaison des émulsions en contenant 10%. Cela pourrait indiquer que l'augmentation de la teneur en phase grasse entraîne une moins grande stabilité électrostatique du fait d'une floculation par pontage accrue.

Pour comprendre l'augmentation de taille des gouttelettes observée en granulométrie laser lorsque la teneur en gomme acacia augmente, nous avons poursuivi cette étude par une autre technique.

## 2.2. Comment les objets interagissent-ils en présence de gomme acacia ?

La caractérisation des émulsions en viscosimètre à bille roulante permet, en diluant les émulsions, de caractériser les objets présents indépendamment les uns des autres i.e. en diminuant les interactions possibles entre eux.

Cette mesure, dont le principe et le protocole sont expliqués dans la Partie 2 Chapitre 2 paragraphe 2.2.2., permet de caractériser la viscosité cinématique des échantillons.

Les viscosités cinématiques de l'eau, des phases aqueuses contenant 1 et 5 % de gomme acacia et des émulsions contenant 20 % de phase grasse sans et avec 5 % de gomme acacia sont ainsi représentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 23) en fonction de la concentration de l'échantillon et de l'angle de mesure.

**Tableau 23** : Viscosité cinématique des différents produits en fonction de leur concentration et de l'angle de mesure

| Produit    | Concentration (g/mL) | Angle (°) | Viscosité cinématique (mm <sup>2</sup> /s) |
|------------|----------------------|-----------|--|
| Eau        |                      | 15-80     | 0,93 ± 0,02                                |
| H0X0A1     | 0,01                 | 15-80     | 1,73 ± 0,02                                |
| H0X0A5     | 0,05                 | 15-80     | 3,95 ± 0,04                                |
| Contrôle20 | 0,03                 | 30        | 1,12 ± 0,02                                |
| Contrôle20 | 0,03                 | 70        | 1,12 ± 0,01                                |
| Contrôle20 | 0,04                 | 30        | 1,30 ± 0,02                                |
| Contrôle20 | 0,04                 | 70        | 1,23 ± 0,01                                |
| H20X0A5    | 0,03                 | 30        | 1,76 ± 0,03                                |
| H20X0A5    | 0,03                 | 70        | 1,53 ± 0,02                                |
| H20X0A5    | 0,04                 | 30        | 3,00 ± 0,21                                |
| H20X0A5    | 0,04                 | 70        | 2,10 ± 0,04                                |

La viscosité cinématique des solutions de gomme acacia a été déterminée pour une seule concentration et une large gamme d'angle, le but initial étant de déterminer le comportement de la gomme acacia en phase aqueuse seule, non diluée. Les deux solutions de gomme acacia (H0X0A1 et H0X0A5) présentent un comportement newtonien, la viscosité étant indépendante de l'angle de mesure. Un effet viscosifiant de la gomme peut être observé en comparant les viscosités de l'eau et des deux solutions.

La gamme de dilution pour laquelle le Contrôle20 présente un comportement newtonien est de l'ordre de 0,03 g/mL puisque, pour cette valeur, il n'y a pas d'effet de l'angle sur la valeur de viscosité cinématique alors que, pour 0,04 g/mL, on constate un léger effet rhéofluidifiant.

L'émulsion contenant de la gomme acacia est caractérisée par une viscosité plus élevée en comparaison du Contrôle20. La gomme acacia contribue donc à une augmentation de la viscosité des émulsions. De plus, l'émulsion présente un comportement rhéofluidifiant alors que les solutions de gomme acacia, plus concentrées, demeurent newtoniennes.

Les résultats montrent donc que l'émulsion contenant de la gomme acacia est sensible au cisaillement. Ainsi, malgré la dilution, les objets en présence, que ce soient les gouttelettes, les macromolécules et/ou les macromolécules adsorbées à la surface des gouttelettes, interagissent. Ces résultats vont dans le sens d'une augmentation du volume des gouttelettes d'huile et de leur entourage et sont cohérents avec le fait que l'adsorption de la gomme acacia à la surface des gouttelettes une floculation par pontage des gouttelettes.

**La caractérisation par granulométrie laser a montré que la taille et la polydispersité des gouttelettes augmentent lorsque la teneur en gomme acacia augmente et ce d'autant plus lorsque la concentration en phase grasse est élevée.**

**Les deux explications plausibles à ce phénomène sont : l'adsorption de la gomme acacia à la surface de gouttelettes à la suite des tensioactifs synthétiques et la floculation par pontage qui en résulte. Pour confirmer ces hypothèses, nous avons réalisé des mesures de potentiel zêta et de viscosimétrie sur, plus spécifiquement, l'émulsion contenant 20 % de phase grasse et 5 % de gomme acacia car l'effet de la gomme est plus marqué pour cette émulsion. L'évolution du potentiel zêta des émulsions en fonction des concentrations en gomme acacia et en phase dispersée permet de conclure, principalement, que la gomme est adsorbée à la surface des gouttelettes. La viscosimétrie, quant à elle, met en évidence que l'émulsion contenant des teneurs en phase grasse et en gomme acacia élevées est sensible au cisaillement et donc qu'il existe des interactions entre les différents objets.**

**Ainsi, on peut conclure que les deux effets se combinent : la gomme acacia s'adsorbe à la surface des gouttelettes et cela entraîne une floculation par pontage.**

**Les conclusions présentées précédemment sont particulièrement valables pour l'émulsion contenant 20 % de phase grasse et 5 % de gomme acacia et ne présagent pas du comportement quant aux émulsions contenant moins de gomme acacia et/ou moins de phase grasse pour lesquelles les observations quant à la granulométrie sont différentes.**

**Il serait intéressant de mener d'autres expériences sur cet aspect de l'effet de la teneur en gomme acacia.**

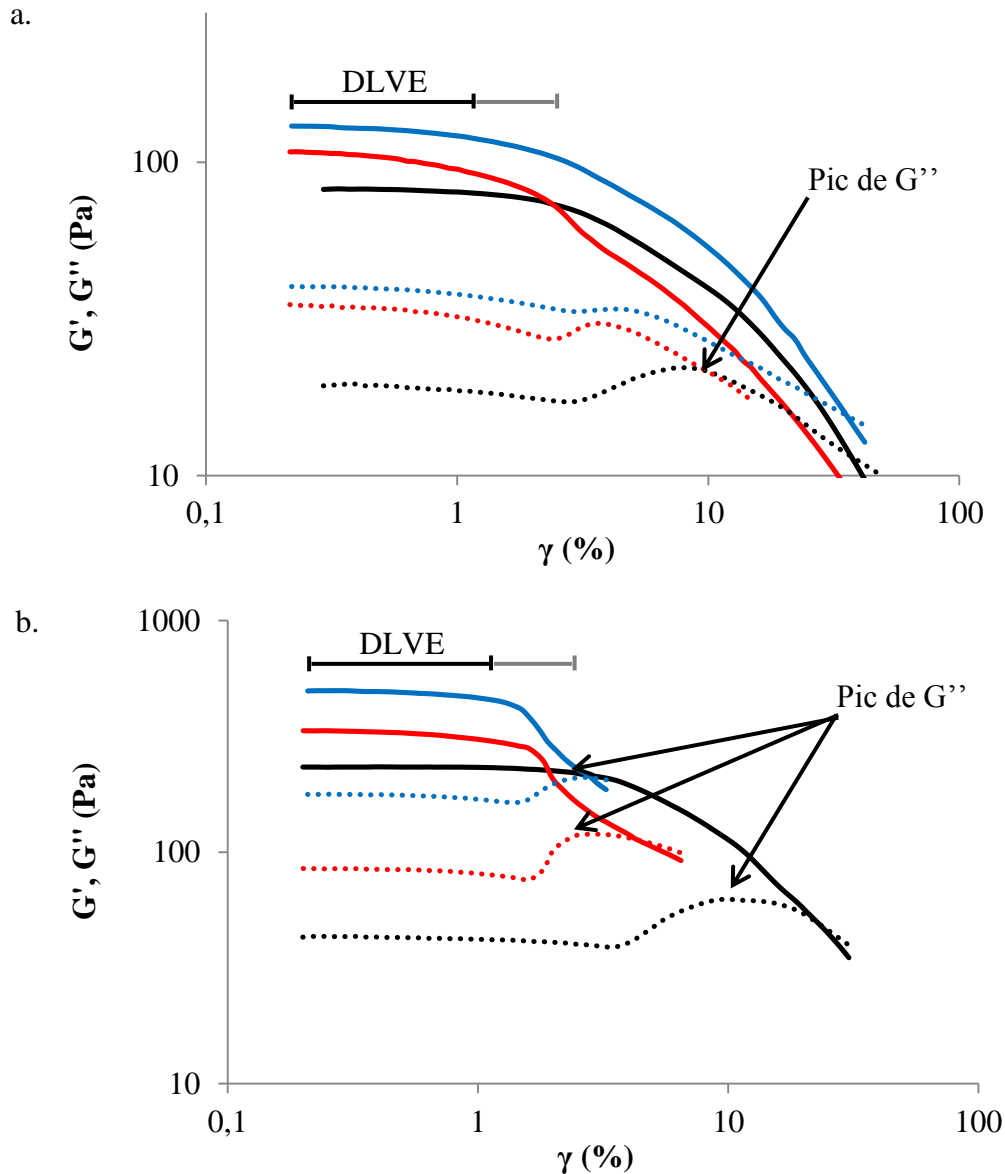
Cette partie a mis en évidence l'impact de la teneur en gomme acacia sur la microstructure des émulsions. Cet impact est-il perçu au niveau des propriétés macroscopiques ?

### **3. A l'échelle macroscopique**

L'impact de la gomme acacia sur les propriétés macroscopiques des émulsions a été étudié, de la même façon que celui de la phase grasse, à travers de nombreuses mesures rhéologiques et d'analyse instrumentale de la texture pour déterminer le comportement des émulsions sur une large gamme de sollicitations.

#### **3.1. Propriétés viscoélastiques des petites amplitudes aux grande amplitudes**

L'impact de la gomme acacia a en premier lieu été étudié à travers des tests de viscoélasticité, très liés à la microstructure des émulsions. Les courbes obtenues sont présentées en **Figure 71**.



**Figure 71 :** Courbes de balayage en déformation représentant les modules  $G'$  (trait plein) et  $G''$  (pointillés) des Contrôle (noir), des émulsions avec 1 % (rouge) et 5 % (bleu) de gomme acacia contenant (a) 10 % ou (b) 20 % de phase grasse

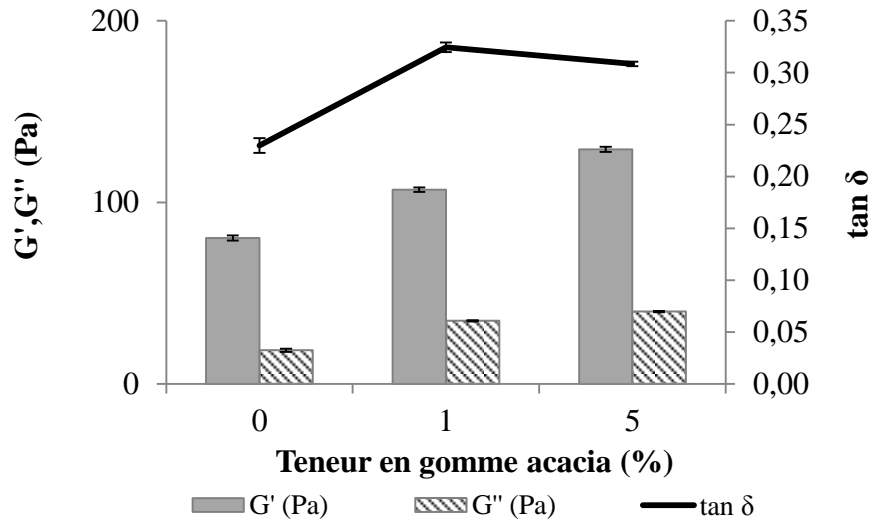
Ces courbes montrent que les émulsions présentent toutes un caractère élastique prédominant aux faibles déformations dans le DLVE. Elle met aussi en évidence que les émulsions se distinguent les unes des autres, d'autre part, en ce qui concerne :

- l'évolution des modules viscoélastiques et du  $\tan \delta$ ,
- la longueur du DLVE,
- ou encore l'existence ou non d'un pic de  $G''$ .

Nous allons maintenant détailler, plus précisément, l'ensemble de ces points.

### 3.1.1. Au repos

Cet impact est illustré pour les produits au repos à travers les valeurs des modules viscoélastiques et du  $\tan \delta$  dans le DLVE. Ces derniers sont présentés en **Figure 72**, pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse.



**Figure 72** : Valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  pour les émulsions contenant de 0 à 5% en gomme acacia et 10 % de phase grasse

Les émulsions présentent un comportement à prédominance élastique ( $G' > G''$ ) dans le DLVE. Leurs modules viscoélastiques augmentent lorsque la teneur en gomme acacia augmente, ce qui dénote une augmentation de la consistance. La valeur du  $\tan \delta$  augmente en présence de gomme acacia et se stabilise.

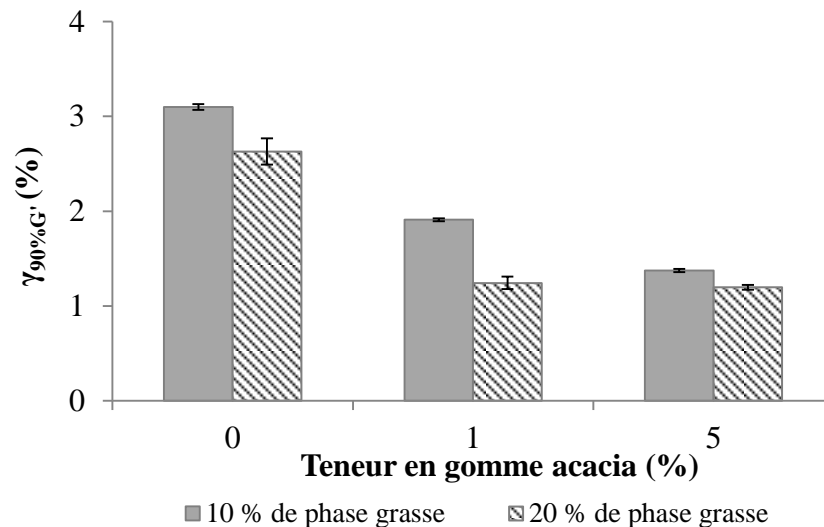
Les résultats sont similaires pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse (résultats non montrés) concernant l'évolution des modules viscoélastiques. Néanmoins, dans ce cas, le  $\tan \delta$  continue à augmenter lorsque la teneur en gomme acacia augmente.

Cela indique que les différentes émulsions contenant de la gomme acacia présentent un caractère viscoélastique moins marqué comparé aux Contrôles et ce d'autant plus que la teneur en phase grasse est élevée. On peut en conclure que la gomme acacia fragilise l'organisation des gouttelettes, la gomme acacia induisant un phénomène de floculation, comme discuté précédemment, et ce d'autant plus que cette organisation est compacte.

### 3.1.2. Résistance à la déformation

En observant le comportement des émulsions en sortie de DLVE, on peut récolter des informations capitales quant à leur résistance à la déformation et un indice sur l'homogénéité.

La « longueur » du DLVE est un indice de ce phénomène. Celle-ci est présentée ci-dessous (**Figure 73**) pour les deux teneurs en phase grasse.



**Figure 73 :** Evolution du DLVE en fonction de la teneur en gomme acacia pour les émulsions avec 10 % et 20 % de phase grasse

Le DLVE diminue en fonction de la teneur en gomme acacia quelle que soit la teneur en phase grasse. Cela traduit une diminution de la résistance à la déformation des émulsions. Ce résultat peut être mis en relation avec l'augmentation de la taille des gouttelettes et de leur polydispersité.

D'autre part, un pic de  $G''$  qui, comme indiqué dans le chapitre précédent (paragraphe 2.1.), illustre un comportement de type « gel faible » des émulsions peut être observé pour les deux Contrôles. Quelle est l'incidence de la gomme acacia sur celui-ci ?

Deux cas se distinguent :

- pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse, le pic de  $G''$  diminue,
- au contraire, les émulsions contenant 20 % de phase grasse et une teneur croissante en gomme acacia présentent un pic de  $G''$  de plus en plus marqué.

Dans le cas des émulsions contenant 10 % de phase grasse, la présence de gomme acacia induit une diminution du caractère « gel faible » des émulsions. Ceci, combiné à l'évolution du  $\tan \delta$  (augmentation puis stabilisation) et aux observations microscopiques (faible variation des diamètres moyen et médian), laisse supposer que la gomme acacia s'adsorbe relativement peu à l'interface. En effet, on peut faire l'hypothèse que, pour cette teneur en phase grasse, la quantité en tensioactif est suffisante pour saturer la quasi-totalité de la surface des gouttelettes. Alors la grande majorité de la gomme acacia se trouve dans la phase aqueuse et contribue ainsi à augmenter légèrement la consistance de la phase aqueuse, gênant la mobilité des gouttelettes et, par voie de conséquence, le caractère « gel faible ».

Au contraire, pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse, le caractère « gel faible » est plus marqué. On peut émettre l'hypothèse qu'à cette teneur en phase grasse, la densité des gouttelettes d'huile est propice à préserver le réseau de gouttelettes.

**Ces différents résultats mettent en évidence que l'effet de la gomme dépend de la teneur en phase grasse. Ainsi si la gomme contribue, dans un premier temps, à fragiliser le réseau de gouttelettes des Contrôles (augmentation du  $\tan \delta$ ), elle peut, à concentration et sollicitation plus intenses, selon la concentration de l'émulsion, soit :**

- entraîner une augmentation de la consistance de la phase aqueuse, ce qui empêche le caractère « gel faible » de s'exprimer,
- leur procurer un caractère « gel faible » plus marqué.

### 3.2. En écoulement

Dans notre étude, les émulsions contenant de la gomme acacia présentent un comportement en écoulement similaire à celui des Contrôles i.e. elles sont caractérisés par un seuil d'écoulement en rampe classique et par un plateau newtonien à l'équilibre. De plus, leur comportement est rhéofluidifiant (cf. Partie 3 Chapitre 1 paragraphe 2.3). Cela indique que l'effet de « structure » de l'émulsion est prépondérant sur le comportement en écoulement de ces émulsions.

La teneur en gomme acacia impacte la viscosité des émulsions lors de l'écoulement. Les valeurs de viscosités au plateau newtonien, à l'équilibre, sont données dans le **Tableau 24**. On note une diminution de la viscosité des émulsions contenant 10 % de phase grasse entre 0 et 1 % de gomme acacia puis une augmentation. Dans le cas des émulsions contenant 20 % de phase grasse, la viscosité diminue lorsque la teneur en gomme acacia augmente.

**Tableau 24 :** Valeurs de viscosité à l'équilibre au plateau newtonien

|                            |    | Teneur en gomme acacia (%) |             |            |
|----------------------------|----|----------------------------|-------------|------------|
|                            |    | 0                          | 1           | 5          |
| Teneur en phase grasse (%) | 10 | 4586 ± 22                  | 3179 ± 67   | 5013 ± 211 |
|                            | 20 | 12308 ± 312                | 11051 ± 257 | 9194 ± 453 |

Ainsi, une teneur croissante en gomme acacia résulte en une diminution globale de la viscosité aux très faibles cisaillements. On peut en conclure que la gomme acacia fragilise la structuration du réseau de gouttelettes et entraîne une diminution de la viscosité des émulsions.

L'augmentation de viscosité observée pour l'émulsion contenant 10 % de phase grasse et 5 % de gomme acacia est probablement due à l'apport de viscosité de la gomme acacia.

Les émulsions contenant une teneur croissante en gomme acacia sont néanmoins moins rhéofluidifiante que les Contrôles. Il en résulte qu'à partir de  $0,001 \text{ s}^{-1}$ , elles présentent des viscosités plus élevées que celle des Contrôles (cf. **Annexe 2** « Propriétés en écoulement »).

### 3.3. En analyse instrumentale de la texture

Des tests de compression et de pénétration ont été réalisés sur les émulsions avec différentes sondes et diamètres de pots et à différentes vitesses. Le test de compression réalisé à 1



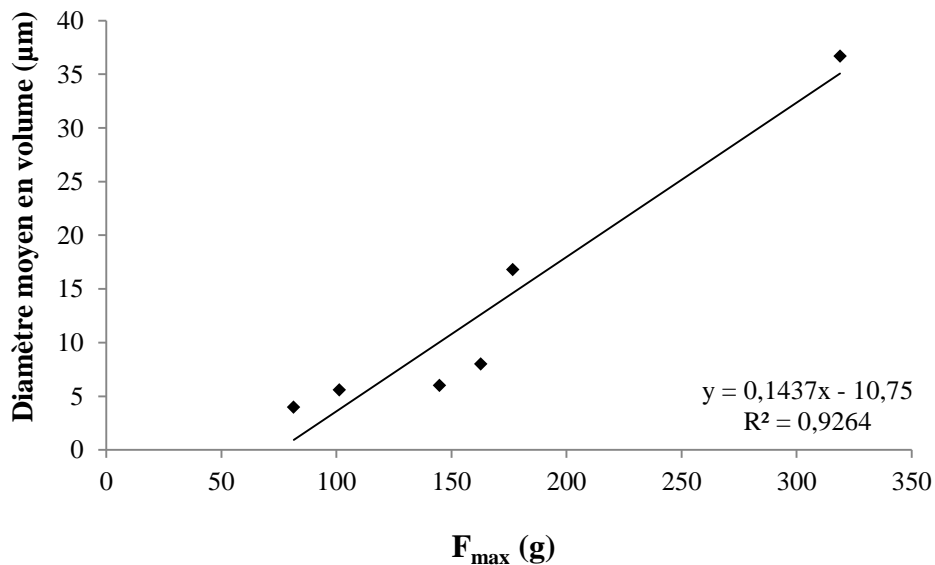
mm/s avec la sonde P/35 est représentatif des résultats obtenus pour cette caractérisation. Les valeurs de  $F_{\max}$  relevées pendant cette mesure sont présentées dans le **Tableau 25**.

**Tableau 25** : Valeurs de  $F_{\max}$  relevées lors du test de compression effectué à 1 mm/s avec la sonde P/35

|                            |    | Teneur en gomme acacia (%) |             |             |
|----------------------------|----|----------------------------|-------------|-------------|
|                            |    | 0                          | 1           | 5           |
| Teneur en phase grasse (%) | 10 | 81,4 ± 0,8                 | 101,3 ± 3,1 | 144,8 ± 5,6 |
|                            | 20 | 162,7 ± 3,0                | 176,6 ± 3,9 | 318,9 ± 3,1 |

On note une augmentation de la consistance des produits en fonction de la teneur en gomme acacia quelle que soit la concentration de l'émulsion.

Il est intéressant de relever que cette augmentation est d'autant plus marquée que la teneur en phase grasse est élevée et serait ainsi impactée à la microstructure de l'émulsion. Cela a été confirmé par une ACP réalisée sur les données concernant les émulsions Contrôles et celles contenant de la gomme acacia. Celle-ci met en évidence que les paramètres issus du travail de pénétration de la sonde, en pénétration comme en compression, sont reliés à la microstructure des émulsions par la taille des gouttelettes (coefficients de Pearson > 0,785) (résultats non montrés). Ainsi, la force maximale de compression tend à augmenter lorsque le diamètre moyen en volume des gouttelettes augmente, comme illustré sur la **Figure 74**.



**Figure 74** : Représentation des valeurs du diamètre moyen en fonction de la force maximale de compression

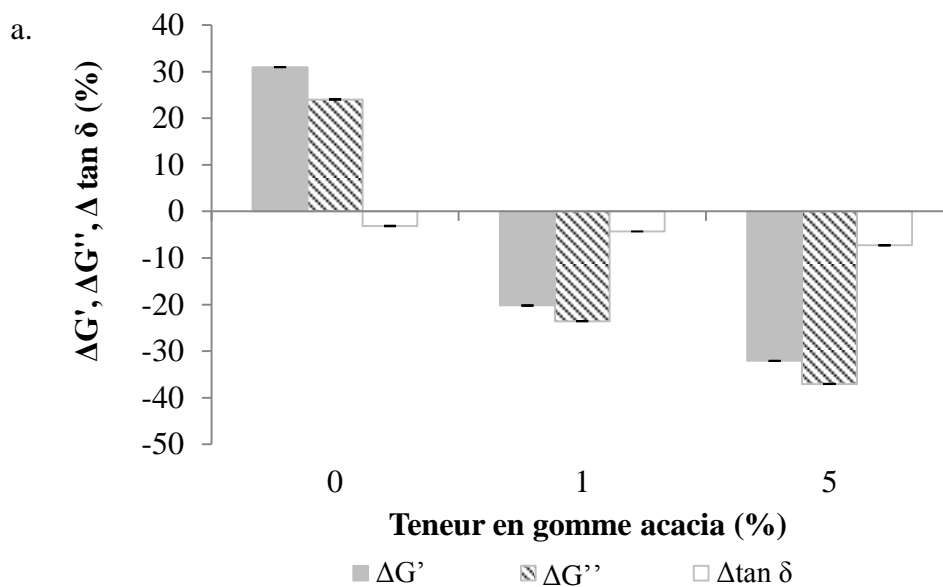
Cette relation entre consistance et taille des gouttelettes n'a pas été mise en évidence en ce qui concerne l'évolution de la viscosité en fonction de la teneur en gomme acacia. Cela pourrait indiquer que cette différence de sensibilité est due à l'axe de sollicitation.

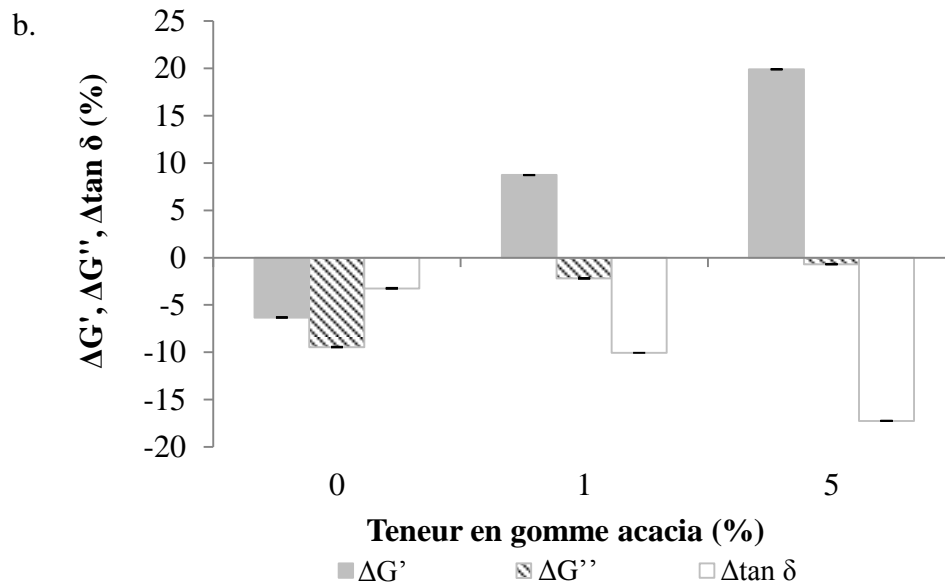
**En résumé, la gomme acacia contribue globalement à augmenter la consistance des émulsions lorsque le cisaillement est relativement élevé.**

### 3.4. Capacité de restructuration après cisaillement

En ce qui concerne leur capacité de restructuration, ce paramètre est caractérisé par les rapports des valeurs de modules viscoélastiques et de  $\tan \delta$  avant et après une phase de cisaillement. Ces derniers sont représentés sur la **Figure 75**. Ces valeurs permettent de constater :

- un comportement très différent en présence de gomme acacia par rapport aux Contrôles,
- un état plus structuré après sollicitation en matière de  $G'$  et  $G''$  lorsque la teneur en gomme acacia augmente pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse,
- un état moins structuré en ce qui concerne  $G'$  et  $G''$  dans le cas des émulsions contenant 20 % de phase grasse,
- un état moins structuré en matière de  $\tan \delta$  lorsque la teneur en gomme acacia augmente, et ce d'autant plus que la teneur en phase grasse est élevée.





**Figure 75 :** Evolution des rapports des paramètres viscoélastiques après / avant sollicitation pour les émulsions contenant (a.) 10 % et (b.) 20 % de phase grasse

On distingue deux cas de figure lorsque le système a été cisailé et a atteint un nouvel état d'équilibre :

- il perd ses propriétés viscoélastiques lorsque la teneur en gomme acacia augmente pour les émulsions contenant 10 % de phase dispersée,
- il se structure plus fortement à 20%.

Ainsi, l'impact de la gomme sur la capacité de restructuration dépend de sa teneur mais aussi de la microstructure des émulsions. La restructuration moindre des émulsions contenant 10 % de phase grasse par rapport au Contrôle10 peut s'expliquer par le fait que la gomme acacia s'adsorbe relativement peu et impacte donc plus fortement la viscosité des émulsions, ce qui empêche la restructuration. Au contraire, les émulsions contenant 20% de phase grasse sont caractérisées par un réseau de gouttelettes plus structuré au niveau du Contrôle20 et une floculation accrue en présence de gomme acacia. Ainsi, on peut supposer que le réseau et les gouttelettes pontées sont séparés pendant le cisaillement et lors de la restructuration les gouttelettes floculent à nouveau, ce qui entraîne une augmentation de la consistance de par la formation d'un réseau tridimensionnel.

**La teneur en gomme acacia impacte donc la capacité de restructuration des émulsions en lien avec la concentration en phase dispersée et donc avec l'organisation initiale des gouttelettes et avec la viscosité des émulsions.**

Avant de conclure ce chapitre, il est intéressant de noter que la gomme acacia impacte peu les propriétés tactiles. En effet, l'émulsion, avec 10 % de phase grasse, et la phase aqueuse correspondante, contenant toutes deux 1 % de gomme acacia, ont été évaluées, comme d'autres produits, par les 18 panélistes sur les sept descripteurs de l'étude : *intégrité de la forme, force de pénétration, aqueux, facilité d'étalement, gras, collant et brillant*.

Les notes moyennes de chaque émulsion pour chacun des descripteurs sont données dans le **Tableau 26**. Dans chaque colonne, les produits qui ont obtenu des notes moyennes présentant la même lettre (issue de l'ANOVA) ne sont pas significativement différents les uns des autres ( $P < 0,05$ ) pour le descripteur concerné. Il en ressort que l'émulsion contenant de la gomme acacia n'a pas été perçue comme significativement différente du témoin respectif : l'émulsion est, en effet, très proche du Contrôle10.

**Tableau 26** : Note moyenne pour chaque produit pour chacun des sept descripteurs de l'étude

|            | Descripteur                  |                             |               |                             |             |                |                 |
|------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|-------------|----------------|-----------------|
|            | <i>Intégrité de la forme</i> | <i>Force de pénétration</i> | <i>Aqueux</i> | <i>Facilité d'étalement</i> | <i>Gras</i> | <i>Collant</i> | <i>Brillant</i> |
| Contrôle10 | 2,69 d                       | 1,87 d                      | 3,77 a        | 5,04 a                      | 3,25 c      | 3,21 c         | 3,79 b          |
| H10X0A1    | 2,44 d                       | 2,12 d                      | 3,21 ab       | 4,76 abc                    | 3,42 bc     | 4,10 bc        | 4,14 ab         |

De son côté, la solution a été perçue comme très proche de l'eau. Des travaux précédents (Desplanques et al., 2012, 2014) ont mis en évidence un effet filmogène de la gomme acacia. Ce n'est pas le cas ici puisque la gomme influence peu les propriétés résiduelles.

Ce faible impact de la gomme acacia sur les propriétés sensorielles peut s'expliquer par le fait que l'impact de la concentration en gomme n'est pas très marqué, comparativement à l'effet de la teneur en phase grasse, ce qui explique que les panélistes ont rencontré des difficultés pour discriminer les produits.

#### **4. Conclusion sur ce chapitre**

**Ce chapitre relate l'effet de la gomme acacia sur les propriétés physico-chimiques des émulsions. Il a été en effet mis en évidence que la gomme influence les propriétés microscopiques des émulsions ainsi que les propriétés macroscopiques qui en découlent.**

**En effet, la présence de gomme acacia en émulsion impacte la taille des gouttelettes et la polydispersité. Ces deux paramètres augmentent avec la teneur en gomme. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les teneurs en phase grasse et en gomme acacia sont élevées. Cela est dû au fait que la gomme acacia s'adsorbe à la surface des gouttelettes et contribue ainsi à provoquer un pontage des gouttelettes.**

**En outre, l'effet de la gomme acacia est visible sur les propriétés viscoélastiques des émulsions à travers l'évolution des modules viscoélastiques et du  $\tan \delta$  mais aussi de résistance à la déformation et la capacité de restructuration en lien avec les propriétés microscopiques. L'effet de la phase grasse est globalement prépondérant par rapport à celui de la gomme.**

**La présence de gomme acacia en émulsion ou en phase aqueuse seule impacte peu les propriétés sensorielles des émulsions.**

**Ces résultats confirment que des liens existent entre microstructure et macrostructure mais également que les propriétés sensorielles sont plutôt en lien avec les propriétés de macrostructure, comme évoqué dans le chapitre précédent.**

### Chapitre 3 : Impact de la teneur en xanthane sur les propriétés de l'émulsion

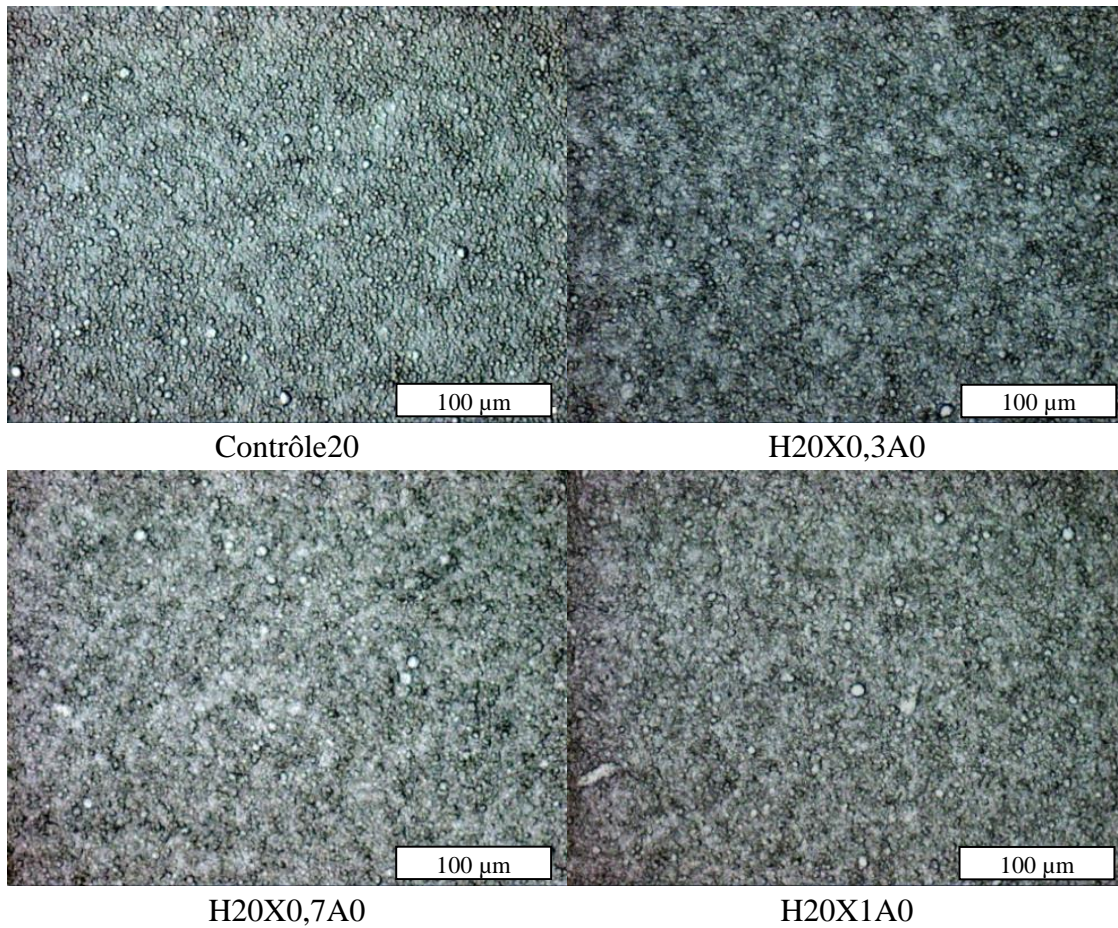
Ce chapitre relate l'impact de la teneur en xanthane sur les propriétés microscopiques, mécaniques et sensorielles des émulsions. Pour cela, les résultats concernant les émulsions contenant du xanthane et diverses teneurs en phase grasse y sont exposés, ainsi que ceux concernant les phases aqueuses contenant jusqu'à 3 % de gomme pour déterminer son effet sur les propriétés mécaniques sur une large gamme de concentration.

#### 1. A l'échelle microscopique

Cette partie décrit l'impact de la teneur en xanthane sur la microstructure des émulsions.

L'examen des émulsions à l'aide du microscope optique et les mesures effectuées en granulométrie laser permettent de caractériser l'organisation des gouttelettes ainsi que de quantifier leur taille et la polydispersité. Toutes les émulsions ont été caractérisées en utilisant ces deux techniques.

Les micrographes des émulsions contenant 20 % de phase grasse et diverses teneurs en xanthane sont représentés en **Figure 76**. Ces derniers sont représentatifs de l'effet de la gomme sur la microstructure des émulsions.

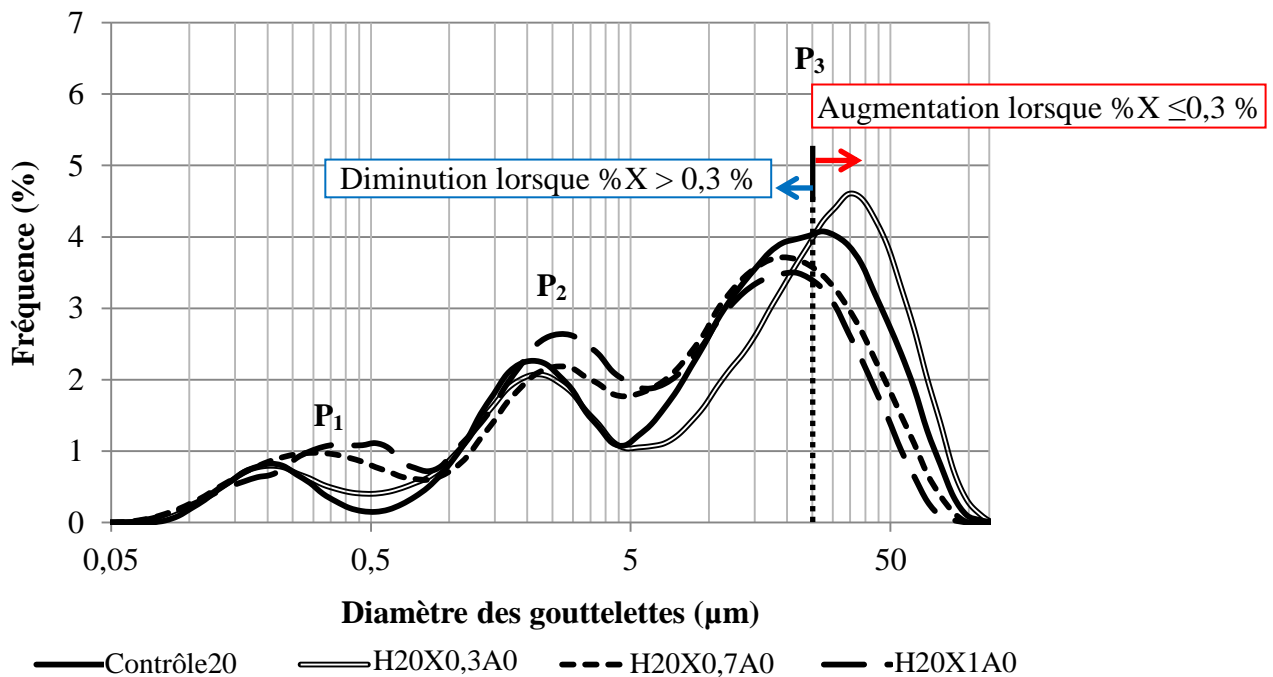


**Figure 76** : Micrographes des émulsions contenant 20 % de phase grasse et de 0 à 1 % de xanthane au grossissement X200

Pour les quatre émulsions, on observe les gouttelettes de phase grasse dispersées dans la phase aqueuse avec des tailles de gouttelettes variables : elles sont donc polydisperses. Il n'apparaît pas de différence notable quant à l'impact de la teneur en xanthane.

Des mesures de tailles et distribution de tailles des différentes émulsions de notre étude ont été effectuées en granulométrie laser dans le but de quantifier l'impact de la teneur en xanthane sur la taille et la distribution de taille des gouttelettes. Les distributions granulométriques obtenues sont données en **Figure 77** pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse.

Comme dans le cas des émulsions Contrôles i.e. sans xanthane (cf. Partie 3 Chapitre 1 Paragraphe 1.2.), les distributions de taille des gouttelettes des émulsions contenant du xanthane présentent trois populations de gouttelettes notées  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ . On observe que la distribution volumique des différentes populations de gouttelettes varie très sensiblement en fonction de leur teneur en xanthane. Ces populations se distinguent donc par des tailles et également par des proportions différentes selon la teneur en xanthane.



**Figure 77** : Distributions granulométriques en volume des tailles des gouttelettes des émulsions contenant 20 % de phase grasse et diverses teneurs en xanthane

La taille des gouttelettes et objets les plus gros (population  $P_3$ ) augmente pour l'émulsion contenant 0,3 % de xanthane. L'augmentation de la taille des gouttelettes observée dans le cas de cette émulsion à 0,3 % indique que l'émulsion est floculée et que les gouttelettes sont agrégées. Au-delà de cette concentration, la taille de la population  $P_3$  diminue avec la teneur en gomme.

Le xanthane est un précurseur connu de floculation (Sun et al., 2007). Cette dernière se produit au-delà d'une concentration critique, propre à chaque système ; elle résulte de l'exclusion du polysaccharide de l'espace entre deux gouttelettes et conduit à la formation d'un réseau de

gouttelettes. Pour certains auteurs (Bais et al., 2005; Ye et al., 2004), le réseau ainsi créé est de type gel tridimensionnel.

La concentration au-dessus de laquelle la floculation par déplétion se produit est inférieure à 0,3 % pour les émulsions de cette étude. Dans le cas de notre travail, la floculation disparaît pour les émulsions contenant 0,7 % et 1 % de xanthane. L'ensemble de ces observations est conforme aux résultats décrits par Sun et al. (2007). En effet, ces auteurs ont mis en évidence une floculation des gouttelettes à une concentration de 0,2 %, proche de celle observée dans notre travail, et une disparition de ce phénomène pour des teneurs plus élevées.

Cependant, il est intéressant de relever que de nombreux travaux (Dickinson, 2010; Sun et al., 2007; Ye et al., 2004) notent que le phénomène de floculation par déplétion n'est pas visible au niveau des résultats obtenus en granulométrie laser. En effet, ces auteurs ont observé que ce type de floculation est réversible et que les floes sont faiblement agrégés puisqu'ils se désintègrent lors de la dilution. A priori, ce n'est pas le cas ici, puisque les floes sont détectés et quantifiés en granulométrie laser. On peut donc supposer que les gouttelettes sont plus fortement agrégées dans notre étude, ce qui pourrait être lié à la présence de protéines liées au xanthane. En effet, des phénomènes de floculation par pontage peuvent apparaître en présence de protéines et lorsque la quantité en xanthane est faible (Hayati et al., 2009; Ye et al., 2004). Les floes qui en résultent sont alors plus fortement agrégés du fait d'interactions entre les protéines et la floculation observée est irréversible. Ainsi, l'effet du xanthane en émulsion est complexe puisqu'il est tantôt précurseur de floculation, tantôt stabilisant, et cela dépend fortement de sa concentration et de sa structure. Au vu des résultats de granulométrie laser, on peut en conclure qu'une concentration en xanthane supérieure à 0,3 % permet de limiter la floculation par pontage. Il se forme alors un réseau capable de réduire la mobilité des gouttelettes et donc leur fréquence de collisions et ainsi de diminuer la floculation liée à la déplétion. Plusieurs travaux confortent cette conclusion (Hayati et al., 2009; Ye et al., 2004).

Les diamètres moyens et médians ont pu être calculés à partir des mesures réalisées et sont reportés dans le **Tableau 27**. On observe que les valeurs de  $d_{\text{moyen}}$  et  $d_{\text{médian}}$  augmentent lorsque le xanthane est ajouté à hauteur de 0,3 % puis diminuent, en fonction de la concentration en xanthane, au-delà. De plus, l'écart-type relatif à ces grandeurs semble augmenter dans le cas de l'émulsion contenant 0,3 % de xanthane et diminue pour les émulsions à 0,7 et 1%. De plus, les valeurs extrêmes de la distribution ( $d_2$  et  $d_{98}$ ), également indiquées dans ce tableau, évoluent de la même façon que les valeurs des diamètres moyens et médians. Ces résultats confortent notre hypothèse concernant le phénomène de floculation à 0,3% de xanthane et l'effet stabilisant à des concentrations plus élevées.

D'autre part, nous avons analysé les courbes de distribution granulométrique afin de quantifier les proportions des populations  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  pour chaque émulsion. Pour cela, nous avons utilisé la modélisation (logiciel Fityk) des trois distributions gaussiennes des courbes moyennes (**Tableau 27**). Les résultats illustrent une diminution globale de la proportion de la population  $P_3$  au profit des populations  $P_1$  et  $P_2$  lorsque la teneur en xanthane augmente, cet effet étant observé au-delà de 0,3 % en xanthane. Il est donc intéressant de noter que si l'ajout de 0,3 % de xanthane induit



surtout une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes de la troisième population (elle passe de 9 à 11  $\mu\text{m}$ ), elle impacte peu sa proportion relative qui passe quant à elle de 69 à 67%.

**Tableau 27** : Diamètres moyens et médians des gouttelettes, valeurs de fractiles  $d_2$  et  $d_{98}$  et répartition relative des 3 populations de gouttelettes pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse en fonction de la teneur en xanthane

|                                       | Teneur en xanthane (%) |                 |                 |                 |
|---------------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                       | 0                      | 0,3             | 0,7             | 1               |
| $d_{\text{moyen}}$ ( $\mu\text{m}$ )  | $8,0 \pm 0,3$          | $8,7 \pm 0,6$   | $5,9 \pm 0,1$   | $5,0 \pm 0,3$   |
| $d_{\text{médian}}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $12,6 \pm 0,8$         | $15,3 \pm 1,2$  | $8,8 \pm 0,1$   | $6,6 \pm 0,0$   |
| $d_2$ ( $\mu\text{m}$ )               | $0,15 \pm 0,00$        | $0,15 \pm 0,00$ | $0,14 \pm 0,00$ | $0,15 \pm 0,04$ |
| $d_{98}$ ( $\mu\text{m}$ )            | $65,9 \pm 0,6$         | $73,5 \pm 1,0$  | $57,4 \pm 0,0$  | $49,4 \pm 1,0$  |
| % volumique de $P_1$                  | 7                      | 8               | 14              | 15              |
| % volumique de $P_2$                  | 24                     | 25              | 26              | 34              |
| % volumique de $P_3$                  | 69                     | 67              | 59              | 51              |

Il faut noter que les profils granulométriques obtenus dans le cadre de ce travail sont assez proches et ils montrent que l'effet de la teneur en xanthane sur la distribution granulométrique est relativement limité. Ceci est conforme à la littérature puisqu'il est généralement admis (Bouyer et al., 2013; Hayati et al., 2009; Sun et al., 2007) que le xanthane seul ne présente pas ou peu de propriétés émulsifiantes. Le xanthane est néanmoins susceptible de contenir des protéines, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, et il peut, de ce fait, présenter certaines propriétés amphiphiles. La proportion de protéines dans le xanthane utilisé dans cette étude n'a pas été quantifiée, mais, dans tous les cas, il s'agit d'un phénomène minime qui ne pourrait pas, à lui seul, expliquer la diminution de la taille des gouttelettes et la disparition de la floculation lorsque la teneur en gomme augmente. Ces études concluent que l'impact observé du xanthane sur la taille et la distribution des tailles des gouttelettes, lorsqu'il existe, est dû essentiellement à l'effet viscosifiant du xanthane. Il en résulte ainsi que le xanthane peut contribuer à maintenir la taille des gouttelettes à leur diamètre initial (Bouyer et al., 2013; Hayati et al., 2009) voire à la réduire, en comparaison avec une émulsion sans xanthane (Taherian et al., 2007) et à rendre la taille des gouttelettes plus homogène (Chivero et al., 2015).

**Ainsi, la teneur en xanthane impacte la microstructure des émulsions.**

**Une floculation des gouttelettes est visible pour les émulsions contenant une faible teneur en xanthane quelle que soit la teneur en phase grasse. Au-delà de cette concentration, ce phénomène disparaît. Cela est dû à une augmentation de la viscosité de la phase continue qui diminue la mobilité et la collision entre gouttelettes d'huile.**

**Outre l'effet de la gomme sur la structuration microscopique des gouttelettes, celle-ci impacte également la taille des gouttelettes et leur polydispersité. Ces dernières diminuent lorsque la teneur en xanthane augmente, au-delà de la concentration pour laquelle les gouttelettes sont floculées (0,3 %). Les émulsions contenant 0,7 et 1% de xanthane sont donc plus fines et plus homogènes.**

Nous allons maintenant examiner comment cela se répercute à l'échelle macroscopique par les résultats des analyses rhéologiques et de texture.

## **2. A l'échelle macroscopique**

L'impact de la teneur en xanthane sur les propriétés macroscopiques a été étudié à travers des mesures mécaniques dans le but de déterminer le comportement des produits sur une large gamme de sollicitations.

Pour mieux comprendre l'influence du xanthane sur les propriétés des émulsions, le comportement de ces dernières a été comparé à celui de phases aqueuses contenant diverses teneurs en gomme. En effet, le comportement du xanthane en solution, du point de vue rhéologique, est bien décrit dans la littérature ; les informations relatives au comportement du xanthane en solution aqueuse peuvent donc être utiles pour comprendre les caractéristiques en émulsion.

### **2.1. Propriétés viscoélastiques des petites amplitudes aux grandes amplitudes**

Les propriétés viscoélastiques des émulsions et des phases aqueuses seules correspondantes, contenant du xanthane, ont été examinées pour déterminer les effets inhérents au xanthane et ceux en lien avec l'effet « émulsion » sur une large gamme de déformations. Ces propriétés sont dans un premier temps étudiées aux faibles déformations, permettant de déterminer les caractéristiques des émulsions et des solutions dans et aux limites du DLVE.

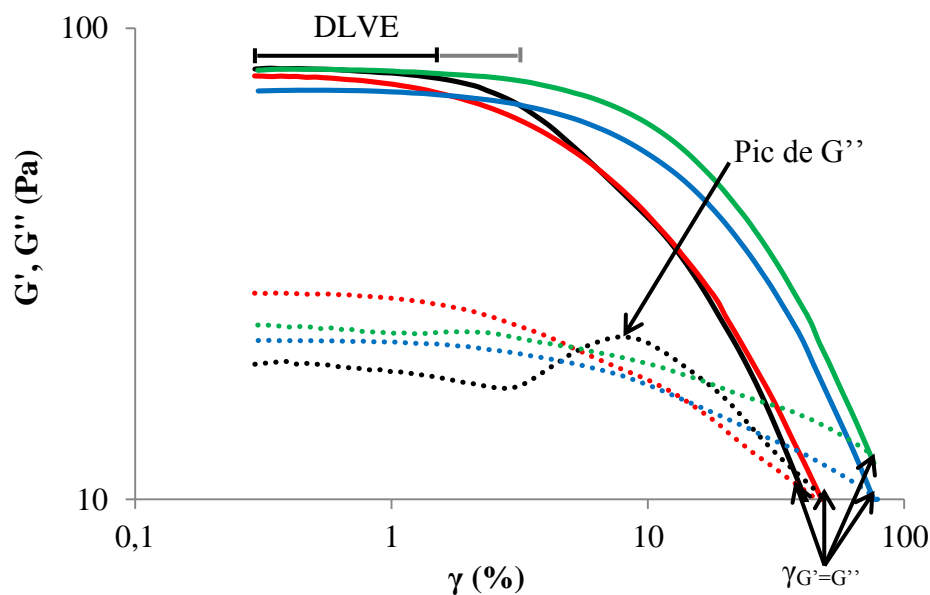
En ce qui concerne les phases aqueuses, les modules  $G'$  et  $G''$  augmentent lorsque la teneur en xanthane augmente. Le module  $G'$  passe ainsi de 2,7 à 118,4 Pa et le module  $G''$  de 1,3 à 23,4 Pa lorsque la teneur en xanthane varie entre 0,3 et 3 %. Au contraire, le  $\tan \delta$  diminue de 0,47 à 0,20 (courbes non présentées ici). L'augmentation de la concentration en xanthane renforce la viscoélasticité de la solution, ce qui est parfaitement conforme avec le phénomène d'associations intermoléculaires décrit dans la littérature (Capron, 1996; Meyer et al., 1993; Oviatt and Brant, 1994; Smith et al., 1981). En effet, pour des faibles quantités en gomme, les macromolécules possèdent un espace suffisant, plus favorable à leur dissociation, ce qui fait que le xanthane présente un mélange d'enchevêtrements et d'interactions intermoléculaires faibles. Plus la

concentration en gomme est élevée, moins elles peuvent se dissocier et plus le  $\tan \delta$  est faible du fait des interactions intermoléculaires (Capron, 1996).

Les propriétés viscoélastiques des émulsions correspondantes ont également été analysées ; les émulsions formulées aux diverses teneurs en phase grasse suivent les mêmes tendances. Ainsi, dans un souci de clarté, seuls les résultats concernant les émulsions contenant 10 % ou 20 % de phase grasse sont exposés.

La **Figure 78** illustre le comportement des émulsions contenant 10 % de phase grasse sur toute la gamme de déformations. Elle montre que les émulsions présentent toutes un caractère élastique prédominant aux faibles déformations dans le DLVE avec  $G' > G''$ . Elle met aussi en évidence que les émulsions se distinguent les unes des autres en ce qui concerne :

- les valeurs des modules viscoélastiques et du  $\tan \delta$ ,
- la longueur du DLVE,
- l'apparition ou non d'un pic de  $G''$
- ou encore, le point de croisement des courbes de  $G'$  et de  $G''$ .

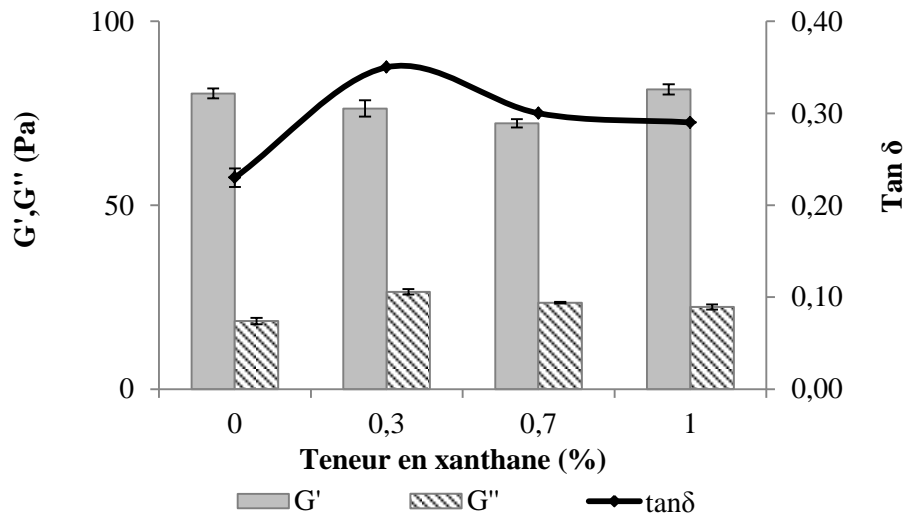


**Figure 78** : Courbes de balayage en déformation représentant les modules  $G'$  (trait plein) et  $G''$  (pointillés) des Contrôle10 (noir), H10X0,3A0 (rouge), H10X0,7A0 (bleu) et H10X1A0 (vert)

Nous allons maintenant détailler, plus précisément, l'ensemble de ces points.

Les valeurs des modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  ainsi que du  $\tan \delta$  ont été déterminées au niveau du DLVE, illustré sur la **Figure 78** en ce qui concerne les émulsions contenant 10 % de phase grasse. Elles sont représentées sur la **Figure 79** en fonction de la teneur en xanthane pour ces émulsions. Les modules viscoélastiques n'augmentent pas en même temps que la teneur en xanthane comme cela est classiquement observé pour les solutions aqueuses. En effet, on constate une légère diminution du module  $G'$ , et ce quelle que soit la teneur en phase grasse (10 et 20 %),

entre les émulsions contenant 0 et 0,7 % de xanthane puis une augmentation au-delà de cette concentration. La valeur de  $G''$  augmente dès lors que du xanthane est présent dans l'émulsion. Toutefois, celle-ci diminue lorsque la teneur en xanthane augmente. Enfin, une augmentation de  $\tan \delta$  est visible entre les Contrôles et les émulsions contenant 0,3% de xanthane, ce paramètre se stabilisant à une valeur faiblement inférieure au-delà.



**Figure 79 :** Représentation des valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  dans le DLVE en fonction de la teneur en xanthane pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse

Ces résultats, et notamment l'évolution de  $\tan \delta$ , indiquent que les différentes émulsions contenant du xanthane présentent un caractère viscoélastique moins marqué comparé au Contrôle et qu'elles sont moins structurées.

Ainsi, la présence de xanthane, en petite quantité, fragilise l'organisation des gouttelettes puis, au-delà d'une certaine concentration, le xanthane compense cette fragilisation en imposant ses propriétés viscoélastiques. En d'autres termes, il y a une concurrence entre l'organisation microscopique (notamment en présence d'un réseau de gouttelettes), qui impose les propriétés observées pour les émulsions sans ou avec peu de xanthane, et les propriétés, dépendantes de la concentration, imposées par le xanthane au-delà d'une certaine concentration (comprise entre 0,7 et 1 %). Ces conclusions sont étayées par les analyses microscopiques précédentes ainsi que les résultats obtenus pour les solutions. De plus, elles sont confortées par le fait que l'effet de la teneur en xanthane est atténué lorsque la teneur en phase grasse augmente i.e. que le réseau de gouttelettes devient plus structuré.

**On peut donc conclure que :**

- la présence de xanthane contribue clairement à perturber la structuration du réseau de gouttelettes en diminuant le caractère viscoélastique de l'émulsion,
- néanmoins, une teneur élevée en xanthane compense cette fragilisation de l'organisation des gouttelettes car la gomme impose progressivement son comportement aux émulsions.

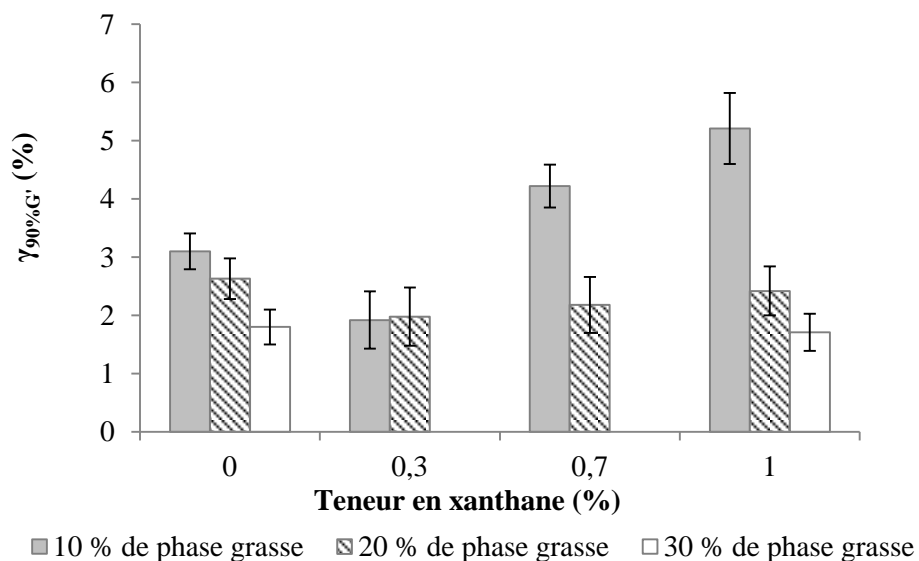
L'examen du comportement des émulsions aux amplitudes de déformation plus élevées permet de déterminer leurs propriétés lorsqu'elles sont soumises à des déformations plus importantes. Pour cela, nous nous intéressons à la « longueur » du DLVE et à la présence ou non d'un pic de  $G''$ . Ces deux paramètres sont relevés sur la seconde partie de la courbe, en sortie du DLVE (**Figure 78**).

La « longueur » du DLVE, déterminée au point pour lequel le module  $G'$  perd 90% de sa valeur au plateau,  $\gamma_{90\%G'}$ , illustre la résistance à la déformation des émulsions.

Dans le cas des phases aqueuses, la longueur du DLVE diminue lorsque la teneur en xanthane augmente (résultats non montrés) et se stabilise pour les solutions contenant au minimum 2 % de xanthane. La diminution du DLVE avec la concentration en xanthane est conforme à la littérature : plus la concentration en xanthane augmente, plus les chaînes du polysaccharide développent des interactions intermoléculaires, celles-ci résistant moins à la déformation (Capron, 1996; Smith et al., 1981).

Pour les émulsions, comme représenté sur la **Figure 80**, la valeur de  $\gamma_{90\%G'}$  diminue pour la teneur en xanthane de 0,3 % puis augmente par la suite. Ce résultat est ici à mettre en relation avec les observations réalisées en microscopie optique et les mesures effectuées en granulométrie laser. En présence de 0,3 % de xanthane, les émulsions sont floculées. Cela entraîne la formation d'agrégats et donc, d'une part, une augmentation de la polydispersité et, d'autre part, l'apparition d'un réseau tridimensionnel de gouttelettes interconnectées moins résistant à la déformation. Pour les concentrations plus élevées en xanthane, la « longueur » du DLVE augmente et illustre une résistance accrue à la déformation. En effet, lorsque sa concentration devient suffisante, le xanthane est connu pour rendre les émulsions plus déformables du fait de sa structure rigide et de l'absence d'une structure de gel (Gilbert et al., 2013a; Martini, 2011).

Comme pour les valeurs des modules viscoélastiques et du  $\tan \delta$  au plateau, l'impact de la teneur en xanthane est moindre pour les émulsions contenant des teneurs plus élevées de phase grasse.



**Figure 80** : Evolution du DLVE en fonction de la teneur en xanthane et en phase grasse

Un pic de  $G''$  peut apparaître en sortie du DLVE lorsque le produit présente un comportement de type « gel faible » (Bais et al., 2005). C'est le cas des phases aqueuses contenant du xanthane seul, qui présentent toutes un pic de  $G''$ , à partir de 0,7 %. L'amplitude de ce pic peut être calculée par rapport à la valeur de  $G''$  au plateau dans le DLVE. On observe alors une augmentation en fonction de la teneur en gomme (résultats non montrés).

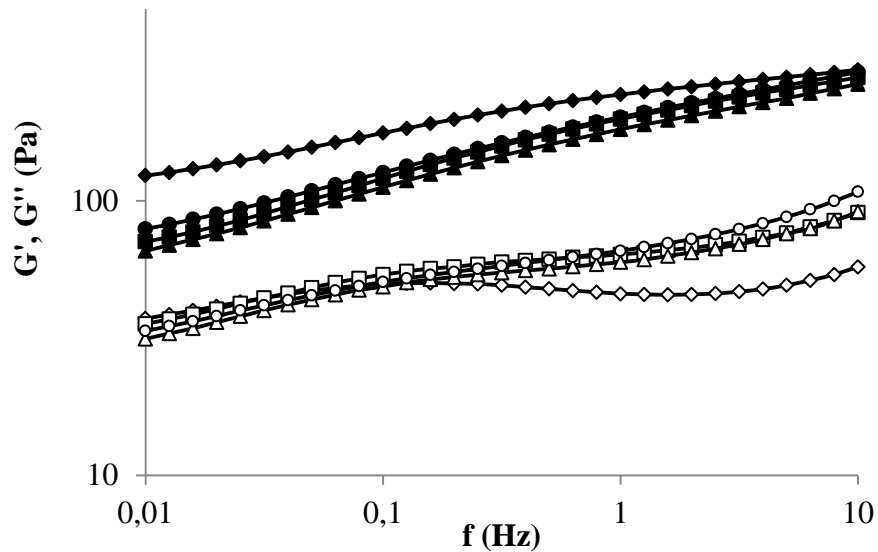
Le pic de  $G''$ , observé pour les émulsions formulées sans xanthane contenant 10 et 20 % de phase grasse et dont l'amplitude est quantifiée dans la Partie 3 Chapitre 1 Paragraphe 2.1., disparaît en présence de xanthane quelle que soit la teneur en phase grasse. Cela est illustré par la Figure 78 avec les émulsions contenant 10% de phase grasse.

La disparition du pic de module visqueux à la sortie du DLVE pour les émulsions contenant du xanthane, quelle qu'en soit la concentration, confirme l'absence de propriétés de type « gel » pour ces systèmes (Gilbert et al., 2013a).

Pour compléter cette analyse, des balayages en fréquence ont été réalisés dans le but de caractériser le comportement des phases aqueuses et des émulsions en lien avec leur structure.

Dans le cas des phases aqueuses, la courbe de  $G'$  devient pratiquement indépendante de la fréquence (i.e. parallèle à l'axe des abscisses) dès lors que la teneur en xanthane atteint au minimum 0,7 %. De plus, l'écart entre les courbes de  $G'$  et de  $G''$  augmente lorsque la concentration en gomme augmente et ce d'autant plus que la fréquence augmente. Ces résultats (non montrés) sont en accord avec les précédentes observations et illustrent clairement que les phases aqueuses présentent un comportement de pseudo-gel (Capron, 1996) associé à un caractère élastique d'autant plus marqué que la teneur en xanthane augmente (Bais et al., 2005).

Les spectres viscoélastiques des émulsions contenant 20 % de phase grasse, représentatifs de l'impact de la teneur en xanthane, sont représentés sur la **Figure 81**. Ils apparaissent davantage dépendants de la fréquence en présence de xanthane, cela en comparaison avec ceux du Contrôle (symboles en losange). La moindre dépendance des modules vis-à-vis de la fréquence pour le Contrôle s'explique par la structuration des gouttelettes et l'apparition d'un réseau de gouttelettes (Bais et al., 2005). Au contraire, la dépendance à la fréquence plus importante mise en évidence pour les émulsions contenant du xanthane indique que la gomme perturbe l'organisation microscopique. De plus, cela illustre que la présence même de gouttelettes de phase grasse minimise la capacité des macromolécules de xanthane à établir des interactions intermoléculaires, et donc à se comporter comme un « gel faible ». Ces résultats confirment les résultats évoqués plus haut.



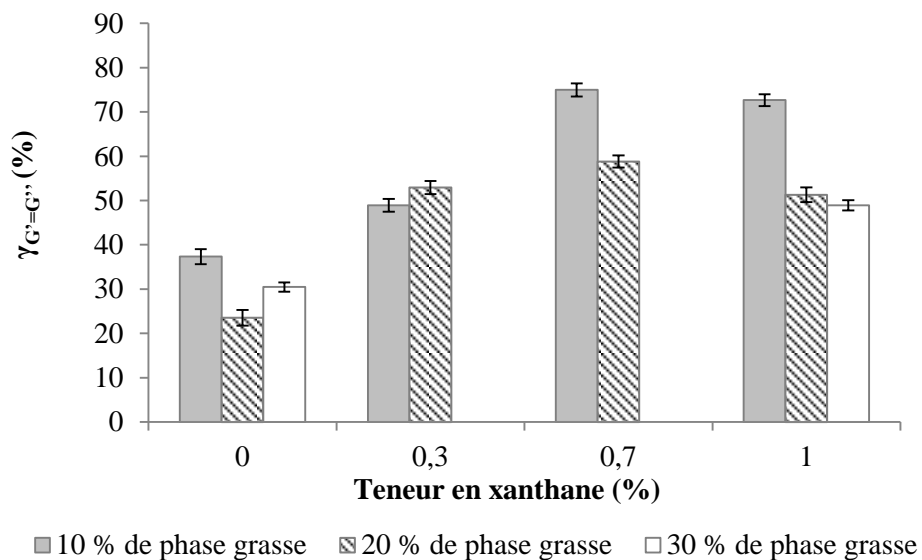
**Figure 81** : Evolution des valeurs de  $G'$  (plein) et  $G''$  (vide) en fonction de la fréquence des Contrôle20 (losange), H20X0,3A0 (carré), H20X0,7A0 (triangle) et H20X1A0 (rond)

Pour en revenir aux propriétés des émulsions lorsqu'elles sont soumises à une déformation plus élevée, la valeur de la déformation pour laquelle les courbes de  $G'$  et de  $G''$  se croisent (**Figure 78**),  $\gamma_{G'=G''}$ , peut apporter des éléments complémentaires tels que la « vitesse » de déstructuration des émulsions. En effet,  $\gamma_{G'=G''}$  caractérise une perte des propriétés viscoélastiques des produits et la transition vers leur processus d'écoulement.

La valeur de  $\gamma_{G'=G''}$  augmente entre les phases aqueuses contenant 0,3 et 0,7 % de xanthane et diminue au-delà (résultats non montrés). Ainsi, jusqu'à une certaine concentration, une teneur plus élevée en gomme entraîne une déstructuration des produits à des déformations plus élevées. Au-delà de cette concentration, les solutions sont caractérisées par des interactions intermoléculaires très nombreuses, comme illustré précédemment, et sont donc plus sensibles à la déstructuration.

Dans le cas des émulsions, la valeur de  $\gamma_{G'=G''}$  est représentée en **Figure 82** pour les trois teneurs en phase grasse. Comme expliqué dans le cas des solutions aqueuses de xanthane, ce paramètre augmente lorsque la teneur en xanthane augmente, quelle que soit la teneur en phase grasse, jusqu'à 0,7 % puis diminue légèrement lorsque l'effet du xanthane devient prédominant. Ainsi, le xanthane commence par renforcer la résistance à la déformation des émulsions, celles-ci sont plus déformables, puis à les rendre plus sensibles à la déformation. Ces observations sont en accord avec les résultats précédemment observés en ce qui concerne l'impact de la teneur en xanthane sur les propriétés viscoélastiques des émulsions, à savoir :

- une augmentation des valeurs de  $G'$  entre 0,7 et 1 %, quelle que soit la teneur en phase grasse,
- une légère diminution du  $\tan \delta$  lorsque la teneur en gomme augmente,
- une augmentation de la « longueur » du DLVE,
- une légère diminution de la dépendance à la fréquence.



**Figure 82 :** Evolution de  $\gamma_{G'=G''}$  en fonction de la teneur en xanthane et en phase grasse

Les tests de fluage, consistant à caractériser le comportement des produits soumis à une contrainte continue maintenue constante au cours du temps, réalisés à une déformation appartenant au DLVE, et qui illustrent la transition entre le comportement des produits au repos et celui des produits en écoulement ont permis de confirmer ces observations (cf. **Annexe 2** « Paramètres physico-chimiques et viscoélastiques »).

**Ainsi, l'étude des propriétés viscoélastiques des émulsions contenant des teneurs variables en xanthane permet de conclure que l'organisation microscopique de l'émulsion est prédominante sur le comportement viscoélastique pour les émulsions sans ou avec peu de xanthane et minimise l'effet du xanthane tandis qu'au-delà d'une certaine concentration (supérieure à 0,7 %), le xanthane impose ses propriétés viscoélastiques à l'émulsion.**

## 2.2. Impact comparé de la teneur en xanthane en émulsion et en solution sur les propriétés en écoulement

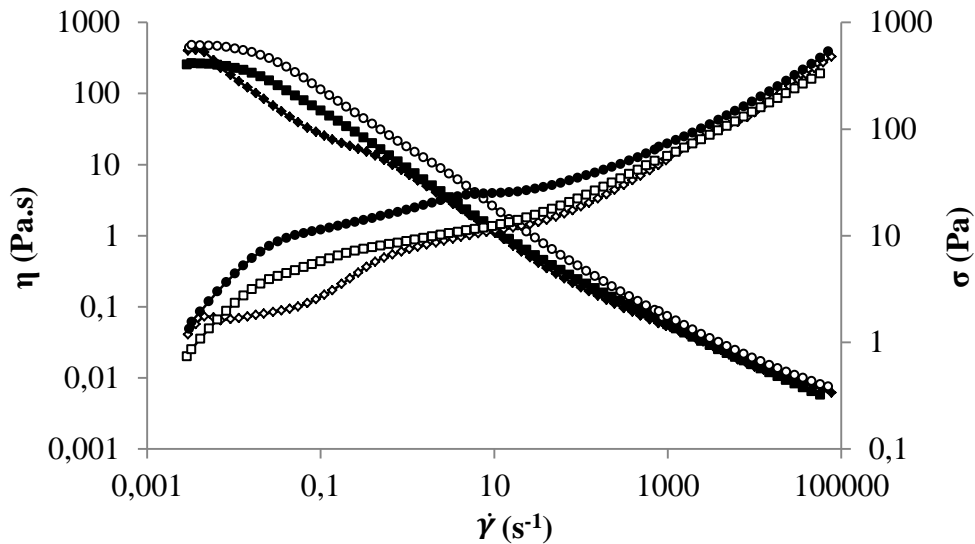
Les propriétés en écoulement des émulsions contenant du xanthane ont été étudiées à travers des rampes classiques (avec deux géométries différentes) et une rampe à l'équilibre (cf. Partie 2 Chapitre 2 Paragraphe 2.2.1.). En effet, les deux types de tests sollicitent différemment les échantillons, ce qui permet de les caractériser de façon complémentaire et de prendre en compte l'effet du type de sollicitation : les tests en rampe classique, continue, donnent des informations sur les propriétés instantanées ; à l'inverse, les tests réalisés à l'équilibre permettent d'effacer l'histoire et l'éventuelle thixotropie du système analysé.

Dans un objectif de clarté, seules quelques courbes sont données à titre d'illustration pour les émulsions contenant 10 % (**Figure 83**) et 20% de phase grasse (**Figure 84**).

