



HAL
open science

La viscoélasticité des milieux complexes et leurs interactions avec la peau

Vincent Gauthier

► **To cite this version:**

Vincent Gauthier. La viscoélasticité des milieux complexes et leurs interactions avec la peau : Application à l'analyse sensorielle. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université de Cergy Pontoise (UCP), 2019. Français. NNT: . tel-02511517

HAL Id: tel-02511517

<https://theses.hal.science/tel-02511517>

Submitted on 19 Mar 2020

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

La viscoélasticité des milieux complexes et leurs interactions avec la peau

Application à l'analyse sensorielle

Manuscrit en vue de l'obtention du titre de docteur d'université en génie
électronique

Présenté et soutenu publiquement le 18/12/2019 par

Vincent GAUTHIER

Sous la direction de : Pr. Jean-Yves LE HUÉROU
Pr. Stéphane SERFATY

Et l'encadrement de : Dr. Emmanuel CAPLAIN

JURY :

Gilles DESPAUX	Professeur des universités	Université de Montpellier	Rapporteur
Géraldine SAVARY	Maître de conférence - HDR	Université du Havre	Rapporteuse
Etienne GAVIOT	Professeur des universités	Le Mans Université	Examinateur
Emmanuelle MERAT	Responsable de laboratoire	SEPPIC-AIR LIQUIDE Castres	Examinatrice
Emmanuel CAPLAIN	Maître de conférences	Université de Cergy-Pontoise	Encadrant de thèse
Jean-Yves LE HUÉROU	Professeur des universités	Université de Cergy-Pontoise	Directeur de thèse
Stéphane SERFATY	Professeur des universités	Université de Cergy-Pontoise	Directeur de thèse

Antithèse : Le toucher est le moins passionnant des cinq sens. Nous nous contenterons de l'effleurer.

Pierre Desproges

Remerciements

Si ce manuscrit porte le nom d'un unique auteur, il n'en reste pas moins le fruit d'une aventure scientifique et humaine qui a mobilisé bien des personnes. J'ai même envie de dire que cette thèse, et le titre de docteur qui m'incombe à sa soutenance, appartiennent à toutes ces personnes qui y ont participé de près ou de loin : toutes celles qui ont influencé ma ligne de vie et induit ce que je suis aujourd'hui. J'aimerais vous remercier, tous et toutes autant que vous êtes, mais n'ayant pas assez de place, je me limiterais à celles et ceux qui m'ont permis d'aboutir à ce manuscrit. J'en oublierai sûrement quelques un(e)s dans les prochaines lignes, j'espère que vous ne m'en tiendrez pas rigueur car le cœur y sera cependant.

Tout d'abord je souhaite remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ces travaux et qui ont fait preuve d'une bienveillance et d'un intérêt fort agréables à l'égard de ces derniers. Monsieur Gaviot, en tant que président du jury, a insufflé son expertise dans l'examen de ma présentation et Monsieur Despaux a mobilisé la sienne dans la critique de mon rapport. Mesdames Mérat et Savary ont œuvré respectivement aux mêmes fonctions, mais je dois les remercier aussi pour leur implication dans l'avancement même de mes recherches. En effet, elles y ont participé activement en me proposant des produits cosmétiques pertinents pour celles-ci, ainsi qu'en me transmettant quelques éléments de leurs expertises en analyse sensorielle et en formulation. J'insiste sur ma sincère reconnaissance pour les échanges que nous avons eus et qui m'ont permis de progresser significativement dans ma réflexion.

À ce propos je remercie en général tous ceux, à l'URCOM au Havre, ou au SEPPIC à Castres, qui ont travaillé sur ce projet. Pour l'URCOM je pense notamment à Monsieur Grisel qui a été membre de mon comité de suivi de thèse et qui m'a dispensé de nombreux conseils lors de nos quelques rencontres, qui furent d'ailleurs toujours passionnantes. Pour SEPPIC, je pense à Mesdames Dumaine et Taillebois pour les mêmes raisons, mais aussi pour le véritable partenariat que nous avons mis en place entre nos laboratoires et qui, j'espère, dépassera la temporalité restreinte de ma thèse. J'ai évidemment une pensée pour celles et ceux qui ont fabriqué les échantillons sur lesquels j'ai pu travailler, puisque ce ne sont pas mes piètres compétences de chimiste qui m'auraient permis d'arriver à formuler des produits aussi complexes. Je souhaite aussi remercier l'EBI, au travers de Madame Pensé-Lhéritier, qui nous a fourni quelques produits de référence de leur kit de formation pour l'analyse sensorielle des cosmétiques. Par ailleurs je voudrais citer ici les quelques industriels qui m'ont fait parvenir des échantillons de matières premières pour la formulation de quelques émulsions tests : Croda, Lubrizol, Clariant, et Vantage. Enfin, il me faut absolument affirmer toute ma reconnaissance à l'équipe du Laboratoire BIO-EC, en particulier Madame Scalvino ainsi que Messieurs Lati et Peno-Mazzarino, qui ont permis le développement du biocapteur par leurs soutiens matériel, logistique et scientifique quant à l'usage des explants de peau maintenus en survie.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers les trois personnes qui ont dirigé et encadré mes travaux : Stéphane Serfaty, Jean-Yves Le Huérou et Emmanuel Caplain. J'aurais bien trop de choses pour lesquelles les remercier. Entre autres, ils ont accepté de me faire confiance alors que j'avais tout à (ré)apprendre de la biologie cellulaire, de la caractérisation des matériaux viscoélastique, etc... Ils m'ont transmis une partie de leurs savoirs, formé aux rudiments de l'enseignement et de la recherche, et même fait réviser ma vision du monde. Il n'est pas exagéré de dire que les discussions que nous avons pu avoir, sur la thèse et bien d'autres sujets, m'ont profondément transformé. Par ailleurs, ces derniers m'ont ouvert les portes d'un laboratoire que je porterai longtemps dans mon cœur, certes pour la transversalité et l'impact sociétal de ses thèmes de recherche qui résonnent avec ma façon d'envisager la science, mais aussi pour le sentiment de bienveillance qui y règne

majoritairement. C'est ici que je dois remercier toute l'équipe du SATIE qui m'a accueilli comme un véritable collègue sur le site de Neuville-sur-Oise, mais aussi tous les autres avec lesquels j'ai pu interagir. J'ai une pensée particulière pour la *Communauté de La Salade*, Magalie Michiel, Yohan Le Diraison et Pascal Griesmar qui m'ont apporté leurs connaissances respectives en biologie, instrumentation, chimie et avec qui la discussion fut toujours enrichissante. J'en ai une autre pour Mary De Feudis, Andres Arciniegas, et Nicolas Wilkie-Chancellor, pour leurs conseils quant à l'enseignement de la physique en IUT. Ma gratitude porte aussi vers Lahoucine Idkhajine, Marie Ruellan, Loic Martinez et Jennifer Denis, en particulier pour leur soutien lors de la fin, quelque peu chahutée, de cette thèse. D'autres personnes sont à remercier, entre autres pour leur aide technique ou scientifique, telles que Aude Brebant de l'UFR Sciences et Techniques de Neuville, Florence Razan du SATIE sur le site de Rennes et Pascal Larzabal notre cher directeur de laboratoire. Evidemment je ne peux pas faire abstraction de toute la troupe de doctorant(e)s du laboratoire. Je citerais en particulier Davina qui m'a accueilli avec tant de gentillesse dès mes premiers pas au SATIE et qui fut un soutien sûr dans les moments les plus durs ; Arthur le compagnon de route ensimien ; Aiteb la camarade cergysoise ; Alexiane et son humour caustique ; et surtout celle avec qui je partage bureau, cartes postales, topos de randonnée et galères d'expérimentation depuis trois ans : Alice. Je dois avouer qu'elle a eu quasiment le même impact sur moi que les trois premiers cités au début de ce paragraphe. Outre ces collègues, il y a aussi ceux de l'université en général. Je pense spécialement à ceux de Sarcelles pour leur sympathie : Sarah, Laurette, Laurence, Thérèse, Martial, José, Youssef, Sofiane et Nicolas. J'en profite pour remercier les amis de l'ex-association des doctorants de Cergy, avec qui j'ai passé de très bons moments malgré l'échec que nous avons essuyé : Marie-Léa, Julie, Keyvan et Nathaniel.

Je terminerai cette longue liste par l'ensemble des proches qui m'ont incité à m'engager dans cette aventure, qui sont responsables de la formation de mon esprit critique/scientifique, ou qui m'ont soutenu activement lors des violents passages à vide que j'ai expérimenté lors de la thèse. Je ne pourrais jamais trouver de mots suffisamment forts pour exprimer ce que je ressens vis-à-vis des deux personnes qui m'ont véritablement initié et donné goût à la recherche lors de mon stage de fin d'étude de cycle ingénieur et qui, accessoirement, m'ont fait rencontrer Stéphane et Jean-Yves : Sandie Leconte et Stéphane Vaiedelich. De même toutes mes pensées vont à ma sœur, à mes parents et mes grands-parents maternels. La première est sûrement celle qui a piqué ma curiosité scientifique alors que je n'étais qu'un petit frère peut être un peu capricieux, les autres ont dépensé une énergie considérable pour corriger mes errances éducatives de jeunesse et m'assurer la possibilité de faire des études dans une situation confortable. Merci aussi à Frédéric Guignot, coach pour le concours MT180, qui m'a appris énormément sur la communication et la vulgarisation scientifique, mais qui a surtout fait preuve d'une bienveillance hors-norme lors de mon échec. Je suis obligé de citer Erwan et Hugo, mes plus proches amis depuis l'enfance, qui ont à la fois œuvré au développement de mon esprit critique et qui ont été des soutiens sans failles à quelque époque que ce soit. De la même façon et en prime pour son apport linguistique conséquent à mon manuscrit, il me faut exprimer ma gratitude à Lucie. Quelques notes pour Thomas, Germain, Yoan et tous les musiciens des sessions « 24 heures compos » qui m'ont permis de m'aérer l'esprit et d'expérimenter d'autres formes de créativité. Entres autres amis, il me reste à citer celles et ceux avec qui nous avons partagés nos aléas de doctorat : Laurianne, Anne, Angélique, Corentin, Alex, Jules et Thibault ...

Enfin, je dois absolument mettre en lumière quelqu'un que je connais depuis assez peu de temps finalement mais qui m'a relevé, sans trop le savoir, d'une phase très négative de ma vie. Merci Anne-Lise, sans toi je n'aurais sûrement jamais achevé cette thèse. En miroir, il me reste à remercier Marion, amie de toujours, qui a suffisamment aiguillonné mon orgueil pour que j'entreprenne cette thèse. Si l'on me demande à qui cette thèse est dédiée, ce serait à elles deux.

Sommaire

<i>Liste des figures et tableaux</i>	<i>viii</i>
<i>L'instrumentation multimodale cutanée ex vivo, un enjeu d'analyse sensorielle</i>	<i>1</i>
<i>Bibliographie de l'introduction</i>	<i>6</i>
Chapitre 1 Accéder aux propriétés organoleptiques : des sens aux instruments	9
1.1 Les différentes épreuves de qualification sensorielle	10
1.1.1 Qualification par discrimination	10
1.1.2 Qualification par répartition	11
1.1.3 Qualification par description	12
1.2 L'analyse de la texture par évaluation au toucher	16
1.3 L'analyse sensorielle instrumentée : un pont entre physique et sensation	17
1.4 Une mesure physique adaptée : introduction à la microrhéologie ultrasonore	20
1.4.1 Extraction des grandeurs microrhéologiques par impédancemétrie	23
1.4.2 Modélisation électrique à éléments localisés associée	27
1.4.3 Extraction des paramètres du modèle par ajustement complexe	36
1.5 En conclusion : Relier l'instrumentation à l'analyse sensorielle, l'enjeu de la thèse	38
<i>Bibliographie du chapitre 1</i>	<i>40</i>
Chapitre 2 Caractériser la structure des cosmétiques : la rhéologie multi-échelle	45
2.1 Les produits cosmétiques : des milieux complexes évolutifs	46
2.2 Nouvelle approche multi-échelle en rhéologie pour étudier la viscoélasticité de la matière molle ..	49
2.2.1 Formalisme fractionnaire pour la rhéologie ultrasonore multifréquence.....	50
2.2.2 Effets de masse et effets viscoélastiques	54
2.2.3 Validation du modèle fractionnaire complet par suivi d'un procédé sol-gel	60
2.3 Application à l'analyse multi-échelle de produits cosmétiques	66
2.3.1 Caractéristiques des produits et conditions expérimentales	67
2.3.2 Étude de la caractérisation microrhéologiques des produits	72
2.3.3 Relations entre les propriétés rhéologiques macroscopiques et microscopiques	82
2.4 L'étude des produits seuls : une piste prometteuse mais sûrement incomplète	85
<i>Bibliographie du chapitre 2</i>	<i>87</i>
Chapitre 3 Rechercher la signature physique des propriétés organoleptiques	91
3.1 Caractéristiques organoleptiques des produits étudiés	92
3.1.1 Types des données sélectionnées pour l'objectivation	92
3.1.2 Données sensorielles issues d'analyse descriptive quantitative	93
3.1.3 Données sensorielles issue d'une analyse exploratoire	96

3.2	Signer les descripteurs sur produits seuls	97
3.2.1	Preuve du potentiel de la microrhéologie pour relier l'instrumental et le sensoriel.....	97
3.2.2	Mise en évidence des limitations impliquées par le choix de l'évaluation sensorielle	98
3.2.3	Tentative d'identification de grandeurs significatives à partir des bornes sensorielles	100
3.3	Signer les descripteurs à l'aide des interactions produit/peau, une perspective	107
3.3.1	La peau, un matériau viscoélastique multicouche	108
3.3.2	Microrhéologie des interactions produit/peau.....	115
3.3.3	Application à l'objectivation sensorielle	124
3.4	Vers une mutation de la mesure et de la modélisation de la sensorialité pour l'objectivation sensorielle	128
3.4.1	Grandeurs microrhéologiques en lien avec l'émollience	128
3.4.2	Grandeurs microrhéologiques en lien avec la notion de frais, non-frais	132
3.4.3	Grandeurs microrhéologiques en lien avec la notion de pénétrant	130
	<i>Bibliographie du chapitre 3</i>	<i>136</i>
	<i>La caractérisation multiphysique comme outil d'objectivation.....</i>	<i>141</i>
	<i>Annexes.....</i>	<i>xi</i>
A.	Banc de mesure microrhéologique pour fluides complexes	xi
B.	Banc de mesure microrhéologique <i>ex vivo</i>	xiv
B.1	Conception de la cellule de mesure assurant le maintien en survie	xiv
B.2	Adaptation du banc de mesure microrhéologique	xvii
B.3	Preuve de la validité du concept : suivi des propriétés mécaniques d'explants congelés.....	xx
	<i>Valorisation des travaux de recherche.....</i>	<i>xxiv</i>

Liste des figures et tableaux

Figure I Modèle de Maxwell généralisé : fluide à élasticité	23
Figure II Schéma d'un quartz de coupe AT isolé	24
Figure III Phénomènes de réflexion à l'interface entre deux milieux.....	26
Figure IV Modèle de Mason pour quartz sans pertes	28
Figure V Effet d'inertie dû à l'état de surface des électrodes du quartz pour un fluide newtonien	31
Figure VI Champ d'induction pour un quartz chargé par un fluide non conducteur	33
Figure VII Champ d'induction pour un quartz chargé par un fluide conducteur.....	33
Figure VIII Modèle de Mason prenant en compte les pertes diélectriques	34
Figure IX Modèle BVDIE complet.....	36
Figure X Schémas des différentes structures des produits cosmétiques	46
Figure XI Différents types d'émulsions	48
Figure XII Du modèle de Maxwell généralisé au <i>spring-pot</i>	54
Figure XIII Effet de masse dû à l'état de surface des électrodes du quartz pour un fluide complexe	55
Figure XIV Zone de validité de la mesure multifréquence.....	57
Figure XV Estimation du coefficient de structure des mélanges glycérol/eau.....	58
Figure XVI Estimation de l'épaisseur du film inertiel pour des mélanges glycérol/eau	58
Figure XVII Estimation de la viscosité des mélanges glycérol/eau sur la gamme de validité de mesure.....	59
Figure XVIII Estimation de la viscosité des mélanges glycérol/eau sur la gamme de mélanges	59
Figure XIX Extraction du temps de gel	62
Figure XX Comparaison des temps de gels rhéologie BF et HF	62
Figure XXI Suivi et ajustement de Rmeca pour H=2	63
Figure XXII Suivi et ajustement de Rmeca pour H=8	63
Figure XXIII Évolutions temporelles G'_{h3} rapportées au temps de gel.....	64
Figure XXIV Évolutions temporelles G''_{h3} rapportées au temps de gel	64
Figure XXV Évolutions temporelles α pour différents taux d'hydrolyse.....	65
Figure XXVI Extraction d'un temps caractéristique τ_{ms} et de microstructuration t_{ms}	65
Figure XXVII Évaluation de l'énergie d'activation par les temps caractéristiques obtenus en microrhéologie	66
Figure XXVIII Viscosité Brookfield pour la gamme <i>Pivot</i>	69
Figure XXIX ACP sur les données macroscopiques, plan XY, gamme <i>Urcom</i>	71
Figure XXX ACP sur les données macroscopiques, plan XZ, gamme <i>Urcom</i>	71
Figure XXXI Matrice d'autocorrélation du jeu de données réduit pour la caractérisation des émulsions à 25°C ...	72
Figure XXXII Matrice d'autocorrélation du jeu de données réduit pour la caractérisation des émulsions à 37°C ..	72
Figure XXXIII Représentation des valeurs des modules élastiques pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Urcom</i>	74
Figure XXXIV Représentation des valeurs des modules visqueux pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Urcom</i> .	74
Figure XXXV Représentation des valeurs des viscosités app' pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Urcom</i>	75
Figure XXXVI Représentation des valeurs du coef' de structure pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Urcom</i> ...	75
Figure XXXVII Représentation des valeurs des modules élastiques pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Pivot</i> .	77
Figure XXXVIII Représentation des valeurs des modules visqueux pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Pivot</i> ..	77
Figure XXXIX Représentation des valeurs des viscosités app' pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Pivot</i>	77
Figure XL Représentation des valeurs des coef' de structure pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Pivot</i>	77
Figure XLI Valeurs des modules élastiques pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Seppic</i>	78

Figure XLII Valeurs des modules visqueux pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Seppic</i>	78
Figure XLIII Valeurs des viscosités pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Seppic</i>	78
Figure XLIV Valeurs des modules élastiques pour Tamb et Tpeau pour la gamme <i>Seppic</i>	78
Figure XLV Valeurs des modules élastiques à 25°C pour les <i>bornes sensorielles</i>	80
Figure XLVI Valeurs des modules visqueux à 25°C pour les <i>bornes sensorielles</i>	80
Figure XLVII Valeurs de la viscosité à 25°C pour les <i>bornes sensorielles</i>	81
Figure XLVIII Valeurs de la viscosité à 25°C pour les <i>bornes sensorielles</i> en retirant les extrema supérieurs	81
Figure XLIX Valeurs des coefficients de structure à 25°C pour les bornes sensorielles	81
Figure L Coefficient de structure apparent multifréquence pour la gamme <i>Urcom</i>	83
Figure LI Comparaison de la viscosité app' multifréquence avec la viscosité macroscopique, gamme <i>Urcom</i>	84
Figure LII Comparaison de la viscosité app' multifréquence avec la viscosité macroscopique, gamme <i>Urcom</i>	84
Figure LIII ACP sur les données microrhéologiques à Tamb = 25°C pour la gamme <i>Urcom</i>	84
Figure LIV Profil descriptif des produits de la gamme <i>Seppic</i>	94
Figure LV Profil sensoriel de la gamme <i>Urcom</i>	95
Figure LVI ACP sur les données macroscopiques, plan XY.....	96
Figure LVII ACP sur les données macroscopiques, plan XZ.....	96
Figure LVIII ACP sur les données sensorielles, gamme <i>Urcom</i>	98
Figure LIX ACP sur les données microrhéologiques 25°C, gamme <i>Urcom</i>	98
Figure LX ACP sur les données microrhéologiques à 25°C, gamme <i>Pivot</i>	99
Figure LXI ACP sur les données microrhéologiques 37°C, gamme <i>Pivot</i>	99
Figure LXII Structure et innervation de la peau.....	111
Figure LXIII Propagation théorique des ondes dans la peau	113
Figure LXIV Vue éclatée du modèle numérique de la cellule de mesure <i>ex vivo</i>	117
Figure LXV Vue d'ensemble du modèle numérique de la cellule de mesure <i>ex vivo</i>	117
Figure LXVI Justesse de la mesure de viscosité de solutions de glycérol pour les cellules de mesure <i>ex vivo</i>	118
Figure LXVII Reproductibilité des mesures pour différentes cellules de mesure <i>ex vivo</i>	119
Figure LXVIII Suivi des modules de cisaillement et viabilité des explants	121
Figure LXIX Mesure invalide d'explant mis en survie	122
Figure LXX Suivi du coefficient de structure pour l'évaluation de la viabilité des explants	123
Figure LXXI Suivi de G' pour différents phénomènes de desquamation	126
Figure LXXII Suivi de G'' pour différents phénomènes de desquamation	126
Figure LXXIII Suivi du coefficient de structure pour différents phénomènes de desquamation	127
Figure LXXIV Évolutions du module élastique pour un explant traité à l'huile d'amande douce et un témoin	129
Figure LXXV Évolutions du module visqueux pour un explant traité à l'huile d'amande douce et un témoin	129
Figure LXXVI Évolutions du coef' de structure pour un explant traité à l'huile d'amande douce et un témoin.....	129
Figure LXXX Évolutions du module élastique pour les bornes de l'attribut <i>pénétrant</i> par rapport à un témoin ...	131
Figure LXXXI Évolutions du module visqueux pour les bornes de l'attribut <i>pénétrant</i> par rapport à un témoin...	131
Figure LXXXII Évolutions du coef' structure pour les bornes de l'attribut <i>pénétrant</i> par rapport à un témoin.....	131
Figure LXXXVII Évolutions du module élastique pour les bornes de l'attribut <i>frais</i> par rapport à un témoin	133
Figure LXXXVIII Évolutions du module visqueux pour les bornes de l'attribut <i>frais</i> par rapport à un témoin.....	133
Figure LXXXIX Évolutions du coef' de structure pour les bornes de l'attribut <i>frais</i> par rapport à un témoin.....	134
Figure LXXXIII Chaîne de mesure microrhéologique pour fluides complexes	xi
Figure LXXXIV Illustration de la chaîne de mesure complète pour les fluides complexes	xiii

Figure LXXXV Vue éclatée et annotée du biocapteur <i>ex vivo</i>	xvi
Figure LXXXVI Visuel du biocapteur <i>ex vivo</i>	xvi
Figure LXXXVII Design possible d'électrodes pour le biocapteur <i>ex vivo</i>	xvii
Figure LXXXVIII Banc expérimental pour la microrhéologie <i>ex vivo</i>	xviii
Figure LXXXIX Visuel extérieur annoté du banc de mesure microrhéologique <i>ex vivo</i>	xix
Figure XC Visuel extérieur annoté du banc de mesure microrhéologique <i>ex vivo</i>	xix
Figure XCI Évolution du module visqueux de l'explant n° 1	xxi
Figure XCII Évolution du module visqueux de l'explant n° 2	xxi
Figure XCIII Évolution du module élastique H1 et H3 explant n° 1	xxii
Figure XCIV Évolution du module élastique H5-7-9 explant n° 1	xxii
Figure XCV Évolution du coefficient de structure pour H1-3 et H5-7-9 explant n° 1	xxii
Tableau 1 Descripteurs et analyse de la sensorialité associée	14
Tableau 2 Exemples de descripteurs en fonction de la phase d'application considérée	17
Tableau 3 Exemples de techniques instrumentale pour objectiver certains descripteurs sensoriels	18
Tableau 4 Propriétés électromécaniques du quartz de coupe AT	25
Tableau 5 Formules de la gamme <i>Pivot</i> (toutes les valeurs sont données en pourcentages)	68
Tableau 6 Formulation de la gamme <i>Urcom</i>	69
Tableau 7 Agents texturants de la gamme <i>Urcom</i>	70
Tableau 8 Récapitulatif des descripteurs évalués pour la gamme <i>Seppic</i>	94
Tableau 9 Récapitulatif des descripteurs évalués pour la gamme <i>Urcom</i>	95
Tableau 10 Récapitulatif des descripteurs et valences obtenues pour la gamme <i>Pivot</i>	97
Tableau 11 Exemple fictif de simili table de vérité pour l'identification des liens sensoriel/instrumental	101
Tableau 12 Simili table à partir des données microrhéologiques pour les <i>bornes sensorielles</i>	102
Tableau 13 Simili table de vérité à partir des variables senso/instru pour les <i>bornes sensorielles</i>	104
Tableau 14 Comparaison de la variable senso/instru avec le descripteur <i>Dif' d'étalement</i> , gamme <i>Seppic</i>	104
Tableau 15 Comparaison de la variable senso/instru avec le descripteur <i>Gras</i> , gamme <i>Seppic</i>	105
Tableau 16 Comparaison de la variable senso/instru avec le descripteur <i>Pénétrant</i> , gamme <i>Seppic</i>	105
Tableau 17 Comparaison de la variable senso/instru avec le descripteur <i>Collant</i> , gamme <i>Seppic</i>	105
Tableau 18 Comparaison de la variable senso/instru avec le descripteur <i>Dif' d'étalement</i> , gamme <i>Urcom</i>	106
Tableau 19 Comparaison de la variable senso/instru avec le descripteur <i>Absorption</i> , gamme <i>Urcom</i>	106

L'instrumentation multimodale cutanée *ex vivo*, un enjeu d'analyse sensorielle

Les milieux complexes sont des matériaux constitués d'éléments organiques et inorganiques interpénétrés ou immergés dans des fluides. D'abord issus de milieux naturels, ces matériaux complexes aussi synthétisables constituent un enjeu majeur pour l'innovation, la recherche et le développement, tant leurs fonctionnalités et leurs structures internes peuvent être contrôlées à différentes échelles [1]-[5]. Sous un aspect macroscopique apparemment stable, ils ont la particularité de mettre en jeu à l'échelle microscopique des interactions faibles d'ordre électrostatique, électrique et stérique (liaisons H, interactions de Van der Waals, encombrement stérique, etc.) qui sont facilement modifiées par les perturbations extérieures [6], [7]. La caractérisation non destructive et non intrusive des propriétés physico-chimiques de ces matériaux et la compréhension des mécanismes qui altèrent ces dernières permettent de contrôler la qualité des matériaux réalisés, de les optimiser mais aussi de vérifier leur innocuité pour les êtres vivants.

Outre leurs fonctionnalités, et dans une gamme d'échelles d'investigation plus vaste, la perception que l'utilisateur a de ces milieux est due à ces propriétés mais aussi aux interactions entre la matière et le système sensoriel. Le domaine de la santé et du bien-être est particulièrement concerné, notamment vis-à-vis des produits dermo-cosmétiques [8]. D'une part, les consommateurs sont en demande de produits plus performants en matière de bio-activité et dans la sensation de bien-être procurée. D'autre part, ceux-ci réclament plus de transparence et d'éthique sur les matières premières et sur les allégations. Plusieurs textes de loi encadrent le développement des formulations en cosmétiques [9]-[13] et les tests *in vivo* associés [14]-[17]. Ces textes sont contraignants au nom d'un principe de précaution accru mais limitent de fait l'innovation et le progrès d'un point de vue sociétal.

L'enjeu des instruments de mesure multi-échelle et multimodale est alors scientifique mais également socio-économique car ils doivent permettre d'objectiver plus finement l'impact global d'un nouveau produit avant sa mise sur le marché. Pour y parvenir, il est nécessaire de comprendre et de suivre les interactions concernées dans toutes les dimensions spatio-temporelles. Hors, les nombreux systèmes de mesure et d'imagerie existants sont certes complémentaires aux différentes échelles mais très rarement corrélés aux dimensions cognitives [18]-[30]. Si des travaux d'objectivation concernant l'efficacité [31], l'innocuité [32] et la véracité des allégations [33] ont été entrepris pour leur optimisation en amont de la production, le contrôle de la sensorialité des produits cosmétiques reste une barrière à surmonter. Pourtant, la sensorialité est fondamentale pour le bien-être, la qualité de vie [34] et, par extension, la santé des individus comme le montre une étude selon laquelle une corrélation positive

existe entre bien-être et stimulation du système immunitaire [35]. De manière indirecte, elle joue un rôle sur l'efficacité des produits, y compris par le respect de la posologie : une texture désagréable de crème solaire peut être un frein au point de rebuter l'utilisateur de se protéger régulièrement (des U. V., par exemple). Cette thèse présente la mise en œuvre d'une nouvelle technique de mesure pour l'instrumentation sensorielle et en décrit une analyse multiparamétrique préliminaire validant la preuve du concept proposé.

Outre l'apport scientifique, l'utilisation de tels systèmes de mesure multidimensionnels cherche aussi à améliorer les caractéristiques sensorielles des produits. À ce jour, la caractérisation des propriétés organoleptiques ne peut se faire qu'une fois l'innocuité des produits prouvés, car elle recourt à l'usage de panels volontaires. Ceci pose plusieurs problèmes. Tout d'abord, former et maintenir un ensemble d'experts à la qualification et à la quantification des propriétés sensorielles d'un produit fini représente un investissement financier non négligeable. Cette étape nécessite de réunir le panel régulièrement pour l'entraîner. Par ailleurs, ce test en fin de chaîne de développement alourdit la phase d'optimisation du produit, ce qui peut engendrer un surcoût de conception. L'enjeu traité dans cette thèse est précisément de réussir à prédire les sensations générées par l'application des produits cosmétiques à partir de mesures physico-chimiques objectives multidimensionnelles réalisées au plus tôt de la conception. Des études d'analyse sensorielle instrumentée, cherchant à lier mesures instrumentales et mesures sensorielles, ont déjà été menées, et ce, dans divers domaines : sensation de rugosité et état de surface du carton pour le secteur de l'emballage [36] ; texture en bouche et propriétés rhéologiques de simili-fromages pour l'agroalimentaire [37] ou de beurres corporels pour le domaine cosmétique [38]. Hormis les travaux en lien avec la dimension gustative, la plupart des techniques de caractérisation utilisées sont macroscopiques, faisant intervenir la rhéologie ou l'analyse de texture pour l'objectivation du toucher, ou des techniques optiques pour l'aspect visuel. Même si l'instrumentation sensorielle n'en est qu'à ses débuts en cosmétique, la fiabilisation ces dernières années d'une méthodologie concernant la corrélation entre mesures instrumentales et sensorielles, mais aussi la prédiction de quelques descripteurs de la sensation de texture, a donné des résultats très encourageants [39]. Les corrélations obtenues restent néanmoins faibles [40]. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cela :

- i. la multimodalité des sens et des caractéristiques étudiées : la perception tactile d'une crème est modulée par de nombreux paramètres et caractéristiques autres que mécaniques ;

- ii. l'objet d'étude : les investigations classiques portent sur les caractéristiques des produits sans tenir compte des interactions avec la peau ;
- iii. l'échelle d'investigation : les mesures sont trop souvent macroscopiques alors que les interactions produit/peau sont mésoscopiques à submicroscopiques ;
- iv. le choix des grandeurs physiques : les descripteurs sensoriels sont corrélés à de nombreux paramètres instrumentaux à l'aide d'algorithmes statistiques poussés, sans toujours prendre en considération la nature et le sens de ces paramètres ;
- v. la restriction de la base d'apprentissage : les corrélations et les algorithmes statistiques utilisés requièrent un nombre important de produits testés pour concevoir et valider les modèles stochastiques, ce qui n'est en général pas le cas des études effectuées en analyse sensorielle.

L'apport scientifique et applicatif d'une caractérisation multi-échelle des produits et de leurs interactions avec la peau à l'aide d'instruments de mesure appropriés est alors aisément saisissable. Ils doivent être spécifiquement dimensionnés en fonction de la pertinence et de la complémentarité des informations qu'ils fournissent pour étudier et prédire leur impact cognitif. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte. Elle propose l'utilisation d'une technique de microrhéologie ultrasonore, complémentaire des analyses rhéologiques classiques, afin de caractériser la structure mésoscopique des produits cosmétiques ainsi que leurs propriétés d'écoulement à cette échelle. L'utilisation de cette technique vise également l'analyse de l'impact du produit sur la peau. L'étude des interactions entre le produit cosmétique et la peau a donc nécessité le développement d'un biocapteur microrhéologique pour la caractérisation *ex vivo* de la viscoélasticité de la peau.

Ce biocapteur est constitué d'un explant de peau maintenu en survie biologique muni d'un transducteur piézoélectrique utilisé en mode TSM (Thickness Shear Mode). Il présente l'avantage d'être rapidement évolutif vers une version multiphysique par une modification des électrodes permettant un couplage du transducteur à un élément inductif en mode TSMMA (Thickness Shear Mode Magneto-Acoustic) [41]. La perception tactile est en effet certainement liée aussi aux caractéristiques électriques. Aux interfaces produit/peau, les interactions électriques sont en effet loin d'être négligeables et influent sur les mécanorécepteurs. Les développements récents d'écrans tactiles s'attachant à recréer des effets

haptiques¹ à l'aide d'électricité statique en sont un exemple [42]–[44]. Par ailleurs, la perception de la texture d'un produit est certainement modifiée par les réactions électrochimiques. Le simple contact d'un produit sur la peau imprégnée de sueur (celle-ci étant électriquement non neutre à l'échelle microscopique) modifie *a priori* les propriétés rhéologiques et donc la pénétration du produit dans la peau. Bien que le traitement de l'aspect multimodal de la problématique soit envisageable avec un biocapteur TSMMA permettant entre autres de caractériser simultanément les propriétés rhéologiques et électriques de l'ensemble produit/peau, l'étude préliminaire menée dans le cadre de cette thèse s'est limitée à la mise en œuvre d'un biocapteur TSM et donc à la caractérisation des interactions rhéologiques uniquement.

Avant d'attaquer le volet instrumentation de ce manuscrit, l'état de l'art de l'analyse sensorielle est abordé dans une vision d'introduction des hypothèses de travail. Ce premier chapitre présente tout d'abord les différents types de tests et de méthodes rencontrés dans ce domaine selon le niveau de qualification organoleptique souhaité. Il détaille ensuite la définition de la texture ainsi que les critères qui y sont associés et évalués lors d'une caractérisation sensorielle, pour finir sur une présentation des travaux d'analyse sensorielle instrumentée effectués à ce jour.

La technique instrumentale proposée et la caractérisation multi-échelle viscoélastique des produits seuls qu'elle permet sont présentées au deuxième chapitre. Une première section décrit le comportement rhéologique des produits cosmétiques considérés comme étant des fluides complexes. La seconde s'attache au formalisme mathématique fractionnaire permettant de décrire le comportement viscoélastique multi-échelle des matériaux complexes. Elle présente le banc de mesure ainsi qu'un modèle d'extraction des grandeurs d'intérêt par mesure d'impédance d'un transducteur piézoélectrique. Enfin la validation de ce modèle est réalisée grâce à l'étude d'un matériau complexe formé par procédé sol-gel. Ce dernier a la particularité de passer progressivement, à température ambiante, d'une phase liquide à une phase gel. Cette étude montre ainsi que le système expérimental et le modèle utilisé sont pertinents pour la caractérisation viscoélastique des produits cosmétiques (des émulsions aux gels, en passant par les crèmes).

La fin de ce manuscrit est dédiée aux premières identifications de « signatures physiques des descripteurs sensoriels ». Après un rappel des propriétés organoleptiques de tous les produits étudiés et la façon dont elles ont été évaluées, le dernier chapitre se divise en deux sections : la première s'attache

¹ La perception haptique est une perception tactile « active » qui porte un caractère exploratoire de l'environnement.

à la signature des descripteurs à partir des produits seuls et montre les limites de cette approche, tandis que la seconde propose d'étudier la mise au point du biocapteur microrhéologique *ex vivo* afin de signer les descripteurs liés aux interactions produit/peau. Après avoir validé ses caractéristiques métrologiques, la caractérisation des interactions produits/peau pour des agents actifs et pour des formulations aux propriétés sensorielles particulières permet de conclure sur les potentialités d'un tel biocapteur, notamment pour l'objectivation sensorielle.

Bibliographie de l'introduction

- [1] C. J. Brinker, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. 1990.
- [2] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35-36, p. 3559, 2005.
- [3] C. Sanchez *et al.*, "'Chimie douce': A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, no. 1-2. pp. 3-39, 2010.
- [4] K. Nishinari *et al.*, "Gels, emulsions and application of hydrocolloids at Phillips Hydrocolloids Research Centre", *Food Hydrocoll.*, Aug. 2017.
- [5] N. Martinho, "Recent Advances in Drug Delivery Systems", *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, vol. 02, no. 05, pp. 510-526, 2011.
- [6] M. A. Meyers, P.-Y. Chen, A. Y.-M. Lin, and Y. Seki, "Biological materials: Structure and mechanical properties", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 1-206, 2008.
- [7] M. L. Oyen, "Mechanical characterisation of hydrogel materials", *Int. Mater. Rev.*, 2014.
- [8] A. Pensé-Lhéritier, "Conception des produits cosmétiques : la formulation", *Lavoisier*, pp. 2-6, 2012.
- [9] "Règlement CE n°1223/2009 du parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques", 2013. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/ALL/?uri=CELEX:32009R1223>. [Accessed: 06-Jul-2017].
- [10] "Directive 2005/29/CE du Parlement européen et du Conseil du 11 mai 2005 relative aux pratiques commerciales déloyales des entreprises vis-à-vis des consommateurs dans le marché intérieur," 2005. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32005L0029>. [Accessed: 06-Jul-2017].
- [11] "Guide pratique des allégations environnementales à l'usage des professionnels et des consommateurs: durable, responsable, bio, naturel, écologique. Comment s'y retrouver ?" Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement ; Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, 2012.
- [12] "Règlement (UE) n ° 655/2013 de la Commission du 10 juillet 2013 établissant les critères communs auxquels les allégations relatives aux produits cosmétiques doivent répondre pour pouvoir être utilisées," 2013. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32013R0655>. [Accessed: 06-Jul-2017].
- [13] "Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH)." 2006.
- [14] "Communication from the commission to the european parliament and the council on the animal testing and marketing ban and on the state of play in relation to alternative methods in the field of cosmetics." 2013.
- [15] I. Fabre, "Méthodes substitutives à l'expérimentation animale : aspects réglementaires, état de l'art et perspectives", *Bull. Acad. Vet. Fr.*, no. 1, p. 403, Oct. 2008.
- [16] "Loi n°2004-806 du 9 août 2004 relative à la politique de santé publique (révision du 29 avril 2017) ", *JORF*, 2004.
- [17] "Recommandations relatives aux recherches biomédicales portant sur des produits cosmétiques entrant

dans le champ d'application de la loi relative à la politique de santé publique du 9 août 2004." ANSM, 2013.

- [18] P. Durouchoux, "La recherche en contrôles non destructifs en France", *Trait. du Signal*, vol. 2, no. 5, pp. 371–379, 1985.
- [19] J. García-Martín, J. Gómez-Gil, and E. Vázquez-Sánchez, "Non-Destructive Techniques Based on Eddy Current Testing", *Sensors*, vol. 11, no. 3, pp. 2525–2565, Feb. 2011.
- [20] A. L. Oldenburg and S. A. Boppart, "Resonant acoustic spectroscopy of soft tissues using embedded magnetomotive nanotransducers and optical coherence tomography", *Phys. Med. Biol.*, vol. 55, no. 4, pp. 1189–1201, Feb. 2010.
- [21] P. Cicuta and A. M. Donald, "Microrheology: a review of the method and applications", *Soft Matter*, vol. 3, no. 12, p. 1449, 2007.
- [22] M. Lucas and E. Riedo, "Invited Review Article: Combining scanning probe microscopy with optical spectroscopy for applications in biology and materials science", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 6, p. 061101, Jun. 2012.
- [23] V. Badilita, R. C. Meier, N. Spengler, U. Wallrabe, M. Utz, and J. G. Korvink, "Microscale nuclear magnetic resonance: a tool for soft matter research", *Soft Matter*, vol. 8, no. 41, p. 10583, 2012.
- [24] B. Vestergaard, "Analysis of biostructural changes, dynamics, and interactions – Small-angle X-ray scattering to the rescue", *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 602, no. 2, pp. 69–79, Jul. 2016.
- [25] A. R. Kherlopian *et al.*, "A review of imaging techniques for systems biology", *BMC Syst. Biol.*, vol. 2, no. 1, p. 74, 2008.
- [26] M. Baalousha, B. Stolpe, and J. R. Lead, "Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review", *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 27, pp. 4078–4103, Jul. 2011.
- [27] R. E. Challis, M. J. W. Povey, M. L. Mather, and A. K. Holmes, "Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions", *Reports Prog. Phys.*, vol. 68, no. 7, pp. 1541–1637, Jul. 2005.
- [28] A. S. Dukhin and P. J. Goetz, "Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy", *Langmuir*, vol. 12, no. 18, pp. 4336–4344, Jan. 1996.
- [29] T. S. Awad, H. A. Moharram, O. E. Shaltout, D. Asker, and M. M. Youssef, "Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review", *Food Res. Int.*, vol. 48, no. 2, pp. 410–427, Oct. 2012.
- [30] T. A. Waigh, "Advances in the microrheology of complex fluids", *Reports Prog. Phys.*, vol. 79, no. 7, p. 074601, Jul. 2016.
- [31] A. Gueniche and I. Castiel-Higounenc, "Efficacy of Glucosamine Sulphate in Skin Ageing: Results from an ex vivo Anti-Ageing Model and a Clinical Trial", *Skin Pharmacol. Physiol.*, vol. 30, no. 1, pp. 36–41, 2017.
- [32] S. Jatana, L. Callahan, A. Pentland, and L. DeLouise, "Impact of Cosmetic Lotions on Nanoparticle Penetration through ex Vivo C57BL/6 Hairless Mouse and Human Skin: A Comparison Study", *Cosmetics*, vol. 3, no. 1, p. 6, Feb. 2016.
- [33] J.-L. Ansel *et al.*, "Activité anti-âge de l'extrait de Fitchia nutans, un ingrédient cosmétique d'un monoï traditionnel polynésien", *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, no. 9, pp. 1049–1055, Sep. 2016.
- [34] S. A. Holme, P. E. Beattie, and C. J. Fleming, "Cosmetic camouflage advice improves quality of life", *Br. J. Dermatol.*, vol. 147, no. 5, pp. 946–949, Nov. 2002.

- [35] C. Kan and S. Kimura, "Psychoneuroimmunological Benefits of Cosmetics ", *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, vol. 29, no. 3, pp. 242–251, 1995.
- [36] X. Chen, F. Shao, C. Barnes, T. Childs, and B. Henson, "Exploring relationships between touch perception and surface physical properties", *Int. J. Des.*, vol. 3, no. 2, pp. 67–76, 2009.
- [37] R. B. Pereira, "Sensory, rheological and microstructural characteristics of model emulsified dairy systems", Massey University, New Zealand.
- [38] T. F. Tadros, S. Léonard, C. Verboom, V. Wortel, M.-C. Taelman, and F. Roschzttardtz, "Correlation of 'Body Butter' Texture and Structure of Cosmetic Emulsions with Their Rheological Characteristics", in *Colloid Stability*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 127–144.
- [39] L. Gilbert, "Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques : une approche méthodologique", Université du Havre, 2012.
- [40] S. Wang, M. S. Kislalioglu, and M. Breuer, "The Effect of Rheological Properties of Experimental Moisturizing Creams/Lotions on Their Efficacy and Perceptual Attributes", *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 21, no. 3, pp. 167–188, Jun. 1999.
- [41] Y. Wang, "Développement d'un capteur magnéto acoustique on-chip pour la caractérisation des matériaux complexes", Université de Cergy Pontoise, phd, 2014.
- [42] O. Bau, I. Poupyrev, A. Israr, and C. Harrison, "TeslaTouch", in *Proceedings of the 23rd annual ACM symposium on User interface software and technology - UIST '10*, 2010, p. 283.
- [43] V. Makinen, P. Suvanto, and J. Linjima, "Method and apparatus for sensory stimulation", US 7 982 588 B2, 2011.
- [44] M. E. Altinsoy and S. Merchel, "Electrotactile Feedback for Handheld Devices with Touch Screen and Simulation of Roughness", *IEEE Trans. Haptics*, vol. 5, no. 1, pp. 6–13, Jan. 2012.

Chapitre 1 Accéder aux propriétés organoleptiques : des sens aux instruments

Le bien-être comme vecteur influant sur la santé des individus est unanimement reconnu [1]-[5]. Aussi le contrôle de la sensorialité fait-il de plus en plus office d'outil de marketing [6] et de contrôle de la qualité [7], au point d'être un facteur important d'innovation et de compétitivité pour les entreprises [8]. La prise en compte dès sa conception de la sensorialité d'un produit cosmétique, c'est-à-dire des sensations qu'il procure à l'application, est donc fondamentale. Dès le premier contact du consommateur, le produit ne doit pas seulement être efficace mais aussi agréable. Pour assurer ce caractère hédonique, il est nécessaire de contrôler les propriétés organoleptiques du produit, que ce soient celles liées au toucher, à la vue et à l'odorat - l'ouïe et le goût étant moins sollicités pour les cosmétiques, *a priori*. Ce contrôle se fait par analyse sensorielle, c'est-à-dire par l'évaluation des dites propriétés à l'aide des organes des sens [9].

La sensorialité suppose donc la prise en compte de l'intégration par le cerveau de l'ensemble des perceptions à un instant donné. Son analyse est complexe de par son caractère évolutif qui dépend du vécu de chaque individu et de son état général. Le ressenti est en effet lié à l'environnement de mesure, à la capacité cognitive des individus, à leur propre histoire et culture, ainsi qu'à leur état de santé émotionnelle et physique. Pour caractériser les propriétés organoleptiques, il est d'usage de recourir à des panels sensoriels représentatifs (population d'un même genre ou d'une même tranche d'âge par exemple). Les panels sont des groupes de personnes volontaires considérées comme expertes, formées à l'évaluation des propriétés sensorielles selon des méthodes normalisées. L'être humain devient en quelque sorte un instrument de mesure, dont le but est de différencier, classier ou décrire les produits qui lui sont présentés.

Cette méthode d'analyse statistique possède de fait un biais dû à la subjectivité inhérente à chaque volontaire. Pour s'en affranchir au mieux, les tests sensoriels se déroulent dans des locaux dédiés comportant des cabines sensorielles : des espaces d'isolation (notamment phonique) permettant au paneliste de se concentrer sur l'épreuve dans un environnement le plus neutre possible en termes d'odeur et d'éclairage. De même, les produits sont présentés au volontaire de façon à ne pas biaiser sa perception des critères d'évaluation demandés : si le test porte sur la texture, alors les produits ont tous la même couleur et sont présentés dans les mêmes contenants, tandis que si le test a pour sujet l'évaluation de la couleur, c'est la texture qui sera standardisée. Enfin, les panelistes sont régulièrement rappelés en formation afin de maintenir leur niveau d'expertise. Par ailleurs, le nombre de panelistes a un fort impact sur la qualité des mesures obtenues, du fait du caractère statistique des épreuves

d'analyse sensorielle. En résumé, la validité des résultats et leur interprétation dépendent fortement des conditions de mesure, du protocole employé, de la formation des panelistes, et de la prise en compte de la multimodalité des sens.

Cette multimodalité est d'autant plus complexe à appréhender qu'elle suppose de tenir compte de grandeurs physiques différentes, *a priori* aléatoires, résultant des interactions multiples du produit avec les sujets et leurs environnements. Outre le fait que ces grandeurs sont interdépendantes, l'interprétation cognitive introduit une corrélation supplémentaire très difficile à prédire. Ce constat est en contradiction avec l'utilisation de méthodes d'évaluations sensorielles simplifiées, au risque d'être simplistes, visant à séparer les grandeurs physiques et cognitives mises en jeu. Elles donnent néanmoins en partie satisfaction dans la mesure où elles permettent d'extraire des grandeurs macroscopiques significatives utiles à l'optimisation des produits. Ce chapitre décrit le contexte de tests et de méthodes existant afin de justifier les orientations scientifiques et instrumentales privilégiées dans notre étude.

1.1 Les différentes épreuves de qualification sensorielle

Il convient avant tout d'explicitier la différence terminologique considérée ici entre une épreuve (ou un test) et une méthode. Une épreuve définit un exercice dont le résultat permet de qualifier certains attributs sensoriels d'un ou plusieurs produits. Classiquement, il est possible de recourir à différents types d'épreuves en analyse sensorielle. Ces épreuves comparatives peuvent être déclinées selon le niveau de qualification visé : discriminer, répartir ou décrire les produits [10]. Les mesures hédoniques sont rejetées du spectre de ces études. L'objectif ici est en effet de caractériser la perception d'un produit en fonction de ses propriétés physiques intrinsèques sans tenir compte de la sensation de bien-être.

Les méthodes, quant à elles, décrivent une façon de réaliser cette épreuve. Par exemple, il est possible de réaliser le profil sensoriel d'un produit en suivant une méthode Spectrum® : l'épreuve est alors de construire le profil descriptif quantitatif en suivant un protocole normalisé (Spectrum®) parmi ceux existants. Un autre exemple issu des mathématiques peut être donné : il est possible d'inverser une matrice (l'épreuve) par une méthode de pivot de Gauss ou par une méthode des cofacteurs.

1.1.1 Qualification par discrimination

Les épreuves de discrimination permettent d'évaluer la dissemblance ou la ressemblance entre deux produits. D'un point de vue pratique, leur intérêt réside dans l'évaluation de la perception du remplacement ou de la modification de la concentration d'un ingrédient dans une formulation. Elles

sont très utilisées dans le domaine agroalimentaire par exemple, dans un objectif d'optimisation des coûts d'une recette. Dans le domaine des cosmétiques, les épreuves les plus utilisées sont :

- **Les comparaisons par paire** : il est demandé au sujet de désigner parmi deux produits présentés simultanément celui dont un attribut donné est le plus intense. C'est le test le plus simple à mettre en œuvre tant que le nombre de produits à caractériser reste faible. Sa trivialité se traduit par une moindre fatigue sensorielle chez le volontaire. Outre la perceptibilité d'une différence, cette méthode permet de sélectionner, d'entraîner et de valider les performances des sujets d'un panel.
- **Les essais triangulaires** : le sujet doit identifier quel produit, parmi trois présentés simultanément, est différent des deux autres. Il est particulièrement utilisé lorsque la nature de la différence supposée est inconnue, ou pour la sélection et l'entraînement des panelistes.
- **les essais duo-trio** : après présentation d'un échantillon de référence, le paneliste est supposé retrouver parmi deux produits présentés simultanément lequel est identique à celui de référence et lequel est différent. Ces essais sont utilisés pour retrouver une différence entre un échantillon donné et une référence, typiquement pour des standards de production avec évaluation régulière.
- **Les essais « A / Non-A »** : après un entraînement à l'identification de A, le sujet a pour objectif de reconnaître quels produits sont de type A dans une série d'échantillons dont l'ordre est aléatoire. Cette méthode permet d'identifier une similitude lorsque les échantillons à repérer ne sont pas strictement identiques pour des raisons de production. Elle est particulièrement efficace avec des produits évoluant légèrement au cours du temps.

1.1.2 Qualification par répartition

Les épreuves de répartition sont utilisées pour distribuer un ensemble de produits dans des catégories, des classes, et éventuellement pour les situer sur une échelle. Pour ces tests, les échelles de mesure et de notation n'ont pas de rapport, il n'est donc pas possible de considérer les réponses des sujets comme étant significatives d'une quelconque différence quantifiée de la perception. Par degré de qualification des attributs sensoriels, se trouvent :

- La **catégorisation** qui est l'étape de base d'un test de répartition et consiste à trier les produits dans des catégories préalablement définies par des critères spécifiques. Les échantillons sont étiquetés par rapport aux catégories dont ils sont typiques. Par exemple dans le domaine alimentaire, il est possible de demander aux panelistes d'identifier le cépage d'un vin, ou d'en catégoriser les défauts.
- La **classification** qui est une catégorisation incluant une notion de qualité d'un des attributs sensoriels évalués. En reprenant l'exemple précédent des défauts d'un groupe de vins, la première classe ne présente pas de défauts, la seconde en présente de légers, etc. Dans cette répartition, seul l'ordre des classes a de l'importance. La classification peut prendre en compte l'intensité de cet attribut (par exemple la douceur d'une lotion). Dans ce cas, l'épreuve est une classification par rang.
- Enfin, la **notation** qui est une classification attendant de l'évaluateur qu'il donne un ordre de grandeur d'un attribut donné. Elle est utilisée pour évaluer l'intensité des attributs ou du degré de différence avec un produit de référence. Ce dernier aspect en fait un outil de contrôle qualité mais c'est le premier pas vers la quantification des propriétés organoleptiques.

En cosmétique, ces épreuves ne sont pas véritablement utilisées, on y préfère les tests de description qui sont porteurs de plus d'informations, et permettent d'évaluer par la même occasion un nombre plus conséquent d'attributs que la simple notation.

1.1.3 Qualification par description

Les épreuves de description sont celles qui fournissent le plus d'informations mais demandent l'investissement financier et temporel le plus important. Elles cherchent en effet à caractériser qualitativement et quantitativement un ou plusieurs attributs sensoriels afin de donner une description exhaustive des produits considérés. Ces tests sont généralement menés sur des gammes de produits afin de comparer l'impact sur leur sensorialité du changement d'un ingrédient lors de la formulation, ou pour comparer tout un groupe de produits en développement par exemple. D'abord utilisés dans le domaine agroalimentaire, il faut attendre les années 1970 pour voir ces méthodes appliquées aux cosmétiques [11]. Dans ce domaine industriel, les épreuves retenues sont celles de profils sensoriels

descriptifs quantitatifs. Ce sont d'ailleurs les seules citées par l'AFNOR² dans son guide d'analyse sensorielle appliqué à la cosmétique [12].

Plusieurs méthodes coexistent pour réaliser une épreuve d'évaluation du profil descriptif quantitatif [13]. Ces méthodes sont issues soit de travaux propres à des institutions privées (par exemple Quantitative Descriptive Analysis® [14] ou Spectrum® [15]), soit d'organismes de normalisation tels que l'ASTM³ [16] ou l'AFNOR [10].

Ces méthodes se déroulent en général en cinq étapes :

- (i) La **définition du corpus** de produits à caractériser. Ce choix est libre et dépend de l'objectif final du profilage de la gamme de produits. Cependant, il est conseillé de travailler avec des produits bien discriminés.
- (ii) Le **choix du panel** qui a vocation à constituer un échantillon représentatif. Le choix des sujets est normalisé par l'AFNOR [17]. En cosmétique, le nombre de sujets oscille entre dix et vingt, ce qui peut introduire un biais important d'échantillonnage relativisant la représentativité du panel.
- (iii) La **génération du lexique de descripteurs et du mode d'évaluation**. Le principe est de choisir les termes du vocabulaire sur lesquels vont s'exprimer les panelistes et les protocoles permettant de les évaluer (préparation de la peau, moyens de prélèvement, mouvement à effectuer, etc.). Chaque terme est appelé descripteur et possède son propre protocole. Par ailleurs, il est possible de fixer un référentiel d'évaluation en incluant dans l'étude un groupe de produits de référence qui borne l'échelle de notation de chaque descripteur. Le nombre de descripteurs est généralement limité à une dizaine afin de limiter la fatigue sensorielle générée par l'épreuve. *En instrumentation, cette étape revient à définir les éléments significatifs de la mesure et à fixer la dynamique de mesure, c'est-à-dire l'amplitude maximale mesurable pour chaque grandeur.*
- (iv) L'**entraînement du panel** pour bien appréhender les descripteurs et le référentiel associé. C'est une étape particulièrement longue qui peut nécessiter jusqu'à plusieurs dizaines d'heures d'entraînement. Elle permet d'évaluer la performance du panel sur ses capacités

² AFNOR : Association Française de Normalisation.

³ ASTM : American Society for Testing and Materials.

de discernement et de répétabilité. *En instrumentation, ceci correspond à l'étape de calibration à l'aide d'étalons.*

- (v) **L'évaluation sensorielle des produits** au terme de laquelle le profil sensoriel descriptif de la gamme de produits est construit. Ce profil se présente généralement sous la forme d'un graphique polaire permettant de discriminer d'un simple regard les produits possédant des caractéristiques sensorielles exacerbées par rapport à la moyenne de la gamme. Cette dernière étape peut être doublée d'une validation des performances des sujets en incluant par exemple des produits de référence connus.

Le Tableau 1 décline les principaux descripteurs utilisés en cosmétique ainsi que leurs descriptions et protocoles. Une liste plus exhaustive est disponible dans la norme AFNOR [12].

Sens mis en jeu	Descripteur	Définition	Protocole
Vue	Couleur	Intensité de la teinte	Évaluation de la teinte par comparaison à un référentiel de couleur
	Brillance	Capacité à réfléchir la lumière	Évaluation de l'importance des rayons lumineux en surface sous un angle d'observation donné
	Fluidité	Capacité à s'écouler	Évaluation de la vitesse d'écoulement en faisant bouger le produit
	Filant	Capacité à former des filaments	Évaluation de la longueur du fil formé entre deux surfaces opposées au moment de la prise en main
Toucher (mécanique)	Fermeté	Cohésion du produit	Évaluation de la force nécessaire à appliquer entre deux surfaces pour déformer le produit
	Difficulté d'étalement	Difficulté à appliquer sur la zone de test	Évaluation du nombre de tours nécessaires pour répartir le produit sur une zone de test circulaire
	Glissant	Absence de frottements entre deux surfaces	Évaluation de la facilité du produit à faire glisser tangentiellement deux surfaces de peau
	Collant résiduel	Adhérence apportée à la zone de test	Évaluation de la force nécessaire pour décoller la main ou le doigt de la zone d'application
	Gras	Quantité de résidu huileux	Évaluation de la sensation huileuse en prélevant le résidu sur la zone de test
	Tension de la peau	Rigidité de la peau	Évaluation de la résistance à l'étirement de la peau en mouvement
Toucher (thermique)	Fraicheur	Diminution de température sur la zone	Évaluation de la sensation de froid
Odorat	Vanille, floral, boisé...	/	Évaluation de l'intensité des saveurs perçues

Tableau 1 Descripteurs et analyse de la sensorialité associée

Quelle que soit la méthode utilisée pour réaliser le profil descriptif, toutes les étapes sont semblables à l'exception de l'étape de génération du lexique. Pour celle-ci, il est possible de définir les descripteurs par consensus du panel. Cette approche par consensus permet d'avoir une analyse sensorielle différentielle propre au panel et au corpus. Elle s'oppose à une autre approche qui consiste à imposer la liste de descripteurs et le mode d'évaluation. L'objectif est alors d'obtenir une échelle qui se veut absolue et universelle (*i.e.* transposable d'un corpus à un autre). C'est typiquement le cas de la méthode Spectrum® [18]. Cette deuxième approche suppose alors un grand nombre de points de référence. Finalement, la performance de ces profils descriptifs quantitatifs dépend du panel et de son entraînement ainsi que de la finesse du mode d'évaluation et de sa structuration.

Si les profils descriptifs sont les épreuves de description les plus conventionnelles, il existe aussi des épreuves donnant accès à d'autres types d'informations. S'y retrouvent le profil flash qui permet de classer rapidement un groupe de produits à partir d'une liste de descripteurs générée par tous les panelistes non entraînés, afin de cartographier les espaces produits ; les essais de dominance temporelle des sensations qui donnent accès à la sensation dominante perçue au cours de l'application d'un produit parmi un ensemble d'attributs prédéfinis ; ou encore le profil Pivot®. Ce dernier, plus simple à mettre en œuvre que le profil classique, permet de discriminer les produits significativement différents au sein d'une gamme tout en donnant leurs principales caractéristiques de façon semi-quantifiée en s'appuyant sur un panel entraîné non expert [19]. La méthode utilisée est basée sur l'occurrence de citations libres. Son concept est de demander aux sujets du panel de verbaliser les différences qu'ils perçoivent entre un produit de référence, le pivot, et ses variantes. Pour chaque essai, le sujet applique simultanément la référence et le produit à caractériser, puis il cite tous les attributs qui lui viennent à l'esprit. Les termes obtenus sont regroupés par dictionnaires de synonymes et les scores de chacun sont liés à leurs fréquences de citation. Par différence entre le pivot et ses variantes, il est donc possible d'effectuer un criblage des caractéristiques des produits de la gamme [20]. Ceux qui sont perçus comme étant significativement différents peuvent, par la suite, être analysés par profil descriptif quantitatif.

Comme le montre le Tableau 1, la texture et en particulier les propriétés mécaniques et géométriques associées sont les grandeurs le plus souvent prises en compte. Si la notion d'apparence est clairement identifiable par les techniques colorimétriques, la notion de toucher implique une multimodalité plus difficile à appréhender instrumentalement. Notre étude, qui cherche à terme à rendre compte de cette complexité, s'est donc naturellement focalisée sur la sensation au toucher en lien avec les propriétés physiques texturales.

1.2 L'analyse de la texture par évaluation au toucher

Compte tenu de l'historique des mesures sensorielles seule la « texture en bouche » est définie dans les normes AFNOR [9]. Elle fait référence à l'ensemble des propriétés surfaciques et volumiques mécaniques telles que la dureté, la cohésion, la viscoélasticité, et l'adhérence du produit considéré, ainsi que de ses caractéristiques géométriques (forme, dimension, arrangement des particules) perceptibles par les récepteurs kinesthésiques⁴, somesthésiques⁵, visuels et auditifs. Cette définition met en exergue la multimodalité de la perception.

Si à l'origine cette évaluation est plus spécifique pour l'agroalimentaire, elle s'applique aussi à l'analyse de texture perçue lors de l'utilisation de produits cosmétiques à condition de découper l'analyse en plusieurs phases dérivées de la temporalité du geste de l'application. D'usage, on considère la prise en main du produit, l'étalement de ce dernier sur la zone de dépose et enfin la sensation résiduelle après application comme des étapes sérielles pour assurer une bonne évaluation [11]. Cela se justifie par le fait que les diverses sollicitations auxquelles sont soumis les produits amènent l'utilisateur à évaluer des propriétés texturales différentes au fil de l'application. Les paramètres mécaniques, qui sont définis par la réponse du produit à une sollicitation mécanique, sont plutôt décrits lors de sa prise en main ou de son étalement, donc lorsque la peau est en contact avec le produit. Les paramètres géométriques, quant à eux, peuvent être évalués lors de toutes les phases d'application. D'autres propriétés sensorielles, notamment celles liées aux modifications de la peau par l'application du produit, telles les sensations de mouillé ou de gras, peuvent être évaluées pendant et après l'étalement sur la peau (sensations instantanées et résiduelles). Il est courant de faire référence à ces étapes par leurs dénominations anglo-saxonnes : *pick-up*, *rub-out* et *after-feel*. Par ailleurs, il est recommandé de considérer une phase supplémentaire qui n'est pas foncièrement de l'ordre de la texture perçue par contact, mais qui est liée à l'apparence du produit avant manipulation et de la peau après application [15]. Le Tableau 2 donne des exemples de descripteurs utilisés lors des différentes phases d'application.

⁴ Les récepteurs kinesthésiques sont ceux responsables de la sensation de mouvement des parties du corps. Ils sont liés à la notion de proprioception.

⁵ Les récepteurs somesthésiques sont ceux responsables des sensations mécaniques, thermiques et chimiques. C'est le système sensoriel principal du corps humain.

Phase d'évaluation	Descripteurs
Apparence	Intégrité de la forme, fluidité...
Prise en main <i>Pick-up</i>	Filant, fermeté, collant...
Étalement <i>Rub-out</i>	Difficulté d'étalement, gras, pénétration, fraîcheur immédiate...
Sensation résiduelle <i>After-feel</i>	Douceur, collant, émollience, fraîcheur, filmogène...

Tableau 2 Exemples de descripteurs en fonction de la phase d'application considérée

Il convient de remarquer que l'usage du système sensoriel visuel pour l'évaluation de certaines propriétés texturales est symptomatique de biais pour l'évaluation sensorielle de la texture. Si nous sommes capables d'intuiter la texture d'un produit par simple observation, il est fort possible que celle-ci puisse perturber notre évaluation par contact avec le produit : une émulsion très filante peut biaiser la sensation collante résiduelle ; un gel d'aspect solide peut se révéler finalement très fluide lors de l'application sur la peau. Ce dernier point est à relier avec l'analyse sensorielle instrumentée : les propriétés texturales étant reliées à des paramètres mécaniques et géométriques, les moyens de mesure instrumentaux privilégiés mettront en œuvre des sollicitations mécaniques, la prédiction de certains descripteurs évalués visuellement pourra alors se révéler hasardeuse, comme l'illustre le dernier exemple.

1.3 L'analyse sensorielle instrumentée : un pont entre physique et sensation

Les formulations jouent un rôle essentiel dans les fonctions du produit tant par les ingrédients utilisés que par les interactions intrinsèques entre les macromolécules alors formées et par les interactions extrinsèques avec la peau. De manière concomitante, l'ensemble de ces interactions influe sur les propriétés texturales du produit et donc la sensation perçue lors de son usage. Ainsi le contrôle de ces interactions doit-il permettre le contrôle de la sensorialité. Du fait des caractéristiques quasi-métrologiques des panelistes, il est théoriquement possible de relier les mesures effectuées par ces derniers avec des mesures instrumentales, à condition de choisir les bons instruments de mesure, c'est-à-dire les bonnes grandeurs physiques aux échelles appropriées. **C'est ce que nous appelons l'analyse sensorielle instrumentée.** Le Tableau 3 donne des exemples de techniques de mesures envisageables pour relier physique et sensation.