De plus, toutes les émulsions étudiées dans ce chapitre ont un comportement rhéofluidifiant très marqué comme illustré par les rampes classiques ci-dessous. L'effet de la présence de xanthane



sur le profil d'écoulement des émulsions est surtout visible pour des cisaillements inférieurs à  $1 \text{ s}^{-1}$ , les courbes étant d'allure similaire au-delà de cette valeur.



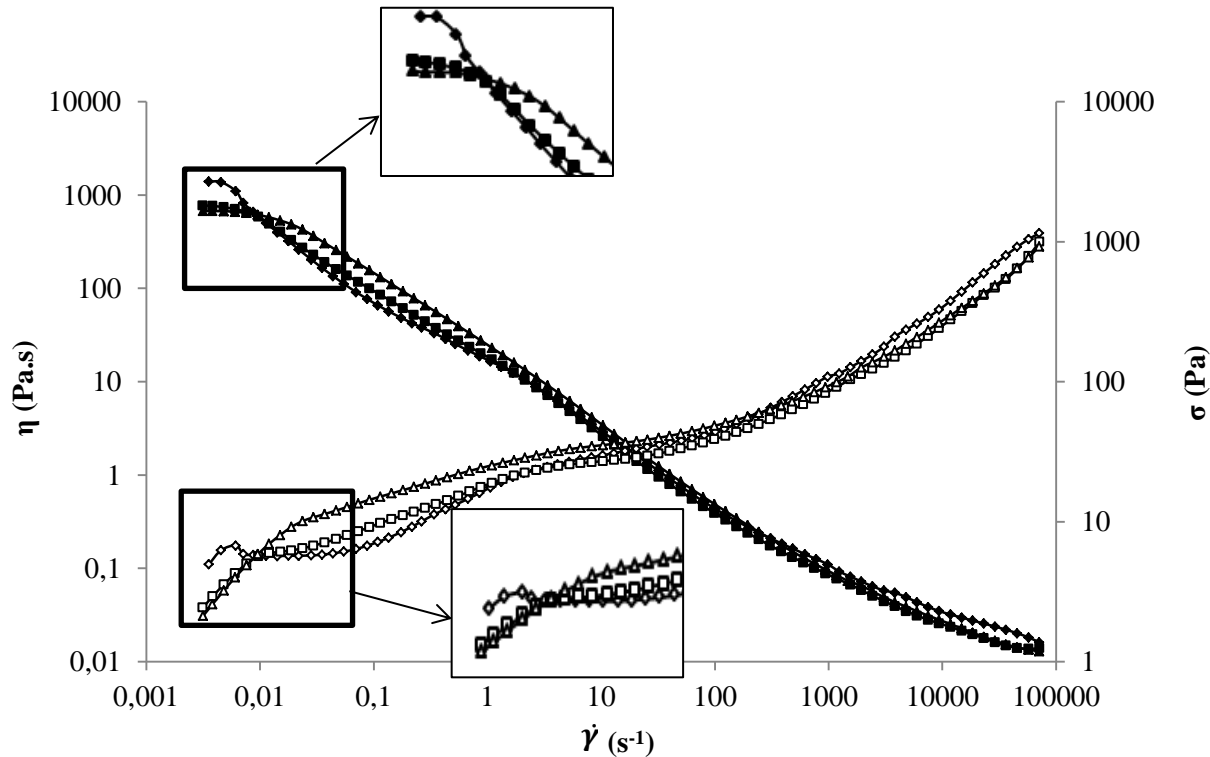
**Figure 83 :** Courbes d'écoulement classique avec viscosités (symbole plein) et contraintes (symbole vide) des Contrôle10 (losange), H10X0,3A0 (carré) et H10X1A0 (rond)

Sur la **Figure 83**, seuls le Contrôle et les émulsions contenant 0,3 % et 1 % de xanthane sont représentés. Les émulsions contenant du xanthane sont caractérisées par des profils d'écoulement d'allure similaire différenciés uniquement par l'augmentation de la viscosité avec la concentration en gomme. Comme vu précédemment (Partie 3 Chapitre 1 Paragraphe 2.3.), dans le cas des rampes classiques, les Contrôles ne présentent pas de plateau newtonien mais sont caractérisés par un seuil d'écoulement ; les émulsions contenant du xanthane présentent, quant à elles, un plateau de viscosité aux faibles cisaillements, quelle que soit la teneur en phase grasse et quel que soit le protocole d'écoulement (classique ou à l'équilibre) mis en œuvre. Ce plateau de viscosité aux faibles cisaillements est caractéristique des fluides viscoélastiques.

Le xanthane ne contribue pas à augmenter la viscosité des émulsions aux concentrations inférieures à 1 %, aux très faibles cisaillements ( $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$ ). Ce résultat est en accord avec les résultats d'analyses viscoélastiques des émulsions obtenus lors des balayages en déformation (Figure 78). De plus, des travaux précédents (Jamshidian et al., 2014) ont mis en évidence des résultats similaires.

Dans notre étude, l'émulsion contenant 0,3% de xanthane et 20 % de phase grasse se distingue car elle présente un comportement en écoulement intermédiaire entre celui du Contrôle et celui des émulsions contenant une teneur plus élevée en xanthane (**Figure 84**). Cette émulsion possède en effet un comportement newtonien aux très faibles cisaillements, comparable aux autres émulsions contenant du xanthane ; néanmoins, on distingue pour des gradients de cisaillement un peu plus élevés un comportement proche de celui de l'émulsion Contrôle, avec un plateau de contrainte caractéristique de l'existence d'un seuil d'écoulement. Ces observations illustrent à nouveau le comportement singulier des émulsions contenant une faible teneur en xanthane ; ces

systèmes montrent clairement un comportement intermédiaire entre l'émulsion Contrôle, aux propriétés régies uniquement par le réseau de gouttelettes de phase grasse, et les émulsions dont la phase aqueuse, contenant du xanthane, gouverne largement les propriétés en écoulement. Comme pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse, le xanthane ne contribue pas ici à augmenter la viscosité des émulsions aux très faibles cisaillements ( $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$ ).

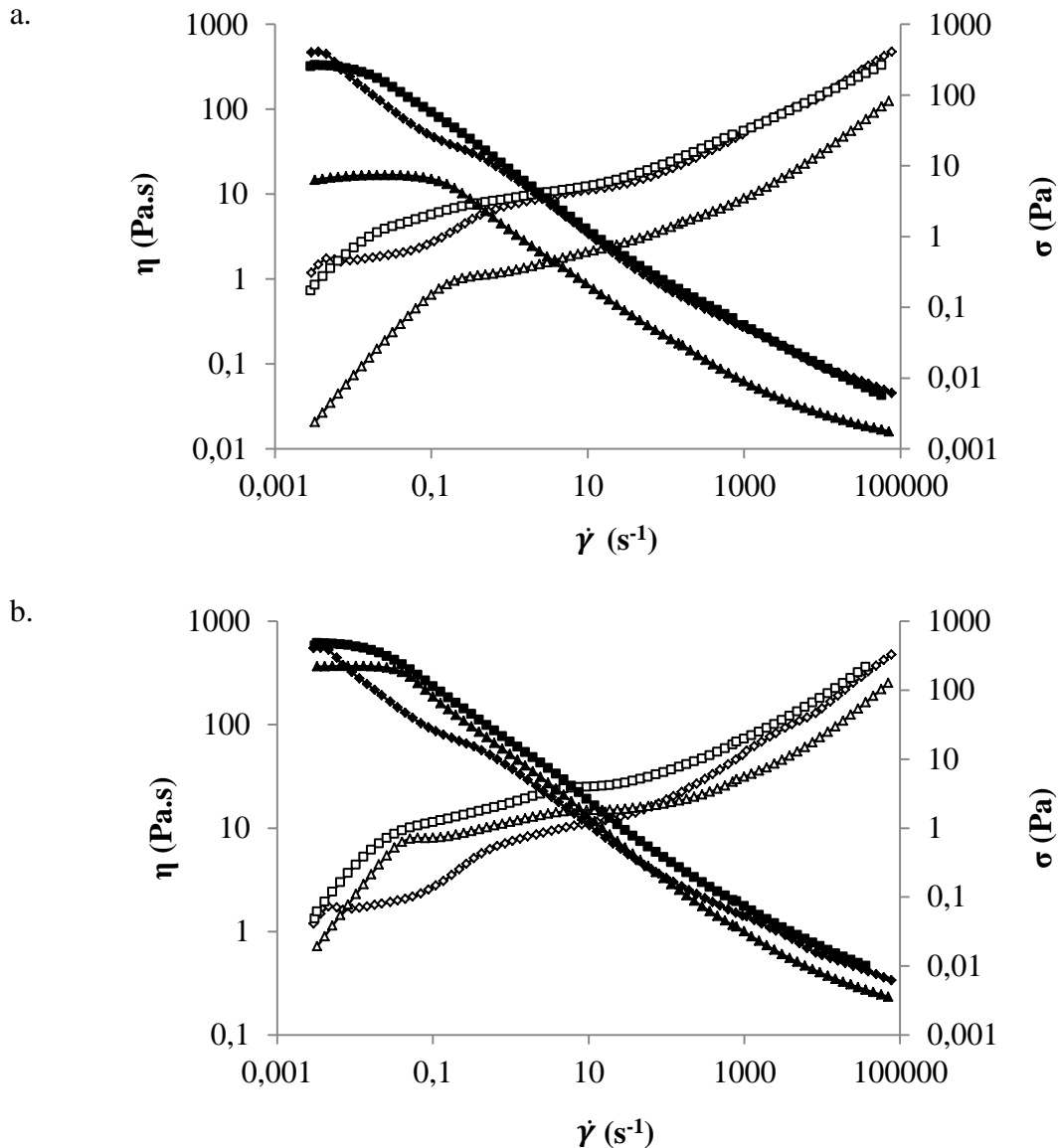


**Figure 84 :** Courbes d'écoulement classique avec viscosités (symbole plein) et contraintes (symbole vide) des Contrôle20 (losange), H20X0,3A0 (carré) et H20X0,7A0 (triangle), avec agrandissements au niveau des faibles cisaillements pour les courbes de viscosité et de contrainte

En complément des observations faites aux très faibles cisaillements, il apparaît que la présence du xanthane provoque une différence de comportement aux cisaillements les plus élevés et ce d'autant plus que la teneur en phase grasse augmente. Ce phénomène est illustré par les viscosités relevées à chaque décade, sur les **Figure 83** et **Figure 84**, indiquées en **Annexe 2** « Propriétés en écoulement ». En effet, à partir de  $10 \text{ s}^{-1}$ , le Contrôle20 est plus visqueux que l'émulsion contenant 0,3 % de xanthane et, au-delà de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , il s'avère plus visqueux que toutes les émulsions contenant du xanthane. Cela se produit à des gradients de cisaillement plus élevés dans le cas des émulsions contenant 10 % de phase grasse, de l'ordre de  $50000 - 100000 \text{ s}^{-1}$ . Ainsi, la diminution de la viscosité est d'autant plus marquée que les teneurs en xanthane et en phase grasse sont élevées, comme illustré par les valeurs de pente de rhéofluidification dans le cas des rampes à l'équilibre (**Tableau 28**).

La plus grande « sensibilité » aux forts cisaillements des émulsions contenant du xanthane peut être expliquée par le caractère très rhéofluidifiant, bien connu, de ce polysaccharide.

Ces propriétés ont été comparées aux propriétés en écoulement des phases aqueuses seules. Pour déterminer les similitudes et les différences d'impact du xanthane en émulsion et en solution, les résultats des émulsions contenant 10 % de phase grasse ainsi que 0,3 et 1 % de xanthane ont été comparés à ceux des solutions correspondantes et à ceux du Contrôle10 (**Figure 85**).



**Figure 85** : Courbes d'écoulement représentant les viscosités (symbole plein) et les contraintes (vide) du Contrôle10 (losange) et des émulsions (carré) et solutions (triangle) contenant (a) 0,3 ou (b) 1 % de xanthane

Cette comparaison entre le comportement du xanthane en émulsion et en solution montre que :

- la présence de xanthane en émulsion impacte significativement l'allure de la courbe par rapport à celle du Contrôle ; le profil d'écoulement des émulsions contenant du xanthane est très similaire à celui correspondant aux solutions aqueuses de xanthane seul (**Figure 85a** et **Figure 85b**),

- l'émulsion, du fait de la structuration d'un réseau de gouttelettes, impose le profil rhéologique de l'émulsion tant que la teneur en xanthane demeure faible (**Figure 85a**),
- le profil d'écoulement de l'émulsion se rapproche de celui du xanthane en phase aqueuse seule dès lors que la teneur en gomme dépasse 0,3 % (**Figure 85b**).

Comme indiqué dans la Partie 2 Chapitre 2 Paragraphe 2.2.1., nous avons également réalisé des expériences d'écoulement à l'équilibre. Les mesures étant réalisées en s'assurant d'être en régime permanent d'écoulement, garantissant d'éliminer tout effet de thixotropie, cette méthode permet d'obtenir un profil d'écoulement présentant un plateau newtonien aux faibles cisaillements pour tous les produits. Par conséquent, la présence de plateaux de viscosité à la fois aux très faibles et aux très forts gradients de cisaillement a permis de modéliser l'ensemble des courbes d'écoulement à l'aide d'un modèle adapté unique, celui de Carreau (18) :

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) (1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (18)$$

Ce modèle permet de déterminer les valeurs de viscosité aux cisaillements nul et infini ainsi que le temps de rhéofluidification,  $\lambda$ , et la pente de rhéofluidification,  $n$ .

Les valeurs de la viscosité au plateau newtonien,  $\eta_{0 \text{ quil.}}$ , et à  $0,01 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta_{0,01 \text{ s}^{-1} \text{ equil.}}$ , de la contrainte critique de rhéofluidification,  $\sigma_{\text{crit.rhéo.équil.}}$ , qui correspond à la contrainte de début de rhéofluidification, du temps de rhéofluidification,  $\lambda_{\text{équil.}}$ , ainsi que de la pente de rhéofluidification entre  $100$  et  $1000 \text{ s}^{-1}$ ,  $n_{\text{équil.}} (100-1000 \text{ s}^{-1})$ , sont répertoriées dans le **Tableau 28** pour les émulsions et dans le **Tableau 29** pour les phases aqueuses.

**Tableau 28** : Valeurs de la viscosité au plateau et à  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , de la contrainte critique de rhéofluidification, du temps de rhéofluidification et de la pente de rhéofluidification obtenues à l'aide du modèle de Carreau pour les différentes émulsions caractérisées à l'équilibre

| Teneur en phase grasse (%) | Teneur en xanthane (%) | $\eta_{0 \text{ quil.}}$ (Pa.s) | $\eta_{0,01 \text{ s}^{-1} \text{ equil.}}$ (Pa.s) | $\sigma_{\text{crit.rhéo.équil.}}$ (Pa) | $\lambda_{\text{équil.}}$ (s) | $n_{\text{équil.}} (100-1000 \text{ s}^{-1})$ (Pa.s) |
|----------------------------|------------------------|---------------------------------|--|---|-------------------------------|--|
| 10                         | 0                      | $4057 \pm 105$                  | $210,0 \pm 0,0$                                    | $2,2 \pm 0,1$                           | $1670 \pm 24$                 | $0,46 \pm 0,02$                                      |
|                            | 0,3                    | $2432 \pm 114$                  | $369,9 \pm 0,8$                                    | $3,2 \pm 0,1$                           | $1139 \pm 34$                 | $0,40 \pm 0,01$                                      |
|                            | 0,7                    | $2909 \pm 41$                   | $613,6 \pm 8,4$                                    | $5,7 \pm 0,1$                           | $702 \pm 31$                  | $0,34 \pm 0,00$                                      |
|                            | 1                      | $4585 \pm 22$                   | $778,7 \pm 24,4$                                   | $7,5 \pm 0,0$                           | $609 \pm 16$                  | $0,33 \pm 0,02$                                      |
| 20                         | 0                      | $12308 \pm 312$                 | $587,6 \pm 7,9$                                    | $11,6 \pm 0,0$                          | $1438 \pm 29$                 | $0,42 \pm 0,01$                                      |
|                            | 0,3                    | $11051 \pm 257$                 | $685,9 \pm 40,4$                                   | $6,2 \pm 0,3$                           | $1027 \pm 20$                 | $0,35 \pm 0,00$                                      |
|                            | 0,7                    | $9194 \pm 453$                  | $1002,8 \pm 1,3$                                   | $9,4 \pm 0,1$                           | $649 \pm 26$                  | $0,29 \pm 0,00$                                      |
|                            | 1                      | $31011 \pm 163$                 | $1100,9 \pm 31,1$                                  | $11,2 \pm 0,1$                          | $624 \pm 21$                  | $0,27 \pm 0,00$                                      |

**Tableau 29** : Valeurs de la viscosité au plateau et à  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , de la contrainte critique de rhéofluidification, du temps de rhéofluidification et de la pente de rhéofluidification obtenues à l'aide du modèle de Carreau pour les différentes phases aqueuses caractérisées à l'équilibre

| Teneur en xanthane (%) | $\eta_0$ équil. (Pa.s) | $\eta_{0,01 \text{ s}^{-1}}$ équil. (Pa.s) | $\sigma_{\text{crit.rhé.o.équil.}}$ (Pa) | $\lambda_{\text{équil.}}$ (s) | $n_{\text{équil.}}$ (100-1000 $\text{s}^{-1}$ ) (Pa.s) |
|------------------------|------------------------|--|--|-------------------------------|--|
| 0,3                    | $26 \pm 1$             | $24,9 \pm 0,4$                             | $0,5 \pm 0,0$                            | $32,8 \pm 8,8$                | $0,36 \pm 0,00$  |
| 0,7                    | $823 \pm 24$           | $390,2 \pm 5,4$                            | $3,6 \pm 0,0$                            | $161,3 \pm 0,5$               | $0,28 \pm 0,01$  |
| 1                      | $2191 \pm 193$         | $618,7 \pm 24,8$                           | $6,6 \pm 0,1$                            | $249,7 \pm 29,5$              | $0,27 \pm 0,01$  |
| 2                      | $5426 \pm 3$           | $1192,1 \pm 32,5$                          | $12,5 \pm 0,2$                           | $337,0 \pm 0,7$               | $0,24 \pm 0,00$  |
| 3                      | $9127 \pm 170$         | $1801,1 \pm 43,8$                          | $19,1 \pm 0,4$                           | $366,8 \pm 27,2$              | $0,22 \pm 0,01$  |

On note tout d'abord que, comme pour les rampes classiques, le xanthane ne contribue pas à augmenter la viscosité des émulsions aux très faibles cisaillements ( $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$ ) aux concentrations inférieures à 1 % (**Tableau 28**). Au contraire, la viscosité au plateau augmente en fonction de la teneur en xanthane pour les phases aqueuses (**Tableau 29**).

Une augmentation de la viscosité, en fonction de la teneur en xanthane, est observée à partir de  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , quelle que soit la concentration de l'émulsion (**Tableau 28**). Ce résultat est classique et conforme aux résultats obtenus quant à l'effet de la quantité de polymère en phase aqueuse seule (**Tableau 29**) avec néanmoins un décalage en matière d'ordre de grandeur ; les émulsions, de par leur nature, étant intrinsèquement très visqueuses, limitent l'impact relatif du xanthane sur leur viscosité si on les compare avec l'augmentation de viscosité des solutions seules.

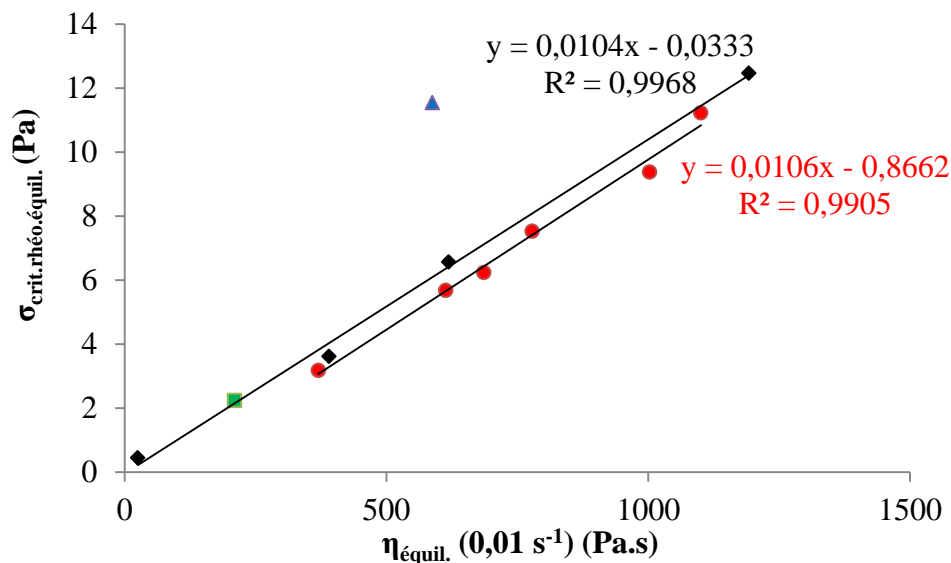
La contrainte critique de rhéofluidification augmente en fonction de la teneur en xanthane (entre 2,2 et 7,5 Pa) pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse. Cela met en évidence que les courbes présentent le même comportement à l'équilibre ; l'apport de la concentration en gomme contribuant essentiellement à faire augmenter la valeur de la contrainte.

Au contraire, cette contrainte caractéristique commence par diminuer en présence d'une faible quantité de xanthane pour les émulsions contenant 20 % (**Tableau 28**) et 30 % (résultats non montrés) de phase grasse. Les Contrôle20 et Contrôle30 présentent, en effet, des contraintes critiques de rhéofluidification plus élevées que celles des mêmes émulsions contenant du xanthane. Cela peut s'expliquer par le fait que, pour les Contrôle20 et Contrôle30, les gouttelettes sont très fortement empilées et forment un réseau de gouttelettes relativement denses. Dès que du xanthane est ajouté à ces émulsions, ce phénomène est limité du fait de la fragilisation du réseau et leur comportement devient similaire à celui des émulsions moins concentrées (cf. comportement des émulsions contenant 10 % de phase grasse). Ensuite, comme dans le cas des émulsions à 10 %, une augmentation de la contrainte critique de rhéofluidification est observée pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse lorsque la teneur en xanthane augmente.

Ces résultats concernant l'impact de la concentration en xanthane sur la contrainte critique de rhéofluidification est conforme à ceux des solutions. Celle-ci augmente du fait de l'effet viscosifiant du xanthane.

La **Figure 86** montre la corrélation qui existe entre la contrainte critique de rhéofluidification et la viscosité à  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , avec l'équation de droite et le coefficient de détermination correspondants pour les phases aqueuses, quel que soit le type de sollicitation (avec ou sans équilibration). On peut rapprocher ce résultat du travail de Bais et al. (2005) qui a établi qu'une relation linéaire existait entre la contrainte critique de rhéofluidification et la viscosité au plateau newtonien pour un polymère rigide autre que le xanthane. Ils en ont conclu que la contrainte critique de rhéofluidification peut souvent être corrélée avec la viscosité aux faibles gradients de cisaillement pour les systèmes structurés tels que les polymères rigides et leur dispersion. Cette relation est due aux connections au sein de la matrice de gel faible. Il est très intéressant de noter sur la **Figure 86** qu'une telle corrélation existe aussi pour les émulsions contenant du xanthane alors qu'elle n'est pas mise en évidence pour les émulsions Contrôles. Cela met en exergue que la relation linéaire observée, dans ce cas, est due exclusivement à l'impact du xanthane qui prend le dessus sur le comportement de l'émulsion.

Les coefficients directeurs des droites de corrélation en émulsion et en solution sont proches. Cela semble indiquer que ces derniers sont imposés par le xanthane tandis que le léger décalage en matière d'ordonnée à l'origine pourrait être dû à la différence de milieu. En effet, cela peut s'expliquer par le fait que les émulsions sont caractérisées par une plus forte sensibilité à la déformation. Peu de données quant à ce phénomène, existe dans la littérature, ne nous permettant pas de conforter ces hypothèses.



**Figure 86** : Représentation des valeurs de  $\sigma_{\text{crit.rhéol.équil.}}$  en fonction de la viscosité à  $0,01 \text{ s}^{-1}$  à l'équilibre (**Tableau 28**) pour les phases aqueuses (losange noir), les Contrôle10 (carré vert) et Contrôle20 (triangle bleu) ainsi que pour les émulsions contenant de 10 à 20% de phase grasse et de 0,3 à 1 % de xanthane (rond rouge)

En ce qui concerne la pente de rhéofluidification des émulsions,  $n$  : plus la valeur de  $n$  est faible, plus la pente est élevée et plus le produit est rhéofluidifiant. Ainsi, la première observation qui peut être faite est que plus les émulsions, en l'absence de xanthane, sont concentrées, plus elles

sont rhéofluidifiantes. De plus, plus une émulsion contient de xanthane, plus elle est rhéofluidifiante. Ces résultats sont en accord avec le comportement en phase aqueuse et avec la littérature (Hayati et al., 2009; Rodd et al., 2000; Sun et al., 2007). En effet, la dépendance de la pente de rhéofluidification à la teneur en xanthane est un phénomène connu (Milas et al., 1985). Ainsi, il n'est donc pas étonnant que les émulsions contenant du xanthane et 20 % de phase grasse soient plus rhéofluidifiantes que les mêmes émulsions contenant 10 % de phase grasse, et ce d'autant plus que la concentration relative en xanthane dans la phase continue augmente avec la teneur en phase grasse.

Enfin, pour une teneur en phase grasse fixée, le temps de rhéofluidification,  $\lambda$ , diminue lorsque les teneurs en phase grasse et en xanthane augmentent. Le temps de rhéofluidification étant l'inverse du taux de cisaillement de rhéofluidification,  $\dot{\gamma}_{rheo}$ , la diminution du temps de rhéofluidification se traduit par un plateau newtonien plus long pour les émulsions contenant une teneur plus élevée en phase grasse et en gomme. Au contraire, en phase aqueuse, le temps de rhéofluidification augmente avec la teneur en xanthane. Ces résultats sont en accord avec la littérature concernant l'impact du xanthane en solution (Capron, 1996). Ainsi, en ce qui concerne l'évolution du temps de rhéofluidification, le comportement du xanthane en émulsion illustre que celui-ci ne forme pas ou peu de liens intermoléculaires du fait notamment de la présence de gouttelettes de plus en plus nombreuses à mesure que la teneur en phase grasse augmente. On peut cependant noter que lorsque la teneur en xanthane augmente, l'effet de la teneur en phase grasse sur le temps de rhéofluidification diminue et va jusqu'à disparaître. On peut donc en conclure que, lorsque la teneur en xanthane est suffisamment élevée, l'effet de ce dernier minimise l'effet de la microstructure des émulsions. Les émulsions sont ainsi des dispersions de gouttelettes d'autant plus déformables que la taille des gouttelettes est homogène en présence de xanthane.

Ainsi, en comparant les propriétés en écoulement des émulsions contenant diverses teneurs en phase grasse et en xanthane à celles des phases aqueuses, on peut conclure que :

- pour les émulsions sans xanthane, c'est la microstructure et notamment l'organisation des gouttelettes (surtout en présence d'un réseau de gouttelettes) qui sont prépondérantes sur les propriétés en écoulement,
- il existe une compétition entre l'effet de la microstructure des émulsions et les propriétés inhérentes à la gomme sur ces propriétés pour les émulsions contenant du xanthane, ainsi selon les paramètres rhéologiques étudiés, ces derniers sont imposés par la teneur en phase grasse ou par la teneur en xanthane.

Dans notre étude, la teneur en xanthane impacte la viscosité de la phase aqueuse et donc celle des émulsions, ce qui va dans le sens des conclusions de Stern et al. (2002), celles-ci indiquant que la viscosité de la phase aqueuse influence, de manière très importante, la viscosité globale de l'émulsion. Néanmoins, la teneur en xanthane impacte moins la viscosité des émulsions que la teneur en phase grasse.

Finalement, l'effet de la teneur en xanthane sur les propriétés en écoulement des émulsions est significatif au niveau à la fois de la pente de rhéofluidification, du temps de rhéofluidification et

des valeurs de viscosité et de contrainte, dont la contrainte critique de rhéofluidification, sur une gamme de gradients de cisaillement relativement large.

**L'effet de la teneur en xanthane sur les propriétés en écoulement est complexe. Ses effets viscosifiants et rhéofluidifiants sont impactés par la microstructure des émulsions. On peut en retenir que :**

- le profil d'écoulement des émulsions en présence de xanthane est similaire à celui des phases aqueuses seules contenant du xanthane,
- dès lors que la teneur en gomme dépasse 0,3 %, le xanthane présente un effet significatif sur les viscosités et les contraintes sur une gamme de cisaillement relativement large,
- il existe ou non une contrainte seuil en fonction des teneurs en xanthane et en phase grasse en écoulement classique,
- les courbes d'écoulement à l'équilibre apportent des informations complémentaires précieuses,
- les données permettent de comparer tous les systèmes entre eux, telles que le temps de rhéofluidification, la pente de rhéofluidification, les viscosités à cisaillements nul et infini...,
- il existe une corrélation entre contrainte critique de rhéofluidification et viscosité au plateau, dictée par la présence du polymère semi-rigide qu'est le xanthane et donc par la formation d'interactions au sein de la matrice « gel faible », en solution comme en émulsion,
- les émulsions contenant du xanthane sont plus sensibles aux forts cisaillements de par leur caractère très rhéofluidifiant,
- le comportement du xanthane en émulsion illustre que celui-ci ne forme pas ou peu de liens intermoléculaires ; les émulsions sont des dispersions de gouttelettes d'autant plus déformables que la taille des gouttelettes est homogène en présence de xanthane.

### 2.3. Impact sur les propriétés de texture

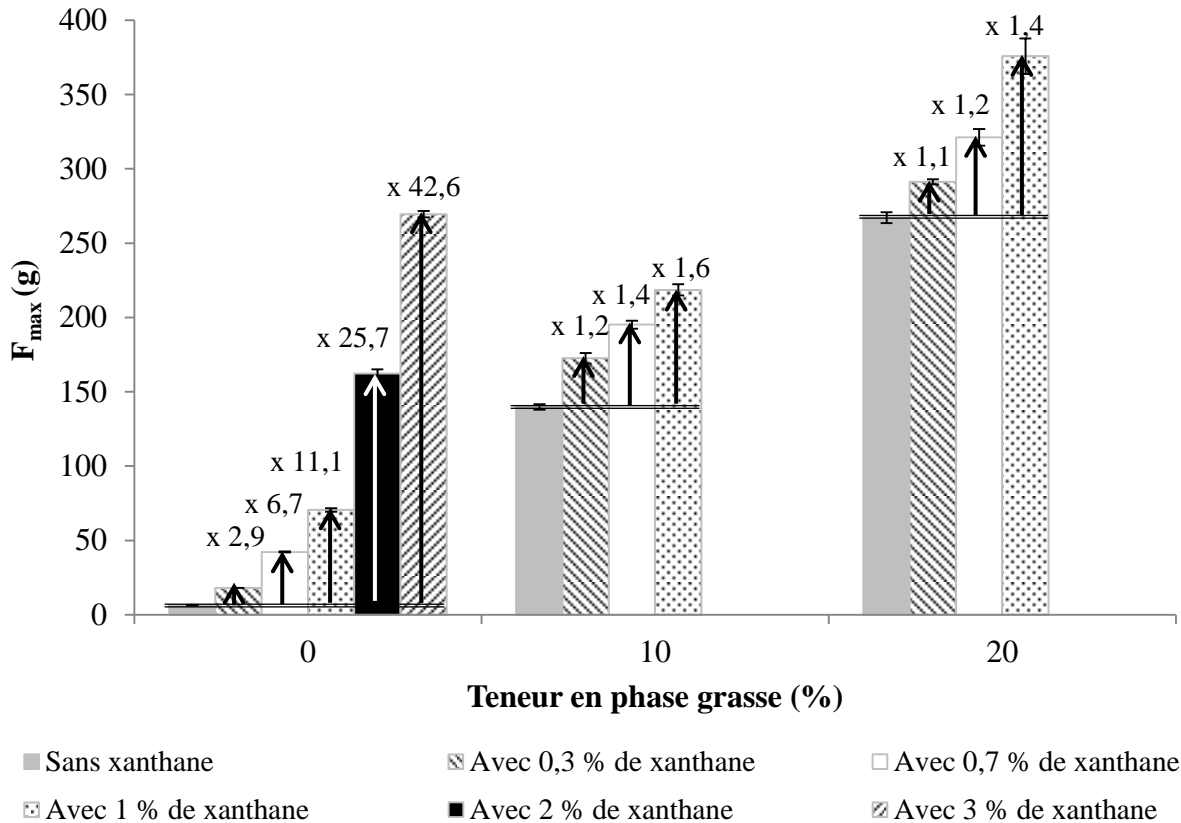
Le test de compression mesure la résistance que le produit présente à la compression perpendiculaire qui lui est appliquée.

Ce test est intéressant car il permet de caractériser ainsi les produits selon une sollicitation différente de celle d'un rhéomètre rotatif. De plus, les paramètres de texture issus de ce test sont très bien corrélés à d'autres paramètres de consistance, que ce soit mécaniques ou rhéologiques (cf. Préambule). Un travail précédent (Gilbert et al., 2013c) a, par ailleurs, mis en évidence qu'ils sont également liés à des paramètres de consistance évalués en analyse sensorielle, tels que les descripteurs *force de pénétration* et *force de compression*.

Les valeurs de force maximale obtenues lors des tests de compression effectués avec la sonde P/35 à 5 mm/s sont représentées ci-dessous (**Figure 87**). Le gain en  $F_{\max}$ , dû à la présence de



xanthane et exprimé en %, a été calculé, par rapport à la valeur de  $F_{max}$  de la référence (solution ou émulsion sans gomme). Cette caractéristique est également rapportée sur la **Figure 87**.



**Figure 87** : Evolution de  $F_{max}$  lors du test de compression en fonction des teneurs en phase grasse et en xanthane

On note une augmentation de  $F_{max}$  pour les émulsions contenant 10 ou 20 % de phase grasse :

- d'allure exponentielle en fonction de la teneur en xanthane pour les phases aqueuses,
- plutôt linéaire ( $R^2 > 0,96$ ) en fonction de la teneur en xanthane pour une teneur en phase grasse donnée,
- linéaire ( $R^2 > 0,99$ ) en fonction de la teneur en phase grasse pour une concentration fixée en gomme.

La **Figure 87** met ainsi en évidence que l'effet du xanthane sur la valeur de  $F_{max}$  est radicalement différent en émulsion et en phase aqueuse.

En comparant les gains en  $F_{max}$ , il est intéressant de noter que l'effet de la teneur en gomme sur les propriétés de texture devient plus faible quand la teneur en phase grasse augmente (résultats similaires, non montrés pour les émulsions contenant 30 % de phase grasse). Ainsi, l'effet du xanthane sur la consistance est minimisé. Ce résultat est conforme à l'évolution observée sur les propriétés rhéologiques, et illustre à nouveau la part relative de chacun des 2 paramètres « teneur en xanthane » et « teneur en phase grasse » sur les propriétés de l'émulsion. En s'appuyant sur les travaux de Gilbert et al. (2012a), il a été montré une forte corrélation entre la force maximale en

compression et la viscosité apparente à cisaillement élevé ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ) pour des émulsions à base de polysaccharides de composition très proche de celle de cette étude. Ainsi, on peut mettre en relation cette évolution avec le comportement rhéofluidifiant des émulsions. En effet, celui-ci est d'autant plus marqué que les émulsions contiennent des teneurs élevées en phase grasse et en xanthane, ce qui explique que les différences de consistance entre les produits diminuent.

L'autre paramètre de consistance, outre  $F_{\max}$ , exprimée par  $A+$ , ainsi que les propriétés de cohésion ( $|F_{\min}|$ ) et d'adhésivité ( $|A-|$ ), suivent la même évolution que  $F_{\max}$  lorsque les teneurs en xanthane et en phase grasse augmentent. Ces résultats ne sont donc pas détaillés ici.

#### 2.4. Impact sur les propriétés extensionnelles

Nous nous sommes également intéressés aux propriétés extensionnelles des émulsions et des solutions de notre système. En effet, des travaux ont montré que le xanthane impacte le filant d'émulsions et de solutions (Gilbert et al., 2013b; Jamshidian et al., 2014). De plus, ces auteurs ont mis en évidence des différences entre les solutions et les émulsions, les émulsions présentant systématiquement un caractère filant plus marqué que les solutions, sans pour autant proposer d'explications plausibles à ces différences.

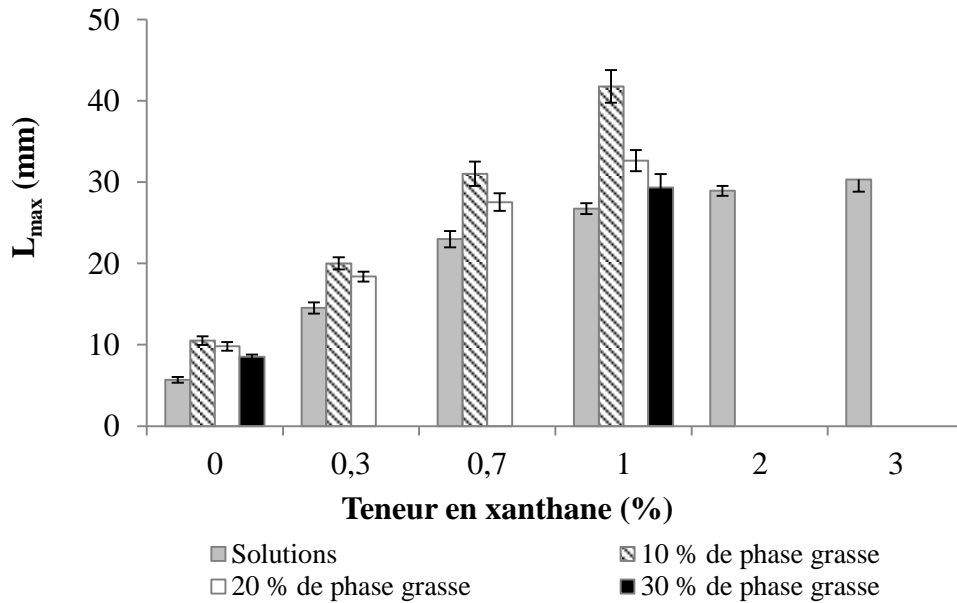
Le filant de chaque échantillon a été déterminé en enregistrant à l'aide d'une caméra un test de compression/tension réalisé avec la sonde P/0,5R. Ce test, repris des travaux de Gilbert et al (2013b), permet de mesurer la longueur maximale de fil,  $L_{\max}$ , caractérisant l'extensibilité du produit (cf. Partie 2 Chapitre 2 Paragraphe 3.3.).

Les phases aqueuses contenant une gamme élargie de teneur en xanthane (0,3 ; 0,7 ; 1 ; 2 et 3 %) ont été caractérisées afin de déterminer l'impact de la concentration de xanthane en phase aqueuse tandis que les émulsions de notre travail, contenant diverses concentrations en gomme et en phase grasse, ont été étudiées pour identifier l'impact de la concentration en xanthane sur le filant des émulsions ainsi que l'existence d'éventuelles relations entre les ingrédients de la phase lipidique et le xanthane.

Les valeurs de  $L_{\max}$  pour les émulsions et les phases aqueuses sont représentées en **Figure 88**. On observe que la teneur en phase grasse impacte peu le filant des émulsions en l'absence de xanthane. Ainsi, la phase grasse n'impacte que de manière très limitée cette propriété. L'ajout d'une quantité croissante de xanthane induit une augmentation significative de  $L_{\max}$  quelle que soit la teneur en phase grasse. Il semble que l'effet de la teneur en xanthane sur le filant, bien que similaire, soit minimisée lorsque la teneur en phase grasse augmente de 10 à 30 %. Ce point sera décrit plus en détails par la suite.

Ces résultats, concernant l'impact de la teneur en xanthane sur le filant des émulsions, sont en accord avec les travaux susnommés, qui concluent que :

- le xanthane, en émulsion à 1 %, rend cette dernière très filante (Gilbert et al., 2013b),
- pour le même type d'émulsions contenant 0,25, 0,5 et 1 % de xanthane et 10 % de phase grasse, l'augmentation de la teneur en xanthane entraîne une augmentation progressive de la valeur de  $L_{\max}$  (Jamshidian et al., 2014).



**Figure 88** : Valeurs de  $L_{max}$  en fonction des teneurs en xanthane et en phase grasse

#### 2.4.1. Comparaison du filant des émulsions et des phases aqueuses

On peut remarquer, sur la **Figure 88**, que les propriétés de filant augmentent également de manière significative lorsque la teneur en xanthane augmente de 0 à 1 % en solution.

Lorsqu'on observe les résultats pour les phases aqueuses seules, il peut être observé (**Figure 88**) que la courbe reliant la valeur de  $L_{max}$  pour chaque phase aqueuse est d'allure asymptotique ;  $L_{max}$  semble en effet se stabiliser pour les plus hautes teneurs en gomme ( $\geq 1$  %). Ces résultats peuvent être reliés avec l'augmentation du comportement de type « gel faible » avec la teneur en xanthane. En effet, plus la concentration en xanthane en phase aqueuse est élevée, plus ce comportement est marqué. Ce phénomène a été illustré précédemment par des paramètres rhéologiques tels que l'amplitude du pic de  $G''$  en sortie du DLVE et l'évolution de  $\gamma_{G'=G''}$ , qui, au-delà d'une concentration critique en xanthane, comprise entre 0,7 et 1 %, indique des interactions intermoléculaires très nombreuses. Ainsi, la valeur de  $L_{max}$  se stabilise pour les phases aqueuses de xanthane dès lors qu'un réseau de molécules interconnectées est établi.

Il est intéressant de noter que les valeurs de  $L_{max}$  des phases aqueuses sont systématiquement inférieures à celles des émulsions contenant la même teneur en xanthane. Le caractère filant des émulsions est donc lié à la fois au xanthane et à la présence de la phase dispersée.

En outre, pour une teneur en xanthane donnée en émulsion, plus l'émulsion contient une teneur en phase grasse élevée, plus la concentration effective en xanthane dans la phase aqueuse est élevée. Les émulsions contenant 1 % de xanthane et 10, 20 et 30 % de phase grasse, par exemple, contiennent respectivement 1,11 ; 1,25 et 1,43 % de xanthane dans leur phase aqueuse. Pourtant, le filant des émulsions diminue lorsque la teneur en phase grasse augmente.

Ainsi, on peut en conclure que les différences observées en matière de propriétés extensionnelles entre les phases aqueuses et les émulsions ne sont pas uniquement dues à un effet de concentration en xanthane dans la phase aqueuse.

#### 2.4.2. Impact de la teneur en phase grasse sur le filant en présence de xanthane

Contrairement aux phases aqueuses, l'effet de la teneur en xanthane sur les propriétés extensionnelles des émulsions est linéaire pour une concentration en phase grasse donnée ( $R^2 > 0,98$ ). Il apparaît donc que le filant des émulsions ne dépend que d'un paramètre de concentration du xanthane.

Comme mentionné précédemment, l'impact de la teneur en xanthane sur les propriétés filantes est plus marqué pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse par rapport aux teneurs plus élevées en phase lipidique. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas des teneurs élevées en gomme. En effet, les propriétés extensionnelles des émulsions contenant 0,3 % de xanthane ou moins évoluent peu pour une teneur en gomme donnée, quelle que soit la concentration de l'émulsion, tandis que celles des émulsions contenant de 0,7 à 1 % de xanthane et 10 % de phase grasse sont significativement supérieures à celles des mêmes émulsions contenant 20 ou 30 % de phase grasse. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la valeur de  $L_{max}$  de l'émulsion contenant 0,7 % de gomme et 10 % de phase grasse n'est pas significativement différente de celle des émulsions contenant 20 ou 30 % de phase grasse et 1 % de xanthane. Cela signifie que 0,7 % de xanthane dans une émulsion contenant 10 % de phase grasse impacte autant la longueur maximale de fil que 1 % de xanthane dans des émulsions contenant 20 et 30 % de phase grasse. Les mêmes conclusions peuvent être faites, quant à l'impact de la teneur en xanthane sur l'extensibilité des émulsions, en comparant l'émulsion contenant 20 % de phase grasse et 0,7 % de xanthane et celle contenant 30 % de phase grasse et 1 % de polymère. Ainsi, la teneur en phase grasse impacte le filant des émulsions en présence de xanthane : l'impact de la gomme est affaibli par une teneur élevée en phase grasse.

Ce résultat prouve que les différences perçues en matière de filant entre les phases aqueuses et les émulsions ne sauraient être expliquées uniquement par des interactions spécifiques entre le xanthane et des ingrédients de la phase grasse.

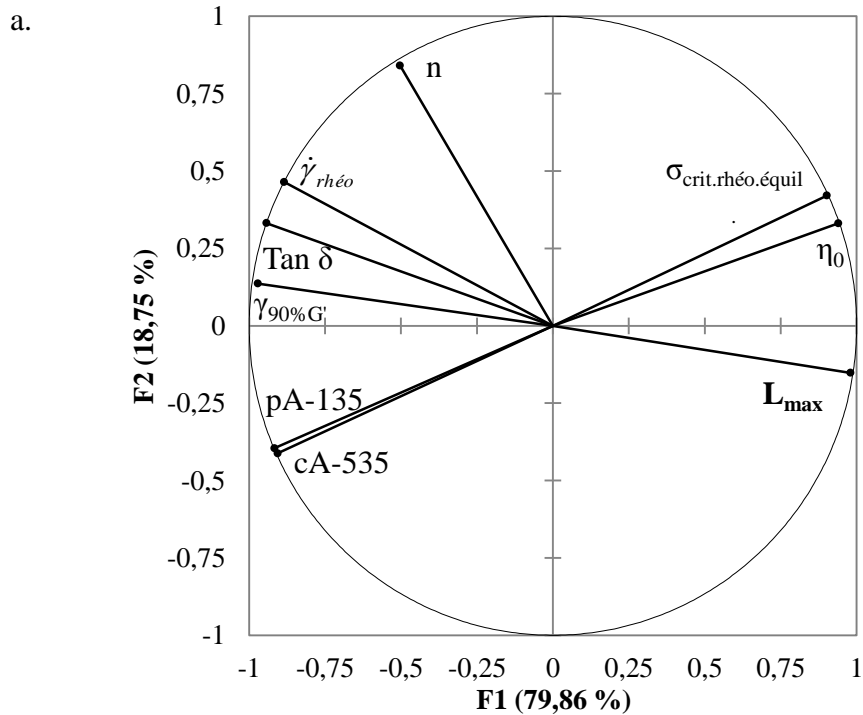
Pour cette raison, nous avons cherché à établir un lien avec les propriétés microscopiques et macroscopiques des émulsions et des phases aqueuses. Les paramètres à considérer étant potentiellement nombreux par chacun des systèmes (solutions et émulsions), l'utilisation de l'ACP s'est avérée nécessaire.

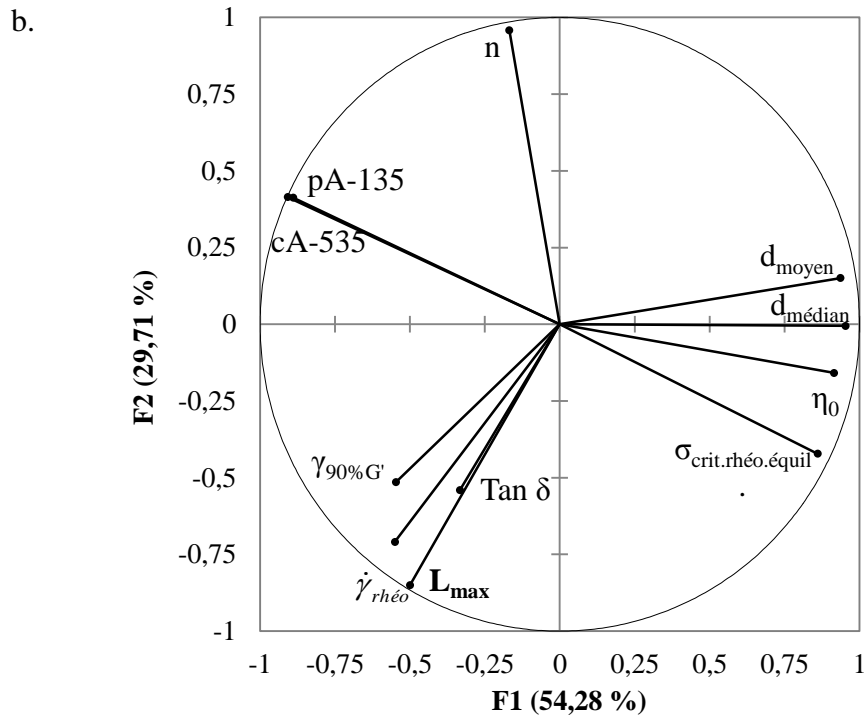
#### 2.4.3. Relations entre filant, microstructure et macrostructure

Toutes les émulsions et les phases aqueuses ont été caractérisées de manière très complète à travers des tests destinés à déterminer leurs propriétés microscopiques et mécaniques comme illustré dans les paragraphes précédents. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une analyse comparée pour déterminer les relations entre filant, microstructure et macrostructure pour les émulsions et les phases aqueuses. Les ACP obtenues, simplifiées par souci de lisibilité, sont

présentées en **Figure 89a** pour les phases aqueuses et en **Figure 89b** pour les émulsions. Sur ces ACP sont représentés :

- la longueur maximale de fil avant rupture,  $L_{\max}$  ;
- le  $\tan \delta$  ;
- la déformation de sortie de DLVE,  $\gamma_{90\%G'}$  ;
- la contrainte critique de rhéofluidification,  $\sigma_{\text{crit.rhéo.équil}}$  ;
- la viscosité à cisaillement nul,  $\eta_0$ , correspondant au plateau newtonien ;
- la pente de rhéofluidification entre 100 et 1000  $\text{s}^{-1}$ ,  $n$  ;
- le gradient de cisaillement de début de rhéofluidification,  $\dot{\gamma}_{\text{rhéo}}$  ;
- les aires négatives du test de compression réalisés à 5 mm/s et du test de pénétration effectué à 1 mm/s, tous deux avec la sonde P/35, cA-535 et pA-135 ;
- les diamètres moyens et médians des gouttelettes dans le cas des émulsions,  $d_{\text{moyen}}$  et  $d_{\text{médian}}$ .





**Figure 89** : ACP représentant les paramètres extensionnels, microscopiques et macroscopiques caractérisant (a) les phases aqueuses et (b) les émulsions

Pour les phases aqueuses, le filant est relié à tous les paramètres de l'ACP ( $|\text{coefficients de Pearson}| \geq 0,812$ ) à l'exception de la pente de rhéofluidification (coefficient de Pearson = -0,597). Le filant est ainsi anti-corrélé à  $\tan \delta$ ,  $\gamma_{90\%G'}$ ,  $\dot{\gamma}_{rhéo}$  et les paramètres d'adhésivité (aire négative) cA-535 et pA-135 et corrélé positivement à  $\sigma_{crit.rhéo.équil.}$  et  $\eta_0$ . On peut en conclure que le filant est, dans ce cas, relié à la consistance des produits.

En ce qui concerne les émulsions, on peut tout d'abord noter que les paramètres de compression et de pénétration jusqu'à présent associés à la consistance sont liés à la taille des gouttelettes (**Figure 89b**), comme mis en évidence dans la Partie 2 Chapitre 2 Paragraphe 3.3.

Par contre, le filant des émulsions est indépendant de la taille des gouttelettes et des grandeurs mécaniques, parmi lesquelles les paramètres de texture, (**Figure 89b**) puisque les vecteurs des variables correspondantes sont quasiment orthogonaux. Ainsi, le filant des émulsions, en comparaison avec celui des phases aqueuses seules, est indépendant de la consistance des produits. Les propriétés extensionnelles, bien que reliées à la teneur en phase grasse, ne peuvent pas être décrites par les paramètres de taille et de distribution de taille des gouttelettes. Il est cependant relié à plusieurs paramètres rhéologiques en lien avec l'organisation et la structuration des gouttelettes :  $\dot{\gamma}_{rhéo}$ ,  $\gamma_{90\%G'}$ , et  $n$  (coefficients de Pearson de 0,834, 0,769 et -0,715 respectivement).

Ce résultat constitue indiscutablement une information inédite et précieuse et met en évidence que le filant est lié à la microstructure. Pour permettre une corrélation directe, il apparaît

nécessaire de définir un ou des paramètre(s) pour décrire quantitativement l'organisation de la structuration des gouttelettes tels que, par exemple, un indice de floculation ou encore un paramètre de compactage.

**Ainsi le filant des émulsions et des solutions est lié aux propriétés macroscopiques telles que la résistance à la déformation.**

**On peut donc en conclure que bien que la taille des gouttelettes et leur distribution de taille n'impactent pas le filant, l'organisation du système contribue, indirectement, à influencer ce dernier. En effet, les propriétés extensionnelles plus élevées pour les émulsions, par rapport aux solutions, sont à mettre en relation avec l'effet structurant de l'émulsion. La présence de gouttelettes d'huile minimise la capacité de la gomme à se comporter comme un « gel faible » ce qui permet d'exprimer des plus grandes valeurs de filant. Néanmoins lorsque la teneur en phase grasse augmente, les gouttelettes deviennent très structurées et les propriétés extensionnelles moins marquées. Cela montre bien que ce phénomène est concentration dépendant en phase grasse et en xanthane.**

En complément des informations recueillies précédemment, relatives aux caractéristiques des émulsions au repos et sous sollicitations d'intensité croissante, il apparaît essentiel d'étudier la réversibilité de ces mêmes émulsions après une déstructuration partielle. C'est l'objet du paragraphe suivant.

#### 2.5. Impact sur la capacité de restructuration

Pour déterminer la capacité de restructuration des différentes émulsions, nous avons caractérisé leur comportement après cisaillement.

Nous avons ici choisi de présenter la capacité de restructuration des produits en illustrant l'évolution des valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  avant et après la sollicitation et les  $\Delta G'$ ,  $\Delta G''$  et  $\Delta \tan \delta$  associés, au vu du nombre d'échantillons. Celle-ci est indiquée sur la **Figure 90a** pour les émulsions contenant 10 % de phase grasse et sur la **Figure 90b** pour les émulsions contenant 20 % de phase grasse.

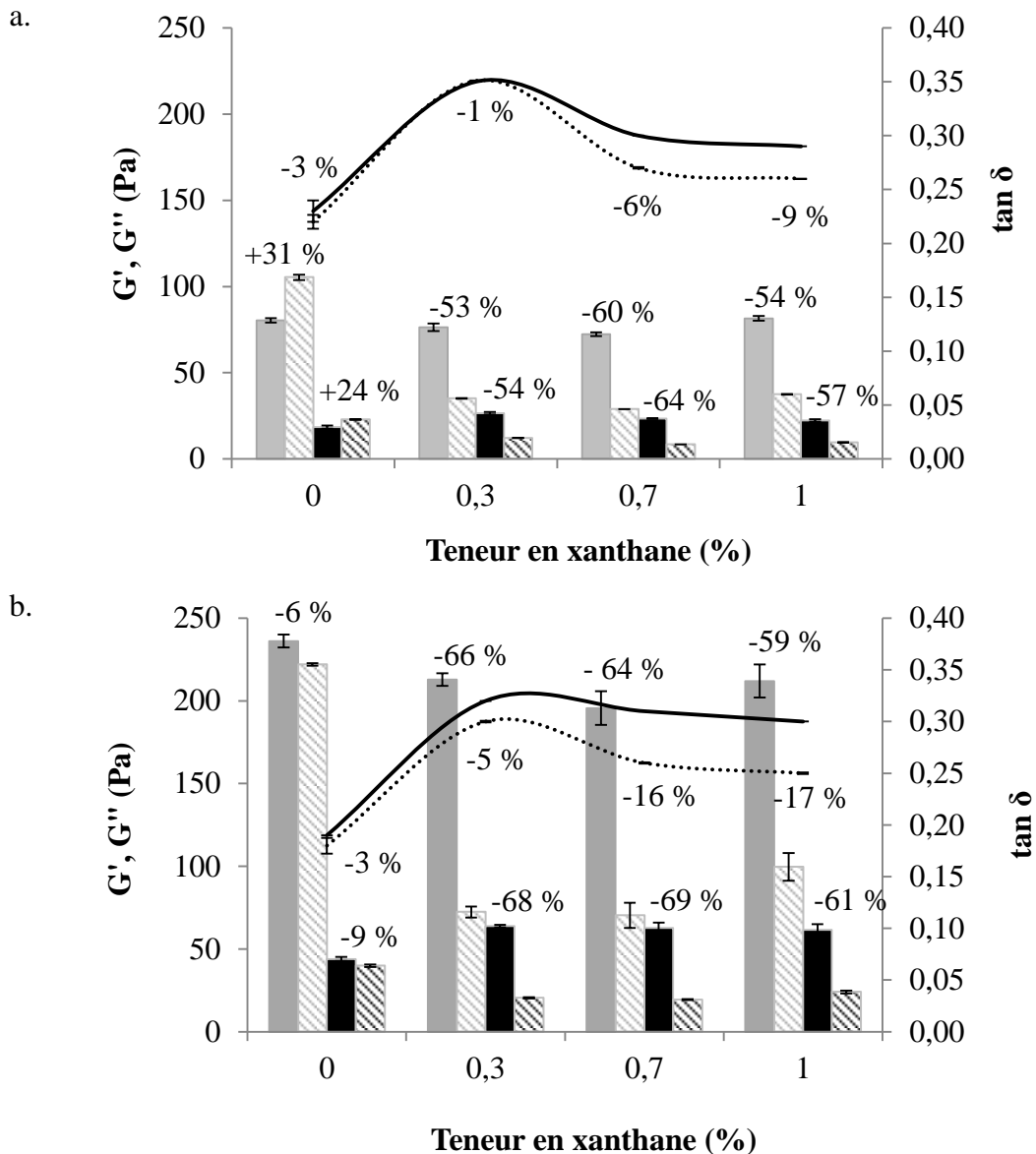
Les Contrôles présentent des évolutions de  $G'$  et  $G''$  différentes en fonction de la teneur en phase grasse. Ainsi, en l'absence de xanthane, la teneur en phase grasse impacte très significativement la restructuration des produits comme détaillé dans la Partie 3 Chapitre 1 Paragraphe 2.5.

En ce qui concerne l'effet du xanthane, celui-ci impacte aussi la capacité de restructuration des émulsions. En effet, on observe que la réponse des émulsions Contrôles à la déstructuration est très différente de celles des émulsions contenant du xanthane en matière de  $G'$  et  $G''$ .

Quelle que soit la teneur en phase grasse, on note, pour les émulsions contenant du xanthane, que :

- les valeurs de  $G'$ , de  $G''$  et de  $\tan \delta$  sont inférieures ou égales après sollicitation par rapport aux valeurs initiales,
- l'évolution du  $G'$  et du  $\tan \delta$  après sollicitation en fonction de la teneur en xanthane est similaire à celle avant sollicitation,

- la présence et la teneur en xanthane impacte significativement l'évolution du module visqueux,
- une teneur plus élevée en xanthane contribue à diminuer les écarts de restructuration en matière de  $G'$  et  $G''$ , à partir de 0,7 % et de 0,3 % pour les émulsions contenant respectivement 10 % et 20 % de phase grasse,
- au contraire, plus la teneur en gomme augmente et plus les écarts en matière de  $\tan \delta$  se creusent et ce d'autant plus que la concentration en phase grasse est élevée.



**Figure 90 :** Evolution de  $G'$  (gris),  $G''$  (noir) et  $\tan \delta$  (courbe) avant (plein) et après (hachuré) cisaillement et valeurs de  $\Delta G'$ ,  $\Delta G''$  et  $\Delta \tan \delta$  associées pour les émulsions contenant (a) 10 % et (b) 20 % de phase grasse



Grâce aux paramètres relevés, on peut donc proposer une explication quant aux phénomènes prenant place au cours et après le cisaillement pour ces émulsions.

Le Contrôle présente un réseau de gouttelettes plus ou moins dense au repos en fonction de la teneur en phase grasse. Ce dernier se réorganise d'autant plus efficacement que la teneur en phase grasse est faible et donc que le réseau est ténu. L'ajout d'une faible quantité de xanthane entraîne la floculation des gouttelettes au repos car le xanthane est un précurseur de floculation. Cela entraîne une diminution de la valeur de  $G'$  par rapport au Contrôle car le réseau est alors fragilisé (Partie 3 Chapitre 3 Paragraphe 2.1.). En s'appuyant sur ce résultat, on peut émettre l'hypothèse qu'une sollicitation très élevée altère l'organisation des gouttelettes et que, de plus, le cisaillement empêche l'action du xanthane qui est de réduire la mobilité des gouttelettes et donc d'empêcher la floculation lorsqu'il est en quantité suffisante. Ainsi, la perte en  $G'$ , en  $G''$  et en  $\tan \delta$ , d'autant plus importante que la teneur en phase grasse augmente, peut être expliquée par le fait que l'effet du xanthane sur la mobilité des gouttelettes est moindre lorsqu'il est cisailé. Cela provoque une floculation des gouttelettes. Une fois que le cisaillement s'annule, la récupération des propriétés viscoélastiques est relativement faible car le xanthane retrouve tout ou partie de ses capacités épaississantes, ce qui minimise la restructuration des gouttelettes et d'autant plus que la teneur en phase grasse est élevée.

Pour conforter ces hypothèses, il serait intéressant de réaliser des mesures granulométriques sur les émulsions déstructurées et restructurées.

**La concentration en phase grasse comme la teneur en xanthane impactent la capacité de restructuration des émulsions. Un ratio plus élevé en phase dispersée et l'ajout de xanthane gênent la restructuration des échantillons.**

### 3. Impact sur la perception des propriétés de texture

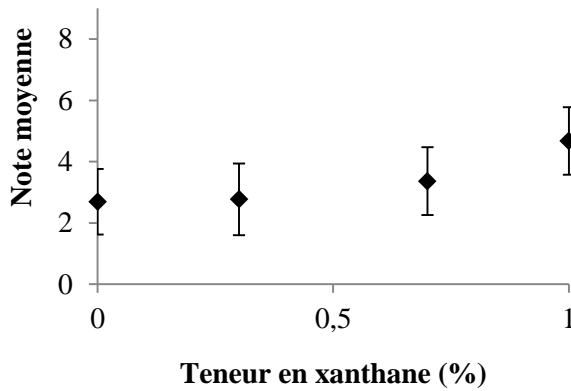
Comme indiqué dans la Partie 2 Chapitre 3 Paragraphe 3.2., pour des raisons pratiques, toutes les émulsions n'ont pas pu être évaluées sensoriellement par le panel. Ainsi, ici, seules les émulsions contenant 10 % de phase grasse et de 0 à 1 % de xanthane ont été étudiées pour mettre en exergue l'influence de la gomme sur les sept descripteurs de ce travail.

#### 3.1. Les propriétés de texture des émulsions

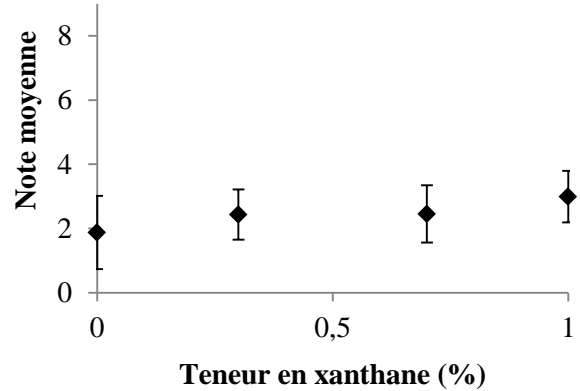
Les systèmes ont été analysés dans le laboratoire dédié à l'analyse sensorielle, composé de 16 cabines d'essai individuelles, dont la température et le taux d'humidité sont constants. Les échantillons ont été présentés dans des récipients neutres, tous identiques, et ont été codés pour les rendre anonymes.

Les notes moyennes obtenues, comprises entre 0 et 9, grâce aux 18 experts, pour les descripteurs sont présentées ci-dessous (**Figure 91**). Ces notes sont précises avec des écart-types faibles pour chaque descripteur du fait de la pertinence des descripteurs, de la fiabilité du panel et la validité de la méthode (cf. Partie 2 Chapitre 4 Paragraphe 3.2.).

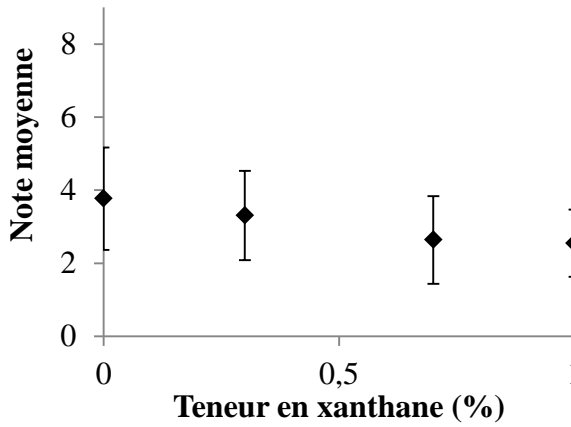
a. *Intégrité de la forme*



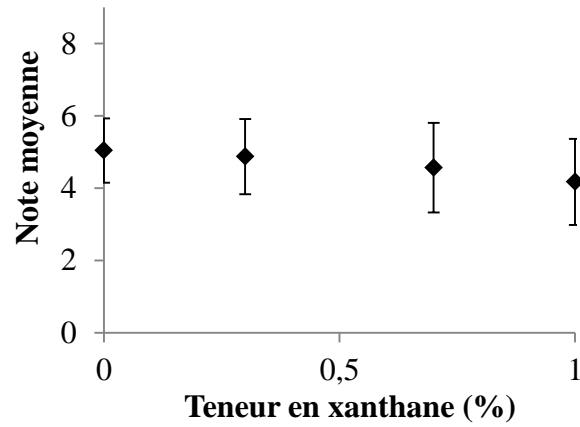
b. *Force de pénétration*



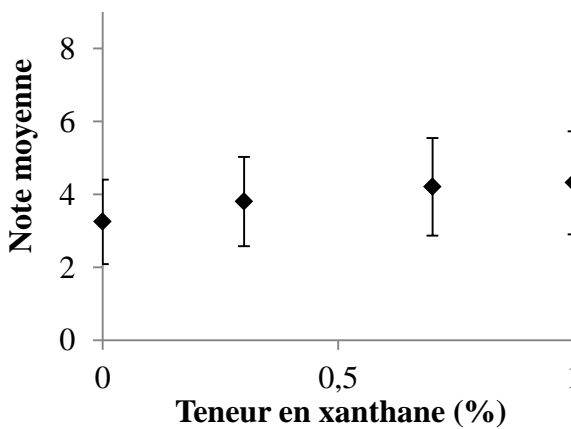
c. *Aqueux*



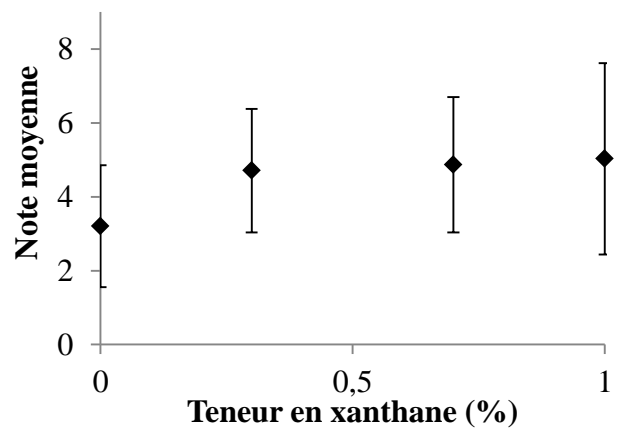
d. *Facilité d'étalement*



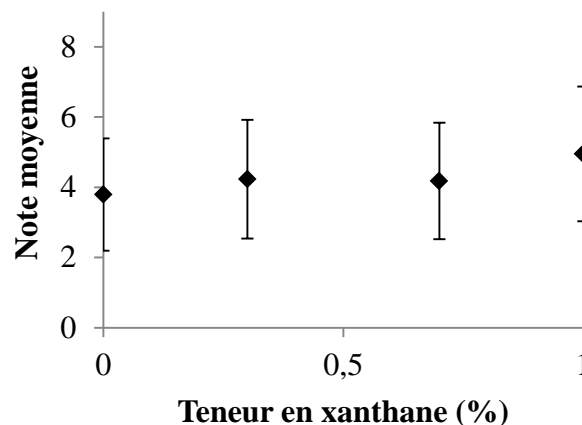
e. *Gras*



f. *Collant*



g.

**Brillant**

**Figure 91 :** Evolution de la note moyenne ( $\pm$  écart-type) donnée par les panélistes pour (a) l'intégrité de la forme, (b) la force de pénétration, (c) l'aqueux, (d) la facilité d'étalement, (e) le gras, (f) le collant et (g) le brillant pour l'émulsion à 10% en phase grasse en fonction de la teneur en xanthane

Pour les deux descripteurs évalués lors des phases « apparence » et « pick-up », la note moyenne augmente avec la teneur en xanthane, notamment pour l'intégrité de la forme. Les panélistes sont donc capables de percevoir des différences de consistance entre les systèmes au repos (**Figure 91a** et **Figure 91b**).

L'effet de la concentration en gomme est ressenti différemment pour l'intégrité de la forme et la force de pénétration. En effet :

- pour le premier descripteur, les notes moyennes semblent augmenter de manière relativement exponentielle.
- pour le second, l'effet de la concentration est plutôt linéaire et les différences entre les produits sont plus faibles.

Ces résultats peuvent être mis en relation avec le comportement rhéofluidifiant bien connu du xanthane. En effet, l'intégrité de la forme est évaluée lorsque le produit est très peu cisailé, ce qui explique que l'effet du xanthane sur la consistance des produits est plus significatif que pour la force de pénétration, qui, quant à elle, analyse la réponse des échantillons au cours d'une sollicitation légèrement plus importante. Ainsi, le comportement rhéofluidifiant, lié à la présence de xanthane, commence à s'exprimer et les différences de perception entre les produits deviennent plus faibles.

La note moyenne pour l'aqueux a tendance à diminuer plutôt linéairement lorsque la quantité en xanthane dans la formule augmente (**Figure 91c**). Cela semble logique puisque une augmentation de la teneur en xanthane résulte en une diminution de la quantité d'eau dans la formule. De plus, la présence de xanthane confère aux émulsions des propriétés particulières antagonistes au descripteur aqueux.

Tout comme l'aqueux, la note moyenne pour la *facilité d'étalement* a tendance à diminuer, de façon linéaire ( $R^2 = 0,9707$ ), lorsque la teneur en xanthane augmente (**Figure 91d**). Cela peut paraître surprenant car le xanthane est souvent utilisé pour faciliter l'application des crèmes sur la peau. Cela est notamment le cas des phases aqueuses dans cette étude. Pour ce qui est des émulsions, la diminution de la *facilité d'étalement* peut s'expliquer par le fait que, dans le cadre de ce travail, ce descripteur est influencé par la consistance des produits comme illustré lors de l'étude de l'impact de la concentration de l'émulsion sur les propriétés sensorielles. En effet, plus une émulsion est consistante, moins elle est facile à étaler. On peut donc en conclure que l'impact de la teneur en xanthane sur la consistance des produits prend le pas sur son caractère rhéofluidifiant lorsque la gomme est ajoutée en émulsion.

En ce qui concerne le *gras*, les produits ont été évalués comme proches. Toutefois, la note moyenne a tendance à augmenter avec la teneur en xanthane (**Figure 91e**). En effet, l'émulsion contenant 0,7 % de xanthane est perçue comme proche du Contrôle<sup>20</sup>. L'effet tactile du xanthane sur le *gras* est donc comparable à celui de la teneur en phase grasse. Ce descripteur est l'une des propriétés antagonistes au descripteur *aqueux* évoquées précédemment.

Les panélistes ont, en moyenne, perçu que la présence de xanthane résulte en une augmentation du *collant* (**Figure 91f**). La teneur en gomme en elle-même impacte plus légèrement ce descripteur car les notes moyennes sont très proches pour les émulsions contenant 0,3, 0,7 et 1 % de xanthane et semblent se stabiliser. Le xanthane présente donc des propriétés filmogènes et contribue ainsi à rendre le film résiduel plus collant.

Les produits ont été évalués comme proches en ce qui concerne le *brillant* du film résiduel (**Figure 91g**). Une augmentation de la teneur en gomme a tendance néanmoins à induire une augmentation du *brillant*.

Un travail précédent (Gilbert et al., 2012a) a étudié les différences en matière de propriétés tactiles entre une émulsion Contrôle contenant 10 % de phase grasse (identique à celle de cette étude) et des émulsions contenant la même teneur en phase grasse et 1 % de divers polymères hydrophiles, dont le xanthane. Cette thèse a montré que, par rapport au Contrôle, l'émulsion contenant 1 % de xanthane est significativement plus consistante, plus difficile à étaler et significativement plus collante. Ces résultats sont relativement proches des résultats obtenus en comparant le Contrôle et l'émulsion contenant 1 % de xanthane de notre étude.

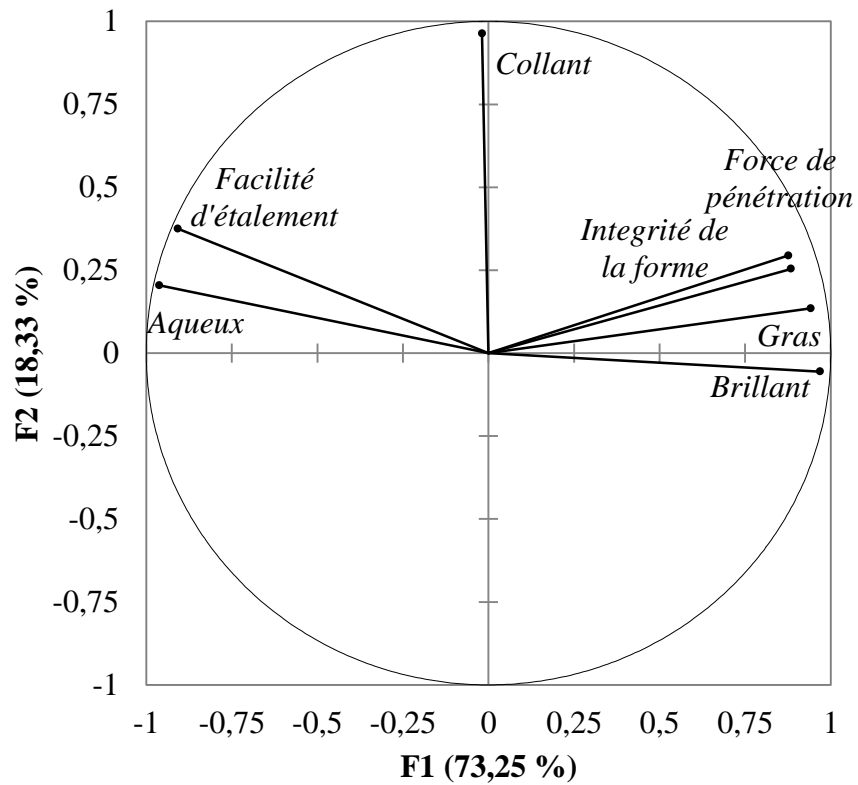
**Ainsi, une variation de la teneur en xanthane contribue à impacter la perception de la consistance (*intégrité de la forme et force de pénétration*), l'aqueux, l'étalement, le gras et les propriétés du film résiduel. On peut noter que, globalement, l'impact de la teneur en phase grasse est plus important que celui de la gomme sur les perceptions sensorielles.**

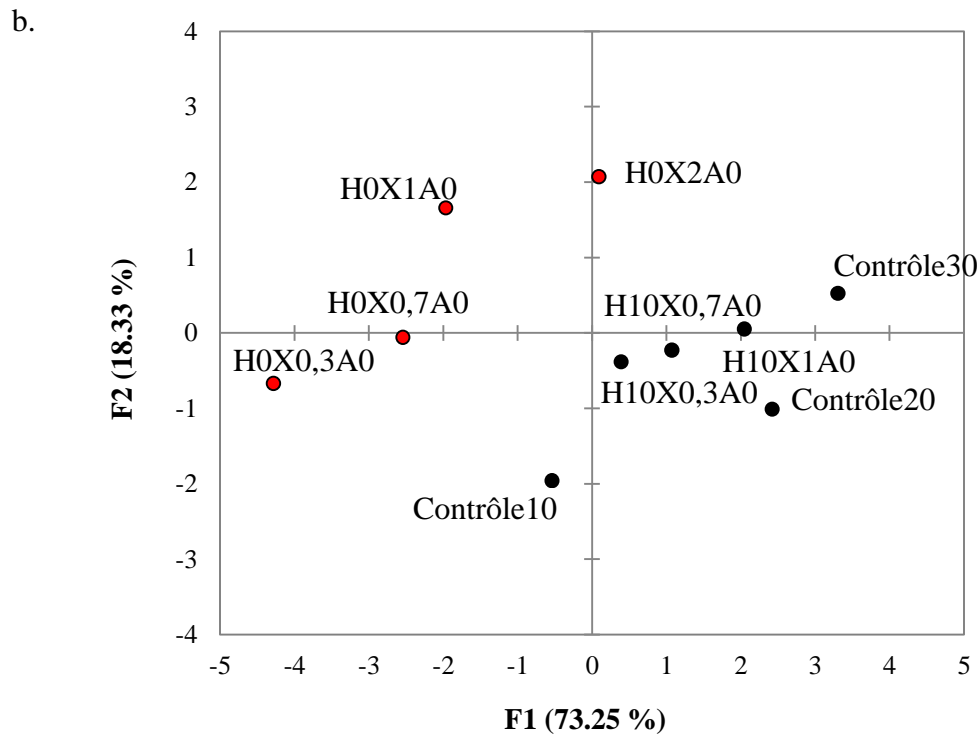
### 3.2. Quelle différence par rapport aux propriétés perçues pour les solutions de xanthane ?

Les phases aqueuses contenant jusqu'à 2 % de xanthane ont également été évaluées lors de l'étape d'analyse sensorielle.

Des outils statistiques ont été utilisés pour comparer les propriétés perçues en émulsion et en solution. La **Figure 92** ci-après représente l'ACP qui prend en compte les notes moyennes obtenues, sur chaque descripteur, pour chaque produit.

a.





**Figure 92** : Résultats de l'analyse sensorielle. ACP représentant (a) les descripteurs et (b) les produits.

L'ACP permet de mieux mettre en évidence les relations entre les descripteurs et les différences entre les produits. Les deux premières composantes principales représentent 91,58% de la variance totale (73.25% pour F1 and 18.33% pour F2).

La **Figure 92a** montre que les vecteurs des variables sont bien représentés car proches du cercle de corrélation. F1 est relié positivement à quatre descripteurs : *intégrité de la forme*, *force de pénétration*, *gras* et *brillant* avec une corrélation élevée (coefficients de corrélation entre les descripteurs et F1 compris entre 0,884 et 0,969). De plus, l'*aqueux* et la *facilité d'étalement* sont négativement reliés à F1 et présentent une corrélation forte avec cet axe (coefficients de corrélation entre les descripteurs et F1 de -0,962 pour *aqueux* et de -0,908 pour *facilité d'étalement*). Enfin, le descripteur *collant* est représenté positivement sur F2 et complètement indépendant des autres descripteurs. L'axe principal secondaire peut ainsi être assimilé à un axe représentant le collant du film résiduel.

Cette représentation met en exergue la relation qui existe entre six des sept descripteurs : *intégrité de la forme*, *force de pénétration*, *gras*, *brillant*, *aqueux* et *facilité d'étalement*. Cela confirme la corrélation entre *intégrité de la forme* et *force de pénétration*, qui sont tous deux des descripteurs liés à la consistance ou à la fermeté des produits (Gilbert et al., 2012a). Le gras apparaît comme négativement corrélé avec l'*aqueux* mais est également clairement en lien avec la consistance, ce qui permet de comprendre ce descripteur ambigu. Il est intéressant de noter qu'une corrélation existe entre *facilité d'étalement* et *aqueux* plutôt qu'entre *facilité d'étalement* et *intégrité de la forme* ou *force de pénétration* (coefficients de Pearson entre la facilité d'étalement et l'*aqueux*,

*l'intégrité de la forme* et la *force de pénétration* de 0,967, -0,646 and -0,654 respectivement). En effet, comme illustré en comparant les Contrôles entre eux et en étudiant l'impact de la teneur en xanthane, plus un produit est perçu comme consistant, plus son degré d'*aqueux* est faible et moins l'étalement est jugé comme facile.

La **Figure 92b** représente les émulsions Contrôle, les émulsions contenant 10 % de phase grasse et une teneur variable en xanthane et les phases aqueuses contenant diverses concentrations en gomme également. Cette représentation permet une comparaison globale de l'effet du xanthane en émulsion et en solution. Les produits apparaissent bien distribués selon F1 et F2. Cela, confirme, encore une fois, que les descripteurs sélectionnés sont pertinents pour discriminer et caractériser les propriétés sensorielles des systèmes étudiés ici. On peut observer que les six émulsions et les quatre solutions se divisent en deux groupes distincts. Les émulsions sont représentées par des marqueurs noirs et sont caractérisées par des degrés élevés d'*intégrité de la forme*, de *force de pénétration*, de *gras* et de *brillant*. Les solutions, quant à elles, sont représentées par des marqueurs rouges et se distinguent par leur *aqueux* et leur *facilité d'étalement*. Il est intéressant de noter que le groupe formé par les phases aqueuses est plus large que celui formé par les émulsions correspondantes en matière de teneur en xanthane. Par voie de conséquence, on peut en déduire que l'impact de la teneur en xanthane est moindre en émulsion par rapport à en phase aqueuse. Ainsi, il apparaît que pour les émulsions contenant du xanthane, l'impact de ce dernier est affaibli en comparaison des solutions pour les descripteurs évalués. Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées de la caractérisation instrumentale qui montre que la macrostructure des émulsions impacte très fortement certaines de leurs propriétés et que l'effet de la gomme est amoindri par rapport au comportement inhérent au polymère qui a été illustré par l'étude des phases aqueuses seules.

**L'effet du xanthane sur les diverses propriétés de texture en émulsion et en phase aqueuse présente des niveaux d'intensité différents.**

#### 4. Conclusion sur ce chapitre

Ce chapitre met en évidence que la teneur en xanthane impacte la microstructure, la macrostructure et les propriétés tactiles des émulsions contenant 0 ; 0,3 ; 0,7 et 1 % de xanthane et de 10 à 30 % de phase grasse.

Les différents paramètres relevés en ce qui concerne les propriétés microscopiques, macroscopiques et tactiles des émulsions contenant des concentrations variables en xanthane apparaissent tous nécessaires et permettent de caractériser de façon très objective et complète ces systèmes.

En comparant les émulsions contenant du xanthane aux Contrôles, pour une concentration en phase grasse donnée, ainsi qu'au comportement du xanthane en phase aqueuse seule, on peut relever de nombreuses conclusions intéressantes.

- Plus la teneur en phase grasse est élevée dans l'émulsion Contrôle, plus les gouttelettes sont organisées. Ceci pouvant aller jusqu'à la création d'un réseau de gouttelettes très dense. Cette structuration des gouttelettes en fonction de la concentration en phase grasse va moduler l'effet du xanthane sur les différentes propriétés de l'émulsion.
- Il existe une compétition entre la structure des émulsions et les propriétés inhérentes au xanthane ; jusqu'à 0,3 % en xanthane, le comportement des émulsions est imposé par leur microstructure tandis qu'au-delà de 1% il est imposé par le xanthane, le comportement des émulsions en contenant 0,7 % est intermédiaire.
- Le xanthane est un précurseur connu de floculation par déplétion lorsqu'il est ajouté en faible quantité, ce qui provoque une augmentation de la taille et la polydispersité des gouttelettes ainsi que la formation d'un réseau tridimensionnel.
- Lorsque la teneur en xanthane est suffisamment élevée (> 0,3 % dans cette étude), le xanthane entraîne une diminution globale de la taille des gouttelettes et de la polydispersité. Cette diminution n'est pas due à des propriétés émulsifiantes, le xanthane n'en présentant pas ou très peu, mais à son effet viscosifiant.
- L'effet du xanthane est donc complexe puisqu'il est tantôt précurseur de floculation, tantôt stabilisant.
- La présence de xanthane contribue clairement à perturber la structuration des gouttelettes. Néanmoins, l'augmentation de la teneur en xanthane tend progressivement à engendrer un niveau de structuration proche de l'émulsion sans gomme.
- Les émulsions contenant du xanthane présentent un comportement caractéristique de fluides viscoélastiques. De plus, la gomme qui est connue pour son caractère très rhéofluidifiant impose ce dernier au comportement global des émulsions.
- La propension du xanthane à former des interactions intermoléculaires et donc de présenter un caractère de type « gel faible » est minimisée par la présence de la phase dispersée. Pourtant, elle existe encore, comme illustré par de nombreux



**paramètres rhéologiques, notamment la relation entre viscosité aux faibles cisaillements et contrainte critique de rhéofluidification.**

- **Le xanthane entraîne une hausse globale de la viscosité et de la consistance des émulsions.**
- **Il les rend également plus déformables et donc plus filantes.**
- **Le xanthane entraîne une baisse de la restructuration en lien avec la structure initiale de l'émulsion.**
- **L'impact de la gomme sur les propriétés macroscopiques est très lié à la microstructure des émulsions. A ce titre, des relations ont été mises en évidence, par des coefficients de Pearson très significatifs (cf. Annexe 3), entre caractéristiques microscopiques et macroscopiques.**
- **La teneur en xanthane impacte aussi la perception sensorielle des émulsions. Ce travail illustre, entre autres, que le xanthane présente des propriétés filmogènes ainsi que des propriétés particulières lors de l'étalement inhérentes au xanthane. Ce résultat constitue un résultat inédit.**

**Conclusion, discussion et perspectives**



Ce travail de thèse avait pour but d'apporter des éléments de réponse à une double problématique, à savoir :

- la caractérisation précise des propriétés microscopiques, mécaniques et sensorielles de différentes formulations cosmétiques de textures variées,
- la mise en place de relations entre la microstructure, la macrostructure et la perception de ces systèmes.

Pour cela, nous avons choisi d'étudier des émulsions H/E de type crème de concentrations en phase grasse, en gomme acacia et en xanthane variables. En complément, des solutions contenant du xanthane ou de la gomme acacia ont été étudiées afin de confronter l'effet des gommes en émulsion et en phase aqueuse seule. La gomme acacia et le xanthane ont été choisis car ces deux polymères sont couramment utilisés dans les émulsions, en tant qu'agent stabilisant pour la gomme acacia et en tant qu'épaississant pour le xanthane. De plus, le laboratoire URCOM a développé, ces dernières années, une expertise dans le domaine de la physicochimie des polysaccharides, dont le xanthane et la gomme acacia, notamment sur les variabilités intra-gommes. La mise en œuvre des formulations étudiées dans cette thèse s'appuie naturellement sur ce savoir-faire. Dans cette étude, nous avons fait le choix d'étudier uniquement l'impact de la teneur en gommes et pas celui de leur variabilité chimique en se limitant à une seule référence de gomme acacia et de xanthane. En effet, ce sont deux gommes naturelles dont la structure peut varier. A ce titre, il pourrait être intéressant de caractériser avec précision la structure chimique des gommes acacia et xanthane utilisées dans ce travail. Dans un second temps, l'impact de la variabilité chimique de ces gommes sur les propriétés physico-chimiques et sensorielles des émulsions et des solutions pourraient être étudié en caractérisant d'autres références, de structure différente, de ces mêmes gommes.

Ce travail a ainsi, dans un premier temps, consisté à développer quatorze émulsions H/E, dont les teneurs en phase grasse, en gomme acacia et en xanthane varient respectivement entre 10 et 30 %, 0 et 5 % et 0 et 1 %. Parmi celles-ci, des émulsions, dites « Contrôles », dont seule la concentration en phase dispersée évolue ont été formulées pour servir de référence afin de mettre en évidence l'effet des deux gommes. Sept phases aqueuses ont également été élaborées : cinq contenant entre 0,3 et 3 % de xanthane et deux contenant 1 et 5 % de gomme acacia. Ces différents produits ont fait l'objet d'un suivi de stabilité, à travers des tests rhéologiques, des observations microscopiques, des mesures de pH et une analyse microbiologique, qui a établi que tous sont stables pendant plusieurs mois et en accord avec les critères de contamination bactérienne.

Les émulsions ont été caractérisées par un certain nombre de techniques, notamment par microscopie optique et granulométrie laser. Cela a permis d'étudier la taille et la polydispersité des gouttelettes ainsi que la présence ou non d'un réseau de gouttelettes ou de phénomènes de déstabilisation telle que la floculation.

Le comportement des émulsions, comme des solutions, a été caractérisé par rhéologie et analyse instrumentale de la texture afin de définir leurs propriétés mécaniques avant, pendant et après une sollicitation. Enfin, les caractéristiques tactiles de certaines d'entre elles ont été établies pour sept descripteurs sensoriels tels que la *force de pénétration*, le *gras* et le *collant*.

Un des principaux intérêts de cette thèse vient du fait que l'effet de la teneur en gommes a été étudié pour des émulsions contenant diverses concentrations en phase grasse. Cela représente aussi l'une des plus grandes difficultés rencontrées : d'une part, au niveau du protocole de formulation et, d'autre part, au niveau de l'exploitation des résultats, rendue plus ardue du fait de la combinaison de l'effet de plusieurs paramètres.

L'analyse globale des résultats relevés pour l'ensemble des systèmes montre, à l'aide d'outils statistiques, que les émulsions sont bien différenciées. Cela signifie que :

- les paramètres sélectionnés pour caractériser et discriminer les produits sont pertinents quel que soit leur type i.e. grandeur instrumentale ou descripteur sensoriel,
- chacun des paramètres de composition de l'émulsion impacte ses propriétés, avec des différences notables.

Concernant maintenant plus précisément l'impact de chaque paramètre de composition sur les propriétés finales des émulsions :

L'impact de la teneur en phase grasse a été étudié en analysant les propriétés des émulsions sans gomme i.e. des Contrôle10, Contrôle20 et Contrôle30. L'impact de chacune des gommes (acacia et xanthane) a été déterminé en comparant les émulsions contenant diverses teneurs en gomme à teneur en phase grasse égale par rapport au Contrôle correspondant.

Il a été montré que chacun de ces paramètres impacte la microstructure des émulsions ainsi que les propriétés mécaniques et sensorielles qui en découlent.

En effet, le fait d'augmenter la teneur en phase grasse de 10 à 30 % provoque une augmentation significative de la taille des gouttelettes et de la polydispersité. Ce résultat est en accord avec le travail de Sun and Gunasekaran (2009) : la quantité de tensioactifs n'est pas suffisante dans le cas des émulsions les plus riches en phase grasse pour maintenir une faible taille des gouttelettes. Pour autant, les émulsions sont stables et cela a permis de déterminer l'effet de la microstructure. Une autre approche, et donc perspective de ce travail, serait de formuler des systèmes avec des teneurs en tensioactifs synthétiques variables (en choisissant d'incorporer une teneur égale à une proportion fixée de la phase grasse, par exemple, ou en augmentant de façon proportionnelle la quantité de tensioactif, par rapport à l'émulsion contenant 10 % de phase grasse, lorsque la concentration en phase grasses augmente). Selon la littérature, cela conduirait à une évolution de la taille des gouttelettes très différente de celle observée dans ce travail lorsque la teneur en phase grasse augmenterait. Pour certains, elle diminuerait (Briceño et al., 2001) tandis que pour d'autres, elle serait comparable, quelle que soit la teneur en phase grasse (Sun and Gunasekaran, 2009). Cependant cette approche n'a pas été choisie ici car cela entraîne une variation au niveau de la composition de deux paramètres simultanément.

La stabilité des émulsions observée alors même que la taille des gouttelettes augmente est, notamment, dû au fait que l'augmentation de la concentration de l'émulsion entraîne une augmentation du nombre de gouttelettes et de leur compacité d'empilement. Donc les gouttelettes sont moins mobiles et plus structurées. Il se forme un réseau de gouttelettes aux teneurs en phase grasse les plus élevées. De la diminution de la mobilité des gouttelettes résulte une augmentation de la résistance à l'écoulement.

Tous ces phénomènes conduisent à :

- une augmentation de la consistance au repos comme lors d'un cisaillement,
- une diminution de la résistance à la déformation et de la restructuration après sollicitation.

La concentration de l'émulsion impacte également les propriétés tactiles, autres que la consistance ou la fermeté, comme le *gras*, le *collant* du film résiduel, l'*aqueux* et la *facilité d'étalement*. L'analyse sensorielle permet donc de mettre en évidence des propriétés autres que celles mesurées par la rhéologie et l'analyse instrumentale de texture.

La teneur en gomme acacia, quant à elle, impacte les propriétés des émulsions de façon très différente. En effet, la présence de gomme acacia en émulsion conduit également à une augmentation de la taille des gouttelettes et de la polydispersité mais pour des raisons différentes. Du fait de sa structure, la gomme acacia présente des propriétés amphiphiles ; elle s'adsorbe donc à la surface des gouttelettes. L'adsorption de la gomme entraîne une augmentation de la taille des gouttelettes par floculation par pontage. Il aurait été intéressant de mener d'autres types de tests tels que la diffraction aux rayons X ou la microscopie confocale pour caractériser plus précisément l'adsorption de la gomme acacia à la surface de gouttelettes. En outre, il serait intéressant de déterminer la quantité de gomme acacia réellement adsorbée à l'interface, en fonction de la teneur en phase grasse.

La teneur en gomme acacia, notamment à travers l'effet de matière sèche, impacte la consistance et la résistance à la déformation des produits ainsi que leur capacité de restructuration en fonction de la teneur en phase grasse contenue dans l'émulsion. Cela montre que l'impact de la gomme sur les propriétés macroscopiques est lié à leur microstructure.

En comparaison avec les résultats obtenus pour la teneur en phase grasse, l'impact de la teneur en gomme acacia sur les propriétés macroscopiques est faible, ce qui explique que la gomme influence également peu les propriétés sensorielles des émulsions.

Ces résultats confirment les liens entre microstructure et macrostructure mais également que les propriétés sensorielles sont plutôt liées aux propriétés de macrostructure.

Ce travail a également montré que le xanthane impacte la microstructure, la macrostructure et les propriétés tactiles des émulsions et ce par un troisième mécanisme d'action.

Une diminution globale de la taille des gouttelettes et de la polydispersité est observée lorsque la teneur en xanthane augmente. Il apparaît cependant que les émulsions contenant 0,3 % de xanthane sont floculées, ce qui provoque la formation d'un réseau de gouttelettes. Ce phénomène, en lien avec la présence d'une quantité relativement faible de xanthane, est bien connu (Bais et al., 2005; Sun et al., 2007; Ye et al., 2004).

La comparaison du comportement des émulsions avec celui des phases aqueuses seules a mis en évidence qu'il existe une compétition, dans le cas des émulsions, entre l'effet de la structure des émulsions et les propriétés inhérentes au xanthane. Cela montre, encore une fois, que la microstructure de ces émulsions et leurs propriétés macroscopiques sont étroitement liées.

Les émulsions les plus riches en xanthane sont caractérisées par une baisse de la mobilité des gouttelettes et par une hausse de leur consistance, de leur résistance à la déformation et de leur déformabilité. Le xanthane apporte ainsi de l'élasticité aux crèmes. Elles sont plus déformables lorsque la concentration en gomme augmente.

La teneur en xanthane impacte aussi les propriétés sensorielles des émulsions, notamment en ce qui concerne l'*intégrité de la forme*, la *force de pénétration*, l'*aqueux* et la *facilité d'étalement*.

L'effet de la teneur en xanthane sur les propriétés microscopiques, macroscopiques et tactiles est moins important que celui de la concentration en phase grasse de l'émulsion.

La comparaison des propriétés des émulsions et des phases aqueuses contenant du xanthane montre d'ailleurs que l'impact du xanthane est minimisé, pour certaines propriétés, par l'effet de structure de l'émulsion, dû notamment à la compacité d'empilement des gouttelettes, qui dépend principalement de la teneur en phase grasse.

Les émulsions contenant une teneur croissante en xanthane se distinguent toutefois par des caractéristiques propres à la présence de cette gomme telles que le filant. En effet, bien qu'impactée par la teneur en phase grasse, cette propriété est majoritairement liée à la teneur en xanthane : celle-ci augmente significativement lorsque la teneur en gomme augmente. Elle est liée à la résistance à la déformation des émulsions ainsi qu'à leur rhéofluidification.

**Cette partie permet donc de mettre en évidence que chaque paramètre de composition impacte, à sa manière, les propriétés de l'émulsion :**

- **la teneur en phase grasse impacte la taille des gouttelettes et leur polydispersité, la consistance des émulsions, leur résistance à la déformation et leur capacité de restructuration sans oublier leurs propriétés sensorielles,**
- **la gomme acacia influence la microstructure des émulsions à travers la taille, la polydispersité et la structuration des gouttelettes ; la gomme impacte aussi les propriétés mécaniques des émulsions,**
- **le xanthane, quant à lui, contribue à diminuer légèrement la taille et la polydispersité des gouttelettes, à diminuer leur mobilité ainsi qu'à augmenter la consistance, la résistance à la déformation et la déformabilité des émulsions. Le xanthane est également un précurseur de floculation pour les émulsions en contenant 0,3 %. Cela impacte grandement l'émulsion au niveau microscopique mais ce phénomène est de moins en moins perceptible lors de caractérisations à des niveaux plus macroscopiques. Enfin, il apporte du filant aux crèmes.**

**Bien que chaque composant se distingue par des effets qui lui sont inhérents, l'impact de la concentration en phase dispersée est globalement prédominant sur les propriétés microscopiques et les propriétés mécaniques et sensorielles qui en découlent.**

La caractérisation mise en place pour définir l'ensemble des propriétés des émulsions de façon la plus complète et complémentaire possible permet de caractériser leur organisation microscopique, leur comportement mécanique et leurs propriétés lors de l'application en prenant en compte notamment les interactions avec le support peau.

Cette caractérisation a également permis de mettre en évidence un certain nombre de relations entre propriétés microscopiques, macroscopiques et tactiles pour les émulsions étudiées, notamment en ce qui concerne l'impact de la teneur en phase grasse.

Pour résumer, les perspectives de ce travail peuvent être placées sur plusieurs plans.

Tout d'abord, la caractérisation au niveau microscopique et macroscopique des systèmes pourrait être approfondie en utilisant d'autres techniques afin de caractériser, notamment, plus en détails les propriétés à l'interface qui se sont révélées intéressantes au cours de cette étude.

De plus, comme nous l'avons vu précédemment, il existe une infinité de paramètres de composition qui peuvent varier dans les émulsions cosmétiques. Dans notre cas, il pourrait être intéressant d'étudier l'impact de la variabilité chimique des gommes acacia et de xanthane sur les propriétés physico-chimiques et tactiles des systèmes mais aussi la quantité et le type de tensioactifs, la nature en elle-même de la phase grasse (polarité, état physique...) ou encore d'incorporer un xanthane modifié présentant des propriétés interfaciales (une étude est actuellement en cours sur cette thématique au sein du laboratoire URCOM).

Il serait également très intéressant de vérifier nos conclusions quant à l'impact de la composition sur les propriétés microscopiques, macroscopiques et tactiles des émulsions en caractérisant l'impact de teneurs, en gomme de xanthane ou en gomme acacia, intermédiaires ou encore supérieures à celles étudiées sur certaines de ces propriétés.

Enfin, la mise en évidence de corrélations entre perceptions tactiles et propriétés physico-chimiques est l'un des objectifs principaux de l'industrie cosmétique. Ainsi, compte-tenu des résultats mis en évidence dans ce travail, concernant les liens entre perceptions sensorielles et propriétés macroscopiques, notamment en relation avec la variation de teneur en phase grasse, il serait intéressant de poursuivre dans cette voie, pour, dans un second temps, développer des modèles de prédiction qui pourraient être validés avec des produits du commerce.





**Références bibliographiques**



Acedo-Carrillo, J.I., Rosas-Durazo, A., Herrera-Urbina, R., Rinaudo, M., Goycoolea, F.M., and Valdez, M.A. (2006). Zeta potential and drop growth of oil in water emulsions stabilized with mesquite gum. *Carbohydr. Polym.* *65*, 327–336.

AFNOR (2009). NF EN ISO 21149. Cosmétiques - Microbiologie - Dénombrement et détection des bactéries aérobies mésophiles.

AFNOR (2011). NF EN ISO 16212. Cosmétiques - Microbiologie - Dénombrement des levures et des moisissures.

AFNOR (2012). GA V09-027 - Analyse sensorielle - Guide d'application des normes de l'analyse sensorielle aux produits cosmétiques.

Aguni, Y. (2009). Contribution à la compréhension des mécanismes d'interaction xanthane/galactimannane. Thèse de doctorat. Université du Havre.

van Aken, G.A., Vingerhoeds, M.H., and de Wijk, R.A. (2011). Textural perception of liquid emulsions: Role of oil content, oil viscosity and emulsion viscosity. *Food Hydrocoll.* *25*, 789–796.

Akhtar, M., Stenzel, J., Murray, B.S., and Dickinson, E. (2005). Factors affecting the perception of creaminess of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocoll.* *19*, 521–526.

Akhtar, M., Murray, B.S., and Dickinson, E. (2006). Perception of creaminess of model oil-in-water dairy emulsions: Influence of the shear-thinning nature of a viscosity-controlling hydrocolloid. *Food Hydrocoll.* *20*, 839–847.

Alftrén, J., Peñarrieta, J.M., Bergenståhl, B., and Nilsson, L. (2012). Comparison of molecular and emulsifying properties of gum arabic and mesquite gum using asymmetrical flow field-flow fractionation. *Food Hydrocoll.* *26*, 54–62.

Anderson, D.M.W., Hirst, E., and Stoddart, J.F. (1966). Studies on uronic acid materials. Part XVII. Some structural features of Acacia senegal gum (gum arabic). *J. Chem. Soc. C Org.* 1959–1966.

Anihouvi, P.P., Danthine, S., Kegelaers, Y., Dombree, A., and Blecker, C. (2013). Comparison of the physicochemical behavior of model oil-in-water emulsions based on different lauric vegetal fats. *Food Res. Int.* *53*, 156–163.

ASTM Standard E1490-03 (2003). Standard Practice for Descriptive Skinfeel Analysis of Creams and Lotions (PA : West Conshohocken: ASTM International).

Bais, D., Trevisan, A., Lapasin, R., Partal, P., and Gallegos, C. (2005). Rheological characterization of polysaccharide-surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* *290*, 546–556.

Barnes, H.A. (1994). Rheology of emulsions — a review. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *91*, 89–95.

Barnes, H.A. (1997). Thixotropy – a review. *J Non-Newt Fluid Mech* *70*, 1–33.

Barnes, H.A. (2004). The rheology of emulsions. In *Emulsions: Structure Stability and Interactions*, (D. N. Petsev), pp. 721–759.

Bérépion, B. (2011). Incidence de la composition chimique et des propriétés physico-chimiques des gommes en acacia sur leurs propriétés en émulsion. Thèse de doctorat. Université du Havre.

Besio, G.J., Leavesley, I.M., Prud'Homme, R.K., and Farinato, R. (1987). Electric birefringence measurements of native, denatured, and renatured xanthan. *J. Appl. Polym. Sci.* *33*, 825–834.

Bourne, M.C. (1978). Texture profile analysis. *Food Technol.* *32*, 66–72.

Bouyer, E., Mekhloufi, G., Le Potier, I., du Fou de Kerdaniel, T., Grossiord, J.-L., Rosilio, V., and Agnely, F. (2011). Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by  $\beta$ -lactoglobulin and gum arabic. *J. Colloid Interface Sci.* *354*, 467–477.

Bouyer, E., Mekhloufi, G., Huang, N., Rosilio, V., and Agnely, F. (2013).  $\beta$ -Lactoglobulin, gum arabic, and xanthan gum for emulsifying sweet almond oil: Formulation and stabilization mechanisms of pharmaceutical emulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *433*, 77–87.

Bradford, M.M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* *72*, 248–254.

Briceño, M., Salager, J.L., and Bertrand, J. (2001). Influence of Dispersed Phase Content and Viscosity on the Mixing of Concentrated Oil-in-Water Emulsions in the Transition Flow Regime. *Chem. Eng. Res. Des.* *79*, 943–948.

Brighenti, M., Govindasamy-Lucey, S., Lim, K., Nelson, K., and Lucey, J.A. (2008). Characterization of the Rheological, Textural, and Sensory Properties of Samples of Commercial US Cream Cheese with Different Fat Contents. *J. Dairy Sci.* *91*, 4501–4517.

Brochette, P. (1999). Émulsification. Élaboration et étude des émulsions. *Tech. Ing. J 2 150*, 2–18.

Brummer, R. (2006). *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions* (Springer Science & Business Media).

Capron, I. (1996). Traitement thermique des moûts de fermentation et organisation moléculaire du xanthane, conséquences rhéologiques. Thèse de doctorat. Université de Rouen.

Cesàro, A., Cumani, J., Géciovà, R., and Michelazzo, F. (1993). A calorimetric study of cooperative phase equilibria in microbial polysaccharides. *Thermochim. Acta* *227*, 167–183.

Chanamai, R., and McClements, D. j. (2002). Comparison of Gum Arabic, Modified Starch, and Whey Protein Isolate as Emulsifiers: Influence of pH, CaCl<sub>2</sub> and Temperature. *J. Food Sci.* *67*, 120–125.

Chanamai, R., and McClements, D.J. (2000). Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *172*, 79–86.

Chanamai, R., Horn, G., and McClements, D.J. (2002). Influence of Oil Polarity on Droplet

Growth in Oil-in-Water Emulsions Stabilized by a Weakly Adsorbing Biopolymer or a Nonionic Surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* *247*, 167.

Chivero, P., Gohtani, S., Yoshii, H., and Nakamura, A. (2015). Effect of xanthan and guar gums on the formation and stability of soy soluble polysaccharide oil-in-water emulsions. *Food Res. Int.* *70*, 7–14.

Chojnicka-Paszun, A., Doussinault, S., and de Jongh, H.H.J. (2014). Sensorial analysis of polysaccharide-gelled protein particle dispersions in relation to lubrication and viscosity properties. *Food Res. Int.* *56*, 199–210.

Chung, C., and McClements, D.J. (2014). Structure–function relationships in food emulsions: Improving food quality and sensory perception. *Food Struct.* *1*, 106–126.

Chung, C., Degner, B., and McClements, D.J. (2012). Rheology and microstructure of bimodal particulate dispersions: Model for foods containing fat droplets and starch granules. *Food Res. Int.* *48*, 641–649.

Civille, G.V., and Dus, C.A. (1991). Evaluating tactile properties of skincare products: a descriptive analysis technique. *Cosmet. Toilet.* *106*, 83–88.

Close, J.A. (1994). Men's skin care. *Cosmet. Toilet.* *109*, 61–65.

Couronne, T. (1997). A study of assessors' performance using graphical methods. *Food Qual. Prefer.* *8*, 359–365.

Dagnelie, P. (2011). *Statistique théorique et appliquée Tome 2: inférence statistique à une et deux dimensions* (Bruxelles: De Boeck).

Danzart, M. (2009a). Comparaison de produits. In *Evaluation Sensorielle: Manuel Méthodologique*, (Paris: Tec & Doc Lavoisier), pp. 411–416.

Danzart, M. (2009b). Statistique descriptive. In *Evaluation Sensorielle: Manuel Méthodologique*, (Paris: Tec & Doc Lavoisier), p. 369.

De Reynal, B., and Multon, J.-L. (2009). *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires* (Lavoisier).

Depledge, F., and SSHA (Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire) (2009). *Evaluation sensorielle: Manuel méthodologique* (Paris: Lavoisier).

Derjaguin, B.V., and Landau, L.D. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim.* *14*, 633–662.

Desplanques, S., Renou, F., Grisel, M., and Malhiac, C. (2012). Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocoll.* *27*, 401–410.

Desplanques, S., Grisel, M., Malhiac, C., and Renou, F. (2014). Stabilizing effect of acacia gum on the xanthan helical conformation in aqueous solution. *Food Hydrocoll.* *35*, 181–188.

Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll.* *17*, 25–39.

Dickinson, E. (2010). Flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions. *Colloids Surf. B Biointerfaces* *81*, 130–140.

Dijksterhuis, G. (1995). Assessing panel consonance. *Food Qual. Prefer.* *6*, 7–14.

Dimuzio, A.M., Abrutyn, E.S., and Cantwell, M.Y. (2005). Correlating sensory perception to the rheological parameters of emulsions: a predictive model for future product development? *J. Cosmet. Sci.* *56*, 356–358.

Doumeix, O. (2011). Opérations unitaires en génie biologique : Les émulsions, Volume 1 (SCEREN-CNDP-CRDP (Aquitaine)).

Duffy, J.J., Hill, A., Walton, A., and Mazzeo, F. (2011). Suspension stability; Why particle size, zeta potential and rheology are important. *Proc. Part. Syst. Anal.*

Fechner, G.T. (1966). Elements of psychophysics, Volume 1. Translated by H. E. Adler. (New York: Holt, Rinehart and Winston).

García-Ochoa, F., Santos, V.E., Casas, J.A., and Gómez, E. (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnol. Adv.* *18*, 549–579.

Garti, N., and D. Reichman (1993). Hydrocolloids as Food Emulsifiers and Stabilizers. *Food Struct.* *12*, 411–426.

Gilbert, L. (2012b). Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques : une approche méthodologique. Thèse de doctorat. Université du Havre.

Gilbert, L., Picard, C., Savary, G., and Grisel, M. (2012a). Impact of Polymers on Texture Properties of Cosmetic Emulsions: A Methodological Approach. *J. Sens. Stud.* *27*, 392–402.

Gilbert, L., Savary, G., Grisel, M., and Picard, C. (2013c). Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* *124*, 21–31.

Gilbert, L., Picard, C., Savary, G., and Grisel, M. (2013a). Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *421*, 150–163.

Gilbert, L., Loisel, V., Savary, G., Grisel, M., and Picard, C. (2013b). Stretching properties of xanthan, carob, modified guar and celluloses in cosmetic emulsions. *Carbohydr. Polym.* *93*, 644–650.

Grossiord, J.-L., and Ponton, A. (2013). La mesure en rhéologie - des avancées récentes aux perspectives (EDP Sciences).

Hayati, I.N., Che Man, Y.B., Tan, C.P., and Nor Aini, I. (2009). Droplet characterization and stability of soybean oil/palm kernel olein O/W emulsions with the presence of selected polysaccharides. *Food Hydrocoll.* *23*, 233–243.

Hayati, I.N., Wai Ching, C., and Rozaini, M.Z.H. (2016). Flow properties of o/w emulsions as

affected by xanthan gum, guar gum and carboxymethyl cellulose interactions studied by a mixture regression modelling. *Food Hydrocoll.* *53*, 199–208.

Holtzwarth, G. (1976). *Biochemistry (Mosc.)* *15*, 4333–4338.

Horiba Scientific (2012). A guidebook to particle size analysis.

Huang, X., Y. Kakuda, and Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocoll.* *15*, 533–542.

Hyun, K., Wilhelm, M., Klein, C.O., Cho, K.S., Nam, J.G., Ahn, K.H., Lee, S.J., Ewoldt, R.H., and McKinley, G.H. (2011). A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Prog. Polym. Sci.* *36*, 1697–1753.

Jamshidian, M., Savary, G., Grisel, M., and Picard, C. (2014). Stretching properties of xanthan and hydroxypropyl guar in aqueous solutions and in cosmetic emulsions. *Carbohydr. Polym.* *112*, 334–341.

Jansson, P.-E., Kenne, L., and Lindberg, B. (1975). Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. *Carbohydr. Res.* *45*, 275–282.

Jayne, M.L., Dunstan, D.E., and Gee, M.L. (1999). Zeta potential of gum arabic stabilised oil in water emulsions. *Food Hydrocoll.* *13*, 459–465.

Jia, C., Kim, Y.S., Huang, W., and Huang, G. (2008). Sensory and instrumental assessment of Chinese moon cake: Influences of almond flour, maltitol syrup, fat, and gums. *Food Res. Int.* *41*, 930–936.

Johns, M.L., and Hollingsworth, K.G. (2007). Characterisation of emulsion systems using NMR and MRI. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* *50*, 51–70.

Jones, D.S., Woolfson, A.D., and Djokic, J. (1996). Texture profile analysis of bioadhesive polymeric semisolids: Mechanical characterization and investigation of interactions between formulation components. *J. Appl. Polym. Sci.* *61*, 2229–2234.

Jones, S.A., Goodall, D.M., Cutler, A.N., and Norton, I.T. (1987). Application of conductivity studies and polyelectrolyte theory to the conformation and order-disorder transition of xanthan polysaccharide. *Eur Biophys J* *15*, 185–191.

Jouanny-Bouyer, E. (2011). Stabilisation d'émulsions d'intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides (exemples de la b-lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane) (French). Université de Paris-Sud.

Kettler, E., Müller, C.B., Klemp, R., Hloucha, M., Döring, T., Rybinski, W., and Richtering, W. (2008). Polymer-Stabilized Emulsions: Influence of Emulsion Components on Rheological Properties and Droplet Size. *Prog. Colloid Polym. Sci.* *134*, 90–100.

Korhonen, M., Lehtonen, J., Hellen, L., Hirvonen, J., and Yliruusi, J. (2002). Rheological properties of three component creams containing sorbitan monoesters as surfactants. *Int. J. Pharm.* *247*, 103–114.



- Krstonosic, V., Dokic, L., Dokic, P., and Dapcevic, T. (2009). Effects of xanthan gum on physicochemical properties and stability of corn oil-in-water emulsions stabilized by polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate (English). *Food Hydrocoll* 23, 2212–2218.
- Krstonošić, V., Dokić, L., Nikolić, I., and Milanović, M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocoll.* 45, 9–17.
- Lee, I.S., Yang, H.M., Kim, J.W., Maeng, Y.J., Lee, C.W., Kang, Y.S., Rang, M.J., and Kim, H.Y. (2005). Terminology development and panel training for sensory evaluation of skin care products including aqua cream. *J. Sens. Stud.* 20, 421–433.
- Lee, S.-Y., Luna-Guzmán, I., Chang, S., Barrett, D.M., and Guinard, J.-X. (1999). Relating descriptive analysis and instrumental texture data of processed diced tomatoes. *Food Qual. Prefer.* 10, 447–455.
- Legrand, J. (2013). *Emulsions alimentaires et foisonnement* (Lavoisier).
- Lieberman, H.A., Rieger, M., and Banker, G.S. (1988). *Pharmaceutical dosage forms: disperse systems.* (New York: Dekker).
- Lukic, M., Jaksic, I., Krstonosic, V., Cekic, N., and Savic, S. (2012). A combined approach in characterization of an effective w/o hand cream: the influence of emollient on textural, sensorial and in vivo skin performance. *Int. J. Cosmet. Sci.* 34, 140–149.
- Lukic, M., Jaksic, I., Krstonosic, V., Dokic, L., and Savic, S. (2013). Effect of Small Change in Oil Phase Composition on Rheological and Textural Properties of w/o Emulsion. *J. Texture Stud.* 44, 34–44.
- Macosko, C.W. (1994). *Rheology Principles, Measurements, and Applications.*
- Malvern (2016). *Zetasizer Nano Z.*
- Martini, M.-C. (2011). *Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie* (Lavoisier).
- Marto, J., Gouveia, L.F., Chiari, B.G., Paiva, A., Isaac, V., Pinto, P., Simões, P., Almeida, A.J., and Ribeiro, H.M. (2016). The green generation of sunscreens: Using coffee industrial sub-products. *Ind. Crops Prod.* 80, 93–100.
- McClements, D.J. (2012). Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 17, 235–245.
- Meilgaard, M.C., Civille, G.V., and Carr, B.T. (2006b). The Spectrum Descriptive Analysis method. In *Sensory Evaluation Techniques*, (Boca Raton: CRC Press), pp. 189–253.
- Meyer, D., Vermulst, J., Tromp, R. h., and De Hoog, E. h. a. (2011). The Effect of Inulin on Tribology and Sensory Profiles of Skimmed Milk. *J. Texture Stud.* 42, 387–393.
- Meyer, E.L., Fuller, G.G., Clark, R.C., and Kulicke, W.M. (1993). Investigation of xanthan gum solution behavior under shear flow using rheoptical techniques. *Macromolecules* 26, 504–511.
- Milas, M., and Rinaudo, M. (1979). Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan. *Carbohydr. Res.* 76, 189–196.

- Milas, M., Rinaudo, M., and Tinland, B. (1985). The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions. *Polym. Bull.* *14*, 157–164.
- Miner, P.E. (1993). Emulsion rheology: Creams and lotions. In *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*, (D. Laba), pp. 313–370.
- Mirhosseini, H., Tan, C.P., Hamid, N.S.A., and Yusof, S. (2008). Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on  $\zeta$ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* *315*, 47–56.
- Moravkova, T., and Stern, P. (2011). Rheological and textural properties of cosmetic emulsions. *Appl. Rheol.* *21*, 35200 (6 pages).
- Morris, E.R., Rees, D.A., Young, G., Walkinshaw, M.D., and Darke, A. (1977). Order-disorder transition for a bacterial polysaccharide in solution. A role for polysaccharide conformation in recognition between *Xanthomonas* pathogen and its plant host. *J. Mol. Biol.* *110*, 1–16.
- Muguet, V. (2006). Agents de texture hydrophiles. In *Actifs et Additifs En Cosmétologie*, (Paris: Lavoisier), pp. 954–991.
- Muñoz, A.M., and Civille, G.V. (1992). The spectrum descriptive analysis method. In *Manual on Descriptive Analysis Testing for Sensory Evaluation*, (ASTM International), pp. 22–34.
- Muñoz, A.M., and Civille, G.V. (1998). Universal, product and attribute specific scaling and the development of common lexicons in descriptive analysis. *J. Sens. Stud.* *13*, 57–75.
- Najaf Najafi, M., Hosaini, V., Mohammadi-Sani, A., and Koocheki, A. (2016). Physical stability, flow properties and droplets characteristics of Balangu(*Lallemantia royleana*) seed gum / whey protein stabilized submicron emulsions. *Food Hydrocoll.* *59*, 2–8.
- Nishinari, K. (2006). Polysaccharide rheology and in-mouth perception. In *Food Polysaccharides and Their Applications*, (Boca Raton FL : Taylor & Francis), pp. 541–588.
- Norme NF ISO 5492:2008 (2008). Analyse sensorielle - Vocabulaire (AFNOR).
- Norton, I.T., Goodall, D.M., Frangou, S.A., Morris, E.R., and Rees, D.A. (1984). Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. *J. Mol. Biol.* *175*, 371–394.
- Oviatt, H.W., and Brant, D.A. (1994). Viscoelastic Behavior of Thermally Treated Aqueous Xanthan Solutions in the Semidilute Concentration Regime. *Macromolecules* *27*, 2402–2408.
- Pal, R. (1996). Viscoelastic properties of polymer-thickened oil-in-water emulsions. *Chem. Eng. Sci.* *51*, 3299–3305.
- Pal, R. (2000). Relative viscosity of non-newtonian concentrated emulsions of noncolloidal droplets. *Ind Eng Chem Res* *39*, 4933–4943.
- Papalamprou, E.M., Makri, E.A., Kiosseoglou, V.D., and Doxastakis, G.I. (2005). Effect of medium molecular weight xanthan gum in rheology and stability of oil-in-water emulsion stabilized with legume proteins (English). *J Sci Food Agric* *85*, 1967–1973.
- Paradossi, G., and Brant, D.-A. (1982). Light scattering studies of xanthan fractions in aqueous

solution. *Macromolecules* 15, 874–879.

Parente, M.E., Gambaro, A., and Solana, G. (2005). Study of sensory properties of emollients used in cosmetics and their correlation with physicochemical properties. *J. Cosmet. Sci.* 56, 175–182.

Picton, L., Bataille, I., and Muller, G. (2000). Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation. *Carbohydr. Polym.* 42, 23–31.

Pozo, M., Carretero, M.I., Maraver, F., Pozo, E., Gómez, I., Armijo, F., and Rubí, J.A.M. (2013). Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: A comparative study. *Appl. Clay Sci.* 83–84, 270–279.

Rainey, B.A. (1986). Importance of reference standards in training panelists. *J. Sens. Stud.* 1, 149–154.

Randall, R.C., Phillips, G.O., and Williams, P.A. (1989). Fractionation and characterization of gum from *Acacia senegal*. *Food Hydrocoll.* 3, 65–75.

Ravi, R., Roopa, B.S., and Bhattacharya, S. (2007). Texture evaluation by uniaxial compression of some snack foods (English). *J. Texture Stud.* 38, 135–152.

Rawling, A.V. (2006). Ethnic skin types: Are there differences in skin structure and function? *Int J Cosmet Sci* 28, 79–93.

Ribeiro, H.M., Morais, J.A., and Eccleston, G.M. (2004a). Structure and rheology of semisolid o/w creams containing cetyl alcohol/non-ionic surfactant mixed emulsifier and different polymers. *Int. J. Cosmet. Sci.* 26, 47–59.

Ribeiro, M.M.M., Guimarães, M.M.L., Madureira, C.M.N., and Cruz Pinto, J.J.C. (2004b). Non-invasive system and procedures for the characterization of liquid–liquid dispersions. *Chem. Eng. J.* 97, 173–182.

Richard, D., and Orsal, D. (2007). *Neurophysiologie: organisation et fonctionnement du système nerveux* (Dunod).

Rinaudo, M., Milas, M., Lambert, F., and Vincendon, M. (1983). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR investigation of xanthan gum. *Macromolecules* 16, 816–819.

Rodd, A.B., Dunstan, D.E., and Boger, D.V. (2000). Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydr. Polym.* 42, 159–174.

Rondon, C. (2010). *Etude des mécanismes de libération d'actif nanodispersé - Application au traitement de puits*. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.

Roso, A., and Brinet, R. (2004). Rheology and texture analysis used together to improve raw material choices. *Cosmet. Toilet.* 119, 53–60.

Rossano, M. (2014). *Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques : impact sur la santé humaine et l'environnement*. Thèse de doctorat. Université du

Havre.

Roy, A. (2015). Modification d'un polysaccharide d'intérêt majeur : le xanthane. Thèse de doctorat. Université du Havre.

Saldaña, E., Behrens, J.H., Serrano, J.S., Ribeiro, F., de Almeida, M.A., and Contreras-Castillo, C.J. (2015). Microstructure, texture profile and descriptive analysis of texture for traditional and light mortadella. *Food Struct.* 6, 13–20.

Sanchez, C., Schmitt, C., Kolodziejczyk, E., Lapp, A., Gaillard, C., and Renard, D. (2008). The Acacia Gum Arabinogalactan Fraction Is a Thin Oblate Ellipsoid: A New Model Based on Small-Angle Neutron Scattering and Ab Initio Calculation. *Biophys. J.* 94, 629.

Sato, T., Norisuye, T., and Fujita, H. (1984b). Double-stranded helix of xanthan: dimensional and hydrodynamic properties in 0.1 M aqueous sodium chloride. *Macromolecules* 17, 2696–2700.

Sato, T., Kojita, S., Norisuye, T., and Fujita, H. (1984a). Double-Stranded Helix of Xanthan: Dissociation Behavior in Mixtures of Water and Cadoxen. *Polym. J.* 16, 423–429.

Savary, G., Grisel, M., and Picard, C. (2013). Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: A combined sensory and instrumental characterization. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 102, 371–378.

Schwartz, N.O. (1975). Adaptation of the sensory texture profile method to skin care products. *J. Texture Stud.* 6, 33–42.

Sherman, P. (1970). *Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals and cosmetics* (Academic Press Inc.).

Sieffermann, J.-M. (2000). Le profil flash - un outil rapide et innovant d'évaluation sensorielle descriptive. (Montpellier, France), pp. 335–340.

Simon, J.-L. (2001). Gomme xanthane : agent viscosant et stabilisant. *Tech. Ing. F 4 300*, 1–8.

Sinesio, F., Moneta, E., and Saba, A. (1991). Comparison of multivariate methods of analysis to evaluate panellists' performance. *Food Qual. Prefer.* 3, 201–208.

Smewing, J., and Jachowicz, J. (2007). Texture analysis to select packaging and formulate hair care products. *Cosmet. Toilet.* 122, 107–112.

Smith, I.H., Symes, K.C., Lawson, C.J., and Morris, E.R. (1981). Influence of the pyruvate content of xanthan on macromolecular association in solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 3, 129–134.

Soleimanpour, M., Koocheki, A., and Kadkhodae, R. (2013). Influence of main emulsion components on the physical properties of corn oil in water emulsion: Effect of oil volume fraction, whey protein concentrate and *Lepidium perfoliatum* seed gum. *Food Res. Int.* 50, 457–466.

SSHA (Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire), and ISHA (Institut Scientifique d'Hygiène Alimentaire) (1990). *Evaluation Sensorielle - Manuel Méthodologique* (Lavoisier).

- Stachurski, J., and MichaLek, M. (1996). The effect of the zeta potential on the stability of a non-polar oil-in-water emulsion. *J Colloid Interface Sci* 184, 433–436.
- Stern, P. (1987). *Die Rheologie in der Kosmetik* (Tabarz, Germany).
- Stern, P., Valentova, H., and Pokorny, J. (1997). Relations between rheological and sensory characteristics of cosmetic emulsions. *SÖFW J* 123, 445–448.
- Stern, P., Valentova, H., and Pokorny, J. (2002). Rheological and textural characteristics of skin lotions. *SÖFW-J*. 128, 34–37.
- Stevens, S.S. (1957). On psychophysical law. *Psychol. Rev.* 64, 153–181.
- Stokke, B.-T., Elgsaeter, A., and Smidsrod, O. (1986). Electron microscopic study of single-and double-stranded xanthan. *Int. J. Biol. Macromol.* 8, 217–225.
- Stone, H., Sidel, J., Oliver, S., Woolsey, A., and Singleton, R.C. (1974). Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technol.* 28, 24–34.
- Sun, C., and Gunasekaran, S. (2009). Effects of protein concentration and oil-phase volume fraction on the stability and rheology of menhaden oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate with xanthan gum. *Food Hydrocoll.* 23, 165–174.
- Sun, C., Gunasekaran, S., and Richards, M.P. (2007). Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocoll.* 21, 555–564.
- Suzuki, K., and Watanabe, T. (1971). Relationship between sensory assessment and rheological properties of cosmetic creams.pdf. *J. Texture Stud.* 2, 431–440.
- Szczesniak, A.S. (1963). Classification of Textural Characteristics. *J Food Sci.* 28, 385–389.
- Tadros, T.. (2009). Emulsion Sciences and Technology: a general introduction. In *Emulsion Science and Technology*, (T.F. Tadros), pp. 1–56.
- Tadros, T.F. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 108–109, 227–258.
- Tadros, T.F., Léonard, S., Verboom, C., Wortel, V., Taelman, M.-C., and Roschztardt, F. (2008). Correlation of “body butter” texture and structure of cosmetic emulsions with their rheological characteristics. In *Colloids in Cosmetics and Personal Care*, (Weinheim: Th. F. Tadros), p.
- Taherian, A.R., Fustier, P., and Ramaswamy, H.S. (2007). Effects of Added Weighting Agent and Xanthan Gum on Stability and Rheological Properties of Beverage Cloud Emulsions Formulated Using Modified Starch. *J. Food Process Eng.* 30, 204–224.
- Tan, H.L., and McGrath, K.M. (2013). How does oil type determine emulsion characteristics in concentrated Na-caseinate emulsions? *J. Colloid Interface Sci.* 403, 7–15.
- Tarea, S. (2005). Etude de la texture de suspensions de particules molles concentrées. Relations entre la structure, la rhéologie et la perception sensorielle : application aux purées de pommes et

poires et mise au point de milieux modèles. Thèse de doctorat. Ecole Nationale des Industries Agricoles et Alimentaires.

Taylor, P. (1998). Ostwald ripening in emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 75, 107–163.

Thevenet, F. (2009). Gomme d'acacia, hydrocolloïde multifonctionnel et nutritionnel. *Tech. Ing. F 4 350*, 1–8.

Tourbin, M. (2006). Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Tranchant, J.-F., and Pouget, T. (2005). Maîtrise de la texture : de la physico-chimie au procédé. *Cah. Formul.* 12, 127–136.

Vandewalle, N. (2012). Cours sur les fluides complexes - Chapitre 2 : Rhéologie.

Varka, E.-M., and Karapantsios, T.D. (2011). Global versus local dynamics during destabilization of eco-friendly cosmetic emulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 391, 195–200.

Verwey, E.J.W., and Overbeek, J.T.G. (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids* (Elsevier).

Vingerhoeds, M.H., de Wijk, R.A., Zoet, F.D., Nixdorf, R.R., and van Aken, G.A. (2008). How emulsion composition and structure affect sensory perception of low-viscosity model emulsions. *Food Hydrocoll.* 22, 631–646.

Walters, K.A., and Roberts, M.S. (2002). The structure and function of skin. In *Dermatological and Transdermal Formulations*, (New-York: CRC Press), pp. 1–39, 592.

Wang, S., Kislalioglu, M.S., and Breuer, M. (1999). The effect of rheological properties of experimental moisturizing creams/lotions on their efficacy and perceptual attributes. *Int. J. Cosmet. Sci.* 21, 167–188.

de Wijk, R.A., and Prinz, J.F. (2005). The role of friction in perceived oral texture. *Food Qual. Prefer.* 16, 121–129.

de Wijk, R.A., and Prinz, J.F. (2007). Fatty versus creamy sensations for custard desserts, white sauces, and mayonnaises. *Food Qual. Prefer.* 18, 641–650.

Williams, A.A., and Langron, S.P. (1984). The use of free-choice profiling for the evaluation of commercial ports. *J. Sci. Food Agric.* 35, 558–568.

Wojdyr, M. (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* 43, 1126–1128.

Wortel, V.A.L., and Wiechers, J.W. (2000). Skin sensory performance of individual personal care ingredients and marketed personal care products. *Food Qual. Prefer.* 11, 121–127.

Wortel, V.A.L., Verboom, C., Wiechers, J.W., Taelman, M.-C., Leonard, S., and Tadros, T.F. (2005). Linking sensory and rheology characteristics. *Cosmet. Toilet.* 120, 57–66.

Yadav, M.P., Manuel Igartuburu, J., Yan, Y., and Nothnagel, E.A. (2007). Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. *Food Hydrocoll.* *21*, 297–308.

Ye, A., Hemar, Y., and Singh, H. (2004). Enhancement of coalescence by xanthan addition to oil-in-water emulsions formed with extensively hydrolysed whey proteins. *Food Hydrocoll.* *18*, 737–746.

**Annexes**





**Annexe 1 : Liste des paramètres instrumentaux relevés pour l'ensemble des émulsions**

| Examen des propriétés physico-chimiques |              | pH  |   |
|---|--------------|---|---|
| Granulométrie laser                     |              | $d_{P1}$  | Diamètre de la population $P_1$ de gouttelettes en volume |
|   |              | $A_{P1}$  | Aire de la population $P_1$ de gouttelettes en volume     |
|   |              | $d_{P2}$  | Diamètre de la population $P_2$ de gouttelettes en volume |
|   |              | $A_{P2}$  | Aire de la population $P_2$ de gouttelettes en volume     |
|   |              | $d_{P3}$  | Diamètre de la population $P_3$ de gouttelettes en volume |
|   |              | $A_{P3}$  | Aire de la population $P_3$ de gouttelettes en volume     |
|   |              | $d_{\text{modal}} (V)$                            | Diamètre modal en volume                                  |
|   |              | $d_{\text{moyen}} (V)$                            | Diamètre moyen en volume                                  |
|   |              | $d_2 (V)$   | Fractile à 2 % en volume                                  |
|   |              | $d_{50} (V)$                                      | Fractile à 50 % en volume                                 |
|   |              | $d_{98} (V)$                                      | Fractile à 98 % en volume                                 |
|   |              | $d_{\text{modal}} (N)$                            | Diamètre modal en nombre                                  |
|   |              | $d_{\text{moyen}} (N)$                            | Diamètre moyen en nombre                                  |
|   |              | $d_2 (N)$   | Fractile à 2 % en nombre                                  |
|   | $d_{50} (N)$ | Fractile à 50 % en nombre                         |   |
|   | $d_{98} (N)$ | Fractile à 98 % en nombre                         |   |
| Mesure du potentiel-zêta                |              | PZ  | Potentiel-zêta (mV)                                       |
|   |              | Mob   | Mobilité ( $\mu\text{mcm/Vs}$ )                           |
| Rhéologie                               | Ecoulement   | $\eta_{\text{équil.}} (10^{-3} \text{ s}^{-1})$   | Viscosité à $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en équilibre (Pa.s)  |
|   |              | $\sigma_{\text{équil.}} (10^{-3} \text{ s}^{-1})$ | Contrainte à $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en équilibre (Pa)   |
|   |              | $\eta_{\text{équil.}} (10^{-2} \text{ s}^{-1})$   | Viscosité à $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ en équilibre (Pa.s)  |
|   |              | $\sigma_{\text{équil.}} (10^{-2} \text{ s}^{-1})$ | Contrainte à $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ en équilibre (Pa)   |
|   |              | $\eta (10^{-2} \text{ s}^{-1})$                   | Viscosité à $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)               |
|   |              | $\sigma (10^{-2} \text{ s}^{-1})$                 | Contrainte à $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Pa)                |

|           |   |  |
|-----------|---|--|
|           | $\eta_{\text{équil.}} (10^{-1} \text{ s}^{-1})$   | Viscosité à $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ en équilibre (Pa.s)                           |
|           | $\sigma_{\text{équil.}} (10^{-1} \text{ s}^{-1})$ | Contrainte à $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ en équilibre (Pa)                            |
|           | $\eta (10^{-1} \text{ s}^{-1})$                   | Viscosité à $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)  |
|           | $\sigma (10^{-1} \text{ s}^{-1})$                 | Contrainte à $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Pa)   |
|           | $\eta (1 \text{ s}^{-1})$                         | Viscosité à $1 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)  |
|           | $\sigma (1 \text{ s}^{-1})$                       | Contrainte à $1 \text{ s}^{-1}$ (Pa)   |
|           | $\eta (10 \text{ s}^{-1})$                        | Viscosité à $10 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)   |
|           | $\sigma (10 \text{ s}^{-1})$                      | Contrainte à $10 \text{ s}^{-1}$ (Pa)  |
|           | $\eta (100 \text{ s}^{-1})$                       | Viscosité à $100 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)  |
|           | $\sigma (100 \text{ s}^{-1})$                     | Contrainte à $100 \text{ s}^{-1}$ (Pa)   |
|           | $\eta (1000 \text{ s}^{-1})$                      | Viscosité à $1000 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)   |
|           | $\sigma (1000 \text{ s}^{-1})$                    | Contrainte à $1000 \text{ s}^{-1}$ (Pa)  |
|           | $\eta (10000 \text{ s}^{-1})$                     | Viscosité à $10000 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)  |
|           | $\sigma (10000 \text{ s}^{-1})$                   | Contrainte à $10000 \text{ s}^{-1}$ (Pa)   |
|           | $\eta (50000 \text{ s}^{-1})$                     | Viscosité à $50000 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)  |
|           | $\sigma (50000 \text{ s}^{-1})$                   | Contrainte à $50000 \text{ s}^{-1}$ (Pa)   |
|           | $\eta (100000 \text{ s}^{-1})$                    | Viscosité modélisée à $100000 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)                               |
|           | $\sigma (100000 \text{ s}^{-1})$                  | Contrainte modélisée à $100000 \text{ s}^{-1}$ (Pa)                                |
|           | $\sigma_{\text{crit.rhéol.équil.}}$               | Contrainte critique de rhéofluidification pour les courbes avec équilibration (Pa) |
|           | $\sigma_{\text{crit.rhéol.}}$                     | Contrainte critique de rhéofluidification (Pa)                                     |
|           | $\sigma_{\text{crit.écoul.}}$                     | Contrainte critique d'écoulement (Pa)  |
|           | $\eta_0 \text{ équil.}$                           | Viscosité à cisaillement nul pour les courbes avec équilibration (Pa.s)            |
|           | $\eta_0$  | Viscosité à cisaillement nul (Pa.s)  |
|           | $\eta_{\infty}$                                   | Viscosité à cisaillement infini (Pa.s)   |
|           | $\lambda_{\text{équil.}}$                         | Temps de rhéofluidification pour les courbes avec équilibration (s)                |
|           | $\lambda$   | Temps de rhéofluidification (s)  |
|           | $\dot{\gamma}_{\text{rhéol.équil.}}$              | Cisaillement critique de rhéofluidification pour les courbes                       |
| Rhéologie | Écoulement  |  |

|            |   |  |
|------------|---|--|
| Ecoulement | $\dot{\gamma}_{\text{rhéo.}}$                       | avec équilibration ( $\text{s}^{-1}$ )   |
|            | $n_{\text{équil.}}(10^{-3}-10^{-2} \text{ s}^{-1})$ | Cisaillement critique de rhéofluidification ( $\text{s}^{-1}$ )<br>Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^{-3}-10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour les courbes avec équilibration |
|            | $n_{\text{équil.}}(10^{-2}-10^{-1} \text{ s}^{-1})$ | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^{-2}-10^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les courbes avec équilibration  |
|            | $n_{\text{équil.}}(10^{-1}-10^0 \text{ s}^{-1})$    | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^{-1}-10^0 \text{ s}^{-1}$ pour les courbes avec équilibration   |
|            | $n(10^{-2}-10^{-1} \text{ s}^{-1})$                 | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^{-2}-10^{-1} \text{ s}^{-1}$  |
|            | $n(10^{-1}-10^0 \text{ s}^{-1})$                    | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^{-1}-10^0 \text{ s}^{-1}$   |
|            | $n(10^0-10^1 \text{ s}^{-1})$                       | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^0-10^1 \text{ s}^{-1}$  |
|            | $n(10^1-10^2 \text{ s}^{-1})$                       | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^1-10^2 \text{ s}^{-1}$  |
|            | $n(10^2-10^3 \text{ s}^{-1})$                       | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^2-10^3 \text{ s}^{-1}$  |
|            | $n(10^3-10^4 \text{ s}^{-1})$                       | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^3-10^4 \text{ s}^{-1}$  |
| Rhéologie  | $n(10^4-10^5 \text{ s}^{-1})$                       | Pente de rhéofluidification dans l'intervalle de $10^4-10^5 \text{ s}^{-1}$  |
|            | $G'$  | Modules élastique dans le DLVE (Pa)  |
|            | $G''$   | Modules visqueux dans le DLVE (Pa)   |
|            | Tan $\delta$  | Facteur de perte   |
|            | Pic $G''$   | Hauteur du pic de $G''$ en sortie du DLVE  |
|            | $\Upsilon_{90\%G'}$                                 | Déformation en sortie du DLVE (%)  |
|            | $\sigma_{90\%G'}$                                   | Contrainte en sortie du DLVE (Pa)  |
|            | $G'=G''$  | Module de croisement de $G'$ et $G''$ (Pa)   |
|            | $\Upsilon_{G'=G''}$                                 | Déformation de croisement de $G'$ et $G''$ (%)   |
|            | $\sigma_{G'=G''}$                                   | Contrainte de croisement de $G'$ et $G''$ (Pa)   |
|            | $\Upsilon_{G'=G''-90\%G'}$                          | Différence entre la déformation de croisement de $G'$ et $G''$ (%) et la déformation en sortie du DLVE (%)   |
|            | $\sigma_{G'=G''-90\%G'}$                            | Différence entre la contrainte de croisement de $G'$ et $G''$ (%) et la contrainte en sortie du DLVE (Pa)  |
|            | % déf.  | $\gamma = \gamma_{90\%G'}/2$ utilisée pour le balayage en fréquence (%)  |

|           | Balayage en déformation                         | $\sigma_{\text{fluage}}$                | Contrainte pour laquelle $\gamma = \gamma_{90\%G'}/2$ utilisée pour le test de fluage (Pa) |
|-----------|---|---|--|
| Rhéologie | Balayage en fréquence                           | $G'$ ( $10^{-2}$ Hz)                    | Module élastique à $10^{-2}$ Hz (Pa)   |
|           |   | $G''$ ( $10^{-2}$ Hz)                   | Module visqueux à $10^{-2}$ Hz (Pa)  |
|           |   | Pente $G'$ ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ Hz)  | Pente du module élastique entre $10^{-2}$ - $10^{-1}$ Hz                                   |
|           |   | $G'$ ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ Hz)        | Valeur du module élastique donnée par la courbe de tendance sur cet intervalle             |
|           |   | $R^2$                                   | Coefficient de détermination sur cet intervalle  |
|           |   | Pente $G''$ ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ Hz) | Pente du module visqueux entre $10^{-2}$ - $10^{-1}$ Hz                                    |
|           |   | $G''$ ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ Hz)       | Valeur du module visqueux donnée par la courbe de tendance sur cet intervalle              |
|           |   | $R^2$                                   | Coefficient de détermination sur cet intervalle  |
|           |   | $G'$ ( $10^{-1}$ Hz)                    | Module élastique à $10^{-1}$ Hz (Pa)   |
|           |   | $G''$ ( $10^{-1}$ Hz)                   | Module visqueux à $10^{-1}$ Hz (Pa)  |
|           |   | Pente $G'$ ( $10^{-1}$ - $10^0$ Hz)     | Pente du module élastique entre $10^{-1}$ - $10^0$ Hz                                      |
|           |   | $G'$ ( $10^{-1}$ - $10^0$ Hz)           | Valeur du module élastique donnée par la courbe de tendance sur cet intervalle             |
|           |   | $R^2$                                   | Coefficient de détermination sur cet intervalle  |
|           |   | Pente $G''$ ( $10^{-1}$ - $10^0$ Hz)    | Pente du module visqueux entre $10^{-1}$ - $10^0$ Hz                                       |
|           |   | $G''$ ( $10^{-1}$ - $10^0$ Hz)          | Valeur du module visqueux donnée par la courbe de tendance sur cet intervalle              |
|           |   | $R^2$                                   | Coefficient de détermination sur cet intervalle  |
|           |   | $G'$ ( $10^0$ Hz)                       | Module élastique à $10^0$ Hz (Pa)  |
|           |   | $G''$ ( $10^0$ Hz)                      | Module visqueux à $10^0$ Hz (Pa)   |
|           |   | Pente $G'$ ( $10^0$ - $10^1$ Hz)        | Pente du module élastique entre $10^0$ - $10^1$ Hz   |
|           |   | $G'$ ( $10^0$ - $10^1$ Hz)              | Valeur du module élastique donnée par la courbe de tendance sur cet intervalle             |
| $R^2$     | Coefficient de détermination sur cet intervalle |   |  |

|                       |                                   |   |   |
|-----------------------|-----------------------------------|---|---|
| Balayage en fréquence | Pente $G''$ ( $10^0$ - $10^1$ Hz) | Pente du module visqueux entre $10^0$ - $10^1$ Hz   |   |
|                       | $G''$ ( $10^0$ - $10^1$ Hz)       | Valeur du module visqueux donnée par la courbe de tendance sur cet intervalle                   |   |
|                       | $R^2$                             | Coefficient de détermination sur cet intervalle   |   |
|                       | $G'$ ( $10^1$ Hz)                 | Module élastique à $10^1$ Hz (Pa)   |   |
|                       | $G''$ ( $10^1$ Hz)                | Module visqueux à $10^1$ Hz (Pa)  |   |
| Rhéologie             | $\gamma_0$                        | Déformation élastique instantanée (%)   |   |
|                       | $\gamma_{t=0}$                    | Déformation au niveau de l'ordonnée à l'origine issue de la droite en fin d'étape de fluage (%) |   |
|                       | $\gamma_{\max} - \gamma_{t=0}$    | Différence entre la déformation maximale et la déformation de l'ordonnée à l'origine (%)        |   |
|                       | $\gamma_{\max}$                   | Déformation maximale atteinte à la fin du fluage (%)  |   |
|                       | $\gamma_M$                        | Déformation recouvrée instantanée (%)   |   |
|                       | $\gamma_{KV}$                     | Déformation recouvrée (%)   |   |
|                       | $\gamma_{\infty}$                 | Déformation résiduelle (%)  |   |
|                       | J(pente)                          | Pente de la droite en fin d'étape de fluage   |   |
|                       | Fluage-recouvrance                | $\eta_0$  | Viscosité résiduelle (Pa.s)   |
|                       |                                   | $\dot{\gamma}$  | Taux de cisaillement auquel la viscosité résiduelle est déterminée ( $s^{-1}$ ) |
| $J_M \approx J_0$     |                                   | Complaisance élastique instantanée ( $Pa^{-1}$ )  |   |
| $J_{\max}$            |                                   | Complaisance maximale en fin de fluage ( $Pa^{-1}$ )  |   |
| $J_{KV}$              |                                   | Complaisance recouvrée ( $Pa^{-1}$ )  |   |
| $J_{\infty}$          |                                   | Complaisance résiduelle ( $Pa^{-1}$ )   |   |
| % $J_M$               |                                   | Contribution élastique (%)  |   |
| % $J_{KV}$            |                                   | Contribution viscoélastique (%)   |   |
| % $J_{\infty}$        |                                   | Contribution visqueuse (%)  |   |
| %R                    |                                   | Recouvrance du système (%)  |   |

|           |   |                 |  |
|-----------|---|-----------------|--|
| Rhéologie | Oscillations/écoulement<br>/oscillations  | $G'_1$          | Valeur de $G'$ à la fin du premier balayage en temps (Pa)  |
|           |   | $90\%G'_1$      | 90 % de la valeur finale de $G'$ à la fin du premier balayage en temps (Pa)  |
|           |   | $t_{90\%G'1}$   | Temps de relaxation nécessaire pour que $G'$ atteigne 90 % de sa valeur finale à la fin du premier balayage en temps (s)           |
|           |   | $G'_2$          | Valeur de $G'$ à la fin du second balayage en temps (Pa)   |
|           |   | $90\%G'_2$      | 90 % de la valeur finale de $G'$ à la fin du second balayage en temps (Pa)   |
|           |   | $t_{90\%G'2}$   | Temps de relaxation nécessaire pour que $G'$ atteigne 90 % de sa valeur finale à la fin du second balayage en temps (s)            |
|           |   | $\%G'_2$        | Rapport de la valeur de $G'$ à la fin du second balayage en temps sur la valeur de $G'$ à la fin du premier balayage en temps      |
|           |   | $\%G'_2(20,83)$ | Rapport de la valeur de $G'$ après 20,83 s du second balayage en temps sur la valeur de $G'$ à la fin du premier balayage en temps |
|           |   | $\%G'_2(100)$   | Rapport de la valeur de $G'$ après 100 s du second balayage en temps sur la valeur de $G'$ à la fin du premier balayage en temps   |
|           |   | $\%G'_2(200)$   | Rapport de la valeur de $G'$ après 200 s du second balayage en temps sur la valeur de $G'$ à la fin du premier balayage en temps   |
|           |   | $\%G'_2(500)$   | Rapport de la valeur de $G'$ après 500 s du second balayage en temps sur la valeur de $G'$ à la fin du premier balayage en temps   |
|           |   | $G''_1$         | Valeur de $G''$ à la fin du premier balayage en temps (Pa)   |
|           |   | $G''_2$         | Valeur de $G''$ à la fin du second balayage en temps (Pa)  |
| $\%G''_2$ | Rapport de la valeur de $G''$ à la fin du second balayage en temps sur la valeur de $G''$ à la fin du premier balayage en temps |                 |  |

| Rhéologie                           | Oscillations/écoulement<br>/oscillations |          | temps  |
|-------------------------------------|--|----------|--|
|                                     |  |          | $\tan \delta'_1$<br>$\tan \delta'_2$<br>$\% \tan \delta'_2$        |
|                                     | Compression                              | CMAX135  | Force maximale ( $F_{\max}$ ) à 1 mm/s avec la sonde P/35          |
|                                     |  | CMAX535  | $F_{\max}$ à 5 mm/s avec la sonde P/35                             |
|                                     |  | CMIN135  | Force minimale ( $F_{\min}$ ) à 1 mm/s avec la sonde P/35          |
|                                     |  | CMIN535  | $F_{\min}$ à 5 mm/s avec la sonde P/35                             |
|                                     |  | C+135    | Aire positive sous la courbe (A+) à 1 mm/s avec la sonde P/35      |
|                                     |  | C+535    | A+ à 5 mm/s avec la sonde P/35                                     |
|                                     |  | C-135    | Aire négative sous la courbe (A-) à 1 mm/s avec la sonde P/35      |
|                                     |  | C-535    | A- à 5 mm/s avec la sonde P/35                                     |
| Analyse instrumentale de la texture | Pénétration                              | PMAX135  | $F_{\max}$ à 1 mm/s avec la sonde P/35                             |
|                                     |  | PMAX535  | $F_{\max}$ à 5 mm/s avec la sonde P/35                             |
|                                     |  | PMAX105  | $F_{\max}$ à 1 mm/s avec la sonde P/0,5R                           |
|                                     |  | PMAX505  | $F_{\max}$ à 5 mm/s avec la sonde P/0,5R                           |
|                                     |  | PMAX1005 | $F_{\max}$ à 10 mm/s avec la sonde P/0,5R                          |
|                                     |  | PMIN135  | $F_{\min}$ à 1 mm/s avec la sonde P/35                             |
|                                     |  | PMIN535  | $F_{\min}$ pour le test de pénétration à 5 mm/s avec la sonde P/35 |
|                                     |  | PMIN105  | $F_{\min}$ à 1 mm/s avec la sonde P/0,5R                           |
|                                     |  | PMIN505  | $F_{\min}$ à 5 mm/s avec la sonde P/0,5R                           |
|                                     |  | PMIN1005 | $F_{\min}$ à 10 mm/s avec la sonde P/0,5R                          |
|                                     |  | P+135    | A+ à 1 mm/s avec la sonde P/35                                     |
|                                     |  | P+535    | A+ à 5 mm/s avec la sonde P/35                                     |
|                                     |  | P+105    | A+ à 1 mm/s avec la sonde P/0,5R                                   |



|   |             |            |  |
|---|-------------|------------|--|
| Analyse<br>instrumentale<br>de la texture | Pénétration | P+505      | A+ à 5 mm/s avec la sonde P/0,5R           |
|   |             | P+1005     | A+ à 10 mm/s avec la sonde P/0,5R          |
|   |             | P-135      | A- à 1 mm/s avec la sonde P/35             |
|   |             | P-535      | A- à 5 mm/s avec la sonde P/35             |
|   |             | P-105      | A- à 1 mm/s avec la sonde P/0,5R           |
|   |             | P-505      | A- à 5 mm/s avec la sonde P/0,5R           |
|   |             | P-1005     | A- à 10 mm/s avec la sonde P/0,5R          |
|   | Filant      | $L_{\max}$ | Longueur maximal du filament avant rupture |
|   |             | E+         | A+   |
|   | Etalement   | E- $f_i$   | Force initiale                             |
|   |             | E- $f_f$   | Force finale                               |