Sens mis en jeu	Descripteur	Mesure associée
Vue	Couleur, brillance	Spectrocolorimétrie
	Fluidité	Rhéologie
	Filant	Texturométrie
	Fermeté	Texturométrie, rhéologie
Toucher (mécanique)	Difficulté d'étalement	Tribologie, rhéologie
	Douceur à l'étalement	Tribologie, rhéologie
	Collant résiduel	Essai clinique
Odorat	Douceur résiduelle	Essai clinique
	Tension de la peau	Essai clinique
	Vanille, floral, boisé, enveloppant...	Spectroscopie de masse

Tableau 3 Exemples de techniques instrumentale pour objectiver certains descripteurs sensoriels

L'un des premiers à s'y essayer est B. A. Twigg en 1963 dans le domaine agroalimentaire [21]. Il combine différentes mesures de pression pour qualifier la fermeté et le juteux du maïs cru et en conserve, et introduit d'entrée de jeu la notion de multimodalité des sens dans l'évaluation instrumentale. D'autres études plus récentes sur la viande montrent qu'il est possible de relier les propriétés mécaniques et de texture aux analyses sensorielles [22], [23]. En outre, les études sur le fromage corrélient la prise en main aux microstructures du fromage et à ses caractéristiques rhéologiques et texturales.

En cosmétique, les caractéristiques rhéologiques des produits ont largement été étudiées pour ensuite être corrélées aux sensations lors de l'étalement [24]-[27]. L'application d'une crème sur la peau ne dépendant pas uniquement des propriétés rhéologiques du produit, ces mesures peuvent être complétées par d'autres mesures instrumentales impliquant des propriétés physico-chimiques comme la tension de surface [28], ou les forces de pénétration et d'extrusion d'une sonde dans une crème (par le biais de la texturométrie), voire les phénomènes de friction (impliquant les propriétés tribologiques) sur des surfaces imitant la peau [29]. À l'image des analyses en agroalimentaire, toutes ces techniques n'analysent que les propriétés du produit intrinsèques, elles ne tiennent donc pas compte des interactions produit/peau. La complexité de mesure de ces interactions dynamiques justifie certainement le faible nombre d'études dans la littérature qui permettrait de les intégrer pour obtenir des analyses plus complètes [30], [31].

Par ailleurs, l'échelle d'investigation est un facteur encore peu étudié en analyse sensorielle instrumentée. Hormis une comparaison structurale par microscopie optique, les études menées restent focalisées sur l'échelle macroscopique, alors que la structure des émulsions et ses interactions avec la peau sont le résultat d'interactions à différentes échelles : du microscopique au macroscopique. Les phénomènes physico-chimiques prédominants en sensorialité dépendent des échelles et de la portée de leurs interactions. La sensation appréhendée par l'humain est alors le résultat d'une intégration cognitive de tous ces phénomènes. Cela justifie en soit la nécessité d'une mesure multi-échelle et multimodale (dans le sens de mesures simultanées de différentes grandeurs physiques évoluant dans le temps). À notre connaissance, les quelques travaux s'en approchant appliqués aux évaluations sensorielles cosmétiques combinent généralement les techniques de mesures sus-citées de façon monadique [32], [33].

Outre la complexité instrumentale, ces approches supposent un traitement statistique des données plus complet que de simples analyses des moments statistiques de premiers ordres (variance ou régressions linéaires par exemple). En sensoriel, il est usuel de réaliser des analyses multiparamétriques telles que les analyses en composantes principales (ACP) à partir d'un échantillon supposé significatif [34]. Ces analyses ont pour objectif de réduire le nombre de paramètres d'influence par changement de base. Dans l'absolu, si l'on souhaite obtenir un espace sensoriel optimal, c'est-à-dire dont le noyau de l'espace vectoriel est de dimension minimale et qui est représentatif des grandeurs sensorielles pertinentes, il serait nécessaire d'utiliser une base d'apprentissage importante et diversifiée. Lors de l'étude d'une gamme de produits, il convient donc d'introduire une population supplémentaire de référence. On peut par exemple avoir recours à des émulsions dont l'analyse sensorielle est déjà connue pour compléter l'ACP [35]. L'idéal serait d'avoir des produits de référence communs à toutes les études sensorielles afin de compléter la base d'apprentissage à chaque nouvelle caractérisation. Il faudrait de plus tenir compte de la non linéarité de la perception et de l'ensemble des paramètres pris en compte par le cerveau lors de l'intégration sensorielle qui introduisent un biais [36], [37] sur les résultats obtenus par ces techniques fondamentalement linéaires dans leurs formalismes mathématiques. Outre la possibilité de linéariser les variables lorsqu'on connaît les lois de stimuli [38], il serait alors intéressant d'utiliser des techniques d'apprentissage plus complexes telles que celles faisant appel à des réseaux de neurones pour réduire ce biais.

Dans tous les cas, et compte tenu de la complexité de l'étude, il est nécessaire de choisir judicieusement les paramètres de l'approche instrumentale dès sa conception : les grandeurs physiques

considérées comme pertinentes, leurs échelles d'influences caractéristiques, les produits de référence permettant d'identifier les bornes sensorielles en lien avec les descripteurs visés... En effet, cette approche hypothético-déductive cherche à intuitiver quelles sont les grandeurs physiques utiles pour signer les mesures sensorielles, à partir des phénomènes mis en jeu en théorie. Une fois les grandeurs et instruments de mesure choisis, il est nécessaire de caractériser un certain nombre de produits, notamment ceux servant de référence, afin de construire des indicateurs imageant les propriétés sensorielles des produits utilisés. La pertinence de ces indicateurs est à sanctionner par la suite en fonction de leurs capacités à prédire le profil sensoriel d'une gamme de validation. Dans ces conditions, il est alors envisageable de discriminer des familles significativement différentes et, par itération, d'affiner les liens entre descripteurs sensoriels et indicateurs physiques.

Dans le cadre de cette thèse, le choix s'est porté sur l'optimisation des mesures de grandeurs rhéologiques impliquées dans le plus grand nombre de descripteurs du Tableau 3, hors essais clinique. Compte tenu des produits considérés (crèmes, émulsions, gels...) et des échelles microscopiques et mésoscopiques en jeu, mais aussi pour tenir compte des interactions intrinsèques et extrinsèques avec la peau, nous avons opté pour l'adaptation et l'optimisation d'un système microrhéologique mis au point au laboratoire [39].

1.4 Une mesure physique adaptée : introduction à la microrhéologie ultrasonore

La microrhéologie ultrasonore est une technique de mesure vibratoire haute-fréquence particulièrement adaptée à la mesure des propriétés viscoélastiques des fluides complexes. Elle permet ainsi de caractériser à l'échelle mésoscopique les interactions entre les phases dispersée et continue de ces fluides. Elle donne accès à des informations complémentaires à celles obtenues en rhéologie plus communément utilisée en cosmétiques, dont les échelles d'investigation sont plus macroscopiques (Rhéologie de Couette par exemple). Elle repose sur la transduction électromécanique par effet piézoélectrique d'un substrat de quartz. Grâce à cet effet, le transducteur piézoélectrique peut être utilisé comme actionneur et comme capteur lorsqu'il est excité. Utilisé en tant que résonateur, il permet de générer des ondes de cisaillement dans un matériau déposé dessus. À partir des modifications des propriétés de résonance du couple transducteur/milieu en contact, il est possible de remonter aux propriétés viscoélastiques du matériau [39].

La réponse locale d'un volume mésoscopique d'un matériau à une sollicitation mécanique de faible amplitude est donnée par la loi de Hooke généralisée. Elle fait intervenir le tenseur des constantes

élastiques dont les termes diagonaux sont liés aux mouvements de compression et les termes extra diagonaux, aux mouvements de cisaillement. Lors de l'application d'un produit cosmétique sur la peau, ce sont les mouvements de cisaillement qui sont principalement mis en jeu. Ce type de mouvement est caractérisé par deux grandeurs : le gradient de la déformation de cisaillement notée $\dot{\gamma}$ et la contrainte de cisaillement notée σ . Si seul le cisaillement du matériau est considéré, la loi tensorielle de Hooke généralisée peut s'écrire comme l'Eq. 1

$$\sigma_{ij}(t) = G_{ijkl} \gamma_{kl}(t) \quad \text{Eq. 1}$$

Dans le cas d'un matériau homogène et isotrope, il est possible de réduire le problème au cas uniaxial : le comportement élastique du matériau, modélisé par le tenseur G_{ijkl} d'ordre 4 et de dimension 3, se ramène à un simple coefficient. En conséquence, pour un solide parfaitement élastique, l'Eq. 2 lie la contrainte et la déformation par ce module de cisaillement.

$$\sigma(t) = G \gamma(t) \quad \text{Eq. 2}$$

Si le matériau est un fluide parfaitement visqueux, il convient de considérer la loi de Newton (Eq. 3), qui fait intervenir la viscosité η .

$$\sigma(t) = \eta \frac{\partial \gamma(t)}{\partial t} \quad \text{Eq. 3}$$

Les fluides complexes ont un comportement intermédiaire à ces extrêmes, ils sont qualifiés de viscoélastiques : leur comportement fluide est lié à ceux de différentes phases mais aussi au mouvement d'ensemble de la phase dispersée (les macromolécules) ; leur élasticité est due aux liaisons structurelles : agencement polymérique ou interactions inter-macromolécules. En conséquence, la valeur de viscosité mesurée (considérée comme constante dans le volume d'investigation) va dépendre de l'ensemble des interactions à l'échelle considérée. De même la vitesse de cisaillement n'est pas une constante indépendante du volume considéré et doit être envisagée dans un continuum de déplacements interdépendants. **Une mesure faite à l'interface entre le piézoélectrique et le fluide complexe introduit de fait un biais spatio-temporel sur l'évaluation des vitesses au sein de ce dernier.**

Classiquement, pour tenir compte d'un continuum spatio-temporel, il est d'usage de modéliser la relation entre la déformation et la contrainte en introduisant une distribution de temps de relaxation⁶ g (Eq. 4). Cette relation fait intervenir la mémoire du matériau, c'est-à-dire l'ensemble des sollicitations

⁶ Un temps de relaxation est une constante du temps du système considéré qui, dans notre cas, correspond au temps nécessaire aux entités contenues dans le volume d'investigation pour relarguer les contraintes qu'elles ont emmagasinées lors de la sollicitation mécanique.

mécaniques au cours du temps, impliquant sa déformation. Cette prise en compte se fait mathématiquement au travers du produit de convolution qui apparait dans le calcul de la contrainte instantanée :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t g(t-t') \frac{\partial \gamma(t')}{\partial t} dt' \tag{Eq. 4}$$

La fonction de distribution des temps de relaxation rend ainsi compte des interactions aux échelles de temps de réponse des multiples entités constituant le matériau. Si l'on se rapporte au formalisme d'étude des systèmes linéaires, la fonction g est alors la réponse impulsionnelle du matériau. Celle-ci le caractérise intrinsèquement puisqu'elle décrit les transformations subies par les sollicitations du système lorsqu'elles traversent le matériau. En outre, g ne peut exister que si une déformation est appliquée : elle est donc causale. Il est possible alors de discrétiser le problème et de réécrire l'Eq. 4 sous forme d'une équation différentielle faisant intervenir des dérivées entières d'ordre m et n (Eq. 5) où les A_m et B_n sont des coefficients réels représentatifs du matériau.

$$\sum_m A_m \frac{\partial^m \sigma(t)}{\partial t^m} = \sum_n B_n \frac{\partial^n \gamma(t)}{\partial t^n} \tag{Eq. 5}$$

Ainsi est-il possible de modéliser la réponse du système complexe comme étant la somme des réponses de composants élémentaires dont la modélisation mécanique peut se faire par des $n + m$ ressorts et pistons. Ces éléments répondent respectivement aux lois des solides et fluides parfaits. Le modèle de Maxwell, illustré en Figure I, est particulièrement adapté à la description de la réponse temporelle des fluides à élasticité. Chaque branche du modèle peut être associée à un temps de relaxation du matériau, donc à une échelle d'investigation apparente. Plus l'échelle de temps mise en jeu est faible, plus l'échelle d'investigation doit être réduite.

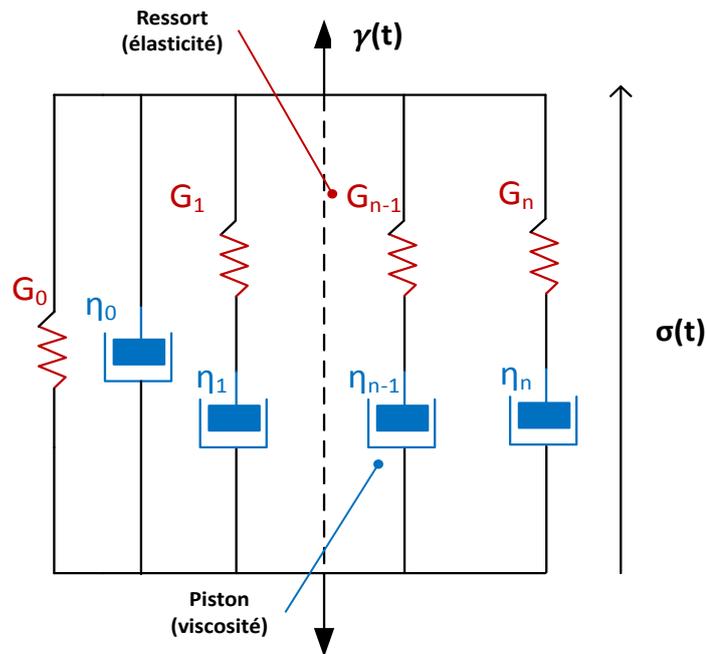


Figure I Modèle de Maxwell généralisé : fluide à élasticité

Le passage dans le domaine fréquentiel permet de relier facilement la contrainte et la déformation à une fréquence donnée, ceci par l'Eq. 6. Elle met en jeu le module de cisaillement complexe G^* (Eq. 7), qui est la grandeur principale que nous cherchons à obtenir en microrhéologie car elle caractérise les propriétés d'écoulement du fluide à une échelle d'investigation donnée. Nous reviendrons plus tard sur le formalisme mathématique permettant de définir les grandeurs viscoélastiques.

$$\sigma(\omega) = \tilde{G}^*(\omega) \gamma(\omega) \quad \text{Eq. 6}$$

$$G^*(\omega) = j\omega \int_0^{\infty} g(t) e^{-j\omega t} dt \quad \text{Eq. 7}$$

1.4.1 Extraction des grandeurs microrhéologiques par impédancemétrie

En raison des différences d'impédances mécaniques entre le quartz piézoélectrique et le matériau, des phénomènes de réflexion d'onde ont lieu à l'interface entre le milieu et le transducteur. La mesure de l'impédance électrique du système {transducteur piézoélectrique / fluide complexe} dépend des impédances caractéristiques acoustiques respectives de ces derniers. La représentation de cette impédance de surface par un modèle électrique à éléments localisés, prenant en compte des effets parasites liés à l'état de surface du quartz et aux propriétés diélectriques du milieu, permet d'extraire les propriétés viscoélastiques de ce dernier.

Transduction électromécanique par quartz piézoélectrique à ondes de cisaillement (TSM)

Afin de générer une contrainte de cisaillement à la surface du fluide à étudier, le transducteur résonnant est constitué d'un substrat de quartz de coupe AT (dont le plan de coupe du cristal forme un angle de $\theta = 35^\circ$ avec son axe optique). Il se présente sous la forme d'un disque dont les faces planes sont métallisées. La Figure II présente le schéma du transducteur, sans pertes électriques ou mécaniques, que nous allons considérer par la suite. Ce dernier est composé d'une tranche piézoélectrique d'épaisseur h dont les faces sont recouvertes d'électrodes métalliques (chrome et or) d'épaisseur négligeable.

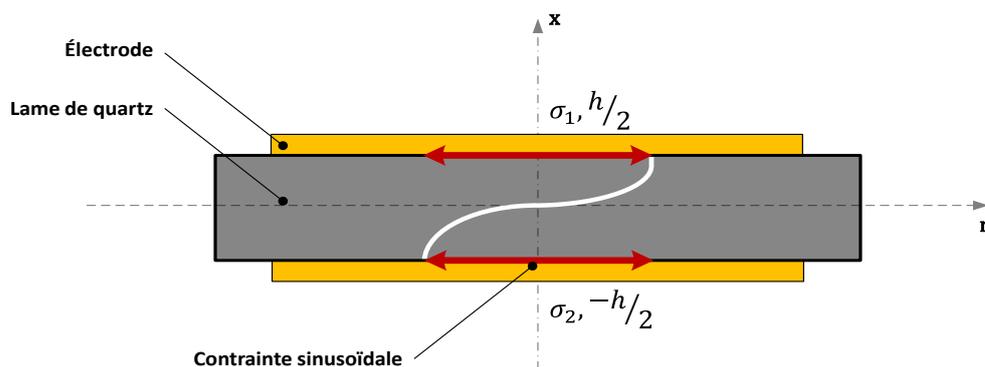


Figure II Schéma d'un quartz de coupe AT isolé

Ce transducteur piézoélectrique ainsi métallisé forme une cavité résonante permettant de générer et d'être sensible à des ondes ultrasonores de volume en cisaillement accordées sur les fréquences de résonance (d'où leur nom de *Thickness Shear Mode Quartz* (TSM)). La particularité des TSM qui justifie leur utilisation en tant que capteur est leur stabilité en fréquence et en température, tout en préservant une grande sensibilité [40]-[45]. Ce type de transducteur est généralement utilisé dans les systèmes *Quartz Cristal Microbalance* (QCM) dont le principe est de quantifier un dépôt de quantité de matière sur une des électrodes du quartz par mesure du décalage de sa fréquence de résonance [46], [47]. Les QCM et plus généralement les quartz TSM trouvent de nombreuses applications dans l'étude de la matière molle [48]-[54] et la biochimie [55]-[57].

Le comportement électromécanique des quartz a été fortement étudié dans la littérature et il est possible de prévoir les propriétés de transduction du résonateur par sa géométrie [58], [59]. Ses propriétés sont récapitulées dans le Tableau 4.

Symbole	Grandeur	Valeur typique
ϵ_q	Permittivité diélectrique	$3,982 \cdot 10^{-11} F \cdot m^{-1}$
e_q	Constante piézoélectrique	$9,657 \cdot 10^{-2} A \cdot s \cdot m^{-2}$
μ_q	Rigidité mécanique	$2,947 \cdot 10^{10} N \cdot m^{-2}$
ρ_q	Masse volumique	$2651 kg \cdot m^{-3}$
$Z_q = \sqrt{\rho_q \mu_q}$	Impédance mécanique sans pertes	$8,83 \cdot 10^6 N \cdot s \cdot m^{-3}$

Tableau 4 Propriétés électromécaniques du quartz de coupe AT

Les fréquences de résonance correspondantes, définies dans l'Eq. 9, sont obtenues à partir de la relation de l'Eq. 8 qui relie le nombre d'onde k_q avec l'épaisseur de la lame piézoélectrique h .

$$k_q h = (2n + 1)\pi \quad \text{Eq. 8}$$

$$f_{res} = \frac{(2n + 1)}{2h} \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} = (2n + 1)f_0 \quad \text{Eq. 9}$$

Plusieurs fréquences de résonance peuvent donc coexister à tous les multiples impairs de la fréquence f_0 . Cette fréquence est appelée *fondamentale* et les multiples impairs de cette fréquence sont dénommés *harmoniques de rang* $(2n + 1)$ où n est un entier naturel.

Par ailleurs, la géométrie des électrodes influe sur la répartition des lignes directrices du champ électrique induit dans le transducteur. Lorsque cette géométrie est bien dimensionnée, il est possible d'obtenir un champ induit homogène, confiné entre les électrodes et dont les lignes directrices sont parallèles les unes aux autres. Dans cette situation idéale, le coefficient de couplage électromécanique est défini par l'Eq. 10.

$$K_0^2 = \frac{e_q^2}{\epsilon_q \mu_q} \quad \text{Eq. 10}$$

Propagation d'ondes dans l'assemblage transducteur TSM /fluide complexe

L'impédance mécanique caractéristique d'un milieu, définie par la racine du produit de sa masse volumique et de sa rigidité, représente sa capacité à supporter la propagation d'une onde en son sein. Lors du passage d'une onde d'un milieu à un autre, s'il y a rupture d'impédance, c'est-à-dire si les deux milieux ne sont pas d'impédances égales, l'onde transmise dans le milieu aval est une fraction de l'onde incidente et le restant de l'onde incidente est réfléchi dans le milieu amont. Ce phénomène permet de remonter aux propriétés du milieu aval, à condition de connaître celles du milieu amont, en mesurant la différence entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. La situation est représentée sur le schéma de la Figure III, où sont respectivement appelés milieux 1 et 2, les milieux amont et aval séparés en $x = h$.

Notons U_i , U_r et U_t les vitesses de déplacement particulière générées par les ondes incidente, réfléchie et transmise.

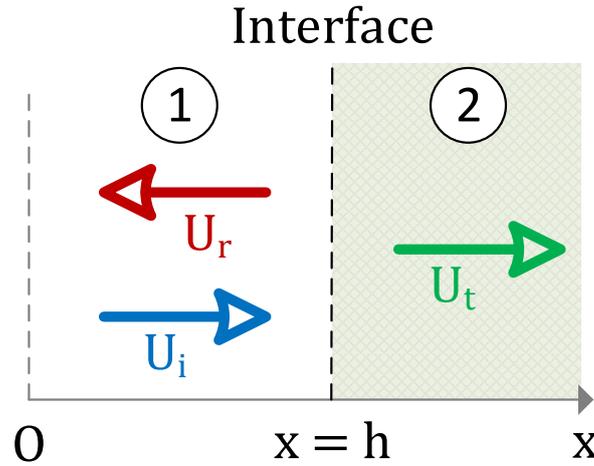


Figure III Phénomènes de réflexion à l'interface entre deux milieux

Ces vitesses particulières, ainsi que les contraintes associées au déplacement des ondes sont définies dans les équations Eq. 11 et Eq. 12. De même, les coefficients de réflexion et de transmission en vitesse sont définis par le rapport des amplitudes au point h des ondes correspondantes avec celle de l'onde incidente, comme indiqué dans les équations Eq. 13 et Eq. 14.

$$\begin{cases} \tilde{U}_i(x, t) = U_i \exp(-jk_1x) \exp(j\omega t), x \in [0, h] \\ \tilde{U}_r(x, t) = U_r \exp(jk_1x) \exp(j\omega t), x \in [0, h] \\ \tilde{U}_t(x, t) = U_t \exp(-jk_2x) \exp(j\omega t), x \in [0, +\infty] \end{cases} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\begin{cases} \tilde{\sigma}_i(x, t) = j\omega Z_{c1} U_i \exp(-jk_1x) \exp(j\omega t), x \in [0, h] \\ \tilde{\sigma}_r(x, t) = -j\omega Z_{c1} U_r \exp(jk_1x) \exp(j\omega t), x \in [0, h] \\ \tilde{\sigma}_t(x, t) = j\omega Z_{c2} U_t \exp(-jk_2x) \exp(j\omega t), x \in [0, +\infty] \end{cases} \quad \text{Eq. 12}$$

$$r_{u12} = \frac{\|\tilde{U}_r(h, t)\|}{\|\tilde{U}_i(h, t)\|} = \frac{U_r}{U_i} \exp(j 2 k_1 h) \quad \text{Eq. 13}$$

$$t_{u12} = \frac{\|\tilde{U}_t(h, t)\|}{\|\tilde{U}_i(h, t)\|} = \frac{U_t}{U_i} \exp(j (k_1 - k_2) h) \quad \text{Eq. 14}$$

En appliquant les conditions de continuité des vitesses et des pressions à l'interface, qui sont explicitées dans le système d'équations Eq. 15, il est possible de relier les coefficients de réflexion et de transmission aux impédances caractéristiques des milieux 1 et 2 par les équations Eq. 16 et Eq. 17.

$$\begin{cases} \tilde{U}_i(h, t) + \tilde{U}_r(h, t) = \tilde{U}_t(h, t) \\ \tilde{\sigma}_i(h, t) + \tilde{\sigma}_r(h, t) = \tilde{\sigma}_t(h, t) \end{cases} \quad \text{Eq. 15}$$

$$r_{u12} = \frac{(Z_{c1} - Z_{c2})}{(Z_{c1} + Z_{c2})} \quad \text{Eq. 16}$$

$$t_{u12} = \frac{2Z_{c1}}{(Z_{c1} + Z_{c2})} \quad \text{Eq. 17}$$

Finalement, l'impédance mécanique du système complet ramenée en un point quelconque du milieu 1 s'exprime par l'Eq. 18. Elle met en jeu les impédances mécaniques caractéristiques des deux milieux considérés, ainsi qu'un terme de propagation lié à la position d'évaluation de l'impédance.

$$Z(x) = Z_{c1} \frac{(Z_{c1} + Z_{c2})e^{jk_1(h-x)} - (Z_{c1} - Z_{c2})e^{-jk_1(h-x)}}{(Z_{c1} + Z_{c2})e^{jk_1(h-x)} + (Z_{c1} - Z_{c2})e^{-jk_1(h-x)}}, x \in [0, h] \quad \text{Eq. 18}$$

En considérant que le milieu amont est la tranche piézoélectrique du quartz, que le milieu 2 représente le fluide complexe à caractériser, et en se plaçant à la surface du quartz, c'est-à-dire à l'interface sur le schéma de la Figure III, il est donc possible de caractériser l'impédance caractéristique du fluide complexe (Eq. 19) à partir de celle du quartz (Eq. 20) et de la mesure du rapport entre les ondes incidente et réfléchie.

$$Z_{c1} = Z_q = \sqrt{\rho_q \mu_q} \quad \text{Eq. 19}$$

$$Z_{c2} = Z_{mat} = \sqrt{\rho_{mat} \tilde{G}_{mat}^*(\omega)} \quad \text{Eq. 20}$$

1.4.2 Modélisation électrique à éléments localisés associée

Grâce au comportement piézoélectrique du quartz, il est possible de calculer son impédance mécanique à partir d'une mesure de son impédance électrique, à condition de disposer d'un modèle électromécanique adéquat. Les lignes qui suivent présentent l'obtention de ce modèle à partir de l'étude des contraintes mises en jeu dans la lame de quartz à cause du chargement mécanique et du champ d'induction existant entre les électrodes.

L'une des solutions les plus aisées, puisque la mesure met en œuvre des ondes électriques, est de considérer le quartz comme une ligne de transmission dont l'une des extrémités est chargée par l'impédance du matériau à caractériser. Dans ce formalisme, il est nécessaire de transformer les contraintes et déformations en tensions et courants équivalents. Les contraintes mécaniques au niveau des électrodes, σ_1 et σ_2 , sont données par les équations Eq. 21 et Eq. 22 à partir des vitesses de

déformation v_1 et v_2 [59]. La contrainte totale intégrant les effets électriques s'exprime par la relation Eq. 23. Cette dernière fait apparaître l'effet capacitif du transducteur au travers de C_0 défini dans l'Eq. 24 et qui dépend de sa permittivité, de son épaisseur et de la surface de ses électrodes A .

$$\sigma_1 = \sigma \left(\frac{h}{2} \right) = j Z_q \left(v_1 \tan \left(\frac{k_q h}{2} \right) - \frac{1}{\sin(k_q h)} (v_1 + v_2) \right) \tag{Eq. 21}$$

$$\sigma_2 = \sigma \left(-\frac{h}{2} \right) = j Z_q \left(v_2 \tan \left(\frac{k_q h}{2} \right) - \frac{1}{\sin(k_q h)} (v_1 + v_2) \right) \tag{Eq. 22}$$

$$\sigma_{i \text{ total}} = \sigma_i + \frac{e_q C_0}{\epsilon_q A} \left(U - \frac{e_q (v_1 + v_2)}{\epsilon_q j \omega} \right) \tag{Eq. 23}$$

$$C_0 = \frac{\epsilon_q A}{h} \tag{Eq. 24}$$

À partir de ces équations, il est possible de représenter le comportement électromécanique du transducteur à l'aide d'un modèle similaire à celui des lignes de transmission et appelé modèle de Mason [60]. Ce modèle à trois ports (deux mécaniques, un électrique) est représenté sur la Figure IV.