**Annexe 2 : Valeurs des paramètres de l'étude pour les émulsions et les solutions**

Paramètres granulométriques et de potentiel-zêta :

| Produit    | d <sub>p1</sub> | A <sub>p1</sub> | d <sub>p2</sub> | A <sub>p2</sub> | d <sub>p3</sub> | A <sub>p3</sub> | d <sub>modal</sub> (V) | d <sub>moyen</sub> (V) | d <sub>2</sub> (V) | d <sub>50</sub> (V) | d <sub>98</sub> (V) | d <sub>modal</sub> (N) | d <sub>moyen</sub> (N) | d <sub>2</sub> (N) | d <sub>50</sub> (N) | d <sub>98</sub> (N) | ZP     | Mob   |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------|-------|
| Contrôle10 | 0,50            | 6,97            | 1,67            | 36,36           | 11,40           | 56,67           | 1,81                   | 4,01                   | 0,32               | 3,92                | 39,55               | 0,28                   | 0,36                   | 0,40               | 0,32                | 1,28                | -15,30 | -1,20 |
| H10X0,3A0  | 0,52            | 5,09            | 1,56            | 39,66           | 17,50           | 55,25           | 21,63                  | 4,64                   | 0,31               | 5,23                | 49,98               | 0,28                   | 0,35                   | 0,28               | 0,32                | 1,11                | -18,00 | -1,41 |
| H10X0,7A0  | 0,66            | 16,92           | 1,89            | 41,03           | 14,49           | 42,05           | 1,81                   | 3,47                   | 0,42               | 2,70                | 37,45               | 0,45                   | 0,53                   | 0,20               | 0,49                | 1,56                | -37,87 | -2,97 |
| H10X1A0    | 0,66            | 21,48           | 1,90            | 42,65           | 12,50           | 35,87           | 1,81                   | 2,93                   | 0,40               | 2,28                | 32,24               | 0,45                   | 0,51                   | 0,20               | 0,48                | 1,52                | -31,37 | -2,46 |
| H10X0A1    | 0,18            | 7,80            | 2,04            | 36,47           | 22,39           | 55,73           | 25,42                  | 5,61                   | 0,12               | 8,00                | 58,97               | 0,08                   | 0,09                   | 0,05               | 0,08                | 0,27                | -42,01 | -3,29 |
| H10X0A5    | 0,20            | 5,70            | 1,42            | 44,84           | 27,42           | 49,46           | 34,47                  | 6,02                   | 0,14               | 9,94                | 71,01               | 0,10                   | 0,12                   | 0,06               | 0,12                | 0,41                | -37,23 | -2,92 |
| Contrôle20 | 0,20            | 7,03            | 1,99            | 23,92           | 21,83           | 69,06           | 27,34                  | 8,04                   | 0,15               | 12,59               | 65,87               | 0,11                   | 0,13                   | 0,07               | 0,13                | 0,30                | -31,21 | -2,45 |
| H20X0,3A0  | 0,21            | 7,94            | 2,13            | 25,35           | 28,18           | 66,72           | 34,47                  | 8,67                   | 0,15               | 15,34               | 73,46               | 0,11                   | 0,13                   | 0,07               | 0,12                | 0,33                | -46,12 | -3,61 |
| H20X0,7A0  | 0,31            | 14,46           | 2,33            | 22,39           | 17,22           | 63,15           | 17,14                  | 5,85                   | 0,14               | 8,84                | 57,39               | 0,09                   | 0,11                   | 0,05               | 0,11                | 0,35                | -46,83 | -3,67 |
| H20X1A0    | 0,32            | 15,36           | 2,67            | 33,63           | 19,82           | 51,01           | 18,64                  | 5,03                   | 0,15               | 6,63                | 49,39               | 0,09                   | 0,12                   | 0,06               | 0,11                | 0,39                | -35,57 | -2,79 |
| H20X0A1    | 0,20            | 4,31            | 1,82            | 13,51           | 43,05           | 82,17           | 43,51                  | 16,84                  | 0,18               | 29,70               | 94,36               | 0,11                   | 0,13                   | 0,08               | 0,13                | 0,30                | -26,61 | -2,09 |
| H20X0A5    | 4,29            | 16,53           | 11,53           | 3,51            | 58,61           | 79,96           | 69,33                  | 36,72                  | 2,71               | 50,59               | 155,34              | 2,82                   | 3,09                   | 1,83               | 2,91                | 7,37                | -32,03 | -2,51 |
| Contrôle30 | 0,20            | 4,98            | 2,55            | 9,21            | 21,93           | 85,81           | 21,63                  | 12,57                  | 0,16               | 17,92               | 66,25               | 0,09                   | 0,11                   | 0,06               | 0,10                | 0,27                | -34,06 | -2,67 |
| H30X1A0    | 0,35            | 11,75           | 1,49            | 25,21           | 25,12           | 63,04           | 29,69                  | 7,65                   | 0,21               | 16,77               | 71,82               | 0,13                   | 0,15                   | 0,08               | 0,14                | 0,45                | -38,00 | -2,98 |
| H0X0,3A0   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                     |                     |        |       |
| H0X0,7A0   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                     |                     |        |       |
| H0X1A0     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                     |                     |        |       |
| H0X2A0     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                     |                     |        |       |
| H0X3A0     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                     |                     |        |       |
| H0X0A1     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                     |                     |        |       |
| H0X0A5     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                     |                     |        |       |

Paramètres physico-chimiques et viscoélastiques :

| Produit    | pH  | G'     | G''    | Tan $\delta$ | Pic G'' | $\Upsilon_{90\%G'}$ | $\sigma_{90\%G'}$ | G'=G'' | $\Upsilon_{G'=G''}$ | $\sigma_{G'=G''}$ | $\Upsilon_{G'=G''-90\%G'}$ | $\sigma_{G'=G''-90\%G'}$ |
|------------|-----|--------|--------|--------------|---------|---------------------|-------------------|--------|---------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|
| Contrôle10 | 6,1 | 80,40  | 18,48  | 0,23         | 6,45    | 3,10                | 1,92              | 11,79  | 37,34               | 6,22              | 34,24                      | 4,29                     |
| H10X0,3A0  | 6,0 | 76,29  | 26,46  | 0,35         | 0,00    | 1,92                | 1,40              | 9,52   | 48,89               | 6,58              | 46,97                      | 5,18                     |
| H10X0,7A0  | 5,6 | 72,27  | 21,51  | 0,30         | 0,00    | 4,22                | 2,87              | 10,00  | 74,97               | 10,60             | 70,75                      | 7,73                     |
| H10X1A0    | 5,5 | 81,52  | 23,35  | 0,29         | 0,00    | 5,21                | 3,99              | 12,74  | 72,67               | 13,08             | 67,46                      | 9,09                     |
| H10X0A1    | 5,4 | 107,08 | 34,75  | 0,32         | 0,00    | 0,91                | 0,92              | 11,96  | 28,07               | 4,74              | 27,16                      | 3,82                     |
| H10X0A5    | 5,1 | 129,22 | 39,85  | 0,31         | 0,00    | 1,37                | 1,67              | 15,46  | 36,13               | 7,89              | 34,76                      | 6,22                     |
| Contrôle20 | 5,9 | 236,20 | 43,95  | 0,19         | 23,63   | 2,63                | 6,69              | 48,10  | 23,54               | 15,98             | 20,91                      | 9,29                     |
| H20X0,3A0  | 5,5 | 212,91 | 63,90  | 0,30         | 0,00    | 1,98                | 3,97              | 18,74  | 52,94               | 14,03             | 50,96                      | 10,06                    |
| H20X0,7A0  | 5,3 | 195,62 | 62,71  | 0,32         | 0,00    | 2,18                | 4,04              | 21,75  | 58,83               | 16,55             | 56,65                      | 12,51                    |
| H20X1A0    | 5,3 | 212,02 | 66,68  | 0,31         | 0,00    | 2,42                | 4,87              | 26,23  | 51,28               | 19,05             | 48,86                      | 14,18                    |
| H20X0A1    | 5,4 | 327,02 | 83,83  | 0,26         | 36,49   | 1,24                | 3,77              | 115,61 | 3,84                | 6,30              | 2,60                       | 2,52                     |
| H20X0A5    | 5,0 | 496,49 | 179,04 | 0,36         | 37,01   | 1,20                | 5,76              | 215,54 | 2,61                | 7,91              | 1,42                       | 2,16                     |
| Contrôle30 | 5,7 | 361,65 | 85,01  | 0,24         | 0,00    | 1,80                | 6,02              | 42,71  | 30,49               | 18,25             | 28,69                      | 12,23                    |
| H30X1A0    | 5,2 | 346,87 | 107,18 | 0,31         | 0,00    | 2,71                | 8,92              | 41,54  | 48,95               | 28,71             | 46,24                      | 19,79                    |
| H0X0,3A0   | 6,3 | 2,69   | 1,25   | 0,47         | 0,00    | 52,71               | 1,44              | 1,03   | 185,42              | 2,71              | 132,71                     | 1,27                     |
| H0X0,7A0   | 6,2 | 16,77  | 4,53   | 0,27         | 1,15    | 41,30               | 6,51              | 4,81   | 191,98              | 11,25             | 150,69                     | 4,74                     |
| H0X1A0     | 6,1 | 32,60  | 7,89   | 0,24         | 5,74    | 36,95               | 11,26             | 12,80  | 94,18               | 16,41             | 57,23                      | 5,15                     |
| H0X2A0     | 6,0 | 79,27  | 17,33  | 0,22         | 19,00   | 30,69               | 22,87             | 35,27  | 63,89               | 31,06             | 33,20                      | 8,20                     |
| H0X3A0     | 6,0 | 118,40 | 23,43  | 0,20         | 28,30   | 31,96               | 35,18             | 51,57  | 69,30               | 49,83             | 37,34                      | 14,65                    |
| H0X0A1     | 5,7 |        |        |              |         |                     |                   |        |                     |                   |                            |                          |
| H0X0A5     | 5,2 |        |        |              |         |                     |                   |        |                     |                   |                            |                          |





Propriétés en écoulement :

| Produit    | $\eta_{\text{équil.}} (10^{-3})$ | $\sigma_{\text{équil.}} (10^{-3})$ | $\eta_{\text{équil.}} (10^{-2})$ | $\sigma_{\text{équil.}} (10^{-2})$ | $\eta (10^{-2})$ | $\sigma (10^{-2})$ | $\eta_{\text{équil.}} (10^{-1})$ | $\sigma_{\text{équil.}} (10^{-1})$ | $\eta (10^{-1})$ | $\sigma (10^{-1})$ | $\eta (1)$ | $\sigma (1)$ | $\eta (10)$ | $\sigma (10)$ | $\eta (100)$ | $\sigma (100)$ | $\eta (1000)$ | $\sigma (1000)$ |
|------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------|------------|--------------|-------------|---------------|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Contrôle10 | 2241,78                          | 2,24                               | 210,04                           | 2,10                               | 181,23           | 1,79               | 32,88                            | 3,29                               | 29,22            | 2,90               | 7,58       | 7,52         | 1,14        | 11,29         | 0,19         | 19,19          | 0,05          | 52,86           |
| H10X0,3A0  | 1682,14                          | 1,68                               | 369,91                           | 3,70                               | 233,63           | 2,33               | 57,98                            | 5,80                               | 57,51            | 5,75               | 9,05       | 9,01         | 1,26        | 12,55         | 0,23         | 22,90          | 0,06          | 56,27           |
| H10X0,7A0  | 2378,84                          | 2,38                               | 613,61                           | 6,14                               | 335,74           | 3,35               | 86,41                            | 8,64                               | 90,55            | 9,05               | 13,53      | 13,48        | 1,86        | 18,47         | 0,29         | 29,20          | 0,06          | 63,36           |
| H10X1A0    | 3354,75                          | 3,35                               | 778,68                           | 7,78                               | 424,98           | 4,25               | 105,33                           | 10,53                              | 110,84           | 11,08              | 17,02      | 16,96        | 2,44        | 24,22         | 0,35         | 34,72          | 0,07          | 72,61           |
| H10X0A1    | 1777,79                          | 1,78                               | 205,15                           | 2,05                               | 191,80           | 1,91               | 31,49                            | 3,15                               | 35,99            | 3,60               | 8,93       | 8,90         | 1,40        | 13,93         | 0,22         | 22,08          | 0,06          | 56,65           |
| H10X0A5    | 2190,26                          | 2,19                               | 267,90                           | 2,68                               | 351,88           | 3,50               | 60,53                            | 6,05                               | 74,65            | 7,46               | 12,92      | 12,87        | 1,87        | 18,56         | 0,32         | 31,96          | 0,09          | 86,56           |
| Contrôle20 | 6814,95                          | 11,49                              | 587,62                           | 8,23                               | 579,37           | 5,70               | 80,39                            | 8,34                               | 70,07            | 6,94               | 16,89      | 16,79        | 2,91        | 28,88         | 0,43         | 42,90          | 0,11          | 107,10          |
| H20X0,3A0  | 4335,46                          | 4,33                               | 685,89                           | 6,86                               | 563,16           | 5,61               | 98,95                            | 9,89                               | 94,22            | 9,35               | 18,63      | 18,47        | 2,76        | 27,36         | 0,39         | 38,91          | 0,09          | 85,10           |
| H20X0,7A0  | 3716,46                          | 3,71                               | 1002,84                          | 10,03                              | 629,44           | 6,28               | 141,56                           | 14,16                              | 149,30           | 14,80              | 25,36      | 25,11        | 3,55        | 35,25         | 0,48         | 48,40          | 0,09          | 92,98           |
| H20X1A0    | 5086,20                          | 5,08                               | 1100,85                          | 11,01                              | 715,35           | 7,14               | 162,79                           | 16,28                              | 170,63           | 16,91              | 28,17      | 27,89        | 4,16        | 41,32         | 0,63         | 62,79          | 0,12          | 116,06          |
| H20X0A1    | 3752,96                          | 3,74                               | 326,96                           | 3,27                               | 359,92           | 3,58               | 50,20                            | 5,02                               | 55,38            | 5,50               | 14,55      | 14,46        | 2,50        | 24,87         | 0,36         | 36,20          | 0,10          | 96,29           |
| H20X0A5    | 3571,47                          | 3,57                               | 303,04                           | 3,03                               | 356,84           | 3,55               | 58,83                            | 5,88                               | 72,58            | 7,21               | 20,58      | 20,48        | 4,04        | 40,16         | 0,75         | 74,69          | 0,22          | 217,70          |
| Contrôle30 | 17893,15                         | 19,75                              | 1287,35                          | 13,57                              | 1375,20          | 13,90              | 133,98                           | 13,57                              | 136,75           | 14,74              | 31,98      | 34,48        | 5,19        | 53,38         | 0,69         | 69,85          | 0,14          | 137,72          |
| H30X1A0    | 8025,90                          | 8,01                               | 1268,72                          | 12,69                              | 1321,85          | 13,18              | 234,17                           | 23,42                              | 292,22           | 28,96              | 46,77      | 46,30        | 6,88        | 68,33         | 1,01         | 100,82         | 0,18          | 175,35          |
| H0X0,3A0   | 21,74                            | 0,02                               | 24,94                            | 0,25                               | 7,25             | 0,07               | 6,86                             | 0,69                               | 6,45             | 0,65               | 1,24       | 1,24         | 0,21        | 2,08          | 0,04         | 3,89           | 0,01          | 8,82            |
| H0X0,7A0   | 836,84                           | 0,84                               | 390,18                           | 3,90                               | 102,70           | 1,03               | 55,88                            | 5,59                               | 55,26            | 5,52               | 7,90       | 7,87         | 0,95        | 9,38          | 0,11         | 10,91          | 0,02          | 20,15           |
| H0X1A0     | 2198,77                          | 2,20                               | 618,71                           | 6,19                               | 235,71           | 2,36               | 79,51                            | 7,95                               | 82,72            | 8,27               | 11,81      | 11,76        | 1,53        | 15,18         | 0,18         | 17,74          | 0,03          | 31,59           |
| H0X2A0     | 5279,15                          | 5,28                               | 1192,07                          | 11,92                              | 559,09           | 5,59               | 137,69                           | 13,77                              | 157,15           | 15,71              | 22,58      | 22,50        | 3,32        | 32,88         | 0,42         | 41,17          | 0,07          | 71,25           |
| H0X3A0     | 8554,45                          | 8,55                               | 1801,14                          | 18,00                              | 932,06           | 9,32               | 209,01                           | 20,90                              | 237,64           | 23,75              | 35,16      | 35,02        | 5,46        | 54,16         | 0,66         | 65,47          | 0,12          | 122,13          |
| H0X0A1     | 0,00                             | 0,00                               | 0,00                             | 0,00                               | 0,00             | 0,00               | 0,00                             | 0,00                               | 0,00             | 0,00               | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 0,02          | 0,00         | 0,17           | 0,00          | 1,73            |
| H0X0A5     | 0,00                             | 0,00                               | 0,00                             | 0,00                               | 0,00             | 0,00               | 0,00                             | 0,00                               | 0,00             | 0,00               | 0,00       | 0,00         | 0,00        | 0,04          | 0,00         | 0,39           | 0,00          | 3,95            |

| Produit    | $\eta$ (10000) | $\sigma$ (10000) | $\eta$ (50000) | $\sigma$ (50000) | $\eta$ (100000) | $\sigma$ (100000) | $\sigma_{\text{crit.rhéo.équil.}}$ | $\sigma_{\text{crit.rhéo.}}$ | $\sigma_{\text{crit.écoul.}}$ | $\eta_0$ équil. | $\eta_0$  | $\eta_\infty$ | $\lambda_{\text{équil.}}$ | $\lambda$ | $\gamma_{\text{rhéo.équil.}}$ | $\gamma_{\text{rhéo.}}$ |
|------------|----------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------|---------------|---------------------------|-----------|-------------------------------|-------------------------|
| Contrôle10 | 0,014          | 141,33           | 0,007          | 370,30           | 0,007           | 730,04            | 2,24                               |                              | 1,85                          | 4585,68         | 547,02    | 0,004         | 1669,90                   |           | 0,00060                       |                         |
| H10X0,3A0  | 0,01           | 148,79           | 0,006          | 309,43           | 0,005           | 525,84            | 3,18                               | 4,84                         |                               | 2432,18         | 278,68    | 0,002         | 1138,75                   | 66,05     | 0,00088                       | 0,015                   |
| H10X0,7A0  | 0,02           | 157,36           | 0,007          | 359,72           | 0,006           | 647,26            | 5,68                               | 8,13                         |                               | 2909,15         | 370,86    | 0,004         | 701,53                    | 49,68     | 0,00143                       | 0,020                   |
| H10X1A0    | 0,02           | 182,86           | 0,009          | 424,80           | 0,008           | 800,00            | 7,53                               | 9,30                         |                               | 4056,51         | 475,30    | 0,005         | 608,84                    | 49,31     | 0,00164                       | 0,020                   |
| H10X0A1    | 0,02           | 154,90           | 0,007          | 364,03           | 0,004           | 400,00            | 2,01                               | 1,92                         |                               | 3179,49         | 742,61    | 0,002         | 1439,53                   | 321,72    | 0,00069                       | 0,003                   |
| H10X0A5    | 0,03           | 269,17           | 0,013          | 631,27           | 0,007           | 700,00            | 2,19                               | 3,43                         |                               | 5013,18         | 830,64    | 0,008         | 2053,14                   | 209,92    | 0,00049                       | 0,005                   |
| Contrôle20 | 0,03           | 339,74           | 0,019          | 964,18           | 0,018           | 1800,00           | 11,55                              |                              | 5,69                          | 12308,15        | 2309,66   | 0,015         | 1438,35                   |           | 0,00070                       |                         |
| H20X0,3A0  | 0,02           | 248,38           | 0,014          | 686,61           | 0,010           | 1000,00           | 6,24                               | 5,58                         | 5,85                          | 6314,59         | 884,11    | 0,011         | 1027,42                   | 119,48    | 0,00097                       | 0,008                   |
| H20X0,7A0  | 0,03           | 269,97           | 0,014          | 687,71           | 0,010           | 1000,00           | 9,38                               | 10,37                        |                               | 4461,40         | 734,80    | 0,011         | 648,82                    | 57,12     | 0,00154                       | 0,018                   |
| H20X1A0    | 0,03           | 282,98           | 0,014          | 676,84           | 0,009           | 900,00            | 11,23                              | 13,03                        |                               | 6247,00         | 828,74    | 0,009         | 624,41                    | 57,58     | 0,00160                       | 0,017                   |
| H20X0A1    | 0,04           | 382,26           | 0,02           | 1145,08          | 0,031           | 3065,95           | 3,86                               |                              | 3,63                          | 11050,80        | 274217,50 | 0,022         | 2293,86                   |           | 0,00044                       |                         |
| H20X0A5    | 0,07           | 710,90           | 0,034          | 1693,74          | 0,044           | 4357,15           | 3,61                               |                              | 3,53                          | 9194,41         | 250062,50 | 0,023         | 2004,32                   |           | 0,00050                       |                         |
| Contrôle30 | 0,04           | 444,78           | 0,035          | 1772,34          | 0,034           | 3354,50           | 19,75                              |                              | 13,40                         | 31011,25        | 917664,00 | 0,031         | 1338,82                   |           | 0,00075                       |                         |
| H30X1A0    | 0,04           | 426,71           | 0,022          | 1118,64          | 0,017           | 1700,00           | 12,42                              | 21,92                        |                               | 10443,55        | 1630,40   | 0,017         | 735,14                    | 75,14     | 0,00136                       | 0,013                   |
| H0X0,3A0   | 0,003          | 31,122           | 0,002          | 96,564           | 0,002           | 236,872           | 0,45                               | 0,95                         |                               | 25,50           | 7,27      | 0,00          | 32,77                     | 4,51      | 0,0305                        | 0,222                   |
| H0X0,7A0   | 0,006          | 55,939           | 0,003          | 153,660          | 0,004           | 365,916           | 3,62                               | 5,41                         |                               | 822,98          | 105,00    | 0,00          | 161,34                    | 13,61     | 0,006                         | 0,073                   |
| H0X1A0     | 0,008          | 78,164           | 0,004          | 200,455          | 0,004           | 399,098           | 6,57                               | 8,24                         |                               | 2190,85         | 245,52    | 0,00          | 249,72                    | 22,62     | 0,004                         | 0,044                   |
| H0X2A0     | 0,016          | 157,565          | 0,007          | 352,794          | 0,007           | 728,921           | 12,46                              | 15,66                        |                               | 5425,92         | 578,02    | 0,01          | 336,97                    | 27,53     | 0,003                         | 0,036                   |
| H0X3A0     | 0,026          | 254,571          | 0,011          | 541,730          | 0,009           | 904,495           | 19,13                              | 23,99                        |                               | 9127,43         | 966,81    | 0,01          | 366,84                    | 34,03     | 0,003                         | 0,029                   |
| H0X0A1     | 0,00           | 17,31            | 0,00           | 86,53            | 0,002           | 173,07            |                                    |                              |                               | 0,002           | 0,002     |               |                           |           |                               |                         |
| H0X0A5     | 0,00           | 39,47            | 0,00           | 197,34           | 0,004           | 394,68            |                                    |                              |                               | 0,004           | 0,004     |               |                           |           |                               |                         |

| Produit    | $n_{\text{équil.}}(10^{-3}-10^{-2})$ | $n_{\text{équil.}}(10^{-2}-10^{-1})$ | $n_{\text{équil.}}(10^{-1}-10^0)$ | $n(10^{-2}-10^{-1})$ | $n(10^{-1}-10^0)$ | $n(10^0-10^1)$ | $n(10^1-10^2)$ | $n(10^2-10^3)$ | $n(10^3-10^4)$ | $n(10^4-10^5)$ |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Contrôle10 | -0,03                                | 0,22                                 | 0,29                              | 0,19                 | 0,40              | 0,17           | 0,25           | 0,46           | 0,41           | 0,58           |
| H10X0,3A0  | 0,31                                 | 0,20                                 | 0,16                              | 0,35                 | 0,19              | 0,14           | 0,27           | 0,40           | 0,43           | 0,47           |
| H10X0,7A0  | 0,37                                 | 0,16                                 | 0,19                              | 0,37                 | 0,17              | 0,14           | 0,21           | 0,34           | 0,40           | 0,53           |
| H10X1A0    | 0,32                                 | 0,14                                 | 0,24                              | 0,38                 | 0,19              | 0,16           | 0,16           | 0,33           | 0,41           | 0,55           |
| H10X0A1    | 0,08                                 | 0,22                                 | 0,30                              | 0,30                 | 0,38              | 0,19           | 0,20           | 0,42           | 0,44           | 0,52           |
| H10X0A5    | 0,09                                 | 0,39                                 | 0,22                              | 0,36                 | 0,23              | 0,16           | 0,24           | 0,45           | 0,51           | 0,52           |
| Contrôle20 | -0,02                                | -0,06                                | 0,27                              | 0,09                 | 0,40              | 0,21           | 0,17           | 0,42           | 0,54           | 0,61           |
| H20X0,3A0  | 0,16                                 | 0,16                                 | 0,23                              | 0,23                 | 0,30              | 0,16           | 0,16           | 0,35           | 0,47           | 0,73           |
| H20X0,7A0  | 0,39                                 | 0,15                                 | 0,20                              | 0,33                 | 0,23              | 0,15           | 0,14           | 0,29           | 0,47           | 0,64           |
| H20X1A0    | 0,29                                 | 0,18                                 | 0,21                              | 0,34                 | 0,22              | 0,17           | 0,19           | 0,27           | 0,40           | 0,62           |
| H20X0A1    | -0,06                                | 0,21                                 | 0,41                              | 0,19                 | 0,42              | 0,18           | 0,18           | 0,45           | 0,59           | 0,65           |
| H20X0A5    | -0,06                                | 0,33                                 | 0,44                              | 0,32                 | 0,47              | 0,25           | 0,28           | 0,51           | 0,51           | 0,52           |
| Contrôle30 | -0,02                                | 0,04                                 | 0,37                              | 0,02                 | 0,40              | 0,18           | 0,12           | 0,37           | 0,53           | 0,64           |
| H30X1A0    | 0,16                                 | 0,30                                 | 0,21                              | 0,30                 | 0,21              | 0,17           | 0,17           | 0,24           | 0,39           | 0,62           |
| H0X0,3A0   | 0,97                                 | 0,39                                 | 0,29                              | 0,92                 | 0,23              | 0,23           | 0,29           | 0,36           | 0,59           | 0,72           |
| H0X0,7A0   | 0,59                                 | 0,17                                 | 0,14                              | 0,65                 | 0,17              | 0,07           | 0,07           | 0,28           | 0,48           | 0,66           |
| H0X1A0     | 0,42                                 | 0,13                                 | 0,16                              | 0,46                 | 0,17              | 0,12           | 0,07           | 0,27           | 0,41           | 0,62           |
| H0X2A0     | 0,35                                 | 0,07                                 | 0,23                              | 0,38                 | 0,17              | 0,18           | 0,10           | 0,24           | 0,35           | 0,54           |
| H0X3A0     | 0,32                                 | 0,08                                 | 0,25                              | 0,35                 | 0,18              | 0,20           | 0,07           | 0,28           | 0,32           | 0,51           |
| H0X0A1     |                                      |                                      |                                   |                      |                   |                |                |                |                |                |
| H0X0A5     |                                      |                                      |                                   |                      |                   |                |                |                |                |                |



Paramètres issus de l'analyse instrumentale de la texture :

| Produit    | CMAX135 | CMAX535 | CMIN135 | CMIN535 | C+135  | C+535 | C-135   | C-535  |
|------------|---------|---------|---------|---------|--------|-------|---------|--------|
| Contrôle10 | 81,43   | 139,83  | -66,97  | -129,73 | 39,26  | 16,75 | -46,76  | -15,53 |
| H10X0,3A0  | 97,77   | 172,57  | -68,57  | -136,13 | 46,24  | 20,88 | -49,48  | -17,34 |
| H10X0,7A0  | 115,00  | 195,17  | -68,20  | -142,13 | 58,02  | 26,62 | -54,94  | -20,17 |
| H10X1A0    | 135,47  | 218,57  | -75,63  | -145,13 | 72,68  | 29,92 | -63,10  | -21,26 |
| H10X0A1    | 101,27  | 177,53  | -82,20  | -163,27 | 45,88  | 20,81 | -51,01  | -18,01 |
| H10X0A5    | 144,77  | 248,83  | -122,40 | -239,10 | 64,94  | 29,86 | -67,13  | -25,97 |
| Contrôle20 | 162,73  | 267,20  | -148,63 | -236,30 | 81,69  | 34,03 | -84,51  | -28,74 |
| H20X0,3A0  | 178,93  | 291,20  | -141,63 | -251,37 | 92,26  | 37,58 | -92,44  | -28,91 |
| H20X0,7A0  | 192,30  | 321,20  | -127,83 | -267,17 | 99,43  | 42,62 | -92,97  | -29,63 |
| H20X1A0    | 238,97  | 375,77  | -152,07 | -269,00 | 125,08 | 50,24 | -108,55 | -30,20 |
| H20X0A1    | 176,60  | 273,53  | -161,93 | -275,07 | 90,97  | 34,32 | -90,66  | -28,18 |
| H20X0A5    | 318,87  | 474,33  | -296,60 | -462,77 | 172,44 | 65,19 | -90,66  | -48,79 |
| Contrôle30 | 278,23  | 341,53  | -279,03 | -354,37 | 148,05 | 44,07 | -90,66  | -46,48 |
| H30X1A0    | 349,27  | 510,58  | -237,50 | -378,25 | 175,82 | 70,99 | -108,55 | -46,98 |
| H0X0,3A0   | 13,53   | 18,03   | -12,20  | -14,70  | 5,74   | 2,57  | -17,73  | -4,39  |
| H0X0,7A0   | 36,40   | 42,20   | -21,17  | -27,87  | 19,95  | 6,40  | -29,82  | -7,12  |
| H0X1A0     | 60,10   | 70,50   | -34,13  | -46,40  | 33,52  | 11,22 | -40,94  | -10,31 |
| H0X2A0     | 133,03  | 162,37  | -81,43  | -108,47 | 80,51  | 26,15 | -76,64  | -20,17 |
| H0X3A0     | 217,97  | 269,60  | -147,20 | -182,13 | 130,63 | 43,66 | -110,14 | -30,21 |
| H0X0A1     | 5,50    | 5,67    | -9,90   | -9,43   | 1,54   | 0,53  | -11,61  | -2,64  |
| H0X0A5     | 5,10    | 7,60    | -10,10  | -9,80   | 1,91   | 0,89  | -12,23  | -2,83  |

| Produit    | PMAX135 | PMAX535 | PMAX105 | PMAX505 | PMAX1005 | PMIN135 | PMIN535 | PMIN105 | PMIN505 | PMIN1005 |
|------------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Contrôle10 | 28,90   | 32,40   | 3,88    | 4,10    | 4,33     | -8,77   | -9,87   | -1,26   | -1,52   | -3,70    |
| H10X0,3A0  | 35,73   | 44,93   | 4,27    | 4,90    | 5,47     | -8,90   | -10,80  | -1,50   | -1,93   | -3,57    |
| H10X0,7A0  | 38,20   | 46,63   | 5,06    | 6,12    | 7,12     | -10,77  | -14,00  | -1,95   | -2,52   | -3,43    |
| H10X1A0    | 43,23   | 52,67   | 5,90    | 7,27    | 8,47     | -12,50  | -15,93  | -2,47   | -3,10   | -3,36    |
| H10X0A1    | 30,70   | 39,13   | 3,80    | 4,23    | 4,67     | -7,73   | -9,83   | -1,23   | -1,60   | -3,63    |
| H10X0A5    | 33,67   | 43,13   | 4,94    | 5,12    | 5,68     | -9,90   | -13,50  | -1,73   | -2,31   | -3,71    |
| Contrôle20 | 41,97   | 49,40   | 6,17    | 7,86    | 8,80     | -16,13  | -21,17  | -2,93   | -3,68   | -3,89    |
| H20X0,3A0  | 51,27   | 68,87   | 7,13    | 8,96    | 9,88     | -17,17  | -25,13  | -2,60   | -3,47   | -4,30    |
| H20X0,7A0  | 58,47   | 76,00   | 8,37    | 9,83    | 10,85    | -20,00  | -27,47  | -3,10   | -4,38   | -5,06    |
| H20X1A0    | 63,67   | 81,50   | 8,90    | 10,70   | 12,55    | -21,43  | -28,33  | -3,37   | -4,67   | -6,04    |
| H20X0A1    | 39,77   | 48,87   | 5,37    | 7,00    | 8,08     | -13,63  | -17,90  | -2,17   | -2,87   | -3,62    |
| H20X0A5    | 58,37   | 91,07   | 7,93    | 12,07   | 14,95    | -21,37  | -34,97  | -3,13   | -4,77   | -7,26    |
| Contrôle30 | 77,10   | 95,87   | 11,13   | 13,17   | 13,60    | -31,50  | -41,53  | -4,60   | -5,97   | -6,22    |
| H30X1A0    | 78,53   | 97,77   | 12,00   | 13,87   | 14,48    | -33,10  | -42,83  | -4,83   | -6,80   | -7,21    |
| H0X0,3A0   | 19,43   | 19,97   | 3,50    | 3,50    | 3,53     | -4,63   | -4,97   | -0,70   | -0,73   | -0,70    |
| H0X0,7A0   | 26,00   | 27,43   | 4,10    | 4,26    | 4,43     | -6,87   | -7,50   | -1,13   | -1,23   | -1,30    |
| H0X1A0     | 31,43   | 33,97   | 4,61    | 5,08    | 5,58     | -9,40   | -10,20  | -1,64   | -1,88   | -2,03    |
| H0X2A0     | 46,30   | 54,30   | 6,80    | 7,93    | 8,92     | -15,73  | -18,07  | -2,77   | -3,23   | -3,44    |
| H0X3A0     | 64,03   | 72,20   | 9,13    | 10,77   | 13,01    | -21,73  | -25,57  | -3,80   | -4,42   | -4,60    |
| H0X0A1     | 18,47   | 18,60   | 3,43    | 3,43    | 3,40     | -3,90   | -4,03   | -0,67   | -0,67   | -0,63    |
| H0X0A5     | 18,75   | 18,87   | 3,43    | 3,43    | 3,43     | -4,00   | -4,23   | -0,70   | -0,68   | -0,73    |

| Produit    | P+135  | P+535  | P+105  | P+505 | P+1005 | P-135   | P-535   | P-105  | P-505  | P-1005 | Lmax  | E+    | E-f <sub>i</sub> | E-f <sub>r</sub> |
|------------|--------|--------|--------|-------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|------------------|------------------|
| Contrôle10 | 245,79 | 56,29  | 38,10  | 8,04  | 4,42   | -24,19  | -16,81  | -8,33  | -2,54  | -1,99  | 10,52 | 0,741 | 0,961            | 0,693            |
| H10X0,3A0  | 256,67 | 63,15  | 41,40  | 9,36  | 5,53   | -33,66  | -21,90  | -5,13  | -3,60  | -2,43  | 20,00 | 0,710 | 0,948            | 0,878            |
| H10X0,7A0  | 299,63 | 72,24  | 48,28  | 11,70 | 7,11   | -39,23  | -23,78  | -9,11  | -3,70  | -2,55  | 31,03 | 0,607 | 0,988            | 0,822            |
| H10X1A0    | 339,37 | 83,05  | 56,26  | 13,70 | 8,66   | -62,82  | -28,20  | -14,11 | -4,46  | -2,96  | 41,77 | 0,742 | 1,001            | 0,925            |
| H10X0A1    | 225,37 | 55,47  | 37,71  | 8,48  | 4,56   | -12,49  | -15,84  | -12,37 | -3,16  | -1,77  | 12,44 | 0,681 | 0,965            | 0,678            |
| H10X0A5    | 269,51 | 69,25  | 43,63  | 11,03 | 5,65   | -57,71  | -29,87  | -15,55 | -7,89  | -2,71  | 14,19 | 0,787 | 0,973            | 0,814            |
| Contrôle20 | 363,91 | 84,52  | 62,42  | 15,98 | 8,89   | -194,68 | -56,97  | -27,71 | -8,16  | -4,92  | 9,81  | 0,770 | 1,000            | 0,749            |
| H20X0,3A0  | 440,38 | 118,79 | 66,81  | 17,12 | 10,39  | -208,70 | -68,34  | -30,58 | -11,10 | -4,83  | 18,39 | 0,678 | 0,921            | 0,854            |
| H20X0,7A0  | 477,64 | 125,86 | 77,23  | 20,36 | 11,39  | -250,89 | -72,31  | -38,77 | -13,31 | -5,43  | 27,55 | 0,625 | 0,988            | 0,763            |
| H20X1A0    | 497,30 | 128,62 | 78,40  | 21,17 | 12,95  | -275,95 | -78,13  | -42,81 | -13,50 | -7,18  | 32,63 | 0,835 | 1,027            | 0,906            |
| H20X0A1    | 341,22 | 84,38  | 51,59  | 13,20 | 8,50   | -154,82 | -50,64  | -24,44 | -8,65  | -4,53  | 11,83 | 0,742 | 0,963            | 0,794            |
| H20X0A5    | 495,60 | 153,52 | 74,84  | 22,67 | 16,93  | -303,38 | -110,69 | -44,56 | -16,26 | -8,95  | 14,74 | 0,778 | 1,014            | 0,886            |
| Contrôle30 | 664,41 | 161,65 | 87,27  | 27,80 | 14,35  | -398,60 | -97,45  | -53,75 | -18,26 | -8,63  | 8,52  | 0,789 | 1,018            | 0,985            |
| H30X1A0    | 669,04 | 170,00 | 108,52 | 29,77 | 14,91  | -413,09 | -100,88 | -62,80 | -19,17 | -8,99  | 29,33 | 0,832 | 1,057            | 1,091            |
| H0X0,3A0   | 155,25 | 31,83  | 34,97  | 7,15  | 3,57   | 117,42  | 23,14   | 32,71  | 5,39   | 2,87   | 14,53 | 0,537 | 1,135            | 0,745            |
| H0X0,7A0   | 210,04 | 45,10  | 40,15  | 8,52  | 4,31   | 88,44   | 17,82   | 15,12  | 2,37   | 1,27   | 23,00 | 0,729 | 1,340            | 1,010            |
| H0X1A0     | 262,87 | 58,23  | 44,58  | 9,91  | 5,25   | 43,03   | 9,56    | 2,61   | 0,33   | 0,20   | 26,74 | 0,901 | 1,515            | 1,200            |
| H0X2A0     | 403,11 | 95,18  | 63,02  | 15,21 | 8,95   | -86,76  | -22,47  | -17,59 | -5,24  | -1,86  | 28,93 | 0,936 | 1,016            | 1,228            |
| H0X3A0     | 521,64 | 126,13 | 84,22  | 20,30 | 13,00  | -168,90 | -37,06  | -31,84 | -7,72  | -2,62  | 30,34 | 0,955 | 0,974            | 1,200            |
| H0X0A1     | 148,65 | 29,75  | 34,82  | 6,95  | 3,48   | 134,37  | 26,86   | 37,47  | 7,40   | 3,69   | 4,93  | 0,276 | 1,212            | 0,425            |
| H0X0A5     | 150,16 | 30,32  | 34,82  | 7,02  | 3,56   | 133,80  | 26,20   | 37,18  | 6,85   | 3,27   | 5,73  | 0,775 | 1,194            | 0,868            |

Note moyenne attribuée lors de l'étape d'analyse sensorielle :

| Produit    | <i>Intégrité de la forme</i> | <i>Force de pénétration</i> | <i>Collant</i> | <i>Brillant</i> | <i>Aqueux</i> | <i>Facilité d'étalement</i> | <i>Gras</i> |
|------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|---------------|-----------------------------|-------------|
| Contrôle10 | 2,69                         | 1,87                        | 3,21           | 3,79            | 3,77          | 5,04                        | 3,25        |
| H10X0,3A0  | 2,77                         | 2,43                        | 4,71           | 4,23            | 3,31          | 4,88                        | 3,81        |
| H10X0,7A0  | 3,36                         | 2,46                        | 4,87           | 4,18            | 2,64          | 4,57                        | 4,21        |
| H10X1A0    | 4,67                         | 3,00                        | 5,03           | 4,95            | 2,55          | 4,18                        | 4,32        |
| H10X0A1    | 2,44                         | 2,12                        | 4,1            | 4,14            | 3,21          | 4,76                        | 3,42        |
| H10X0A5    |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| Contrôle20 | 6,60                         | 3,73                        | 3,57           | 4,60            | 2,40          | 4,28                        | 4,19        |
| H20X0,3A0  |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| H20X0,7A0  |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| H20X1A0    |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| H20X0A1    |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| H20X0A5    |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| Contrôle30 | 6,82                         | 5,70                        | 4,81           | 4,74            | 2,35          | 3,96                        | 4,36        |
| H30X1A0    |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| H0X0,3A0   | 0,62                         | 0,56                        | 4,13           | 1,71            | 7             | 7,09                        | 2,52        |
| H0X0,7A0   | 1,91                         | 1,29                        | 4,58           | 2,48            | 5,93          | 6,69                        | 3,25        |
| H0X1A0     | 3,06                         | 1,83                        | 5,99           | 2,65            | 5,81          | 6,95                        | 3,51        |
| H0X2A0     | 5,26                         | 3,78                        | 6,1            | 3,93            | 4,56          | 6,49                        | 3,58        |
| H0X3A0     |                              |                             |                |                 |               |                             |             |
| H0X0A1     | 0,25                         | 0,09                        | 2,84           | 0,96            | 8,72          | 3,68                        | 1,15        |
| H0X0A5     |                              |                             |                |                 |               |                             |             |

**Annexe 3 : Matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux et sensoriels pour les émulsions**

|   | pH     | G      | G'     | Tan δ  | Pic G' | Y <sub>90%G'</sub> | σ <sub>90%G'</sub> | G=G'   | Y <sub>G=G'</sub> | σ <sub>G=G'</sub> | Y <sub>G=G'-90%G'</sub> | σ <sub>G=G'-90%G'</sub> | η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> ) | σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> ) | η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> ) | σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> ) | η (10 <sup>-2</sup> ) | σ (10 <sup>-2</sup> ) | η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> ) | σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> ) | η (10 <sup>-1</sup> ) | σ (10 <sup>-1</sup> ) |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------|--------------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|---|---|---|---|-----------------------|-----------------------|---|---|-----------------------|-----------------------|
| pH  | 1      | -0.470 | -0.603 | -0.578 | -0.140 | 0.310              | -0.232             | -0.435 | 0.153             | -0.187            | 0.142                   | -0.146                  | 0.060                                   | 0.162                                   | -0.155                                  | -0.084                                  | -0.170                | -0.169                | -0.306                                  | -0.299                                  | -0.383                | -0.374                |
| G   | -0.470 | 1      | 0.950  | 0.304  | 0.614  | -0.449             | 0.724              | 0.824  | -0.638            | 0.353             | -0.639                  | 0.147                   | 0.529                                   | 0.496                                   | 0.296                                   | 0.312                                   | 0.529                 | 0.528                 | 0.315                                   | 0.319                                   | 0.348                 | 0.359                 |
| G'  | -0.603 | 0.950  | 1      | 0.038  | 0.570  | -0.448             | 0.617              | 0.868  | -0.565            | 0.268             | -0.563                  | 0.081                   | 0.319                                   | 0.257                                   | 0.202                                   | 0.186                                   | 0.386                 | 0.385                 | 0.282                                   | 0.282                                   | 0.339                 | 0.342                 |
| Tan δ   | -0.578 | 0.034  | 0.308  | 1      | -0.185 | -0.241             | -0.224             | 0.173  | 0.162             | -0.117            | 0.183                   | -0.055                  | -0.410                                  | -0.538                                  | -0.073                                  | -0.184                                  | -0.184                | -0.183                | 0.084                                   | 0.072                                   | 0.155                 | 0.142                 |
| Pic G'  | -0.140 | 0.614  | 0.570  | -0.185 | 1      | -0.329             | 0.246              | 0.866  | -0.796            | -0.295            | -0.810                  | -0.508                  | -0.065                                  | 0.014                                   | -0.399                                  | -0.342                                  | -0.222                | -0.224                | -0.365                                  | -0.361                                  | -0.330                | -0.336                |
| Y <sub>90%G'</sub>  | 0.310  | -0.449 | -0.448 | -0.241 | -0.329 | 1                  | 0.108              | -0.397 | 0.738             | 0.254             | 0.712                   | 0.292                   | -0.074                                  | -0.059                                  | 0.275                                   | 0.272                                   | 0.012                 | 0.011                 | 0.248                                   | 0.248                                   | 0.202                 | 0.197                 |
| σ <sub>90%G'</sub>  | -0.232 | 0.724  | 0.617  | -0.224 | 0.246  | 0.108              | 1                  | 0.374  | -0.122            | 0.833             | -0.133                  | 0.668                   | 0.627                                   | 0.640                                   | 0.695                                   | 0.739                                   | 0.792                 | 0.787                 | 0.744                                   | 0.750                                   | 0.737                 | 0.742                 |
| G=G'  | -0.435 | 0.824  | 0.868  | 0.173  | 0.866  | -0.397             | 0.374              | 1      | -0.732            | -0.135            | -0.739                  | -0.351                  | 0.070                                   | 0.065                                   | -0.193                                  | -0.184                                  | -0.013                | -0.014                | -0.141                                  | -0.141                                  | -0.083                | -0.084                |
| Y <sub>G=G'</sub>   | 0.153  | -0.638 | -0.565 | 0.162  | -0.796 | 0.738              | -0.122             | -0.732 | 1                 | 0.324             | 0.999                   | 0.491                   | -0.145                                  | -0.192                                  | 0.410                                   | 0.357                                   | 0.073                 | 0.073                 | 0.402                                   | 0.398                                   | 0.347                 | 0.341                 |
| σ <sub>G=G'</sub>   | -0.187 | 0.353  | 0.268  | -0.117 | -0.295 | 0.254              | 0.833              | -0.135 | 0.324             | 1                 | 0.323                   | 0.968                   | 0.590                                   | 0.561                                   | 0.916                                   | 0.925                                   | 0.881                 | 0.876                 | 0.966                                   | 0.969                                   | 0.936                 | 0.939                 |
| Y <sub>G=G'-90%G'</sub>                                   | 0.142  | -0.639 | -0.563 | 0.183  | -0.810 | 0.712              | -0.133             | -0.739 | 0.999             | 0.323             | 1                       | 0.494                   | -0.146                                  | -0.197                                  | 0.411                                   | 0.356                                   | 0.075                 | 0.076                 | 0.405                                   | 0.400                                   | 0.350                 | 0.344                 |
| σ <sub>G=G'-90%G'</sub>                                   | -0.146 | 0.147  | 0.081  | -0.055 | -0.508 | 0.292              | 0.668              | -0.351 | 0.491             | 0.968             | 0.494                   | 1                       | 0.510                                   | 0.465                                   | 0.918                                   | 0.910                                   | 0.826                 | 0.823                 | 0.963                                   | 0.965                                   | 0.925                 | 0.928                 |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                   | 0.060  | 0.529  | 0.319  | -0.410 | -0.065 | -0.074             | 0.627              | 0.070  | -0.145            | 0.590             | -0.146                  | 0.510                   | 1                                       | 0.973                                   | 0.700                                   | 0.744                                   | 0.871                 | 0.875                 | 0.500                                   | 0.509                                   | 0.446                 | 0.483                 |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                   | 0.162  | 0.496  | 0.257  | -0.538 | 0.014  | -0.059             | 0.640              | 0.065  | -0.192            | 0.561             | -0.197                  | 0.465                   | 0.973                                   | 1                                       | 0.631                                   | 0.709                                   | 0.808                 | 0.811                 | 0.424                                   | 0.435                                   | 0.357                 | 0.392                 |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | -0.155 | 0.296  | 0.202  | -0.073 | -0.399 | 0.275              | 0.695              | -0.193 | 0.140             | 0.916             | 0.411                   | 0.918                   | 0.700                                   | 0.631                                   | 1                                       | 0.987                                   | 0.894                 | 0.893                 | 0.927                                   | 0.930                                   | 0.864                 | 0.879                 |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | -0.084 | 0.312  | 0.186  | -0.184 | -0.342 | 0.272              | 0.739              | -0.184 | 0.357             | 0.925             | 0.356                   | 0.910                   | 0.744                                   | 0.709                                   | 0.987                                   | 1                                       | 0.902                 | 0.901                 | 0.898                                   | 0.903                                   | 0.825                 | 0.841                 |
| η (10 <sup>-2</sup> )                                     | -0.170 | 0.529  | 0.386  | -0.184 | -0.222 | 0.012              | 0.792              | -0.013 | 0.073             | 0.881             | 0.075                   | 0.826                   | 0.871                                   | 0.808                                   | 0.894                                   | 0.902                                   | 1                     | 1.000                 | 0.843                                   | 0.848                                   | 0.820                 | 0.842                 |
| σ (10 <sup>-2</sup> )                                     | -0.169 | 0.528  | 0.385  | -0.183 | -0.224 | 0.011              | 0.787              | -0.014 | 0.073             | 0.876             | 0.076                   | 0.823                   | 0.875                                   | 0.811                                   | 0.893                                   | 0.901                                   | 1.000                 | 1                     | 0.839                                   | 0.844                                   | 0.816                 | 0.839                 |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | -0.306 | 0.315  | 0.282  | 0.084  | -0.365 | 0.248              | 0.744              | -0.141 | 0.402             | 0.966             | 0.405                   | 0.963                   | 0.500                                   | 0.424                                   | 0.927                                   | 0.898                                   | 0.843                 | 0.839                 | 1                                       | 1.000                                   | 0.985                 | 0.986                 |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | -0.299 | 0.319  | 0.282  | 0.072  | -0.361 | 0.248              | 0.750              | -0.141 | 0.398             | 0.969             | 0.400                   | 0.965                   | 0.509                                   | 0.435                                   | 0.930                                   | 0.903                                   | 0.848                 | 0.844                 | 1.000                                   | 1                                       | 0.983                 | 0.985                 |
| η (10 <sup>-1</sup> )                                     | -0.383 | 0.348  | 0.339  | 0.155  | -0.330 | 0.202              | 0.737              | -0.083 | 0.347             | 0.936             | 0.350                   | 0.925                   | 0.446                                   | 0.357                                   | 0.864                                   | 0.825                                   | 0.820                 | 0.816                 | 0.985                                   | 0.983                                   | 1                     | 0.999                 |
| σ (10 <sup>-1</sup> )                                     | -0.374 | 0.359  | 0.342  | 0.142  | -0.336 | 0.197              | 0.742              | -0.084 | 0.341             | 0.939             | 0.344                   | 0.928                   | 0.483                                   | 0.392                                   | 0.879                                   | 0.841                                   | 0.842                 | 0.839                 | 0.986                                   | 0.985                                   | 0.999                 | 1                     |
| η (1)   | -0.404 | 0.595  | 0.543  | 0.058  | -0.140 | 0.032              | 0.856              | 0.129  | 0.100             | 0.927             | 0.102                   | 0.860                   | 0.643                                   | 0.562                                   | 0.873                                   | 0.854                                   | 0.919                 | 0.917                 | 0.939                                   | 0.940                                   | 0.948                 | 0.955                 |
| σ (1)   | -0.385 | 0.604  | 0.541  | 0.036  | -0.146 | 0.023              | 0.852              | 0.127  | 0.087             | 0.920             | 0.090                   | 0.852                   | 0.689                                   | 0.605                                   | 0.884                                   | 0.866                                   | 0.939                 | 0.937                 | 0.928                                   | 0.930                                   | 0.934                 | 0.944                 |
| η (10)  | -0.428 | 0.732  | 0.673  | 0.036  | 0.022  | -0.054             | 0.902              | 0.300  | -0.065            | 0.868             | -0.064                  | 0.760                   | 0.688                                   | 0.618                                   | 0.810                                   | 0.803                                   | 0.906                 | 0.904                 | 0.861                                   | 0.863                                   | 0.874                 | 0.884                 |
| σ (10)  | -0.418 | 0.734  | 0.670  | 0.027  | 0.017  | -0.058             | 0.899              | 0.296  | -0.068            | 0.865             | -0.068                  | 0.757                   | 0.707                                   | 0.636                                   | 0.814                                   | 0.808                                   | 0.914                 | 0.912                 | 0.856                                   | 0.859                                   | 0.868                 | 0.879                 |
| η (100)   | -0.495 | 0.788  | 0.774  | 0.145  | 0.123  | -0.102             | 0.889              | 0.435  | -0.145            | 0.790             | -0.146                  | 0.661                   | 0.589                                   | 0.520                                   | 0.699                                   | 0.688                                   | 0.813                 | 0.810                 | 0.792                                   | 0.793                                   | 0.825                 | 0.831                 |
| σ (100)   | -0.492 | 0.790  | 0.774  | 0.141  | 0.123  | -0.105             | 0.889              | 0.435  | -0.148            | 0.790             | -0.148                  | 0.661                   | 0.595                                   | 0.527                                   | 0.701                                   | 0.690                                   | 0.816                 | 0.813                 | 0.791                                   | 0.792                                   | 0.823                 | 0.829                 |
| η (1000)  | -0.542 | 0.925  | 0.941  | 0.183  | 0.447  | -0.275             | 0.784              | 0.753  | -0.445            | 0.482             | -0.447                  | 0.293                   | 0.471                                   | 0.431                                   | 0.381                                   | 0.386                                   | 0.567                 | 0.565                 | 0.463                                   | 0.465                                   | 0.512                 | 0.518                 |
| σ (1000)  | -0.547 | 0.923  | 0.942  | 0.190  | 0.456  | -0.272             | 0.784              | 0.758  | -0.444            | 0.479             | -0.447                  | 0.290                   | 0.451                                   | 0.413                                   | 0.371                                   | 0.376                                   | 0.554                 | 0.552                 | 0.460                                   | 0.462                                   | 0.511                 | 0.516                 |
| η (10000)   | -0.534 | 0.959  | 0.962  | 0.132  | 0.668  | -0.396             | 0.666              | 0.897  | -0.632            | 0.254             | -0.636                  | 0.040                   | 0.372                                   | 0.356                                   | 0.163                                   | 0.181                                   | 0.381                 | 0.379                 | 0.224                                   | 0.226                                   | 0.273                 | 0.279                 |
| σ (10000)   | -0.512 | 0.967  | 0.957  | 0.104  | 0.645  | -0.400             | 0.673              | 0.880  | -0.632            | 0.268             | -0.635                  | 0.055                   | 0.436                                   | 0.416                                   | 0.197                                   | 0.216                                   | 0.424                 | 0.423                 | 0.234                                   | 0.237                                   | 0.279                 | 0.288                 |
| η (50000)   | -0.343 | 0.949  | 0.844  | -0.125 | 0.539  | -0.394             | 0.689              | 0.734  | -0.618            | 0.331             | -0.621                  | 0.134                   | 0.709                                   | 0.647                                   | 0.340                                   | 0.373                                   | 0.602                 | 0.604                 | 0.270                                   | 0.275                                   | 0.283                 | 0.306                 |
| σ (50000)   | -0.341 | 0.948  | 0.842  | -0.127 | 0.535  | -0.393             | 0.689              | 0.731  | -0.616            | 0.333             | -0.619                  | 0.137                   | 0.713                                   | 0.687                                   | 0.343                                   | 0.376                                   | 0.605                 | 0.607                 | 0.271                                   | 0.277                                   | 0.285                 | 0.308                 |
| η (100000)  | -0.295 | 0.920  | 0.846  | -0.094 | 0.740  | -0.368             | 0.553              | 0.881  | -0.709            | 0.088             | -0.717                  | -0.132                  | 0.513                                   | 0.496                                   | 0.108                                   | 0.136                                   | 0.350                 | 0.352                 | 0.042                                   | 0.046                                   | 0.066                 | 0.084                 |
| σ (100000)  | -0.295 | 0.920  | 0.846  | -0.094 | 0.740  | -0.368             | 0.553              | 0.881  | -0.709            | 0.088             | -0.717                  | -0.132                  | 0.513                                   | 0.496                                   | 0.108                                   | 0.136                                   | 0.350                 | 0.352                 | 0.042                                   | 0.046                                   | 0.066                 | 0.084                 |
| σ <sub>crit.rhéol.équil.</sub>                            | 0.037  | 0.405  | 0.217  | -0.368 | -0.197 | 0.159              | 0.732              | -0.082 | 0.136             | 0.808             | 0.133                   | 0.756                   | 0.903                                   | 0.896                                   | 0.898                                   | 0.943                                   | 0.907                 | 0.908                 | 0.732                                   | 0.740                                   | 0.649                 | 0.676                 |
| σ <sub>crit.rhéol.</sub>                                  | -0.191 | 0.421  | 0.391  | -0.063 | 0.000  | 0.311              | 0.805              | 0.124  | 0.163             | 0.829             | 0.152                   | 0.751                   | 0.347                                   | 0.294                                   | 0.695                                   | 0.675                                   | 0.674                 | 0.669                 | 0.843                                   | 0.842                                   | 0.868                 | 0.861                 |
| σ <sub>crit.équil.</sub>                                  | 0.024  | 0.189  | 0.035  | -0.153 | -0.385 | -0.063             | 0.273              | -0.215 | 0.126             | 0.412             | 0.135                   | 0.431                   | 0.837                                   | 0.799                                   | 0.624                                   | 0.648                                   | 0.693                 | 0.699                 | 0.379                                   | 0.386                                   | 0.311                 | 0.350                 |
| η <sub>0</sub> équil.                                     | 0.049  | 0.622  | 0.400  | -0.459 | 0.170  | -0.221             | 0.551              | 0.257  | -0.385            | 0.385             | -0.389                  | 0.268                   | 0.957                                   | 0.943                                   | 0.496                                   | 0.549                                   | 0.738                 | 0.742                 | 0.284                                   | 0.293                                   | 0.244                 | 0.282                 |
| η <sub>0</sub>  | -0.001 | 0.562  | 0.402  | -0.253 | 0.187  | -0.278             | 0.290              | 0.335  | -0.401            | 0.107             | -0.402                  | 0.013                   | 0.830                                   | 0.767                                   | 0.327                                   | 0.343                                   | 0.538                 | 0.545                 | 0.075                                   | 0.081                                   | 0.048                 | 0.089                 |
| η <sub>∞</sub>  | -0.266 | 0.898  | 0.742  | -0.257 | 0.499  | -0.354             | 0.683              | 0.629  | -0.588            | 0.368             | -0.572                  | 0.185                   | 0.772                                   | 0.746                                   | 0.404                                   | 0.440                                   | 0.655                 | 0.656                 | 0.300                                   | 0.306                                   | 0.296                 | 0.321                 |
| λ <sub>équil.</sub>                                       | -0.074 | 0.330  | 0.283  | -0.178 | 0.681  | -0.623             | -0.220             | 0.552  | -0.866            | -0.602            | -0.866                  | -0.711                  | -0.085                                  | -0.047                                  | -0.675                                  | -0.641                                  | -0.340                | -0.339                | -0.657                                  | -0.655                                  | -0.584                | -0.580                |
| λ   | -0.189 | -0.088 | -0.078 | 0.057  | 0.000  | -0.594             | -0.421             | -0.033 | -0.443            | -0.447            | -0.427                  | -0.411                  | -0.145                                  | -0.123                                  | -0.507                                  | -0.493                                  | -0.278                | -0.276                | -0.485                                  | -0.485                                  | -0.421                | -0.418                |
| γ <sub>rhéol.équil.</sub>                                 | -0.120 | -0.277 | -0.208 | 0.231  | -0.562 | 0.667              | 0.231              | -0.432 | 0.840             | 0.579             | 0.837                   | 0.675                   | -0.011                                  | -0.068                                  | 0.660                                   | 0.607                                   | 0.286                 | 0.284                 | 0.675                                   | 0.671                                   | 0.619                 | 0.609                 |
| γ <sub>rhéol.</sub>                                       | 0.205  | -0.046 | -0.045 | -0.065 | 0.000  | 0.712              | 0.286              | 0.006  | 0.479             | 0.303             | 0.458                   | 0.279                   | 0.072                                   | 0.061                                   | 0.430                                   | 0.418                                   | 0.136                 | 0.136                 | 0.358                                   | 0.357                                   | 0.293                 | 0.292                 |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> ·10 <sup>-2</sup> ) | -0.038 | -0.539 | -0.412 | 0.445  | -0.644 | 0.515              | -0.176             | -0.549 | 0.882             | 0.234             | 0.889                   | 0.395                   | -0.295                                  | -0.346                                  | 0.352                                   | 0.287                                   | -0.038                | -0.038                | 0.375                                   | 0.369                                   | 0.329                 | 0.316                 |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> ·10 <sup>-1</sup> ) | -0.577 | 0.072  | 0.293  | 0.659  | 0.023  | -0.303             | -0.248             | 0.248  | -0.140            | -0.243            | -0.129                  | -0.215                  | -0.471                                  | -0.597                                  | -0.353                                  | -0.460                                  | -0.253                | -0.253                | -0.086                                  | -0.098                                  | 0.056                 | 0.039                 |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> ·10 <sup>-1</sup> ) | -0.207 | 0.692  | 0.622  | -0.196 | 0.755  | -0.431             | 0.194              | 0.790  | -0.826            | -0.277            | -0.835                  | -0.460                  | 0.307                                   | 0.296                                   | -0.230                                  | -0.207                                  | 0.025                 | 0.029                 | -0.331                                  | -0.328                                  | -0.298                | -0.281                |
| n (10 <sup>-2</sup> ·10 <sup>-1</sup> )                   | -0.440 | -0.386 | -0.116 | 0.777  | -0.293 | 0.241              | -0.346             | -0.125 | 0.490             | -0.140            | 0.496                   | -0.031                  | -0.711                                  | -0.788                                  | -0.161                                  | -0.261                                  | -0.412                | -0.413                | 0.051                                   | 0.039                                   | 0.116                 | 0.089                 |
| n (10 <sup>-1</sup> ·10 <sup>-1</sup> )                   |        |        |        |        |        |                    |                    |        |                   |                   |                         |                         |   |   |   |   |                       |                       |   |   |                       |                       |

|                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| J <sub>0</sub>          | 0,354  | -0,875 | -0,773 | 0,095  | -0,469 | 0,485  | -0,738 | -0,578 | 0,555  | -0,490 | 0,551  | -0,325 | -0,547 | -0,551 | -0,419 | -0,457 | -0,584 | -0,581 | -0,415 | -0,420 | -0,402 | -0,408 |
| J <sub>max</sub>        | 0,295  | -0,820 | -0,668 | 0,411  | -0,488 | 0,237  | -0,790 | -0,528 | 0,519  | -0,519 | 0,527  | -0,340 | -0,616 | -0,632 | -0,422 | -0,473 | -0,614 | -0,611 | -0,402 | -0,409 | -0,392 | -0,407 |
| J <sub>KV</sub>         | 0,305  | -0,824 | -0,677 | 0,392  | -0,482 | 0,237  | -0,788 | -0,530 | 0,501  | -0,523 | 0,508  | -0,347 | -0,605 | -0,616 | -0,432 | -0,479 | -0,612 | -0,608 | -0,411 | -0,418 | -0,398 | -0,407 |
| J <sub>e</sub>          | 0,248  | -0,760 | -0,593 | 0,498  | -0,475 | 0,164  | -0,768 | -0,486 | 0,513  | -0,494 | 0,524  | -0,317 | -0,618 | -0,644 | -0,387 | -0,445 | -0,594 | -0,591 | -0,365 | -0,372 | -0,362 | -0,372 |
| %J <sub>M</sub>         | 0,506  | -0,369 | -0,540 | -0,768 | -0,150 | 0,475  | -0,081 | -0,401 | 0,146  | -0,027 | 0,126  | 0,000  | 0,210  | 0,274  | -0,020 | 0,035  | 0,035  | 0,036  | -0,135 | -0,129 | -0,163 | -0,149 |
| %J <sub>KV</sub>        | 0,356  | -0,846 | -0,790 | 0,012  | -0,421 | 0,320  | -0,621 | -0,612 | 0,374  | -0,384 | 0,371  | -0,236 | -0,511 | -0,447 | -0,409 | -0,400 | -0,527 | -0,527 | -0,363 | -0,364 | -0,343 | -0,354 |
| %J <sub>e</sub>         | -0,508 | 0,799  | 0,842  | 0,368  | 0,381  | -0,466 | 0,494  | 0,644  | -0,345 | 0,294  | -0,333 | 0,172  | 0,271  | 0,193  | 0,309  | 0,275  | 0,368  | 0,367  | 0,332  | 0,330  | 0,330  | 0,332  |
| %R                      | 0,508  | -0,799 | -0,842 | -0,368 | -0,381 | 0,466  | -0,494 | -0,644 | 0,345  | -0,294 | 0,333  | -0,172 | -0,271 | -0,193 | -0,309 | -0,275 | -0,368 | -0,367 | -0,332 | -0,330 | -0,330 | -0,332 |
| G <sub>1</sub>          | -0,485 | 0,991  | 0,958  | 0,077  | 0,625  | -0,448 | 0,686  | 0,847  | -0,622 | 0,310  | -0,623 | 0,106  | 0,492  | 0,460  | 0,277  | 0,291  | 0,475  | 0,474  | 0,278  | 0,281  | 0,298  | 0,309  |
| 90%G <sub>1</sub>       | -0,485 | 0,991  | 0,958  | 0,077  | 0,625  | -0,448 | 0,686  | 0,847  | -0,622 | 0,310  | -0,623 | 0,106  | 0,492  | 0,460  | 0,277  | 0,291  | 0,475  | 0,474  | 0,278  | 0,281  | 0,298  | 0,309  |
| 190%G <sub>1</sub>      | -0,370 | 0,189  | 0,355  | 0,567  | 0,269  | -0,538 | -0,317 | 0,430  | -0,366 | -0,511 | -0,351 | -0,544 | -0,372 | -0,398 | -0,565 | -0,597 | -0,425 | -0,424 | -0,472 | -0,477 | -0,411 | -0,418 |
| G <sub>2</sub>          | -0,350 | 0,863  | 0,856  | 0,030  | 0,853  | -0,451 | 0,407  | 0,974  | -0,805 | -0,110 | -0,813 | -0,332 | 0,238  | 0,246  | -0,146 | -0,117 | 0,081  | 0,082  | -0,152 | -0,149 | -0,110 | -0,102 |
| 90%G <sub>2</sub>       | -0,350 | 0,863  | 0,856  | 0,030  | 0,853  | -0,451 | 0,407  | 0,974  | -0,805 | -0,110 | -0,813 | -0,332 | 0,238  | 0,246  | -0,146 | -0,117 | 0,081  | 0,082  | -0,152 | -0,149 | -0,110 | -0,102 |
| 190%G <sub>2</sub>      | -0,303 | 0,277  | 0,389  | 0,555  | 0,205  | -0,709 | -0,305 | 0,381  | -0,441 | -0,435 | -0,419 | -0,447 | -0,162 | -0,254 | -0,404 | -0,465 | -0,215 | -0,212 | -0,348 | -0,354 | -0,282 | -0,280 |
| %G                      | 0,164  | 0,305  | 0,259  | -0,363 | 0,727  | -0,326 | -0,080 | 0,569  | -0,800 | -0,508 | -0,814 | -0,647 | -0,066 | -0,001 | -0,593 | -0,543 | -0,342 | -0,342 | -0,601 | -0,598 | -0,552 | -0,550 |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | 0,192  | -0,113 | -0,217 | -0,450 | -0,293 | 0,756  | 0,485  | -0,324 | 0,513  | 0,633  | 0,491  | 0,631  | 0,374  | 0,406  | 0,632  | 0,666  | 0,475  | 0,473  | 0,777  | 0,583  | 0,525  | 0,531  |
| %G <sub>2</sub> (100)   | 0,239  | -0,204 | -0,327 | -0,550 | -0,257 | 0,725  | 0,374  | -0,369 | 0,444  | 0,512  | 0,421  | 0,519  | 0,302  | 0,360  | 0,497  | 0,545  | 0,359  | 0,357  | 0,439  | 0,445  | 0,390  | 0,394  |
| %G <sub>2</sub> (200)   | 0,205  | -0,175 | -0,266 | -0,406 | -0,355 | 0,462  | 0,268  | -0,437 | 0,507  | 0,459  | 0,498  | 0,497  | 0,184  | 0,217  | 0,405  | 0,431  | 0,276  | 0,273  | 0,349  | 0,352  | 0,251  | 0,294  |
| %G <sub>2</sub> (500)   | 0,252  | -0,281 | -0,399 | -0,569 | -0,232 | 0,683  | 0,285  | -0,403 | 0,423  | 0,433  | 0,405  | 0,453  | 0,183  | 0,266  | 0,407  | 0,464  | 0,234  | 0,231  | 0,350  | 0,356  | 0,289  | 0,289  |
| G' <sub>1</sub>         | -0,594 | 0,930  | 0,988  | 0,323  | 0,599  | -0,443 | 0,563  | 0,890  | -0,559 | 0,199  | -0,557 | 0,013  | 0,276  | 0,223  | 0,159  | 0,145  | 0,309  | 0,308  | 0,212  | 0,212  | 0,253  | 0,256  |
| G' <sub>2</sub>         | -0,446 | 0,819  | 0,859  | 0,204  | 0,831  | -0,451 | 0,339  | 0,992  | -0,519 | -0,161 | -0,759 | -0,370 | 0,075  | 0,070  | -0,218 | -0,208 | -0,024 | -0,025 | -0,172 | -0,172 | -0,114 | -0,114 |
| G''                     | 0,274  | 0,145  | 0,087  | -0,433 | 0,661  | -0,271 | -0,168 | 0,424  | -0,733 | -0,547 | -0,748 | -0,660 | -0,162 | -0,076 | -0,662 | -0,603 | -0,426 | -0,426 | -0,653 | -0,650 | -0,607 | -0,609 |
| tan δ <sub>1</sub>      | -0,627 | 0,102  | 0,355  | 0,967  | -0,081 | -0,244 | -0,168 | 0,251  | 0,134  | -0,115 | 0,154  | -0,079 | -0,389 | -0,494 | -0,066 | -0,162 | -0,187 | -0,186 | 0,068  | 0,058  | 0,123  | 0,110  |
| tan δ <sub>2</sub>      | -0,363 | -0,279 | -0,637 | 0,851  | -0,214 | -0,117 | -0,408 | -0,060 | 0,281  | -0,265 | 0,299  | -0,172 | -0,656 | -0,716 | -0,291 | -0,373 | -0,432 | -0,433 | -0,108 | -0,118 | -0,049 | -0,073 |
| %tan δ                  | 0,425  | -0,709 | -0,677 | -0,117 | -0,158 | 0,237  | -0,471 | -0,487 | 0,248  | -0,345 | 0,245  | -0,252 | -0,679 | -0,581 | -0,535 | -0,512 | -0,596 | -0,601 | -0,385 | -0,387 | -0,366 | -0,393 |
| CMAX135                 | -0,563 | 0,879  | 0,869  | 0,177  | 0,236  | -0,223 | 0,849  | 0,561  | -0,270 | 0,687  | -0,268 | 0,540  | 0,588  | 0,512  | 0,621  | 0,607  | 0,761  | 0,759  | 0,692  | 0,693  | 0,725  | 0,733  |
| CMAX535                 | -0,635 | 0,846  | 0,870  | 0,260  | 0,254  | -0,227 | 0,830  | 0,568  | -0,240 | 0,680  | -0,237 | 0,540  | 0,438  | 0,373  | 0,571  | 0,554  | 0,675  | 0,672  | 0,696  | 0,696  | 0,735  | 0,735  |
| CMIN135                 | 0,455  | -0,961 | -0,904 | -0,038 | -0,416 | 0,402  | -0,748 | -0,696 | 0,528  | -0,459 | 0,527  | -0,279 | -0,676 | -0,627 | -0,428 | -0,442 | -0,673 | -0,673 | -0,420 | -0,424 | -0,447 | -0,465 |
| CMIN535                 | 0,554  | -0,969 | -0,944 | -0,114 | -0,481 | 0,445  | -0,752 | -0,746 | 0,553  | -0,449 | 0,550  | -0,264 | -0,528 | -0,493 | -0,358 | -0,372 | -0,589 | -0,587 | -0,415 | -0,418 | -0,454 | -0,463 |
| C+135                   | -0,547 | 0,890  | 0,880  | 0,171  | 0,262  | -0,197 | 0,847  | 0,590  | -0,269 | 0,667  | -0,269 | 0,514  | 0,595  | 0,519  | 0,621  | 0,608  | 0,746  | 0,744  | 0,672  | 0,674  | 0,698  | 0,707  |
| C+535                   | -0,624 | 0,825  | 0,859  | 0,272  | 0,240  | -0,159 | 0,839  | 0,560  | -0,190 | 0,693  | -0,189 | 0,553  | 0,417  | 0,250  | 0,584  | 0,563  | 0,667  | 0,663  | 0,713  | 0,713  | 0,725  | 0,751  |
| C-135                   | 0,522  | -0,745 | -0,675 | -0,007 | -0,224 | 0,223  | -0,798 | -0,382 | 0,187  | -0,730 | 0,182  | -0,621 | -0,494 | -0,457 | -0,671 | -0,674 | -0,699 | -0,695 | -0,718 | -0,721 | -0,695 | -0,695 |
| C-535                   | 0,513  | -0,920 | -0,881 | -0,098 | -0,293 | 0,287  | -0,822 | -0,608 | 0,361  | -0,609 | 0,359  | -0,447 | -0,668 | -0,608 | -0,564 | -0,567 | -0,755 | -0,754 | -0,586 | -0,589 | -0,612 | -0,627 |
| PMAX135                 | -0,377 | 0,689  | 0,639  | 0,099  | -0,080 | -0,053 | 0,820  | 0,243  | 0,026  | 0,839  | 0,030  | 0,758  | 0,739  | 0,647  | 0,873  | 0,853  | 0,910  | 0,910  | 0,852  | 0,854  | 0,834  | 0,849  |
| PMAX535                 | -0,484 | 0,769  | 0,767  | 0,239  | 0,026  | -0,144 | 0,783  | 0,399  | -0,062 | 0,735  | -0,057 | 0,635  | 0,647  | 0,551  | 0,763  | 0,736  | 0,808  | 0,807  | 0,760  | 0,761  | 0,754  | 0,767  |
| PMAX105                 | -0,377 | 0,679  | 0,615  | 0,038  | -0,088 | -0,035 | 0,851  | 0,212  | 0,028  | 0,877  | 0,031  | 0,795  | 0,745  | 0,663  | 0,879  | 0,866  | 0,934  | 0,933  | 0,875  | 0,878  | 0,862  | 0,877  |
| PMAX505                 | -0,432 | 0,799  | 0,757  | 0,087  | 0,104  | -0,074 | 0,878  | 0,417  | -0,091 | 0,787  | -0,091 | 0,662  | 0,694  | 0,623  | 0,784  | 0,777  | 0,845  | 0,844  | 0,780  | 0,782  | 0,768  | 0,781  |
| PMAX1005                | -0,492 | 0,826  | 0,814  | 0,155  | 0,197  | -0,077 | 0,855  | 0,519  | -0,129 | 0,715  | -0,130 | 0,576  | 0,603  | 0,538  | 0,712  | 0,702  | 0,748  | 0,747  | 0,717  | 0,719  | 0,707  | 0,717  |
| PMIN135                 | 0,324  | -0,742 | -0,657 | 0,029  | -0,002 | 0,086  | -0,876 | -0,281 | 0,080  | -0,841 | 0,078  | -0,736 | -0,790 | -0,717 | -0,831 | -0,830 | -0,938 | -0,937 | -0,820 | -0,823 | -0,812 | -0,828 |
| PMIN535                 | 0,407  | -0,816 | -0,761 | -0,054 | -0,094 | 0,149  | -0,867 | -0,406 | 0,147  | -0,775 | 0,145  | -0,650 | -0,737 | -0,665 | -0,761 | -0,757 | -0,873 | -0,872 | -0,756 | -0,759 | -0,752 | -0,767 |
| PMIN105                 | 0,315  | -0,872 | -0,603 | 0,081  | 0,002  | -0,018 | -0,913 | -0,246 | 0,015  | -0,882 | 0,016  | -0,773 | -0,790 | -0,739 | -0,869 | -0,880 | -0,941 | -0,940 | -0,848 | -0,853 | -0,829 | -0,844 |
| PMIN505                 | 0,398  | -0,745 | -0,680 | -0,022 | -0,037 | 0,033  | -0,908 | -0,320 | 0,046  | -0,860 | 0,046  | -0,747 | -0,723 | -0,662 | -0,833 | -0,834 | -0,904 | -0,902 | -0,845 | -0,848 | -0,838 | -0,850 |
| PMIN1005                | 0,484  | -0,803 | -0,480 | -0,278 | -0,138 | 0,255  | -0,740 | -0,514 | -0,237 | -0,626 | 0,232  | -0,507 | -0,527 | -0,441 | -0,580 | -0,555 | -0,690 | -0,689 | -0,647 | -0,647 | -0,677 | -0,685 |
| P+135                   | -0,354 | 0,737  | 0,667  | 0,018  | -0,013 | -0,071 | 0,853  | 0,286  | -0,039 | 0,829  | -0,037 | 0,729  | 0,770  | 0,687  | 0,844  | 0,833  | 0,919  | 0,918  | 0,820  | 0,822  | 0,803  | 0,820  |
| P+535                   | -0,467 | 0,804  | 0,785  | 0,162  | 0,077  | -0,143 | 0,823  | 0,425  | -0,103 | 0,746  | -0,100 | 0,631  | 0,662  | 0,572  | 0,748  | 0,727  | 0,821  | 0,820  | 0,753  | 0,754  | 0,749  | 0,762  |
| P+105                   | -0,396 | 0,693  | 0,645  | 0,057  | -0,021 | -0,005 | 0,900  | 0,256  | 0,028  | 0,898  | 0,030  | 0,800  | 0,653  | 0,588  | 0,850  | 0,842  | 0,889  | 0,886  | 0,889  | 0,891  | 0,881  | 0,889  |
| P+505                   | -0,409 | 0,766  | 0,709  | 0,051  | 0,036  | -0,082 | 0,881  | 0,341  | -0,070 | 0,829  | -0,068 | 0,717  | 0,732  | 0,662  | 0,818  | 0,813  | 0,896  | 0,895  | 0,817  | 0,820  | 0,809  | 0,823  |
| P+1005                  | -0,503 | 0,851  | 0,850  | 0,180  | 0,248  | -0,109 | 0,830  | 0,578  | -0,175 | 0,658  | -0,176 | 0,509  | 0,577  | 0,510  | 0,657  | 0,646  | 0,703  | 0,701  | 0,662  | 0,663  | 0,655  | 0,665  |
| P-135                   | 0,373  | -0,827 | -0,747 | 0,014  | -0,144 | 0,208  | -0,875 | -0,403 | 0,205  | -0,780 | 0,202  | -0,653 | -0,737 | -0,682 | -0,757 | -0,763 | -0,868 | -0,866 | -0,749 | -0,753 | -0,735 | -0,748 |
| P-535                   | 0,470  | -0,897 | -0,867 | -0,111 | -0,279 | 0,270  | -0,831 | -0,575 | 0,292  | -0,654 | 0,288  | -0,503 | -0,617 | -0,563 | -0,622 | -0,624 | -0,731 | -0,730 | -0,633 | -0,636 | -0,628 | -0,638 |
| P-105                   | 0,464  | -0,812 | -0,751 | -0,037 | -0,109 | 0,224  | -0,862 | -0,387 | 0,199  | -0,791 | 0,195  | -0,674 | -0,689 | -0,624 | -0,749 | -0,746 | -0,860 | -0,858 | -0,773 | -0,775 | -0,774 | -0,785 |
| P-505                   | 0,513  | -0,839 | -0,797 | -0,118 | -0,130 | 0,296  | -0,803 | -0,441 | 0,228  | -0,718 | 0,221  | -0,603 | -0,672 | -0,595 | -0,697 | -0,687 | -0,823 | -0,822 | -0,716 | -0,718 | -0,721 | -0,734 |
| P-1005                  | 0,437  | -0,886 | -0,845 | -0,08  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |

|   | $\eta$ (1) | $\sigma$ (1) | $\eta$ (10) | $\sigma$ (10) | $\eta$ (100) | $\sigma$ (100) | $\eta$ (1000) | $\sigma$ (1000) | $\eta$ (10000) | $\sigma$ (10000) | $\eta$ (50000) | $\sigma$ (50000) | $\eta$ (100000) | $\sigma$ (100000) | $\sigma_{\text{crit.rho.}\eta_{\text{equil}}}$ | $\sigma_{\text{crit.rho.}\sigma_{\text{equil}}}$ | $\sigma_{\text{crit.rho.}\eta_0 \text{ equil.}}$ | $\eta_e$ | $\lambda_{\text{equil.}}$ | $\lambda$ | $\gamma_{\text{rho.}\eta_{\text{equil.}}}$ |        |        |
|---|------------|--------------|-------------|---------------|--------------|----------------|---------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|--|--|--|----------|---------------------------|-----------|--|--------|--------|
| pH  | -0.404     | -0.385       | -0.428      | -0.418        | -0.495       | -0.492         | -0.542        | -0.547          | -0.534         | -0.512           | -0.343         | -0.341           | -0.295          | -0.295            | 0.037  | -0.191   | 0.024  | 0.049    | -0.001                    | -0.266    | -0.074                                     | -0.189 | -0.120 |
| G   | 0.595      | 0.604        | 0.732       | 0.734         | 0.788        | 0.790          | 0.925         | 0.923           | 0.959          | 0.967            | 0.949          | 0.948            | 0.920           | 0.920             | 0.405  | 0.421  | 0.189  | 0.622    | 0.562                     | 0.898     | 0.330                                      | -0.088 | -0.277 |
| G'  | 0.543      | 0.541        | 0.673       | 0.670         | 0.774        | 0.774          | 0.941         | 0.942           | 0.962          | 0.957            | 0.844          | 0.842            | 0.846           | 0.846             | 0.217  | 0.391  | 0.035  | 0.400    | 0.402                     | 0.742     | 0.283                                      | -0.078 | -0.208 |
| Tan $\delta$                                    | 0.058      | 0.036        | 0.036       | 0.027         | 0.145        | 0.141          | 0.183         | 0.190           | 0.132          | 0.104            | -0.125         | -0.127           | -0.094          | -0.368            | -0.063   | -0.153   | -0.459   | -0.253   | -0.257                    | -0.178    | 0.057                                      | 0.231  |        |
| Pic G'  | -0.140     | -0.146       | 0.022       | 0.017         | 0.123        | 0.123          | 0.447         | 0.456           | 0.668          | 0.645            | 0.539          | 0.535            | 0.740           | -0.740            | 0.000  | -0.385   | 0.170  | 0.187    | 0.499                     | 0.681     | 0.000                                      | -0.562 |        |
| $\gamma_{90\%G}$                                | 0.032      | 0.023        | -0.054      | -0.058        | -0.102       | -0.105         | -0.275        | -0.272          | -0.396         | -0.400           | -0.394         | -0.393           | -0.368          | -0.368            | 0.159  | 0.311  | -0.063   | -0.221   | -0.278                    | -0.354    | -0.623                                     | -0.594 | 0.667  |
| $\sigma_{90\%G}$                                | 0.856      | 0.852        | 0.902       | 0.899         | 0.889        | 0.889          | 0.784         | 0.784           | 0.666          | 0.673            | 0.689          | 0.689            | 0.553           | 0.553             | 0.732  | 0.805  | 0.273  | 0.551    | 0.290                     | 0.683     | -0.220                                     | -0.421 | 0.231  |
| $G-G'$  | 0.129      | 0.127        | 0.300       | 0.296         | 0.435        | 0.435          | 0.753         | 0.758           | 0.897          | 0.880            | 0.734          | 0.731            | 0.881           | 0.881             | -0.082   | 0.124  | -0.215   | 0.257    | 0.335                     | 0.629     | 0.552                                      | -0.033 | -0.432 |
| $\gamma_{G-G'}$                                 | 0.100      | 0.087        | -0.065      | -0.068        | -0.145       | -0.148         | -0.445        | -0.444          | -0.632         | -0.632           | -0.618         | -0.616           | -0.709          | -0.709            | 0.136  | 0.163  | 0.126  | -0.385   | -0.401                    | -0.568    | -0.866                                     | -0.443 | 0.840  |
| $\sigma_{G-G'}$                                 | 0.927      | 0.920        | 0.868       | 0.865         | 0.790        | 0.790          | 0.482         | 0.479           | 0.254          | 0.268            | 0.331          | 0.333            | 0.088           | 0.088             | 0.808  | 0.829  | 0.412  | 0.385    | 0.107                     | 0.368     | -0.602                                     | -0.447 | 0.579  |
| $\gamma_{G-G'-90\%G}$                           | 0.102      | 0.090        | -0.064      | -0.068        | -0.146       | -0.148         | -0.447        | -0.447          | -0.636         | -0.635           | -0.621         | -0.619           | -0.717          | -0.717            | 0.133  | 0.152  | 0.135  | -0.389   | -0.402                    | -0.572    | -0.866                                     | -0.427 | 0.837  |
| $\sigma_{G-G'-90\%G}$                           | 0.860      | 0.852        | 0.760       | 0.757         | 0.661        | 0.661          | 0.293         | 0.290           | 0.040          | 0.055            | 0.134          | 0.137            | -0.132          | -0.132            | 0.756  | 0.751  | 0.431  | 0.268    | 0.013                     | 0.185     | -0.711                                     | -0.411 | 0.675  |
| $\eta_{\text{equil.}} (10^{-3})$                | 0.643      | 0.689        | 0.688       | 0.707         | 0.589        | 0.595          | 0.471         | 0.451           | 0.372          | 0.436            | 0.709          | 0.713            | 0.513           | 0.513             | 0.903  | 0.347  | 0.837  | 0.957    | 0.830                     | 0.772     | -0.085                                     | -0.145 | -0.011 |
| $\sigma_{\text{equil.}} (10^{-3})$              | 0.562      | 0.605        | 0.618       | 0.636         | 0.520        | 0.527          | 0.431         | 0.413           | 0.356          | 0.416            | 0.684          | 0.687            | 0.496           | 0.496             | 0.896  | 0.294  | 0.799  | 0.943    | 0.767                     | 0.746     | -0.047                                     | -0.123 | -0.068 |
| $\eta_{\text{equil.}} (10^{-2})$                | 0.873      | 0.884        | 0.810       | 0.814         | 0.699        | 0.701          | 0.381         | 0.371           | 0.163          | 0.197            | 0.340          | 0.343            | 0.108           | 0.108             | 0.898  | 0.695  | 0.624  | 0.496    | 0.327                     | 0.404     | -0.675                                     | -0.507 | 0.600  |
| $\sigma_{\text{equil.}} (10^{-2})$              | 0.854      | 0.866        | 0.803       | 0.808         | 0.688        | 0.690          | 0.386         | 0.376           | 0.181          | 0.216            | 0.373          | 0.376            | 0.136           | 0.136             | 0.943  | 0.675  | 0.648  | 0.549    | 0.343                     | 0.440     | -0.641                                     | -0.493 | 0.607  |
| $\eta (10^{-2})$                                | 0.919      | 0.939        | 0.906       | 0.914         | 0.813        | 0.816          | 0.567         | 0.554           | 0.381          | 0.424            | 0.602          | 0.605            | 0.350           | 0.350             | 0.907  | 0.674  | 0.693  | 0.738    | 0.538                     | 0.655     | -0.340                                     | -0.278 | 0.286  |
| $\sigma (10^{-2})$                              | 0.917      | 0.937        | 0.904       | 0.912         | 0.810        | 0.813          | 0.565         | 0.552           | 0.379          | 0.423            | 0.604          | 0.607            | 0.352           | 0.352             | 0.908  | 0.669  | 0.699  | 0.742    | 0.545                     | 0.656     | -0.339                                     | -0.276 | 0.284  |
| $\eta_{\text{equil.}} (10^{-1})$                | 0.939      | 0.928        | 0.861       | 0.856         | 0.792        | 0.791          | 0.463         | 0.460           | 0.224          | 0.234            | 0.270          | 0.271            | 0.042           | 0.042             | 0.732  | 0.843  | 0.379  | 0.284    | 0.075                     | 0.300     | -0.657                                     | -0.485 | 0.675  |
| $\sigma_{\text{equil.}} (10^{-1})$              | 0.940      | 0.930        | 0.863       | 0.859         | 0.793        | 0.792          | 0.465         | 0.462           | 0.226          | 0.237            | 0.275          | 0.277            | 0.046           | 0.046             | 0.740  | 0.842  | 0.386  | 0.293    | 0.081                     | 0.366     | -0.655                                     | -0.485 | 0.671  |
| $\eta (10^{-1})$                                | 0.948      | 0.934        | 0.874       | 0.868         | 0.825        | 0.823          | 0.512         | 0.511           | 0.273          | 0.279            | 0.283          | 0.285            | 0.066           | 0.066             | 0.649  | 0.868  | 0.311  | 0.244    | 0.048                     | 0.296     | -0.584                                     | -0.421 | 0.619  |
| $\sigma (10^{-1})$                              | 0.955      | 0.944        | 0.884       | 0.879         | 0.831        | 0.829          | 0.518         | 0.516           | 0.279          | 0.288            | 0.306          | 0.308            | 0.084           | 0.084             | 0.676  | 0.861  | 0.350  | 0.282    | 0.089                     | 0.321     | -0.580                                     | -0.418 | 0.609  |
| $\eta$ (1)                                      | I          | 0.998        | 0.800       | 0.979         | 0.936        | 0.936          | 0.698         | 0.693           | 0.497          | 0.514            | 0.559          | 0.561            | 0.342           | 0.342             | 0.762  | 0.843  | 0.425  | 0.494    | 0.299                     | 0.566     | -0.407                                     | -0.356 | 0.426  |
| $\sigma$ (1)                                    | 0.998      | I            | 0.982       | 0.982         | 0.932        | 0.933          | 0.698         | 0.691           | 0.499          | 0.521            | 0.586          | 0.587            | 0.364           | 0.364             | 0.791  | 0.821  | 0.475  | 0.543    | 0.355                     | 0.596     | -0.394                                     | -0.347 | 0.405  |
| $\eta$ (10)                                     | 0.980      | 0.982        | I           | 1.000         | 0.977        | 0.978          | 0.812         | 0.807           | 0.645          | 0.665            | 0.701          | 0.702            | 0.509           | 0.509             | 0.758  | 0.807  | 0.424  | 0.582    | 0.398                     | 0.688     | -0.274                                     | -0.317 | 0.294  |
| $\sigma$ (10)                                   | 0.979      | 0.982        | 1.000       | I             | 0.974        | 0.976          | 0.810         | 0.804           | 0.644          | 0.664            | 0.710          | 0.711            | 0.516           | 0.516             | 0.770  | 0.797  | 0.445  | 0.602    | 0.421                     | 0.699     | -0.269                                     | -0.313 | 0.286  |
| $\eta$ (100)                                    | 0.936      | 0.932        | 0.977       | 0.974         | I            | 1.000          | 0.900         | 0.898           | 0.747          | 0.756            | 0.727          | 0.727            | 0.568           | 0.568             | 0.642  | 0.789  | 0.308  | 0.506    | 0.345                     | 0.671     | -0.191                                     | -0.296 | 0.226  |
| $\sigma$ (100)                                  | 0.936      | 0.933        | 0.978       | 0.976         | 1.000        | I              | 0.900         | 0.898           | 0.748          | 0.757            | 0.731          | 0.731            | 0.572           | 0.572             | 0.642  | 0.787  | 0.314  | 0.513    | 0.353                     | 0.676     | -0.189                                     | -0.295 | 0.223  |
| $\eta$ (1000)                                   | 0.698      | 0.698        | 0.812       | 0.810         | 0.900        | 0.900          | I             | 1.000           | 0.952          | 0.953            | 0.864          | 0.862            | 0.798           | 0.798             | 0.420  | 0.549  | 0.165  | 0.497    | 0.411                     | 0.757     | 0.144                                      | -0.166 | -0.084 |
| $\sigma$ (1000)                                 | 0.693      | 0.691        | 0.807       | 0.804         | 0.898        | 0.898          | 1.000         | I               | 0.953          | 0.952            | 0.855          | 0.853            | 0.793           | 0.793             | 0.405  | 0.553  | 0.143  | 0.477    | 0.390                     | 0.746     | 0.144                                      | -0.170 | -0.087 |
| $\eta$ (10000)                                  | 0.497      | 0.499        | 0.645       | 0.644         | 0.747        | 0.748          | 0.952         | 0.953           | I              | 0.997            | 0.899          | 0.897            | 0.903           | 0.903             | 0.263  | 0.362  | 0.062  | 0.480    | 0.442                     | 0.802     | 0.377                                      | -0.087 | -0.293 |
| $\sigma$ (10000)                                | 0.514      | 0.521        | 0.663       | 0.664         | 0.756        | 0.757          | 0.953         | 0.952           | 0.997          | I                | 0.928          | 0.926            | 0.921           | 0.921             | 0.313  | 0.355  | 0.130  | 0.543    | 0.507                     | 0.838     | 0.374                                      | -0.085 | -0.300 |
| $\eta$ (50000)                                  | 0.559      | 0.586        | 0.701       | 0.710         | 0.727        | 0.731          | 0.864         | 0.855           | 0.899          | 0.928            | I              | 1.000            | 0.945           | 0.945             | 0.535  | 0.324  | 0.430  | 0.810    | 0.763                     | 0.972     | 0.360                                      | -0.075 | -0.333 |
| $\sigma$ (50000)                                | 0.561      | 0.587        | 0.702       | 0.711         | 0.727        | 0.731          | 0.862         | 0.853           | 0.897          | 0.926            | 1.000          | I                | 0.944           | 0.944             | 0.538  | 0.324  | 0.414  | 0.813    | 0.765                     | 0.973     | 0.358                                      | -0.075 | -0.332 |
| $\eta$ (100000)                                 | 0.342      | 0.364        | 0.509       | 0.516         | 0.568        | 0.572          | 0.798         | 0.793           | 0.903          | 0.921            | 0.945          | 0.944            | I               | 1.000             | 0.311  | 0.215  | 0.196  | 0.675    | 0.705                     | 0.905     | 0.492                                      | -0.101 | -0.426 |
| $\sigma$ (100000)                               | 0.342      | 0.364        | 0.509       | 0.516         | 0.568        | 0.572          | 0.798         | 0.793           | 0.903          | 0.921            | 0.945          | 0.944            | 1.000           | I                 | 0.311  | 0.215  | 0.196  | 0.675    | 0.705                     | 0.905     | 0.492                                      | -0.101 | -0.426 |
| $\sigma_{\text{crit.rho.}\eta_{\text{equil.}}}$ | 0.762      | 0.791        | 0.758       | 0.770         | 0.642        | 0.647          | 0.420         | 0.405           | 0.263          | 0.313            | 0.535          | 0.538            | 0.311           | 0.311             | I  | 0.537  | 0.770  | 0.771    | 0.574                     | 0.604     | -0.428                                     | -0.376 | 0.362  |
| $\sigma_{\text{crit.rho.}\sigma}$               | 0.843      | 0.821        | 0.807       | 0.797         | 0.789        | 0.787          | 0.549         | 0.553           | 0.362          | 0.355            | 0.324          | 0.324            | 0.215           | 0.215             | 0.537  | I  | -0.004   | 0.209    | 0.001                     | 0.333     | -0.417                                     | -0.569 | 0.492  |
| $\sigma_{\text{crit.rho.}\eta_0}$               | 0.425      | 0.475        | 0.424       | 0.445         | 0.308        | 0.314          | 0.165         | 0.143           | 0.062          | 0.130            | 0.409          | 0.414            | 0.196           | 0.196             | 0.770  | -0.004   | I  | 0.756    | 0.724                     | 0.471     | -0.246                                     | 0.001  | 0.120  |
| $\eta_0 \text{ equil.}$                         | 0.494      | 0.543        | 0.582       | 0.602         | 0.506        | 0.513          | 0.497         | 0.477           | 0.480          | 0.543            | 0.810          | 0.813            | 0.675           | 0.675             | 0.771  | 0.209  | 0.756  | I        | 0.919                     | 0.869     | 0.190                                      | -0.043 | -0.259 |
| $\eta_0$  | 0.299      | 0.355        | 0.398       | 0.421         | 0.345        | 0.353          | 0.411         | 0.390           | 0.442          | 0.507            | 0.763          | 0.765            | 0.705           | 0.705             | 0.574  | 0.001  | 0.724  | 0.919    | I                         | 0.806     | 0.280                                      | 0.000  | -0.317 |
| $\eta_e$  | 0.566      | 0.596        | 0.688       | 0.699         | 0.671        | 0.676          | 0.757         | 0.746           | 0.802          | 0.838            | 0.972          | 0.973            | 0.905           | 0.905             | 0.604  | 0.333  | 0.471  | 0.869    | 0.806                     | I         | 0.336                                      | -0.124 | -0.306 |
| $\lambda_{\text{equil.}}$                       | -0.407     | -0.394       | -0.244      | -0.269        | -0.191       | -0.189         | 0.144         | 0.144           | 0.377          | 0.374            | 0.360          | 0.358            | 0.492           | 0.492             | -0.428   | -0.417   | -0.246   | 0.190    | 0.280                     | 0.336     | I  | 0.508  | -0.945 |
| $\lambda$                                       | -0.356     | -0.347       | -0.317      | -0.313        | -0.296       | -0.295         | -0.166        | -0.170          | -0.087         | -0.085           | -0.075         | -0.075           | -0.101          | -0.101            | -0.376   | -0.569   | 0.001  | -0.043   | 0.000                     | -0.124    | 0.508                                      | I      | -0.582 |
| $\gamma_{\text{rho.}\eta_{\text{equil.}}}$      | 0.426      | 0.405        | 0.294       | 0.286         | 0.226        | 0.223          | -0.087        | -0.084          | -0.293         | -0.300           | -0.333         | -0.332           | -0.426          | -0.426            | 0.362  | 0.492  | 0.120  | -0.259   | -0.317                    | -0.306    | 0.945                                      | -0.582 | I      |
| $\gamma_{\text{rho.}\sigma}$                    | 0.214      | 0.209        | 0.179       | 0.177         | 0.156        | 0.155          | 0.044         | 0.047           | -0.024         | -0.024           | -0.032         | -0.031           | 0.045           | 0.045             | 0.326  | 0.469  | -0.006   | -0.022   | 0.000                     | 0.003     | -0.554                                     | -0.906 | 0.657  |
| $\eta_{\text{equil.}} (10^{-3}-10^{-2})$        | 0.078      | 0.057        | -0.072      | -0.080        | -0.118       | -0.122         | -0.367        | -0.363          | -0.508         | -0.522           | -0.587         | -0.586           | -0.632          | -0.632            | 0.034  | 0.117  | 0.046  | -0.506   | -0.457                    | -0.564    | -0.828                                     | -0.461 | 0.856  |
| $\sigma_{\text{equil.}} (10^{-3}-10^{-1})$      | -0.023     | -0.050       | -0.030      | -0.041        | 0.098        | 0.094          | 0.192         | 0.201           | 0.193          | 0.159            | -0.067         | -0.019           | -0.019          | -0.019            | -0.589   | 0.018  | -0.455</   |          |                           |           |  |        |        |

|                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| J <sub>0</sub>          | -0.627 | -0.630 | -0.727 | -0.726 | -0.724 | -0.727 | -0.749 | -0.747 | -0.753 | -0.760 | -0.788 | -0.788 | -0.700 | -0.700 | -0.522 | -0.430 | -0.228 | -0.580 | -0.422 | -0.780 | -0.137 | 0.012  | 0.144  |
| J <sub>max</sub>        | -0.620 | -0.627 | -0.716 | -0.718 | -0.696 | -0.699 | -0.719 | -0.716 | -0.724 | -0.737 | -0.804 | -0.804 | -0.711 | -0.711 | -0.572 | -0.518 | -0.184 | -0.664 | -0.464 | -0.824 | -0.218 | 0.059  | 0.167  |
| J <sub>kv</sub>         | -0.623 | -0.630 | -0.717 | -0.718 | -0.696 | -0.698 | -0.719 | -0.715 | -0.726 | -0.739 | -0.802 | -0.802 | -0.709 | -0.709 | -0.567 | -0.517 | -0.176 | -0.651 | -0.456 | -0.825 | -0.204 | 0.087  | 0.150  |
| J <sub>v</sub>          | -0.580 | -0.590 | -0.676 | -0.678 | -0.654 | -0.657 | -0.676 | -0.672 | -0.676 | -0.692 | -0.770 | -0.771 | -0.679 | -0.679 | -0.562 | -0.513 | -0.177 | -0.671 | -0.463 | -0.790 | -0.247 | 0.022  | 0.189  |
| %J <sub>M</sub>         | -0.183 | -0.160 | -0.216 | -0.205 | -0.302 | -0.299 | -0.365 | -0.373 | -0.365 | -0.337 | -0.150 | -0.148 | -0.183 | -0.183 | 0.157  | -0.021 | 0.111  | 0.224  | 0.133  | -0.049 | 0.106  | -0.050 | -0.099 |
| %J <sub>KV</sub>        | -0.559 | -0.569 | -0.646 | -0.649 | -0.642 | -0.646 | -0.711 | -0.707 | -0.752 | -0.766 | -0.805 | -0.805 | -0.761 | -0.761 | -0.434 | -0.368 | -0.212 | -0.563 | -0.528 | -0.828 | -0.150 | 0.297  | 0.107  |
| %J <sub>E</sub>         | 0.498  | 0.494  | 0.578  | 0.575  | 0.618  | 0.619  | 0.699  | 0.700  | 0.729  | 0.725  | 0.662  | 0.661  | 0.646  | 0.646  | 0.240  | 0.280  | 0.101  | 0.302  | 0.321  | 0.630  | 0.058  | -0.192 | -0.030 |
| %R                      | -0.498 | -0.494 | -0.578 | -0.575 | -0.618 | -0.619 | -0.699 | -0.700 | -0.729 | -0.725 | -0.662 | -0.661 | -0.646 | -0.646 | -0.240 | -0.280 | -0.101 | -0.302 | -0.321 | -0.630 | -0.058 | 0.192  | 0.030  |
| G <sub>1</sub>          | 0.549  | 0.558  | 0.691  | 0.693  | 0.754  | 0.756  | 0.914  | 0.912  | 0.959  | 0.966  | 0.934  | 0.933  | 0.920  | 0.920  | 0.381  | 0.364  | 0.178  | 0.587  | 0.551  | 0.875  | 0.310  | -0.105 | -0.254 |
| 90%G <sub>1</sub>       | 0.549  | 0.558  | 0.691  | 0.693  | 0.754  | 0.756  | 0.914  | 0.912  | 0.959  | 0.966  | 0.934  | 0.933  | 0.920  | 0.920  | 0.381  | 0.364  | 0.178  | 0.587  | 0.551  | 0.875  | 0.310  | -0.105 | -0.254 |
| 190%G <sub>1</sub>      | -0.350 | -0.356 | -0.267 | -0.271 | -0.133 | -0.135 | 0.162  | 0.168  | 0.295  | 0.271  | 0.095  | 0.092  | 0.191  | 0.191  | -0.579 | -0.539 | -0.217 | -0.240 | -0.077 | -0.022 | 0.477  | 0.419  | -0.500 |
| G <sub>2</sub>          | 0.149  | 0.159  | 0.333  | 0.335  | 0.448  | 0.450  | 0.766  | 0.767  | 0.908  | 0.905  | 0.825  | 0.822  | 0.938  | 0.938  | 0.046  | 0.087  | -0.068 | 0.433  | 0.489  | 0.731  | 0.601  | 0.035  | -0.517 |
| 90%G <sub>2</sub>       | 0.149  | 0.159  | 0.333  | 0.335  | 0.448  | 0.450  | 0.766  | 0.767  | 0.908  | 0.905  | 0.825  | 0.822  | 0.938  | 0.938  | 0.046  | 0.087  | -0.068 | 0.433  | 0.489  | 0.731  | 0.601  | 0.035  | -0.517 |
| 190%G <sub>2</sub>      | -0.196 | -0.191 | -0.130 | -0.129 | -0.048 | -0.047 | 0.153  | 0.152  | 0.269  | 0.265  | 0.199  | 0.198  | 0.270  | 0.270  | -0.435 | -0.417 | -0.053 | -0.028 | 0.174  | 0.144  | 0.502  | 0.372  | -0.537 |
| %G                      | -0.369 | -0.360 | -0.226 | -0.223 | -0.137 | -0.135 | 0.175  | 0.177  | 0.355  | 0.350  | 0.320  | 0.318  | 0.492  | 0.492  | -0.323 | -0.185 | -0.400 | 0.167  | 0.219  | 0.265  | 0.808  | 0.320  | -0.764 |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | 0.453  | 0.455  | 0.386  | 0.386  | 0.302  | 0.302  | 0.058  | 0.054  | -0.117 | -0.100 | -0.100 | -0.008 | -0.129 | -0.129 | 0.619  | 0.602  | 0.242  | 0.208  | 0.017  | 0.041  | -0.585 | -0.533 | 0.625  |
| %G <sub>2</sub> (100)   | 0.315  | 0.317  | 0.250  | 0.251  | 0.163  | 0.163  | -0.058 | -0.061 | -0.201 | -0.186 | -0.088 | -0.086 | -0.191 | -0.191 | 0.526  | 0.492  | 0.179  | 0.164  | -0.030 | -0.030 | -0.476 | -0.393 | 0.522  |
| %G <sub>2</sub> (200)   | 0.204  | 0.199  | 0.129  | 0.127  | 0.021  | 0.021  | -0.176 | -0.176 | -0.271 | -0.265 | -0.168 | -0.166 | -0.299 | -0.299 | 0.346  | 0.184  | 0.134  | 0.036  | -0.070 | -0.069 | -0.491 | -0.267 | 0.402  |
| %G <sub>2</sub> (500)   | 0.205  | 0.201  | 0.136  | 0.135  | 0.048  | 0.047  | -0.161 | -0.161 | -0.279 | -0.271 | -0.192 | -0.191 | -0.278 | -0.278 | 0.439  | 0.403  | 0.080  | 0.053  | -0.147 | -0.132 | -0.469 | -0.309 | 0.516  |
| G' <sub>1</sub>         | 0.463  | 0.462  | 0.601  | 0.598  | 0.707  | 0.707  | 0.906  | 0.908  | 0.951  | 0.944  | 0.823  | 0.820  | 0.846  | 0.846  | 0.182  | 0.303  | 0.021  | 0.367  | 0.394  | 0.717  | 0.282  | 0.050  | -0.204 |
| G' <sub>2</sub>         | 0.109  | 0.109  | 0.285  | 0.282  | 0.427  | 0.427  | 0.759  | 0.763  | 0.897  | 0.883  | 0.734  | 0.731  | 0.868  | 0.868  | 0.067  | 0.067  | -0.091 | 0.261  | 0.345  | 0.612  | 0.568  | 0.050  | -0.468 |
| %G'                     | -0.465 | -0.460 | -0.345 | -0.343 | -0.270 | -0.269 | 0.011  | 0.014  | 0.191  | 0.181  | 0.155  | 0.153  | 0.330  | 0.330  | -0.398 | -0.229 | -0.473 | 0.060  | 0.085  | 0.119  | 0.783  | 0.359  | -0.757 |
| tan δ <sub>1</sub>      | 0.047  | 0.025  | 0.041  | 0.031  | 0.148  | 0.144  | 0.218  | 0.226  | 0.201  | 0.171  | -0.057 | -0.059 | -0.014 | -0.014 | -0.334 | -0.111 | -0.110 | -0.419 | -0.224 | -0.178 | -0.162 | 0.022  | 0.225  |
| tan δ <sub>2</sub>      | -0.226 | -0.259 | -0.281 | -0.294 | -0.195 | -0.200 | -0.174 | -0.162 | -0.180 | -0.223 | -0.454 | -0.456 | -0.384 | -0.384 | -0.575 | -0.261 | -0.303 | -0.701 | -0.548 | -0.540 | -0.186 | 0.123  | 0.201  |
| %tan δ                  | -0.570 | -0.603 | -0.654 | -0.667 | -0.655 | -0.659 | -0.698 | -0.684 | -0.662 | -0.703 | -0.793 | -0.795 | -0.705 | -0.705 | -0.602 | -0.282 | -0.556 | -0.695 | -0.769 | -0.763 | -0.020 | 0.189  | -0.045 |
| CMAX135                 | 0.877  | 0.878  | 0.945  | 0.943  | 0.980  | 0.980  | 0.946  | 0.943  | 0.839  | 0.849  | 0.818  | 0.818  | 0.685  | 0.685  | 0.589  | 0.686  | 0.307  | 0.549  | 0.431  | 0.759  | -0.058 | -0.242 | 0.108  |
| CMA535                  | 0.854  | 0.843  | 0.912  | 0.905  | 0.964  | 0.963  | 0.934  | 0.936  | 0.832  | 0.828  | 0.735  | 0.734  | 0.613  | 0.613  | 0.491  | 0.698  | 0.168  | 0.392  | 0.260  | 0.663  | -0.084 | -0.248 | 0.156  |
| CMIN135                 | -0.690 | -0.708 | -0.812 | -0.817 | -0.854 | -0.856 | -0.942 | -0.935 | -0.918 | -0.941 | -0.965 | -0.965 | -0.868 | -0.868 | -0.543 | -0.436 | -0.385 | -0.726 | -0.654 | -0.907 | -0.235 | 0.077  | 0.218  |
| CMIN535                 | -0.673 | -0.678 | -0.793 | -0.793 | -0.859 | -0.860 | -0.967 | -0.965 | -0.956 | -0.963 | -0.917 | -0.916 | -0.832 | -0.832 | -0.434 | -0.452 | -0.230 | -0.583 | -0.487 | -0.843 | -0.259 | 0.059  | 0.215  |
| C+135                   | 0.859  | 0.861  | 0.934  | 0.933  | 0.969  | 0.970  | 0.949  | 0.946  | 0.850  | 0.861  | 0.834  | 0.833  | 0.715  | 0.715  | 0.597  | 0.673  | 0.310  | 0.561  | 0.458  | 0.774  | -0.066 | -0.278 | 0.120  |
| C+535                   | 0.859  | 0.846  | 0.912  | 0.905  | 0.966  | 0.965  | 0.929  | 0.931  | 0.818  | 0.811  | 0.709  | 0.708  | 0.595  | 0.595  | 0.487  | 0.728  | 0.146  | 0.361  | 0.231  | 0.634  | -0.133 | -0.294 | 0.209  |
| C-135                   | -0.811 | -0.802 | -0.839 | -0.835 | -0.817 | -0.817 | -0.715 | -0.715 | -0.648 | -0.649 | -0.647 | -0.647 | -0.500 | -0.500 | -0.612 | -0.643 | -0.233 | -0.442 | -0.256 | -0.668 | 0.143  | 0.312  | -0.226 |
| C-535                   | -0.810 | -0.821 | -0.901 | -0.904 | -0.934 | -0.936 | -0.955 | -0.949 | -0.882 | -0.901 | -0.906 | -0.906 | -0.775 | -0.775 | -0.609 | -0.563 | -0.398 | -0.665 | -0.561 | -0.850 | -0.058 | 0.178  | 0.030  |
| PMAX135                 | 0.948  | 0.958  | 0.966  | 0.965  | 0.924  | 0.926  | 0.753  | 0.744  | 0.583  | 0.611  | 0.684  | 0.685  | 0.487  | 0.487  | 0.812  | 0.711  | 0.544  | 0.616  | 0.488  | 0.680  | -0.365 | -0.387 | 0.363  |
| PMA535                  | 0.888  | 0.896  | 0.928  | 0.930  | 0.929  | 0.931  | 0.839  | 0.832  | 0.699  | 0.719  | 0.733  | 0.734  | 0.572  | 0.572  | 0.695  | 0.633  | 0.460  | 0.554  | 0.469  | 0.691  | -0.279 | -0.343 | 0.290  |
| PMA105                  | 0.970  | 0.979  | 0.978  | 0.980  | 0.934  | 0.936  | 0.750  | 0.741  | 0.575  | 0.602  | 0.677  | 0.679  | 0.464  | 0.464  | 0.822  | 0.744  | 0.529  | 0.619  | 0.458  | 0.681  | -0.351 | -0.369 | 0.352  |
| PMA505                  | 0.913  | 0.920  | 0.960  | 0.961  | 0.951  | 0.952  | 0.855  | 0.850  | 0.724  | 0.744  | 0.773  | 0.774  | 0.615  | 0.615  | 0.753  | 0.699  | 0.447  | 0.609  | 0.477  | 0.748  | -0.260 | -0.387 | 0.279  |
| PMA1005                 | 0.855  | 0.858  | 0.917  | 0.917  | 0.935  | 0.936  | 0.891  | 0.887  | 0.782  | 0.794  | 0.777  | 0.777  | 0.655  | 0.655  | 0.674  | 0.664  | 0.358  | 0.538  | 0.432  | 0.729  | -0.227 | -0.405 | 0.273  |
| PMIN135                 | -0.952 | -0.964 | -0.979 | -0.983 | -0.940 | -0.943 | -0.786 | -0.777 | -0.629 | -0.659 | -0.747 | -0.751 | -0.550 | -0.550 | -0.823 | -0.734 | -0.529 | -0.691 | -0.526 | -0.752 | 0.256  | 0.333  | -0.242 |
| PMIN535                 | -0.913 | -0.924 | -0.963 | -0.966 | -0.950 | -0.953 | -0.859 | -0.852 | -0.730 | -0.754 | -0.804 | -0.805 | -0.630 | -0.630 | -0.754 | -0.674 | -0.479 | -0.662 | -0.524 | -0.783 | 0.192  | 0.311  | -0.188 |
| PMIN105                 | -0.952 | -0.963 | -0.969 | -0.978 | -0.928 | -0.930 | -0.762 | -0.754 | -0.604 | -0.632 | -0.720 | -0.722 | -0.519 | -0.519 | -0.868 | -0.746 | -0.550 | -0.679 | -0.488 | -0.730 | 0.320  | 0.392  | -0.318 |
| PMIN505                 | -0.960 | -0.966 | -0.987 | -0.989 | -0.962 | -0.964 | -0.819 | -0.813 | -0.665 | -0.686 | -0.733 | -0.734 | -0.544 | -0.544 | -0.803 | -0.760 | -0.477 | -0.618 | -0.445 | -0.722 | 0.297  | 0.382  | -0.312 |
| PMIN1005                | -0.821 | -0.822 | -0.885 | -0.884 | -0.939 | -0.940 | -0.911 | -0.907 | -0.775 | -0.785 | -0.733 | -0.733 | -0.601 | -0.601 | -0.532 | -0.647 | -0.258 | -0.468 | -0.386 | -0.636 | 0.110  | 0.213  | -0.125 |
| P+135                   | 0.941  | 0.953  | 0.966  | 0.970  | 0.927  | 0.929  | 0.777  | 0.769  | 0.625  | 0.655  | 0.739  | 0.740  | 0.547  | 0.547  | 0.813  | 0.709  | 0.531  | 0.667  | 0.524  | 0.743  | -0.291 | -0.370 | 0.284  |
| P+535                   | 0.896  | 0.903  | 0.941  | 0.943  | 0.939  | 0.941  | 0.856  | 0.850  | 0.727  | 0.747  | 0.767  | 0.768  | 0.608  | 0.608  | 0.694  | 0.659  | 0.426  | 0.581  | 0.476  | 0.736  | -0.227 | -0.344 | 0.240  |
| P+105                   | 0.974  | 0.973  | 0.982  | 0.981  | 0.952  | 0.953  | 0.774  | 0.770  | 0.604  | 0.620  | 0.648  | 0.649  | 0.454  | 0.454  | 0.770  | 0.800  | 0.407  | 0.524  | 0.335  | 0.462  | -0.375 | -0.403 | 0.384  |
| P+505                   | 0.945  | 0.954  | 0.979  | 0.981  | 0.957  | 0.959  | 0.829  | 0.822  | 0.681  | 0.705  | 0.755  | 0.756  | 0.568  | 0.568  | 0.790  | 0.719  | 0.492  | 0.635  | 0.482  | 0.740  | -0.272 | -0.352 | 0.279  |
| P+1005                  | 0.815  | 0.819  | 0.889  | 0.889  | 0.919  | 0.920  | 0.909  | 0.906  | 0.817  | 0.828  | 0.798  | 0.798  | 0.696  | 0.696  | 0.627  | 0.626  | 0.325  | 0.529  | 0.445  | 0.741  | -0.174 | -0.390 | 0.225  |
| P-135                   | -0.904 | -0.913 | -0.954 | -0.956 | -0.932 | -0.935 | -0.836 | -0.829 | -0.723 | -0.746 | -0.805 | -0.806 | -0.629 | -0.629 | -0.768 | -0.678 | -0.452 | -0.672 | -0.509 | -0.800 | 0.157  | 0.311  | -0.157 |
| P-535                   | -0.815 | -0.820 | -0.894 | -0.894 | -0.916 | -0.918 | -0.912 | -0.908 | -0.838 | -0.851 | -0.843 | -0.843 | -0.716 | -0.716 | -0.629 | -0.592 | -0.335 | -0.588 | -0.471 | -0.799 | 0.062  | 0.292  | -0.084 |
| P-105                   | -0.927 | -0.932 | -0.969 | -0.970 | -0.951 | -0.953 | -      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |



|                                      | $\gamma_{\text{rhéo}}$ | $n_{\text{équil}}(10^3 \cdot 10^2)$ | $n_{\text{équil}}(10^2 \cdot 10^1)$ | $n_{\text{équil}}(10^1 \cdot 10^0)$ | $n(10^2 \cdot 10^1)$ | $n(10^1 \cdot 10^0)$ | $n(10^0 \cdot 10^1)$ | $n(10^1 \cdot 10^2)$ | $n(10^2 \cdot 10^3)$ | $n(10^3 \cdot 10^4)$ | $n(10^4 \cdot 10^5)$ | % déf.   | $G(10^2)$ | $G'(10^2)$ | Pente $G(10^2 \cdot 10^1)$ | $G(10^2 \cdot 10^1)$ | $R^2$    |
|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|-----------|------------|----------------------------|----------------------|----------|
| pH                                   | 0.205                  | -0.038                              | -0.577                              | -0.207                              | -0.440               | 0.061                | -0.234               | 0.037                | 0.124                | -0.108               | -0.056               | 0.419    | -0.289    | -0.493     | -0.656                     | -0.460               | -0.229   |
| G                                    | -0.046                 | -0.539                              | 0.072                               | 0.692                               | -0.386               | 0.550                | 0.695                | -0.117               | 0.116                | 0.348                | -0.482               | 0.952    | 0.989     | 0.435      | 0.996                      | 0.312                |          |
| G'                                   | -0.045                 | -0.412                              | 0.293                               | 0.622                               | -0.116               | 0.450                | 0.674                | 0.084                | 0.124                | 0.347                | 0.190                | -0.543   | 0.824     | 0.979      | 0.609                      | 0.953                | 0.258    |
| Tan $\delta$                         | -0.065                 | 0.445                               | 0.659                               | -0.196                              | 0.777                | -0.369               | -0.129               | 0.433                | -0.120               | -0.357               | -0.404               | -0.374   | -0.221    | 0.124      | 0.700                      | 0.028                | -0.317   |
| Pic G'                               | 0.000                  | -0.644                              | 0.023                               | 0.755                               | -0.293               | 0.703                | 0.755                | 0.262                | 0.624                | 0.680                | 0.041                | -0.307   | 0.563     | 0.643      | 0.266                      | 0.640                | 0.035    |
| $\gamma_{90\%G}$                     | 0.712                  | 0.515                               | -0.303                              | -0.431                              | 0.241                | -0.526               | -0.385               | -0.188               | -0.446               | -0.557               | -0.064               | 0.869    | -0.343    | -0.432     | -0.612                     | -0.423               | 0.378    |
| $\sigma_{90\%G}$                     | 0.286                  | -0.176                              | -0.248                              | 0.194                               | -0.346               | 0.110                | 0.385                | -0.430               | -0.413               | 0.107                | 0.458                | 0.047    | 0.825     | 0.689      | -0.006                     | 0.744                | 0.611    |
| $G=G'$                               | 0.006                  | -0.549                              | 0.248                               | 0.790                               | -0.125               | 0.625                | 0.802                | 0.309                | 0.492                | 0.525                | -0.018               | -0.466   | 0.692     | 0.875      | 0.497                      | 0.837                | 0.087    |
| $\gamma_{G=G'}$                      | 0.479                  | 0.882                               | -0.140                              | -0.826                              | 0.490                | -0.869               | -0.788               | -0.251               | -0.722               | -0.741               | -0.019               | 0.642    | -0.602    | -0.626     | -0.301                     | -0.632               | 0.164    |
| $\sigma_{G=G'}$                      | 0.303                  | 0.234                               | -0.243                              | -0.277                              | -0.140               | -0.326               | -0.101               | -0.600               | -0.806               | -0.251               | 0.493                | 0.164    | 0.475     | 0.296      | -0.101                     | 0.361                | 0.602    |
| $\gamma_{G=G'-90\%G}$                | 0.458                  | 0.889                               | -0.129                              | -0.835                              | 0.496                | -0.875               | -0.799               | -0.250               | -0.727               | -0.740               | -0.016               | 0.619    | -0.607    | -0.628     | -0.279                     | -0.634               | 0.149    |
| $\sigma_{G=G'-90\%G}$                | 0.279                  | 0.395                               | -0.215                              | -0.460                              | -0.031               | -0.489               | -0.310               | -0.612               | -0.898               | -0.386               | 0.456                | 0.200    | 0.266     | 0.086      | -0.134                     | 0.149                | 0.534    |
| $\eta_{\text{équil.}}(10^3)$         | 0.072                  | -0.295                              | -0.471                              | 0.307                               | -0.711               | 0.248                | 0.186                | -0.617               | -0.255               | 0.286                | 0.439                | -0.026   | 0.692     | 0.428      | -0.286                     | 0.487                | 0.298    |
| $\sigma_{\text{équil.}}(10^3)$       | 0.061                  | -0.346                              | -0.597                              | 0.296                               | -0.788               | 0.304                | 0.263                | -0.610               | -0.185               | 0.361                | 0.420                | 0.023    | 0.699     | 0.396      | -0.370                     | 0.466                | 0.287    |
| $\eta_{\text{équil.}}(10^2)$         | 0.430                  | 0.234                               | -0.243                              | -0.230                              | -0.161               | -0.354               | -0.224               | -0.715               | -0.843               | -0.222               | 0.499                | 0.156    | 0.405     | 0.227      | -0.126                     | 0.280                | 0.549    |
| $\sigma_{\text{équil.}}(10^2)$       | 0.418                  | 0.287                               | -0.460                              | -0.207                              | -0.261               | -0.291               | -0.154               | -0.742               | -0.799               | -0.147               | 0.511                | 0.180    | 0.456     | 0.238      | -0.197                     | 0.301                | 0.554    |
| $\eta(10^2)$                         | 0.136                  | -0.038                              | -0.253                              | 0.025                               | -0.412               | -0.068               | 0.007                | -0.643               | -0.595               | 0.014                | 0.498                | 0.008    | 0.656     | 0.439      | -0.121                     | 0.502                | 0.440    |
| $\sigma(10^2)$                       | 0.136                  | -0.038                              | -0.253                              | 0.029                               | -0.413               | -0.067               | 0.005                | -0.643               | -0.592               | 0.015                | 0.496                | 0.007    | 0.654     | 0.438      | -0.122                     | 0.500                | 0.436    |
| $\eta_{\text{équil.}}(10^1)$         | 0.358                  | 0.375                               | -0.086                              | -0.331                              | 0.051                | -0.456               | -0.222               | -0.541               | -0.874               | -0.347               | 0.418                | 0.113    | 0.382     | 0.268      | 0.009                      | 0.315                | 0.539    |
| $\sigma_{\text{équil.}}(10^1)$       | 0.357                  | 0.369                               | -0.098                              | -0.328                              | 0.039                | -0.450               | -0.215               | -0.547               | -0.872               | -0.339               | 0.421                | 0.115    | 0.389     | 0.270      | 0.001                      | 0.318                | 0.541    |
| $\eta(10^1)$                         | 0.293                  | 0.329                               | 0.056                               | -0.298                              | 0.116                | -0.445               | -0.192               | -0.452               | -0.825               | -0.362               | 0.338                | 0.082    | 0.392     | 0.306      | 0.058                      | 0.347                | 0.491    |
| $\sigma(10^1)$                       | 0.292                  | 0.316                               | 0.039                               | -0.281                              | 0.089                | -0.432               | -0.188               | -0.470               | -0.821               | -0.347               | 0.343                | 0.081    | 0.407     | 0.313      | 0.043                      | 0.354                | 0.487    |
| $\eta(1)$                            | 0.214                  | 0.078                               | -0.023                              | -0.020                              | -0.126               | -0.165               | 0.052                | -0.501               | -0.673               | -0.129               | 0.440                | -0.065   | 0.646     | 0.543      | 0.113                      | 0.588                | 0.538    |
| $\sigma(1)$                          | 0.209                  | 0.057                               | -0.050                              | 0.005                               | -0.167               | -0.141               | 0.058                | -0.519               | -0.658               | -0.104               | 0.443                | -0.066   | 0.661     | 0.547      | 0.089                      | 0.592                | 0.526    |
| $\eta(10)$                           | 0.179                  | -0.072                              | -0.030                              | 0.152                               | -0.213               | 0.001                | 0.233                | -0.445               | -0.533               | -0.001               | 0.424                | -0.150   | 0.774     | 0.686      | 0.156                      | 0.725                | 0.529    |
| $\sigma(10)$                         | 0.177                  | -0.080                              | -0.041                              | 0.161                               | -0.230               | 0.010                | 0.233                | -0.453               | -0.527               | 0.008                | 0.426                | -0.151   | 0.779     | 0.685      | 0.145                      | 0.725                | 0.524    |
| $\eta(100)$                          | 0.156                  | -0.118                              | 0.098                               | 0.206                               | -0.123               | 0.044                | 0.347                | -0.261               | -0.423               | -0.009               | 0.301                | -0.234   | 0.794     | 0.768      | 0.242                      | 0.789                | 0.475    |
| $\sigma(100)$                        | 0.155                  | -0.122                              | 0.094                               | 0.210                               | -0.131               | 0.048                | 0.348                | -0.265               | -0.422               | -0.005               | 0.305                | -0.236   | 0.797     | 0.769      | 0.240                      | 0.791                | 0.475    |
| $\eta(1000)$                         | 0.044                  | -0.367                              | 0.192                               | 0.498                               | -0.159               | 0.334                | 0.655                | 0.001                | -0.020               | 0.239                | 0.153                | -0.392   | 0.877     | 0.939      | 0.368                      | 0.932                | 0.346    |
| $\sigma(1000)$                       | 0.047                  | -0.363                              | 0.201                               | 0.491                               | -0.144               | 0.329                | 0.657                | 0.013                | -0.019               | 0.234                | 0.149                | -0.391   | 0.871     | 0.939      | 0.377                      | 0.931                | 0.348    |
| $\eta(10000)$                        | -0.024                 | -0.508                              | 0.193                               | 0.666                               | -0.220               | 0.508                | 0.761                | 0.076                | 0.223                | 0.478                | 0.147                | -0.458   | 0.886     | 0.979      | 0.437                      | 0.966                | 0.252    |
| $\sigma(10000)$                      | -0.024                 | -0.522                              | 0.159                               | 0.683                               | -0.268               | 0.521                | 0.754                | 0.038                | 0.216                | 0.494                | 0.163                | -0.454   | 0.906     | 0.980      | 0.404                      | 0.970                | 0.250    |
| $\eta(50000)$                        | -0.032                 | -0.587                              | -0.067                              | 0.725                               | -0.540               | 0.578                | 0.660                | -0.209               | 0.164                | 0.594                | 0.318                | -0.380   | 0.959     | 0.914      | 0.211                      | 0.929                | 0.260    |
| $\sigma(50000)$                      | -0.031                 | -0.586                              | -0.070                              | 0.724                               | -0.543               | 0.577                | 0.657                | -0.213               | 0.161                | 0.593                | 0.320                | -0.379   | 0.959     | 0.913      | 0.209                      | 0.928                | 0.261    |
| $\eta(100000)$                       | 0.045                  | -0.632                              | -0.019                              | 0.848                               | -0.472               | 0.673                | 0.733                | -0.029               | 0.358                | 0.645                | 0.200                | -0.367   | 0.886     | 0.913      | 0.258                      | 0.907                | 0.173    |
| $\sigma(100000)$                     | 0.045                  | -0.632                              | -0.019                              | 0.848                               | -0.472               | 0.673                | 0.733                | -0.029               | 0.358                | 0.645                | 0.200                | -0.367   | 0.886     | 0.913      | 0.258                      | 0.907                | 0.173    |
| $\sigma_{\text{crit.rhéo.équil.}}$   | 0.326                  | 0.034                               | -0.589                              | 0.018                               | -0.520               | -0.035               | 0.032                | -0.740               | -0.575               | 0.074                | 0.489                | 0.120    | 0.590     | 0.315      | -0.310                     | 0.385                | 0.477    |
| $\sigma_{\text{crit.rhéo.}}$         | 0.469                  | 0.117                               | 0.018                               | -0.095                              | -0.002               | -0.218               | 0.002                | -0.289               | -0.637               | -0.317               | 0.324                | 0.140    | 0.482     | 0.394      | -0.048                     | 0.441                | 0.593    |
| $\sigma_{\text{crit.équil.}}$        | -0.006                 | 0.046                               | -0.455                              | 0.019                               | -0.437               | -0.057               | -0.112               | -0.605               | -0.317               | 0.176                | 0.208                | 0.039    | 0.320     | 0.100      | -0.264                     | 0.131                | -0.009   |
| $\eta_0 \text{ équil.}$              | -0.022                 | -0.529                              | -0.418                              | 0.529                               | -0.799               | 0.461                | 0.346                | -0.503               | 0.010                | 0.511                | 0.398                | -0.134   | 0.764     | 0.525      | -0.235                     | 0.577                | 0.199    |
| $\eta_0$                             | 0.000                  | -0.457                              | -0.271                              | 0.633                               | -0.655               | 0.482                | 0.298                | -0.342               | 0.162                | 0.517                | 0.227                | -0.213   | 0.622     | 0.488      | -0.115                     | 0.501                | 0.018    |
| $\eta_{\infty}$                      | 0.003                  | -0.564                              | -0.174                              | 0.691                               | -0.635               | 0.546                | 0.533                | -0.367               | 0.096                | 0.654                | 0.461                | -0.295   | 0.939     | 0.837      | 0.132                      | 0.871                | 0.293    |
| $\lambda_{\text{équil.}}$            | -0.554                 | -0.828                              | 0.325                               | 0.696                               | -0.337               | 0.725                | 0.546                | -0.424               | 0.895                | 0.719                | -0.137               | -0.463   | 0.276     | 0.326      | 0.151                      | 0.315                | -0.358   |
| $\lambda$                            | -0.906                 | -0.461                              | 0.262                               | 0.262                               | -0.100               | 0.415                | 0.277                | 0.140                | 0.483                | 0.230                | -0.205               | -0.396   | -0.131    | -0.105     | 0.202                      | -0.110               | -0.318   |
| $\gamma'_{\text{rhéo.équil.}}$       | 0.657                  | 0.866                               | -0.191                              | -0.627                              | 0.476                | -0.760               | -0.529               | -0.406               | -0.892               | -0.672               | 0.128                | 0.442    | -0.260    | -0.268     | -0.092                     | -0.262               | 0.444    |
| $\gamma'_{\text{rhéo.}}$             | <b>I</b>               | 0.522                               | -0.350                              | -0.202                              | 0.172                | -0.388               | -0.242               | -0.154               | -0.447               | -0.298               | 0.006                | 0.486    | 0.002     | -0.023     | -0.303                     | -0.026               | 0.309    |
| $n_{\text{équil.}}(10^3 \cdot 10^2)$ | 0.522                  | <b>I</b>                            | -0.043                              | 0.808                               | 0.678                | -0.901               | -0.745               | -0.140               | -0.701               | -0.634               | -0.137               | 0.389    | -0.577    | -0.506     | -0.006                     | -0.532               | -0.015   |
| $n_{\text{équil.}}(10^2 \cdot 10^1)$ | -0.350                 | -0.043                              | <b>I</b>                            | 0.024                               | 0.614                | -0.126               | -0.012               | 0.618                | 0.213                | -0.196               | -0.374               | -0.383   | -0.149    | 0.132      | 0.490                      | 0.063                | -0.252   |
| $n_{\text{équil.}}(10^1 \cdot 10^0)$ | -0.202                 | -0.808                              | 0.024                               | <b>I</b>                            | -0.509               | 0.892                | 0.785                | 0.043                | 0.618                | 0.658                | 0.136                | -0.411   | 0.637     | 0.683      | 0.227                      | 0.674                | 0.133    |
| $n(10^2 \cdot 10^1)$                 | 0.172                  | 0.678                               | 0.614                               | -0.509                              | <b>I</b>             | -0.676               | -0.379               | 0.041                | -0.234               | -0.580               | -0.506               | 0.064    | -0.574    | -0.292     | 0.327                      | -0.368               | -0.184   |
| $n(10^1 \cdot 10^0)$                 | -0.388                 | -0.901                              | -0.126                              | 0.892                               | -0.676               | <b>I</b>             | 0.806                | 0.081                | 0.701                | 0.651                | 0.181                | -0.437   | 0.548     | 0.539      | 0.161                      | 0.549                | 0.090    |
| $n(10^0 \cdot 10^1)$                 | -0.242                 | -0.745                              | -0.012                              | 0.785                               | -0.379               | 0.806                | <b>I</b>             | 0.207                | 0.554                | 0.489                | -0.020               | -0.436   | 0.675     | 0.726      | 0.235                      | 0.720                | 0.195    |
| $n(10^1 \cdot 10^2)$                 | -0.154                 | -0.140                              | 0.618                               | 0.043                               | 0.431                | 0.801                | 0.207                | <b>I</b>             | 0.592                | -0.159               | -0.714               | -0.291   | -0.265    | -0.009     | 0.197                      | -0.093               | -0.551   |
| $n(10^2 \cdot 10^3)$                 | -0.447                 | -0.701                              | 0.213                               | 0.618                               | -0.234               | 0.701                | 0.554                | 0.592                | <b>I</b>             | 0.568                | -0.357               | -0.310   | 0.051     | 0.157      | 0.074                      | 0.116                | -0.448   |
| $n(10^3 \cdot 10^4)$                 | -0.298                 | -0.634                              | -0.196                              | 0.658                               | -0.580               | 0.651                | 0.489                | -0.159               | 0.568                | <b>I</b>             | 0.280                | -0.326   | 0.535     | 0.465      | 0.142                      | 0.492                | -0.119   |
| $n(10^4 \cdot 10^5)$                 | 0.006                  | -0.137                              | -0.374                              | 0.136                               | -0.506               | 0.181                | -0.020               | -0.714               | -0.357               | 0.280                | <b>I</b>             | -0.039   | 0.405     | 0.274      | 0.155                      | 0.347                | 0.658    |
| % déf.                               | 0.486                  | 0.389                               | -0.383                              | -0.411                              | 0.064                | -0.437               | -0.436               | -0.291               | -0.310               | -0.326               | -0.039               | <b>I</b> | -0.339    | -0.489     | -0.658                     | -0.465               | 0.186    |
| $G(10^2)$                            | 0.002                  | -0.577                              | -0.149                              | 0.637                               | -0.265               | 0.548                | 0.675                | -0.265               | 0.051                | 0.535                | 0.405                | -0.339   | <b>I</b>  | 0.912      | 0.177                      | 0.949                | 0.364    |
| $G'(10^2)$                           | -0.023                 | -0.506                              | 0.132                               | 0.683                               | -0.292               | 0.539                | 0.726                | -0.009               | 0.157                | 0.465                | 0.274                | -0.489   | 0.912     | <b>I</b>   | 0.497                      | 0.992                | 0.292    |
| Pente $G(10^2 \cdot 10^1)$           | -0.303                 | -0.006                              | 0.490                               | 0.227                               | 0.327                | 0.161                | 0.235                | 0.197                | 0.074                | 0.142                | 0.155                | -0.658   | 0.177     | 0.497      | <b>I</b>                   | 0.441                | -0.013   |
| $G(10^2 \cdot 10^1)$                 | -0.026                 | -0.532                              | 0.063                               | 0.674                               | -0.368               | 0.549                | 0.720                | -0.093               | 0.116                | 0.492                | 0.347                | -0.465   | 0.949     | 0.992      | 0.441                      | <b>I</b>             | 0.341    |
| $R^2$                                | 0.309                  | -0.015                              | -0.252                              | 0.133                               | -0.184               | 0.090                | 0.195                | -0.551               | -0.448               | -0.119               | 0.658                | 0.186    | 0.364     | 0.292      | -0.013                     | 0.341                | <b>I</b> |
| Pente $G'(10^2 \cdot 10^1)$          | -0.523                 | 0.112                               | 0.629                               | -0.127                              | 0.58                 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |          |           |            |                            |                      |          |

|                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| J <sub>0</sub>          | 0,123  | 0,451  | 0,186  | -0,526 | 0,500  | -0,518 | -0,605 | 0,374  | 0,095  | -0,456 | -0,591 | 0,509  | -0,879 | -0,836 | -0,443 | -0,880 | -0,433 |
| J <sub>max</sub>        | 0,049  | 0,587  | 0,204  | -0,600 | 0,610  | -0,572 | -0,624 | 0,446  | 0,039  | -0,472 | -0,646 | 0,275  | -0,890 | -0,763 | -0,129 | -0,827 | -0,671 |
| J <sub>KV</sub>         | 0,035  | 0,563  | 0,197  | -0,589 | 0,596  | -0,557 | -0,603 | 0,452  | 0,051  | -0,475 | -0,677 | 0,277  | -0,884 | -0,769 | -0,160 | -0,831 | -0,685 |
| J <sub>ε</sub>          | 0,049  | 0,627  | 0,209  | -0,606 | 0,627  | -0,578 | -0,629 | 0,431  | 0,003  | -0,448 | -0,577 | 0,200  | -0,856 | -0,696 | 0,004  | -0,765 | -0,673 |
| %J <sub>M</sub>         | 0,121  | -0,191 | -0,299 | -0,043 | -0,374 | 0,026  | -0,179 | -0,197 | 0,109  | 0,041  | -0,003 | 0,570  | -0,155 | -0,436 | -0,878 | -0,379 | 0,143  |
| %J <sub>KV</sub>        | -0,076 | 0,330  | 0,040  | -0,527 | 0,398  | -0,407 | -0,386 | 0,313  | 0,044  | -0,477 | -0,669 | 0,338  | -0,784 | -0,830 | -0,466 | -0,840 | -0,458 |
| %J <sub>ε</sub>         | -0,004 | -0,147 | 0,117  | 0,406  | -0,108 | 0,285  | 0,370  | -0,132 | -0,085 | 0,329  | 0,490  | -0,526 | 0,649  | 0,820  | 0,771  | 0,799  | 0,265  |
| %R                      | 0,004  | 0,147  | -0,117 | -0,406 | 0,108  | -0,285 | -0,370 | 0,132  | 0,085  | -0,329 | -0,490 | 0,526  | -0,649 | -0,820 | -0,771 | -0,799 | -0,265 |
| G <sub>1</sub>          | -0,018 | -0,502 | 0,051  | 0,700  | -0,354 | 0,555  | 0,712  | -0,101 | 0,131  | 0,514  | 0,351  | -0,509 | 0,926  | 0,991  | 0,486  | 0,990  | 0,323  |
| 90%G <sub>1</sub>       | -0,018 | -0,502 | 0,051  | 0,700  | -0,354 | 0,555  | 0,712  | -0,101 | 0,131  | 0,514  | 0,351  | -0,509 | 0,926  | 0,991  | 0,486  | 0,990  | 0,323  |
| 190%G <sub>1</sub>      | -0,549 | -0,229 | 0,532  | 0,242  | 0,264  | 0,225  | 0,311  | 0,562  | 0,559  | 0,254  | -0,238 | -0,466 | -0,026 | 0,272  | 0,643  | 0,189  | -0,446 |
| G <sub>2</sub>          | -0,058 | -0,669 | 0,126  | 0,868  | -0,317 | 0,743  | 0,866  | 0,221  | 0,531  | 0,610  | 0,039  | -0,498 | 0,776  | 0,893  | 0,397  | 0,868  | 0,106  |
| 90%G <sub>2</sub>       | -0,058 | -0,669 | 0,126  | 0,868  | -0,317 | 0,743  | 0,866  | 0,221  | 0,531  | 0,610  | 0,039  | -0,498 | 0,776  | 0,893  | 0,397  | 0,868  | 0,106  |
| 190%G <sub>2</sub>      | -0,545 | -0,270 | 0,539  | 0,307  | 0,104  | 0,248  | 0,143  | 0,422  | 0,449  | 0,303  | -0,090 | -0,607 | 0,066  | 0,312  | 0,671  | 0,246  | -0,542 |
| %G                      | -0,252 | -0,839 | 0,110  | 0,757  | -0,423 | 0,846  | 0,699  | 0,425  | 0,816  | 0,464  | -0,150 | -0,313 | 0,300  | 0,320  | -0,041 | 0,317  | -0,046 |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | 0,638  | 0,310  | -0,443 | -0,297 | -0,089 | -0,350 | -0,193 | -0,472 | -0,587 | -0,359 | 0,124  | 0,628  | 0,087  | -0,150 | -0,668 | -0,097 | -0,580 |
| %G <sub>2</sub> (100)   | 0,539  | 0,227  | -0,455 | -0,268 | -0,126 | -0,279 | -0,166 | -0,447 | -0,476 | -0,302 | 0,077  | 0,624  | 0,014  | -0,254 | -0,738 | -0,188 | 0,537  |
| %G <sub>2</sub> (200)   | 0,120  | 0,077  | -0,448 | -0,346 | -0,215 | -0,218 | -0,261 | -0,550 | -0,469 | -0,202 | 0,688  | 0,455  | -0,065 | -0,204 | -0,215 | -0,150 | 0,621  |
| %G <sub>2</sub> (500)   | 0,485  | 0,239  | -0,500 | -0,287 | -0,110 | -0,241 | -0,150 | -0,451 | -0,445 | -0,287 | 0,106  | 0,579  | -0,069 | -0,326 | -0,681 | -0,256 | 0,556  |
| G' <sub>1</sub>         | -0,020 | -0,388 | 0,248  | 0,640  | -0,105 | 0,470  | 0,695  | 0,098  | 0,164  | 0,377  | 0,198  | -0,558 | 0,789  | 0,968  | 0,644  | 0,935  | 0,259  |
| G' <sub>2</sub>         | -0,074 | -0,579 | 0,268  | 0,802  | -0,131 | 0,662  | 0,841  | 0,340  | 0,527  | 0,510  | -0,045 | -0,526 | 0,681  | 0,874  | 0,522  | 0,831  | 0,071  |
| %G'                     | -0,288 | -0,800 | 0,078  | 0,640  | -0,407 | 0,783  | 0,600  | 0,426  | 0,804  | 0,408  | -0,165 | -0,222 | 0,164  | 0,155  | -0,127 | 0,162  | -0,088 |
| tan δ <sub>1</sub>      | -0,038 | 0,443  | 0,561  | -0,154 | 0,741  | -0,349 | -0,073 | 0,363  | -0,102 | -0,221 | -0,327 | -0,358 | -0,150 | 0,192  | 0,740  | 0,099  | -0,296 |
| tan δ <sub>2</sub>      | -0,144 | 0,526  | 0,527  | -0,423 | 0,810  | -0,501 | -0,301 | 0,434  | -0,078 | -0,351 | -0,411 | -0,130 | -0,492 | -0,191 | 0,563  | -0,271 | -0,471 |
| %tan δ                  | -0,196 | 0,170  | 0,044  | -0,507 | 0,264  | -0,281 | -0,350 | 0,281  | 0,106  | -0,285 | -0,228 | 0,389  | -0,675 | -0,682 | -0,220 | -0,671 | -0,315 |
| CMAX135                 | 0,090  | -0,213 | 0,136  | 0,346  | -0,161 | 0,163  | 0,438  | -0,228 | -0,296 | 0,134  | 0,335  | -0,347 | 0,851  | 0,683  | 0,353  | 0,875  | 0,445  |
| CMAX535                 | 0,084  | -0,141 | 0,210  | 0,265  | -0,032 | 0,097  | 0,426  | -0,166 | -0,318 | 0,092  | 0,320  | -0,371 | 0,793  | 0,846  | 0,448  | 0,854  | 0,459  |
| CMIN135                 | 0,066  | 0,489  | -0,060 | -0,604 | 0,403  | -0,458 | -0,623 | 0,168  | -0,025 | -0,417 | -0,308 | 0,443  | -0,944 | -0,938 | -0,318 | -0,946 | -0,305 |
| CMIN535                 | 0,107  | 0,467  | -0,157 | -0,557 | 0,289  | -0,426 | -0,657 | 0,088  | -0,037 | -0,417 | -0,296 | 0,499  | -0,925 | -0,961 | -0,431 | -0,967 | -0,314 |
| C+135                   | 0,138  | -0,210 | 0,100  | 0,380  | -0,173 | 0,186  | 0,458  | -0,234 | -0,283 | 0,145  | 0,344  | -0,337 | 0,858  | 0,878  | 0,352  | 0,887  | 0,467  |
| C+535                   | 0,142  | -0,098 | 0,205  | 0,240  | 0,005  | 0,061  | 0,408  | -0,160 | -0,348 | 0,037  | 0,301  | -0,317 | 0,770  | 0,831  | 0,431  | 0,836  | 0,483  |
| C-135                   | -0,118 | 0,087  | 0,070  | -0,192 | 0,211  | -0,077 | -0,274 | 0,474  | 0,440  | -0,248 | -0,667 | 0,357  | -0,745 | -0,702 | -0,383 | -0,750 | -0,587 |
| C-535                   | -0,026 | 0,325  | -0,072 | -0,448 | 0,288  | -0,281 | -0,511 | 0,233  | 0,161  | -0,280 | -0,329 | 0,355  | -0,906 | -0,898 | -0,310 | -0,909 | -0,387 |
| PMAX135                 | 0,248  | 0,036  | -0,109 | 0,121  | -0,218 | -0,039 | 0,146  | -0,488 | -0,576 | -0,020 | 0,465  | -0,181 | 0,716  | 0,646  | 0,187  | 0,674  | 0,503  |
| PMAX535                 | 0,200  | -0,003 | 0,000  | 0,211  | -0,139 | 0,036  | 0,266  | -0,351 | -0,456 | 0,024  | 0,401  | -0,294 | 0,740  | 0,752  | 0,350  | 0,758  | 0,466  |
| PMAX105                 | 0,217  | 0,010  | -0,103 | 0,098  | -0,239 | -0,046 | 0,138  | -0,514 | -0,585 | -0,012 | 0,489  | -0,141 | 0,724  | 0,629  | 0,141  | 0,666  | 0,538  |
| PMAX505                 | 0,246  | -0,068 | -0,093 | 0,247  | -0,233 | 0,079  | 0,314  | -0,419 | -0,454 | 0,082  | 0,461  | -0,203 | 0,809  | 0,772  | 0,250  | 0,794  | 0,546  |
| PMAX1005                | 0,282  | -0,063 | -0,052 | 0,294  | -0,158 | 0,105  | 0,392  | -0,330 | -0,391 | 0,098  | 0,408  | -0,252 | 0,806  | 0,819  | 0,323  | 0,828  | 0,547  |
| PMIN135                 | -0,180 | 0,111  | 0,129  | -0,197 | 0,341  | -0,070 | -0,224 | 0,491  | 0,495  | -0,063 | -0,489 | 0,162  | -0,798 | -0,688 | -0,122 | -0,728 | -0,512 |
| PMIN535                 | -0,151 | 0,147  | 0,072  | -0,275 | 0,303  | -0,136 | -0,324 | 0,413  | 0,405  | -0,121 | -0,470 | 0,236  | -0,834 | -0,781 | -0,242 | -0,807 | -0,508 |
| PMIN105                 | -0,259 | 0,047  | 0,214  | -0,143 | 0,322  | -0,003 | -0,209 | 0,549  | 0,543  | -0,066 | -0,480 | 0,060  | -0,783 | -0,646 | -0,039 | -0,692 | -0,546 |
| PMIN505                 | -0,243 | 0,042  | 0,114  | -0,161 | 0,244  | -0,009 | -0,246 | 0,471  | 0,522  | -0,050 | -0,446 | 0,132  | -0,791 | -0,703 | -0,147 | -0,739 | -0,538 |
| PMIN1005                | -0,087 | 0,170  | -0,184 | -0,299 | 0,105  | -0,173 | -0,433 | 0,085  | 0,279  | 0,027  | -0,222 | 0,448  | -0,753 | -0,806 | -0,383 | -0,802 | -0,403 |
| P+135                   | 0,212  | -0,060 | -0,127 | 0,191  | -0,303 | 0,046  | 0,200  | -0,502 | -0,514 | 0,055  | 0,520  | -0,167 | 0,773  | 0,690  | 0,172  | 0,723  | 0,536  |
| P+535                   | 0,179  | -0,076 | -0,005 | 0,253  | -0,202 | 0,091  | 0,295  | -0,370 | -0,423 | 0,073  | 0,465  | -0,268 | 0,784  | 0,783  | 0,334  | 0,795  | 0,516  |
| P+105                   | 0,246  | 0,030  | -0,094 | 0,073  | -0,186 | -0,054 | 0,177  | -0,484 | -0,599 | -0,036 | 0,497  | -0,112 | 0,729  | 0,657  | 0,196  | 0,694  | 0,584  |
| P+505                   | 0,207  | -0,065 | -0,096 | 0,198  | -0,258 | 0,050  | 0,263  | -0,457 | -0,490 | 0,066  | 0,460  | -0,183 | 0,797  | 0,727  | 0,196  | 0,758  | 0,530  |
| P+1005                  | 0,268  | -0,099 | -0,021 | 0,347  | -0,154 | 0,154  | 0,437  | -0,277 | -0,324 | 0,128  | 0,384  | -0,284 | 0,815  | 0,852  | 0,362  | 0,854  | 0,526  |
| P-135                   | -0,136 | 0,831  | 0,125  | -0,281 | 0,366  | -0,175 | -0,336 | 0,446  | 0,400  | -0,189 | -0,540 | 0,295  | -0,859 | -0,782 | -0,249 | -0,820 | -0,516 |
| P-535                   | -0,116 | 0,219  | 0,022  | -0,376 | 0,277  | -0,251 | -0,466 | 0,289  | 0,259  | -0,241 | -0,470 | 0,387  | -0,873 | -0,783 | -0,299 | -0,898 | -0,487 |
| P-105                   | -0,076 | 0,173  | 0,040  | -0,269 | 0,295  | -0,156 | -0,338 | 0,442  | 0,426  | -0,135 | -0,517 | 0,322  | -0,830 | -0,868 | -0,391 | -0,805 | -0,549 |
| P-505                   | -0,046 | 0,174  | -0,043 | -0,286 | 0,257  | -0,149 | -0,326 | 0,364  | 0,347  | -0,210 | -0,479 | 0,382  | -0,829 | -0,804 | -0,353 | -0,827 | -0,453 |
| P-1005                  | -0,163 | 0,225  | 0,026  | -0,373 | 0,285  | -0,226 | -0,460 | 0,279  | 0,290  | -0,185 | -0,402 | 0,368  | -0,884 | -0,864 | -0,301 | -0,883 | -0,468 |
| L <sub>max</sub>        | 0,646  | 0,831  | 0,062  | -0,570 | 0,689  | -0,799 | -0,478 | -0,173 | -0,735 | -0,670 | -0,072 | 0,460  | -0,328 | -0,250 | -0,041 | -0,269 | 0,324  |
| E <sub>r</sub>          | -0,114 | -0,446 | 0,170  | 0,264  | -0,240 | 0,191  | 0,437  | 0,044  | -0,006 | 0,099  | 0,044  | -0,337 | 0,561  | 0,441  | -0,155 | 0,478  | 0,182  |
| E <sub>f</sub>          | 0,369  | 0,011  | -0,018 | 0,091  | -0,010 | -0,086 | 0,286  | -0,222 | -0,435 | -0,184 | -0,037 | 0,012  | 0,568  | 0,642  | -0,160 | 0,491  | 0,452  |
| E <sub>f</sub>          | 0,308  | 0,167  | 0,104  | -0,077 | 0,053  | -0,342 | -0,059 | -0,226 | -0,535 | -0,209 | 0,133  | 0,078  | 0,473  | 0,429  | -0,018 | 0,433  | 0,193  |
| dP <sub>1</sub>         | 0,114  | -0,254 | 0,359  | 0,516  | 0,204  | 0,375  | 0,670  | 0,564  | 0,433  | 0,104  | -0,337 | -0,304 | 0,370  | 0,653  | 0,445  | 0,568  | 0,023  |
| AP <sub>1</sub>         | 0,624  | -0,552 | 0,058  | -0,174 | 0,590  | -0,402 | -0,007 | -0,027 | -0,419 | -0,504 | -0,152 | 0,340  | -0,108 | 0,051  | 0,079  | 0,006  | 0,490  |
| dP <sub>2</sub>         | 0,034  | -0,326 | 0,278  | 0,605  | 0,080  | 0,482  | 0,755  | 0,437  | 0,421  | 0,224  | -0,196 | -0,449 | 0,488  | 0,748  | 0,525  | 0,674  | 0,095  |
| AP <sub>2</sub>         | -0,008 | 0,549  | 0,158  | -0,761 | 0,557  | -0,683 | -0,648 | 0,220  | -0,194 | -0,625 | -0,451 | 0,427  | -0,886 | -0,903 | -0,409 | -0,913 | -0,292 |
| dP <sub>3</sub>         | -0,282 | -0,564 | 0,401  | 0,722  | -0,068 | 0,574  | 0,716  | 0,303  | 0,510  | 0,593  | 0,050  | -0,602 | 0,626  | 0,834  | 0,662  | 0,795  | -0,036 |
| AP <sub>3</sub>         | -0,227 | -0,691 | -0,161 | 0,736  | -0,712 | 0,752  | 0,574  | -0,183 | 0,328  | 0,740  | 0,455  | -0,504 | 0,821  | 0,777  | 0,331  | 0,803  | 0,074  |
| d <sub>mod</sub> (V)    | -0,433 | -0,550 | 0,383  | 0,598  | -0,097 | 0,531  | 0,692  | 0,283  | 0,464  | 0,596  | 0,063  | -0,678 | 0,629  | 0,809  | 0,692  | 0,779  | -0,117 |
| d <sub>max</sub> (V)    | -0,095 | -0,567 | 0,258  | 0,799  | -0,164 | 0,653  | 0,800  | 0,307  | 0,518  | 0,530  | -0,005 | -0,518 | 0,694  | 0,890  | 0,543  | 0,842  | 0,044  |
| d <sub>2</sub> (V)      | 0,095  | -0,289 | 0,354  | 0,544  | 0,174  | 0,403  | 0,687  | 0,561  | 0,461  | 0,135  | -0,329 | -0,305 | 0,387  | 0,664  | 0,436  | 0,580  | 0,016  |
| d <sub>50</sub> (V)     | -0,159 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |