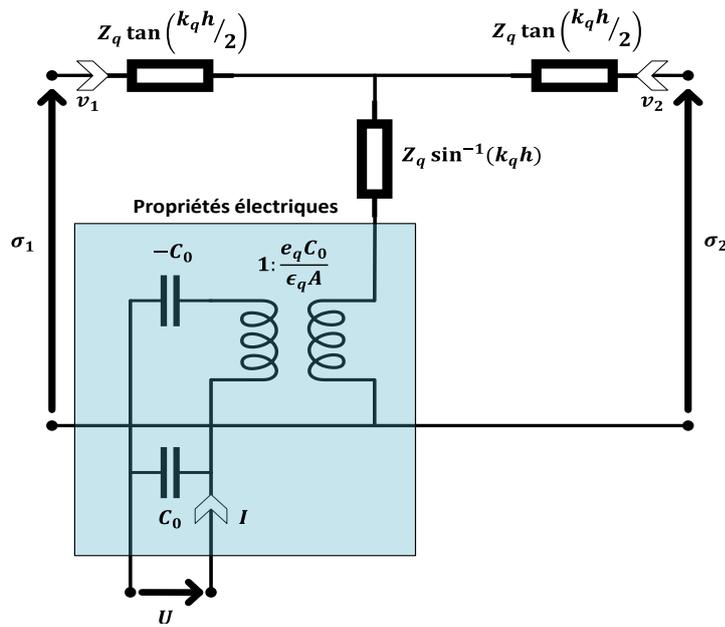


Figure IV Modèle de Mason pour quartz sans pertes

En substituant dans l'Eq. 25, qui donne la tension globale mesurée aux bornes du transducteur, les expressions des vitesses de déformation, il est possible de calculer l'impédance électrique d'entrée $Z_e = \frac{U}{I}$ à partir des charges mécaniques sur chacune des électrodes. Ces dernières sont représentées par les impédances mécaniques Z_1 et Z_2 .

$$Z_e = \frac{1}{jC_0\omega} \left(1 + \frac{K_0^2}{k_q h} Z_q \frac{2Z_q \tan\left(\frac{k_q h}{2}\right) - j(Z_1 + Z_2)}{-(Z_q^2 + Z_1 Z_2) + j \frac{Z_q(Z_1 + Z_2)}{\tan(k_q h)}} \right) = Z_0(1 + \xi) \quad \text{Eq. 25}$$

Afin de conserver un rapport signal à bruit exploitable d'un point de vue expérimental, il est nécessaire de ne charger qu'une seule des deux faces du transducteur par le matériau à caractériser. De cette façon la seconde électrode est à considérer comme étant en court-circuit, ce qui revient à poser $Z_2 = 0$. L'impédance d'entrée peut se ramener à deux branches en parallèle. La première, d'impédance Z_0 , est statique et ici limitée à l'effet capacitif, tandis que la seconde est une branche dynamique (souvent appelée branche *motionnelle*) qui correspond au chargement mécanique du quartz. L'admittance de ce circuit s'exprime par la relation Eq. 26 et permet de calculer l'expression de l'impédance motionnelle par l'Eq. 27.

$$\frac{1}{Z_e} = \frac{1}{Z_0} + \frac{1}{Z_m} \Rightarrow Z_m = -Z_0 \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) \quad \text{Eq. 26}$$

$$Z_m = Z_0 \left(\frac{1 - j \frac{Z_1}{Z_q} \frac{1}{\tan(k_q h)}}{\frac{K_0^2}{k_q h} \left(2 \tan\left(\frac{k_q h}{2}\right) - \frac{jZ_1}{Z_q} \right) - 1} - 1 \right) \quad \text{Eq. 27}$$

L'utilisation de la relation trigonométrique Eq. 28 permet de simplifier cette dernière expression pour obtenir celle de l'Eq. 29. Étant de la forme de l'Eq. 30, l'impédance motionnelle se sépare en deux termes : Z_m^0 qui est fixe et lié aux propriétés mécaniques intrinsèques du transducteur, et Z_{charge} qui est dépendant de l'impédance de charge Z_1 .

$$\tan(k_q h)^{-1} = \frac{1}{2} \left(\tan\left(\frac{k_q h}{2}\right)^{-1} - \tan\left(\frac{k_q h}{2}\right) \right) \quad \text{Eq. 28}$$

$$Z_m = Z_0 \left(\frac{1}{\frac{K_0^2}{k_q h} \frac{\frac{k_q h}{2}}{\tan\left(\frac{k_q h}{2}\right)} - 1} \right) + jZ_0 \frac{k_q h}{4K_0^2} \frac{Z_1}{Z_q} \left(1 - \frac{\frac{Z_1}{Z_q}}{2 \tan\left(\frac{k_q h}{2}\right)} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 29}$$

$$Z_m = Z_0 \left(A + j \frac{Z_1}{Z_q} B \right) = Z_m^0 + Z_{charge} \quad \text{Eq. 30}$$

Une dernière simplification, qui consiste à considérer que l'impédance du fluide complexe est bien moindre que celle du quartz (Eq. 31), ainsi que le développement en éléments simples des termes faisant appel à la fonction tangente autour des résonances du quartz (Eq. 32) permettent d'obtenir une nouvelle expression de l'impédance motionnelle (Eq. 33).

$$Z_1 \ll Z_q \quad \text{Eq. 31}$$

$$\tan\left(\frac{k_q h}{2}\right) = \frac{2\left(\frac{k_q h}{2}\right)}{\frac{(2n+1)\pi^2}{2} - \left(\frac{k_q h}{2}\right)^2} \quad \text{Eq. 32}$$

$$Z_m \cong Z_0 \left(\frac{\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\right)^2 - \left(\frac{k_q h}{2}\right)^2}{2K_0^2} - 1 \right) + jZ_0 \frac{k_q h Z_1}{4K_0^2 Z_q} \quad \text{Eq. 33}$$

En prenant en compte les pertes mécaniques du quartz par la modification de son module élastique, et donc du coefficient de couplage électromécanique (Eq. 34) et du vecteur d'onde (Eq. 35), l'expression de l'impédance dynamique du quartz seul, dite impédance à vide (Eq. 36), se réécrit sous la forme de l'impédance d'un circuit RLC dont les valeurs sont données par les équations Eq. 37 et Eq. 38.

$$K_0^2 = \frac{e_q^2}{\epsilon_q(\mu_q + j\omega\eta_q)} \quad \text{Eq. 34}$$

$$k_q = \frac{\omega\sqrt{\rho_q}}{\sqrt{\mu_q + j\omega\eta_q}} \quad \text{Eq. 35}$$

$$Z_m^0 \cong \frac{1}{jC_0\omega} \left(\frac{(2n+1)^2\pi^2}{8K_0^2} - \frac{1}{2K_0^2} \left(\frac{k_q h}{2}\right)^2 - 1 \right) \quad \text{Eq. 36}$$

$$Z_m^0 \cong \frac{(2n+1)^2\pi^2}{8} \frac{\epsilon_q\eta_q}{e_q^2} \frac{1}{C_0} + j \frac{h^2}{8} \frac{\rho_q\epsilon_q}{e_q} \frac{1}{C_0} \omega + \frac{1}{j} \frac{(2n+1)^2\pi^2}{8} \frac{\epsilon_q\mu_q}{e_q^2} \frac{1}{C_0} \frac{1}{\omega} = R_1 + jL_1\omega + \frac{1}{jC_1\omega} \quad \text{Eq. 37}$$

$$R_1 \cong \frac{(2n+1)^2\pi^2}{8K_0^2 C_0} \frac{\eta_q}{\mu_q}; L_1 = \frac{h^2}{8C_0} \frac{\rho_q\epsilon_q}{e_q^2}; C_1 = \frac{8K_0^2 C_0}{(2n+1)^2\pi^2} \quad \text{Eq. 38}$$

Finalement, la mesure des propriétés du quartz à vide puis en charge autour d'une résonance permet d'identifier les différents paramètres du modèle électrique puis de remonter à l'impédance mécanique de charge $Z_1 = Z_{meca}$ à partir de l'impédance électrique Z_{charge} par la relation de l'Eq. 39.

$$Z_1 = Z_{meca} = \frac{4K_0^2}{k_q h} C_0 \omega Z_{charge} = K Z_{charge} \quad \text{Eq. 39}$$

Effet d'inertie associé à l'état de surface du transducteur

Certaines publications font état de l'impact de l'état de surface des électrodes sur la mesure des propriétés des fluides complexes à l'aide d'un système de microbalance à quartz (QCM) [61]–[63]. En effet, il a été démontré que pour la mesure d'un fluide Newtonien de masse volumique ρ_{fl} et de viscosité η_{fl} , les parties réelles et imaginaires de l'impédance mécanique sont censées être égales (Eq. 40) [39], ce qui n'est pas le cas dans la pratique, puisque la partie imaginaire est supérieure à celle réelle.

$$Z_{meca} = \sqrt{\rho_{fl} \omega \frac{\eta_{fl}}{2}} + j \sqrt{\rho_{fl} \omega \frac{\eta_{fl}}{2}} \quad \text{Eq. 40}$$

La Figure V présente la situation : les cavités dues à l'état de surface des électrodes piègent une certaine quantité de fluide qui se retrouve entraînée de façon synchrone lors du cisaillement. Cette « lame de fluide peut être associée au dépôt d'un film », de hauteur h_{eff} , plus ou moins rigide, dont l'impédance mécanique est donnée par l'Eq. 41.

$$Z_L = j \omega \rho_{fl} h_{eff} \quad \text{Eq. 41}$$

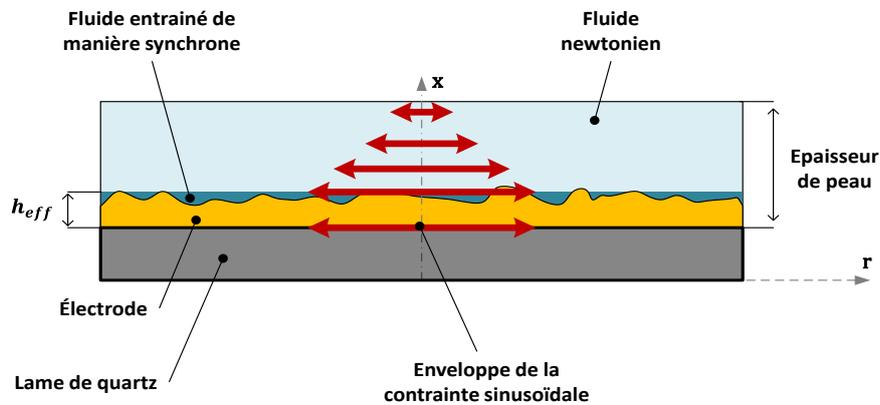


Figure V Effet d'inertie dû à l'état de surface des électrodes du quartz pour un fluide newtonien

Ceci revient à ajouter une inductance en série dans la branche dynamique du modèle électrique dont la valeur L_i est donnée par l'Eq. 42.

$$L_i = \frac{\pi}{(2n + 1)\omega_0} \frac{1}{4K_0^2 C_0} \rho_{fl} h_{eff} \quad \text{Eq. 42}$$

L'usage de l'ajout d'une inductance est justifié dans la littérature car l'effet de masse Δm ne joue que sur la partie imaginaire de l'impédance mesurée, ce qui correspond à un pur décalage en fréquence

Δf qui se retrouve par l'Eq. 43. Cet effet de masse n'est rien d'autre qu'une adaptation de l'équation de Sauerbrey (Eq. 44) à notre modèle d'extraction des paramètres microrhéologiques.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{Im(Z_m)}{\pi Z_q} \quad \text{Eq. 43}$$

$$\Delta f = -\Delta m \frac{2(2n+1)^2 f_0^2}{Z_q} \quad \text{Eq. 44}$$

Ainsi, l'expression de l'impédance mesurée pour un fluide Newtonien étant dans la pratique celle de l'Eq. 45, il est possible de mesurer cet effet de masse en retranchant simplement la partie réelle à la partie imaginaire. D'un point de vue expérimental, il suffira de calibrer le quartz par la mesure d'un fluide Newtonien avant la mesure du fluide complexe à caractériser, à condition que les macromolécules de ce dernier ne puissent être piégées dans les cavités. Par ailleurs, ceci revient à supposer que l'effet d'inertie est constant tout au long de l'expérience.

$$Z_{meca} = \left(\sqrt{\rho_{fl}\omega \frac{\eta_{fl}}{2}} + j \left(\sqrt{\rho_{fl}\omega \frac{\eta_{fl}}{2}} + \omega \rho_{fl} h_{eff} \right) \right) \quad \text{Eq. 45}$$

Effet de rigidité ajouté associé aux propriétés diélectriques du milieu à caractériser

Outre l'effet d'inertie associé à l'état de surface, de nombreuses études relatent un couplage électromécanique de la branche statique sur la branche motionnelle sous le nom de *rigidification piézoélectrique*, ou *piezoelectric stiffening* [48]. Ce phénomène est lié aux forces électromagnétiques qui s'exercent sur les électrodes du quartz et apportent une charge supplémentaire qui s'oppose à la vibration de ce dernier. Il est d'autant plus important à prendre en compte que le fluide à caractériser est conducteur. En effet, pour un fluide non conducteur, l'effet de rigidification piézoélectrique reste faible et surtout constant lors de l'expérience : il est donc possible d'en faire abstraction par la différence entre les mesures à vide et en charge. Par contre, lorsque le fluide est porteur de charges, les lignes du champ d'induction sont modifiées et il n'est plus possible de considérer l'effet comme constant. Les différentes situations sont représentées aux Figure VI et Figure VII. Ce phénomène implique une mésestimation des propriétés viscoélastiques du fluide s'il n'est pas pris en compte.

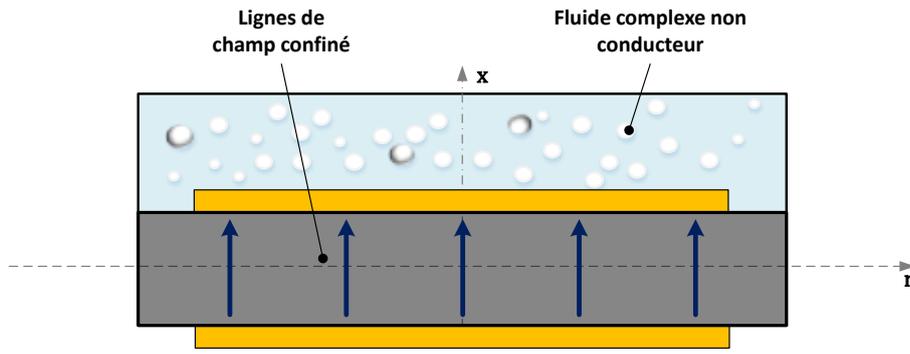


Figure VI Champ d'induction pour un quartz chargé par un fluide non conducteur

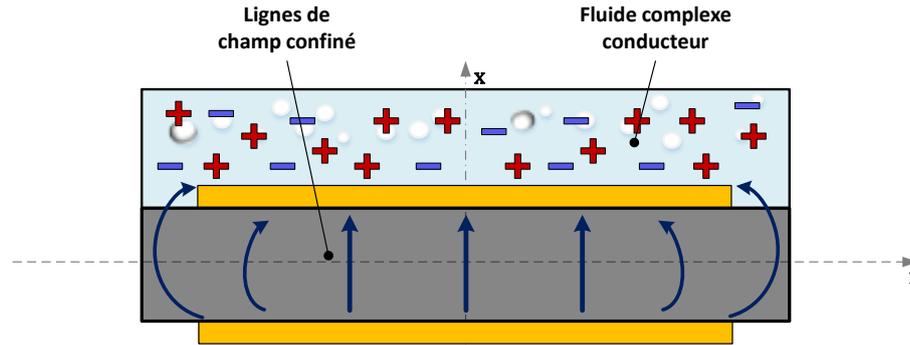


Figure VII Champ d'induction pour un quartz chargé par un fluide conducteur

Une solution élégante et qui permet de rester dans le cadre des calculs présentés jusqu'ici, consiste à considérer un transducteur effectif, dont les propriétés diélectriques incluent les pertes imputées à la mise en contact du fluide conducteur [39]. La permittivité diélectrique ainsi que le module élastique complexe dudit transducteur sont données par l'Eq. 46.

$$\epsilon_{eff}^* = \epsilon' - j \epsilon'' \text{ et } G_{qeff}^* = \mu_q + j\omega\eta_q \quad \text{Eq. 46}$$

Dans ce transducteur effectif, le champ d'induction D est à nouveau supposé uniforme et constant entre les électrodes de surface A . Le courant I circulant dans le substrat fictif et l'impédance électrique de ce dernier sont donnés par l'Eq. 47 et l'Eq. 48. L'impédance statique Z_0 résulte de l'association en parallèle du condensateur C_0 du modèle classique avec une résistance R_0 représentant les pertes diélectriques. Notons que la valeur de la capacité est différente de celle du quartz seul et que la résistance est inversement proportionnelle à la fréquence d'excitation. Du fait de la mise en parallèle, plus la valeur de R_0 est faible, plus le fluide engendre des pertes.

$$I = j\omega DA \quad \text{Eq. 47}$$

$$Z_0 = \frac{1}{j\omega \frac{\epsilon' A}{h} + \frac{\omega \epsilon'' A}{h}} = \frac{1}{j\omega C_0 + \frac{1}{R_0}} \quad \text{Eq. 48}$$

Du fait de la prise en compte des pertes électriques et mécaniques, l'équation de propagation des ondes (Eq. 49) dans le substrat est elle aussi modifiée par rapport au modèle classique. Elle permet de définir un nouveau vecteur d'onde effectif (Eq. 50), ainsi qu'une impédance mécanique effective du transducteur (Eq. 51).

$$\rho_q \frac{\partial^2 v(t)}{\partial t^2} - \left(\mu_q + j\omega\eta_q + \frac{e_q^2}{\epsilon' - j\epsilon''} \right) \frac{\partial^2 v(t)}{\partial x^2} = 0 \equiv \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 v(t)}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 v(t)}{\partial x^2} = 0 \quad \text{Eq. 49}$$

$$k_{qeff}^* = \omega \rho_q^{\frac{1}{2}} \left(\mu_q + j\omega\eta_q + \frac{e_q^2}{\epsilon' - j\epsilon''} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 50}$$

$$Z_{qmeff}^* = \sqrt{\rho_q \left(\mu_q + j\omega\eta_q + \frac{e_q^2}{\epsilon' - j\epsilon''} \right)} \quad \text{Eq. 51}$$

Si les équations des contraintes mécaniques seules ne changent pas, celle de la contrainte totale exercée sur le transducteur doit prendre en compte la modification de l'impédance statique. En conséquence la nouvelle contrainte totale exercée sur une des faces s'exprime par l'Eq. 52, et le modèle de Mason devient celui de la Figure VIII.

$$\sigma_{i\ total} = j Z_{qmeff}^* \left(v_i \tan \left(\frac{k_{qeff}^* h}{2} \right) - \frac{1}{\sin(k_{qeff}^* h)} (v_1 + v_2) \right) + \frac{e_q}{h} \left(U - \frac{e_q}{\epsilon_{eff}^*} \frac{v_1 + v_2}{j\omega} \right) \quad \text{Eq. 52}$$

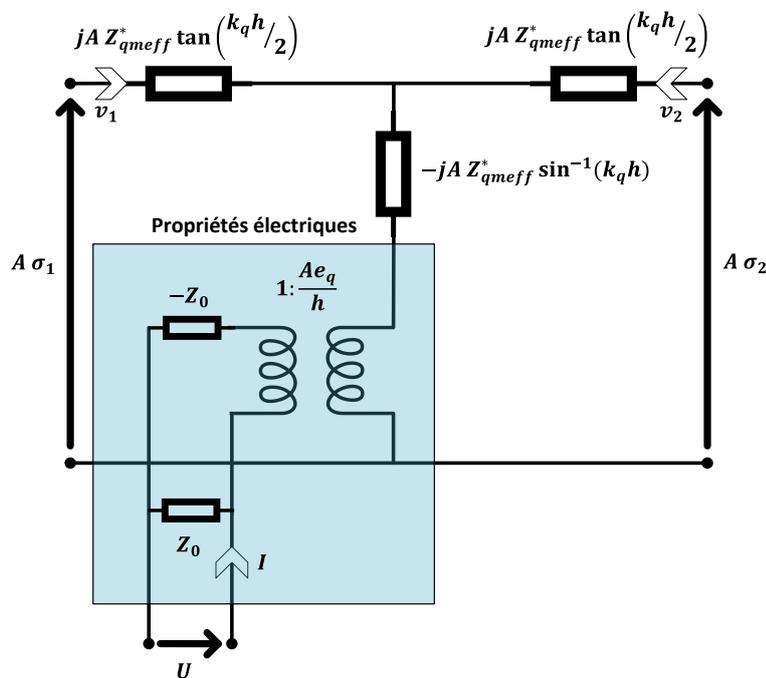


Figure VIII Modèle de Mason prenant en compte les pertes diélectriques

La résolution du système d'équation reliant les contraintes et la tension aux bornes du quartz est similaire à celle du modèle classique et permet d'obtenir l'impédance d'entrée du transducteur effectif dont une seule électrode est mise en contact avec le milieu comme étant celle de l'Eq. 53.

$$Z_e = Z_0 \left(1 + \frac{K_{eff}^2}{k_{qeff}^* h} \frac{2 \tan\left(\frac{k_{qeff}^* h}{2}\right) - j \frac{Z_1}{Z_{qmeff}^*}}{j \frac{Z_1}{Z_{qmeff}^*} \frac{1}{\tan(k_{qeff}^* h)} - 1} \right) \quad \text{Eq. 53}$$

À nouveau, cette expression met en évidence l'existence de deux branches. La première est liée aux effets diélectriques et correspond à la branche statique du modèle classique ; la seconde correspond à la branche motionnelle. Pour cette dernière, il est possible de développer le terme en tangente autour de la résonance, et de retrouver le modèle à éléments localisés. La différence fondamentale provient du fait de la prise en compte d'un couplage de la branche statique dans la branche dynamique puisque l'expression de l'impédance motionnelle à vide est approchée par l'Eq. 54 qui fait apparaître un terme dépendant de Z_0 .

$$Z_m^0 \cong \frac{(2n+1)^2 \pi^2 h}{8e_q^2} \frac{h}{A} \eta_q + j \frac{h^2}{8e_q^2} \frac{h}{A} \rho_q \omega + \frac{1}{j} \frac{(2n+1)^2 \pi^2 h}{8e_q^2} \frac{h}{A} \mu_q \frac{1}{\omega} + Z_0 \left(\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{8} - 1 \right) \quad \text{Eq. 54}$$

Le développement de cette dernière expression permet de remplacer la résistance et le condensateur à vide par des composants effectifs dont la valeur est liée à la fois aux effets mécaniques et électriques comme explicité dans l'Eq. 55. Les expressions de la résistance effective et de la capacité effective, qui correspond en réalité à l'association de deux capacités en parallèle, sont données par le système de l'Eq. 56 avec $Q_0 = R_0 C_0 \omega$ le facteur de qualité de la branche statique et le terme $\beta_n = \left(\frac{(2n+1)\pi^2}{8} - 1 \right)$.

$$Z_m^0 \cong R_1 + jL_1\omega + \frac{1}{jC_1\omega} + \beta_n Z_0 = R_{1eff} + jL_1\omega + \frac{1}{jC_{1eff}\omega} \quad \text{Eq. 55}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{1eff} = \frac{(2n+1)^2 \pi^2 h}{8e_q^2} \frac{h}{A} \eta_q + R_0 \frac{\beta_n}{1 + Q_0^2} \\ \frac{1}{jC_{1eff}\omega} = \frac{1}{j} \frac{(2n+1)^2 \pi^2 h}{8e_q^2} \frac{h}{A} \mu_q \frac{1}{\omega} + \frac{1}{j} \frac{1}{C_0} \frac{\beta_n Q_0^2}{1 + Q_0^2} \frac{1}{\omega} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 56}$$

En conséquence, le schéma du circuit à éléments localisés complet, c'est-à-dire permettant de modéliser le quartz en contact avec un matériau conducteur et prenant en compte les effets d'inertie liés

à l'état de surface des électrodes est celui de la Figure IX. Il sera par la suite appelé modèle BVDIE (Butterworth Van Dyke - Inertie - diÉlectrique).

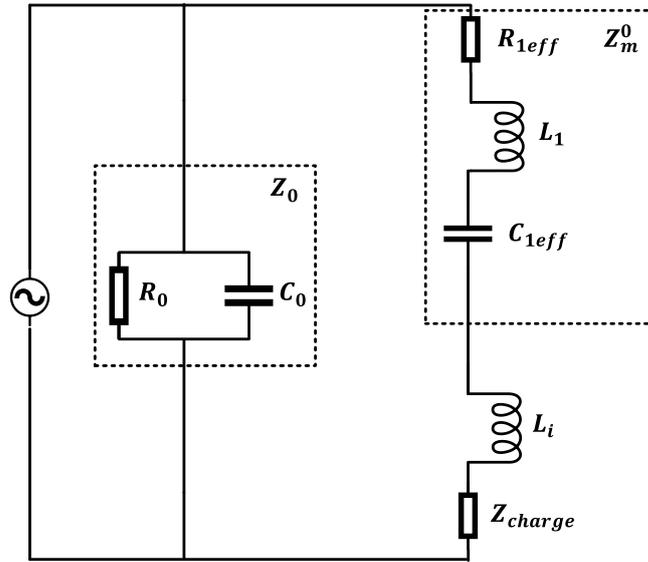


Figure IX Modèle BVDIE complet (prenant en compte les effets de rugosité des électrodes et les pertes diélectriques)

1.4.3 Extraction des paramètres du modèle par ajustement complexe

Pour extraire les paramètres du modèle, il est préférable de mesurer l'admittance d'entrée aux bornes du quartz pour s'extraire du niveau de bruit de mesure autour de l'antirésonance. L'expression de l'admittance du modèle BVDIE obtenu précédemment est donnée par l'Eq. 57.

$$Y_e = \frac{1}{Z_e} = G_e + j B_e = \frac{1}{R_0} + j C_0 \omega + \left(R_1 + j L_1 \omega + \frac{1}{j C_1 \omega} + \beta_n Z_0 + R_{charge} + j X_{charge} + j L_i \omega \right)^{-1} \quad \text{Eq. 57}$$

L'allure de la courbe de l'admittance dans le plan complexe est donnée par l'Eq. 58 qui fait apparaître que les parties réelle G_e et imaginaire B_e évoluent autour d'un cercle dont le centre et le rayon dépendent des pertes mécaniques R_{charge} , des pertes électriques R_0 et du coefficient de qualité électrique $Q_0 = R_0 C_0 \omega$.

$$\left(G_e - \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{2} \left(R_1 + \alpha_n \frac{R_0}{Q_0^2 + 1} + R_{charge} \right)^{-1} \right) \right)^2 + (B_e - C_0 \omega)^2 = \left(\frac{1}{2} \left(R_1 + \alpha_n \frac{R_0}{Q_0^2 + 1} + R_{charge} \right)^{-1} \right)^2 \quad \text{Eq. 58}$$

Ainsi l'allure du cercle, sa position et son diamètre sont-ils dépendants à la fois des propriétés mécaniques du quartz et du matériau mis en contact, mais aussi des propriétés électriques et donc des

pertes engendrées par ce dernier. Il est donc possible d'extraire les différents paramètres du modèle à l'aide d'une simple méthode graphique.

Une autre solution, plus facile à implémenter numériquement, consiste à appliquer la transformée de Laplace à l'expression de l'admittance puis à retrouver, par ajustement complexe, les pôles et les zéros de la fonction de transfert ainsi obtenue. L'expression de l'admittance ($Y_e = (Z_e)^{-1}$) est donnée par l'Eq. 59 où z_i et p_i sont respectivement les zéros et les pôles de la fonction, s étant la variable utilisée dans le domaine de Laplace. Les expressions de ces pôles et zéros, obtenues par identification avec l'Eq. 57, sont données dans les systèmes des Eq. 60 et Eq. 61.

$$Y_e = \frac{z_1 s^3 + z_2 s^2 + z_3 s + z_4}{p_1 s^2 + p_2 s + p_3} \quad \text{Eq. 59}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z_1 = R_0 C_0 C_1 \left(L_1 + L_i + \beta_n \frac{R_0^2 C_0}{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2} + \frac{X_{charge}}{\omega} \right) \\ z_2 = R_0 C_0 C_1 \left(R_1 + \frac{R_0}{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2} + R_{charge} \right) + C_1 \left(L_1 + L_i + \beta_n \frac{R_0^2 C_0}{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2} + \frac{X_{charge}}{\omega} \right) \\ z_3 = R_0 (C_0 + C_1) + \left(R_1 + \frac{R_0}{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2} + R_{charge} \right) C_1 \\ z_4 = 1 \end{array} \right. \quad \text{Eq. 60}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = C_1 \left(L_1 + L_i + \beta_n \frac{R_0^2 C_0}{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2} + \frac{X_{charge}}{\omega} \right) \\ p_2 = R_0 C_1 \left(R_1 + \frac{R_0}{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2} + R_{charge} \right) \\ p_3 = R_0 \end{array} \right. \quad \text{Eq. 61}$$

Au final, il est possible de retrouver R_{charge} et X_{charge} en résolvant les systèmes précédents puis de remonter au module de cisaillement \tilde{G}_{mat}^* par l'Eq. 62. Par ailleurs, en gardant à l'esprit que le transducteur présente malgré tout peu de pertes électriques et mécaniques, le coefficient de conversion électromécanique peut se simplifier pour donner l'Eq. 63.

$$Z_{charge} \cong \frac{j(2n+1)\pi Z_0 \rho_{mat}}{4K_{eff}^2 Z_{qmeff}^*} \left(\sqrt{\frac{(|\tilde{G}_{mat}^*(\omega)| + G'_{mat}(\omega))}{2\rho_{mat}}} + \left(j \sqrt{\frac{(|\tilde{G}_{mat}^*(\omega)| - G'_{mat}(\omega))}{2\rho_{mat}}} + \omega h_{eff} \right) \right) \quad \text{Eq. 62}$$

$$Z_{charge} \cong \frac{h^2 \rho_{mat}}{4e_q^2 A} \left(\sqrt{\frac{(|\tilde{G}_{mat}^*(\omega)| + G'_{mat}(\omega))}{2\rho_{mat}}} + \left(j \sqrt{\frac{(|\tilde{G}_{mat}^*(\omega)| - G'_{mat}(\omega))}{2\rho_{mat}}} + \omega h_{eff} \right) \right) \quad \text{Eq. 63}$$

1.5 En conclusion : relier l'instrumentation à l'analyse sensorielle, l'enjeu de la thèse

L'analyse sensorielle permet d'obtenir des données de qualité proches de celles de la métrologie quant à l'évaluation des propriétés organoleptiques des produits cosmétiques. Ceci dit, elle ne permet pas de prédire la sensation générée à l'application chez le consommateur. À ce jour, les études menées se basent sur une analyse statistique alors qu'il serait sûrement possible de suivre un raisonnement hypothético-déductif à partir du sens physique de grandeurs sélectionnées pour leur pertinence quant aux descripteurs à évaluer.

L'ambition de cette thèse est précisément de mettre au point une instrumentation multimodale tenant compte des interactions produit/peau à différentes échelles. L'approche choisie doit rester humble et méthodique face à l'ampleur de cette tâche. Plusieurs étapes ont été fixées. La première consiste à compléter les analyses rhéologiques des produits seuls et leurs corrélations sensorielles déjà réalisées par d'autres partenaires à l'aide de mesures microrhéologiques dans une approche multi-échelle. Dans une seconde étape, plus prospective, il s'agit de mettre en place un nouvel instrument incluant un biocapteur dédié à l'étude microrhéologique *ex vivo* des interactions produit/peau à partir d'explants de peau maintenus en survie [64]. Cette étape suppose d'abord une adaptation de la technique de mesure et du développement d'un système fluide de maintien en survie pour l'étude temporelle de l'évolution viscoélastique de la peau avant et après application.

Plusieurs limites sont à prévoir pour borner le travail à effectuer. Tout d'abord l'universalité des résultats obtenus est conditionnée par les références utilisées dans les études sensorielles : si les panels, bien que différents, sont formés de la même façon et évaluent des descripteurs similaires dans un référentiel identique, alors les résultats sont comparables d'un panel à un autre. Malheureusement, si les organismes de normalisation tendent à améliorer la répétabilité des panels et le maintien de leurs performances dans le temps, la dynamique de travail ne va pas dans le sens de l'universalisation des résultats d'un panel à un autre, ceci pour des raisons de propriété industrielle. Par ailleurs, il faut noter que les panelistes sont sélectionnés sur leurs performances sensibles mais sans critères quant à leurs phototypes ou la physiologie de leurs peaux de manière générale, puisque l'entraînement écrase cette variabilité inter-panelistes. La mesure instrumentale ne permet pas ce lissage, il est donc possible que nos mesures soient porteuses de plus d'informations que nécessaire pour les relier aux données sensorielles. C'est d'ailleurs peut-être un élément qui explique les différences de résultats entre panel expert et panel naïf. Dans notre cas, il est possible de se rassurer en se rappelant que la sensation est

modulée par la culture du sujet : le référentiel d'étude sensoriel étant défini par des personnes de culture occidentale, et les mesures sur explants de peau étant majoritairement réalisées sur des explants de phototype I à III, donc supposément de la même culture, il y a une chance non négligeable pour que les mesures instrumentales et sensorielles soient correspondantes. Enfin, même notre approche qui prétend se démarquer des statistiques est bien obligée d'y recourir pour trouver des corrélations entre données instrumentales et sensorielles. Les résultats que nous obtiendrons par la suite seront donc à relativiser en fonction du nombre de produits testés pour le nombre de données à corrélérer.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] I. D. Stephen, M. J. Law Smith, M. R. Stirrat, and D. I. Perrett, "Facial Skin Coloration Affects Perceived Health of Human Faces", *Int. J. Primatol.*, vol. 30, no. 6, pp. 845–857, Dec. 2009.
- [2] R. Korichi, D. Pelle-De-Queral, G. Gazano, and A. Aubert, "Why women use makeup: Implication of psychological traits in makeup functions", *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 156–157, Apr. 2009.
- [3] S. A. Holme, P. E. Beattie, and C. J. Fleming, "Cosmetic camouflage advice improves quality of life", *Br. J. Dermatol.*, vol. 147, no. 5, pp. 946–949, Nov. 2002.
- [4] C. Kan and S. Kimura, "Psychoneuroimmunological Benefits of Cosmetics", *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, vol. 29, no. 3, pp. 242–251, 1995.
- [5] K. Beri, "Skin microbiome & host immunity: applications in regenerative cosmetics & transdermal drug delivery", *Futur. Sci. OA*, vol. 4, no. 6, p. FSO302, Jul. 2018.
- [6] A. Giboreau, C. Garrel, and H. Nicod, "Le profil sensoriel : un outil au service du Marketing", *Revue française du Marketing*, vol. 196, no. 1/5, pp. 5–17, 2004.
- [7] B. Galdorfini, M. G. J. de Almeida, M. Antonio, and V. L. Borges Isaac, "Cosmetics' Quality Control", in *Latest Research into Quality Control*, InTech, 2012.
- [8] A.-M. Pense-Lheritier, "Évaluation sensorielle et produits cosmétiques", *Tech. l'Ingénieur*, vol. J2244, no. V1, pp. 1–19, 2016.
- [9] AFNOR, "NF EN ISO 5492 : Analyse sensorielle, Vocabulaire." 2009.
- [10] AFNOR, "NF ISO 6658 - Analyse sensorielle, méthodologie, lignes directrices générales." 2017.
- [11] N. O. Schwartz, "Adaptation of the sensory texture profile method to skin care products", *J. Texture Stud.*, vol. 6, no. 1, pp. 33–42, Mar. 1975.
- [12] AFNOR, *Analyse sensorielle - Guide d'application des normes de l'analyse sensorielle aux produits cosmétiques*, GA V09-027. 2012.
- [13] J. Murray, C. Delahunty, and I. Baxter, "Descriptive sensory analysis: past, present and future", *Food Res. Int.*, vol. 34, no. 6, pp. 461–471, Jan. 2001.
- [14] H. Stone, J. L. Sidel, and J. Bloomquist, "Quantitative Descriptive Analysis", in *Descriptive Sensory Analysis in Practice*, Trumbull, Connecticut, USA: Food & Nutrition Press, Inc., pp. 53–69.
- [15] G. V. Civille and C. A. Dus, "Evaluating tactile properties of skincare products : a descriptive analysis technique", *Cosmet. Toilet.*, vol. 106, no. 5, pp. 83–88, 1991.
- [16] ASTM International, "ASTM E1490 - 11, Standard Guide for Two Sensory Descriptive Analysis Approaches for Skin Creams and Lotions." 2011.
- [17] AFNOR, "NF EN ISO 8586 - Analyse sensorielle, Lignes directrices générales pour la sélection, l'entraînement et le contrôle des sujets qualifiés et sujets sensoriels experts." 2014.
- [18] A. M. Muñoz and G. V. Civille, "Universal, product and attribute specific scaling and the development of common lexicons in descriptive analysis", *J. Sens. Stud.*, vol. 13, no. 1, pp. 57–75, Apr. 1998.

- [19] B. Thuillier, D. Valentin, R. Marchal, and C. Dacremont, "Pivot© profile: A new descriptive method based on free description", *Food Quality and Preference*, vol. 42, pp. 66–77, 2015.
- [20] E. Merat, N. Chevrot, and C. Taillebois, "The Holistic PIVOT© Profile: How Ingredients Influence Sensoriality", *SOFWJournal*, vol. 142, pp. 40–46, 2016.
- [21] A. S. Szczesniak, "Correlating sensory with instrumental texture measurements: an overview of recent developments", *J. Texture Stud.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–15, Mar. 1987.
- [22] J. N. Sofos, "Effects of Reduced Salt (NaCl) Levels on Sensory and Instrumental Evaluation of Frankfurters", *J. Food Sci.*, vol. 48, no. 6, pp. 1692–1696, Nov. 1983.
- [23] P. L. Brady and M. E. Hunecke, "Correlations of Sensory and Instrumental Evaluations of Roast Beef Texture", *J. Food Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 300–303, Aug. 2006.
- [24] B. W. Barry and A. J. Grace, "Sensory Testing of Spreadability: Investigation of Rheological Conditions Operative during Application of Topical Preparations", *J. Pharm. Sci.*, vol. 61, no. 3, pp. 335–341, Mar. 1972.
- [25] R. Brummer and S. Godersky, "Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin", in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, vol. 152, no. 1–2, pp. 89–94.
- [26] M. R. Wegener, "A psycho-rheological study of skin-feel", University of Bristol, Faculty of Science, 1997.
- [27] A. DiMuzio, E. S. Abrutyn, and M. Y. Cantwell, "Correlating Sensory Perception to the rheological parameters of emulsions: A predictive model for future product development?", *J. Cosmet. Sci.*, 2005.
- [28] M. E. Parente, A. Gambaro, and G. Ares, "Sensory characterization of emollients", *J. Sens. Stud.*, vol. 23, no. 2, pp. 149–161, Apr. 2008.
- [29] R. E. Greenaway, "Psychorheology of skin cream", University of Nottingham, 2010.
- [30] S. Nacht, J.-A. Close, D. Yeung, and E. H. Gans, "Skin friction coefficient: changes induced by skin hydration and emollient application and correlation with perceived skin feel", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 32, pp. 55–65, 1981.
- [31] M. Lodén, H. K. A. N. Olsson, L. Skare, T. Axéll, A. H. Ab, and M. L. N., "Instrumental and sensory evaluation of the frictional response of the skin following a single application of five moisturizing creams", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 43, no. 1, pp. 13–20, 1992.
- [32] M. Lukic, I. Jaksic, V. Krstonosic, N. Cekic, and S. Savic, "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.*, vol. 34, no. 2, pp. 140–149, Apr. 2012.
- [33] P. Dubuisson, C. Picard, M. Grisel, and G. Savary, "How does composition influence the texture of cosmetic emulsions?", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 536, pp. 38–46, Jan. 2018.
- [34] H. Abdi and L. J. Williams, "Principal component analysis", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*. 2010.
- [35] T. F. Tadros, S. Léonard, C. Verboom, V. Wortel, M.-C. Taelman, and F. Roschztardt, "Correlation of 'Body Butter' Texture and Structure of Cosmetic Emulsions with Their Rheological Characteristics", in *Colloid*

Stability, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 127–144.

- [36] J. Touryan and Y. Dan, “Analysis of sensory coding with complex stimuli”, *Current Opinion in Neurobiology*. 2001.
- [37] F. McGlone and D. Reilly, “The cutaneous sensory system”, *Neurosci. Biobehav. Rev.*, vol. 34, no. 2, pp. 148–159, Feb. 2010.
- [38] S. S. Stevens, “On the psychophysical law”, *Psychol. Rev.*, vol. 64, no. 3, pp. 153–181, 1957.
- [39] C. Ould Ehssein, “Système instrumental pour la rhéologie ultrasonore”, Université de Cerg-Pontoise, 2006.
- [40] A. Arnaud, *Piezoelectric Transducers and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [41] E. Benes, M. Gröschl, W. Burger, and M. Schmid, “Sensors based on piezoelectric resonators”, “*Sensors and Actuators, A: Physical.*” 1995.
- [42] E. Benes, M. Gröschl, and F. Seifert, “Comparison between B AW and SAW sensor principles”, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 1998.
- [43] G. N. M. Ferreira, A.-C. Da-Silva, and B. Tomé, “Acoustic wave biosensors: physical models and biological applications of quartz crystal microbalance”, *Trends Biotechnol.*, vol. 27, no. 12, pp. 689–97, Dec. 2009.
- [44] B. Drafts, “Acoustic wave technology sensors”, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 49, no. 4, pp. 795–802, Apr. 2001.
- [45] M. J. Vellekoop, “Acoustic wave sensors. Theory, design and physicochemical applications”, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 63, no. 1, p. 79, Sep. 1997.
- [46] R. Lucklum and P. Hauptmann, “Quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification”, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2000.
- [47] M. Cassiède, J. H. Paillol, J. Pauly, and J.-L. Daridon, “Electrical behaviour of AT-cut quartz crystal resonators as a function of overtone number”, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 159, no. 2, pp. 174–183, May 2010.
- [48] D. Johannsmann, *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [49] C. BehlIng, R. Lucklum, and P. Hauptmann, “The non-gravimetric quartz crystal resonator response and its application for determination of polymer shear modulus”, *Meas. Sci. Technol.*, 1998.
- [50] K. Kanazawa and N. J. Cho, “Quartz crystal microbalance as a sensor to characterize macromolecular assembly dynamics”, *Journal of Sensors*. 2009.
- [51] E. J. Calvo, R. Etchenique, P. N. Bartlett, K. Singhal, and C. Santamaria, “Quartz crystal impedance studies at 10 MHz of viscoelastic liquids and films”, *Faraday Discuss.*, 1997.
- [52] B. Jakoby *et al.*, “Miniaturized sensors for the viscosity and density of liquids - Performance and issues”, in *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2010.
- [53] F. Eggers and T. Funck, “Method for measurement of shear-wave impedance in the MHz region for liquid

samples of approximately 1 ml”, *J. Phys. E.*, 1987.

- [54] M. Yang, M. Thompson, and W. C. Duncan-Hewitt, “Interfacial Properties and the Response of the Thickness-Shear-Mode Acoustic Wave Sensor in Liquids”, *Langmuir*, 1993.
- [55] F. Li, J. H.-C. Wang, and Q.-M. Wang, “An acoustic wave biosensor for probing the viscoelastic properties of living cells - art. no. 62180N”, in *Chemical and Biological Sensing VII*, 2006, vol. 6218, p. N2180.
- [56] J. Wegener, J. Seebach, A. Janshoff, and H. J. Galla, “Analysis of the composite response of shear wave resonators to the attachment of mammalian cells”, *Biophys. J.*, 2000.
- [57] Piyushkumar Shah, R. Lec, and Sun Jong Kwoun, “Modeling A Piezoelectric TSM Sensor to study Kinetics of Multi-layer Biosensing Structure”, 2006.
- [58] W. P. Mason, “Piezoelectricity, its history and applications”, *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 70, no. 6, pp. 1561–1566, Dec. 1981.
- [59] D. Royer and E. Dieulesaint, “Ondes élastiques dans les solides -Tome 2”, *Masson*. 2000.
- [60] V. E. Granstaff and S. J. Martin, “Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers”, *J. Appl. Phys.*, 1994.
- [61] L. A. Theisen, S. J. Martin, and A. R. Hillman, “A Model for the Quartz Crystal Microbalance Frequency Response to Wetting Characteristics of Corrugated Surfaces”, *Anal. Chem.*, 2004.
- [62] M. V. Voinova, M. Jonson, and B. Kasemo, ““Missing mass’ effect in biosensor’s QCM applications”, *Biosens. Bioelectron.*, 2002.
- [63] N. J. Cho, J. N. D’Amour, J. Stalgren, W. Knoll, K. Kanazawa, and C. W. Frank, “Quartz resonator signatures under Newtonian liquid loading for initial instrument check”, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007.
- [64] R. Besse, J.-Y. Le Huerou, S. Serfaty, and E. Lati, “TSM biosensor to ex-vivo characterize the viscoelastic properties of skin”, WO/2016/198483, 2016.

Chapitre 2 Caractériser la structure des cosmétiques : la rhéologie multi-échelle

Comme le montre le chapitre précédent, accéder à des informations sensorielles, donc macroscopiques, à partir de mesures instrumentales n'est pas chose aisée, notamment par l'échelle d'investigation qui est incontestablement limitée. De plus, lorsqu'on souhaite corrélérer ces données à une perception cognitive, l'intégration faite par le cerveau pour qualifier un produit à partir des informations multiphysiques dont il dispose (en lien avec la vision, le toucher, l'odorat) est en toute rigueur incontournable. D'un point de vue sensorialité par exemple, la texture est définie par l'ensemble des propriétés géométriques et mécaniques perceptibles par le système sensoriel, hors gustatif. La caractérisation microrhéologique des propriétés structurelles des produits cosmétiques peut alors apporter des informations complémentaires mais qui restent insuffisantes. Quand bien même elles sont complétées par l'utilisation de plusieurs instruments de nature différente, l'information multimodale récupérée reste discrétisée quel que soit l'espace considéré (temporel, dimensionnel, visuel, olfactif, tactile, etc.). D'un point de vue méthodologique et obligatoirement simpliste, la démarche consiste à : (i) récupérer par le nouvel instrument le maximum de points dans un espace vectoriel dont le noyau est mal défini (l'intégration multiphysique faite par le cerveau n'étant pas connue) ; (ii) trouver des liens entre ces mesures instrumentales et les mesures sensorielles pour en déduire des qualificatifs intrinsèques des produits.

L'approche la plus simple, proposée dans ce chapitre, pour relever en partie ce défi est d'accéder à des mesures spatio-temporelles les plus fiables possibles décrivant des caractéristiques mécaniques directement liées au toucher. Compte tenu des produits cosmétiques à étudier, une caractérisation macroscopique monomodale rendant compte des mouvements d'ensemble, telle que la rhéologie usuellement pratiquée, ne peut suffire à décrire leur structure par exemple. Ce sont en effet des matériaux complexes⁷ composés de macromolécules immergées dans un ou plusieurs fluides. Ces macromolécules agissent les unes avec les autres ainsi qu'avec les différentes phases au travers d'interactions d'origine mécanique, électrique et chimique. À défaut d'une approche multimodale, l'étude multi-échelle des milieux complexes par la mécanique des fluides et la théorie de l'élasticité peut s'avérer particulièrement adaptée pour extraire quelques signatures rhéologiques pertinentes [1]-[3]. L'analyse des contraintes et déformations sous sollicitation mécanique contrôlée doit rendre compte de l'interdépendance des propriétés d'écoulement et de rigidité, qui sont les propriétés mises en jeu lors de

⁷ Matière considérée comme une matière molle multiphasique entre la physique des liquides et la physique des solides.

l'application de cosmétiques sur la peau, de l'ensemble fluide complexe-structures immergées. Une mesure à différentes échelles de ces interactions permet alors une caractérisation structurale et comportementale plus complète [4].

C'est pourquoi le présent chapitre est consacré à cette caractérisation multi-échelle, l'accent étant porté sur l'utilisation de la technique de mesure microrhéologique ultrasonore présentée précédemment. L'enjeu est d'accéder, dans un premier temps, aux propriétés viscoélastiques à une échelle mésoscopique complémentaire à celles classiquement utilisées, pour enfin extraire une loi d'échelle allant jusqu'au sensoriel. Pour y parvenir, nous utiliserons des produits fournis par différents partenaires (Laboratoires URCOM⁸, SEPPIC, EBI⁹) et qui ont fait l'objet d'études sensorielles instrumentées.

2.1 Les produits cosmétiques : des milieux complexes évolutifs

Hormis les poudres, les produits cosmétiques sont généralement des fluides complexes qui peuvent être sous la forme de solutions, de gels, d'émulsions ou de suspensions comme le montre la Figure X [5]. Du fait des interactions faibles qui permettent leur structuration et qui sont comparables à l'agitation thermique, ces matériaux sont sensibles aux sollicitations du milieu extérieur. Le caractère instable de ces systèmes colloïdaux justifie l'utilisation d'additifs tels que des polymères ou des tensioactifs modifiant leurs propriétés physico-chimiques et structurales finales. Ainsi, tous ces milieux sont constitués de macromolécules dont la dispersion et les interactions engendrent un milieu multiphasique. La phase majoritaire de ce dernier est appelée phase continue.

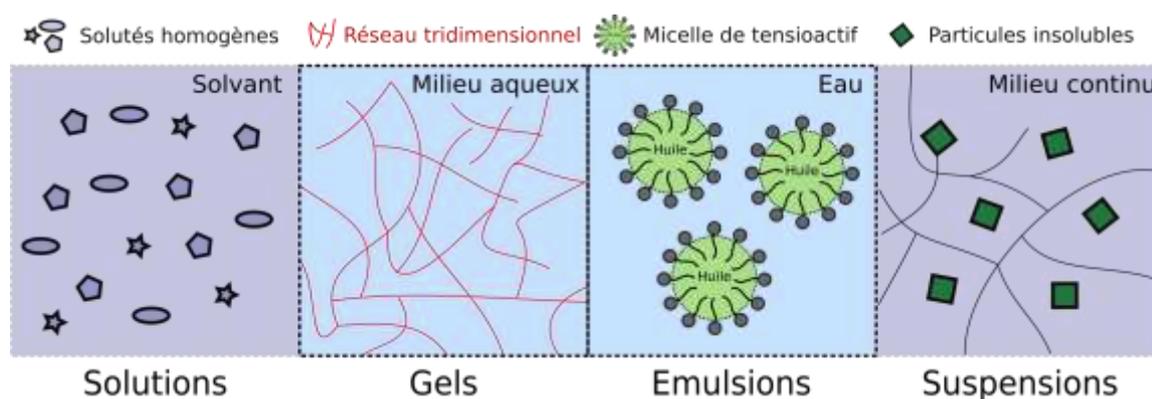


Figure X Schémas des différentes structures des produits cosmétiques

⁸ Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire.

⁹ École de Biologie Industrielle.

D'un point de vue physico-chimique les solutions en cosmétiques ne sont pas des mélanges homogènes à l'échelle moléculaire. Du fait de la faible solubilité des solutés incorporés, elles sont composées d'au moins deux phases distinctes dont l'une joue le rôle de phase dispersante : le solvant. Il n'est pas rare d'avoir recours à des excipients, tels que des tensioactifs ou des cyclodextrines¹⁰ pour faciliter la solubilisation par formation de micelles ou de complexes ioniques ou moléculaires servant d'hôtes à ces solutés. Les solutions peuvent servir soit de produit intermédiaire à intégrer à une formulation, soit de produits finis, notamment pour des fonctions détergentes. Les solutions moussantes sont particulièrement utilisées pour nettoyer les surfaces rugueuses/poreuses dans lesquelles les salissures sont incrustées.

Ces produits en phase sol sont différents des suspensions qui contiennent généralement des dispersions de particules fines solides et insolubles dans un liquide. Il est nécessaire, de même que pour les émulsions, de stabiliser ces systèmes par l'ajout de gélifiant. Comme les autres structures de produits cosmétiques, la phase dispersée (les particules) se distingue d'une phase continue (le liquide gélifié). Ces produits se retrouvent dans les fonds de teint, les vernis, mais aussi les gommages et les anti-transpirants.

Les gels sont faits d'un réseau tridimensionnel de polymères plongé dans une phase généralement aqueuse. La phase continue liquide empêche la condensation de la partie dispersée en masse compacte et la phase dispersée permet de contenir la phase liquide. Les gels peuvent être structurés par différents types de liaisons : les gels chimiques mettent en œuvre des liaisons covalentes, tandis que les gels physiques mettent en œuvre des liaisons faibles. Ces composés peuvent eux aussi être utilisés sous forme de produit intermédiaire ou fini. Dans le premier cas, ils servent à modifier la texture en jouant sur la notion de consistance et à améliorer la stabilité des produits dans lesquels ils sont incorporés. Sous forme de produits finis, ils servent de gelée démaquillante, de gel de rasage, etc.

Pour obtenir des crèmes, des laits, ou toute autre structure à base de liquides non miscibles (typiquement de l'eau et de l'huile), il est nécessaire de former des émulsions. C'est la viscosité de l'émulsion qui modifie sa dénomination : un lait est une émulsion fluide, alors qu'une crème est une émulsion épaisse, consistante. Ce sont des dispersions de gouttelettes, que nous nommerons micelles¹¹ par abus de langage, qui ont une taille caractéristique de l'ordre du micromètre dépendante du procédé

¹⁰ Une cyclodextrine est une molécule cyclique fermée permettant d'encapsuler d'autres molécules. Grossièrement, c'est un oligomère du glucose.

¹¹ Dans ce manuscrit, une micelle est une goutte de fluide stabilisée par des tensioactifs.

d'émulsification. Les différentes phases sont qualifiées d'aqueuse ou de grasse en fonction de leur composition. Ce sont des systèmes thermodynamiquement instables. Afin de prolonger leur longévité avant démixtion, il convient d'utiliser des tensioactifs qui sont dénommés émulsionnants et permettent de limiter les forces de répulsions entre molécules de polarités différentes grâce à leurs propriétés amphiphiles. Ce sont eux qui permettent de maintenir la phase dispersée sous forme de gouttelettes. Lorsque la phase continue est faite d'eau, on parle d'émulsion huile-dans-eau, sinon on parle d'émulsion eau-dans-huile. Pour une application commerciale, il est par ailleurs nécessaire de stabiliser ces systèmes et d'en modifier la texture par l'ajout de gélifiants, mais aussi d'y incorporer des conservateurs. Il existe des types d'émulsions plus complexes : les émulsions multiples, qui sont des systèmes colloïdaux dans lesquels les micelles sont eux-mêmes des émulsions, les émulsions foisonnées qui contiennent en plus une phase dispersée d'air, et les émulsions de Pickering, dont les micelles sont stabilisées par des particules solides plutôt que des tensioactifs. Ce dernier type d'émulsion présente l'avantage d'être moins agressifs pour la peau et permet un meilleur relargage d'actifs. Ces émulsions sont plus stables et la taille de leurs macromolécules peut atteindre jusqu'à un millimètre. Notons enfin que les microémulsions, qui sont obtenues par des procédés de formulation assez particuliers, sont quant à elles thermodynamiquement stables. Cette particularité est due à la taille des gouttelettes formées qui, contrairement à ce que leur nom laisse penser, est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La Figure XI représente les différents types d'émulsions qu'il est courant de rencontrer.

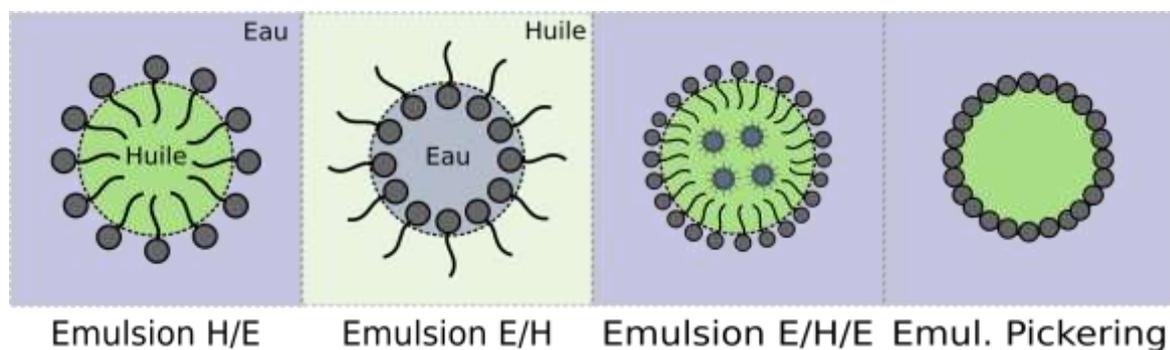


Figure XI Différents types d'émulsions

Tous les produits étudiés ont une des structures présentées précédemment. Ils seront plus précisément décrits au fur et mesure des études afin de faciliter l'interprétation des résultats. Outre les produits fournis, des gels simples obtenus par procédé sol-gel réalisés au laboratoire sont également étudiés [6]. La caractérisation de ces gels fait d'ailleurs l'objet d'un paragraphe à part entière. Son suivi de la phase sol à la phase gel permettra en effet de valider la nouvelle approche de mesure

multifréquence et le formalisme mathématique associé pour l'étude multi-échelle des fluides complexes.

2.2 Nouvelle approche multi-échelle en microrhéologie pour étudier la viscoélasticité de la matière molle

Lorsque l'on souhaite modéliser le comportement dynamique d'un volume infinitésimal du matériau lors d'une sollicitation mécanique, les équations locales de conservation de la quantité de mouvement font apparaître un terme de non linéarité par phénomène de convection [7], [8]. Ce terme traduit la variation de vitesse locale due aux changements de position du volume investigué et ses interactions avec l'élément de volume voisin. Ce formalisme mathématique impliquant des équations différentielles entières supposent que le milieu est homogène à l'échelle considérée.

D'un point de vue instrumental, même si par essence elle n'est pas valide pour les milieux et produits complexes de notre quotidien, l'hypothèse d'homogénéisation par effet d'intégration reste acceptable si l'échelle d'investigation choisie est bien adaptée. La question de son choix dans un objectif d'identification des grandeurs rhéologiques est donc cruciale dans la mesure où l'on cherche à caractériser le rapport entre contraintes et vitesses de cisaillement en tout point à partir de mesures à la surface du milieu (à l'interface quartz/matériau). Cette vision d'évaluation à partir d'un même référentiel est idéaliste car plusieurs fluides peuvent coexister même dans un espace confiné. La résolution du problème inverse à partir de mesures au cours du temps introduit un biais sur l'évaluation des vitesses localisées dans le volume du fait des dérivées partielles entières dans le temps et dans l'espace.

Dans le cas d'une étude harmonique, changer de fréquence d'excitation revient à changer l'échelle d'investigation et donc le volume d'intégration. Afin de tenir compte au mieux du biais sur les vitesses de cisaillement, une étude multifréquence associée à un formalisme mathématique introduisant des dérivées fractionnaires est alors nécessaire [9], [10]. Elle permet de mieux évaluer les signatures mécaniques caractéristiques du milieu et ses interactions dans une approche multi-échelle. Les propos qui suivent présentent les paramètres viscoélastiques accessibles par microrhéologie en introduisant un formalisme mathématique de dérivation fractionnaire, la rectification de l'évaluation de l'effet de masse, et la validation de l'utilisation de ce formalisme avec le suivi d'un processus de gélification par procédé sol-gel.

2.2.1 Formalisme fractionnaire pour la rhéologie ultrasonore multifréquence

Dans le premier chapitre, il a été démontré que la réponse temporelle d'un matériau peut être modélisée par l'Eq. 5, similaire à celle d'un système linéaire, et qui renvoie au modèle de Maxwell généralisé de Figure I. Chacune des branches de ce modèle, composée d'un ressort d'élasticité G et d'un piston de viscosité η , est associée à un temps de relaxation τ du matériau. Ce modèle étant discret, le nombre de branches à prendre en compte dans ce modèle dépend du degré de complexité de la structure et de la précision souhaitée pour la caractérisation du matériau : plus les interactions entre les macromolécules sont de petite échelle, plus les temps de relaxation considérés sont faibles ; plus la caractérisation se veut globale, plus il faut de branches pour rendre compte de chacun des temps de relaxation. Ainsi, une étude exhaustive ne peut se faire qu'en considérant une infinité de temps de relaxation, et donc une infinité de branches au modèle de Maxwell généralisé. Ceci se traduit par le passage d'une somme discrète à un produit de convolution qui se retrouve dans Eq. 7, et qui fait intervenir la fonction de distribution des temps de relaxation $g(t)$ définie par une somme continue d'exponentielles décroissantes comme l'indique l'Eq. 64. On notera que l'élasticité $G(\tau)$ introduite dans cette expression peut être elle-même une fonction qui dépend du temps de relaxation et donc de l'échelle considérée.

$$g(t) = \int_0^t G(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad \text{Eq. 64}$$

Ce formalisme suppose que les vitesses de déformation soient identiques dans le volume étudié, ce qui n'est pas valide pour les fluides complexes. De fait, ce formalisme introduit un biais non négligeable lorsqu'on cherche à identifier une structuration du matériau à l'aide de mesures multi-échelle. Notre technique utilisant la propagation d'une onde de cisaillement dans le matériau pour le caractériser, les mesures de son évolution à une fréquence donnée revient à moyenniser les grandeurs mesurées dans une échelle d'investigation donnée. Des mesures du rapport contraintes/déformations à différentes fréquences permet alors une analyse multi-échelle. De nombreuses études expérimentales ont mis en évidence les dépendances fréquentielles en loi de puissance des grandeurs viscoélastiques, en particulier lors de caractérisation à haute fréquence [11]-[16]. Ceci peut s'expliquer par des modèles statistiques rendant compte des mouvements particuliers [17]-[19]. Dans notre approche temps-fréquence, ce biais peut être pris en compte par le formalisme mathématique fractionnaire [10]. En rhéologie, ce formalisme permet d'introduire un nouveau composant élémentaire représentatif du

comportement viscoélastique dont la dénomination anglo-saxonne est *spring-pot*¹² [9], [10], [20]–[22]. Ce formalisme a notamment été utilisé pour l'étude des polymères [23], [24] et des tissus biologiques [25], [26].

L'équation de comportement Eq. 4 fait en réalité appel au principe de superposition de Boltzmann¹³ pour les matériaux à mémoire [27]. Il s'exprime par l'Eq. 65 qui rend compte de la réponse $\phi(t)$ d'un matériau soumis à une perturbation externe $\psi(t)$ par le produit de convolution de cette sollicitation avec un noyau d'intégration dépendant du problème considéré. Dans le cas de la viscoélasticité, la réponse est la contrainte, la sollicitation s'identifie à la déformation, et le noyau d'intégration est défini par l'Eq. 66 [23], [28]. Le choix de ce noyau est motivé par les résultats des travaux de Rouse qui a été l'un des premiers à faire apparaître la notion d'ordre fractionnaire pour l'étude des polymères en solution. À l'aide d'une approche probabiliste, sa modélisation du mouvement de ces fluides complexes par des chaînes moléculaires gaussiennes (assemblages de masses ponctuelles et de ressorts) met en évidence un opérateur fractionnaire d'ordre $\frac{1}{2}$ lié à la distribution des temps de relaxation des plus petits éléments de ces chaînes gaussiennes [17]. Le noyau d'intégration choisi revient à redéfinir la fonction de distribution des temps de relaxation en loi de puissance. En injectant cette dernière dans l'Eq. 65, il est possible de faire apparaître une dérivée fractionnaire au sens de Caputo dans l'Eq. 67 [29]. De nombreuses définitions existent pour les dérivées fractionnaires (Riemann-Liouville, Marchaud, Weyl, Grunwald-Letnikov...), mais celle de Caputo est plus adaptée pour l'étude des phénomènes physiques, en partie car elle donne une valeur nulle de la dérivée pour une fonction constante et car les conditions aux limites qu'elle requiert pour la résolution des équations différentielles fractionnaires sont des conditions classiques de type Dirichlet ou Neumann¹⁴. Elle respecte ainsi le principe de causalité et permet des changements de base temps-fréquences usuels, y compris dans le plan complexe (de type Fourier).

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^t \phi_s(t-t') \frac{\partial \psi(t')}{\partial t'} dt' \quad \text{Eq. 65}$$

$$\phi_s(t) = \frac{G}{\Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\alpha} \quad \text{Eq. 66}$$

¹² Mot condensé décrivant l'association entre un ressort effectif (*spring*) et un amortisseur effectif (*dash-pot*).

¹³ Boltzmann est le premier à formaliser sous une forme linéaire intégrale le fait que la réponse d'un matériau est liée à la somme des sollicitations qui lui ont été appliquées. On retrouve ici le lien entre l'étude des matériaux complexes et celle des systèmes linéaires en électronique ou automatique.

¹⁴ Les conditions aux limites sont spécifiées pour trouver une solution particulière de l'équation différentielle. Les conditions de Dirichlet portent sur les valeurs que doit respecter la solution sur les limites de son domaine de définition, tandis que les conditions de Neumann portent sur les valeurs des dérivées de la solution aux frontières.

$$\sigma(t) = \frac{G}{\Gamma(1-\alpha)} \int_{-\infty}^t \left(\frac{t-t'}{\tau}\right)^{-\alpha} \frac{\partial \gamma(t')}{\partial t'} dt' \quad \text{Eq. 67}$$

Dans ces équations, α est l'ordre fractionnaire compris entre zéro et un, et où la fonction $\Gamma(x)$ assure ici la prolongation de la fonction factorielle dans l'espace complexe.

En introduisant l'opérateur de dérivation fractionnaire $D_c^\alpha f(x) = \int_{-\infty}^x \frac{(x-y)^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial g(y)}{\partial y} dy$, l'Eq. 67 devient l'Eq. 68 dans laquelle le coefficient G correspond à l'élasticité instantanée G_0 dans le modèle de Maxwell.

$$\sigma(t) = G\tau^\alpha D_c^\alpha \gamma(t) \quad \text{Eq. 68}$$

Elle peut se réécrire sous la forme de l'Eq. 69 qui fait intervenir la viscosité η équivalente à celle évaluée à basse fréquence et appelée *viscosité newtonienne*. L'ordre fractionnaire de dérivation α reste compris entre zéro et un, et dépend des interactions entre les macromolécules constituant le fluide et de leur agencement. Elle permet de prendre en compte le biais spatio-temporel sur les vitesses. Sa valeur est représentative de la structure du matériau à l'échelle considérée [12].

$$\sigma(t) = \eta\tau^{\alpha-1} D_c^\alpha \gamma(t) \quad \text{Eq. 69}$$

L'étude aux limites de cette formulation valide la généralisation des équations constitutives décrivant le comportement mécanique des liquides (au sens de Newton) jusqu'aux solides élastiques parfaits (au sens de Hooke). Lorsque l'étude porte sur des solides élastiques cet ordre tend vers zéro, ainsi l'équation correspond-elle à l'Eq. 2, tandis que dans le cas des fluides parfaits, cet ordre tend vers un, et l'équation prend alors la forme de l'Eq. 3. Dans le premier cas, la dérivation d'ordre zéro rend compte de l'instantanéité du lien entre contrainte et déformation, alors que dans le second cas, la dérivée entière sous-entend que les vitesses considérées sont bien toutes identiques dans le volume considéré.

Le passage dans le domaine fréquentiel permet de s'affranchir du produit de convolution et d'évaluer l'ordre de dérivation α ainsi qu'une viscosité apparente $\eta_{app} = \eta\tau^{\alpha-1}$ qui est reliée au temps de relaxation de l'échelle investiguée. En effet, dans le cas d'une onde sinusoïdale de pulsation ω , la relation de l'Eq. 68 devient celle de l'Eq. 70 qui fait intervenir le module complexe de cisaillement \tilde{G}^* .

$$\sigma(\omega) = \tilde{G}^*(\omega) \gamma(\omega) \quad \text{Eq. 70}$$

Ce dernier est décrit dans l'espace complexe et se décompose (Eq. 71) en un module élastique G' , lié à la conservation de l'énergie dans le matériau qui est principalement due à la structure élastique, et un module de viscosité G'' , lié aux pertes engendrées dans le matériau par propagation dans la phase visqueuse.

$$\tilde{G}^*(\omega) = G'(\omega) + j G''(\omega) \quad \text{Eq. 71}$$

Au même titre que l'analogie de la fonction g avec la réponse impulsionnelle, le module complexe de cisaillement $\tilde{G}^*(\omega)$ peut être vu comme la fonction de transfert du matériau. Elle caractérise ainsi les propriétés intrinsèques d'un fluide complexe : la réponse du matériau étant pondérée par l'excitation qui l'a générée, le résultat est indépendant de l'excitation utilisée. Ceci se démarque des analyses classiquement utilisées en rhéologie basse fréquence qui sont fortement dépendantes des mobiles utilisés pour solliciter le fluide complexe.

En outre, il est possible de relier le module de cisaillement avec la viscosité basse fréquence (Eq. 72).

$$\tilde{G}^*(\omega) = \eta \tau^{\alpha-1} (j\omega)^\alpha \quad \text{Eq. 72}$$

Enfin, on définit usuellement l'angle de perte δ (représentatif du déphasage entre la contrainte et la déformation) par l'expression de l'Eq. 73 : il rend compte de la répartition d'énergie entre structures élastique et visqueuse. Ce paramètre est lié à la structuration du matériau à l'échelle investiguée. L'évaluation du paramètre α peut se faire de deux manières différentes : soit en travaillant sur la dépendance en fréquence de la norme du module complexe de cisaillement, qui suit une loi de puissance, soit en utilisant le facteur de pertes qui est directement relié au coefficient de structure.

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan \left(\alpha \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Eq. 73}$$

Même si en théorie les modèles en dérivées fractionnaires rendent mieux compte de la continuité de la distribution des temps de relaxation car elles incluent les non linéarités des vitesses de cisaillement, il est difficile d'investiguer dans la pratique l'ensemble des échelles avec un seul instrument de mesure. Ce modèle permet aussi d'introduire un nouvel élément (le *spring-pot*) représentatif du comportement viscoélastique du matériau aux échelles d'investigation de l'appareil. Un ensemble de branches constituées de ressorts/pistons peut ainsi être remplacé, dans le modèle de

Maxwell illustré sur la Figure XII, par un *spring-pot* représentatif de la viscosité apparente mesurée du fluide.