|                                       | Pente $G^*$ ( $10^{-2} \cdot 10^3$ ) | $G^*$ ( $10^2 \cdot 10^3$ ) $R^2$ | $G$ ( $10^1$ ) $G^*$ ( $10^3$ ) | Pente $G$ ( $10^1 \cdot 10^0$ ) $G$ ( $10^1 \cdot 10^0$ ) $R^2$ | Pente $G^*$ ( $10^1 \cdot 10^0$ ) $G^*$ ( $10^1 \cdot 10^0$ ) $R^2$ | $G$ ( $10^0$ ) $G^*$ ( $10^0$ ) | Pente $G$ ( $10^0 \cdot 10^0$ ) $G$ ( $10^0 \cdot 10^0$ ) $R^2$ |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---|---|---------------------------------|---|
| pH                                    | -0.309                               | -0.594                            | -0.416 -0.384                   | -0.551 -0.623   | -0.468 -0.411 -0.551  | -0.601 -0.249 -0.467 -0.599     | -0.617 -0.468 -0.056  |
| $G^*$                                 | -0.341                               | 0.933                             | -0.248 0.988                    | 0.968 0.187   | 0.997 0.123 0.031   | 0.934 -0.021 0.997 0.932        | 0.148 0.997 -0.059  |
| $G^*$                                 | -0.154                               | 0.974                             | -0.093 0.902                    | 0.986 0.397   | 0.954 0.242 0.263   | 0.997 0.084 0.954 0.997         | 0.398 0.954 0.022   |
| Tan $\delta$                          | 0.591                                | 0.262                             | 0.482 -0.093                    | 0.199 0.868   | 0.035 0.546 0.871   | 0.326 0.449 0.035 0.329         | 0.921 0.036 0.265   |
| Pic $G^*$                             | -0.033                               | 0.707                             | 0.018 0.611                     | 0.680 0.100   | 0.644 -0.415 -0.377   | 0.606 -0.511 0.639 0.598        | -0.254 0.642 -0.588   |
| $\gamma_{90\%G}$                      | -0.435                               | -0.513                            | 0.057 -0.392                    | -0.472 -0.590   | -0.435 0.374 0.117  | -0.437 0.170 -0.431 -0.431      | -0.023 -0.433 0.180   |
| $\sigma_{90\%G}$                      | -0.696                               | 0.543                             | -0.148 0.793                    | 0.625 -0.263  | 0.736 0.345 0.015   | 0.594 0.225 0.740 0.598         | 0.062 0.738 0.233   |
| $G^*G^*$                              | -0.044                               | 0.921                             | -0.049 0.777                    | 0.905 0.336   | 0.841 -0.039 0.045  | 0.892 -0.194 0.838 0.888        | 0.169 0.840 -0.272  |
| $\gamma_{G^*G^*}$                     | -0.105                               | -0.669                            | 0.238 -0.627                    | -0.648 -0.197   | -0.645 0.577 0.430  | -0.573 0.490 -0.640 -0.565      | 0.334 -0.642 0.463  |
| $\sigma_{G^*G^*}$                     | -0.613                               | 0.140                             | -0.057 0.421                    | 0.225 -0.282  | 0.349 0.538 0.189   | 0.226 0.432 0.356 0.232         | 0.193 0.353 0.466   |
| $\gamma_{G^*G^*90\%G}$                | -0.084                               | -0.667                            | 0.244 -0.630                    | -0.648 -0.172   | -0.647 0.579 0.441  | -0.572 0.500 -0.642 -0.564      | 0.349 -0.644 0.472  |
| $\sigma_{G^*G^*90\%G}$                | -0.510                               | -0.058                            | -0.010 0.208                    | 0.020 -0.260  | 0.137 0.568 0.248   | 0.035 0.479 0.144 0.042         | 0.232 0.141 0.521   |
| $\eta_{\text{équil.}} (10^3)$         | -0.754                               | 0.196                             | -0.724 0.593                    | 0.308 -0.421  | 0.486 0.212 -0.140  | 0.252 0.173 0.490 0.256         | -0.200 0.487 0.237  |
| $\sigma_{\text{équil.}} (10^3)$       | -0.791                               | 0.158                             | -0.699 0.585                    | 0.273 -0.514  | 0.464 0.092 -0.285  | 0.199 0.165 0.468 0.202         | -0.333 0.465 0.244  |
| $\eta_{\text{équil.}} (10^2)$         | -0.655                               | 0.048                             | -0.214 0.344                    | 0.141 -0.280  | 0.269 0.648 0.266   | 0.143 0.448 0.275 0.150         | 0.239 0.272 0.452   |
| $\sigma_{\text{équil.}} (10^2)$       | -0.722                               | 0.041                             | -0.247 0.380                    | 0.142 -0.364  | 0.289 0.573 0.157   | 0.128 0.444 0.296 0.135         | 0.134 0.292 0.463   |
| $\eta (10^2)$                         | -0.662                               | 0.244                             | -0.405 0.584                    | 0.344 -0.268  | 0.499 0.453 0.112   | 0.322 0.321 0.504 0.327         | 0.081 0.501 0.357   |
| $\sigma (10^2)$                       | -0.662                               | 0.242                             | -0.412 0.582                    | 0.343 -0.268  | 0.497 0.454 0.114   | 0.321 0.321 0.503 0.326         | 0.082 0.500 0.357   |
| $\eta_{\text{équil.}} (10^1)$         | -0.485                               | 0.145                             | 0.034 0.353                     | 0.214 -0.123  | 0.306 0.673 0.379   | 0.239 0.448 0.312 0.245         | 0.376 0.310 0.444   |
| $\sigma_{\text{équil.}} (10^1)$       | -0.494                               | 0.144                             | 0.027 0.358                     | 0.215 -0.133  | 0.310 0.668 0.369   | 0.238 0.449 0.316 0.245         | 0.366 0.313 0.447   |
| $\eta (10^1)$                         | -0.394                               | 0.206                             | 0.078 0.374                     | 0.265 -0.042  | 0.342 0.666 0.429   | 0.300 0.418 0.348 0.306         | 0.422 0.345 0.404   |
| $\sigma (10^1)$                       | -0.417                               | 0.204                             | 0.039 0.386                     | 0.268 -0.056  | 0.350 0.671 0.424   | 0.300 0.422 0.356 0.306         | 0.412 0.353 0.410   |
| $\eta (1)$                            | -0.513                               | 0.413                             | -0.125 0.624                    | 0.486 -0.063  | 0.583 0.574 0.310   | 0.496 0.357 0.588 0.502         | 0.329 0.586 0.358   |
| $\sigma (1)$                          | -0.540                               | 0.405                             | -0.180 0.634                    | 0.484 -0.084  | 0.588 0.570 0.296   | 0.491 0.357 0.593 0.496         | 0.308 0.591 0.362   |
| $\eta (10)$                           | -0.544                               | 0.552                             | -0.193 0.759                    | 0.627 -0.044  | 0.722 0.517 0.265   | 0.630 0.319 0.727 0.634         | 0.298 0.724 0.317   |
| $\sigma (10)$                         | -0.554                               | 0.547                             | -0.216 0.761                    | 0.624 -0.053  | 0.722 0.514 0.259   | 0.625 0.319 0.727 0.630         | 0.288 0.724 0.319   |
| $\eta (100)$                          | -0.468                               | 0.659                             | -0.136 0.802                    | 0.723 0.058   | 0.787 0.524 0.340   | 0.743 0.339 0.792 0.748         | 0.389 0.789 0.334   |
| $\sigma (100)$                        | -0.472                               | 0.659                             | -0.144 0.804                    | 0.723 0.055   | 0.789 0.522 0.336   | 0.743 0.337 0.793 0.747         | 0.385 0.791 0.333   |
| $\eta (1000)$                         | -0.365                               | 0.869                             | -0.170 0.916                    | 0.913 0.178   | 0.933 0.355 0.272   | 0.930 0.242 0.935 0.933         | 0.359 0.934 0.225   |
| $\sigma (1000)$                       | -0.355                               | 0.874                             | -0.150 0.913                    | 0.916 0.186   | 0.932 0.352 0.274   | 0.933 0.240 0.934 0.936         | 0.365 0.933 0.222   |
| $\eta (10000)$                        | -0.268                               | 0.948                             | -0.150 0.939                    | 0.972 0.235   | 0.969 0.164 0.125   | 0.962 0.061 0.969 0.962         | 0.242 0.968 0.021   |
| $\sigma (10000)$                      | -0.308                               | 0.933                             | -0.215 0.950                    | 0.964 0.204   | 0.972 0.171 0.114   | 0.951 0.068 0.973 0.951         | 0.221 0.972 0.034   |
| $\eta (50000)$                        | -0.488                               | 0.801                             | -0.478 0.955                    | 0.861 0.002   | 0.933 0.114 -0.052  | 0.814 0.001 0.933 0.813         | 0.012 0.932 -0.006  |
| $\sigma (50000)$                      | -0.491                               | 0.799                             | -0.481 0.954                    | 0.859 0.000   | 0.931 0.114 -0.053  | 0.811 0.001 0.932 0.811         | 0.010 0.931 -0.005  |
| $\eta (100000)$                       | -0.379                               | 0.848                             | -0.408 0.908                    | 0.884 0.064   | 0.912 0.007 -0.090  | 0.834 -0.177 0.911 0.832        | -0.017 0.911 -0.216   |
| $\sigma (100000)$                     | -0.379                               | 0.848                             | -0.408 0.908                    | 0.884 0.064   | 0.912 0.007 -0.090  | 0.834 -0.177 0.911 0.832        | -0.017 0.911 -0.216   |
| $\sigma_{\text{crit. rhéol. équil.}}$ | -0.819                               | 0.081                             | -0.485 0.489                    | 0.197 -0.478  | 0.376 0.397 -0.039  | 0.154 0.345 0.382 0.160         | -0.078 0.378 0.394  |
| $\sigma_{\text{crit. rhéol.}}$        | -0.499                               | 0.305                             | 0.011 0.468                     | 0.361 -0.234  | 0.434 0.430 0.176   | 0.370 0.070 0.439 0.374         | 0.191 0.437 0.133   |
| $\sigma_{\text{crit. équil.}}$        | -0.483                               | -0.100                            | -0.542 0.224                    | -0.009 -0.209   | 0.135 0.371 0.106   | -0.031 0.451 0.139 -0.027       | -0.003 0.136 0.404  |
| $\eta_0$ équil.                       | -0.681                               | 0.320                             | -0.768 0.675                    | 0.418 -0.372  | 0.580 0.032 -0.267  | 0.341 -0.016 0.583 0.341        | -0.312 0.581 0.041  |
| $\eta_0$                              | -0.493                               | 0.328                             | -0.793 0.566                    | 0.401 -0.181  | 0.509 0.070 -0.118  | 0.347 -0.077 0.510 0.347        | -0.176 0.509 -0.066   |
| $\eta_e$                              | -0.546                               | 0.712                             | -0.510 0.916                    | 0.777 -0.096  | 0.873 0.065 -0.167  | 0.702 -0.101 0.874 0.701        | -0.113 0.873 -0.108   |
| $\lambda$ équil.                      | 0.281                                | 0.411                             | -0.203 0.302                    | 0.366 0.162   | 0.332 -0.660 -0.445   | 0.301 -0.597 0.327 0.292        | -0.401 0.329 -0.553   |
| $\lambda$                             | 0.593                                | -0.010                            | 0.015 -0.120                    | -0.065 0.331  | -0.095 -0.538 -0.203  | -0.075 -0.118 -0.098 -0.080     | -0.214 -0.097 -0.142  |
| $\gamma$ rhéol. équil.                | -0.236                               | -0.316                            | 0.324 -0.265                    | -0.287 -0.115   | -0.277 0.516 0.505  | -0.222 0.496 -0.272 -0.214      | 0.464 -0.274 0.420  |
| $\gamma$ rhéol.                       | -0.523                               | -0.108                            | -0.011 -0.015                   | -0.061 -0.367   | -0.039 0.505 0.202  | -0.044 0.094 -0.035 -0.040      | 0.171 -0.037 0.084  |
| $n_{\text{équil.}} (10^3 \cdot 10^2)$ | 0.112                                | -0.485                            | 0.476 -0.561                    | -0.494 0.137  | -0.540 0.649 0.587  | -0.412 0.522 -0.537 -0.407      | 0.553 -0.538 0.405  |
| $n_{\text{équil.}} (10^2 \cdot 10^3)$ | 0.629                                | 0.301                             | 0.338 -0.037                    | 0.223 0.632   | 0.079 0.135 0.510   | 0.315 -0.057 0.078 0.314        | 0.528 0.079 -0.084  |
| $n_{\text{équil.}} (10^1 \cdot 10^0)$ | -0.127                               | 0.680                             | -0.441 0.665                    | 0.680 0.049   | 0.680 -0.359 -0.312   | 0.619 -0.467 0.677 0.613        | -0.265 0.679 -0.480   |
| $n (10^2 \cdot 10^1)$                 | 0.581                                | -0.129                            | 0.728 -0.473                    | -0.204 0.548  | -0.363 0.494 0.750  | -0.079 0.342 -0.363 -0.077      | 0.737 -0.363 0.190  |
| $n (10^1 \cdot 10^0)$                 | -0.094                               | 0.530                             | -0.484 0.555                    | 0.532 -0.060  | 0.550 -0.654 -0.583   | 0.452 -0.495 0.546 0.447        | -0.488 0.547 -0.401   |
| $n (10^0 \cdot 10^1)$                 | -0.158                               | 0.715                             | -0.205 0.705                    | 0.723 0.050   | 0.720 -0.296 -0.235   | 0.694 -0.104 0.718 0.692        | -0.146 0.719 -0.088   |
| $n (10^1 \cdot 10^2)$                 | 0.500                                | 0.125                             | 0.183 -0.179                    | 0.061 0.387   | -0.082 -0.147 0.226   | 0.141 -0.087 -0.084 0.142       | 0.252 -0.083 -0.027   |
| $n (10^2 \cdot 10^0)$                 | 0.308                                | 0.243                             | -0.207 0.085                    | 0.195 0.128   | 0.128 -0.653 -0.393   | 0.161 -0.455 0.122 0.155        | -0.359 0.124 -0.409   |
| $n (10^3 \cdot 10^0)$                 | -0.092                               | 0.462                             | -0.223 0.521                    | 0.460 0.023   | 0.500 -0.456 -0.523   | 0.340 -0.383 0.495 0.331        | -0.436 0.497 -0.438   |
| $n (10^0 \cdot 10^3)$                 | -0.422                               | 0.207                             | -0.153 0.381                    | 0.243 -0.239  | 0.327 -0.081 -0.363   | 0.152 -0.194 0.327 0.150        | -0.249 0.327 -0.156   |
| % déf.                                | -0.356                               | -0.568                            | 0.026 -0.411                    | -0.531 -0.588   | -0.472 0.164 -0.086   | -0.534 0.095 -0.470 -0.531      | -0.228 -0.471 0.068   |
| $G^* (10^2)$                          | -0.543                               | 0.795                             | -0.374 0.986                    | 0.859 -0.076  | 0.949 0.062 -0.146  | 0.798 -0.022 0.950 0.797        | -0.063 0.949 -0.012   |
| $G^* (10^2)$                          | -0.286                               | 0.964                             | -0.187 0.966                    | 0.990 0.253   | 0.992 0.150 0.099   | 0.972 0.018 0.992 0.971         | 0.231 0.992 -0.027  |
| Pente $G^* (10^2 \cdot 10^1)$         | 0.534                                | 0.661                             | 0.425 0.320                     | 0.587 0.876   | 0.440 0.106 0.389   | 0.625 0.071 0.436 0.621         | 0.594 0.439 -0.086  |
| $G^* (10^2 \cdot 10^3)$               | -0.344                               | 0.942                             | -0.207 0.988                    | 0.975 0.176   | 0.999 0.110 0.018   | 0.942 -0.014 0.999 0.941        | 0.148 0.999 -0.045  |
| $R^2$                                 | -0.539                               | 0.213                             | -0.091 0.356                    | 0.259 -0.408  | 0.318 0.160 -0.118  | 0.239 0.022 0.320 0.243         | -0.052 0.319 0.108  |
| Pente $G^* (10^2 \cdot 10^1)$         | <b>1</b>                             | -0.046                            | 0.589 -0.443                    | -0.166 0.761  | -0.330 -0.248 0.227   | -0.117 -0.141 -0.335 -0.124     | 0.278 -0.331 -0.271   |
| $G^* (10^2 \cdot 10^1)$               | -0.046                               | <b>1</b>                          | 0.007 0.883                     | 0.992 0.440   | 0.944 0.079 0.138   | 0.981 -0.068 0.942 0.979        | 0.298 0.943 -0.151  |
| $R^2$                                 | 0.589                                | 0.007                             | <b>1</b> -0.289                 | -0.081 0.531  | -0.206 0.147 0.336  | -0.044 0.133 -0.209 -0.048      | 0.401 -0.206 -0.098   |
| $G^* (10^1)$                          | -0.443                               | 0.883                             | -0.289 <b>1</b>                 | 0.931 0.057   | 0.988 0.087 -0.062  | 0.884 -0.021 0.988 0.883        | 0.046 0.988 -0.033  |
| $G^* (10^1)$                          | -0.166                               | 0.992                             | -0.081 0.931                    | <b>1</b> 0.352  | 0.976 0.120 0.125   | 0.986 -0.024 0.975 0.985        | 0.272 0.976 -0.089  |
| Pente $G^* (10^1 \cdot 10^0)$         | 0.761                                | 0.440                             | 0.531 0.057                     | 0.352 <b>1</b>  | 0.188 0.187 0.573   | 0.419 0.170 0.185 0.415         | 0.684 0.188 -0.055  |
| $G^* (10^1 \cdot 10^0)$               | -0.330                               | 0.944                             | -0.206 0.988                    | 0.976 0.188   | <b>1</b> 0.109 0.024  | 0.943 -0.020 1.000 0.942        | 0.149 1.000 -0.056  |
| $R^2$                                 | -0.248                               | 0.079                             | 0.147 0.087                     | 0.120 0.187   | 0.109 <b>1</b> 0.862  | 0.222 0.718 0.114 0.230         | 0.794 0.112 0.570   |
| Pente $G^* (10^1 \cdot 10^0)$         | 0.227                                | 0.138                             | 0.336 -0.062                    | 0.125 0.573   | 0.024 0.862 <b>1</b>  | 0.265 0.656 0.027 0.271         | 0.955 0.026 0.475   |
| $G^* (10^1 \cdot 10^0)$               | -0.117                               | 0.981                             | -0.044 0.884                    | 0.986 0.419   | 0.943 0.222 0.265   | <b>1</b> 0.076 0.943 1.000      | 0.406 0.943 0.007   |
| $R^2$                                 | -0.141                               | -0.068                            | 0.133 -0.021                    | -0.024 0.170  | -0.020 0.718 0.656  | 0.076 <b>1</b> -0.014 0.086     | 0.634 -0.018 0.914  |
| $G^* (10^0)$                          | -0.335                               | 0.942                             | -0.209 0.988                    | 0.975 0.185   | 1.000 0.114 0.027   | 0.943 -0.014 <b>1</b> 0.942     | 0.151 1.000 -0.050  |
| $G^* (10^0)$                          | -0.124                               | 0.979                             | -0.048 0.883                    | 0.985 0.415   | 0.942 0.230 0.271   | 1.000 0.086 0.942 <b>1</b>      | 0.411 0.942 0.020   |
| Pente $G^* (10^0 \cdot 10^1)$         | 0.278                                | 0.298                             | 0.401 0.046                     | 0.272 0.684   | 0.149 0.794 0.955   | 0.406 0.634 0.151 0.411         | <b>1</b> 0.150 0.471  |
| $G^* (10^0 \cdot 10^1)$               | -0.331                               | 0.943                             | -0.206 0.988                    | 0.976 0.188   | 1.000 0.112 0.026   | 0.943 -0.018 1.000 0.942        | 0.150 <b>1</b> -0.055   |
| $R^2$                                 | -0.271                               | -0.151                            | -0.098 -0.033                   | -0.089 -0.055   | -0.056 0.570 0.475  | 0.007 0.914 -0.050 0.020        | 0.471 -0.055 <b>1</b>   |
| Pente $G^* (10^0 \cdot 10^1)$         | 0.145                                | -0.557                            | 0.071 -0.632                    | -0.555 0.020  | -0.605 0.546 0.644  | -0.421 0.539 -0.601 -0.412      | 0.481 -0.604 0.545  |
| $G^* (10^0 \cdot 10^1)$               | -0.124                               | 0.977                             | -0.048 0.879                    | 0.983 0.415   | 0.939 0.235 0.277   | 1.000 0.091 0.939 1.000         | 0.417 0.939 0.026   |
| $R^2$                                 | -0.077                               | -0.221                            | -0.102 -0.229                   | -0.185 0.058  | -0.211 0.587 0.630  | -0.048 0.802 -0.205 -0.035      | 0.591 -0.210 0.888  |
| $G^* (10^1)$                          | -0.288                               | 0.959                             | -0.167 0.967                    | 0.987 0.254   | 0.992 0   |                                 |   |

|                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| J <sub>0</sub>          | 0,340  | -0,775 | 0,147  | -0,892 | -0,812 | -0,122 | -0,873 | 0,008  | 0,146  | -0,748 | 0,016  | -0,873 | -0,746 | -0,003 | -0,873 | 0,045  |
| J <sub>max</sub>        | 0,546  | -0,664 | 0,329  | -0,868 | -0,719 | 0,243  | -0,818 | 0,106  | 0,343  | -0,639 | 0,175  | -0,819 | -0,638 | 0,242  | -0,819 | 0,101  |
| J <sub>KV</sub>         | 0,546  | -0,674 | 0,318  | -0,868 | -0,727 | 0,227  | -0,821 | 0,089  | 0,329  | -0,648 | 0,169  | -0,822 | -0,647 | 0,217  | -0,821 | 0,096  |
| J <sub>e</sub>          | 0,569  | -0,588 | 0,374  | -0,820 | -0,646 | 0,346  | -0,759 | 0,152  | 0,396  | -0,565 | 0,215  | -0,760 | -0,564 | 0,329  | -0,759 | 0,118  |
| %J <sub>M</sub>         | -0,422 | -0,552 | -0,477 | -0,275 | -0,502 | -0,853 | -0,379 | -0,317 | -0,547 | -0,557 | -0,312 | -0,377 | -0,556 | -0,698 | -0,379 | -0,094 |
| %J <sub>KV</sub>        | 0,420  | -0,769 | 0,284  | -0,823 | -0,806 | -0,104 | -0,828 | -0,170 | 0,009  | -0,762 | 0,047  | -0,828 | -0,762 | -0,149 | -0,828 | 0,053  |
| %J <sub>e</sub>         | -0,101 | 0,833  | 0,026  | 0,737  | 0,835  | 0,494  | 0,791  | 0,279  | 0,261  | 0,830  | 0,118  | 0,790  | 0,830  | 0,450  | 0,791  | 0,007  |
| %R                      | 0,101  | -0,833 | -0,026 | -0,737 | -0,835 | -0,494 | -0,791 | -0,279 | -0,261 | -0,830 | -0,118 | -0,790 | -0,830 | -0,450 | -0,791 | -0,007 |
| G <sub>1</sub>          | -0,326 | 0,943  | -0,228 | 0,971  | 0,974  | 0,222  | 0,989  | 0,144  | 0,060  | 0,944  | 0,013  | 0,989  | 0,943  | 0,193  | 0,989  | -0,035 |
| 90%G <sub>1</sub>       | -0,326 | 0,943  | -0,228 | 0,971  | 0,974  | 0,222  | 0,989  | 0,144  | 0,060  | 0,944  | 0,013  | 0,989  | 0,943  | 0,193  | 0,989  | -0,035 |
| t90%G <sub>1</sub>      | 0,557  | 0,414  | 0,268  | 0,086  | 0,344  | 0,727  | 0,197  | -0,051 | 0,308  | 0,392  | 0,134  | 0,193  | 0,390  | 0,390  | 0,195  | -0,017 |
| G <sub>2</sub>          | -0,157 | 0,895  | -0,236 | 0,833  | 0,899  | 0,214  | 0,872  | -0,117 | -0,078 | 0,868  | -0,205 | 0,870  | 0,865  | 0,034  | 0,871  | -0,239 |
| 90%G <sub>2</sub>       | -0,157 | 0,895  | -0,236 | 0,833  | 0,899  | 0,214  | 0,872  | -0,117 | -0,078 | 0,868  | -0,205 | 0,870  | 0,865  | 0,034  | 0,871  | -0,239 |
| t90%G <sub>2</sub>      | 0,533  | 0,435  | 0,086  | 0,163  | 0,374  | 0,760  | 0,259  | -0,059 | 0,274  | 0,398  | -0,078 | 0,255  | 0,393  | 0,338  | 0,258  | -0,218 |
| %G                      | 0,028  | 0,358  | -0,368 | 0,312  | 0,337  | -0,151 | 0,323  | -0,713 | -0,570 | 0,282  | -0,665 | 0,319  | 0,277  | -0,523 | 0,320  | -0,503 |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | -0,696 | -0,326 | -0,210 | -0,010 | -0,240 | -0,748 | -0,109 | 0,344  | -0,051 | -0,242 | 0,220  | -0,103 | -0,234 | -0,150 | -0,106 | 0,343  |
| %G <sub>2</sub> (100)   | -0,615 | -0,406 | -0,199 | -0,094 | -0,331 | -0,795 | -0,197 | 0,170  | -0,191 | -0,348 | 0,106  | -0,192 | -0,342 | -0,300 | -0,196 | 0,248  |
| %G <sub>2</sub> (200)   | -0,442 | -0,295 | -0,011 | -0,112 | -0,249 | -0,467 | -0,176 | 0,080  | -0,204 | -0,278 | 0,186  | -0,174 | -0,274 | -0,186 | -0,175 | 0,246  |
| %G <sub>2</sub> (500)   | -0,513 | -0,446 | -0,101 | -0,170 | -0,388 | -0,763 | -0,268 | 0,046  | -0,280 | -0,413 | 0,057  | -0,264 | -0,408 | -0,357 | -0,266 | 0,199  |
| G' <sub>1</sub>         | -0,143 | 0,971  | -0,076 | 0,876  | 0,979  | 0,417  | 0,934  | 0,235  | 0,261  | 0,989  | 0,099  | 0,934  | 0,989  | 0,410  | 0,934  | 0,024  |
| G' <sub>2</sub>         | 0,918  | 0,918  | -0,083 | 0,768  | 0,903  | 0,364  | 0,835  | -0,055 | 0,060  | 0,897  | -0,145 | 0,833  | 0,895  | 0,187  | 0,834  | -0,208 |
| %G'                     | 0,086  | 0,206  | -0,297 | 0,164  | 0,178  | -0,209 | 0,167  | -0,811 | -0,658 | 0,116  | -0,719 | 0,163  | 0,110  | -0,624 | 0,165  | -0,545 |
| tan δ <sub>1</sub>      | 0,554  | 0,330  | 0,552  | -0,021 | 0,267  | 0,890  | 0,106  | 0,563  | 0,847  | 0,378  | 0,480  | 0,105  | 0,379  | 0,912  | 0,106  | 0,235  |
| tan δ <sub>2</sub>      | 0,731  | -0,011 | 0,749  | -0,381 | -0,096 | 0,808  | -0,263 | 0,345  | 0,682  | 0,002  | 0,361  | -0,265 | 0,002  | 0,707  | -0,263 | 0,113  |
| %tan δ                  | 0,434  | -0,562 | 0,516  | -0,681 | -0,623 | -0,056 | -0,671 | -0,422 | -0,260 | -0,628 | -0,216 | -0,674 | -0,632 | -0,300 | -0,671 | -0,227 |
| CMA X135                | -0,424 | 0,771  | -0,162 | 0,875  | 0,826  | 0,146  | 0,874  | 0,478  | 0,325  | 0,839  | 0,285  | 0,877  | 0,842  | 0,396  | 0,876  | 0,258  |
| CMA X535                | -0,324 | 0,791  | 0,011  | 0,836  | 0,830  | 0,233  | 0,851  | 0,482  | 0,367  | 0,851  | 0,310  | 0,854  | 0,854  | 0,469  | 0,853  | 0,271  |
| CMIN135                 | 0,436  | -0,833 | 0,382  | -0,957 | -0,891 | -0,110 | -0,948 | -0,252 | -0,123 | -0,874 | -0,152 | -0,950 | -0,876 | -0,197 | -0,948 | -0,146 |
| CMIN535                 | 0,328  | -0,898 | 0,198  | -0,959 | -0,937 | -0,212 | -0,968 | -0,231 | -0,147 | -0,926 | -0,158 | -0,969 | -0,926 | -0,258 | -0,968 | -0,138 |
| C+135                   | -0,456 | 0,782  | -0,186 | 0,884  | 0,839  | 0,131  | 0,884  | 0,489  | 0,324  | 0,851  | 0,278  | 0,887  | 0,855  | 0,397  | 0,886  | 0,248  |
| C+535                   | -0,339 | 0,774  | 0,028  | 0,815  | 0,814  | 0,246  | 0,832  | 0,520  | 0,397  | 0,842  | 0,327  | 0,835  | 0,846  | 0,495  | 0,834  | 0,284  |
| C-135                   | 0,412  | -0,638 | -0,042 | -0,759 | -0,680 | -0,076 | -0,740 | -0,336 | -0,099 | -0,643 | -0,148 | -0,742 | -0,643 | -0,226 | -0,741 | -0,113 |
| C-535                   | 0,467  | -0,787 | 0,290  | -0,919 | -0,850 | -0,104 | -0,909 | -0,404 | -0,239 | -0,849 | -0,276 | -0,912 | -0,852 | -0,309 | -0,910 | -0,260 |
| PMA X135                | -0,581 | 0,494  | -0,279 | 0,703  | 0,576  | -0,022 | 0,667  | 0,607  | 0,336  | 0,587  | 0,401  | 0,672  | 0,593  | 0,373  | 0,669  | 0,396  |
| PMA X535                | -0,485 | 0,632  | -0,224 | 0,758  | 0,700  | 0,132  | 0,751  | 0,617  | 0,419  | 0,726  | 0,435  | 0,755  | 0,731  | 0,490  | 0,753  | 0,407  |
| PMA X105                | -0,597 | 0,475  | -0,273 | 0,703  | 0,558  | -0,075 | 0,659  | 0,571  | 0,286  | 0,563  | 0,383  | 0,664  | 0,569  | 0,321  | 0,661  | 0,397  |
| PMA X505                | -0,589 | 0,636  | -0,242 | 0,811  | 0,712  | 0,002  | 0,786  | 0,558  | 0,299  | 0,717  | 0,368  | 0,791  | 0,722  | 0,363  | 0,788  | 0,349  |
| PMA X1005               | -0,544 | 0,705  | -0,170 | 0,827  | 0,770  | 0,069  | 0,819  | 0,571  | 0,344  | 0,783  | 0,372  | 0,823  | 0,788  | 0,425  | 0,821  | 0,332  |
| PMIN135                 | 0,623  | -0,526 | 0,347  | -0,771 | -0,613 | 0,103  | -0,722 | -0,484 | -0,200 | -0,606 | -0,309 | -0,727 | -0,611 | -0,237 | -0,725 | -0,335 |
| PMIN535                 | 0,575  | -0,639 | 0,312  | -0,830 | -0,717 | 0,003  | -0,800 | -0,491 | -0,247 | -0,717 | -0,340 | -0,804 | -0,722 | -0,313 | -0,802 | -0,347 |
| PMIN105                 | 0,685  | -0,473 | 0,293  | -0,745 | -0,566 | 0,175  | -0,686 | -0,527 | -0,194 | -0,554 | -0,361 | -0,691 | -0,559 | -0,215 | -0,688 | -0,364 |
| PMIN505                 | 0,612  | -0,554 | 0,232  | -0,774 | -0,636 | 0,072  | -0,733 | -0,550 | -0,262 | -0,636 | -0,373 | -0,738 | -0,641 | -0,306 | -0,735 | -0,369 |
| PMIN1005                | 0,365  | -0,715 | 0,240  | -0,788 | -0,769 | -0,180 | -0,798 | -0,472 | -0,386 | -0,810 | -0,340 | -0,802 | -0,816 | -0,473 | -0,799 | -0,386 |
| P+135                   | -0,618 | 0,533  | -0,328 | 0,757  | 0,618  | -0,069 | 0,715  | 0,532  | 0,248  | 0,616  | 0,337  | 0,720  | 0,621  | 0,294  | 0,717  | 0,348  |
| P+535                   | -0,519 | 0,661  | -0,250 | 0,799  | 0,730  | 0,082  | 0,787  | 0,554  | 0,339  | 0,744  | 0,367  | 0,791  | 0,749  | 0,419  | 0,789  | 0,357  |
| P+105                   | -0,571 | 0,522  | -0,153 | 0,720  | 0,598  | -0,047 | 0,685  | 0,556  | 0,279  | 0,604  | 0,380  | 0,690  | 0,609  | 0,340  | 0,687  | 0,380  |
| P+505                   | -0,593 | 0,580  | -0,270 | 0,786  | 0,661  | -0,035 | 0,751  | 0,542  | 0,273  | 0,663  | 0,376  | 0,756  | 0,669  | 0,327  | 0,753  | 0,377  |
| P+1005                  | -0,519 | 0,747  | -0,180 | 0,845  | 0,808  | 0,103  | 0,845  | 0,549  | 0,346  | 0,823  | 0,351  | 0,849  | 0,828  | 0,437  | 0,847  | 0,311  |
| P-135                   | 0,579  | -0,644 | 0,296  | -0,850 | -0,720 | 0,026  | -0,812 | -0,405 | -0,145 | -0,702 | -0,263 | -0,816 | -0,706 | -0,232 | -0,814 | -0,285 |
| P-535                   | 0,491  | -0,780 | 0,226  | -0,897 | -0,840 | -0,111 | -0,889 | -0,408 | -0,216 | -0,835 | -0,282 | -0,892 | -0,839 | -0,337 | -0,891 | -0,280 |
| P-105                   | 0,501  | -0,649 | 0,235  | -0,828 | -0,716 | -0,024 | -0,799 | -0,407 | -0,185 | -0,707 | -0,270 | -0,803 | -0,710 | -0,270 | -0,801 | -0,288 |
| P-505                   | 0,458  | -0,693 | 0,244  | -0,839 | -0,756 | -0,109 | -0,822 | -0,445 | -0,248 | -0,753 | -0,299 | -0,826 | -0,757 | -0,343 | -0,824 | -0,307 |
| P-1005                  | 0,535  | -0,744 | 0,271  | -0,895 | -0,812 | -0,051 | -0,878 | -0,437 | -0,231 | -0,810 | -0,268 | -0,881 | -0,814 | -0,316 | -0,879 | -0,275 |
| L <sub>max</sub>        | -0,082 | -0,240 | 0,494  | -0,301 | -0,238 | 0,020  | -0,277 | 0,757  | 0,640  | -0,152 | 0,434  | -0,273 | -0,147 | 0,566  | -0,274 | 0,290  |
| E+                      | -0,378 | 0,350  | -0,222 | 0,525  | 0,400  | -0,201 | 0,486  | 0,095  | -0,001 | 0,392  | -0,012 | 0,489  | 0,394  | -0,070 | 0,487  | 0,083  |
| E <sub>f</sub>          | -0,505 | 0,334  | -0,145 | 0,534  | 0,404  | -0,215 | 0,493  | 0,503  | 0,287  | 0,434  | 0,331  | 0,499  | 0,441  | 0,239  | 0,496  | 0,363  |
| E <sub>f</sub>          | -0,483 | 0,300  | -0,105 | 0,459  | 0,372  | 0,000  | 0,438  | 0,776  | 0,561  | 0,416  | 0,436  | 0,443  | 0,422  | 0,466  | 0,441  | 0,340  |
| dP <sub>1</sub>         | 0,027  | 0,698  | -0,016 | 0,476  | 0,682  | 0,370  | 0,568  | 0,200  | 0,366  | 0,752  | 0,158  | 0,567  | 0,755  | 0,460  | 0,567  | 0,115  |
| AP <sub>1</sub>         | -0,142 | 0,060  | 0,333  | -0,052 | 0,062  | 0,028  | -0,006 | 0,648  | 0,579  | 0,156  | 0,442  | -0,003 | 0,163  | 0,566  | -0,005 | 0,332  |
| dP <sub>2</sub>         | -0,011 | 0,780  | -0,075 | 0,589  | 0,770  | 0,390  | 0,672  | 0,163  | 0,306  | 0,822  | 0,170  | 0,671  | 0,825  | 0,429  | 0,671  | 0,129  |
| AP <sub>2</sub>         | 0,370  | -0,840 | 0,386  | -0,911 | -0,875 | -0,105 | -0,909 | 0,050  | 0,171  | -0,811 | 0,159  | -0,908 | -0,809 | 0,024  | -0,909 | 0,175  |
| dP <sub>3</sub>         | 0,177  | 0,924  | 0,097  | 0,724  | 0,886  | 0,545  | 0,804  | -0,080 | 0,087  | 0,869  | -0,173 | 0,800  | 0,864  | 0,222  | 0,803  | -0,305 |
| AP <sub>3</sub>         | -0,273 | 0,717  | -0,465 | 0,823  | 0,748  | 0,082  | 0,804  | -0,287 | -0,368 | 0,656  | -0,305 | 0,802  | 0,652  | -0,233 | 0,803  | -0,279 |
| d <sub>modal</sub> (V)  | 0,208  | 0,889  | 0,131  | 0,717  | 0,855  | 0,590  | 0,788  | -0,094 | 0,084  | 0,840  | -0,040 | 0,784  | 0,835  | 0,234  | 0,786  | 0,157  |
| d <sub>mean</sub> (V)   | -0,038 | 0,920  | -0,146 | 0,779  | 0,911  | 0,384  | 0,846  | -0,008 | 0,096  | 0,908  | -0,092 | 0,843  | 0,905  | 0,222  | 0,844  | -0,162 |
| d <sub>2</sub> (V)      | 0,022  | 0,708  | -0,034 | 0,491  | 0,692  | 0,361  | 0,581  | 0,175  | 0,340  | 0,757  | 0,134  | 0,580  | 0,759  | 0,432  | 0,580  | 0,091  |
| d <sub>50</sub> (V)     | -0,029 | 0,963  | -0,093 | 0,839  | 0,952  | 0,401  | 0,900  | -0,040 | 0,046  | 0,932  | -0,155 | 0,897  | 0,928  | 0,181  | 0,898  | -0,241 |
| d <sub>08</sub> (V)     | 0,096  | 0,947  | 0,001  | 0,779  | 0,923  | 0,500  | 0,852  | -0,060 | 0,088  | 0,915  | -0,071 | 0,849  | 0,912  | 0,242  | 0,850  | -0,153 |
| d <sub>modal</sub> (N)  | 0,026  | 0,683  | -0,020 | 0,462  | 0,667  | 0,355  | 0,553  | 0,184  | 0,350  | 0,734  | 0,147  | 0,552  | 0,736  | 0,436  | 0,552  | 0,097  |
| d <sub>mean</sub> (N)   | 0,027  | 0,674  | -0,022 | 0,451  | 0,657  | 0,351  | 0,542  | 0,183  | 0,350  | 0,725  | 0,143  | 0,541  | 0,727  | 0,43   |        |        |

|   | Pente $G^*$ ( $10^0-10^1$ ) | $G^*$ ( $10^0-10^1$ ) $R^2$ | $G$ ( $10^1$ ) | $G^*$ ( $10^1$ ) | $\sigma_{\text{usage}}$ | $\gamma_0$ | $\gamma_{i=0}$ | $\gamma_{\text{max}\gamma=0}$ | $\gamma_{\text{max}}$ | $\gamma_M$ | $\gamma_{KV}$ | $\gamma_e$ | J(pente) | $\eta_0$ | $\gamma'$ | $J_0$  | $J_{\text{max}}$ | $J_{KV}$ | $J_e$  | % $J_M$ | % $J_{KV}$ | % $J_e$ | %R     |        |
|---|-----------------------------|-----------------------------|----------------|------------------|-------------------------|------------|----------------|-------------------------------|-----------------------|------------|---------------|------------|----------|----------|-----------|--------|------------------|----------|--------|---------|------------|---------|--------|--------|
| pH  | 0.037                       | -0.598                      | -0.058         | -0.519           | -0.627                  | -0.283     | 0.131          | -0.063                        | -0.127                | -0.091     | 0.177         | -0.123     | -0.113   | 0.290    | -0.008    | -0.142 | 0.354            | 0.295    | 0.305  | 0.248   | 0.506      | 0.356   | -0.508 | 0.508  |
| G   | -0.598                      | 0.929                       | -0.208         | 0.988            | 0.890                   | 0.631      | -0.513         | -0.448                        | -0.354                | -0.413     | -0.512        | -0.400     | -0.383   | -0.753   | 0.734     | -0.353 | -0.875           | -0.820   | -0.824 | -0.760  | -0.369     | -0.646  | 0.799  | -0.799 |
| G*  | 0.996                       | -0.040                      | 0.982          | 0.983            | 0.569                   | -0.477     | -0.336         | -0.214                        | -0.288                | -0.485     | -0.271        | -0.245     | -0.592   | 0.515    | -0.216    | -0.773 | -0.668           | -0.677   | -0.593 | -0.540  | -0.790     | 0.842   | -0.842 |        |
| Tan $\delta$                                | 0.436                       | 0.333                       | 0.452          | 0.140            | 0.413                   | -0.152     | -0.119         | 0.203                         | 0.350                 | 0.269      | -0.160        | 0.279      | 0.340    | 0.479    | -0.548    | 0.347  | 0.095            | 0.411    | 0.392  | 0.498   | -0.768     | 0.012   | 0.368  | -0.368 |
| Pic G*                                      | -0.696                      | -0.656                      | 0.606          | 0.490            | 0.287                   | -0.342     | -0.341         | -0.358                        | -0.321                | -0.347     | -0.358        | -0.465     | 0.410    | -0.338   | -0.469    | -0.488 | -0.482           | -0.475   | -0.150 | -0.421  | -0.381     | 0.381   | -0.381 |        |
| $\gamma_{90\%G^*}$                          | 0.492                       | -0.425                      | 0.263          | -0.420           | -0.385                  | 0.189      | 0.945          | 0.837                         | 0.693                 | 0.786      | 0.952         | 0.791      | 0.701    | 0.211    | -0.191    | 0.688  | 0.485            | 0.237    | 0.237  | 0.164   | 0.475      | 0.320   | -0.466 | 0.466  |
| $\sigma_{90\%G^*}$                          | -0.393                      | 0.596                       | -0.008         | 0.719            | 0.587                   | 0.957      | 0.019          | 0.011                         | 0.001                 | 0.007      | 0.023         | 0.033      | -0.024   | -0.738   | 0.803     | 0.004  | -0.738           | -0.790   | -0.788 | -0.768  | -0.081     | -0.621  | 0.494  | -0.494 |
| $G-G^*$                                     | -0.489                      | 0.888                       | -0.304         | 0.851            | 0.836                   | 0.372      | -0.414         | -0.334                        | -0.254                | -0.304     | -0.409        | -0.290     | -0.280   | -0.479   | 0.403     | -0.255 | -0.578           | -0.528   | -0.530 | -0.486  | -0.401     | -0.612  | 0.644  | -0.644 |
| $\gamma_G-G^*$                              | 0.696                       | -0.560                      | 0.551          | -0.598           | -0.475                  | -0.065     | 0.746          | 0.808                         | 0.784                 | 0.808      | 0.725         | 0.799      | 0.792    | 0.536    | -0.510    | 0.782  | 0.555            | 0.519    | 0.501  | 0.513   | 0.146      | 0.374   | -0.345 | 0.345  |
| $\sigma_{G-G^*}$                            | -0.071                      | 0.230                       | 0.260          | 0.349            | 0.269                   | 0.789      | 0.203          | 0.225                         | 0.218                 | 0.225      | 0.194         | 0.244      | 0.200    | -0.473   | 0.529     | 0.220  | -0.490           | -0.519   | -0.523 | -0.494  | -0.027     | -0.384  | 0.294  | -0.294 |
| $\gamma_{G-G^*90\%G^*}$                     | 0.697                       | -0.559                      | 0.559          | -0.599           | -0.473                  | -0.078     | 0.723          | 0.794                         | 0.777                 | 0.796      | 0.700         | 0.787      | 0.785    | 0.546    | -0.520    | 0.775  | 0.551            | 0.527    | 0.508  | 0.524   | 0.126      | 0.371   | -0.333 | 0.333  |
| $\sigma_{G-G^*90\%G^*}$                     | 0.083                       | 0.040                       | 0.353          | 0.144            | 0.097                   | 0.628      | 0.265          | 0.298                         | 0.293                 | 0.300      | 0.250         | 0.313      | 0.281    | -0.302   | 0.348     | 0.294  | -0.325           | -0.340   | -0.347 | -0.317  | 0.000      | -0.236  | 0.172  | -0.172 |
| $\eta_{\text{équil.}}$ ( $10^3$ )           | -0.254                      | 0.252                       | 0.035          | 0.435            | 0.251                   | 0.384      | -0.226         | -0.345                        | -0.354                | -0.353     | -0.214        | -0.356     | -0.362   | -0.601   | 0.796     | -0.353 | -0.547           | -0.616   | -0.605 | -0.618  | 0.210      | -0.511  | 0.271  | -0.271 |
| $\sigma_{\text{équil.}}$ ( $10^3$ )         | -0.328                      | 0.197                       | -0.026         | 0.399            | 0.184                   | 0.416      | -0.205         | -0.357                        | -0.390                | -0.375     | -0.189        | -0.376     | -0.396   | -0.626   | 0.854     | -0.384 | -0.551           | -0.632   | -0.616 | -0.644  | 0.274      | -0.447  | 0.193  | -0.193 |
| $\eta_{\text{équil.}}$ ( $10^2$ )           | 0.026                       | 0.148                       | 0.287          | 0.268            | 0.192                   | 0.580      | 0.211          | 0.244                         | 0.261                 | 0.254      | 0.200         | 0.265      | 0.242    | -0.356   | 0.434     | 0.261  | -0.419           | -0.422   | -0.432 | -0.387  | -0.020     | -0.409  | 0.309  | -0.309 |
| $\sigma_{\text{équil.}}$ ( $10^2$ )         | -0.044                      | 0.133                       | 0.243          | 0.276            | 0.167                   | 0.620      | 0.201          | 0.204                         | 0.204                 | 0.206      | 0.193         | 0.218      | 0.186    | -0.413   | 0.525     | 0.208  | -0.457           | -0.473   | -0.479 | -0.445  | 0.035      | -0.400  | 0.275  | -0.275 |
| $\eta$ ( $10^2$ )                           | -0.165                      | 0.323                       | 0.162          | 0.478            | 0.349                   | 0.630      | -0.091         | -0.116                        | -0.107                | -0.114     | -0.096        | -0.105     | -0.120   | -0.582   | 0.709     | -0.107 | -0.584           | -0.614   | -0.612 | -0.594  | 0.035      | -0.527  | 0.368  | -0.368 |
| $\sigma$ ( $10^2$ )                         | -0.161                      | 0.322                       | 0.164          | 0.476            | 0.348                   | 0.622      | -0.093         | -0.119                        | -0.109                | -0.116     | -0.099        | -0.108     | -0.122   | -0.579   | 0.707     | -0.109 | -0.581           | -0.611   | -0.608 | -0.591  | 0.036      | -0.529  | 0.367  | -0.367 |
| $\eta_{\text{équil.}}$ ( $10^1$ )           | 0.048                       | 0.244                       | 0.304          | 0.325            | 0.298                   | 0.709      | 0.226          | 0.306                         | 0.325                 | 0.318      | 0.208         | 0.337      | 0.306    | -0.347   | 0.371     | 0.323  | -0.415           | -0.402   | -0.411 | -0.365  | -0.135     | -0.363  | 0.332  | -0.332 |
| $\sigma_{\text{équil.}}$ ( $10^1$ )         | 0.041                       | 0.243                       | 0.301          | 0.327            | 0.296                   | 0.714      | 0.224          | 0.301                         | 0.319                 | 0.313      | 0.206         | 0.332      | 0.300    | -0.354   | 0.382     | 0.317  | -0.420           | -0.409   | -0.418 | -0.372  | -0.129     | -0.364  | 0.330  | -0.330 |
| $\eta$ ( $10^1$ )                           | 0.065                       | 0.304                       | 0.296          | 0.368            | 0.362                   | 0.718      | 0.188          | 0.274                         | 0.285                 | 0.282      | 0.167         | 0.307      | 0.267    | -0.350   | 0.362     | 0.282  | -0.402           | -0.392   | -0.398 | -0.362  | -0.163     | -0.343  | 0.330  | -0.330 |
| $\sigma$ ( $10^1$ )                         | 0.065                       | 0.305                       | 0.300          | 0.374            | 0.362                   | 0.710      | 0.176          | 0.257                         | 0.267                 | 0.264      | 0.156         | 0.288      | 0.249    | -0.361   | 0.382     | 0.264  | -0.408           | -0.402   | -0.407 | -0.372  | -0.149     | -0.354  | 0.332  | -0.332 |
| $\eta$ (1)                                  | -0.139                      | 0.499                       | 0.207          | 0.594            | 0.536                   | 0.778      | -0.021         | 0.041                         | 0.068                 | 0.053      | -0.035        | 0.077      | 0.045    | -0.567   | 0.590     | 0.066  | -0.627           | -0.620   | -0.623 | -0.590  | -0.183     | -0.559  | 0.498  | -0.498 |
| $\sigma$ (1)                                | -0.139                      | 0.494                       | 0.208          | 0.596            | 0.530                   | 0.757      | -0.039         | 0.012                         | 0.039                 | 0.024      | -0.052        | 0.046      | 0.016    | -0.576   | 0.613     | 0.037  | -0.630           | -0.627   | -0.630 | -0.590  | -0.160     | -0.569  | 0.494  | -0.494 |
| $\eta$ (10)                                 | -0.236                      | 0.632                       | 0.152          | 0.729            | 0.657                   | 0.810      | -0.119         | -0.065                        | -0.034                | -0.053     | -0.129        | -0.027     | -0.060   | -0.661   | 0.690     | -0.035 | -0.727           | -0.716   | -0.717 | -0.676  | -0.216     | -0.646  | 0.578  | -0.578 |
| $\sigma$ (10)                               | -0.235                      | 0.627                       | 0.152          | 0.727            | 0.652                   | 0.799      | -0.126         | -0.078                        | -0.046                | -0.065     | -0.136        | -0.040     | -0.072   | -0.664   | 0.698     | -0.047 | -0.726           | -0.718   | -0.718 | -0.678  | -0.205     | -0.649  | 0.575  | -0.575 |
| $\eta$ (100)                                | -0.208                      | 0.746                       | 0.189          | 0.809            | 0.778                   | 0.821      | -0.153         | -0.073                        | -0.030                | -0.055     | -0.163        | -0.027     | -0.058   | -0.644   | 0.657     | -0.032 | -0.724           | -0.696   | -0.696 | -0.654  | -0.307     | -0.642  | 0.618  | -0.618 |
| $\sigma$ (100)                              | -0.211                      | 0.746                       | 0.188          | 0.810            | 0.778                   | 0.819      | -0.157         | -0.078                        | -0.035                | -0.061     | -0.167        | -0.033     | -0.063   | -0.646   | 0.661     | -0.037 | -0.727           | -0.699   | -0.698 | -0.657  | -0.299     | -0.646  | 0.619  | -0.619 |
| $\eta$ (1000)                               | -0.309                      | 0.933                       | 0.095          | 0.958            | 0.946                   | 0.726      | -0.312         | -0.231                        | -0.162                | -0.204     | -0.317        | -0.182     | -0.191   | -0.676   | 0.661     | -0.163 | -0.749           | -0.719   | -0.719 | -0.676  | -0.365     | -0.711  | 0.699  | -0.699 |
| $\sigma$ (1000)                             | -0.311                      | 0.936                       | 0.092          | 0.958            | 0.948                   | 0.732      | -0.306         | -0.221                        | -0.152                | -0.194     | -0.312        | -0.172     | -0.181   | -0.671   | 0.652     | -0.153 | -0.747           | -0.719   | -0.715 | -0.672  | -0.373     | -0.707  | 0.700  | -0.700 |
| $\eta$ (10000)                              | -0.465                      | 0.960                       | -0.117         | 0.978            | 0.939                   | 0.617      | -0.416         | -0.341                        | -0.254                | -0.309     | -0.419        | -0.295     | -0.281   | -0.682   | 0.642     | -0.252 | -0.753           | -0.724   | -0.726 | -0.676  | -0.365     | -0.752  | 0.729  | -0.729 |
| $\sigma$ (10000)                            | -0.461                      | 0.950                       | -0.108         | 0.978            | 0.929                   | 0.603      | -0.431         | -0.368                        | -0.282                | -0.336     | -0.433        | -0.324     | -0.309   | -0.697   | 0.673     | -0.281 | -0.760           | -0.737   | -0.739 | -0.692  | -0.337     | -0.766  | 0.725  | -0.725 |
| $\eta$ (50000)                              | -0.526                      | 0.809                       | -0.183         | 0.907            | 0.776                   | 0.532      | -0.483         | -0.493                        | -0.426                | -0.471     | -0.478        | -0.468     | -0.447   | -0.769   | 0.819     | -0.424 | -0.788           | -0.804   | -0.802 | -0.770  | -0.150     | -0.805  | 0.662  | -0.662 |
| $\sigma$ (50000)                            | -0.526                      | 0.807                       | -0.182         | 0.905            | 0.774                   | 0.531      | -0.483         | -0.494                        | -0.426                | -0.471     | -0.478        | -0.469     | -0.448   | -0.769   | 0.820     | -0.425 | -0.788           | -0.804   | -0.802 | -0.771  | -0.148     | -0.805  | 0.661  | -0.661 |
| $\eta$ (100000)                             | -0.562                      | 0.829                       | -0.325         | 0.888            | 0.773                   | 0.434      | -0.461         | -0.466                        | -0.399                | -0.443     | -0.450        | -0.440     | -0.422   | -0.667   | 0.698     | -0.400 | -0.700           | -0.711   | -0.709 | -0.679  | -0.183     | -0.761  | 0.646  | -0.646 |
| $\sigma$ (100000)                           | -0.562                      | 0.829                       | -0.325         | 0.888            | 0.773                   | 0.434      | -0.461         | -0.466                        | -0.399                | -0.443     | -0.450        | -0.440     | -0.422   | -0.667   | 0.698     | -0.400 | -0.700           | -0.711   | -0.709 | -0.679  | -0.183     | -0.761  | 0.646  | -0.646 |
| $\sigma_{\text{crit.}}\eta_{\text{équil.}}$ | -0.168                      | 0.157                       | 0.134          | 0.338            | 0.172                   | 0.552      | 0.050          | -0.023                        | -0.043                | -0.032     | 0.054         | -0.023     | -0.058   | -0.531   | 0.704     | -0.038 | -0.522           | -0.572   | -0.567 | -0.562  | 0.157      | -0.434  | 0.240  | -0.240 |
| $\sigma_{\text{crit.}}\eta_{\text{équil.}}$ | -0.123                      | 0.174                       | 0.062          | 0.445            | 0.392                   | 0.824      | 0.235          | 0.241                         | 0.208                 | 0.230      | 0.238         | 0.260      | 0.184    | -0.478   | 0.464     | 0.196  | -0.430           | -0.518   | -0.517 | -0.513  | -0.021     | -0.368  | 0.280  | -0.280 |
| $\sigma_{\text{crit.}}\eta_{\text{équil.}}$ | 0.077                       | -0.031                      | 0.225          | 0.104            | 0.004                   | 0.033      | -0.138         | -0.177                        | -0.169                | -0.176     | -0.149        | -0.184     | -0.164   | -0.174   | 0.430     | -0.159 | -0.228           | -0.184   | -0.176 | -0.177  | 0.111      | -0.212  | 0.101  | -0.101 |
| $\eta_0$ $\eta_{\text{équil.}}$             | -0.399                      | 0.336                       | -0.157         | 0.516            | 0.307                   | 0.304      | -0.369         | -0.510                        | -0.511                | -0.517     | -0.352        | -0.525     | -0.517   | -0.661   | 0.840     | -0.509 | -0.580           | -0.664   | -0.651 | -0.671  | 0.224      | -0.653  | 0.302  | -0.302 |
| $\eta_0$                                    | -0.266                      | 0.342                       | -0.141         | 0.463            | 0.319                   | 0.026      | -0.421         | -0.517                        | -0.484                | -0.509     | -0.408        | -0.524     | -0.490   | -0.452   | 0.608     | -0.487 | -0.422           | -0.464   | -0.456 | -0.463  | 0.133      | -0.528  | 0.321  | -0.321 |
| $\lambda_{e0}$                              | -0.602                      | 0.695                       | -0.307         | 0.826            | 0.643                   | 0.510      | -0.456         | -0.493                        | -0.426                | -0.471     | -0.450        | -0.476     | -0.444   | -0.786   | 0.844     | -0.423 | -0.780           | -0.824   | -0.825 | -0.790  | -0.049     | -0.828  | 0.630  | -0.630 |
| $\lambda_{e0}$                              | -0.461                      | 0.288                       | -0.550         | 0.289            | 0.212                   | -0.245     | -0.595         | -0.698                        | -0.676                | -0.697     | -0.577        | -0.719     | -0.665   | -0.298   | 0.228     | -0.677 | -0.137           | -0.218   | -0.204 | -0.247  | 0.106      | -0.150  | 0.058  | -0.058 |
| $\lambda$                                   | -0.109                      | -0.084                      | -0.086         | -0.109           | -0.093                  | -0.443     | -0.517         | -0.576                        | -0.657                | -0.618     | -0.527        | -0.586     | -0.639   | -0.029   | -0.066    | -0.641 | 0.012            | 0.059    | 0.087  | 0.022   | -0.050     | 0.297   | -0.192 | 0.192  |
| $\gamma'$ $\eta_{\text{équil.}}$            | 0.448                       | -0.210                      | 0.435          | -0.229           | -0.141                  | 0.293      | 0.696          | 0.810                         | 0.783                 | 0.809      | 0.673         | 0.833      | 0.770    | 0.233    | -0.268    | 0.785  | 0.144            | 0.167    | 0.150  | 0.189   | -0.099     | 0.127   | -0.130 | 0.130  |
| $\gamma'$ $\eta_{\text{équil.}}$            | 0.212                       | -0.035                      | 0.075          | -0.024           | -0.023                  | 0.307      | 0.638          | 0.655                         | 0.645                 | 0.659      |               |            |          |          |           |        |                  |          |        |         |            |         |        |        |