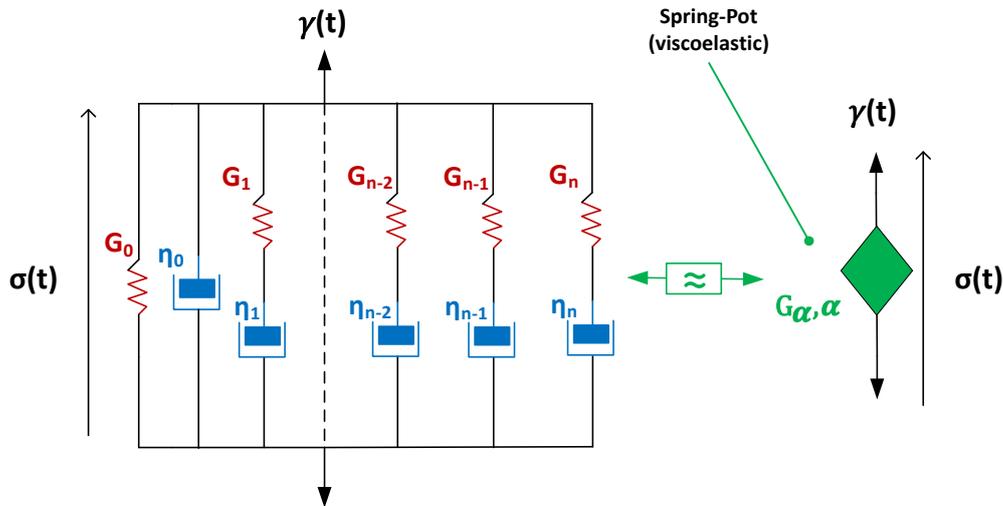


Figure XII Du modèle de Maxwell généralisé au *spring-pot*

La simplification du modèle à un unique *spring-pot* est relative à la gamme de fréquence choisie, des modèles plus compliqués associant des ressorts, des pistons et des *spring-pots* rendent compte du changement d'échelle d'investigation sur une gamme d'étude élargie [21]. Un modèle à composants élémentaires plus valable pour le comportement élastique est le modèle associant des ressorts et pistons en escalier [30]. Cette évaluation est plus aisée aux temps d'investigation relativement courts pour lesquels les temps de relaxation mis en jeu évoluent peu, ce qui est le cas en microrhéologie ultrasonore.

La gamme de fréquence sondable à l'aide de notre système de microrhéologie est limitée (une décade entre 5MHz et 45MHz). Il convient alors de noter que les grandeurs structurelles obtenues, étant liées à l'échelle mésoscopique, différeront de fait de celles obtenues à basse fréquence, sauf dans les cas particuliers des structures autosimilaires¹⁵ et notamment des fluides newtoniens. Le modèle mixte Maxwell/*spring-pots* peut alors prendre tout son sens lorsqu'on utilise des mesures issues de notre système couplées avec d'autres issues de la rhéologie de Couette par exemple.

2.2.2 Effets de masse et effets viscoélastiques

Lors d'une mesure de microrhéologie, l'état de surface des électrodes influe sur la mesure des paramètres viscoélastiques. Les aspérités des électrodes (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres) entraînent, en effet, de façon synchrone, une quantité de fluide piégée. Cet effet de masse s'ajoute aux

¹⁵ Une structure autosimilaire est une structure qui se répète à toutes les échelles. Les structures fractales sont des structures autosimilaires.

effets viscoélastiques dans la partie imaginaire de l'impédance mesurée, comme l'explique l'Eq. 45. La zone d'entraînement synchrone est assimilable à un film rigide supplémentaire dont le décalage en fréquence dépend directement de l'effet de masse [31], ce qui revient à le modéliser électriquement par une inductance de charge additionnelle dans la branche motionnelle (ne dépassant pas la dizaine de microhenrys). Pour les fluides complexes, l'évaluation de l'effet de masse associé peut se faire à l'aide d'un liquide newtonien de viscosité similaire à la phase continue du fluide complexe considéré. Ces liquides ayant la particularité de charger le capteur de manière identique en partie réelle et imaginaire, il suffit alors de retrancher les parties réelle et imaginaire de l'impédance mécanique de charge mesurée pour extraire l'effet de masse. Cette méthode, présentée dans le chapitre précédent, n'est valable que dans le cas où l'effet de masse reste constant, c'est-à-dire que sa dépendance avec la structure du fluide complexe est négligeable. Ce cas est valide tant que les macromolécules ne sont pas entraînées de manière synchrone, c'est-à-dire que leur taille sont significativement plus grandes que les tailles des aspérités. Dans le cas contraire, l'effet de masse peut évoluer au cours du temps et la zone d'entraînement synchrone devient plus difficile à évaluer. Cette situation est illustrée en Figure XIII.

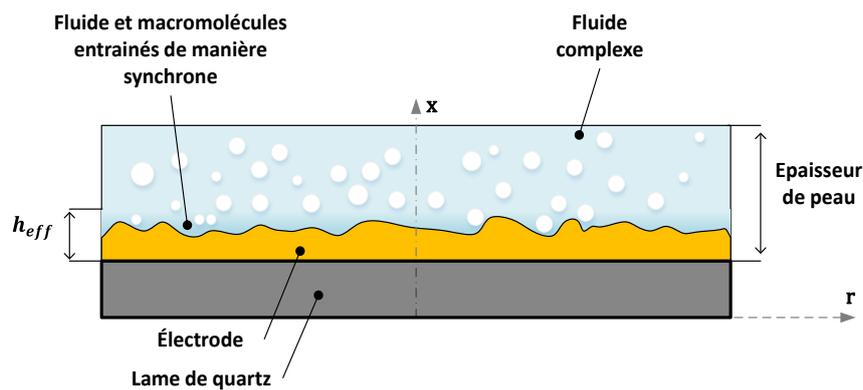


Figure XIII Effet de masse dû à l'état de surface des électrodes du quartz pour un fluide complexe

Afin de différencier les effets d'inertie dus à l'état de surface du quartz et les effets viscoélastiques, il est possible d'utiliser le formalisme fractionnaire précédent : d'après les relations de Kramers-Kronig, la dépendance fréquentielle du module complexe de cisaillement est censée se répartir de façon uniforme sur ses parties réelle et imaginaire [32], avec une loi de puissance (voir Eq. 76). L'effet de masse est en revanche proportionnel à la fréquence. En conséquence, il est possible de distinguer les effets viscoélastiques et gravimétriques¹⁶ en ajustant, selon une méthode des moindres carrés non-

¹⁶ En analyse chimique, la gravimétrie renvoie à toutes les méthodes d'analyse quantitative basée sur l'évaluation de la masse par rapport à une position d'équilibre.

linéaire, les mesures à différentes fréquences de la partie imaginaire de l'impédance à l'expression de l'Eq. 74.

$$X_{meca} = X_{visco}\omega^{\alpha/2} + L_m\omega = X_{visco}\omega^{\alpha/2} + \rho_{mat}h_{eff}\omega \quad \text{Eq. 74}$$

Dans cette équation, le coefficient α est extrait à partir d'une estimation de G'' non corrigée de l'effet de masse. En effet, dans le modèle mis en place au premier chapitre, l'obtention des parties réelle et imaginaire du module de cisaillement se fait respectivement à l'aide d'une différence quadratique (Eq. 75) et d'un produit (Eq. 76) de celles de l'impédance mécanique. Il n'est pas possible de savoir comment le coefficient α se répartit sur R_{meca} et X_{meca} à partir de \widetilde{G}^* . Par contre, le produit des deux donne bien une dépendance fréquentielle très peu impactée par l'effet de masse.

$$G' \propto \frac{R_{meca}^2 - X_{meca}^2}{2\rho} \quad \text{Eq. 75}$$

$$G'' \propto \frac{R_{meca}X_{meca}}{2\rho} \quad \text{Eq. 76}$$

Afin de valider cette proposition, l'estimation de la viscosité de mélanges d'eau et de glycérol à différentes concentrations, dont les propriétés physicochimiques ont largement été rapportées dans la littérature [33], [34], a été étudiée à l'aide d'une mesure de microrhéologie multifréquence. Les fréquences sélectionnées correspondent aux harmoniques de rang trois, cinq et sept du fondamental d'un quartz de coupe AT résonnant à $f_0 = 4,96 \text{ MHz}$. Plus de détails sur le banc de mesure sont donnés en annexe A. Les différents mélanges choisis contiennent respectivement 0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 %, 90 % et 100 % de glycérol. Les mesures ont été réalisées trois fois pour en évaluer la reproductibilité. Pour valider le formalisme, les deux modèles ont été testés : le modèle initial estimant l'effet de masse par soustraction des parties réelle et imaginaire - référencé *monof* - et le modèle fractionnaire travaillant sur la dépendance linéaire de l'effet de masse - référencé *multif*.

Avant toute chose, il a été nécessaire de borner le domaine de validité de la mesure multifréquence. En effet, au-delà d'une certaine charge mécanique, le rapport signal à bruit devient tellement faible qu'il n'est plus possible d'extraire d'informations utiles de la mesure multifréquence. Pour estimer ce domaine de validité, la charge mécanique en fonction du taux de glycérol a été représentée en Figure XIV pour les différentes fréquences de mesure. À partir d'un taux de glycérol de 60 %, il n'est plus possible d'utiliser le modèle fractionnaire basé sur une mesure multifréquence car les harmoniques de rang élevé (supérieures au rang cinq) ne sont plus mesurables, et ce, quel que soit le

modèle utilisé. En conséquence, jusqu'à des charges mécaniques dont le module vaut $\|Z_{meca}\| \leq 5 \cdot 10^4 \text{ Rayl}$ il est possible d'utiliser un modèle fractionnaire, mais ceci n'est plus vrai pour une charge supérieure. Il est alors possible d'estimer les paramètres microrhéologiques à l'aide d'une analyse monofréquence faisant appel au modèle présenté initialement [35]. La zone de non-validité est représentée en rouge sur les figures qui suivent.

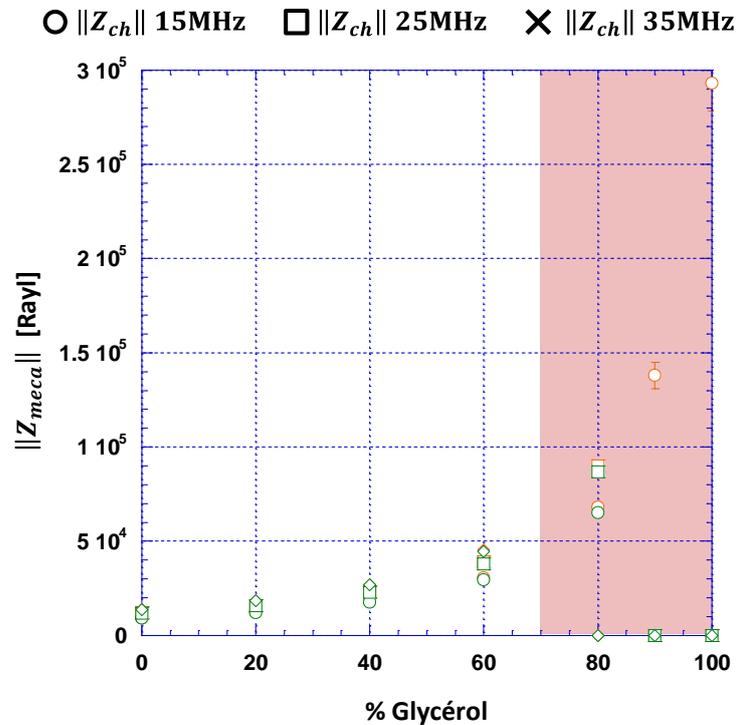


Figure XIV Zone de validité de la mesure multifréquence à partir de la charge mécanique des mélanges glycérol/eau, en orange se trouve l'ajustement monofréquence, en vert l'ajustement multifréquence

En ce qui concerne l'évaluation du coefficient α , le domaine de validité observé dans la Figure XV est identique. Pour les fluides newtoniens, la théorie montre que ce coefficient devrait être égal à l'unité, ce qui est d'ailleurs estimé par le modèle monofréquence, c'est-à-dire lorsqu'il est extrait à partir de l'angle de pertes. Dans le cas du modèle multifréquence, l'estimation est légèrement moins bonne (l'erreur est inférieure à 5 %) si le rapport signal sur bruit est correct. La sous-estimation de ce paramètre de structure s'explique entre autres par l'erreur d'estimation de l'effet de masse présentée sur la Figure XVI.

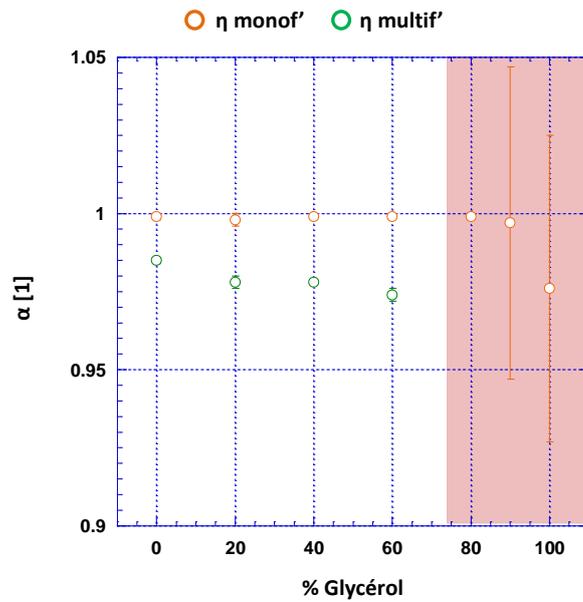


Figure XV Estimation du coefficient de structure des mélanges glycérol/eau

Le résultat illustré sur la Figure XVI valide la notion de zone entraînée de façon synchrone. En effet, nous avons expliqué que la zone entraînée de façon synchrone dépendait de la structuration du fluide complexe, et de la présence ou non de macromolécules proches de la surface des électrodes. Or, lorsque l'on représente l'épaisseur estimée du film inertiel en regard de la viscosité théorique, il est visible que les courbes suivent exactement la même tendance. Ce résultat valide aussi l'hypothèse d'écoulement laminaire du fluide au niveau de la surface du quartz, ce qui est conforme aux hypothèses des équations constitutives. Enfin, les valeurs obtenues pour la hauteur de cette zone sont tout à fait conformes aux valeurs données par le fabricant des transducteurs piézoélectriques (autour de 5 nm).

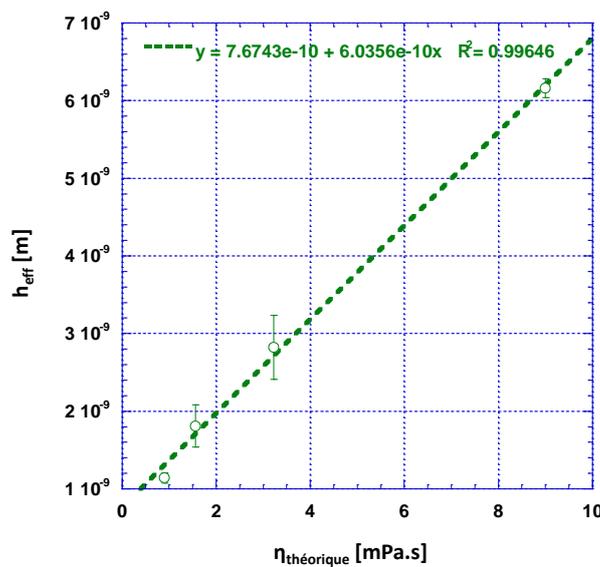


Figure XVI Estimation de l'épaisseur du film inertiel, en regard de la viscosité théorique du mélange glycérol/eau

Pour conclure sur cette première validation, les résultats sont satisfaisants car ils permettent de valider la théorie de l'effet de masse et notamment de borner sa gamme de validité. En revanche, l'estimation de η à partir du modèle fractionnaire est plus délicate dans la mesure où les erreurs d'ajustement se cumulent comme le montrent les figures ci-après. Il est dans ce cas préférable d'utiliser le modèle monofréquence, et donc une estimation à une échelle donnée, surtout si l'exposant alpha est proche de l'unité. L'intérêt d'un tel modèle ne peut se limiter à l'étude de liquides newtoniens dans la mesure où le coefficient alpha est censé donner une information de structure. Si l'on cherche alors à remonter à la viscosité basse fréquence η , il n'est alors pas étonnant de privilégier les mesures de type monofréquence comme le montrent les figures ci-dessous.

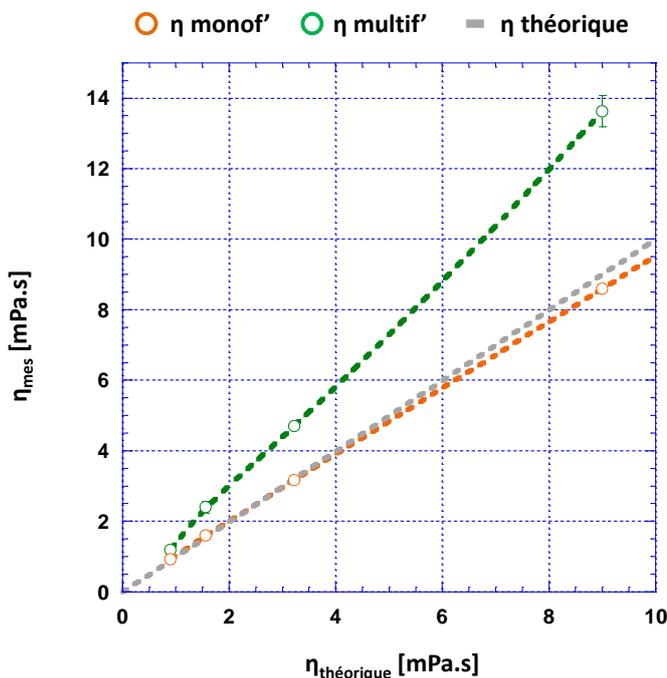


Figure XVII Estimation de la viscosité des mélanges glycérol/eau sur la gamme de validité de mesure

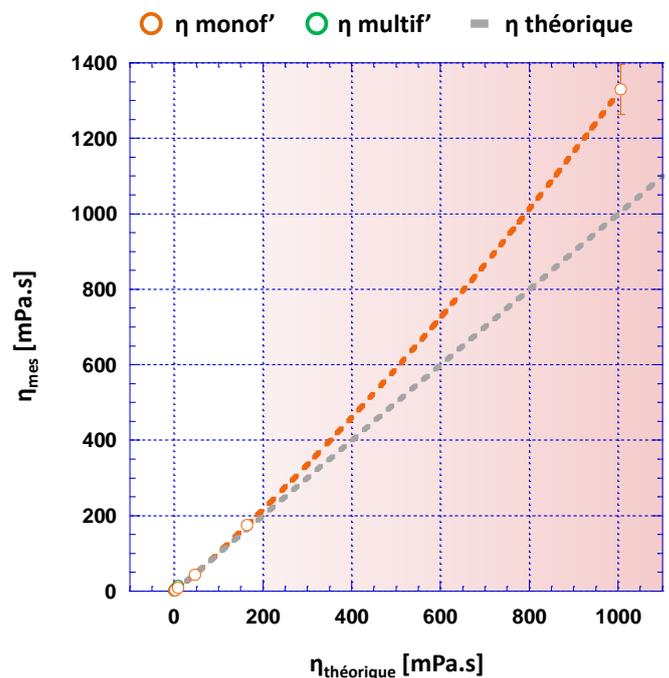


Figure XVIII Estimation de la viscosité des mélanges glycérol/eau sur la gamme de mélanges

Les Figure XVII et Figure XVIII donnent les estimations de la viscosité des différents mélanges en regard de la viscosité tabulée dans la littérature, sur toute la gamme de mélange, et sur la gamme de validité. L'estimation de la viscosité à l'aide du modèle fractionnaire est éloignée de la théorie, mais celle obtenue par le modèle monofréquence y correspond tout à fait, même pour des mélanges où le glycérol se trouve en forte concentration. Ce phénomène se retrouve sur le calcul du coefficient de structure qui est plus éloigné de l'unité pour le modèle fractionnaire comme le montre la Figure XV. Ceci s'explique par l'incapacité d'extraire les effets visqueux de l'effet de masse pour les fluides newtoniens lors d'un ajustement en fréquences : l'exposant du terme en loi de puissance est tellement

proche de l'unité qu'il est difficile de différencier les deux termes de la somme dans l'Eq. 74. Par ailleurs, ce résultat laisse envisager la possibilité de relier la viscosité apparente mesurée en microrhéologie avec la viscosité basse fréquence si le fluide est complexe.

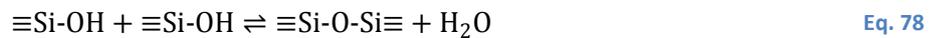
Pour confirmer le recours à ce modèle fractionnaire, il est nécessaire de prouver que l'analyse microrhéologique multifréquence est capable de caractériser n'importe quelle structure de fluide complexe. Il faut alors tester ce modèle sur une gamme de fluides non newtoniens connus permettant de mesurer un coefficient de structure compris entre zéro et un. Compte tenu de la capacité de notre technique à mesurer la cinétique d'évolution des matériaux, il est alors préférable de tester ce modèle sur des gels au cours de leur formation. Ce test devrait aussi permettre de valider par ces mesures à différentes échelles les propriétés d'autosimilarité de telles structures.

2.2.3 Validation du modèle fractionnaire complet par suivi d'un procédé sol-gel

La validation du modèle fractionnaire pour l'étude des fluides complexes peut se faire à l'aide du suivi de la formation d'un gel par procédé sol-gel. Ce procédé, qui relève de la chimie douce, permet d'obtenir des gels organiques et/ou inorganiques à température ambiante [36]-[38]. Ces matériaux ont été un enjeu pour l'obtention de verres, notamment optiques, ou pour la fonctionnalisation de surfaces, par exemple par encapsulation de principes actifs et de biomolécules. Le matériau complexe obtenu, à partir d'un précurseur, d'un réactif et d'un catalyseur, passe d'une phase initiale en solution (phase sol) à un gel élastique (phase gel) qui présente une structure auto-similaire à toute échelle d'investigation au moins au temps de gélification. Ce temps correspond à celui pour lequel le matériau passe de la phase sol à la phase gel (il est dénommé *temps de gel*). Il correspond au moment de percolation où le réseau de polymères s'agrège de façon significative par réactions concertées d'hydrolyse et de condensation. Le contrôle des conditions initiales et des précurseurs influe sur le milieu de formation (acide ou basique) et sur le réseau polymérique ou d'agrégats obtenu, donc sur les propriétés finales du matériau constitué. Les propriétés viscoélastiques de ce matériau, ainsi que la dépendance des temps de gel aux conditions expérimentales, ont été particulièrement étudiées dans la littérature [39]-[44]. Tous ces articles, bien que travaillant avec des fréquences plus basses que celles présentées pour la microrhéologie, font état d'une dépendance fréquentielle des modules élastiques et visqueux selon une loi de puissance dont l'exposant varie entre 0,5 et 1.

Les matériaux utilisés pour la validation du formalisme fractionnaire en microrhéologie sont des gels de silice obtenus à partir de TétraMéthylOxiSilane (TMOS) en solution dans du méthanol (CH₃OH).

Ils sont connus pour réagir à température ambiante avec l'eau lorsqu'ils sont mis en présence d'un catalyseur basique (le DiMéthylAminoPyridine - DMAP) ou acide (le chlorure d'hydrogène par exemple - HCl). Ces gels très simples ont largement été étudiés à différentes gammes de fréquences [41], [45], [46] et peuvent être utilisés comme référence pour l'étude de notre modèle. Les propriétés viscoélastiques et le temps de gel sont paramétrables en fonction de la teneur initiale en alcoolates (la concentration du précurseur), du taux d'hydrolyse (le rapport entre la quantité de précurseur et d'eau), du taux de catalyse (le rapport entre la quantité de précurseur et de catalyseur), et de la température. Pour cette thèse, il a été choisi de travailler avec des gels obtenus en milieu basique. Nous avons fixé la concentration du précurseur à $[Si]_0 = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$, et le taux de catalyse à $r_c = [DMAP]_0/[Si]_0 = 3.10^{-3}$ afin d'observer des cinétiques de formation d'au maximum quelques heures. Pour y parvenir, les taux d'hydrolyse étudiés ainsi que les températures de formation considérées concernent les gammes respectives suivantes : $H = [H_2O]_0/[Si]_0 = [2, 3, 4, 6, 8]$ et $T = [15^\circ C, 20^\circ C, 25^\circ C, 30^\circ C, 35^\circ C]$. Les mécanismes réactionnels qui ont lieu pendant le procédé sont donnés aux Eq. 77, Eq. 78 et Eq. 79. La première correspond à la réaction d'hydrolyse tandis que les suivantes rendent compte du phénomène de condensation qui produit le réseau macromoléculaire ainsi que de l'eau ou de l'alcool résiduel.



Le suivi de l'impédance mécanique Z_{meca} et le calcul des paramètres microrhéologiques ont été réalisés sur trois fréquences, $f_{mes} \cong [15 \text{ MHz} ; 25 \text{ MHz} ; 35 \text{ MHz}]$, qui correspondent aux harmoniques de rang trois, cinq et sept du fondamental f_0 . Ces harmoniques sont parfois notées $h_i, i = [3, 5, 7]$ par la suite sur les graphiques.

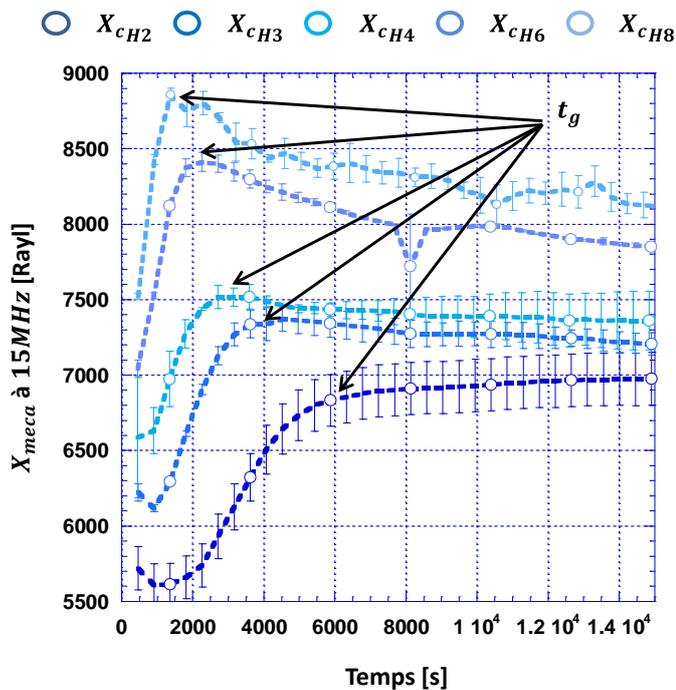


Figure XIX Extraction du temps de gel

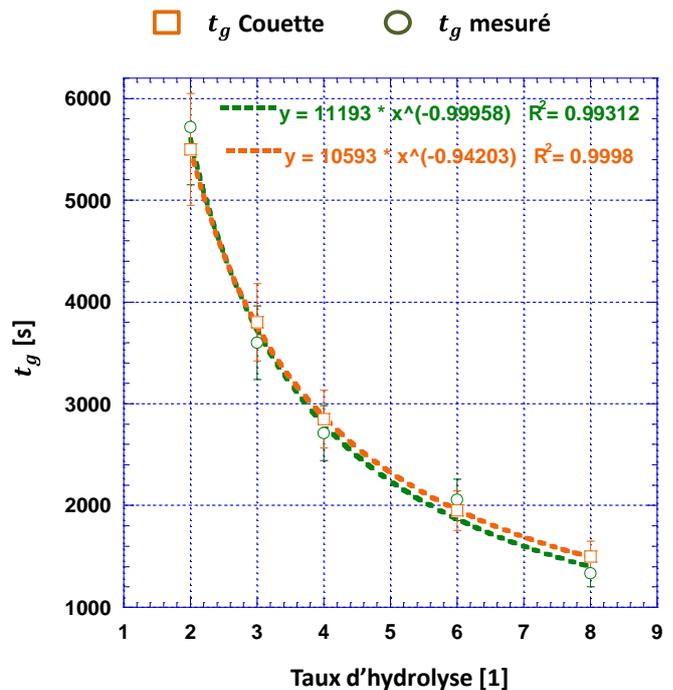


Figure XX Comparaison des temps de gels rhéologie BF et HF

Un premier résultat est l'extraction d'un temps caractéristique qui correspond à la rupture de continuité de la cinétique de la partie imaginaire de l'impédance X_{meca} . En effet, cette quantité rend compte de l'énergie dissipée dans le matériau, et à partir du moment où les macromolécules s'agglomèrent pour former un réseau élastique, cette dissipation devient moindre. Ce phénomène est illustré sur la Figure XIX pour différents taux d'hydrolyse. Plus ce taux est élevé, plus le temps caractéristique de formation du réseau est court. En conséquence, ce temps caractéristique peut être assimilé au temps de percolation du matériau. Les valeurs obtenues sont comparables à celles du temps de gel obtenues dans la littérature par rhéologie de Couette [45] comme le montre la Figure XX.

Un autre résultat intéressant pour obtenir des données aisément exploitables est de remarquer que l'évolution temporelle de la partie réelle de l'impédance suit une sigmoïde typique des cinétiques de réactions chimiques selon la loi d'action de masse [47]. À cette tendance s'ajoute une dérive liée à l'évaporation du solvant au cours de l'expérience. Cette dérive est plus ou moins forte selon les conditions expérimentales et il est possible de la limiter en apposant un tampon d'alcool au-dessus du système de mesure microrhéologique. La Figure XXI et la Figure XXII donnent les évolutions temporelles de la partie réelle de l'impédance mécanique, ainsi que leurs ajustements dont ont été retirés les phénomènes liés à l'évaporation, dans les cas où cette dernière n'a pas été contrôlée ou l'a été. La première mesure correspond à un taux d'hydrolyse plus faible que la seconde : on s'attend donc

théoriquement à ce que le phénomène d'évaporation soit plus faible en raison de la cinétique retardée : or ce n'est pas le cas. En conséquence, la correction des mesures vis-à-vis du phénomène d'évaporation est nécessaire quelle que soit la mesure. Elle est particulièrement significative pour des mesures dont l'environnement n'a pas été saturé en alcool. Ce résultat est valable pour la partie imaginaire en considérant une évolution selon une exponentielle décroissante à partir du temps de gel.

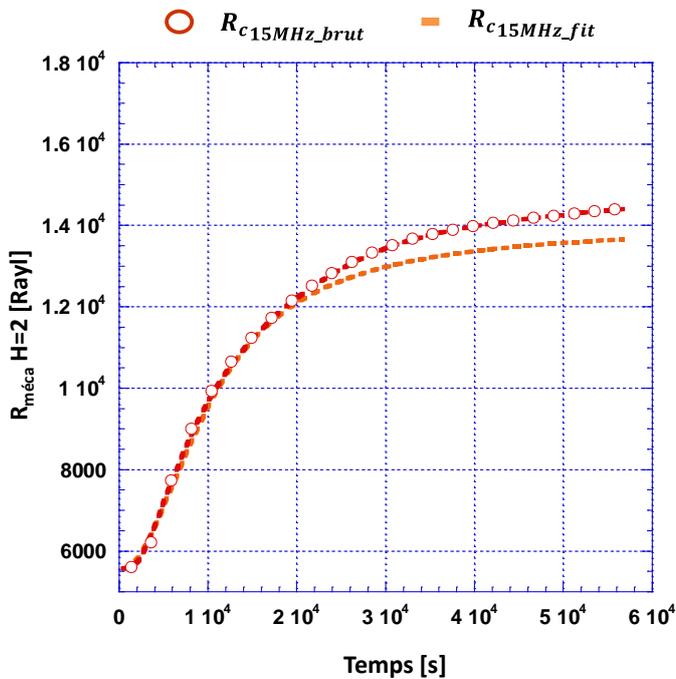


Figure XXI Suivi et ajustement de Rmeca pour H=2

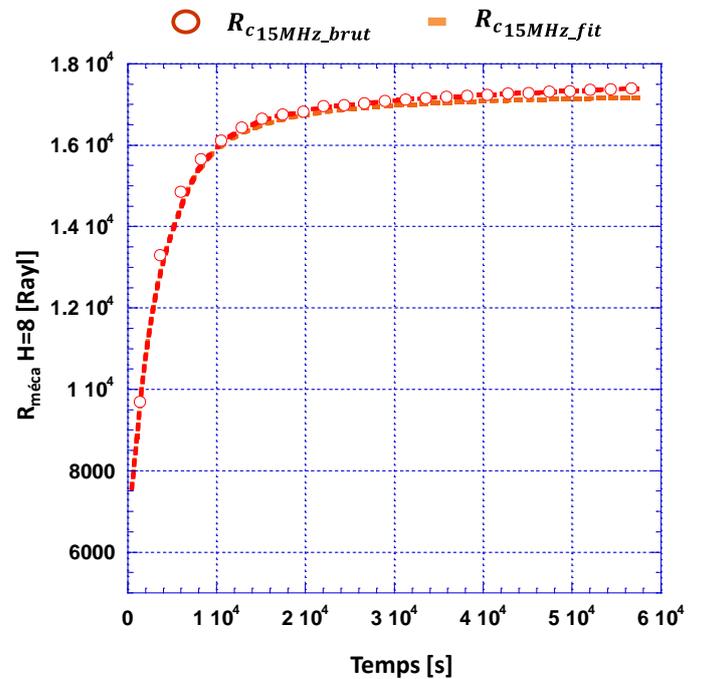


Figure XXII Suivi et ajustement de Rmeca pour H=8

Les figures Figure XXIII et Figure XXIV donnent les évolutions des modules élastiques et visqueux, pour les différents taux d'hydrolyse à la fréquence de $f_{h3} = 15 \text{ MHz}$, sur un axe temporel réduit par rapport au temps de gel de chaque matériau synthétisé. Pour le module élastique, il est clair que la valeur finale augmente avec le taux d'hydrolyse, ce qui correspond au fait que le gel devient plus « solide » avec l'augmentation de ce dernier, puisqu'il joue sur le nombre de liaisons possibles entre les polymères. Ceci se retrouve pour les valeurs du module visqueux.

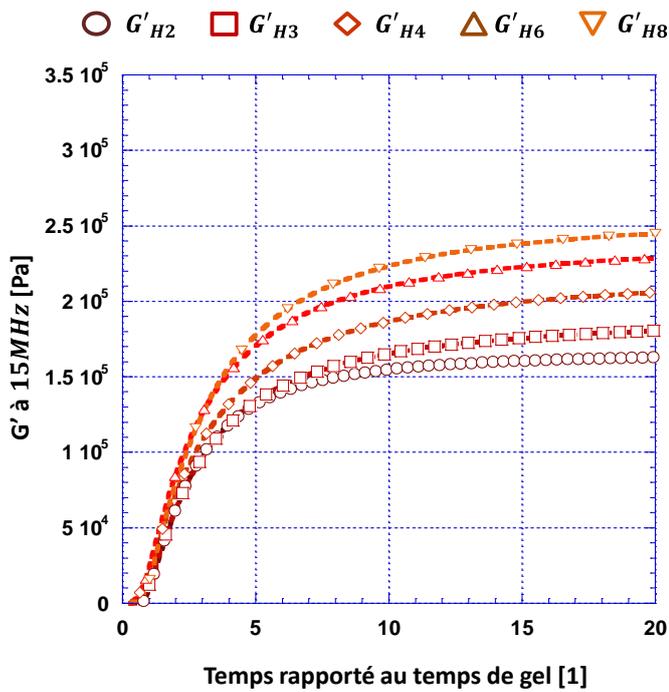


Figure XXIII Évolutions temporelles G'_{h3} rapportées au temps de gel

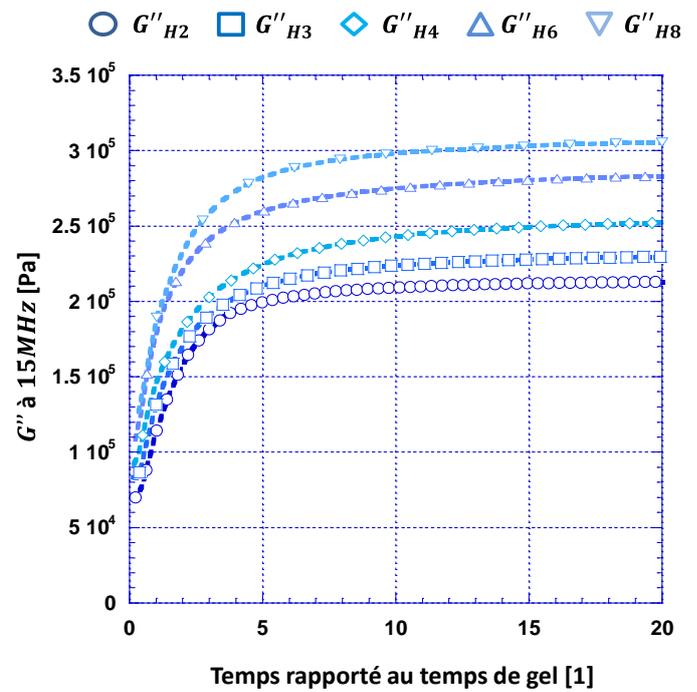


Figure XXIV Évolutions temporelles G''_{h3} rapportées au temps de gel

L'étude multifréquence par le suivi du coefficient fractionnaire α nous permet de remonter à l'évolution structurale de ces gels de manière plus précise. L'évolution de ce coefficient de structure, illustrée sur la Figure XXV sur l'axe temporel réduit par rapport au temps de gel, explicite bien le fait que tous les sol-gels formés dans nos conditions tendent vers des microstructures similaires dont la valeur est proche de $\alpha = 0,6$. Ce résultat est conforme aux études de Rouse et de Zimm pour des matériaux comparables [17], [18], [48]. Seule la cinétique de réaction différencie les produits. Par analogie avec l'étude des systèmes électroniques, l'évolution du coefficient est ajustable par une courbe suivant une exponentielle décroissante qui permet d'extraire un temps caractéristique. En effet, il est possible d'extraire un temps caractéristique à partir de la tangente à l'origine qui permet de prévoir le moment auquel le système atteint son état d'équilibre (estimé à cinq fois ce temps). La valeur à cet instant est censée valoir 99 % de la valeur finale de la grandeur considérée, ce qui se confirme pour tous les gels caractérisés. Dans notre cas, au vu du sens physique porté par α , on propose de noter le temps caractéristique τ_{ms} et d'appeler $t_{ms} = 5\tau_{ms}$ le temps de microstructuration. La méthode d'extraction de ces temps, à l'aide de la tangente à l'origine de la courbe, est donnée sur la Figure XXVI.

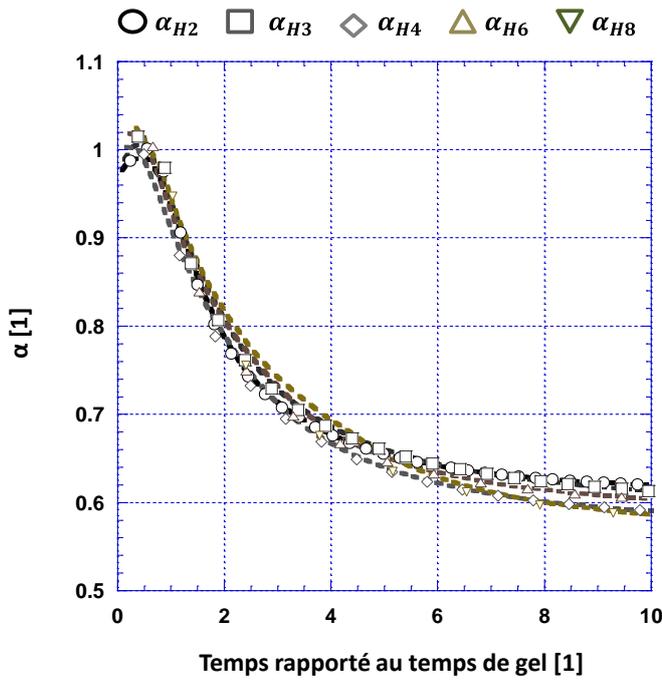


Figure XXV Évolutions temporelles α pour différents taux d'hydrolyse

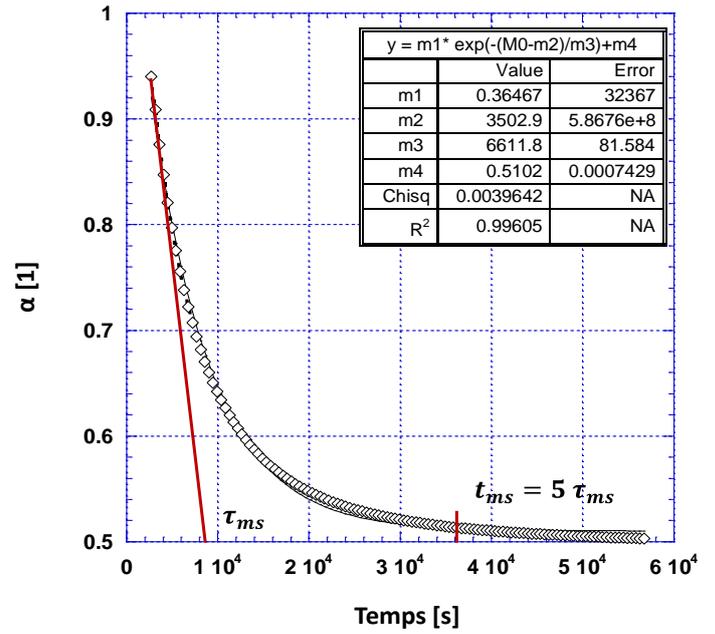


Figure XXVI Extraction d'un temps caractéristique τ_{ms} et de microstructuration t_{ms}

Enfin, il est possible de relier le temps de gel et la constante de temps de microstructuration à la cinétique de formation des matériaux étudiés par les lois d'Arrhenius et de Flory-Stockmayer qui donnent le lien entre le temps de gel, l'énergie d'activation nécessaire à la polymérisation E_a , et la température de réaction, par la relation de l'Eq. 80 où R_g est la constante des gaz parfaits [41], [45].

$$\ln(t_g) = \ln(C) + \frac{E_a}{R_g} \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 80}$$

L'application de cette relation au temps t_g , dont l'ajustement est présenté en Figure XXVII, permet d'extraire une énergie d'activation de $E_a \cong 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ tandis que son application au temps τ_{ms} donne $E_a \cong 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un taux d'hydrolyse $H = 4$. Pour un taux d'hydrolyse $H = 8$, les résultats de la littérature donnent une énergie d'activation $E_a \cong 37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une hypothèse expliquant possiblement la légère différence observée entre les deux taux réside dans la concentration en catalyseur. En effet, l'énergie d'activation dépend de la nature des réactifs et de leur capacité à former des liaisons pour démarrer la polymérisation du réseau gélifié. Or, dans notre cas, les réactifs sont les mêmes et seul le taux d'hydrolyse varie : lorsque le taux d'hydrolyse augmente, c'est-à-dire lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, le nombre relatif de molécules disponible de catalyseur pour aider la réaction est plus faible, ce qui augmente l'énergie nécessaire au lancement de la réaction. Les résultats obtenus sont donc cohérents.

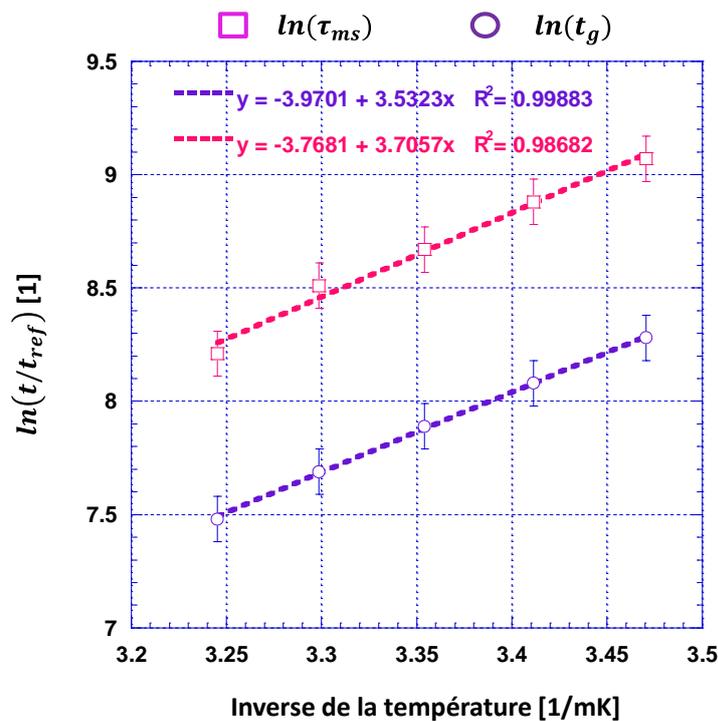


Figure XXVII Évaluation de l'énergie d'activation à l'aide des temps caractéristiques obtenus en microrhéologie

En conclusion, le système de microrhéologie et le formalisme fractionnaire associé permettent de suivre les propriétés viscoélastiques de matériaux à transition de phase passant d'un état quasi-newtonien à un état fortement élastique. Son domaine de validité pour étudier n'importe quel matériau complexe de ce type se limite alors à la charge acoustique sur le transducteur trop élevée qui peut être constatée pour des gels trop denses. Notre étude multi-échelle à partir de la microrhéologie nous permet bien de retrouver des temps caractéristiques significatifs de la cinétique de réaction de ces matériaux mesurés en rhéologie classique. En conséquence, il est possible de suivre au cours de son élaboration n'importe quel fluide complexe dont l'état intermédiaire se situe entre liquide et gel. Par extension, le recours à cette technique de mesure peut trouver son intérêt dans le contrôle qualité sur une ligne de production de produits cosmétiques, entre autres.

2.3 Application à l'analyse multi-échelle de produits cosmétiques

Les travaux rapportés dans ce manuscrit cherchent à s'inscrire dans une démarche constructive en apportant de nouveaux éléments de réponse quant à la question du lien entre sensation et instrumentation. C'est pourquoi le choix des produits auxquels nous allons nous intéresser s'est porté sur des produits pour lesquels des études sensorielles ont déjà été menées par des spécialistes du domaine. Leur formulation par des laboratoires experts assure que leur structure multi-échelle est

maitrisée au mieux. En outre, les données sensorielles issues de ces études sont d'une qualité certaine. Enfin, la complétion, à l'aide de la microrhéologie ultrasonore, des caractérisations structurales dont ces produits ont été le sujet, souvent par rhéologie basse fréquence ou analyse mécanique quasi-statique, doit permettre d'obtenir, à terme, une véritable description multi-échelle.

Quatre gammes de produits ont été sélectionnées.

- La première est issue d'un référentiel d'analyse descriptive quantitative assez répandue en industrie et développée par l'École de Biologie Industrielle (EBI) dans le cadre de formation à ce genre de profil. Les références issues du kit EBITouch® sont au nombre de huit et permettent de caractériser les descripteurs *gras*, *facilité d'étalement*, *collant*, *pénétrant* et *frais*. Un produit supplémentaire sera considéré dans cette gamme : il s'agit de l'huile d'amande douce, utilisée comme référence supérieure pour le descripteur *émollience* que l'on retrouvera dans certaines études sensorielles.
- La deuxième est la gamme de produits formulée par le laboratoire URCOM qui a servi à la mise en place d'une méthodologie reliant analyses sensorielles et instrumentales [49].
- Deux dernières gammes de produits viennent du monde industriel et ont été formulées par la société SEPPIC. Leurs caractérisations sensorielles ont été réalisées par profil descriptif quantitatif pour l'une et par profil Pivot® pour l'autre. Ces familles de produits seront respectivement dénommées *Bornes Sensorielles*, *Gamme Urcom*, *Gamme Seppic* et *Gamme Pivot* dans la suite de ce manuscrit.

2.3.1 Caractéristiques des produits et conditions expérimentales

Les produits sélectionnés ont été pensés, lors de leur formulation, pour être perçus de manière significativement différente par des panelistes. Leurs propriétés mécaniques sont donc censées être elles aussi significativement différentes. Pour des raisons de confidentialité, peu d'informations sont à disposition quant aux propriétés mécaniques des bornes sensorielles, et aux gammes *Seppic* et *Pivot*. Pour l'ensemble de ces études, la « base d'apprentissage » de l'espace produit est constituée de 32 individus pour notre étude.

Description des produits du SEPPIC

Les onze produits de la gamme *Pivot*, dont les formulations sont données dans le Tableau 5, sont des variantes d'un produit de référence dont on change les proportions et/ou la nature. D'un point de vue chimique, la majorité des constituants dont la quantité varie dans cette étude (émulsifiant, polymères, agents de texture) ne nous sont pas communiqués. Ils seront donc différenciés par une lettre. Parmi les ingrédients utilisés, il faut relever que l'émulsifiant 1 favorise l'apparition de cristaux liquides, que l'émulsifiant 2 est généralement utilisé pour des crèmes à texture fluide tandis que le 3 sert pour des crèmes consistantes. L'agent de texture est composé de microsphères. En outre, tous les polymères ont un rôle triple (épaississant, stabilisant et texturant), le 1 et le 3 formant des gels aqueux. Les quatre produits supplémentaires de la gamme *Seppic* sont peu documentés mais on y trouve un gel aqueux, une émulsion huile-dans-eau dite « compacte », un beurre huile-dans-eau et une émulsion eau-dans-huile, respectivement référencés par les numéros 801, 802, 803, et 804.

D'un point de vue instrumental, seule la viscosité dite « Brookfield » est disponible pour une comparaison entre les données microrhéologiques et les mesures instrumentales macroscopiques. Cette viscosité est donnée en Figure XXVIII.

Référence	P	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Isonyle isonanoate	5										
Huile minérale	4										
Triglycérides 5545	3										
Eau	QSP 100 %										
Glycérine	3										
Phenoxyéthanol et éthylhexylglycérine	1										
Phénylpropanol et propanediol et caprylyl glycol et tocopherol	0.5										
TEA 25 %	QS pH 5.5-6										
Steareth-2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Steareth-21	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Alcool C16-18	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Émulsifiant 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3
Émulsifiant 2	0	0	0	0	3	3	3	3	3	0	0
Émulsifiant 3	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
Polymère 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0.6	0
Polymère 2	0	0	0	0.3	0	0	0	0.5	0	0	0
Polymère 3	0	0	0.8	0	0	0.5	0.5	0	0	0	0.8
Agent de texture	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Gélifiant	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0

Tableau 5 Formules de la gamme *Pivot* (toutes les valeurs sont données en pourcentages)

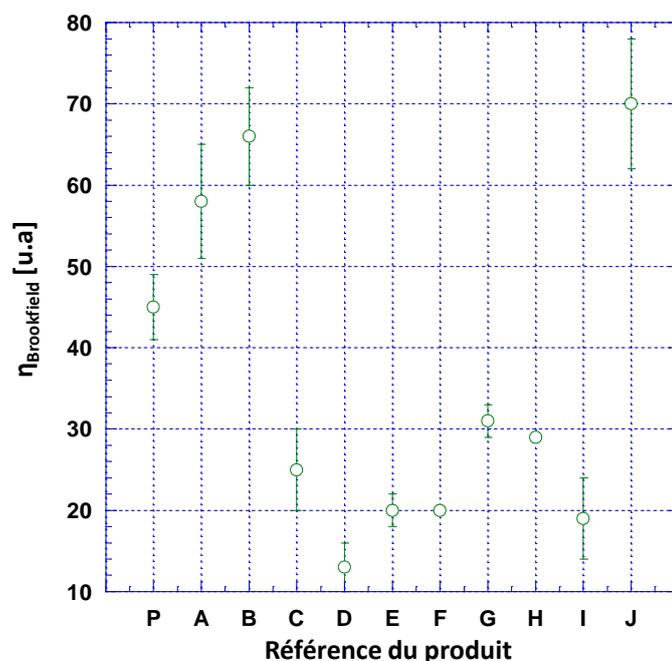


Figure XXVIII Viscosité Brookfield pour la gamme Pivot

Description de la gamme Urcor

Les émulsions de la gamme *Urcor* sont des variantes d'une formule générique, explicitée dans le Tableau 6, qui diffèrent par l'agent texturant incorporé. Les différents polymères utilisés, leurs principales qualités et leurs noms de code associés sont données dans le Tableau 7.

Phase	Utilisation	Produit (INCI)	Pourcentage massique
Aqueuse	Solvant	Eau	QSP 100 %
	Humectant	Butylène glycol	4 %
	Agent texturant	Cf Tableau 7	1 %
	Conservateur	Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben	0.5 %
Grasse	Émollient	Dimethicone	1 %
	Émulsifiant 1	Steareth 2	3 %
	Émulsifiant 2	Steareth 21	2 %
	Émollient 2	Isohexadécane	7 %
	Émollient 3	Paraffine	1.5 %
	Émollient 4	Acide Stéarique	0.5 %

Tableau 6 Formulation de la gamme Urcor

Code	Nom commercial	Rôle	Type	Viscosité en solution
AADMT	Aristoflex AVC	Gélifiant	Synthétique	56,5 Pa. s, 1 % massique
HE-Cell	Natrosol 250 HHBR	Épaississant	Dérivé cellulosique	4,45 Pa. s, 1 % massique
HP-Guar	Jaguar HP105	Épaississant	Naturel	3,50 Pa. s, 1 % massique
HPM-Cell	Methocel E4M QG	Épaississant	Dérivé cellulosique	4,55 Pa. s, 2 % massique
PA	Sepigel 305	Épaississant et gélifiant	Synthétique	75 Pa. s, 2 % massique
PAA	Carbopol ultrez 10	Gélifiant	Synthétique	55 Pa. s, 0.5 % massique
Xanthan	Rhodicare T	Épaississant	Naturel	1,50 Pa. s, 1 % massique
Control	/	Neutre	/	/

Tableau 7 Agents texturants gamme *Urcom*

Ces émulsions présentent l'avantage d'avoir été formulées et validées par un laboratoire expert, mais aussi d'avoir été caractérisées par différents moyens instrumentaux (rhéométrie, texturométrie et microscopie) portant le nombre de paramètres instrumentaux collectés à 84 [50]. En rhéométrie les grandeurs extraites principales sont :

- La viscosité dynamique obtenue par test d'écoulement à différents taux de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$;
- les valeurs des modules élastiques G' et visqueux G'' sur le domaine linéaire en sollicitation dynamique, le facteur de pertes $\tan \delta$ associé, la valeur du cisaillement au point de croisement entre les deux modules $\gamma_{G'=G''}$;
- la valeur du temps de relaxation pour atteindre 95 % de la valeur finale du module élastique $\tau_{95\%G'}$;
- la contrainte de fluage σ_{creep} et la compliance résiduelle après essai de fluage J_0 ,

Outre cette caractérisation macroscopique des produits assez exhaustive, l'ajout de mesures complémentaires telles que la texturométrie ou, pour ce qui nous concerne, la microrhéologie doivent contribuer à une meilleure discrimination instrumentale au regard de la sensorialité observée. Ainsi les paramètres issus de la texturométrie, tels que la force maximale nécessaire à une sonde pour pénétrer dans une crème F_{maxp} , ou la longueur du fil formé par l'émulsion lorsqu'elle est étirée entre deux surfaces L_{max} , permettent-ils une répartition discriminante en lien avec le toucher.

Toutes ces grandeurs doivent ensuite être combinées judicieusement afin de les corrélérer aux descripteurs sensoriels utilisés. Le recours à une analyse en composantes principales (ACP) des grandeurs issues des instruments permet d'identifier dans un premier temps leurs corrélations et de réduire ainsi le nombre de paramètres (composantes principales) en minimisant les pertes d'informations. Leurs projections selon trois dimensions (axes principaux des composantes identifiées) assurent un taux de préservation global de l'information maximal de $Q = 97\%$ au lieu de $Q = 87\%$ dans le cas d'une projection dans le plan. Ceci est illustré sur les Figure XXIX et Figure XXX.

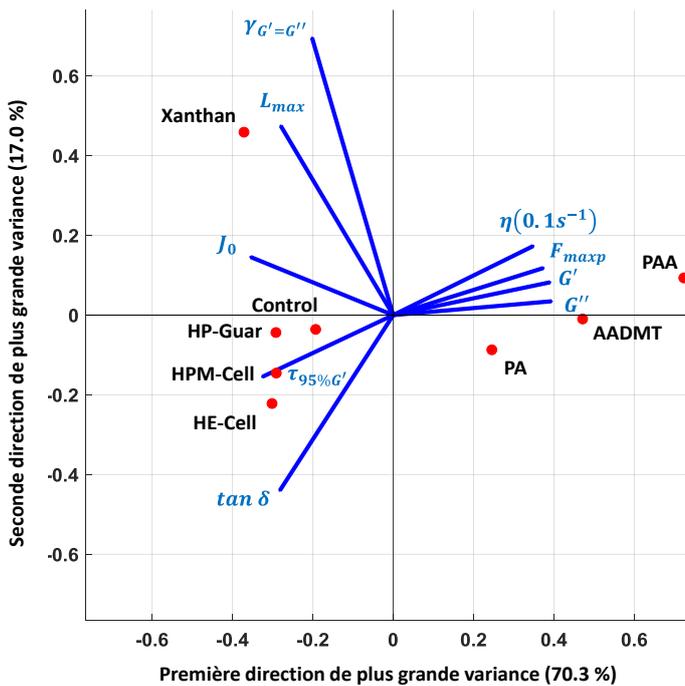


Figure XXIX ACP sur les données macroscopiques, plan XY, gamme Urcom

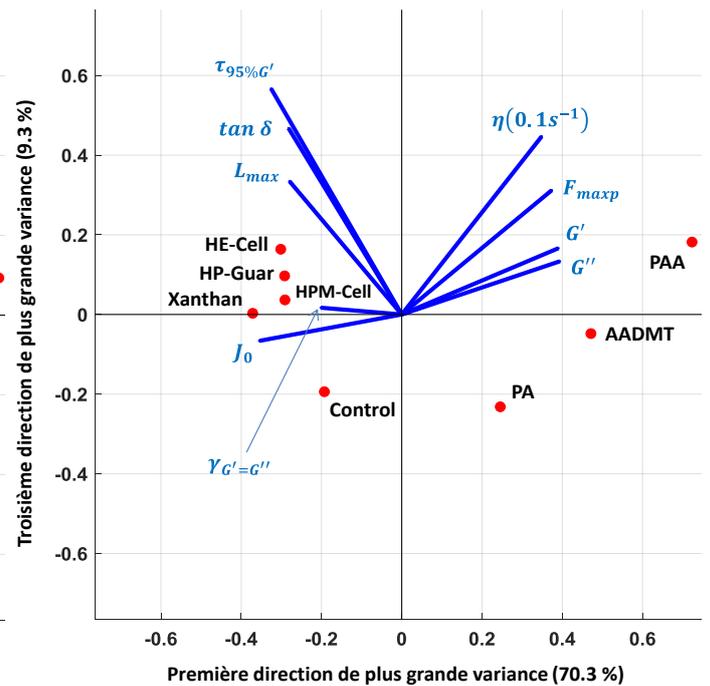


Figure XXX ACP sur les données macroscopiques, plan XZ, gamme Urcom

Toutes les mesures microrhéologiques ont été réalisées à température ambiante $T_{amb} = 25^{\circ}C$, et à la température d'incubation des explants de peau, qui seront utilisés pour les caractérisations des interactions produits/peau, $T_{peau} = 37^{\circ}C$. Cette température reste proche de celle de la surface de la peau ($T_{peau} = 35^{\circ}C$) ce qui est intéressant pour faire le lien avec la perception sensorielle. Les caractérisations de G' et G'' ont été menées aux harmoniques de rang un, trois, cinq, sept et neuf de la résonance du quartz. Les facteurs de pertes $\tan \delta$ ont été calculés pour les mêmes fréquences. Ainsi un jeu de 18 données instrumentales en comptant le coefficient α , la viscosité newtonienne apparente η_{app} et l'effet de masse L_m a été collecté.

2.3.2 Étude de la caractérisation microrhéologique des produits

Le recours à une caractérisation multifréquence est particulièrement intéressant pour l'estimation du coefficient de structure et de l'effet de masse, mais les informations portées par les valeurs des modules élastique et visqueux aux différentes fréquences ne sont pas forcément significatives dans un objectif de corrélation avec les descripteurs sensoriels. En effet, au vu des matériaux caractérisés, de leur longueur caractéristique et des ordres de grandeur des longueurs d'ondes utilisées, le volume d'investigation reste, *a priori*, très similaire d'une fréquence à une autre.

Afin d'éviter la redondance d'information, et d'éviter de donner artificiellement plus de poids à des variables ayant la même signification dans les traitements statistiques de type ACP, il est important de limiter le jeu de données à celles qui sont indépendantes. L'usage de matrices d'autocorrélation des variables est un outil pertinent à cet effet pour évaluer l'indépendance des grandeurs mesurées. Cette matrice est donc dans un premier temps calculée à partir des mesures portant sur le jeu de données complet, comprenant à la fois les mesures de la gamme *Urcom* et *Pivot* pour les deux températures d'expérimentation et le groupe de mesures microrhéologiques des émulsions (G' , G'' et $\tan(\delta)$), y compris la valeur de l'effet de masse et les caractéristiques structurales issues du modèle fractionnaire (α et à la viscosité apparente). Les Figure XXXI et Figure XXXII représentent les matrices d'autocorrélation typiques observées (ici à $f_{h3} \cong 15\text{MHz}$) aux deux températures de mesure.

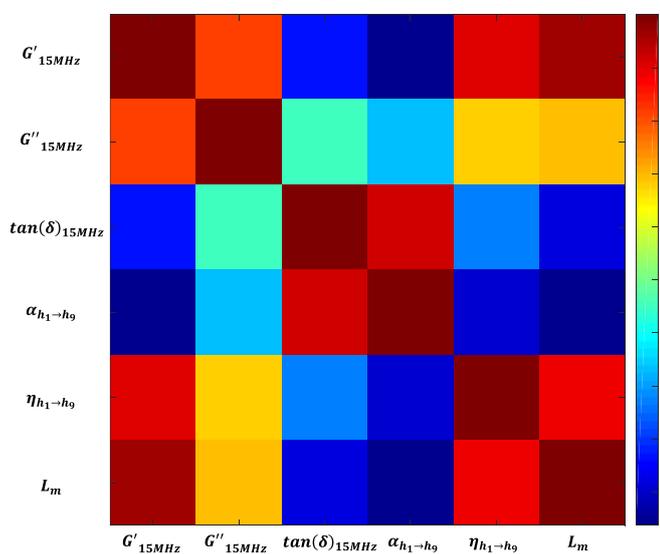


Figure XXXI Matrice d'autocorrélation du jeu de données réduit pour la caractérisation des émulsions à 25°C

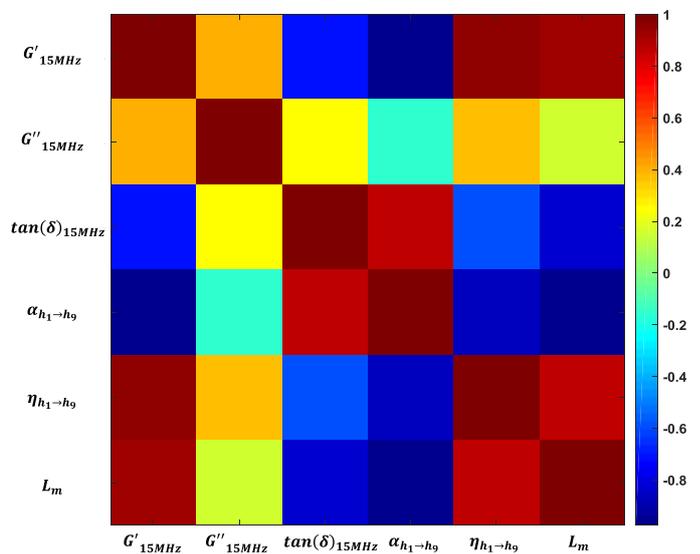


Figure XXXII Matrice d'autocorrélation du jeu de données réduit pour la caractérisation des émulsions à 37°C

Cette représentation par niveaux de couleur synthétise les corrélations existantes entre les variables. Les zones rouges et bleues correspondent à des corrélations fortes, les vertes indiquent les zones d'orthogonalité relative entre variables. Si certaines zones rouges sont immédiates (corrélation d'une variable avec elle-même), certaines autres sont tout à fait cohérentes. Elles reflètent les fortes corrélations physiques et leur interdépendance dans nos modèles théoriques décrits précédemment. Ainsi le facteur de perte est fortement relié au coefficient α (Eq. 73). Ce lien s'explique en effet par leur représentativité de la structure interne du matériau. On retrouve également le lien entre l'effet de masse et la viscosité qui a été mis en évidence lors de la caractérisation de la viscosité de la gamme de mélange eau/glycérol. Enfin, la viscosité apparente des fluides complexes dépend aussi de la valeur du module élastique cisaillement et s'explique assez facilement s'il n'y a pas de changement de phase. Si le module visqueux doit rester relativement stable, le module élastique des produits étudiés dépend des polymères texturants utilisés. De même, leur viscosité apparente est liée à la rigidité des mailles du réseau interpénétré ou interconnecté. *A contrario*, les modules de cisaillement à $T_{amb} = 25^{\circ}C$ sont d'un point de vue mathématique indépendants en théorie (les parties réelles et imaginaires sont orthogonales dans le plan complexe) et devraient être très différents. Par ailleurs, ces deux variables sont décorréélées lorsque la température augmente. Il a donc été choisi de conserver les deux.

Cette première analyse de corrélation nous permet finalement de ne retenir les quatre grandeurs caractéristiques issues des mesures de microrhéologie suivantes : le module élastique, le module visqueux, le coefficient de structure et la viscosité apparente.

Mesures microrhéologiques des produits fournis par l'URCOM

Les résultats obtenus pour les émulsions de la gamme *Urcom* sont présentés sur les figures qui suivent. Les Figure XXXIII et Figure XXXIV donnent les valeurs des modules de cisaillement tandis que la Figure XXXV donne celles de la viscosité et la Figure XXXVI, celles du coefficient de structure, le tout à T_{amb} et T_{peau} .