|                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| J <sub>0</sub>          | 0,758  | -0,741 | 0,267  | -0,842 | -0,684 | -0,654 | 0,539  | 0,473  | 0,395  | 0,445  | 0,535  | 0,420  | 0,428  | 0,767  | -0,739 | 0,388  | 1      | 0,867  | 0,870  | 0,785  | 0,429  | 0,782  | -0,782 | 0,782  |
| J <sub>max</sub>        | 0,715  | -0,633 | 0,309  | -0,771 | -0,574 | -0,705 | 0,306  | 0,391  | 0,397  | 0,398  | 0,292  | 0,378  | 0,422  | 0,977  | -0,852 | 0,392  | 0,867  | 1      | 0,998  | 0,985  | 0,013  | 0,750  | -0,542 | 0,542  |
| J <sub>KV</sub>         | 0,717  | -0,642 | 0,300  | -0,776 | -0,583 | -0,705 | 0,304  | 0,375  | 0,364  | 0,375  | 0,291  | 0,360  | 0,390  | 0,967  | -0,830 | 0,360  | 0,870  | 0,998  | 1      | 0,975  | 0,007  | 0,784  | -0,577 | 0,577  |
| J <sub>e</sub>          | 0,664  | -0,559 | 0,316  | -0,706 | -0,503 | -0,683 | 0,236  | 0,376  | 0,428  | 0,403  | 0,219  | 0,378  | 0,449  | 0,993  | -0,870 | 0,423  | 0,785  | 0,985  | 0,975  | 1      | 0,152  | 0,650  | -0,400 | 0,400  |
| %J <sub>M</sub>         | 0,145  | -0,558 | -0,115 | -0,439 | -0,564 | -0,131 | 0,415  | 0,069  | -0,113 | -0,008 | 0,443  | -0,031 | -0,085 | -0,167 | 0,190  | -0,117 | 0,429  | -0,013 | 0,007  | -0,152 | 1      | 0,315  | -0,720 | 0,720  |
| %J <sub>KV</sub>        | 0,578  | -0,760 | 0,161  | -0,818 | -0,712 | -0,520 | 0,403  | 0,305  | 0,125  | 0,232  | 0,404  | 0,258  | 0,153  | 0,642  | -0,546 | 0,129  | 0,782  | 0,750  | 0,784  | 0,650  | 0,315  | 1      | -0,885 | 0,885  |
| %J <sub>e</sub>         | -0,493 | 0,828  | -0,061 | 0,813  | 0,797  | 0,444  | -0,498 | -0,257 | -0,036 | -0,166 | -0,512 | -0,174 | -0,070 | -0,387 | 0,307  | -0,037 | -0,782 | -0,542 | -0,577 | -0,400 | -0,720 | -0,885 | 1      | -1,000 |
| %R                      | 0,493  | -0,828 | 0,061  | -0,813 | -0,797 | -0,444 | 0,498  | 0,257  | 0,036  | 0,166  | 0,512  | 0,174  | 0,070  | 0,387  | -0,307 | 0,037  | 0,782  | 0,542  | 0,577  | 0,400  | 0,720  | 0,885  | -1,000 | 1      |
| G <sub>1</sub>          | -0,585 | 0,941  | -0,179 | 0,985  | 0,902  | 0,596  | -0,504 | -0,416 | -0,304 | -0,373 | -0,504 | -0,362 | -0,336 | -0,716 | 0,678  | -0,303 | -0,871 | -0,796 | -0,804 | -0,725 | -0,423 | -0,863 | 0,838  | -0,838 |
| 90%G <sub>1</sub>       | -0,585 | 0,941  | -0,179 | 0,985  | 0,902  | 0,596  | -0,504 | -0,416 | -0,304 | -0,373 | -0,504 | -0,362 | -0,336 | -0,716 | 0,678  | -0,303 | -0,871 | -0,796 | -0,804 | -0,725 | -0,423 | -0,863 | 0,838  | -0,838 |
| 190%G <sub>1</sub>      | 0,000  | 0,392  | 0,085  | 0,245  | 0,395  | -0,262 | -0,445 | -0,245 | -0,081 | -0,178 | -0,463 | -0,206 | -0,075 | 0,222  | -0,294 | -0,078 | -0,026 | 0,197  | 0,180  | 0,268  | -0,565 | -0,144 | 0,382  | -0,382 |
| G <sub>2</sub>          | -0,547 | 0,864  | -0,309 | 0,866  | 0,808  | 0,352  | -0,496 | -0,471 | -0,407 | -0,450 | -0,484 | -0,437 | -0,431 | -0,584 | 0,540  | -0,407 | -0,642 | -0,621 | -0,617 | -0,589 | -0,298 | -0,641 | 0,614  | -0,614 |
| 90%G <sub>2</sub>       | -0,547 | 0,864  | -0,309 | 0,866  | 0,808  | 0,352  | -0,496 | -0,471 | -0,407 | -0,450 | -0,484 | -0,437 | -0,431 | -0,584 | 0,540  | -0,407 | -0,642 | -0,621 | -0,617 | -0,589 | -0,298 | -0,641 | 0,614  | -0,614 |
| 190%G <sub>2</sub>      | -0,126 | 0,392  | -0,080 | 0,287  | 0,377  | -0,330 | -0,668 | -0,466 | -0,263 | -0,385 | -0,680 | -0,422 | -0,259 | 0,195  | -0,204 | -0,270 | -0,147 | 0,142  | 0,124  | 0,235  | -0,597 | -0,276 | 0,495  | -0,495 |
| %G                      | -0,443 | 0,276  | -0,441 | 0,286  | 0,204  | -0,094 | -0,389 | -0,581 | -0,650 | -0,618 | -0,348 | -0,611 | -0,653 | -0,399 | 0,303  | -0,660 | -0,161 | -0,331 | -0,309 | -0,392 | 0,247  | -0,095 | -0,052 | 0,052  |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | 0,237  | -0,233 | 0,225  | -0,122 | -0,192 | 0,467  | 0,689  | 0,514  | 0,347  | 0,449  | 0,696  | 0,474  | 0,343  | -0,260 | 0,309  | 0,348  | 0,082  | -0,214 | -0,201 | -0,296 | 0,568  | 0,097  | -0,349 | 0,349  |
| %G <sub>2</sub> (100)   | 0,201  | -0,341 | 0,126  | -0,224 | -0,312 | 0,366  | 0,676  | 0,452  | 0,246  | 0,370  | 0,687  | 0,400  | 0,246  | -0,263 | 0,288  | 0,250  | 0,150  | -0,187 | -0,166 | -0,292 | 0,674  | 0,223  | -0,493 | 0,493  |
| %G <sub>2</sub> (200)   | -0,056 | -0,273 | 0,166  | -0,197 | -0,279 | 0,286  | 0,395  | 0,530  | 0,350  | 0,354  | 0,399  | 0,330  | 0,351  | -0,164 | 0,062  | 0,355  | -0,057 | -0,202 | -0,227 | -0,187 | 0,234  | -0,168 | 0,008  | -0,008 |
| %G <sub>2</sub> (500)   | 0,132  | -0,408 | 0,067  | -0,298 | -0,391 | 0,303  | 0,658  | 0,440  | 0,277  | 0,355  | 0,668  | 0,392  | 0,226  | -0,233 | 0,210  | 0,235  | 0,152  | -0,163 | -0,143 | -0,264 | 0,636  | 0,286  | -0,521 | 0,521  |
| G' <sub>1</sub>         | -0,428 | 0,989  | -0,038 | 0,963  | 0,972  | 0,518  | -0,466 | -0,308 | -0,170 | -0,253 | -0,473 | -0,240 | -0,203 | -0,550 | 0,458  | -0,170 | -0,760 | -0,639 | -0,652 | -0,555 | -0,577 | -0,799 | 0,867  | -0,867 |
| G' <sub>2</sub>         | -0,458 | 0,895  | -0,231 | 0,850  | 0,852  | 0,326  | -0,465 | -0,385 | -0,303 | -0,355 | -0,460 | -0,339 | -0,329 | -0,475 | 0,390  | -0,304 | -0,581 | -0,520 | -0,477 | -0,422 | -0,520 | -0,695 | 0,642  | -0,642 |
| %G'                     | -0,424 | 0,109  | -0,479 | 0,123  | 0,032  | -0,154 | -0,325 | -0,543 | -0,637 | -0,590 | -0,281 | -0,584 | -0,634 | -0,315 | 0,227  | -0,646 | -0,052 | -0,234 | -0,209 | -0,307 | 0,326  | 0,050  | -0,196 | 0,196  |
| tan δ <sub>1</sub>      | 0,333  | 0,383  | 0,355  | 0,201  | 0,444  | -0,091 | -0,113 | 0,235  | 0,399  | 0,308  | -0,158 | 0,318  | 0,387  | 0,442  | -0,498 | 0,402  | 0,020  | 0,356  | 0,333  | 0,455  | -0,825 | -0,065 | 0,452  | -0,452 |
| tan δ <sub>2</sub>      | 0,404  | 0,005  | 0,266  | -0,183 | 0,054  | -0,255 | 0,033  | 0,338  | 0,450  | 0,390  | -0,006 | 0,394  | 0,455  | 0,698  | -0,715 | 0,454  | 0,309  | 0,641  | 0,624  | 0,716  | -0,680 | 0,286  | 0,124  | -0,124 |
| %tan δ                  | 0,139  | -0,631 | -0,144 | -0,683 | -0,653 | -0,274 | 0,298  | 0,253  | 0,166  | 0,219  | 0,307  | 0,213  | 0,193  | 0,513  | -0,493 | 0,167  | 0,555  | 0,562  | 0,569  | 0,523  | 0,174  | 0,676  | -0,579 | 0,579  |
| C <sub>MAX135</sub>     | -0,291 | 0,841  | 0,120  | 0,894  | 0,860  | 0,768  | -0,265 | -0,166 | -0,089 | -0,125 | -0,275 | -0,114 | -0,118 | -0,679 | 0,661  | -0,091 | -0,786 | -0,740 | -0,684 | -0,368 | -0,747 | 0,727  | -0,727 | 0,727  |
| C <sub>MAX535</sub>     | -0,290 | 0,853  | 0,126  | 0,881  | 0,874  | 0,800  | -0,228 | -0,090 | 0,000  | -0,053 | -0,244 | -0,029 | -0,031 | -0,637 | 0,573  | 0,000  | -0,773 | -0,704 | -0,712 | -0,638 | -0,453 | -0,718 | 0,747  | -0,747 |
| C <sub>MIN135</sub>     | 0,428  | -0,873 | 0,010  | -0,946 | -0,867 | -0,611 | 0,475  | 0,432  | 0,348  | 0,402  | 0,477  | 0,393  | 0,372  | 0,745  | -0,768 | 0,348  | 0,818  | 0,790  | 0,793  | 0,743  | 0,283  | 0,805  | -0,727 | 0,727  |
| C <sub>MIN535</sub>     | 0,466  | -0,924 | 0,037  | -0,973 | -0,915 | -0,669 | 0,471  | 0,390  | 0,291  | 0,352  | 0,477  | 0,341  | 0,318  | 0,743  | -0,715 | 0,289  | 0,840  | 0,790  | 0,793  | 0,732  | 0,376  | 0,876  | -0,766 | 0,766  |
| C+135                   | -0,295 | 0,853  | 0,118  | 0,904  | 0,870  | 0,762  | -0,246 | -0,148 | -0,067 | -0,115 | -0,255 | -0,095 | -0,098 | -0,677 | 0,656  | -0,069 | -0,790 | -0,746 | -0,752 | -0,688 | -0,372 | -0,772 | 0,747  | -0,747 |
| C+535                   | -0,251 | 0,845  | 0,155  | 0,867  | 0,869  | 0,818  | -0,169 | -0,028 | 0,055  | 0,007  | -0,185 | 0,033  | 0,023  | -0,611 | 0,548  | 0,054  | -0,743 | -0,681 | -0,690 | -0,617 | -0,448 | -0,700 | 0,731  | -0,731 |
| C-135                   | 0,514  | -0,639 | 0,126  | -0,729 | -0,618 | -0,759 | 0,198  | 0,084  | -0,024 | 0,039  | 0,208  | 0,031  | 0,007  | 0,700  | -0,589 | -0,029 | 0,845  | 0,787  | 0,806  | 0,704  | 0,360  | 0,770  | -0,740 | 0,740  |
| C-535                   | 0,334  | -0,850 | -0,095 | -0,919 | -0,862 | -0,706 | 0,346  | 0,276  | 0,193  | 0,244  | 0,355  | 0,232  | 0,220  | 0,716  | -0,732 | 0,193  | 0,793  | 0,767  | 0,771  | 0,716  | 0,301  | -0,688 | -0,724 | 0,724  |
| P <sub>MAX135</sub>     | -0,162 | 0,591  | 0,250  | 0,680  | 0,626  | 0,689  | -0,130 | -0,043 | 0,036  | -0,010 | -0,141 | 0,002  | 0,008  | -0,555 | 0,600  | 0,033  | -0,697 | -0,639 | -0,609 | -0,575 | -0,271 | 0,795  | -0,641 | -0,641 |
| P <sub>MAX535</sub>     | -0,167 | 0,731  | 0,286  | 0,780  | 0,767  | 0,669  | -0,204 | -0,069 | 0,044  | -0,022 | -0,218 | -0,010 | 0,012  | -0,535 | 0,543  | 0,041  | -0,729 | -0,631 | -0,646 | -0,551 | -0,412 | -0,756 | 0,755  | -0,755 |
| P <sub>MAX105</sub>     | -0,179 | 0,567  | 0,233  | 0,667  | 0,600  | 0,728  | -0,108 | -0,044 | 0,019  | -0,017 | -0,119 | -0,005 | -0,006 | -0,604 | 0,638  | 0,017  | -0,692 | -0,670 | -0,681 | -0,619 | -0,201 | -0,681 | 0,596  | -0,596 |
| P <sub>MAX505</sub>     | -0,257 | 0,721  | 0,187  | 0,800  | 0,742  | 0,770  | -0,148 | -0,057 | 0,025  | -0,022 | -0,157 | -0,008 | -0,006 | -0,638 | 0,655  | 0,024  | -0,769 | -0,724 | -0,736 | -0,659 | -0,309 | -0,773 | 0,716  | -0,716 |
| P <sub>MAX1005</sub>    | -0,257 | 0,788  | 0,179  | 0,842  | 0,807  | 0,770  | -0,129 | -0,013 | 0,078  | 0,026  | -0,139 | 0,043  | 0,044  | -0,619 | 0,604  | 0,078  | -0,771 | -0,713 | -0,726 | -0,642 | -0,382 | -0,781 | 0,758  | -0,758 |
| P <sub>MIN135</sub>     | 0,262  | -0,608 | -0,165 | -0,721 | -0,629 | -0,738 | 0,187  | 0,148  | 0,092  | 0,126  | 0,192  | 0,113  | 0,118  | 0,662  | -0,723 | 0,095  | 0,741  | 0,728  | 0,732  | 0,680  | 0,176  | 0,712  | -0,607 | 0,607  |
| P <sub>MIN535</sub>     | 0,285  | -0,720 | -0,182 | -0,809 | -0,740 | -0,739 | 0,238  | 0,164  | 0,081  | 0,131  | 0,246  | 0,119  | 0,110  | 0,669  | -0,699 | 0,083  | 0,782  | 0,745  | 0,755  | 0,684  | 0,274  | 0,783  | -0,707 | 0,707  |
| P <sub>MIN105</sub>     | 0,238  | -0,556 | -0,153 | -0,680 | -0,577 | -0,791 | 0,063  | 0,036  | 0,002  | 0,022  | 0,069  | 0,006  | 0,026  | 0,660  | -0,735 | 0,001  | 0,712  | 0,719  | 0,722  | 0,679  | 0,166  | -0,549 | 0,549  | 0,549  |
| P <sub>MIN505</sub>     | 0,235  | -0,639 | -0,177 | -0,739 | -0,664 | -0,803 | 0,101  | 0,039  | -0,013 | 0,018  | 0,111  | 0,000  | 0,015  | 0,650  | -0,696 | -0,013 | 0,734  | 0,717  | 0,722  | 0,667  | 0,217  | 0,696  | -0,615 | 0,615  |
| P <sub>MIN1005</sub>    | 0,163  | -0,817 | -0,309 | -0,839 | -0,860 | -0,648 | 0,316  | 0,206  | 0,118  | 0,171  | 0,322  | 0,148  | 0,151  | 0,572  | -0,548 | 0,126  | 0,719  | 0,640  | 0,644  | 0,582  | 0,414  | 0,670  | -0,692 | 0,692  |
| P+135                   | -0,241 | 0,619  | 0,192  | 0,720  | 0,641  | 0,717  | -0,165 | -0,102 | -0,025 | -0,070 | -0,173 | -0,062 | -0,052 | -0,630 | 0,667  | -0,028 | -0,734 | -0,709 | -0,720 | -0,649 | -0,220 | -0,750 | 0,656  | -0,656 |
| P+535                   | -0,237 | 0,749  | 0,230  | 0,809  | 0,774  | 0,711  | -0,216 | -0,103 | 0,007  | -0,057 | -0,227 | -0,049 | -0,024 | -0,607 | 0,598  | 0,004  | -0,759 | -0,698 | -0,714 | -0,622 | -0,358 | -0,806 | 0,764  | -0,764 |
| P+105                   | -0,227 | 0,607  | 0,207  | 0,697  | 0,634  | 0,819  | -0,070 | 0,013  | 0,074  | 0,039  | -0,082 | 0,057  | 0,045  | -0,611 | 0,627  | 0,073  | -0,723 | -0,690 | -0,700 | -0,630 | -0,260 | -0,668 | 0,629  | -0,629 |
| P+505                   | -0,239 | 0,667  | 0,201  | 0,760  | 0,693  | 0,762  | -0,157 | -0,086 | -0,017 | -0,057 | -0,167 | -0,042 | -0,045 | -0,647 | 0,681  | -0,018 | -0,749 | -0,720 | -0,728 | -0,663 | -0,250 | -0,733 | 0,658  | -0,658 |
| P+1005                  | -0,267 | 0,828  | 0,174  | 0,871  | 0,845  | 0,746  | -0,162 | -0,040 | 0,062  | 0,003  | -0,171 | 0,018  | 0,027  | -0,615 | 0,589  | 0,061  | -0,773 | -0,710 | -0,724 | -0,636 | -0,406 | -0,804 | 0,786  | -0,    |

|   | G <sub>1</sub> | 90%G <sub>1</sub> | 190%G <sub>1</sub> | G <sub>2</sub> | 90%G <sub>2</sub> | 190%G <sub>2</sub> | %G     | %G <sub>2</sub> (20.8%) | %G <sub>2</sub> (100) | %G <sub>2</sub> (200) | %G <sub>2</sub> (500) | G <sub>1</sub> ' | G <sub>2</sub> ' | %G'    | tan δ <sub>1</sub> | tan δ <sub>2</sub> | %tan δ | C MAX135 | C MAX355 | CMIN135 | CMIN355 | C+135  | C+355  |
|---|----------------|-------------------|--------------------|----------------|-------------------|--------------------|--------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|------------------|--------|--------------------|--------------------|--------|----------|----------|---------|---------|--------|--------|
| pH  | -0.485         | -0.485            | -0.370             | -0.350         | -0.350            | -0.303             | 0.164  | 0.192                   | 0.239                 | 0.205                 | 0.252                 | -0.594           | -0.446           | 0.274  | -0.627             | -0.363             | 0.425  | -0.563   | -0.635   | 0.455   | 0.554   | -0.547 | -0.624 |
| G   | 0.991          | 0.991             | 0.189              | 0.863          | 0.863             | 0.277              | 0.305  | -0.113                  | -0.204                | -0.175                | -0.281                | 0.930            | 0.819            | 0.145  | 0.102              | -0.279             | -0.709 | 0.879    | 0.846    | -0.961  | -0.969  | 0.890  | 0.825  |
| G'  | 0.958          | 0.958             | 0.185              | 0.856          | 0.856             | 0.389              | 0.259  | -0.217                  | -0.327                | -0.266                | -0.399                | 0.988            | 0.875            | 0.087  | 0.355              | -0.037             | -0.677 | 0.869    | 0.870    | -0.904  | -0.944  | 0.880  | 0.859  |
| Tan δ   | 0.077          | 0.077             | 0.567              | 0.030          | 0.030             | 0.555              | -0.363 | -0.450                  | -0.550                | -0.406                | -0.569                | 0.323            | 0.204            | -0.433 | 0.967              | 0.851              | -0.117 | 0.177    | 0.260    | -0.038  | -0.114  | 0.171  | 0.272  |
| Pic G'  | 0.625          | 0.625             | 0.269              | 0.853          | 0.853             | 0.205              | 0.727  | -0.293                  | -0.257                | -0.355                | 0.599                 | 0.831            | 0.661            | -0.081 | -0.214             | -0.158             | 0.236  | 0.254    | 0.254    | -0.416  | -0.481  | 0.262  | 0.240  |
| Y <sub>90%G</sub>                                       | -0.448         | -0.448            | -0.538             | -0.451         | -0.451            | -0.709             | -0.326 | 0.756                   | 0.725                 | 0.462                 | 0.683                 | -0.443           | -0.451           | -0.271 | -0.244             | -0.117             | 0.237  | -0.223   | -0.227   | 0.402   | 0.445   | -0.197 | -0.159 |
| σ <sub>90%G</sub>                                       | 0.686          | 0.686             | -0.317             | 0.407          | 0.407             | -0.305             | -0.080 | 0.485                   | 0.374                 | 0.268                 | 0.285                 | 0.563            | 0.339            | -0.168 | -0.168             | -0.408             | -0.471 | 0.849    | 0.830    | -0.748  | -0.752  | 0.847  | 0.839  |
| G=G'  | 0.847          | 0.847             | 0.430              | 0.974          | 0.974             | 0.381              | 0.569  | -0.324                  | -0.369                | -0.437                | -0.403                | 0.890            | 0.992            | 0.424  | 0.251              | -0.060             | -0.487 | 0.561    | 0.568    | -0.696  | -0.746  | 0.590  | 0.560  |
| Y <sub>G=G'</sub>                                       | -0.622         | -0.622            | -0.366             | -0.805         | -0.805            | -0.441             | -0.800 | 0.513                   | 0.444                 | 0.503                 | 0.427                 | -0.559           | -0.753           | -0.733 | 0.134              | 0.281              | 0.248  | -0.270   | -0.240   | 0.528   | 0.553   | -0.269 | -0.190 |
| σ <sub>G=G'</sub>                                       | 0.310          | 0.310             | -0.511             | -0.110         | -0.110            | -0.435             | -0.508 | 0.633                   | 0.512                 | 0.459                 | 0.433                 | 0.199            | -0.161           | -0.547 | -0.115             | -0.265             | -0.345 | 0.687    | 0.680    | -0.459  | -0.449  | 0.667  | 0.693  |
| Y <sub>G=G'-90%G'</sub>                                 | -0.623         | -0.623            | -0.351             | -0.813         | -0.813            | -0.419             | -0.814 | 0.491                   | 0.421                 | 0.498                 | 0.405                 | -0.557           | -0.759           | -0.748 | 0.154              | 0.299              | 0.245  | -0.268   | -0.237   | 0.527   | 0.550   | -0.269 | -0.189 |
| σ <sub>G=G'-90%G'</sub>                                 | 0.106          | 0.106             | -0.544             | -0.332         | -0.332            | -0.447             | -0.647 | 0.631                   | 0.519                 | 0.497                 | 0.453                 | 0.013            | -0.370           | -0.660 | -0.079             | -0.172             | -0.252 | 0.540    | 0.540    | -0.279  | -0.264  | 0.514  | 0.553  |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                 | 0.492          | 0.492             | -0.372             | 0.238          | 0.238             | -0.162             | -0.066 | 0.374                   | 0.302                 | 0.184                 | 0.183                 | 0.276            | 0.075            | -0.162 | -0.389             | -0.656             | -0.679 | 0.588    | 0.438    | -0.676  | -0.528  | 0.595  | 0.417  |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                 | 0.460          | 0.460             | -0.398             | 0.246          | 0.246             | -0.254             | -0.001 | 0.406                   | 0.360                 | 0.217                 | 0.266                 | 0.223            | 0.070            | -0.076 | -0.494             | -0.716             | -0.581 | 0.512    | 0.373    | -0.627  | -0.493  | 0.519  | 0.350  |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                 | 0.277          | 0.277             | -0.565             | -0.146         | -0.146            | -0.404             | -0.593 | 0.632                   | 0.497                 | 0.405                 | 0.407                 | 0.159            | -0.218           | -0.662 | -0.066             | -0.291             | -0.535 | 0.621    | 0.571    | -0.428  | -0.358  | 0.621  | 0.584  |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                 | 0.291          | 0.291             | -0.597             | -0.117         | -0.117            | -0.465             | -0.543 | 0.666                   | 0.545                 | 0.431                 | 0.464                 | 0.145            | -0.208           | -0.603 | -0.162             | -0.373             | -0.512 | 0.607    | 0.554    | -0.442  | -0.372  | 0.608  | 0.563  |
| η (10 <sup>-2</sup> )                                   | 0.475          | 0.475             | -0.425             | 0.081          | 0.081             | -0.215             | -0.342 | 0.475                   | 0.359                 | 0.276                 | 0.234                 | 0.309            | -0.024           | -0.426 | -0.187             | -0.432             | -0.596 | 0.761    | 0.675    | -0.673  | -0.589  | 0.746  | 0.667  |
| σ (10 <sup>-2</sup> )                                   | 0.474          | 0.474             | -0.424             | 0.082          | 0.082             | -0.212             | -0.342 | 0.473                   | 0.357                 | 0.273                 | 0.231                 | 0.308            | -0.025           | -0.426 | -0.186             | -0.433             | -0.601 | 0.759    | 0.672    | -0.673  | -0.587  | 0.744  | 0.663  |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                 | 0.278          | 0.278             | -0.472             | -0.152         | -0.152            | -0.348             | -0.601 | 0.577                   | 0.439                 | 0.349                 | 0.350                 | 0.212            | -0.172           | -0.653 | 0.068              | -0.108             | -0.385 | 0.692    | 0.696    | -0.420  | -0.415  | 0.672  | 0.713  |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                 | 0.281          | 0.281             | -0.477             | -0.149         | -0.149            | -0.354             | -0.598 | 0.583                   | 0.445                 | 0.352                 | 0.356                 | 0.212            | -0.172           | -0.650 | 0.058              | -0.118             | -0.387 | 0.693    | 0.696    | -0.424  | -0.418  | 0.674  | 0.713  |
| η (10 <sup>-1</sup> )                                   | 0.298          | 0.298             | -0.411             | -0.110         | -0.110            | -0.282             | -0.552 | 0.525                   | 0.390                 | 0.251                 | 0.289                 | 0.253            | -0.114           | -0.607 | 0.123              | -0.049             | -0.366 | 0.725    | 0.735    | -0.447  | -0.454  | 0.698  | 0.752  |
| σ (10 <sup>-1</sup> )                                   | 0.309          | 0.309             | -0.418             | -0.102         | -0.102            | -0.280             | -0.550 | 0.531                   | 0.394                 | 0.249                 | 0.289                 | 0.256            | -0.113           | -0.609 | 0.110              | -0.073             | -0.393 | 0.733    | 0.735    | -0.465  | -0.463  | 0.707  | 0.751  |
| η (1)   | 0.549          | 0.549             | -0.350             | 0.149          | 0.149             | -0.196             | -0.369 | 0.453                   | 0.315                 | 0.204                 | 0.205                 | 0.463            | 0.109            | -0.465 | 0.047              | -0.226             | -0.570 | 0.877    | 0.854    | -0.690  | -0.673  | 0.859  | 0.859  |
| σ (1)   | 0.558          | 0.558             | -0.356             | 0.159          | 0.159             | -0.191             | -0.360 | 0.455                   | 0.317                 | 0.199                 | 0.201                 | 0.462            | 0.109            | -0.460 | 0.025              | -0.259             | -0.603 | 0.878    | 0.843    | -0.708  | -0.678  | 0.861  | 0.846  |
| η (10)  | 0.691          | 0.691             | -0.267             | 0.333          | 0.333             | -0.130             | -0.226 | 0.386                   | 0.250                 | 0.129                 | 0.136                 | 0.601            | 0.285            | -0.345 | 0.041              | -0.281             | -0.654 | 0.945    | 0.912    | -0.812  | -0.793  | 0.934  | 0.912  |
| σ (10)  | 0.693          | 0.693             | -0.271             | 0.335          | 0.335             | -0.129             | -0.223 | 0.386                   | 0.251                 | 0.127                 | 0.135                 | 0.598            | 0.282            | -0.343 | 0.031              | -0.294             | -0.667 | 0.943    | 0.905    | -0.817  | -0.793  | 0.933  | 0.905  |
| η (100)   | 0.754          | 0.754             | -0.133             | 0.448          | 0.448             | -0.048             | -0.137 | 0.302                   | 0.163                 | 0.021                 | 0.048                 | 0.707            | 0.427            | -0.270 | 0.148              | -0.195             | -0.655 | 0.980    | 0.964    | -0.854  | -0.859  | 0.969  | 0.966  |
| σ (100)   | 0.756          | 0.756             | -0.135             | 0.450          | 0.450             | -0.047             | -0.135 | 0.302                   | 0.163                 | 0.021                 | 0.047                 | 0.707            | 0.427            | -0.269 | 0.144              | -0.200             | -0.659 | 0.980    | 0.963    | -0.856  | -0.860  | 0.970  | 0.965  |
| η (1000)  | 0.914          | 0.914             | 0.162              | 0.766          | 0.766             | 0.153              | 0.175  | 0.058                   | -0.058                | -0.176                | -0.161                | 0.906            | 0.759            | 0.011  | 0.218              | -0.174             | -0.698 | 0.946    | 0.934    | -0.942  | -0.967  | 0.949  | 0.929  |
| σ (1000)  | 0.912          | 0.912             | 0.168              | 0.767          | 0.767             | 0.152              | 0.177  | 0.054                   | -0.061                | -0.176                | -0.161                | 0.908            | 0.763            | 0.014  | 0.226              | -0.162             | -0.684 | 0.943    | 0.936    | -0.925  | -0.965  | 0.946  | 0.931  |
| η (10000)   | 0.959          | 0.959             | 0.295              | 0.908          | 0.908             | 0.269              | 0.355  | -0.117                  | -0.201                | -0.271                | -0.279                | 0.951            | 0.897            | 0.191  | 0.201              | -0.180             | -0.662 | 0.839    | 0.832    | -0.918  | -0.956  | 0.850  | 0.818  |
| σ (10000)   | 0.966          | 0.966             | 0.271              | 0.905          | 0.905             | 0.265              | 0.350  | -0.100                  | -0.186                | -0.265                | -0.271                | 0.944            | 0.883            | 0.181  | 0.171              | -0.223             | -0.703 | 0.849    | 0.828    | -0.941  | -0.963  | 0.861  | 0.811  |
| η (50000)   | 0.934          | 0.934             | 0.095              | 0.825          | 0.825             | 0.199              | 0.320  | -0.010                  | -0.088                | -0.168                | -0.192                | 0.823            | 0.734            | 0.155  | -0.057             | -0.454             | -0.793 | 0.818    | 0.735    | -0.965  | -0.917  | 0.834  | 0.709  |
| σ (50000)   | 0.933          | 0.933             | 0.092              | 0.822          | 0.822             | 0.198              | 0.318  | -0.008                  | -0.086                | -0.166                | -0.191                | 0.820            | 0.731            | 0.153  | -0.059             | -0.456             | -0.795 | 0.818    | 0.734    | -0.965  | -0.916  | 0.833  | 0.708  |
| η (100000)  | 0.920          | 0.920             | 0.191              | 0.938          | 0.938             | 0.270              | 0.492  | -0.129                  | -0.191                | -0.299                | -0.278                | 0.846            | 0.868            | 0.330  | -0.014             | -0.384             | -0.705 | 0.685    | 0.613    | -0.868  | -0.832  | 0.715  | 0.595  |
| σ (100000)  | 0.920          | 0.920             | 0.191              | 0.938          | 0.938             | 0.270              | 0.492  | -0.129                  | -0.191                | -0.299                | -0.278                | 0.846            | 0.868            | 0.330  | -0.014             | -0.384             | -0.705 | 0.685    | 0.613    | -0.868  | -0.832  | 0.715  | 0.595  |
| σ <sub>crit.rhéol.équil.</sub>                          | 0.381          | 0.381             | -0.579             | 0.046          | 0.046             | -0.435             | -0.323 | 0.619                   | 0.526                 | 0.346                 | 0.439                 | 0.182            | -0.094           | -0.398 | -0.334             | -0.575             | -0.602 | 0.589    | 0.491    | -0.543  | -0.434  | 0.597  | 0.487  |
| σ <sub>crit.rhéol.</sub>                                | 0.364          | 0.364             | -0.539             | 0.087          | 0.087             | -0.417             | -0.185 | 0.602                   | 0.492                 | 0.184                 | 0.403                 | 0.303            | 0.067            | -0.229 | -0.111             | -0.261             | -0.282 | 0.686    | 0.698    | -0.436  | -0.452  | 0.673  | 0.728  |
| σ <sub>crit.équil.</sub>                                | 0.178          | 0.178             | -0.217             | -0.068         | -0.068            | -0.053             | -0.400 | 0.242                   | 0.179                 | 0.134                 | 0.080                 | 0.021            | -0.191           | -0.473 | -0.110             | -0.303             | -0.556 | 0.307    | 0.168    | -0.385  | -0.230  | 0.310  | 0.146  |
| η <sub>0</sub> équil.                                   | 0.587          | 0.587             | -0.240             | 0.433          | 0.433             | -0.028             | -0.167 | 0.208                   | 0.164                 | 0.056                 | 0.057                 | 0.367            | 0.261            | 0.060  | -0.419             | -0.701             | -0.695 | 0.549    | 0.392    | -0.726  | -0.583  | 0.561  | 0.361  |
| η <sub>0</sub>  | 0.551          | 0.551             | -0.077             | 0.489          | 0.489             | 0.174              | 0.219  | 0.017                   | -0.030                | -0.178                | -0.147                | 0.394            | 0.345            | 0.085  | -0.224             | -0.548             | -0.769 | 0.431    | 0.260    | -0.654  | -0.487  | 0.458  | 0.231  |
| η <sub>0</sub>  | 0.875          | 0.875             | -0.022             | 0.731          | 0.731             | 0.144              | 0.265  | 0.041                   | -0.030                | -0.069                | -0.132                | 0.717            | 0.612            | 0.119  | -0.178             | -0.540             | -0.763 | 0.759    | 0.663    | -0.907  | -0.843  | 0.774  | 0.634  |
| λ <sub>équil.</sub>                                     | 0.310          | 0.310             | 0.477              | 0.601          | 0.601             | 0.502              | 0.808  | -0.585                  | -0.476                | -0.491                | -0.492                | 0.282            | 0.568            | 0.783  | -0.162             | -0.186             | -0.020 | -0.058   | -0.084   | -0.235  | -0.259  | -0.066 | -0.133 |
| λ   | -0.105         | -0.105            | 0.419              | 0.035          | 0.035             | 0.372              | 0.320  | -0.533                  | -0.393                | -0.267                | -0.309                | -0.090           | 0.050            | 0.359  | 0.022              | 0.123              | 0.189  | -0.242   | -0.248   | 0.077   | 0.059   | -0.278 | -0.294 |
| Y <sub>rhéo.équil.</sub>                                | -0.254         | -0.254            | -0.500             | -0.517         | -0.517            | -0.537             | -0.764 | 0.625                   | 0.522                 | 0.402                 | 0.516                 | -0.204           | -0.468           | -0.757 | 0.225              | 0.201              | -0.045 | 0.108    | 0.156    | 0.218   | 0.215   | 0.120  | 0.209  |
| Y <sub>rhéo.</sub>                                      | -0.018         | -0.018            | -0.549             | -0.058         | -0.058            | -0.545             | -0.252 | 0.638                   | 0.539                 | 0.120                 | 0.485                 | -0.020           | -0.074           | -0.288 | -0.038             | -0.144             | -0.196 | 0.090    | 0.084    | 0.066   | 0.107   | 0.138  | 0.142  |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3-10<sup>-2</sup></sup> ) | -0.502         | -0.502            | -0.229             | -0.669         | -0.669            | -0.270             | -0.839 | 0.310                   | 0.227                 | 0.207                 | 0.239                 | -0.388           | -0.579           | -0.800 | 0.443              | 0.526              | 0.170  | -0.213   | -0.141   | 0.489   | 0.467   | -0.210 | -0.098 |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2-10<sup>-1</sup></sup> ) | 0.051          | 0.051             | 0.532              | 0.126          | 0.126             | 0.539              | 0.110  | -0.443                  | -0.455                | -0.448                | -0.500                | 0.248            | 0.268            | 0.078  | 0.561              | 0.527              | 0.044  | 0.136    | 0.210    | -0.060  | -0.157  | 0.100  | 0.205  |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1-10<sup></sup></sup>     |                |                   |                    |                |                   |                    |        |                         |                       |                       |                       |                  |                  |        |                    |                    |        |          |          |         |         |        |        |

|                         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| J <sub>0</sub>          | -0.871   | -0.871   | -0.026   | -0.642   | -0.642   | -0.147   | -0.161   | 0.082    | 0.150    | -0.057   | 0.152    | -0.760   | -0.581   | -0.052   | 0.020    | 0.309    | 0.555    | -0.786   | -0.773   | 0.818    | 0.840    | -0.790   | -0.743   |
| J <sub>max</sub>        | -0.796   | -0.796   | 0.197    | -0.621   | -0.621   | 0.142    | -0.331   | -0.214   | -0.187   | -0.202   | -0.163   | -0.639   | -0.520   | -0.234   | 0.356    | 0.641    | 0.562    | -0.740   | -0.704   | 0.790    | 0.790    | -0.746   | -0.681   |
| J <sub>KV</sub>         | -0.804   | -0.804   | 0.180    | -0.617   | -0.617   | 0.124    | -0.309   | -0.201   | -0.166   | -0.227   | -0.143   | -0.652   | -0.520   | -0.209   | 0.333    | 0.624    | 0.569    | -0.744   | -0.712   | 0.790    | 0.793    | -0.752   | -0.690   |
| J <sub>v</sub>          | -0.725   | -0.725   | 0.268    | -0.589   | -0.589   | 0.235    | -0.392   | -0.296   | -0.292   | -0.187   | -0.264   | -0.555   | -0.477   | -0.307   | 0.455    | 0.716    | 0.523    | -0.684   | -0.638   | 0.743    | 0.732    | -0.688   | -0.617   |
| %J <sub>M</sub>         | -0.423   | -0.423   | -0.565   | -0.298   | -0.298   | -0.597   | 0.247    | 0.568    | 0.674    | 0.234    | 0.636    | -0.577   | -0.422   | 0.326    | -0.825   | -0.680   | 0.174    | -0.368   | -0.453   | 0.283    | 0.376    | -0.372   | -0.448   |
| %J <sub>KV</sub>        | -0.863   | -0.863   | -0.144   | -0.641   | -0.641   | -0.276   | -0.095   | 0.097    | 0.223    | -0.168   | 0.286    | -0.799   | -0.595   | 0.050    | -0.065   | 0.286    | 0.676    | -0.747   | -0.718   | 0.805    | 0.796    | -0.772   | -0.700   |
| %J <sub>v</sub>         | 0.838    | 0.838    | 0.382    | 0.614    | 0.614    | 0.495    | -0.052   | -0.349   | -0.493   | 0.008    | -0.521   | 0.867    | 0.642    | -0.196   | 0.452    | 0.124    | -0.579   | 0.727    | 0.747    | -0.727   | -0.766   | 0.747    | 0.731    |
| %R                      | -0.838   | -0.838   | -0.382   | -0.614   | -0.614   | -0.495   | 0.052    | 0.349    | 0.493    | -0.008   | 0.521    | -0.867   | -0.642   | 0.196    | -0.452   | -0.124   | 0.579    | -0.727   | -0.747   | 0.727    | 0.766    | -0.747   | -0.731   |
| G <sub>1</sub>          | <b>1</b> | <b>1</b> | 0.000    | 0.236    | 0.236    | 0.881    | 0.881    | 0.297    | 0.293    | -0.146   | -0.242   | 0.956    | 0.846    | 0.125    | 0.158    | -0.241   | -0.732   | 0.858    | 0.831    | -0.945   | -0.956   | 0.877    | 0.811    |
| 90%G <sub>1</sub>       | 1,000    | <b>1</b> | 0.236    | 0.881    | 0.881    | 0.297    | 0.293    | -0.146   | -0.242   | -0.159   | -0.305   | 0.956    | 0.846    | 0.125    | 0.158    | -0.241   | -0.732   | 0.858    | 0.831    | -0.945   | -0.956   | 0.877    | 0.811    |
| 190%G <sub>1</sub>      | 0.236    | 0.236    | <b>1</b> | 0.365    | 0.365    | 0.858    | 0.143    | -0.851   | -0.870   | -0.255   | -0.861   | 0.408    | 0.483    | 0.093    | 0.630    | 0.612    | 0.070    | 0.002    | 0.055    | -0.139   | -0.220   | 0.001    | 0.031    |
| G <sub>2</sub>          | 0.881    | 0.881    | 0.365    | <b>1</b> | 1,000    | 0.341    | 0.636    | -0.286   | -0.317   | -0.410   | -0.355   | 0.876    | 0.978    | 0.485    | 0.103    | -0.232   | -0.570   | 0.578    | 0.552    | -0.765   | -0.783   | 0.608    | 0.535    |
| 90%G <sub>2</sub>       | 0.881    | 0.881    | 0.365    | 1,000    | <b>1</b> | 0.341    | 0.636    | -0.286   | -0.317   | -0.410   | -0.355   | 0.876    | 0.978    | 0.485    | 0.103    | -0.232   | -0.570   | 0.578    | 0.552    | -0.765   | -0.783   | 0.608    | 0.535    |
| 190%G <sub>2</sub>      | 0.297    | 0.297    | 0.858    | 0.341    | 0.341    | <b>1</b> | 0.119    | -0.924   | -0.966   | -0.383   | -0.993   | 0.407    | 0.417    | 0.061    | 0.571    | 0.521    | -0.066   | 0.091    | 0.094    | -0.231   | -0.258   | 0.084    | 0.056    |
| %G                      | 0.293    | 0.293    | 0.143    | 0.636    | 0.636    | 0.119    | <b>1</b> | -0.252   | -0.142   | -0.409   | -0.112   | 0.261    | 0.587    | 0.979    | -0.403   | -0.454   | -0.039   | -0.056   | -0.091   | -0.195   | -0.195   | -0.040   | -0.112   |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | -0.146   | -0.146   | -0.851   | -0.286   | -0.286   | -0.924   | -0.252   | <b>1</b> | 0.976    | 0.387    | 0.921    | -0.259   | -0.367   | -0.240   | -0.477   | -0.525   | -0.150   | 0.161    | 0.127    | 0.009    | 0.068    | 0.168    | 0.169    |
| %G <sub>2</sub> (100)   | -0.242   | -0.242   | -0.870   | -0.317   | -0.317   | -0.966   | -0.142   | 0.976    | <b>1</b> | 0.351    | 0.974    | -0.368   | -0.407   | -0.104   | -0.580   | -0.575   | -0.048   | 0.023    | -0.009   | 0.114    | 0.167    | 0.025    | 0.027    |
| %G <sub>2</sub> (200)   | -0.159   | -0.159   | -0.255   | -0.410   | -0.410   | -0.383   | -0.409   | 0.387    | 0.351    | <b>1</b> | 0.382    | -0.239   | -0.445   | -0.351   | -0.337   | -0.220   | 0.183    | -0.028   | -0.017   | 0.132    | 0.140    | -0.021   | -0.001   |
| %G <sub>2</sub> (500)   | -0.305   | -0.305   | -0.861   | -0.355   | -0.355   | -0.993   | -0.112   | 0.921    | 0.974    | 0.382    | <b>1</b> | -0.423   | -0.435   | -0.053   | -0.589   | -0.544   | 0.047    | -0.088   | -0.095   | 0.224    | 0.254    | -0.085   | -0.062   |
| G' <sub>1</sub>         | 0.956    | 0.956    | 0.408    | 0.876    | 0.876    | 0.407    | 0.261    | -0.259   | -0.368   | -0.239   | -0.423   | <b>1</b> | 0.900    | 0.085    | 0.391    | -0.009   | -0.682   | 0.818    | 0.825    | -0.871   | -0.914   | 0.839    | 0.814    |
| G' <sub>2</sub>         | 0.846    | 0.846    | 0.483    | 0.978    | 0.978    | 0.417    | 0.587    | -0.367   | -0.407   | -0.445   | -0.435   | 0.900    | <b>1</b> | 0.438    | 0.272    | -0.049   | -0.505   | 0.558    | 0.563    | -0.708   | -0.756   | 0.585    | 0.551    |
| %G'                     | 0.125    | 0.125    | 0.093    | 0.485    | 0.485    | 0.061    | 0.979    | -0.240   | -0.104   | -0.351   | -0.053   | 0.085    | 0.438    | <b>1</b> | -0.483   | -0.432   | 0.152    | -0.210   | -0.235   | -0.026   | -0.035   | -0.202   | -0.254   |
| tan δ <sub>1</sub>      | 0.158    | 0.158    | 0.630    | 0.103    | 0.103    | 0.571    | -0.403   | -0.477   | -0.580   | -0.337   | -0.589   | 0.391    | 0.272    | -0.483   | <b>1</b> | 0.870    | -0.140   | 0.202    | 0.291    | -0.083   | -0.170   | 0.202    | 0.302    |
| tan δ <sub>2</sub>      | -0.241   | -0.241   | 0.612    | -0.232   | -0.232   | 0.521    | -0.454   | -0.525   | -0.575   | -0.220   | -0.544   | -0.009   | -0.049   | -0.432   | 0.870    | <b>1</b> | 0.356    | -0.183   | -0.067   | 0.324    | 0.214    | -0.199   | -0.053   |
| %tan δ                  | -0.732   | -0.732   | 0.070    | -0.570   | -0.570   | -0.066   | -0.039   | -0.150   | -0.048   | 0.183    | 0.047    | -0.682   | -0.505   | 0.152    | -0.140   | 0.356    | <b>1</b> | -0.729   | -0.642   | 0.794    | 0.708    | -0.759   | -0.629   |
| CMAX135                 | 0.858    | 0.858    | 0.002    | 0.578    | 0.578    | 0.091    | -0.056   | 0.161    | 0.023    | -0.028   | -0.088   | 0.818    | 0.558    | -0.210   | 0.202    | -0.183   | -0.729   | <b>1</b> | 0.980    | -0.925   | -0.932   | 0.996    | 0.975    |
| CMAX535                 | 0.831    | 0.831    | 0.055    | 0.552    | 0.552    | 0.094    | -0.091   | 0.127    | -0.009   | -0.017   | -0.095   | 0.825    | 0.568    | -0.235   | 0.291    | -0.067   | -0.642   | 0.980    | <b>1</b> | -0.865   | -0.915   | 0.972    | 0.997    |
| CMIN135                 | -0.945   | -0.945   | -0.159   | -0.765   | -0.765   | -0.231   | -0.195   | 0.009    | 0.114    | 0.132    | 0.224    | -0.871   | -0.708   | -0.026   | -0.083   | 0.324    | 0.794    | -0.925   | -0.865   | <b>1</b> | 0.975    | -0.930   | -0.843   |
| CMIN535                 | -0.956   | -0.956   | -0.220   | -0.783   | -0.783   | -0.258   | -0.195   | 0.068    | 0.167    | 0.140    | 0.254    | -0.914   | -0.756   | -0.035   | -0.170   | 0.214    | 0.708    | -0.932   | -0.915   | 0.975    | <b>1</b> | -0.931   | -0.892   |
| C+135                   | 0.877    | 0.877    | 0.001    | 0.608    | 0.608    | 0.084    | -0.040   | 0.168    | 0.025    | -0.021   | -0.085   | 0.839    | 0.585    | -0.202   | 0.202    | -0.199   | -0.759   | 0.996    | 0.972    | -0.930   | -0.931   | <b>1</b> | 0.969    |
| C+535                   | 0.811    | 0.811    | 0.031    | 0.535    | 0.535    | 0.056    | -0.112   | 0.169    | 0.027    | -0.001   | -0.062   | 0.814    | 0.551    | -0.254   | 0.302    | -0.053   | -0.629   | 0.975    | 0.997    | -0.843   | -0.892   | 0.969    | <b>1</b> |
| C-135                   | -0.741   | -0.741   | 0.123    | -0.393   | -0.393   | 0.022    | 0.188    | -0.168   | -0.061   | -0.241   | -0.031   | -0.655   | -0.357   | 0.294    | -0.087   | 0.212    | 0.572    | -0.843   | -0.867   | 0.728    | 0.778    | -0.840   | -0.849   |
| C-535                   | -0.901   | -0.901   | -0.059   | -0.655   | -0.655   | -0.134   | -0.026   | -0.116   | 0.011    | 0.047    | 0.129    | -0.839   | -0.612   | 0.139    | -0.140   | 0.266    | -0.786   | -0.977   | -0.934   | 0.977    | 0.964    | -0.977   | -0.921   |
| PMAX135                 | 0.673    | 0.673    | -0.243   | 0.288    | 0.288    | -0.075   | -0.325   | 0.350    | 0.189    | 0.171    | 0.075    | 0.593    | 0.237    | -0.461   | 0.109    | -0.253   | -0.750   | 0.908    | 0.859    | -0.790   | -0.743   | 0.910    | 0.859    |
| PMAX535                 | 0.770    | 0.770    | -0.054   | 0.425    | 0.425    | 0.063    | -0.258   | 0.208    | 0.039    | 0.090    | -0.069   | 0.738    | 0.404    | -0.418   | 0.260    | -0.144   | -0.793   | 0.944    | 0.912    | -0.849   | -0.824   | 0.953    | 0.912    |
| PMAX105                 | 0.652    | 0.652    | -0.281   | 0.260    | 0.260    | -0.126   | -0.316   | 0.396    | 0.246    | 0.210    | 0.132    | 0.559    | 0.203    | -0.441   | 0.045    | -0.297   | -0.713   | 0.909    | 0.863    | -0.784   | -0.744   | 0.904    | 0.862    |
| PMAX505                 | 0.791    | 0.791    | -0.148   | 0.452    | 0.452    | -0.048   | -0.205   | 0.306    | 0.148    | 0.154    | 0.041    | 0.723    | 0.408    | -0.355   | 0.125    | -0.261   | -0.763   | 0.956    | 0.920    | -0.866   | -0.841   | 0.965    | 0.921    |
| PMAX1005                | 0.833    | 0.833    | -0.069   | 0.535    | 0.535    | -0.018   | -0.158   | 0.259    | 0.101    | 0.105    | 0.005    | 0.796    | 0.511    | -0.320   | 0.209    | -0.200   | -0.775   | 0.956    | 0.937    | -0.868   | -0.863   | 0.972    | 0.941    |
| PMIN135                 | -0.708   | -0.708   | 0.270    | -0.344   | -0.344   | 0.099    | 0.208    | -0.364   | -0.221   | -0.170   | -0.102   | -0.596   | -0.272   | 0.335    | 0.023    | 0.366    | 0.722    | -0.922   | -0.863   | 0.837    | 0.788    | -0.919   | -0.859   |
| PMIN535                 | -0.798   | -0.798   | 0.130    | -0.458   | -0.458   | 0.006    | 0.161    | -0.268   | -0.117   | -0.138   | -0.004   | -0.716   | -0.405   | 0.309    | -0.079   | 0.303    | 0.767    | -0.959   | -0.911   | 0.895    | 0.862    | -0.961   | -0.906   |
| PMIN105                 | -0.670   | -0.670   | -0.330   | -0.306   | -0.306   | 0.205    | 0.265    | -0.461   | -0.322   | -0.220   | -0.206   | -0.547   | -0.229   | 0.384    | 0.051    | 0.378    | 0.691    | -0.899   | -0.845   | 0.798    | 0.753    | -0.897   | -0.845   |
| PMIN505                 | -0.718   | -0.718   | 0.256    | -0.360   | -0.360   | 0.143    | 0.247    | -0.400   | -0.254   | -0.162   | -0.141   | -0.626   | -0.305   | 0.378    | -0.047   | 0.303    | 0.709    | -0.941   | -0.904   | 0.828    | 0.802    | -0.939   | -0.905   |
| PMIN1005                | -0.793   | -0.793   | -0.007   | -0.539   | -0.539   | -0.099   | 0.013    | -0.135   | 0.006    | 0.098    | 0.104    | -0.795   | -0.536   | 0.172    | -0.249   | 0.154    | 0.747    | -0.949   | -0.931   | 0.870    | 0.869    | -0.948   | -0.929   |
| P+135                   | 0.716    | 0.716    | -0.233   | 0.342    | 0.342    | -0.070   | -0.251   | 0.342    | 0.188    | 0.205    | 0.072    | 0.618    | 0.278    | -0.387   | 0.034    | -0.326   | -0.749   | 0.920    | 0.864    | -0.829   | -0.780   | 0.922    | 0.862    |
| P+535                   | 0.798    | 0.798    | -0.064   | 0.455    | 0.455    | 0.051    | -0.202   | 0.218    | 0.054    | 0.138    | -0.055   | 0.751    | 0.424    | -0.358   | 0.186    | -0.209   | -0.775   | 0.957    | 0.924    | -0.873   | -0.851   | 0.964    | 0.922    |
| P+105                   | 0.668    | 0.668    | -0.266   | 0.280    | 0.280    | -0.154   | -0.310   | 0.399    | 0.247    | 0.237    | 0.148    | 0.590    | 0.240    | -0.426   | 0.072    | -0.244   | -0.634   | 0.919    | 0.900    | -0.766   | -0.756   | 0.914    | 0.905    |
| P+505                   | 0.745    | 0.745    | -0.206   | 0.387    | 0.387    | -0.085   | -0.230   | 0.346    | 0.196    | 0.156    | 0.084    | 0.660    | 0.334    | -0.370   | 0.074    | -0.296   | -0.747   | 0.948    | 0.906    | -0.852   | -0.821   | 0.948    | 0.904    |
| P+1005                  | 0.864    | 0.864    | -0.101   | 0.591    | 0.591    | 0.031    | -0.105   | 0.206    | 0.049    | 0.066    | -0.046   | 0.839    | 0.573    | -0.274   | 0.235    | -0.186   | -0.789   | 0.953    | 0.934    | -0.884   | -0.881   | 0.973    | 0.938    |
| P-135                   | -0.808   | -0.808   | 0.070    | -0.463   | -0.463   | 0.022    | 0.126    | -0.250   | -0.113   | -0.146   | -0.019   | -0.704   | -0.397   | 0.264    | -0.017   | 0.350    | 0.742    | -0.943   | -0.903   | 0.884    | 0.862    | -0.944   | -0.891   |
| P-535                   | -0.899   | -0.899   | -0.023   | -0.610   | -0.610   | -0.102   | 0.042    | -0.115   | 0.028    | -0.075   | 0.112    | -0.847   | -0.576   | 0.202    | -0.161   | 0.243    | 0.767    | -0.959   | -0.940   | 0.925    | 0.929    | -0.969   | -0.930   |
| P-105                   | -0.788   | -0.788   | 0.168    | -0.438   | -0.438   | 0.030    | 0        |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |



|   | C-135  | C-535  | PMAX135 | PMAX535 | PMAX105 | PMAX505 | PMAX1005 | PMIN135 | PMIN535 | PMIN105 | PMIN505 | PMIN1005 | P+135  | P+535  | P+105  | P+505  | P+1005 | P-135  | P-535  | P-105  | P-505  | P-1005 |
|---|--------|--------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| pH  | 0.522  | 0.513  | -0.377  | -0.484  | -0.377  | -0.432  | -0.492   | 0.324   | 0.407   | 0.315   | 0.398   | 0.484    | -0.354 | -0.467 | -0.396 | -0.409 | -0.503 | 0.373  | 0.470  | 0.464  | 0.513  | 0.437  |
| G   | -0.745 | -0.920 | 0.689   | 0.769   | 0.679   | 0.799   | 0.826    | -0.742  | -0.816  | -0.702  | -0.745  | -0.803   | 0.737  | 0.804  | 0.693  | 0.766  | 0.851  | -0.827 | 0.877  | -0.812 | -0.839 | -0.886 |
| G'  | -0.675 | -0.881 | 0.639   | 0.767   | 0.615   | 0.757   | 0.814    | -0.657  | -0.761  | -0.603  | -0.680  | -0.840   | 0.667  | 0.785  | 0.645  | 0.709  | 0.850  | -0.747 | -0.867 | -0.751 | -0.797 | -0.845 |
| Tan δ   | -0.007 | -0.098 | 0.099   | 0.239   | 0.038   | 0.087   | 0.155    | 0.029   | -0.054  | 0.081   | -0.022  | -0.278   | 0.018  | 0.162  | 0.057  | 0.051  | 0.180  | 0.014  | -0.111 | -0.037 | -0.118 | -0.081 |
| Pic G'  | -0.224 | -0.293 | -0.080  | 0.026   | -0.088  | 0.104   | 0.197    | -0.002  | -0.094  | 0.002   | -0.037  | -0.138   | -0.013 | 0.077  | -0.021 | 0.036  | 0.248  | -0.144 | -0.279 | -0.109 | -0.130 | -0.257 |
| Y <sub>90%</sub> G  | 0.223  | 0.287  | -0.053  | -0.144  | -0.035  | -0.074  | -0.077   | 0.086   | 0.149   | -0.018  | 0.033   | 0.255    | -0.071 | -0.143 | -0.005 | -0.082 | -0.109 | 0.208  | 0.270  | 0.224  | 0.296  | 0.222  |
| σ <sub>90%</sub> G'                                       | -0.798 | -0.822 | 0.820   | 0.783   | 0.851   | 0.878   | 0.855    | -0.876  | -0.867  | -0.913  | -0.908  | -0.740   | 0.853  | 0.823  | 0.900  | 0.881  | 0.830  | -0.875 | -0.831 | -0.862 | -0.803 | -0.858 |
| G=G'  | -0.382 | -0.608 | 0.243   | 0.399   | 0.212   | 0.417   | 0.519    | -0.281  | -0.406  | -0.246  | -0.320  | -0.514   | 0.286  | 0.425  | 0.256  | 0.341  | 0.578  | -0.403 | -0.575 | -0.387 | -0.441 | -0.553 |
| Y <sub>G=G'</sub>   | 0.187  | 0.361  | 0.026   | -0.062  | 0.028   | -0.091  | -0.129   | 0.080   | 0.147   | 0.015   | 0.046   | 0.237    | -0.039 | -0.103 | 0.028  | -0.070 | -0.175 | 0.205  | 0.292  | 0.199  | 0.228  | 0.285  |
| σ <sub>G=G'</sub>   | -0.730 | -0.609 | 0.839   | 0.735   | 0.877   | 0.787   | 0.715    | -0.841  | -0.775  | -0.882  | -0.860  | -0.626   | 0.829  | 0.746  | 0.898  | 0.829  | 0.658  | -0.780 | -0.654 | -0.791 | -0.718 | -0.687 |
| Y <sub>G=G'-90%</sub> G'                                  | 0.182  | 0.359  | 0.030   | -0.057  | 0.031   | -0.091  | -0.130   | 0.078   | 0.145   | 0.016   | 0.046   | 0.232    | -0.037 | -0.100 | 0.030  | -0.068 | -0.176 | 0.202  | 0.288  | 0.195  | 0.221  | 0.284  |
| σ <sub>G=G'-90%</sub> G'                                  | -0.621 | -0.447 | 0.758   | 0.635   | 0.795   | 0.662   | 0.576    | -0.736  | -0.650  | -0.773  | -0.747  | -0.507   | 0.729  | 0.631  | 0.800  | 0.717  | 0.509  | -0.653 | -0.503 | -0.674 | -0.603 | -0.536 |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                   | -0.494 | -0.668 | 0.739   | 0.647   | 0.745   | 0.694   | 0.603    | -0.790  | -0.737  | -0.790  | -0.723  | -0.527   | 0.770  | 0.662  | 0.653  | 0.732  | 0.577  | -0.737 | -0.617 | -0.689 | -0.672 | -0.666 |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                   | -0.457 | -0.608 | 0.647   | 0.551   | 0.663   | 0.623   | 0.538    | -0.717  | -0.665  | -0.739  | -0.662  | -0.441   | 0.687  | 0.572  | 0.588  | 0.662  | 0.510  | -0.682 | -0.563 | -0.624 | -0.595 | -0.607 |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | -0.671 | -0.564 | 0.873   | 0.763   | 0.879   | 0.784   | 0.712    | -0.831  | -0.761  | -0.869  | -0.833  | -0.580   | 0.844  | 0.748  | 0.850  | 0.818  | 0.657  | -0.757 | -0.622 | -0.749 | -0.697 | -0.660 |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | -0.674 | -0.567 | 0.853   | 0.736   | 0.866   | 0.777   | 0.702    | -0.830  | -0.757  | -0.880  | -0.834  | -0.555   | 0.833  | 0.727  | 0.842  | 0.813  | 0.646  | -0.763 | -0.624 | -0.746 | -0.687 | -0.662 |
| η (10 <sup>-2</sup> )                                     | -0.699 | -0.755 | 0.910   | 0.808   | 0.934   | 0.845   | 0.748    | -0.938  | -0.873  | -0.941  | -0.904  | -0.690   | 0.919  | 0.821  | 0.889  | 0.896  | 0.703  | -0.868 | -0.731 | -0.860 | -0.823 | -0.776 |
| σ (10 <sup>-2</sup> )                                     | -0.695 | -0.754 | 0.910   | 0.807   | 0.933   | 0.844   | 0.747    | -0.937  | -0.872  | -0.940  | -0.902  | -0.689   | 0.918  | 0.820  | 0.886  | 0.895  | 0.701  | -0.866 | -0.730 | -0.858 | -0.822 | -0.778 |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | -0.718 | -0.586 | 0.852   | 0.760   | 0.875   | 0.780   | 0.717    | -0.820  | -0.756  | -0.848  | -0.845  | -0.647   | 0.820  | 0.753  | 0.889  | 0.817  | 0.662  | -0.749 | -0.633 | -0.773 | -0.716 | -0.671 |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | -0.721 | -0.589 | 0.854   | 0.761   | 0.878   | 0.782   | 0.719    | -0.823  | -0.759  | -0.853  | -0.848  | -0.647   | 0.822  | 0.754  | 0.891  | 0.820  | 0.663  | -0.753 | -0.636 | -0.775 | -0.718 | -0.674 |
| η (10 <sup>-1</sup> )                                     | -0.695 | -0.612 | 0.834   | 0.754   | 0.862   | 0.768   | 0.707    | -0.812  | -0.752  | -0.829  | -0.838  | -0.677   | 0.803  | 0.749  | 0.881  | 0.809  | 0.655  | -0.735 | -0.628 | -0.774 | -0.721 | -0.672 |
| σ (10 <sup>-1</sup> )                                     | -0.695 | -0.627 | 0.849   | 0.767   | 0.877   | 0.781   | 0.717    | -0.828  | -0.767  | -0.844  | -0.850  | -0.685   | 0.820  | 0.762  | 0.889  | 0.823  | 0.665  | -0.748 | -0.638 | -0.785 | -0.734 | -0.684 |
| η (1)   | -0.811 | -0.810 | 0.948   | 0.888   | 0.970   | 0.913   | 0.855    | -0.952  | -0.913  | -0.952  | -0.960  | -0.821   | 0.941  | 0.896  | 0.974  | 0.945  | 0.815  | -0.904 | -0.815 | -0.927 | -0.884 | -0.852 |
| σ (1)   | -0.802 | -0.821 | 0.958   | 0.896   | 0.979   | 0.920   | 0.858    | -0.964  | -0.924  | -0.963  | -0.966  | -0.822   | 0.953  | 0.903  | 0.973  | 0.954  | 0.819  | -0.913 | -0.820 | -0.932 | -0.892 | -0.859 |
| η (10)  | -0.839 | -0.901 | 0.962   | 0.928   | 0.978   | 0.960   | 0.917    | -0.979  | -0.963  | -0.975  | -0.987  | -0.885   | 0.966  | 0.941  | 0.982  | 0.979  | 0.889  | -0.959 | -0.894 | -0.969 | -0.934 | -0.929 |
| σ (10)  | -0.835 | -0.904 | 0.965   | 0.930   | 0.980   | 0.961   | 0.917    | -0.983  | -0.966  | -0.978  | -0.989  | -0.884   | 0.970  | 0.943  | 0.981  | 0.981  | 0.889  | -0.956 | -0.894 | -0.970 | -0.936 | -0.931 |
| η (100)   | -0.817 | -0.934 | 0.924   | 0.929   | 0.934   | 0.951   | 0.935    | -0.940  | -0.950  | -0.928  | -0.962  | -0.939   | 0.927  | 0.939  | 0.952  | 0.957  | 0.919  | -0.932 | -0.916 | -0.951 | -0.931 | -0.950 |
| σ (100)   | -0.817 | -0.936 | 0.926   | 0.931   | 0.936   | 0.952   | 0.936    | -0.943  | -0.953  | -0.930  | -0.964  | -0.940   | 0.929  | 0.941  | 0.953  | 0.959  | 0.920  | -0.935 | -0.918 | -0.953 | -0.933 | -0.952 |
| η (1000)  | -0.715 | -0.955 | 0.753   | 0.839   | 0.750   | 0.855   | 0.891    | -0.786  | -0.859  | -0.762  | -0.819  | -0.911   | 0.777  | 0.856  | 0.774  | 0.829  | 0.909  | -0.836 | -0.912 | -0.841 | -0.864 | -0.922 |
| σ (1000)  | -0.715 | -0.949 | 0.744   | 0.832   | 0.741   | 0.850   | 0.887    | -0.777  | -0.852  | -0.754  | -0.813  | -0.907   | 0.769  | 0.850  | 0.770  | 0.822  | 0.906  | -0.829 | -0.908 | -0.835 | -0.858 | -0.917 |
| η (10000)   | -0.648 | -0.882 | 0.583   | 0.699   | 0.575   | 0.724   | 0.782    | -0.629  | -0.730  | -0.604  | -0.665  | -0.775   | 0.625  | 0.727  | 0.604  | 0.681  | 0.817  | -0.723 | -0.838 | -0.715 | -0.762 | -0.825 |
| σ (10000)   | -0.649 | -0.901 | 0.611   | 0.719   | 0.602   | 0.744   | 0.794    | -0.659  | -0.754  | -0.632  | -0.686  | -0.785   | 0.655  | 0.747  | 0.620  | 0.705  | 0.828  | -0.746 | -0.851 | -0.733 | -0.782 | -0.842 |
| η (50000)   | -0.647 | -0.906 | 0.684   | 0.733   | 0.677   | 0.773   | 0.777    | -0.749  | -0.804  | -0.720  | -0.733  | -0.733   | 0.739  | 0.767  | 0.648  | 0.755  | 0.798  | -0.805 | -0.843 | -0.771 | -0.810 | -0.848 |
| σ (50000)   | -0.647 | -0.906 | 0.685   | 0.734   | 0.679   | 0.774   | 0.777    | -0.751  | -0.805  | -0.722  | -0.734  | -0.733   | 0.740  | 0.768  | 0.649  | 0.756  | 0.798  | -0.806 | -0.843 | -0.772 | -0.811 | -0.849 |
| η (100000)  | -0.500 | -0.775 | 0.487   | 0.572   | 0.464   | 0.615   | 0.655    | -0.550  | -0.630  | -0.519  | -0.544  | -0.601   | 0.547  | 0.608  | 0.454  | 0.568  | 0.696  | -0.629 | -0.716 | -0.585 | -0.632 | -0.717 |
| σ (100000)  | -0.500 | -0.775 | 0.487   | 0.572   | 0.464   | 0.615   | 0.655    | -0.550  | -0.630  | -0.519  | -0.544  | -0.601   | 0.547  | 0.608  | 0.454  | 0.568  | 0.696  | -0.629 | -0.716 | -0.585 | -0.632 | -0.717 |
| σ <sub>crit.rhéo.équil.</sub>                             | -0.612 | -0.609 | 0.812   | 0.695   | 0.822   | 0.753   | 0.674    | -0.823  | -0.754  | -0.868  | -0.803  | -0.532   | 0.813  | 0.694  | 0.770  | 0.790  | 0.627  | -0.768 | -0.629 | -0.729 | -0.677 | -0.677 |
| σ <sub>crit.rhéo.</sub>                                   | -0.643 | -0.563 | 0.711   | 0.633   | 0.744   | 0.699   | 0.664    | -0.734  | -0.674  | -0.746  | -0.760  | -0.647   | 0.709  | 0.659  | 0.800  | 0.719  | 0.626  | -0.678 | -0.592 | -0.702 | -0.616 | -0.656 |
| σ <sub>crit.équil.</sub>                                  | -0.233 | -0.398 | 0.544   | 0.460   | 0.529   | 0.447   | 0.358    | -0.529  | -0.479  | -0.550  | -0.477  | -0.258   | 0.531  | 0.426  | 0.407  | 0.492  | 0.325  | -0.452 | -0.335 | -0.410 | -0.430 | -0.369 |
| η <sub>0</sub> équil.                                     | -0.442 | -0.665 | 0.616   | 0.554   | 0.619   | 0.609   | 0.538    | -0.691  | -0.662  | -0.679  | -0.618  | -0.468   | 0.667  | 0.581  | 0.524  | 0.635  | 0.529  | -0.672 | -0.588 | -0.616 | -0.621 | -0.630 |
| η <sub>0</sub>  | -0.256 | -0.561 | 0.488   | 0.469   | 0.458   | 0.477   | 0.432    | -0.526  | -0.524  | -0.488  | -0.445  | -0.386   | 0.524  | 0.476  | 0.335  | 0.482  | 0.445  | -0.509 | -0.471 | -0.449 | -0.495 | -0.508 |
| η <sub>∞</sub>  | -0.668 | -0.850 | 0.680   | 0.691   | 0.681   | 0.748   | 0.729    | -0.752  | -0.783  | -0.730  | -0.722  | -0.636   | 0.743  | 0.736  | 0.642  | 0.740  | 0.741  | -0.800 | -0.799 | -0.755 | -0.788 | -0.802 |
| λ <sub>équil.</sub>                                       | 0.143  | -0.058 | -0.365  | -0.279  | -0.351  | -0.260  | -0.227   | 0.256   | 0.192   | 0.320   | 0.297   | 0.110    | -0.291 | -0.227 | -0.375 | -0.272 | -0.174 | 0.157  | 0.062  | 0.164  | 0.086  | 0.080  |
| λ   | 0.312  | 0.178  | -0.387  | -0.343  | -0.369  | -0.387  | -0.405   | 0.333   | 0.311   | 0.392   | 0.382   | 0.213    | -0.370 | -0.344 | -0.403 | -0.352 | -0.290 | 0.311  | 0.292  | 0.231  | 0.236  | 0.313  |
| γ <sub>rhéo.équil.</sub>                                  | -0.226 | 0.030  | 0.363   | 0.290   | 0.352   | 0.279   | 0.273    | -0.242  | -0.188  | -0.312  | -0.312  | -0.125   | 0.284  | 0.240  | 0.384  | 0.279  | 0.225  | -0.157 | -0.084 | -0.180 | -0.112 | -0.106 |
| γ <sub>rhéo.</sub>  | -0.118 | -0.026 | 0.248   | 0.200   | 0.217   | 0.246   | 0.282    | -0.180  | -0.151  | -0.259  | -0.243  | -0.087   | 0.212  | 0.179  | 0.246  | 0.207  | 0.268  | -0.136 | -0.116 | -0.076 | -0.046 | -0.163 |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-2</sup> ) | 0.087  | 0.325  | 0.036   | -0.003  | 0.010   | -0.068  | -0.063   | 0.111   | 0.147   | 0.047   | 0.042   | 0.170    | -0.060 | -0.076 | 0.030  | -0.065 | -0.099 | 0.181  | 0.219  | 0.173  | 0.174  | 0.225  |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> ) | 0.070  | -0.072 | -0.100  | 0.000   | -0.103  | -0.093  | -0.052   | 0.129   | 0.072   | 0.214   | 0.114   | -0.184   | -0.127 | -0.005 | -0.094 | -0.096 | -0.021 | 0.125  | 0.020  | 0.040  | 0.043  | 0.026  |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )  | -0.192 | -0.448 | 0.121   | 0.211   | 0.098   | 0.247   | 0.294    | -0.197  | -0.275  | -0.143  | -0.161  | -0.299   | 0.191  | 0.253  | 0.073  | 0.198  | 0.347  | -0.281 | -0.376 | -0.269 | -0.286 | -0.373 |
| n(10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> )                    | 0.211  | 0.288  | -0.218  | -0.139  | -0.239  | -0.233  | -0.158   | 0.341   | 0.303   | 0.322   | 0.244   | 0.105    | -0.303 | -0.202 | -0.186 | -0.258 | -0.154 | 0.366  | -0.277 | 0.295  | 0.257  | 0.285  |
| n(10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )                     | -0.077 | -0.281 | -0.039  | 0.036   | -0.04   |         |          |         |         |         |         |          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |

|                         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |        |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| J <sub>0</sub>          | 0,845    | 0,793    | -0,697   | -0,729   | -0,692   | -0,769   | -0,771   | 0,741    | 0,782    | 0,712    | 0,734    | 0,719    | -0,734   | -0,759   | -0,723   | -0,749   | -0,773   | 0,842    | 0,855    | 0,835    | 0,803    | 0,831  |
| J <sub>max</sub>        | 0,787    | 0,767    | -0,639   | -0,631   | -0,672   | -0,724   | -0,713   | 0,728    | 0,745    | 0,719    | 0,717    | 0,640    | -0,709   | -0,698   | -0,690   | -0,720   | -0,710   | 0,795    | 0,781    | 0,798    | 0,750    | 0,776  |
| J <sub>KV</sub>         | 0,806    | 0,771    | -0,649   | -0,646   | -0,681   | -0,736   | -0,726   | 0,732    | 0,755    | 0,722    | 0,722    | 0,644    | -0,720   | -0,714   | -0,700   | -0,728   | -0,724   | 0,805    | 0,796    | 0,805    | 0,764    | 0,782  |
| J <sub>v</sub>          | 0,704    | 0,716    | -0,575   | -0,551   | -0,619   | -0,659   | -0,642   | 0,680    | 0,684    | 0,679    | 0,667    | 0,582    | -0,649   | -0,622   | -0,630   | -0,663   | -0,636   | 0,727    | 0,699    | 0,737    | 0,678    | 0,712  |
| %J <sub>M</sub>         | 0,360    | 0,301    | -0,271   | -0,412   | -0,201   | -0,309   | -0,382   | 0,176    | 0,274    | 0,126    | 0,217    | 0,414    | -0,220   | -0,358   | -0,260   | -0,250   | -0,406   | 0,274    | 0,400    | 0,291    | 0,329    | 0,342  |
| %J <sub>KV</sub>        | 0,770    | 0,788    | -0,695   | -0,756   | -0,681   | -0,773   | -0,781   | 0,712    | 0,783    | 0,666    | 0,696    | 0,670    | -0,750   | -0,806   | -0,686   | -0,733   | -0,804   | 0,803    | 0,858    | 0,761    | 0,812    | 0,792  |
| %J <sub>v</sub>         | -0,740   | -0,724   | 0,641    | 0,755    | 0,596    | 0,716    | 0,758    | -0,607   | -0,707   | -0,549   | -0,615   | -0,692   | 0,656    | 0,764    | 0,629    | 0,658    | 0,786    | -0,721   | -0,823   | -0,699   | -0,755   | -0,746 |
| %R                      | 0,740    | 0,724    | -0,641   | -0,755   | -0,596   | -0,716   | -0,758   | 0,607    | 0,707    | 0,549    | 0,615    | 0,692    | -0,656   | -0,764   | -0,629   | -0,658   | -0,786   | 0,721    | 0,823    | 0,699    | 0,755    | 0,746  |
| G <sub>1</sub>          | -0,741   | -0,901   | 0,673    | 0,770    | 0,652    | 0,791    | 0,833    | -0,708   | -0,798   | -0,670   | -0,718   | -0,793   | 0,716    | 0,798    | 0,668    | 0,745    | 0,864    | -0,808   | -0,899   | -0,788   | -0,823   | -0,877 |
| 90%G <sub>1</sub>       | -0,741   | -0,901   | 0,673    | 0,770    | 0,652    | 0,791    | 0,833    | -0,708   | -0,798   | -0,670   | -0,718   | -0,793   | 0,716    | 0,798    | 0,668    | 0,745    | 0,864    | -0,808   | -0,899   | -0,788   | -0,823   | -0,877 |
| 190%G <sub>1</sub>      | 0,123    | -0,059   | -0,243   | -0,054   | -0,281   | -0,148   | -0,069   | 0,270    | 0,130    | 0,330    | 0,256    | -0,007   | -0,233   | -0,064   | -0,266   | -0,206   | -0,011   | 0,170    | -0,023   | 0,168    | 0,039    | 0,065  |
| G <sub>2</sub>          | -0,393   | -0,655   | 0,288    | 0,425    | 0,260    | 0,452    | 0,535    | -0,344   | -0,458   | -0,306   | -0,360   | -0,539   | 0,342    | 0,455    | 0,280    | 0,387    | 0,591    | -0,463   | -0,610   | -0,438   | -0,486   | -0,597 |
| 90%G <sub>2</sub>       | -0,393   | -0,655   | 0,288    | 0,425    | 0,260    | 0,452    | 0,535    | -0,344   | -0,458   | -0,306   | -0,360   | -0,539   | 0,342    | 0,455    | 0,280    | 0,387    | 0,591    | -0,463   | -0,610   | -0,438   | -0,486   | -0,597 |
| 190%G <sub>2</sub>      | 0,022    | -0,134   | -0,075   | 0,063    | -0,126   | -0,048   | -0,018   | 0,099    | 0,006    | 0,205    | 0,143    | -0,099   | -0,070   | 0,051    | -0,154   | -0,085   | 0,031    | 0,022    | -0,102   | 0,030    | -0,096   | -0,041 |
| %G                      | 0,188    | -0,026   | -0,325   | -0,258   | -0,316   | -0,205   | -0,158   | 0,208    | 0,161    | 0,265    | 0,247    | 0,013    | -0,251   | -0,202   | -0,310   | -0,230   | -0,105   | 0,126    | 0,042    | 0,132    | 0,138    | 0,027  |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | -0,168   | -0,116   | -0,325   | 0,208    | 0,396    | 0,306    | 0,259    | -0,364   | -0,268   | -0,461   | -0,400   | -0,135   | 0,342    | 0,218    | 0,399    | 0,346    | 0,206    | -0,250   | -0,115   | -0,250   | -0,150   | -0,192 |
| %G <sub>2</sub> (100)   | -0,061   | 0,011    | 0,189    | 0,039    | 0,246    | 0,148    | 0,101    | -0,221   | -0,117   | -0,322   | -0,254   | 0,006    | 0,188    | 0,054    | 0,247    | 0,196    | 0,049    | -0,113   | 0,028    | -0,123   | -0,012   | -0,053 |
| %G <sub>2</sub> (200)   | -0,241   | 0,047    | 0,171    | 0,090    | 0,210    | 0,154    | 0,105    | -0,170   | -0,138   | -0,220   | -0,162   | 0,098    | 0,205    | 0,138    | 0,237    | 0,156    | 0,066    | -0,146   | 0,075    | -0,124   | -0,067   | -0,016 |
| %G <sub>2</sub> (500)   | -0,031   | 0,129    | 0,075    | -0,069   | 0,132    | 0,041    | 0,005    | -0,102   | -0,004   | -0,206   | -0,141   | 0,104    | 0,072    | -0,055   | 0,148    | 0,084    | -0,046   | -0,019   | 0,112    | -0,039   | 0,087    | 0,047  |
| G' <sub>1</sub>         | -0,655   | -0,839   | 0,593    | 0,738    | 0,559    | 0,723    | 0,796    | -0,596   | -0,716   | -0,547   | -0,626   | -0,795   | 0,618    | 0,751    | 0,590    | 0,660    | 0,839    | -0,704   | -0,847   | -0,700   | -0,754   | -0,811 |
| G' <sub>2</sub>         | -0,357   | -0,612   | 0,237    | 0,404    | 0,203    | 0,408    | 0,511    | -0,272   | -0,405   | -0,229   | -0,305   | -0,536   | 0,278    | 0,424    | 0,240    | 0,334    | 0,573    | -0,397   | -0,577   | -0,387   | -0,444   | -0,551 |
| %G'                     | 0,294    | 0,139    | -0,461   | -0,418   | -0,441   | -0,355   | -0,320   | 0,335    | 0,309    | 0,384    | 0,378    | 0,172    | -0,387   | -0,358   | -0,426   | -0,370   | -0,274   | 0,264    | 0,202    | 0,266    | 0,288    | 0,186  |
| tan δ <sub>1</sub>      | -0,087   | -0,140   | 0,109    | 0,260    | 0,045    | 0,125    | 0,209    | 0,023    | -0,079   | 0,051    | -0,047   | -0,249   | 0,034    | 0,186    | 0,072    | 0,074    | 0,235    | -0,017   | -0,161   | -0,053   | -0,145   | -0,116 |
| tan δ <sub>2</sub>      | 0,212    | 0,266    | -0,253   | -0,144   | -0,297   | -0,261   | -0,200   | 0,366    | 0,303    | 0,378    | 0,303    | 0,154    | -0,326   | -0,209   | -0,244   | -0,296   | -0,186   | 0,350    | 0,243    | 0,312    | 0,247    | 0,290  |
| %tan δ                  | 0,572    | 0,786    | -0,750   | -0,793   | -0,713   | -0,763   | -0,775   | 0,722    | 0,767    | 0,691    | 0,709    | 0,747    | -0,749   | -0,775   | -0,634   | -0,747   | -0,789   | 0,742    | 0,767    | 0,726    | 0,775    | 0,783  |
| CMAX135                 | -0,843   | -0,977   | 0,908    | 0,944    | 0,909    | 0,956    | 0,976    | -0,922   | -0,959   | -0,899   | -0,941   | -0,949   | 0,920    | 0,957    | 0,919    | 0,948    | 0,953    | -0,943   | -0,959   | -0,955   | -0,960   | -0,976 |
| CMAX535                 | -0,867   | -0,934   | 0,859    | 0,912    | 0,863    | 0,920    | 0,937    | -0,863   | -0,911   | -0,845   | -0,904   | -0,931   | 0,864    | 0,924    | 0,900    | 0,906    | 0,934    | -0,903   | -0,940   | -0,927   | -0,932   | -0,942 |
| CMIN135                 | 0,728    | 0,977    | -0,790   | -0,849   | -0,784   | -0,866   | -0,868   | 0,837    | 0,895    | 0,798    | 0,828    | 0,870    | -0,829   | -0,873   | -0,766   | -0,852   | -0,884   | 0,884    | 0,929    | 0,871    | 0,905    | 0,931  |
| CMIN535                 | 0,778    | 0,964    | -0,743   | -0,824   | -0,744   | -0,841   | -0,863   | 0,788    | 0,862    | 0,753    | 0,820    | 0,869    | -0,780   | -0,851   | -0,756   | -0,821   | -0,881   | 0,862    | 0,929    | 0,862    | 0,898    | 0,919  |
| C+135                   | -0,840   | -0,977   | 0,910    | 0,953    | 0,904    | 0,965    | 0,972    | -0,919   | -0,961   | -0,897   | -0,939   | -0,948   | 0,922    | 0,964    | 0,914    | 0,948    | 0,973    | -0,944   | -0,969   | -0,949   | -0,955   | -0,984 |
| C+535                   | -0,849   | -0,921   | 0,859    | 0,912    | 0,862    | 0,921    | 0,941    | -0,859   | -0,906   | -0,845   | -0,905   | -0,929   | 0,862    | 0,922    | 0,905    | 0,948    | 0,938    | -0,891   | -0,930   | -0,915   | -0,915   | -0,934 |
| C-135                   | <b>I</b> | 0,794    | -0,824   | -0,824   | -0,835   | -0,859   | -0,860   | 0,820    | 0,839    | 0,827    | 0,851    | 0,741    | -0,835   | -0,845   | -0,865   | -0,848   | -0,840   | 0,892    | 0,881    | 0,897    | 0,885    | 0,862  |
| C-535                   | 0,794    | <b>I</b> | -0,877   | -0,922   | -0,877   | -0,937   | -0,934   | 0,908    | 0,955    | 0,882    | 0,915    | 0,918    | -0,904   | -0,940   | -0,870   | -0,930   | -0,938   | 0,936    | 0,961    | 0,932    | 0,957    | 0,969  |
| PMAX135                 | -0,824   | -0,877   | <b>I</b> | 0,974    | 0,993    | 0,976    | 0,935    | -0,982   | -0,973   | -0,971   | -0,978   | -0,881   | 0,992    | 0,970    | 0,973    | 0,986    | 0,911    | -0,959   | -0,905   | -0,955   | -0,941   | -0,928 |
| PMAX535                 | -0,824   | -0,922   | 0,974    | <b>I</b> | 0,954    | 0,983    | 0,973    | -0,944   | -0,975   | -0,922   | -0,954   | -0,933   | 0,966    | 0,992    | 0,945    | 0,973    | 0,965    | -0,952   | -0,953   | -0,949   | -0,959   | -0,957 |
| PMAX105                 | -0,835   | -0,877   | 0,993    | 0,954    | <b>I</b> | 0,969    | 0,920    | -0,990   | -0,972   | -0,983   | -0,987   | -0,867   | 0,992    | 0,961    | 0,984    | 0,989    | 0,891    | -0,962   | -0,896   | -0,964   | -0,944   | -0,919 |
| PMAX505                 | -0,859   | -0,937   | 0,976    | 0,983    | 0,969    | <b>I</b> | 0,985    | -0,970   | -0,990   | -0,965   | -0,984   | -0,909   | 0,982    | 0,990    | 0,971    | 0,992    | 0,973    | -0,977   | -0,964   | -0,968   | -0,960   | -0,973 |
| PMAX1005                | -0,860   | -0,934   | 0,935    | 0,973    | 0,920    | 0,985    | <b>I</b> | -0,917   | -0,961   | -0,917   | -0,950   | -0,915   | 0,938    | 0,975    | 0,933    | 0,959    | 0,996    | -0,946   | -0,971   | -0,937   | -0,938   | -0,974 |
| PMIN135                 | 0,820    | 0,908    | -0,982   | -0,944   | -0,990   | -0,970   | -0,917   | <b>I</b> | 0,984    | 0,985    | 0,986    | 0,877    | -0,993   | -0,959   | -0,973   | -0,990   | -0,893   | 0,977    | 0,911    | 0,971    | 0,949    | 0,939  |
| PMIN535                 | 0,839    | 0,955    | -0,973   | -0,975   | -0,972   | -0,990   | -0,961   | 0,984    | <b>I</b> | 0,964    | 0,981    | 0,917    | -0,988   | -0,989   | -0,964   | -0,993   | -0,949   | 0,987    | 0,964    | 0,979    | 0,976    | 0,973  |
| PMIN105                 | 0,827    | -0,882   | -0,971   | -0,922   | -0,983   | -0,965   | -0,917   | 0,985    | 0,964    | <b>I</b> | 0,991    | 0,826    | -0,979   | -0,935   | -0,974   | -0,983   | -0,887   | 0,958    | 0,887    | 0,948    | 0,919    | 0,918  |
| PMIN505                 | 0,851    | 0,915    | -0,978   | -0,954   | -0,987   | -0,984   | -0,950   | 0,986    | 0,981    | 0,991    | <b>I</b> | 0,881    | -0,983   | -0,964   | -0,988   | -0,996   | -0,925   | 0,972    | 0,924    | 0,970    | 0,949    | 0,948  |
| PMIN1005                | 0,741    | 0,918    | -0,881   | -0,933   | -0,867   | -0,909   | -0,915   | 0,877    | 0,917    | 0,826    | 0,881    | <b>I</b> | -0,876   | -0,929   | -0,869   | -0,902   | -0,918   | 0,896    | 0,924    | 0,914    | 0,916    | 0,945  |
| P+135                   | -0,835   | -0,904   | -0,982   | 0,966    | 0,992    | 0,982    | 0,938    | -0,993   | -0,988   | -0,979   | -0,983   | -0,876   | <b>I</b> | 0,977    | 0,975    | 0,992    | 0,916    | -0,977   | -0,925   | -0,968   | -0,955   | -0,941 |
| P+535                   | -0,845   | -0,940   | 0,970    | 0,992    | 0,961    | 0,990    | 0,975    | -0,959   | -0,989   | -0,935   | -0,964   | -0,929   | 0,977    | <b>I</b> | 0,957    | 0,982    | 0,968    | -0,971   | -0,970   | -0,966   | -0,974   | -0,967 |
| P+105                   | -0,865   | -0,870   | 0,973    | 0,945    | 0,984    | 0,971    | 0,933    | -0,973   | -0,964   | -0,974   | -0,988   | -0,869   | 0,975    | 0,957    | <b>I</b> | 0,983    | 0,905    | -0,959   | -0,970   | -0,965   | -0,932   | -0,920 |
| P+505                   | -0,848   | -0,930   | 0,986    | 0,973    | 0,989    | 0,992    | 0,959    | -0,990   | -0,993   | -0,983   | -0,996   | -0,902   | 0,992    | 0,982    | 0,983    | <b>I</b> | 0,939    | -0,981   | -0,943   | -0,978   | -0,966   | -0,960 |
| P+1005                  | -0,840   | -0,938   | 0,911    | 0,965    | 0,891    | 0,973    | 0,996    | -0,893   | -0,949   | -0,887   | -0,925   | -0,918   | 0,916    | 0,968    | 0,905    | 0,939    | <b>I</b> | -0,931   | -0,974   | -0,920   | -0,930   | -0,972 |
| P-135                   | 0,892    | 0,936    | -0,959   | -0,952   | -0,962   | -0,977   | -0,946   | 0,977    | 0,987    | 0,958    | 0,972    | 0,896    | -0,977   | -0,971   | -0,959   | -0,981   | -0,931   | <b>I</b> | 0,968    | 0,988    | 0,979    | 0,974  |
| P-535                   | 0,881    | 0,961    | -0,905   | -0,953   | -0,896   | -0,964   | -0,971   | 0,911    | 0,964    | 0,887    | 0,924    | 0,924    | -0,925   | -0,970   | -0,907   | -0,943   | -0,974   | 0,968    | <b>I</b> | 0,955    | 0,971    | 0,985  |
| P-105                   | 0,897    | 0,932    | -0,955   | -0,949   | -0,964   | -0,968   | -0,937   | 0,971    | 0,979    | 0,948    | 0,970    | 0,914    | -0,968   | -0,966   | -0,965   | -0,978   | -0,920   | 0,988    | 0,955    | <b>I</b> | 0,980    | 0,963  |
| P-505                   | 0,885    | 0,957    | -0,941   | -0,959   | -0,944   | -0,960   | -0,938   | 0,949    | 0,976    | 0,919    | 0,949    | 0,916    | -0,955   | -0,974   | -0,933   | -0,966   | -0,930   | 0,979    | 0,971    | 0,980    | <b>I</b> | 0,966  |
| P-1005                  | 0,862    | 0,969    | -0,928   | -0,957   | -0,919   | -0       |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |        |

|  | L <sub>max</sub> | E+     | E <sub>f1</sub> | E <sub>f2</sub> | dP <sub>1</sub> | AP <sub>1</sub> | dP <sub>2</sub> | AP <sub>2</sub> | dP <sub>3</sub> | AP <sub>3</sub> | d <sub>modal</sub> (V) | d <sub>moyen</sub> (V) | d <sub>2</sub> (V) | d <sub>50</sub> (V) | d <sub>98</sub> (V) | d <sub>modal</sub> (N) | d <sub>moyen</sub> (N) | d <sub>2</sub> (N) | d <sub>50</sub> (PPZ) | (N) ZP | Mob    |        |
|--|------------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|--------|--------|--------|
| pH   | -0.257           | -0.207 | -0.349          | -0.306          | -0.360          | -0.371          | -0.426          | 0.249           | -0.580          | -0.081          | -0.562                 | -0.437                 | -0.354             | -0.486              | -0.537              | -0.345                 | -0.334                 | -0.257             | -0.338                | -0.297 | 0.614  | 0.614  |
| G  | -0.287           | 0.482  | 0.486           | 0.455           | 0.542           | -0.027          | 0.653           | -0.921          | 0.793           | 0.822           | 0.775                  | 0.837                  | 0.556              | 0.891               | 0.838               | 0.527                  | 0.516                  | 0.504              | 0.520                 | 0.462  | -0.139 | -0.139 |
| G'   | -0.158           | 0.413  | 0.460           | 0.449           | 0.713           | 0.136           | 0.795           | -0.832          | 0.847           | 0.682           | 0.822                  | 0.890                  | 0.719              | 0.919               | 0.896               | 0.694                  | 0.685                  | 0.670              | 0.688                 | 0.639  | -0.176 | -0.176 |
| Tan δ  | 0.376            | -0.160 | -0.009          | 0.221           | 0.437           | 0.361           | 0.399           | 0.100           | 0.284           | -0.223          | 0.313                  | 0.228                  | 0.412              | 0.189               | 0.278               | 0.415                  | 0.415                  | 0.382              | 0.416                 | 0.418  | -0.284 | -0.284 |
| Pic G  | -0.431           | 0.197  | 0.034           | -0.179          | 0.562           | -0.102          | 0.591           | -0.643          | 0.784           | 0.605           | 0.680                  | 0.779                  | 0.585              | 0.794               | 0.750               | 0.573                  | 0.569                  | 0.580              | 0.570                 | 0.537  | 0.300  | 0.300  |
| Y90%G'   | 0.705            | -0.156 | 0.213           | 0.192           | -0.143          | 0.634           | -0.282          | 0.462           | -0.603          | -0.645          | -0.729                 | -0.473                 | -0.155             | -0.530              | -0.612              | -0.125                 | -0.117                 | -0.166             | -0.120                | -0.066 | 0.123  | 0.123  |
| σ90%G'   | 0.139            | 0.525  | 0.753           | 0.668           | 0.184           | 0.219           | 0.244           | -0.590          | 0.264           | 0.438           | 0.282                  | 0.335                  | 0.185              | 0.411               | 0.337               | 0.168                  | 0.158                  | 0.122              | 0.161                 | 0.123  | -0.208 | -0.208 |
| G=G'   | -0.289           | 0.287  | 0.249           | 0.133           | 0.825           | 0.106           | 0.865           | -0.773          | 0.925           | 0.642           | 0.826                  | 0.975                  | 0.839              | 0.965               | 0.932               | 0.824                  | 0.818                  | 0.811              | 0.820                 | 0.783  | 0.111  | 0.111  |
| YG=G'  | 0.786            | -0.389 | 0.010           | 0.205           | -0.389          | 0.511           | -0.484          | 0.651           | -0.762          | -0.766          | -0.765                 | -0.725                 | -0.417             | -0.760              | -0.760              | -0.390                 | -0.383                 | -0.436             | -0.385                | -0.339 | -0.262 | -0.262 |
| σG=G'  | 0.408            | 0.397  | 0.703           | 0.707           | -0.210          | 0.253           | -0.155          | -0.208          | -0.181          | 0.089           | -0.103                 | -0.150                 | -0.224             | -0.065              | -0.110              | -0.237                 | -0.245                 | -0.285             | -0.242                | -0.264 | -0.395 | -0.395 |
| YG=G'-90%G'  | 0.779            | -0.396 | -0.002          | 0.203           | -0.397          | 0.496           | -0.488          | 0.652           | -0.759          | -0.761          | -0.755                 | -0.728                 | -0.425             | -0.761              | -0.756              | -0.399                 | -0.392                 | -0.444             | -0.394                | -0.349 | -0.279 | -0.279 |
| σG=G'-90%G'  | 0.485            | 0.297  | 0.605           | 0.649           | -0.366          | 0.242           | -0.319          | -0.013          | -0.364          | -0.079          | -0.266                 | -0.354                 | -0.385             | -0.274              | -0.300              | -0.395                 | -0.400                 | -0.438             | -0.399                | -0.411 | -0.437 | -0.437 |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-3</sup> )                   | -0.220           | 0.418  | 0.494           | 0.546           | -0.136          | -0.207          | -0.014          | -0.547          | 0.003           | 0.559           | 0.038                  | 0.140                  | -0.123             | 0.176               | 0.076               | -0.141                 | -0.149                 | -0.162             | -0.147                | -0.181 | -0.116 | -0.117 |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | -0.291           | 0.410  | 0.469           | 0.436           | -0.156          | -0.249          | -0.031          | -0.531          | -0.018          | 0.561           | 0.037                  | 0.121                  | -0.140             | 0.153               | 0.064               | -0.157                 | -0.165                 | -0.176             | -0.162                | -0.200 | -0.080 | -0.080 |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | 0.454            | 0.265  | 0.642           | 0.708           | -0.251          | 0.290           | -0.173          | -0.235          | -0.266          | 0.098           | -0.227                 | -0.181                 | -0.267             | -0.130              | -0.210              | -0.277                 | -0.283                 | -0.334             | -0.280                | -0.299 | -0.404 | -0.404 |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | 0.382            | 0.289  | 0.652           | 0.666           | -0.268          | 0.241           | -0.180          | -0.264          | -0.270          | 0.142           | -0.217                 | -0.176                 | -0.280             | -0.126              | -0.204              | -0.290                 | -0.297                 | -0.347             | -0.294                | -0.317 | -0.381 | -0.381 |
| η (10 <sup>-2</sup> )                                    | 0.097            | 0.466  | 0.665           | 0.753           | -0.185          | -0.015          | -0.092          | -0.432          | -0.037          | 0.387           | 0.031                  | 0.026                  | -0.185             | 0.110               | 0.036               | -0.206                 | -0.215                 | -0.243             | -0.212                | -0.246 | -0.315 | -0.315 |
| η (10 <sup>-3</sup> )                                    | 0.095            | 0.464  | 0.663           | 0.753           | -0.185          | -0.017          | -0.091          | -0.433          | -0.038          | 0.388           | 0.029                  | 0.026                  | -0.189             | 0.109               | 0.035               | -0.206                 | -0.215                 | -0.243             | -0.212                | -0.245 | -0.313 | -0.313 |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | 0.541            | 0.351  | 0.703           | 0.762           | -0.183          | 0.340           | -0.144          | -0.151          | -0.173          | 0.006           | -0.115                 | -0.159                 | -0.203             | -0.079              | -0.123              | -0.215                 | -0.221                 | -0.268             | -0.219                | -0.235 | -0.417 | -0.417 |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | 0.534            | 0.354  | 0.706           | 0.761           | -0.185          | 0.335           | -0.145          | -0.156          | -0.174          | 0.012           | -0.115                 | -0.159                 | -0.205             | -0.078              | -0.123              | -0.217                 | -0.224                 | -0.271             | -0.221                | -0.238 | -0.416 | -0.416 |
| η (10 <sup>-1</sup> )                                    | 0.526            | 0.387  | 0.733           | 0.785           | -0.125          | 0.333           | -0.104          | -0.146          | -0.099          | 0.004           | -0.046                 | -0.106                 | -0.144             | -0.017              | -0.053              | -0.158                 | -0.164                 | -0.209             | -0.162                | -0.177 | -0.399 | -0.399 |
| σ (10 <sup>-1</sup> )                                    | 0.510            | 0.393  | 0.739           | 0.796           | -0.129          | 0.319           | -0.104          | -0.161          | -0.102          | 0.023           | -0.049                 | -0.102                 | -0.147             | -0.014              | -0.054              | -0.161                 | -0.168                 | -0.213             | -0.165                | -0.182 | -0.397 | -0.397 |
| η (1)  | 0.303            | 0.482  | 0.774           | 0.794           | 0.001           | 0.224           | 0.070           | -0.426          | 0.098           | 0.292           | 0.146                  | 0.129                  | -0.009             | 0.218               | 0.163               | -0.031                 | -0.040                 | -0.077             | -0.037                | -0.069 | -0.389 | -0.389 |
| σ (1)  | 0.274            | 0.485  | 0.772           | 0.799           | -0.006          | 0.200           | 0.069           | -0.445          | 0.093           | 0.318           | 0.140                  | 0.135                  | -0.014             | 0.220               | 0.160               | -0.036                 | -0.045                 | -0.082             | -0.042                | -0.075 | -0.380 | -0.380 |
| η (10)   | 0.187            | 0.541  | 0.794           | 0.783           | 0.141           | 0.197           | 0.224           | -0.568          | 0.251           | 0.427           | 0.288                  | 0.304                  | 0.136              | 0.383               | 0.323               | 0.112                  | 0.102                  | 0.067              | 0.105                 | 0.066  | -0.341 | -0.341 |
| σ (10)   | 0.174            | 0.542  | 0.792           | 0.784           | 0.136           | 0.185           | 0.222           | -0.574          | 0.247           | 0.437           | 0.283                  | 0.304                  | 0.132              | 0.382               | 0.319               | 0.108                  | 0.098                  | 0.063              | 0.101                 | 0.062  | -0.337 | -0.337 |
| η (100)  | 0.170            | 0.585  | 0.813           | 0.776           | 0.319           | 0.246           | 0.386           | -0.587          | 0.381           | 0.425           | 0.410                  | 0.437                  | 0.313              | 0.499               | 0.456               | 0.289                  | 0.280                  | 0.247              | 0.283                 | 0.245  | -0.289 | -0.289 |
| σ (100)  | 0.165            | 0.585  | 0.812           | 0.776           | 0.317           | 0.241           | 0.386           | -0.591          | 0.380           | 0.420           | 0.409                  | 0.438                  | 0.312              | 0.500               | 0.456               | 0.288                  | 0.278                  | 0.246              | 0.281                 | 0.243  | -0.288 | -0.288 |
| η (1000)   | -0.064           | 0.573  | 0.687           | 0.601           | 0.640           | 0.204           | 0.709           | -0.745          | 0.688           | 0.580           | 0.686                  | 0.767                  | 0.643              | 0.791               | 0.766               | 0.620                  | 0.610                  | 0.586              | 0.613                 | 0.570  | -0.168 | -0.168 |
| σ (1000)   | -0.057           | 0.570  | 0.685           | 0.595           | 0.647           | 0.213           | 0.713           | -0.740          | 0.693           | 0.572           | 0.691                  | 0.769                  | 0.650              | 0.794               | 0.770               | 0.627                  | 0.617                  | 0.593              | 0.620                 | 0.577  | -0.168 | -0.168 |
| η (10000)  | -0.231           | 0.487  | 0.510           | 0.414           | 0.708           | 0.099           | 0.785           | -0.833          | 0.846           | 0.697           | 0.820                  | 0.901                  | 0.719              | 0.924               | 0.901               | 0.696                  | 0.687                  | 0.668              | 0.690                 | 0.640  | -0.099 | -0.099 |
| σ (10000)  | -0.254           | 0.495  | 0.520           | 0.433           | 0.686           | 0.074           | 0.770           | -0.852          | 0.827           | 0.723           | 0.801                  | 0.894                  | 0.698              | 0.915               | 0.885               | 0.674                  | 0.665                  | 0.646              | 0.668                 | 0.617  | -0.097 | -0.097 |
| η (50000)  | -0.372           | 0.491  | 0.494           | 0.463           | 0.456           | -0.109          | 0.572           | -0.904          | 0.678           | 0.838           | 0.657                  | 0.771                  | 0.475              | 0.807               | 0.736               | 0.449                  | 0.439                  | 0.425              | 0.442                 | 0.388  | -0.081 | -0.081 |
| σ (50000)  | -0.372           | 0.491  | 0.494           | 0.464           | 0.452           | -0.110          | 0.569           | -0.904          | 0.675           | 0.838           | 0.654                  | 0.768                  | 0.471              | 0.804               | 0.733               | 0.445                  | 0.435                  | 0.422              | 0.439                 | 0.384  | -0.082 | -0.082 |
| η (100000)   | -0.391           | 0.384  | 0.365           | 0.320           | 0.607           | -0.062          | 0.690           | -0.916          | 0.787           | 0.830           | 0.703                  | 0.889                  | 0.629              | 0.901               | 0.815               | 0.608                  | 0.600                  | 0.592              | 0.603                 | 0.557  | 0.091  | 0.091  |
| σ (100000)   | -0.391           | 0.384  | 0.365           | 0.320           | 0.607           | -0.062          | 0.690           | -0.916          | 0.787           | 0.830           | 0.703                  | 0.889                  | 0.629              | 0.901               | 0.815               | 0.608                  | 0.600                  | 0.592              | 0.603                 | 0.557  | 0.091  | 0.091  |
| σ <sub>crit.rhéol.équil.</sub>                           | 0.116            | 0.357  | 0.627           | 0.587           | -0.229          | 0.062           | -0.115          | -0.403          | -0.192          | 0.332           | -0.143                 | -0.057                 | -0.231             | -0.021              | -0.115              | -0.244                 | -0.251                 | -0.289             | -0.249                | -0.278 | -0.254 | -0.254 |
| σ <sub>crit.rhéol.</sub>                                 | 0.439            | 0.458  | 0.767           | 0.657           | 0.024           | 0.348           | 0.005           | -0.254          | -0.013          | 0.094           | -0.043                 | 0.030                  | 0.011              | 0.110               | 0.026               | -0.005                 | -0.008                 | -0.020             | -0.007                | -0.010 | -0.051 | -0.051 |
| σ <sub>crit.décol.</sub>                                 | -0.075           | 0.122  | 0.272           | 0.455           | -0.281          | -0.166          | -0.169          | -0.225          | -0.191          | 0.261           | -0.114                 | -0.098                 | -0.274             | -0.096              | -0.143              | -0.279                 | -0.286                 | -0.334             | -0.283                | -0.311 | -0.308 | -0.308 |
| η <sub>0</sub> équil.                                    | -0.421           | 0.429  | 0.393           | 0.421           | -0.027          | -0.332          | 0.101           | -0.665          | 0.198           | 0.711           | 0.205                  | 0.231                  | -0.004             | 0.356               | 0.252               | -0.026                 | -0.033                 | -0.035             | -0.031                | -0.071 | -0.001 | -0.002 |
| η <sub>0</sub>   | -0.420           | 0.260  | 0.241           | 0.337           | 0.114           | -0.285          | 0.224           | -0.653          | 0.274           | 0.683           | 0.222                  | 0.420                  | 0.137              | 0.413               | 0.302               | 0.120                  | 0.115                  | 0.112              | 0.117                 | 0.086  | 0.068  | 0.068  |
| η <sub>0</sub> équil.                                    | -0.378           | 0.435  | 0.427           | 0.447           | 0.273           | -0.194          | 0.398           | -0.896          | 0.587           | 0.863           | 0.559                  | 0.657                  | 0.295              | 0.718               | 0.626               | 0.269                  | 0.258                  | 0.245              | 0.262                 | 0.207  | -0.090 | -0.090 |
| λ <sub>0</sub>   | -0.797           | 0.225  | -0.290          | -0.364          | 0.287           | -0.585          | 0.313           | -0.342          | 0.640           | 0.521           | 0.611                  | 0.555                  | 0.320              | 0.576               | 0.601               | 0.304                  | 0.302                  | 0.360              | 0.302                 | 0.279  | 0.369  | 0.369  |
| λ  | -0.565           | -0.016 | -0.305          | -0.472          | -0.092          | -0.455          | -0.020          | 0.101           | 0.180           | 0.082           | 0.273                  | 0.042                  | -0.076             | 0.062               | 0.165               | -0.082                 | -0.088                 | -0.066             | -0.087                | -0.112 | -0.206 | -0.206 |
| γ <sub>rhéo.équil.</sub>                                 | 0.923            | -0.173 | 0.375           | 0.378           | -0.215          | 0.731           | -0.250          | 0.329           | -0.533          | -0.564          | -0.561                 | -0.479                 | -0.250             | -0.495              | -0.532              | -0.233                 | -0.231                 | -0.305             | -0.231                | -0.208 | -0.376 | -0.376 |
| γ <sub>rhéo.</sub>                                       | 0.646            | -0.114 | 0.369           | 0.308           | 0.114           | 0.624           | 0.034           | -0.008          | -0.282          | -0.227          | -0.433                 | -0.095                 | 0.095              | -0.159              | -0.282              | 0.110                  | 0.118                  | 0.076              | 0.116                 | 0.150  | 0.216  | 0.216  |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> ) | 0.831            | -0.446 | 0.011           | 0.167           | -0.254          | 0.552           | -0.326          | 0.549           | -0.564          | -0.691          | -0.550                 | -0.567                 | -0.289             | -0.604              | -0.580              | -0.266                 | -0.261                 | -0.325             | -0.261                | -0.229 | -0.309 | -0.309 |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> ) | 0.062            | 0.170  | -0.018          | 0.104           | 0.359           | 0.058           | 0.278           | 0.158           | 0.401           | -0.161          | 0.383                  | 0.258                  | 0.354              | 0.276               | 0.364               | 0.347                  | 0.349                  | 0.362              | 0.348                 | 0.359  | 0.009  | 0.009  |
| η <sub>equil</sub> (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )  | -0.570           | 0.264  | 0.091           | -0.077          | 0.516           | -0.174          | 0.605           | -0.761          | 0.722           | 0.736           | 0.598                  | 0.799                  | 0.544              | 0.793               | 0.711               | 0.528                  | 0.521                  | 0.539              | 0.523                 | 0.487  | 0.176  | 0.176  |
| n (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> )                  | 0.689            | -0.240 | -0.010          | 0.053           | 0.204           | 0.590           | 0.080           | 0.557           | -0.068          | 0.712           | -0.097                 | -0.164                 | 0.174              | -0.208              | -0.121              | 0.194                  | 0.199                  | 0.150              | 0.198                 | 0.231  | -0.183 | -0.182 |
| n (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )                   | -0.799           | 0.191  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                        |                    |                     |                     |                        |                        |                    |                       |        |        |        |

|                         |        |          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| J <sub>0</sub>          | 0.278  | -0.430   | -0.401 | -0.322 | -0.230 | 0.124  | -0.402 | 0.853  | -0.587 | -0.798 | -0.640 | -0.584 | -0.238 | -0.673 | -0.630 | -0.207 | -0.193 | -0.189 | -0.197 | -0.129 | 0.293  | 0.293  |
| J <sub>max</sub>        | 0.279  | -0.533   | -0.510 | -0.279 | -0.171 | 0.059  | -0.315 | 0.779  | -0.473 | -0.709 | -0.458 | -0.506 | -0.186 | -0.590 | -0.517 | -0.159 | -0.147 | -0.146 | -0.150 | -0.096 | 0.202  | 0.202  |
| J <sub>KV</sub>         | 0.265  | -0.508   | -0.485 | -0.281 | -0.177 | 0.049  | -0.323 | 0.789  | -0.480 | -0.714 | -0.465 | -0.511 | -0.192 | -0.597 | -0.524 | -0.164 | -0.152 | -0.151 | -0.155 | -0.101 | 0.221  | 0.221  |
| J <sub>e</sub>          | 0.288  | -0.571   | -0.550 | -0.251 | -0.138 | 0.058  | -0.266 | 0.704  | -0.411 | -0.642 | -0.380 | -0.451 | -0.156 | -0.530 | -0.450 | -0.130 | -0.119 | -0.119 | -0.122 | -0.074 | 0.139  | 0.139  |
| %J <sub>K</sub>         | -0.132 | 0.100    | 0.036  | -0.182 | -0.423 | -0.166 | -0.484 | 0.317  | -0.522 | -0.217 | -0.586 | -0.440 | -0.407 | -0.454 | -0.513 | -0.397 | -0.392 | -0.363 | -0.394 | -0.359 | 0.366  | 0.366  |
| %J <sub>KV</sub>        | 0.184  | -0.214   | -0.209 | -0.395 | -0.360 | 0.016  | -0.480 | 0.880  | -0.605 | -0.782 | -0.580 | -0.658 | -0.369 | -0.720 | -0.653 | -0.345 | -0.335 | -0.332 | -0.339 | -0.290 | 0.251  | 0.252  |
| %J <sub>e</sub>         | -0.069 | 0.108    | 0.135  | 0.378  | 0.470  | 0.069  | 0.588  | -0.798 | 0.698  | 0.678  | 0.711  | 0.696  | 0.469  | 0.749  | 0.728  | 0.447  | 0.437  | 0.420  | 0.440  | 0.388  | -0.363 | -0.363 |
| %R <sub>e</sub>         | 0.069  | -0.108   | -0.135 | -0.378 | -0.470 | -0.069 | -0.588 | 0.798  | -0.698 | -0.678 | -0.711 | -0.696 | -0.469 | -0.749 | -0.728 | -0.447 | -0.437 | -0.420 | -0.440 | -0.388 | 0.363  | 0.363  |
| G <sub>1</sub>          | -0.265 | 0.429    | 0.444  | 0.415  | 0.593  | 0.027  | 0.713  | -0.930 | 0.811  | 0.810  | 0.786  | 0.867  | 0.605  | 0.905  | 0.856  | 0.579  | 0.568  | 0.552  | 0.571  | 0.514  | -0.169 | -0.169 |
| 90%G <sub>1</sub>       | -0.265 | 0.429    | 0.444  | 0.415  | 0.593  | 0.027  | 0.713  | -0.930 | 0.811  | 0.810  | 0.786  | 0.867  | 0.605  | 0.905  | 0.856  | 0.579  | 0.568  | 0.552  | 0.571  | 0.514  | -0.169 | -0.169 |
| 90%G <sub>1</sub>       | -0.303 | -0.092   | -0.469 | -0.100 | 0.527  | -0.149 | 0.528  | -0.124 | 0.644  | 0.165  | 0.695  | 0.535  | 0.537  | 0.513  | 0.626  | 0.537  | 0.534  | 0.535  | 0.535  | 0.515  | -0.108 | -0.107 |
| G <sub>2</sub>          | -0.429 | 0.353    | 0.274  | 0.115  | 0.765  | -0.010 | 0.836  | -0.839 | 0.889  | 0.744  | 0.807  | 0.970  | 0.784  | 0.956  | 0.914  | 0.764  | 0.758  | 0.760  | 0.760  | 0.718  | 0.128  | 0.128  |
| 90%G <sub>2</sub>       | -0.429 | 0.353    | 0.274  | 0.115  | 0.765  | -0.010 | 0.836  | -0.839 | 0.889  | 0.744  | 0.807  | 0.970  | 0.784  | 0.956  | 0.914  | 0.764  | 0.758  | 0.760  | 0.760  | 0.718  | 0.128  | 0.128  |
| 90%G <sub>2</sub>       | -0.397 | -0.019   | -0.471 | 0.040  | 0.325  | -0.407 | 0.351  | -0.260 | 0.615  | 0.382  | 0.668  | 0.488  | 0.337  | 0.513  | 0.575  | 0.324  | 0.322  | 0.351  | 0.323  | 0.298  | 0.012  | 0.013  |
| %G                      | -0.681 | 0.263    | -0.071 | -0.440 | 0.408  | -0.322 | 0.416  | -0.370 | 0.458  | 0.447  | 0.364  | 0.529  | 0.433  | 0.497  | 0.467  | 0.419  | 0.421  | 0.502  | 0.419  | 0.417  | 0.565  | 0.565  |
| %G <sub>2</sub> (20,83) | 0.504  | 0.166    | 0.649  | 0.312  | -0.247 | 0.474  | -0.285 | 0.160  | -0.562 | -0.319 | -0.622 | -0.404 | -0.259 | -0.421 | -0.508 | -0.250 | -0.248 | -0.288 | -0.248 | -0.224 | -0.031 | -0.032 |
| %G <sub>2</sub> (100)   | 0.408  | 0.152    | 0.578  | 0.143  | -0.322 | 0.391  | -0.357 | 0.238  | -0.594 | -0.356 | -0.656 | -0.462 | -0.330 | -0.478 | -0.555 | -0.320 | -0.318 | -0.351 | -0.318 | -0.293 | 0.011  | 0.011  |
| %G <sub>2</sub> (200)   | 0.246  | -0.140   | -0.123 | 0.086  | -0.398 | 0.143  | -0.365 | 0.129  | -0.399 | -0.167 | -0.371 | -0.405 | -0.399 | -0.360 | -0.382 | -0.390 | -0.393 | -0.415 | -0.392 | -0.391 | -0.382 | -0.382 |
| %G <sub>2</sub> (500)   | 0.381  | 0.061    | 0.479  | -0.039 | -0.367 | 0.382  | -0.384 | 0.280  | -0.615 | -0.399 | -0.669 | -0.507 | -0.377 | -0.524 | -0.585 | -0.366 | -0.364 | -0.394 | -0.364 | -0.342 | -0.042 | -0.042 |
| G <sub>1</sub>          | -0.155 | 0.344    | 0.388  | 0.384  | 0.755  | 0.174  | 0.845  | -0.839 | 0.866  | 0.674  | 0.830  | 0.918  | 0.760  | 0.930  | 0.910  | 0.738  | 0.729  | 0.710  | 0.732  | 0.683  | -0.194 | -0.194 |
| G <sub>2</sub>          | -0.336 | 0.298    | 0.235  | 0.103  | 0.850  | 0.087  | 0.901  | -0.765 | 0.929  | 0.642  | 0.846  | 0.987  | 0.864  | 0.967  | 0.948  | 0.847  | 0.841  | 0.839  | 0.874  | 0.805  | 0.803  | 0.803  |
| %G <sub>1</sub>         | -0.676 | 0.209    | -0.168 | -0.538 | 0.266  | -0.382 | 0.256  | -0.221 | 0.330  | 0.338  | 0.252  | 0.370  | 0.291  | 0.347  | 0.328  | 0.280  | 0.284  | 0.372  | 0.281  | 0.286  | 0.605  | 0.605  |
| tan δ <sub>1</sub>      | 0.377  | -0.206   | -0.040 | 0.228  | 0.462  | 0.384  | 0.443  | 0.023  | 0.381  | -0.165 | 0.402  | 0.302  | 0.441  | 0.269  | 0.356  | 0.447  | 0.445  | 0.388  | 0.446  | 0.437  | -0.375 | -0.374 |
| tan δ <sub>2</sub>      | 0.384  | -0.349   | -0.327 | 0.023  | 0.177  | 0.232  | 0.099  | 0.386  | 0.126  | -0.427 | 0.182  | -0.035 | 0.158  | -0.046 | 0.067  | 0.173  | 0.174  | 0.134  | 0.174  | 0.182  | -0.243 | -0.243 |
| %tan δ                  | 0.055  | -0.291   | -0.554 | -0.450 | -0.392 | -0.184 | -0.520 | 0.698  | -0.389 | -0.546 | -0.329 | -0.552 | -0.392 | -0.522 | -0.449 | -0.373 | -0.367 | -0.334 | -0.369 | -0.335 | 0.248  | 0.248  |
| CMAx135                 | 0.071  | 0.571    | 0.731  | 0.734  | 0.408  | 0.198  | 0.496  | -0.698 | 0.530  | 0.541  | 0.546  | 0.578  | 0.407  | 0.637  | 0.595  | 0.381  | 0.371  | 0.339  | 0.374  | 0.375  | -0.301 | -0.301 |
| CMAx535                 | 0.140  | 0.537    | 0.706  | 0.683  | 0.435  | 0.263  | 0.515  | -0.641 | 0.556  | 0.467  | 0.584  | 0.569  | 0.429  | 0.634  | 0.617  | 0.404  | 0.393  | 0.358  | 0.397  | 0.351  | -0.357 | -0.357 |
| CMIN135                 | 0.258  | -0.553   | -0.579 | -0.579 | -0.486 | 0.025  | -0.599 | 0.850  | -0.669 | -0.758 | -0.679 | -0.746 | -0.497 | -0.787 | -0.741 | -0.469 | -0.458 | -0.443 | -0.462 | -0.408 | 0.183  | 0.183  |
| CMIN535                 | 0.223  | -0.561   | -0.564 | -0.532 | -0.014 | -0.641 | 0.821  | -0.747 | -0.718 | -0.772 | -0.776 | -0.776 | -0.541 | -0.829 | -0.812 | -0.512 | -0.501 | -0.483 | -0.504 | -0.447 | 0.233  | 0.233  |
| C+135                   | 0.082  | 0.550    | 0.723  | 0.727  | 0.445  | 0.235  | 0.535  | -0.727 | 0.539  | 0.552  | 0.540  | 0.607  | 0.443  | 0.656  | 0.604  | 0.419  | 0.409  | 0.375  | 0.412  | 0.367  | -0.285 | -0.285 |
| C+535                   | 0.200  | 0.513    | 0.727  | 0.699  | 0.454  | 0.327  | 0.521  | -0.618 | 0.529  | 0.422  | 0.545  | 0.555  | 0.446  | 0.614  | 0.591  | 0.424  | 0.414  | 0.375  | 0.417  | 0.375  | -0.350 | -0.350 |
| C-135                   | -0.123 | -0.471   | -0.532 | -0.542 | -0.088 | -0.123 | -0.231 | 0.627  | -0.411 | -0.507 | -0.452 | -0.359 | -0.085 | -0.464 | -0.427 | -0.058 | -0.046 | -0.011 | -0.051 | 0.006  | 0.437  | 0.437  |
| C-535                   | 0.080  | -0.543   | -0.674 | -0.680 | -0.440 | -0.104 | -0.541 | 0.773  | -0.577 | -0.642 | -0.596 | -0.649 | -0.444 | -0.697 | -0.656 | -0.419 | -0.408 | -0.378 | -0.411 | -0.361 | 0.285  | 0.285  |
| PMAx135                 | 0.215  | 0.439    | 0.706  | 0.786  | 0.136  | 0.217  | 0.238  | -0.582 | 0.189  | 0.432  | 0.225  | 0.282  | 0.127  | 0.334  | 0.267  | 0.105  | 0.096  | 0.061  | 0.099  | 0.063  | -0.370 | -0.370 |
| PMAx535                 | 0.183  | 0.413    | 0.663  | 0.750  | 0.329  | 0.271  | 0.434  | -0.653 | 0.354  | 0.474  | 0.383  | 0.452  | 0.320  | 0.486  | 0.437  | 0.299  | 0.289  | 0.252  | 0.293  | 0.252  | -0.394 | -0.394 |
| PMAx105                 | 0.203  | 0.467    | 0.727  | 0.779  | 0.088  | 0.193  | 0.187  | -0.557 | 0.166  | 0.418  | 0.210  | 0.244  | 0.081  | 0.309  | 0.247  | 0.058  | 0.049  | 0.014  | 0.052  | 0.015  | -0.384 | -0.384 |
| PMAx505                 | 0.168  | 0.456    | 0.712  | 0.752  | 0.294  | 0.264  | 0.395  | -0.685 | 0.348  | 0.505  | 0.364  | 0.446  | 0.289  | 0.493  | 0.427  | 0.267  | 0.257  | 0.217  | 0.261  | 0.218  | -0.360 | -0.360 |
| PMAx1005                | 0.198  | 0.448    | 0.706  | 0.715  | 0.417  | 0.350  | 0.515  | -0.704 | 0.438  | 0.489  | 0.434  | 0.538  | 0.410  | 0.569  | 0.508  | 0.391  | 0.381  | 0.334  | 0.384  | 0.342  | -0.348 | -0.348 |
| PMIN135                 | -0.090 | -0.495   | -0.721 | -0.759 | -0.120 | -0.112 | -0.221 | 0.634  | -0.223 | -0.517 | -0.263 | -0.313 | -0.118 | -0.381 | -0.309 | -0.093 | -0.083 | -0.058 | -0.086 | -0.047 | 0.314  | 0.314  |
| PMIN535                 | -0.062 | -0.469   | -0.688 | -0.731 | -0.266 | -0.157 | -0.373 | 0.707  | -0.356 | -0.564 | -0.388 | -0.450 | -0.264 | -0.505 | -0.446 | -0.240 | -0.229 | -0.200 | -0.233 | -0.189 | 0.352  | 0.352  |
| PMIN105                 | -0.174 | -0.497   | -0.762 | -0.775 | -0.088 | -0.187 | -0.184 | 0.585  | -0.173 | -0.446 | -0.210 | -0.262 | -0.085 | -0.327 | -0.252 | -0.064 | -0.055 | -0.013 | -0.058 | -0.018 | 0.333  | 0.333  |
| PMIN505                 | -0.188 | -0.494   | -0.772 | -0.774 | -0.178 | -0.227 | -0.271 | 0.611  | -0.252 | -0.453 | -0.287 | -0.334 | -0.173 | -0.397 | -0.334 | -0.151 | -0.141 | -0.100 | -0.144 | -0.104 | 0.355  | 0.355  |
| PMIN1005                | -0.051 | -0.538   | -0.719 | -0.650 | -0.479 | -0.222 | -0.565 | 0.642  | -0.448 | -0.484 | -0.476 | -0.554 | -0.470 | -0.573 | -0.548 | -0.443 | -0.435 | -0.429 | -0.438 | -0.404 | 0.237  | 0.236  |
| P+135                   | 0.135  | 0.448    | 0.683  | 0.762  | 0.146  | 0.164  | 0.251  | -0.641 | 0.233  | 0.504  | 0.263  | 0.327  | 0.142  | 0.388  | 0.315  | 0.118  | 0.109  | 0.078  | 0.112  | 0.073  | -0.354 | -0.354 |
| P+535                   | 0.133  | 0.426    | 0.650  | 0.735  | 0.322  | 0.232  | 0.425  | -0.693 | 0.381  | 0.524  | 0.404  | 0.473  | 0.316  | 0.520  | 0.466  | 0.293  | 0.283  | 0.251  | 0.287  | 0.245  | -0.382 | -0.382 |
| P+105                   | 0.250  | 0.446    | 0.734  | 0.757  | 0.134  | 0.255  | 0.222  | -0.561 | 0.202  | 0.399  | 0.248  | 0.268  | 0.125  | 0.341  | 0.285  | 0.103  | 0.094  | 0.057  | 0.097  | 0.059  | -0.400 | -0.400 |
| P+505                   | 0.148  | 0.472    | 0.736  | 0.757  | 0.210  | 0.208  | 0.311  | -0.646 | 0.282  | 0.491  | 0.317  | 0.372  | 0.204  | 0.429  | 0.369  | 0.181  | 0.171  | 0.135  | 0.175  | 0.133  | -0.372 | -0.372 |
| P+1005                  | 0.164  | 0.435    | 0.677  | 0.688  | 0.483  | 0.350  | 0.581  | -0.737 | 0.493  | 0.518  | 0.481  | 0.601  | 0.478  | 0.624  | 0.565  | 0.458  | 0.449  | 0.406  | 0.452  | 0.410  | -0.324 | -0.324 |
| P-135                   | -0.007 | -0.496   | -0.660 | -0.674 | -0.201 | -0.079 | -0.327 | 0.735  | -0.359 | -0.618 | -0.405 | -0.432 | -0.199 | -0.502 | -0.443 | -0.171 | -0.160 | -0.140 | -0.164 | -0.115 | 0.330  | 0.330  |
| P-535                   | 0.013  | -0.463   | -0.606 | -0.622 | -0.413 | -0.155 | -0.535 | 0.797  | -0.532 | -0.645 | -0.561 | -0.610 | -0.411 | -0.658 | -0.616 | -0.385 | -0.374 | -0.350 | -0.378 | -0.326 | 0.332  | 0.332  |
| P-105                   | -0.042 | -0.515   | -0.699 | -0.660 | -0.192 | -0.117 | -0.319 | 0.691  | -0.360 | -0.565 | -0.408 | -0.411 | -0.189 | -0.487 | -0.440 | -0.160 | -0.149 | -0.126 | -0.153 | -0.103 | 0.393  | 0.393  |
| P-505                   | -0.001 | -0.495   | -0.632 | -0.674 | -0.260 | -0.081 | -0.384 | 0.714  | -0.441 | -0.599 | -0.493 | -0.485 | -0.257 | -0.554 | -0.521 | -0.229 | -0.218 | -0.194 | -0.222 | -0.170 | 0.390  | 0.390  |
| P-1005                  | -0.016 | -0.555</ |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |

|   | <i>Intégrité de la forme</i> | <i>Force de pénétration</i> | <i>Collant</i> | <i>Brillant</i> | <i>Aqueux</i> | <i>Facilité d'étalement</i> | <i>Gras</i> |
|---|------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|---------------|-----------------------------|-------------|
| pH  | -0,006                       | -0,061                      | -0,329         | -0,248          | 0,243         | 0,241                       | -0,167      |
| G   | 0,497                        | 0,544                       | 0,007          | 0,286           | -0,348        | -0,417                      | 0,273       |
| G'  | 0,273                        | 0,339                       | 0,062          | 0,176           | -0,203        | -0,253                      | 0,161       |
| Tan δ   | -0,557                       | -0,366                      | 0,457          | -0,154          | 0,258         | 0,312                       | -0,159      |
| Pic G'  | 0,205                        | 0,053                       | -0,286         | 0,031           | -0,088        | -0,050                      | 0,028       |
| Y90%G'  | 0,053                        | -0,126                      | 0,248          | 0,259           | -0,220        | -0,182                      | 0,362       |
| σ90%G'  | 0,667                        | 0,558                       | 0,024          | 0,481           | -0,556        | -0,575                      | 0,507       |
| G=G'  | 0,184                        | 0,164                       | -0,039         | 0,102           | -0,129        | -0,138                      | 0,098       |
| YG=G'   | -0,181                       | -0,193                      | 0,424          | 0,100           | -0,086        | -0,017                      | 0,236       |
| σG=G'   | 0,511                        | 0,470                       | 0,143          | 0,416           | -0,466        | -0,489                      | 0,451       |
| YG=G'-90%G'   | -0,191                       | -0,194                      | 0,428          | 0,089           | -0,077        | -0,007                      | 0,225       |
| σG=G'-90%G'   | 0,386                        | 0,380                       | 0,181          | 0,342           | -0,376        | -0,398                      | 0,378       |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                   | 0,779                        | 0,923                       | 0,182          | 0,504           | -0,570        | -0,720                      | 0,510       |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> )                   | 0,858                        | 0,923                       | 0,069          | 0,525           | -0,622        | -0,737                      | 0,532       |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | 0,536                        | 0,607                       | 0,372          | 0,507           | -0,533        | -0,600                      | 0,554       |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> )                   | 0,634                        | 0,664                       | 0,304          | 0,547           | -0,597        | -0,652                      | 0,594       |
| η (10 <sup>-2</sup> )                                     | 0,641                        | 0,750                       | 0,230          | 0,466           | -0,518        | -0,625                      | 0,485       |
| σ (10 <sup>-2</sup> )                                     | 0,640                        | 0,754                       | 0,235          | 0,466           | -0,518        | -0,626                      | 0,486       |
| η <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | 0,359                        | 0,381                       | 0,287          | 0,374           | -0,390        | -0,415                      | 0,419       |
| σ <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> )                   | 0,372                        | 0,391                       | 0,283          | 0,380           | -0,398        | -0,423                      | 0,425       |
| η (10 <sup>-1</sup> )                                     | 0,280                        | 0,313                       | 0,280          | 0,318           | -0,327        | -0,351                      | 0,354       |
| σ (10 <sup>-1</sup> )                                     | 0,304                        | 0,349                       | 0,294          | 0,335           | -0,345        | -0,376                      | 0,372       |
| η (1)   | 0,462                        | 0,521                       | 0,220          | 0,387           | -0,417        | -0,484                      | 0,399       |
| σ (1)   | 0,492                        | 0,567                       | 0,235          | 0,405           | -0,437        | -0,515                      | 0,418       |
| η (10)  | 0,529                        | 0,585                       | 0,185          | 0,413           | -0,452        | -0,528                      | 0,415       |
| σ (10)  | 0,540                        | 0,603                       | 0,191          | 0,419           | -0,459        | -0,539                      | 0,422       |
| η (100)   | 0,454                        | 0,499                       | 0,158          | 0,350           | -0,390        | -0,446                      | 0,362       |
| σ (100)   | 0,458                        | 0,505                       | 0,158          | 0,351           | -0,391        | -0,449                      | 0,363       |
| η (1000)  | 0,444                        | 0,466                       | 0,073          | 0,308           | -0,352        | -0,402                      | 0,309       |
| σ (1000)  | 0,433                        | 0,447                       | 0,065          | 0,300           | -0,345        | -0,389                      | 0,302       |
| η (10000)   | 0,441                        | 0,438                       | 0,012          | 0,282           | -0,334        | -0,372                      | 0,279       |
| σ (10000)   | 0,480                        | 0,497                       | 0,033          | 0,307           | -0,361        | -0,412                      | 0,304       |
| η (50000)   | 0,658                        | 0,741                       | 0,077          | 0,401           | -0,473        | -0,578                      | 0,402       |
| σ (50000)   | 0,660                        | 0,744                       | 0,078          | 0,402           | -0,474        | -0,580                      | 0,403       |
| η (100000)  | 0,514                        | 0,570                       | 0,059          | 0,311           | -0,363        | -0,445                      | 0,323       |
| σ (100000)  | 0,514                        | 0,570                       | 0,059          | 0,311           | -0,363        | -0,445                      | 0,323       |
| σ <sub>crit.rhéo.équil.</sub>                             | 0,789                        | 0,836                       | 0,227          | 0,587           | -0,663        | -0,749                      | 0,620       |
| σ <sub>crit.rhéo.</sub>                                   | 0,232                        | 0,162                       | 0,005          | 0,155           | -0,169        | -0,192                      | 0,215       |
| σ <sub>crit.équil.</sub>                                  | 0,626                        | 0,849                       | 0,501          | 0,563           | -0,623        | -0,714                      | 0,586       |
| η <sub>0</sub> équil.                                     | 0,782                        | 0,924                       | 0,110          | 0,462           | -0,536        | -0,691                      | 0,461       |
| η <sub>0</sub>  | 0,579                        | 0,827                       | 0,277          | 0,373           | -0,410        | -0,585                      | 0,386       |
| η <sub>∞</sub>  | 0,720                        | 0,804                       | 0,092          | 0,438           | -0,519        | -0,632                      | 0,454       |
| λ <sub>équil.</sub>                                       | 0,003                        | 0,017                       | -0,386         | -0,224          | 0,216         | 0,158                       | -0,296      |
| λ   | -0,230                       | -0,147                      | -0,308         | -0,254          | 0,240         | 0,200                       | -0,488      |
| γ <sub>rhéo.équil.</sub>                                  | -0,018                       | -0,063                      | 0,447          | 0,282           | -0,251        | -0,195                      | 0,350       |
| γ <sub>rhéo.</sub>  | 0,155                        | 0,069                       | 0,363          | 0,267           | -0,271        | -0,216                      | 0,474       |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> ) | -0,278                       | -0,262                      | 0,538          | 0,097           | -0,070        | 0,056                       | 0,232       |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> ) | -0,599                       | -0,481                      | 0,031          | -0,402          | 0,506         | 0,483                       | -0,433      |
| n <sub>équil.</sub> (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )  | 0,277                        | 0,335                       | -0,167         | 0,101           | -0,100        | -0,237                      | -0,022      |
| n(10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> )                    | -0,641                       | -0,646                      | 0,374          | -0,159          | 0,255         | 0,379                       | -0,120      |
| n(10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )                     | 0,238                        | 0,235                       | -0,522         | -0,115          | 0,071         | -0,044                      | -0,257      |
| n(10 <sup>0</sup> -10 <sup>1</sup> )                      | 0,342                        | 0,233                       | -0,359         | 0,136           | -0,162        | -0,207                      | -0,014      |
| n(10 <sup>1</sup> -10 <sup>2</sup> )                      | -0,606                       | -0,603                      | -0,212         | -0,569          | 0,610         | 0,685                       | -0,497      |
| n(10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup> )                      | -0,118                       | -0,136                      | -0,369         | -0,277          | 0,280         | 0,257                       | -0,333      |
| n(10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup> )                      | 0,533                        | 0,507                       | -0,115         | 0,289           | -0,357        | -0,387                      | 0,250       |
| n(10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> )                      | 0,448                        | 0,408                       | -0,159         | 0,206           | -0,268        | -0,351                      | 0,189       |
| % déf.  | 0,120                        | -0,053                      | 0,223          | 0,288           | -0,274        | -0,220                      | 0,375       |
| G (10 <sup>-2</sup> )                                     | 0,685                        | 0,687                       | -0,060         | 0,383           | -0,471        | -0,544                      | 0,375       |
| G' (10 <sup>-2</sup> )                                    | 0,421                        | 0,455                       | 0,007          | 0,244           | -0,299        | -0,350                      | 0,239       |
| Pente G (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> )             | -0,332                       | -0,221                      | 0,056          | -0,210          | 0,209         | 0,248                       | -0,258      |
| G (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> )                   | 0,489                        | 0,503                       | -0,037         | 0,272           | -0,338        | -0,393                      | 0,260       |
| R <sup>2</sup>  | 0,390                        | 0,219                       | -0,184         | 0,269           | -0,313        | -0,393                      | 0,216       |
| Pente G' (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> )            | -0,793                       | -0,708                      | -0,051         | -0,544          | 0,558         | 0,662                       | -0,602      |
| G' (10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> )                  | 0,222                        | 0,246                       | -0,027         | 0,116           | -0,157        | -0,179                      | 0,094       |
| R <sup>2</sup>  | -0,423                       | -0,601                      | 0,130          | -0,043          | 0,072         | 0,282                       | -0,062      |
| G (10 <sup>-1</sup> )                                     | 0,589                        | 0,598                       | -0,048         | 0,329           | -0,407        | -0,471                      | 0,319       |
| G' (10 <sup>-1</sup> )                                    | 0,320                        | 0,346                       | -0,010         | 0,180           | -0,227        | -0,262                      | 0,167       |
| Pente G (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )              | -0,516                       | -0,338                      | 0,276          | -0,235          | 0,256         | 0,341                       | -0,259      |
| G (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )                    | 0,483                        | 0,503                       | -0,026         | 0,272           | -0,337        | -0,391                      | 0,260       |
| R <sup>2</sup>  | 0,118                        | 0,237                       | 0,782          | 0,457           | -0,398        | -0,382                      | 0,568       |
| Pente G' (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )             | -0,301                       | -0,121                      | 0,697          | 0,139           | -0,042        | -0,009                      | 0,191       |
| G' (10 <sup>-1</sup> -10 <sup>0</sup> )                   | 0,235                        | 0,280                       | 0,043          | 0,149           | -0,179        | -0,212                      | 0,140       |
| R <sup>2</sup>  | 0,197                        | 0,235                       | 0,468          | 0,383           | -0,411        | -0,337                      | 0,430       |
| G (10 <sup>0</sup> )                                      | 0,485                        | 0,506                       | -0,024         | 0,274           | -0,339        | -0,394                      | 0,262       |
| G' (10 <sup>0</sup> )                                     | 0,237                        | 0,282                       | 0,045          | 0,151           | -0,181        | -0,215                      | 0,142       |
| Pente G (10 <sup>0</sup> -10 <sup>1</sup> )               | -0,317                       | -0,163                      | 0,567          | 0,039           | 0,007         | 0,068                       | 0,117       |
| G (10 <sup>0</sup> -10 <sup>1</sup> )                     | 0,483                        | 0,504                       | -0,025         | 0,272           | -0,337        | -0,392                      | 0,260       |
| R <sup>2</sup>  | 0,210                        | 0,231                       | 0,176          | 0,188           | -0,242        | -0,214                      | 0,258       |
| Pente G' (10 <sup>0</sup> -10 <sup>1</sup> )              | -0,379                       | -0,277                      | 0,433          | -0,038          | 0,150         | 0,154                       | 0,018       |
| G' (10 <sup>0</sup> -10 <sup>1</sup> )                    | 0,232                        | 0,277                       | 0,046          | 0,149           | -0,177        | -0,211                      | 0,141       |
| R <sup>2</sup>  | -0,143                       | -0,043                      | 0,212          | -0,021          | 0,070         | 0,039                       | -0,001      |
| G (10 <sup>1</sup> )                                      | 0,417                        | 0,449                       | 0,008          | 0,245           | -0,298        | -0,349                      | 0,236       |
| G' (10 <sup>1</sup> )                                     | 0,204                        | 0,268                       | 0,097          | 0,152           | -0,169        | -0,207                      | 0,147       |
| σ <sub>fluage</sub>                                       | 0,534                        | 0,338                       | -0,031         | 0,434           | -0,475        | -0,450                      | 0,439       |
| γ <sub>0</sub>  | 0,019                        | -0,195                      | 0,289          | 0,334           | -0,233        | -0,185                      | 0,370       |
| γ <sub>t=0</sub>  | -0,111                       | -0,279                      | 0,454          | 0,307           | -0,215        | -0,114                      | 0,385       |
| γ <sub>max-γ<sub>t=0</sub></sub>                          | -0,131                       | -0,249                      | 0,509          | 0,268           | -0,176        | -0,071                      | 0,392       |
| γ <sub>max</sub>  | -0,121                       | -0,270                      | 0,483          | 0,294           | -0,201        | -0,097                      | 0,393       |
| γ <sub>M</sub>  | 0,027                        | -0,193                      | 0,253          | 0,322           | -0,214        | -0,174                      | 0,352       |
| γ <sub>KV</sub>   | -0,133                       | -0,288                      | 0,479          | 0,294           | -0,215        | -0,102                      | 0,383       |
| γ <sub>∞</sub>  | -0,135                       | -0,253                      | 0,514          | 0,273           | -0,172        | -0,070                      | 0,391       |
| J(pente)  | -0,673                       | -0,572                      | 0,338          | -0,320          | 0,392         | 0,516                       | -0,217      |
| η <sub>0</sub>  | 0,799                        | 0,746                       | -0,191         | 0,409           | -0,519        | -0,597                      | 0,387       |
| γ'  | -0,115                       | -0,240                      | 0,516          | 0,288           | -0,203        | -0,092                      | 0,410       |

|                              |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $J_0$                        | -0,522   | -0,524   | 0,156    | -0,274   | 0,335    | 0,394    | -0,179   |
| $J_{\max}$                   | -0,664   | -0,580   | 0,291    | -0,317   | 0,402    | 0,510    | -0,238   |
| $J_{KV}$                     | -0,659   | -0,578   | 0,281    | -0,317   | 0,397    | 0,506    | -0,243   |
| $J_v$                        | -0,671   | -0,569   | 0,326    | -0,312   | 0,406    | 0,518    | -0,232   |
| % $J_M$                      | 0,291    | 0,172    | -0,251   | 0,075    | -0,091   | -0,181   | 0,099    |
| % $J_{KV}$                   | -0,486   | -0,550   | -0,050   | -0,276   | 0,303    | 0,408    | -0,300   |
| % $J_v$                      | 0,213    | 0,318    | 0,159    | 0,165    | -0,177   | -0,210   | 0,171    |
| %R                           | -0,213   | -0,318   | -0,159   | -0,165   | 0,177    | 0,210    | -0,171   |
| $G_1$                        | 0,485    | 0,531    | 0,030    | 0,293    | -0,357   | -0,418   | 0,285    |
| 90% $G_1$                    | 0,485    | 0,531    | 0,030    | 0,293    | -0,357   | -0,418   | 0,285    |
| 190% $G_1$                   | -0,296   | -0,212   | 0,094    | -0,141   | 0,202    | 0,238    | -0,194   |
| $G_2$                        | 0,318    | 0,319    | -0,101   | 0,139    | -0,185   | -0,229   | 0,118    |
| 90% $G_2$                    | 0,318    | 0,319    | -0,101   | 0,139    | -0,185   | -0,229   | 0,118    |
| 190% $G_2$                   | -0,331   | -0,088   | 0,162    | -0,211   | 0,326    | 0,281    | -0,280   |
| %G                           | -0,017   | -0,092   | -0,632   | -0,323   | 0,329    | 0,237    | -0,427   |
| % $G_2$ (20,83)              | 0,436    | 0,278    | 0,069    | 0,359    | -0,435   | -0,440   | 0,457    |
| % $G_2$ (100)                | 0,404    | 0,215    | -0,048   | 0,298    | -0,388   | -0,387   | 0,369    |
| % $G_2$ (200)                | 0,307    | 0,144    | -0,096   | 0,198    | -0,275   | -0,269   | 0,251    |
| % $G_2$ (500)                | 0,339    | 0,110    | -0,160   | 0,222    | -0,333   | -0,306   | 0,271    |
| $G'_1$                       | 0,273    | 0,330    | 0,079    | 0,188    | -0,222   | -0,260   | 0,181    |
| $G'_2$                       | 0,168    | 0,165    | -0,071   | 0,072    | -0,098   | -0,118   | 0,047    |
| % $G'$                       | -0,088   | -0,201   | -0,711   | -0,387   | 0,402    | 0,328    | -0,504   |
| $\tan \delta_1$              | -0,434   | -0,280   | 0,539    | -0,027   | 0,076    | 0,177    | 0,010    |
| $\tan \delta_2$              | -0,642   | -0,568   | 0,404    | -0,174   | 0,265    | 0,415    | -0,167   |
| % $\tan \delta$              | -0,497   | -0,702   | -0,325   | -0,354   | 0,436    | 0,560    | -0,414   |
| C $_{MAX135}$                | 0,471    | 0,539    | 0,172    | 0,360    | -0,398   | -0,467   | 0,363    |
| C $_{MAX535}$                | 0,392    | 0,412    | 0,129    | 0,312    | -0,352   | -0,384   | 0,316    |
| C $_{MIN135}$                | -0,572   | -0,670   | -0,091   | -0,352   | 0,413    | 0,512    | -0,345   |
| C $_{MIN535}$                | -0,510   | -0,552   | -0,024   | -0,309   | 0,373    | 0,434    | -0,296   |
| C+135                        | 0,486    | 0,554    | 0,191    | 0,383    | -0,414   | -0,489   | 0,387    |
| C+535                        | 0,371    | 0,382    | 0,151    | 0,313    | -0,352   | -0,377   | 0,328    |
| C-135                        | -0,543   | -0,515   | -0,061   | -0,397   | 0,452    | 0,486    | -0,391   |
| C-535                        | -0,571   | -0,652   | -0,165   | -0,398   | 0,463    | 0,542    | -0,414   |
| P $_{MAX135}$                | 0,533    | 0,654    | 0,297    | 0,438    | -0,461   | -0,557   | 0,458    |
| P $_{MAX535}$                | 0,473    | 0,598    | 0,302    | 0,405    | -0,423   | -0,509   | 0,420    |
| P $_{MAX105}$                | 0,562    | 0,656    | 0,244    | 0,438    | -0,473   | -0,568   | 0,458    |
| P $_{MAX505}$                | 0,576    | 0,643    | 0,247    | 0,464    | -0,504   | -0,582   | 0,487    |
| P $_{MAX1005}$               | 0,543    | 0,586    | 0,256    | 0,462    | -0,501   | -0,560   | 0,489    |
| P $_{MIN135}$                | -0,591   | -0,686   | -0,183   | -0,413   | 0,461    | 0,563    | -0,432   |
| P $_{MIN535}$                | -0,580   | -0,669   | -0,190   | -0,412   | 0,467    | 0,558    | -0,434   |
| P $_{MIN105}$                | -0,673   | -0,719   | -0,235   | -0,531   | 0,578    | 0,659    | -0,551   |
| P $_{MIN505}$                | -0,605   | -0,656   | -0,227   | -0,479   | 0,526    | 0,597    | -0,501   |
| P $_{MIN1005}$               | -0,314   | -0,426   | -0,071   | -0,168   | 0,196    | 0,283    | -0,168   |
| P+135                        | 0,581    | 0,684    | 0,234    | 0,433    | -0,472   | -0,576   | 0,457    |
| P+535                        | 0,505    | 0,607    | 0,235    | 0,392    | -0,421   | -0,514   | 0,411    |
| P+105                        | 0,530    | 0,566    | 0,188    | 0,421    | -0,456   | -0,521   | 0,436    |
| P+505                        | 0,588    | 0,665    | 0,224    | 0,451    | -0,498   | -0,582   | 0,471    |
| P+1005                       | 0,521    | 0,569    | 0,244    | 0,441    | -0,473   | -0,536   | 0,464    |
| P-135                        | -0,608   | -0,677   | -0,105   | -0,392   | 0,451    | 0,539    | -0,404   |
| P-535                        | -0,550   | -0,604   | -0,106   | -0,363   | 0,420    | 0,490    | -0,379   |
| P-105                        | -0,547   | -0,615   | -0,082   | -0,362   | 0,413    | 0,506    | -0,341   |
| P-505                        | -0,545   | -0,645   | -0,152   | -0,367   | 0,416    | 0,508    | -0,376   |
| P-1005                       | -0,555   | -0,622   | -0,131   | -0,373   | 0,424    | 0,503    | -0,392   |
| $L_{\max}$                   | -0,151   | -0,220   | 0,546    | 0,303    | -0,195   | -0,128   | 0,346    |
| $E^+$                        | 0,396    | 0,368    | -0,156   | 0,280    | -0,117   | -0,269   | 0,095    |
| $E^-_f$                      | 0,430    | 0,398    | 0,155    | 0,382    | -0,437   | -0,464   | 0,397    |
| $E^-_f$                      | 0,361    | 0,480    | 0,572    | 0,510    | -0,416   | -0,483   | 0,550    |
| d $P_1$                      | -0,058   | -0,066   | 0,054    | -0,011   | 0,023    | 0,033    | 0,016    |
| AP $_1$                      | -0,057   | -0,175   | 0,392    | 0,293    | -0,260   | -0,201   | 0,329    |
| d $P_2$                      | 0,059    | 0,071    | 0,021    | 0,045    | -0,056   | -0,066   | 0,041    |
| AP $_2$                      | -0,498   | -0,565   | 0,055    | -0,227   | 0,303    | 0,386    | -0,221   |
| d $P_3$                      | 0,109    | 0,131    | -0,007   | 0,060    | -0,097   | -0,089   | 0,038    |
| AP $_3$                      | 0,461    | 0,564    | -0,196   | 0,090    | -0,169   | -0,265   | 0,071    |
| $d_{\text{nodal}}$ (V)       | 0,147    | 0,171    | -0,067   | 0,070    | -0,085   | -0,076   | 0,002    |
| $d_{\text{moyen}}$ (V)       | 0,196    | 0,234    | -0,002   | 0,097    | -0,126   | -0,158   | 0,091    |
| $d_2$ (V)                    | -0,043   | -0,051   | 0,047    | -0,008   | 0,014    | 0,023    | 0,020    |
| $d_{50}$ (V)                 | 0,228    | 0,260    | -0,025   | 0,113    | -0,146   | -0,178   | 0,094    |
| $d_{98}$ (V)                 | 0,164    | 0,185    | -0,072   | 0,053    | -0,093   | -0,100   | 0,026    |
| $d_{\text{nodal}}$ (N)       | -0,052   | -0,064   | 0,064    | 0,001    | 0,007    | 0,021    | 0,032    |
| $d_{\text{moyen}}$ (N)       | -0,061   | -0,074   | 0,063    | -0,008   | 0,017    | 0,031    | 0,026    |
| $d_2$ (N)                    | -0,106   | -0,111   | -0,045   | -0,103   | 0,133    | 0,125    | -0,086   |
| $d_{50}$ (N)                 | -0,057   | -0,070   | 0,064    | -0,004   | 0,012    | 0,027    | 0,029    |
| $d_{98}$ (N)                 | -0,102   | -0,115   | 0,064    | -0,036   | 0,054    | 0,068    | 0,005    |
| PZ                           | -0,170   | -0,191   | -0,266   | -0,261   | 0,440    | 0,363    | -0,276   |
| Mob                          | -0,170   | -0,191   | -0,266   | -0,261   | 0,440    | 0,364    | -0,277   |
| <i>Intégrité de la forme</i> | <b>1</b> | 0,901    | 0,108    | 0,761    | -0,828   | -0,890   | 0,750    |
| <i>Force de pénétration</i>  | 0,901    | <b>1</b> | 0,301    | 0,691    | -0,744   | -0,863   | 0,695    |
| <i>Collant</i>               | 0,108    | 0,301    | <b>1</b> | 0,556    | -0,501   | -0,470   | 0,658    |
| <i>Brillant</i>              | 0,761    | 0,691    | 0,556    | <b>1</b> | -0,845   | -0,914   | 0,846    |
| <i>Aqueux</i>                | -0,828   | -0,744   | -0,501   | -0,845   | <b>1</b> | 0,936    | -0,937   |
| <i>Facilité d'étalement</i>  | -0,890   | -0,863   | -0,470   | -0,914   | 0,936    | <b>1</b> | -0,876   |
| <i>Gras</i>                  | 0,750    | 0,695    | 0,658    | 0,846    | -0,937   | -0,876   | <b>1</b> |







## **Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physico-chimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion**

Les émulsions sont très utilisées dans le domaine des cosmétiques, notamment pour les crèmes et les lotions. En fonction de leur composition, elles présentent diverses propriétés en matière de stabilité, de texture, de microstructure (taille, distribution et organisation des gouttelettes de phase dispersée) et de macrostructure (propriétés rhéologiques et mécaniques). Il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'étude dans la littérature, mettant en œuvre une maîtrise de la formulation et qui se soit intéressée à l'effet de la composition sur ces différentes propriétés. De plus, l'un des objectifs de la recherche en cosmétique est d'être capable de relier ces caractéristiques entre elles.

Ce projet vise donc à répondre à cette double problématique. Pour cela, quatorze émulsions huile-dans-eau de composition variable ont été formulées, avec un protocole de formulation maîtrisé, pour lesquelles la concentration en phase grasse, la quantité en gomme acacia et la teneur en xanthane évoluent. Des solutions de xanthane et de gomme acacia ont également été préparées pour comparer l'effet des gommes en émulsion et en phase aqueuse seule. Une fois formulés, les produits ont été caractérisés, de façon la plus complète et la plus objective possible, pour mettre en évidence l'influence de la composition sur les propriétés de l'émulsion et comment celles-ci interagissent. Plus de 150 paramètres ont ainsi été collectés pour chaque produit par :

- une étape d'analyse sensorielle, basée sur la méthode Spectrum Descriptive Analysis, à l'aide de sept descripteurs sensoriels, nommément *l'intégrité de la forme*, *la force de pénétration*, *l'aqueux*, *la facilité d'étalement*, *le gras*, *le collant* et *le brillant*.
- des mesures rhéologiques et d'analyse instrumentale de la texture,
- des observations microscopiques et des mesures en granulométrie laser.

Des outils statistiques (ACP, ANOVA...) ont été utilisés pour traiter les données collectées.

On peut en conclure que les émulsions de l'étude sont bien différenciées et que chacun des paramètres de l'émulsion impacte ses propriétés avec des différences notables, la teneur en phase grasse étant, globalement, prépondérante.

Des relations entre l'ensemble des données ont été mises en évidence et permettent de proposer des hypothèses quant à l'impact de la formulation sur les propriétés tactiles des crèmes cosmétiques.

**Mots-clés :** émulsions cosmétiques – composition – microstructure – macrostructure - analyse sensorielle

---

## **Impact of oil phase and natural polymers on physicochemical parameters in relation to the tactile perception of the emulsion**

Emulsions are widely used in cosmetics, in particular for creams and lotions. Depending on their composition, they exhibit various properties in terms of stability, texture, microstructure (size, distribution and organization of the dispersed phase droplets) and macrostructure (rheological and mechanical properties). At the present time, there are few to no studies in the literature implementing a command of the formulation and interested in the effect of the emulsion composition on these different properties. In addition, one of the goals of cosmetic research is to be able to link these characteristics together.

This project aims to address this dual problem. For this purpose, fourteen oil-in-water emulsions of variable composition were formulated, with a controlled formulation protocol, for which the oil phase concentration, the amount of acacia gum and the xanthan gum content evolve. Solutions of xanthan and acacia gums were also prepared to compare the effect of the gums on emulsion to the one on aqueous phase alone.

Once formulated, the products were characterized, in the most complete and objective way possible, to illustrate the influence of the composition on the properties of the emulsion and how these interact. More than 150 parameters were collected for each product by:

- a sensory analysis step, based on the Spectrum Descriptive Analysis method, using seven sensory descriptors, namely integrity of shape, penetration force, wetness, ease of spreading, grease, stickiness and gloss,
- rheological and instrumental texture analysis measurements,
- microscopic observations and static light scattering measurements.

Statistical tools (PCA, ANOVA...) were then used to process the data collected.

It can be concluded that the emulsions are well differentiated and that each of the emulsion parameters impacts its properties with significant differences, the oil phase content being preponderant overall.

Relationships between the data set were highlighted and suggest hypotheses about the impact of the formulation on the tactile properties of cosmetic creams.

**Keywords:** cosmetic emulsions - composition - microstructure - macrostructure - sensory analysis