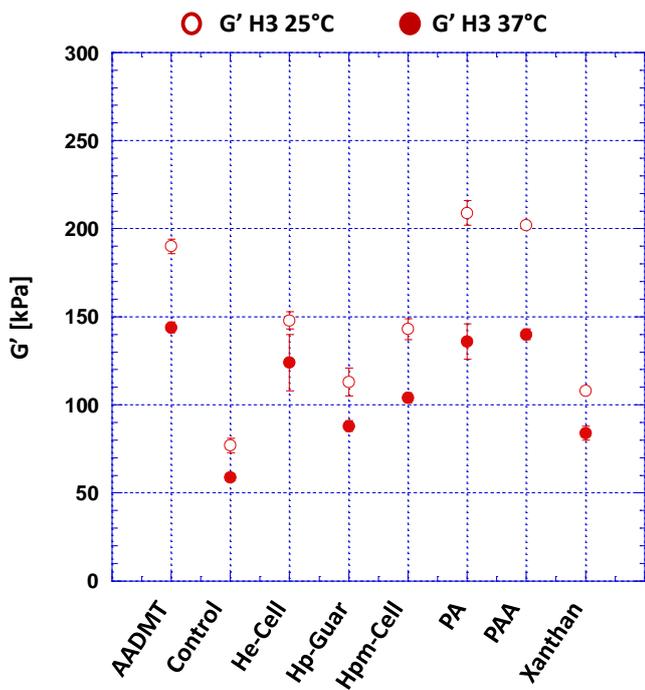


Figure XXXIII Représentation des valeurs des modules élastiques pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme Urcor

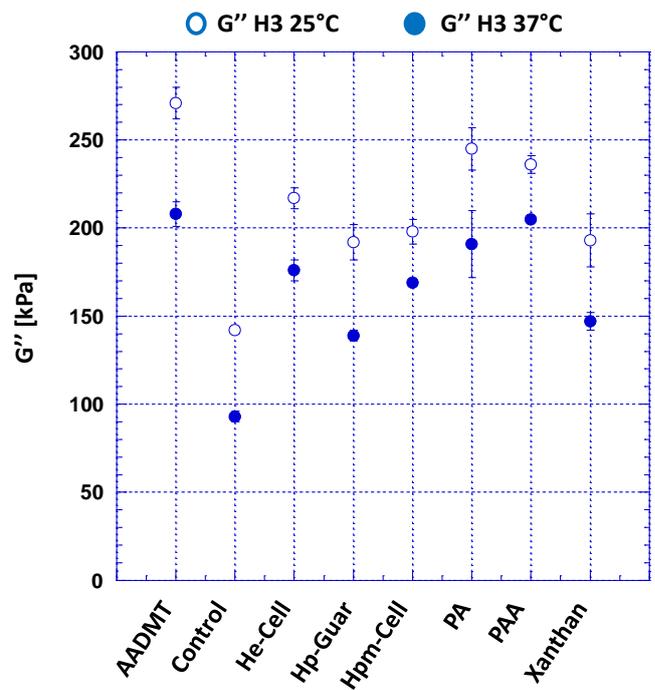


Figure XXXIV Représentation des valeurs des modules visqueux pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme Urcor

Un premier constat concerne l'apport de l'agent texturant sur les propriétés mécaniques des produits formulés. L'émulsion de contrôle est celle dont les modules de cisaillement sont les plus faibles et dont le coefficient de structure se rapproche le plus d'un fluide newtonien (bien qu'elle soit déjà très éloignée de ce cas particulier).

Par ailleurs, il est possible de dégager des familles de produits de ces résultats. Familles qui sont liées à la nature de l'agent texturant associé. Par ordre d'apport en consistance du produit, se trouvent :

- Les agents épaississants naturels, formant le groupe {HP-Guar ; Xanthan} qui sera noté N par la suite ;
- Les agents épaississants recourant à des chaînes polymériques dérivées de la cellulose, formant le groupe {HE-Cell ; HPM-Cell}, noté C dans la suite du manuscrit ;
- Les agents épaississants et gélifiants issus de polymères synthétiques, formant le groupe {AADMT, PA et PAA}, noté S par la suite.

Il convient de noter qu'à part les inversions pour le PA et le PAA, les évolutions des viscosités mesurées en microrhéologie et des données de viscosité type des agents texturants seuls sont

comparables. Enfin, l'évolution moyenne des grandeurs en fonction de la température semble conforme : les modules élastiques et visqueux diminuent avec l'augmentation de la température, de même que la viscosité, alors que le coefficient de structure augmente. Ceci s'explique par la plus forte agitation thermique qui facilite la déstructuration des produits étudiés à une échelle moléculaire. Notons que pour un certain nombre de produits, ces deux dernières quantités n'évoluent pas avec la température, ou sont contenues dans leurs incertitudes de mesure. Seuls HPM-Cell, PA et PAA sont différenciés. Les autres produits ne voient pas leur structure interne réellement affectée par la hausse de température.

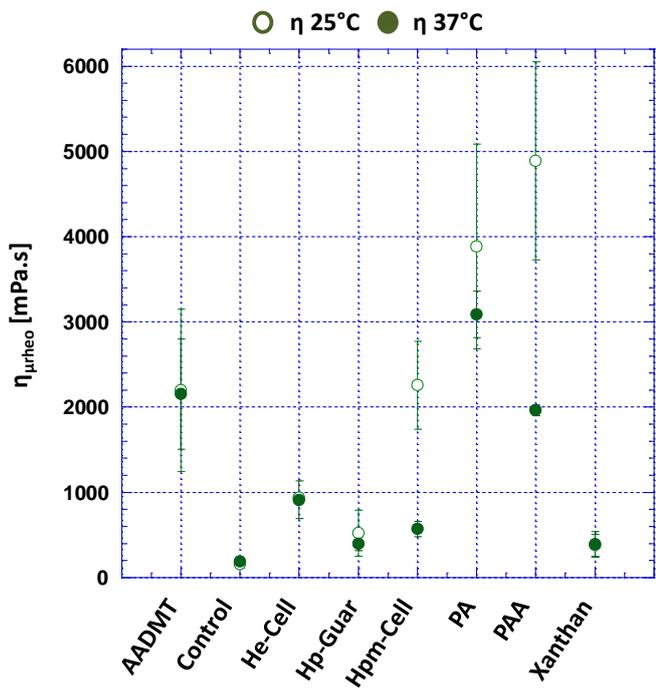


Figure XXXV Représentation des valeurs des viscosités apparentes pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme *Urcom*

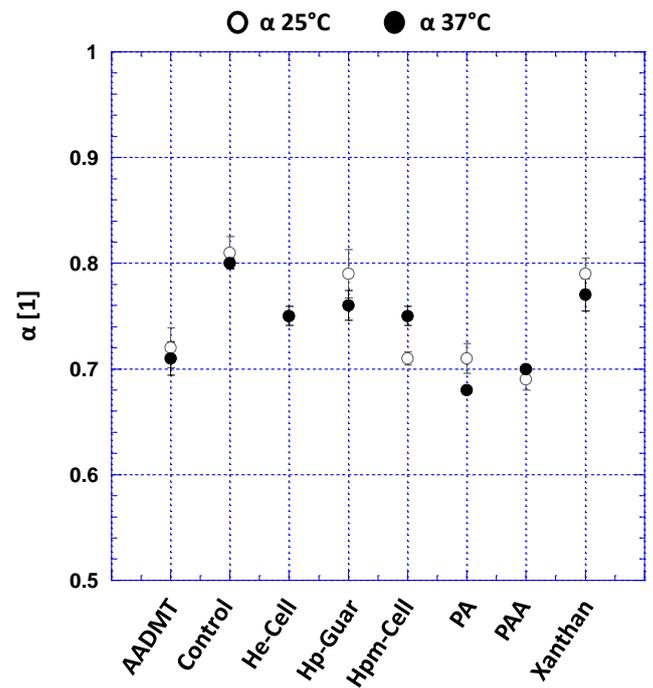


Figure XXXVI Représentation des valeurs du coefficient de structure pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme *Urcom*

Mesures microrhéologiques des produits fournis par le SEPPIC

Les données obtenues pour la gamme *Pivot* sont présentées sans les produits *I* et *J*, car leurs valeurs n'ont pu être estimées correctement en raison d'une trop forte dispersion des mesures. Ceci peut être dû à des problèmes de dépôt du produit sur le capteur, ou d'interactions à l'interface entre le capteur et la crème non prises en compte lors de la résolution du problème inverse : les crèmes *I* et *J* sont les seules contenant l'émulsifiant 1 qui favorise l'apparition de cristaux liquides.

Tout d'abord, les différences de formulations sont significatives par rapport à celle du pivot P :

- Le produit A présente un module élastique et une viscosité un peu plus faible (surtout à 25°C), ainsi qu'un coefficient de structure représentatif d'une structure plus fluide, qui peuvent s'expliquer par la présence des microbilles rigides de l'agent de texture. Celles-ci peuvent fragiliser le réseau gélifié, sans modifier le module visqueux.
- Le produit B est plus consistant puisque ses modules élastique et visqueux sont plus élevés, de même que sa viscosité, alors que le coefficient de structure diminue. Ceci résulte de l'utilisation du polymère 3 qui est un gélifiant au fort pouvoir suspensif.
- Le produit C suit cette tendance mais de façon bien plus prononcée. Ce comportement est dû au système émulsionnant qui permet de former des crèmes consistantes et au réseau gélifié impliqué par l'usage du polymère 2. Par ailleurs, les modules visqueux et élastique sont fort dépendants de la température.
- Le produit D est assez similaire au pivot, si l'on excepte la viscosité à T_{eau} , ce qui peut être expliqué par le recours au gélifiant initial, malgré le changement d'émulsionnant.
- Les produits E , F , G et H sont assez proches les uns des autres, malgré les variations de polymère, ce qui semble s'expliquer par le recours au système émulsionnant qui implique des émulsions plus fluides que le pivot. Tout se passe comme si le réseau gélifié n'arrivait pas à se former. D'ailleurs, l'usage de l'agent texturant n'implique pas de fragilisation entre E et F comme c'était le cas entre P et A . Ceci étant, le produit G présente un module visqueux plus élevé que les autres, sûrement dû au pouvoir épaississant du polymère 2.

En résumé, le produit A n'est pas réellement différencié de P , B et C qui sont plus consistantes. D présente une microstructure similaire mais plus fluide, et un dernier groupe de produits formé par $\{E, F, G, H\}$ est plus fluide que P .

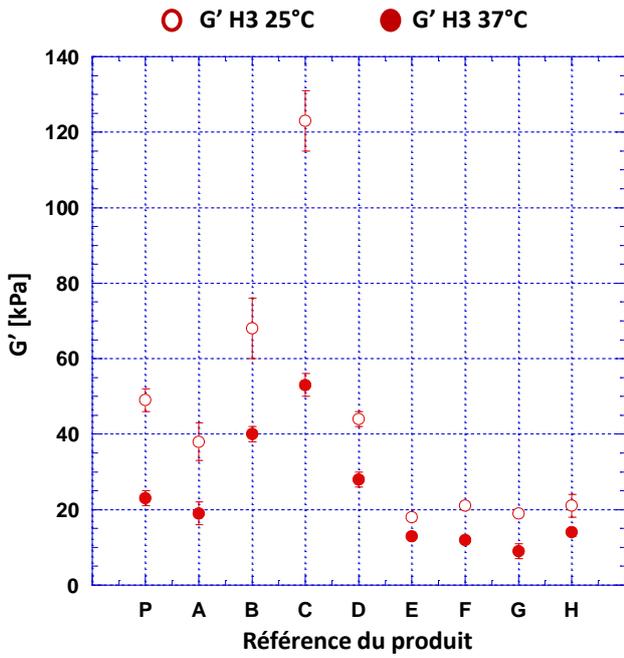


Figure XXXVII Représentation des valeurs des modules élastiques pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme Pivot

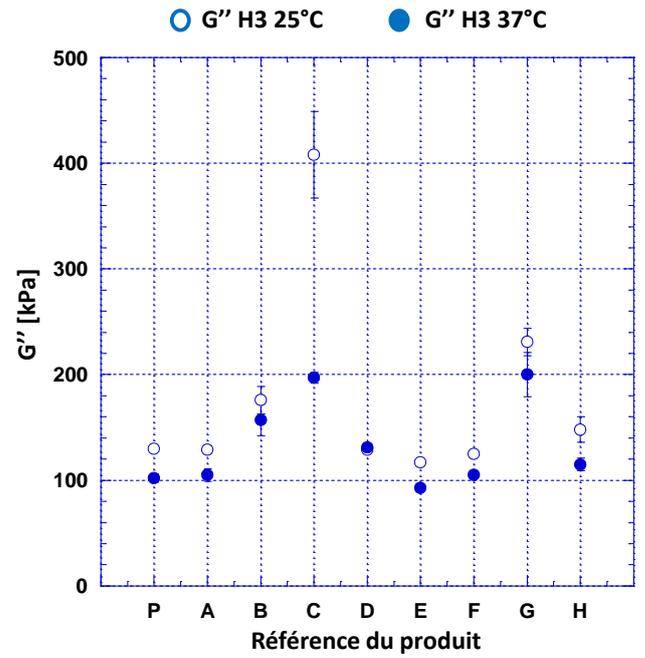


Figure XXXVIII Représentation des valeurs des modules visqueux pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme Pivot

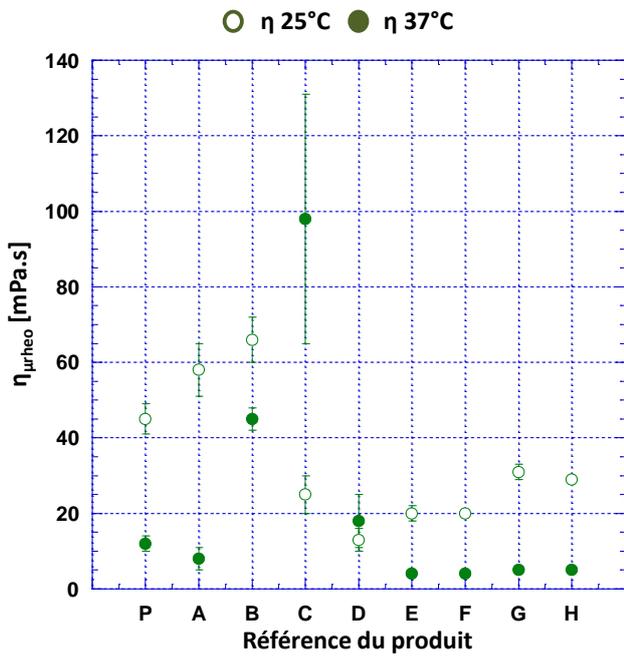


Figure XXXIX Représentation des valeurs des viscosités apparentes pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme Pivot

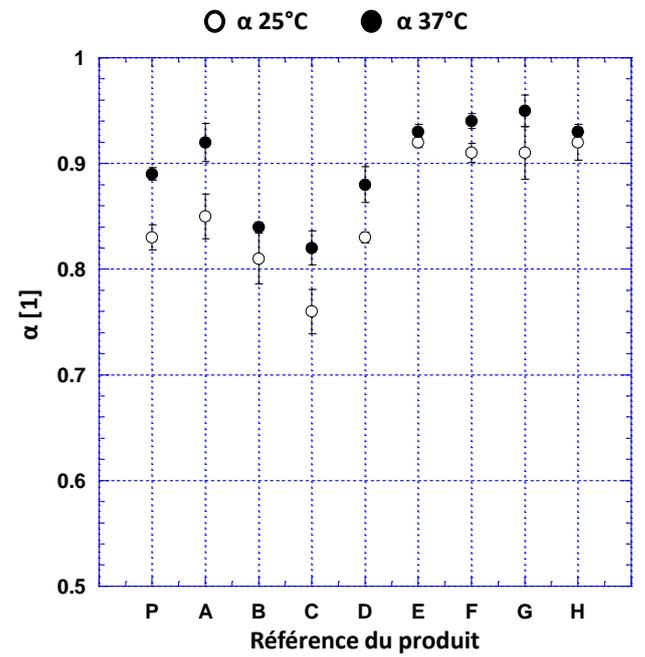


Figure XL Représentation des valeurs des coefficients de structure pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme Pivot

Pour les quatre produits de la gamme *Seppic*, les valeurs des paramètres microrhéologiques peuvent être expliquées par le type de produit mesuré, malgré le peu d'informations fournies sur leurs formulations. Ces valeurs sont données en Figure XLI et Figure XLII pour le module de cisaillement, et aux Figure XLIII et Figure XLIV pour la viscosité et le coefficient de structure.

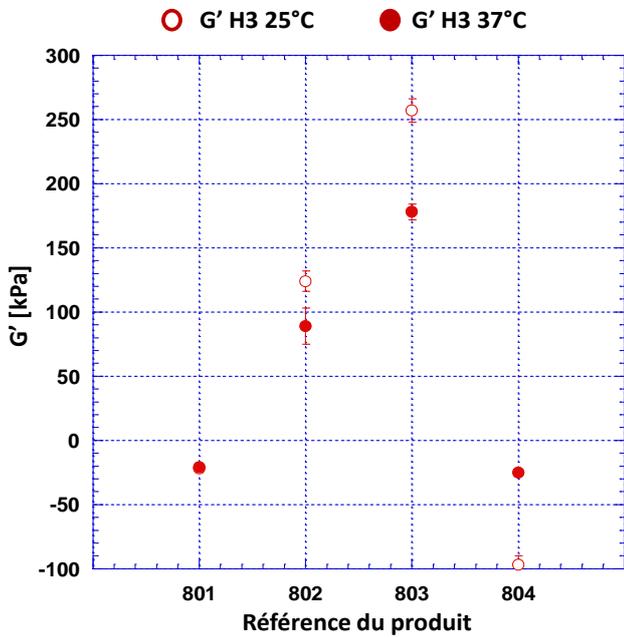


Figure XLI Valeurs des modules élastiques pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme *Seppic*

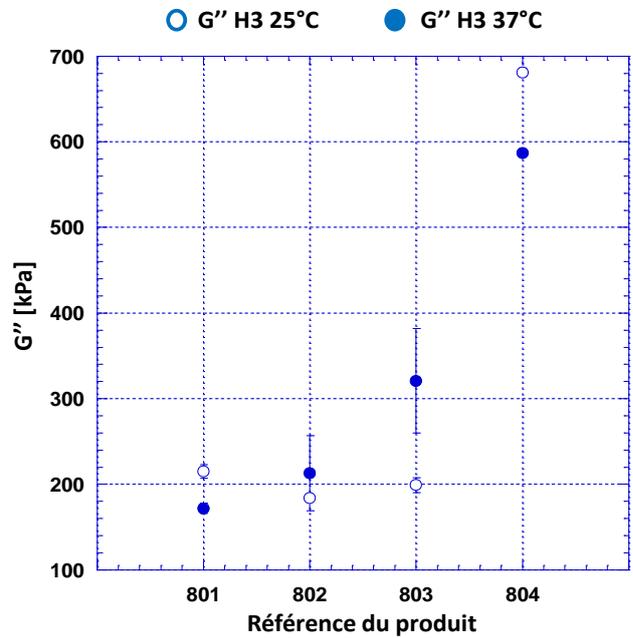


Figure XLII Valeurs des modules visqueux pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme *Seppic*

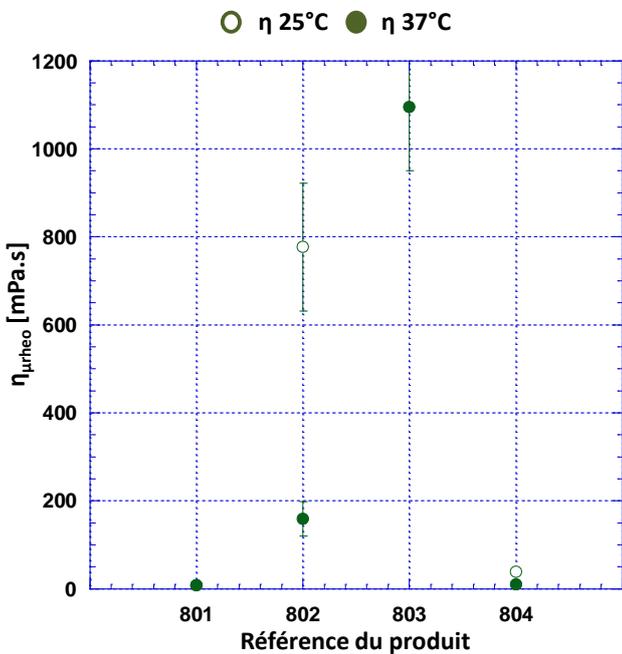


Figure XLIII Valeurs des viscosités pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme *Seppic*

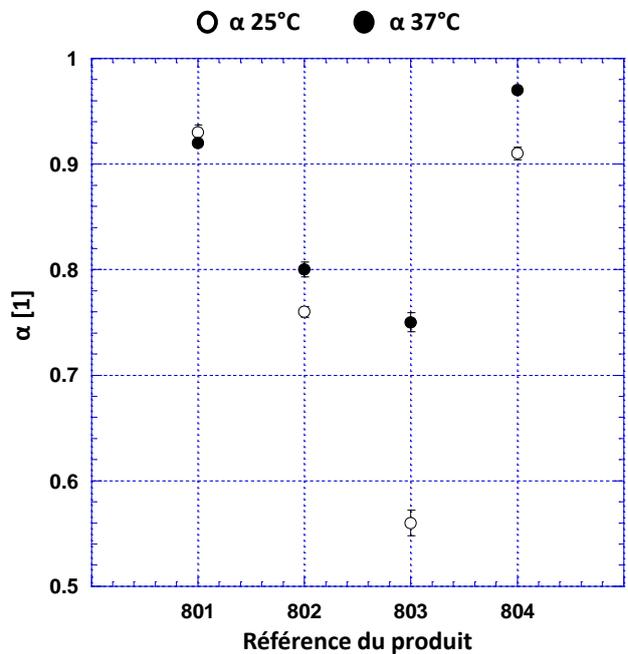


Figure XLIV Valeurs coefficients de structure pour T_{amb} et T_{peau} pour la gamme *Seppic*

Au regard des résultats obtenus pour les sol-gels, le produit 801, étant un gel aqueux, devrait présenter des valeurs de modules élastique et visqueux microrhéologiques non négligeables ainsi qu'un coefficient de structure plutôt faible. Ce n'est pourtant pas le cas : les valeurs mesurées nous indiquent qu'à notre échelle d'investigation ce gel est plutôt comparable à un fluide newtonien (module élastique proche de zéro, et $\alpha > 0,9$). Il est vraisemblable que le réseau gélifié soit suffisamment peu rigide pour que l'onde ultrasonore évanescence ne soit sensible qu'à la phase continue, soit la phase aqueuse. Une taille caractéristique des mailles du réseau gélifié suffisamment grande par rapport à la longueur d'onde pourrait aboutir au même résultat.

Les produits 802 et 803 sont respectivement une émulsion « compacte » et un beurre de type huile-dans-eau, c'est-à-dire des produits *a priori* assez similaires mais se distinguant par leur consistance (un beurre est plus consistant qu'une émulsion). Ceci se vérifie bien avec les valeurs obtenues : si le module visqueux, représentatif de la phase continue, est sensiblement le même pour les deux produits, le module élastique et le coefficient de structure sont plus marqués vers un comportement solide pour le produit 803, de même que la viscosité.

Enfin, le produit 804, dont le comportement tend vers celui d'un fluide newtonien, présente un module visqueux bien plus élevé que les trois autres produits. Ceci est lié à la phase « inversee » de l'émulsion qui est de type eau-dans-huile. Il convient de remarquer que le module élastique extrait est négatif pour ce produit, ce qui est physiquement impossible. Ce phénomène peut être dû à la formation d'un mince film d'huile à la surface des électrodes modifiant les phénomènes d'entraînement du fluide par le substrat piézoélectrique. Ce film risque alors d'être vu comme une couche de désadaptation mécanique relativement synchrone, ce qui a pour effet de fausser l'évaluation de l'effet de masse, de surestimer la valeur de la partie imaginaire de l'impédance mécanique mesurée et certainement sous-estimer la partie réelle. Si cette partie imaginaire de l'impédance mécanique mesurée devient plus grande que la partie réelle, le module élastique devient négatif, comme l'explique l'Eq. 75. Dans ces cas le modèle présenté dans ce document n'est plus valable.

Mesures microrhéologiques des produits fournis par l'EBI

Pour conclure cette section, la caractérisation microrhéologique des *bornes sensorielles* donne les mesures de modules élastique et visqueux représentées aux Figure XLV et Figure XLVI. Les valeurs de la viscosité figurent à la Figure XLVII pour la gamme complète et à la Figure XLVIII en retirant les deux extrema supérieurs. Enfin, l'évolution du coefficient de structure en fonction du produit est donnée à la Figure XLIX.

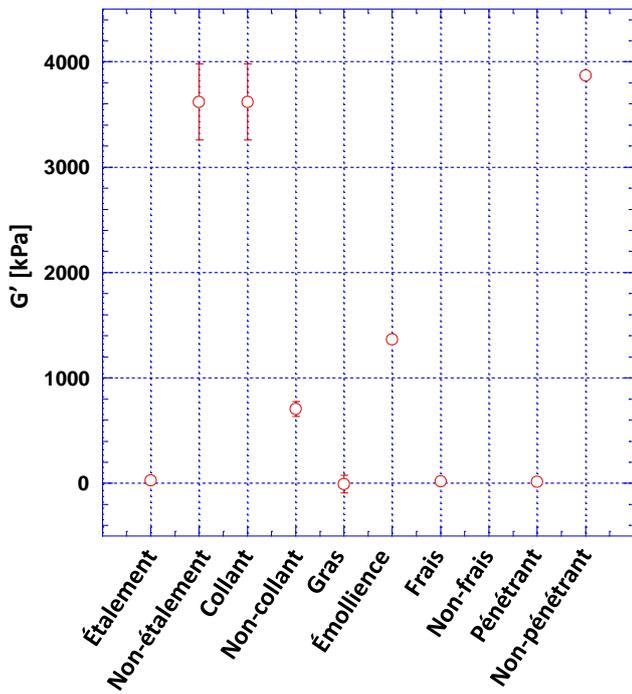


Figure XLV Valeurs des modules élastiques à 25°C pour les *bornes sensorielles*

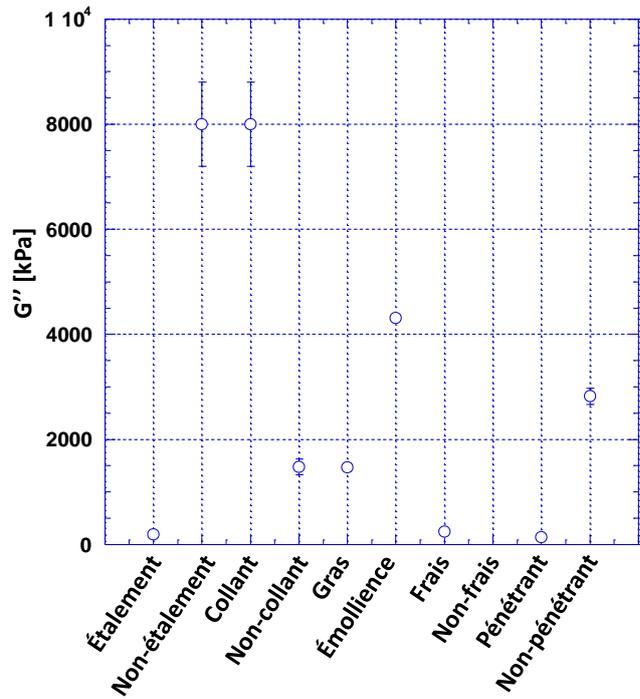


Figure XLVI Valeurs des modules visqueux à 25°C pour les *bornes sensorielles*

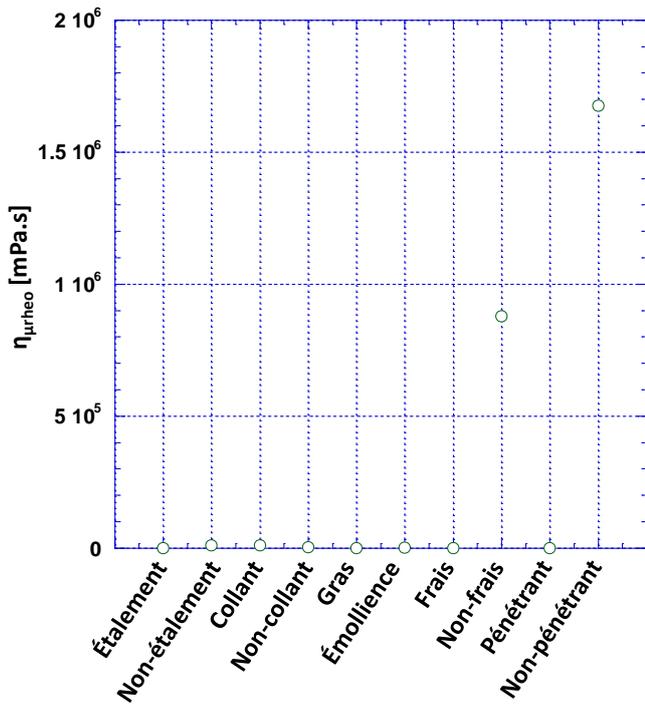


Figure XLVII Valeurs de la viscosité à 25°C pour les bornes sensorielles

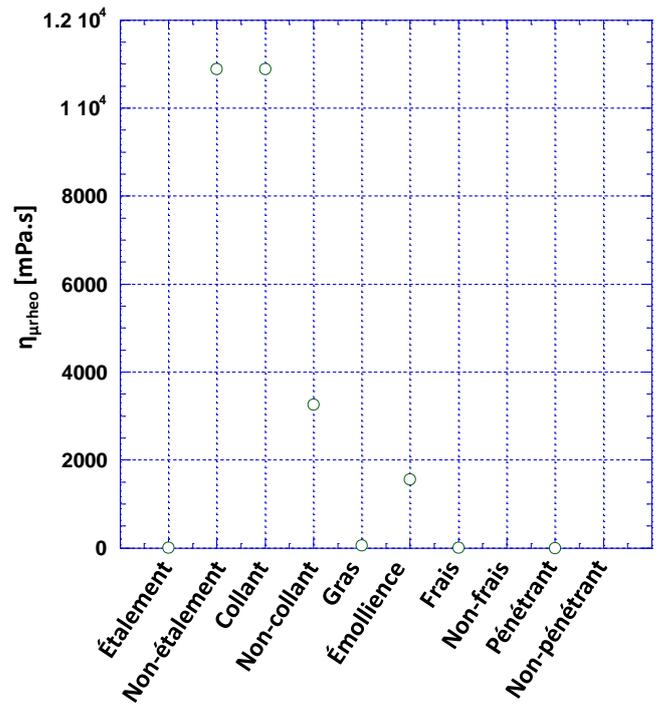


Figure XLVIII Valeurs de la viscosité à 25°C pour les bornes sensorielles en retirant les extrema supérieurs

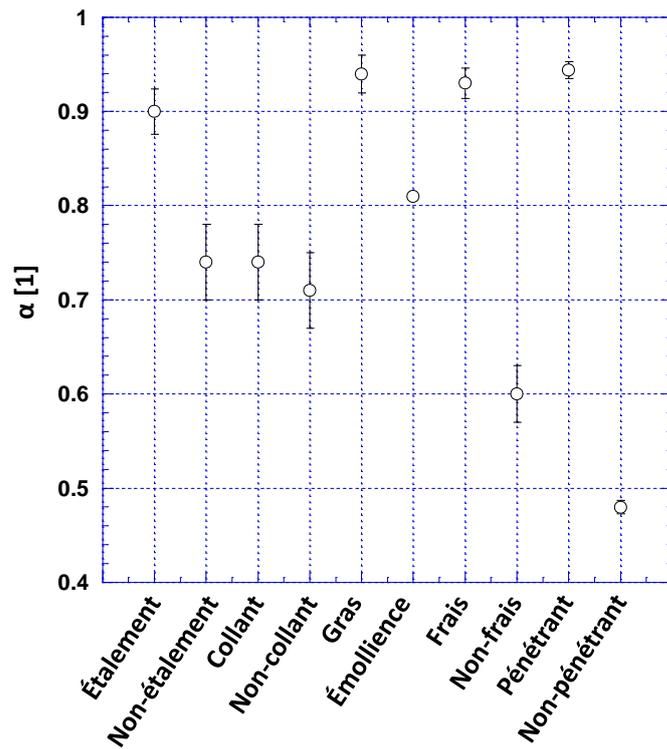


Figure XLIX Valeurs des coefficients de structure à 25°C pour les bornes sensorielles

Premièrement, il convient de remarquer que les valeurs obtenues, notamment pour le module élastique et la viscosité, sont bien plus élevées que pour toutes les autres émulsions mesurées. Ceci s'explique par la consistance des produits qui relèvent plus du beurre que de l'émulsion commerciale. Cette caractéristique s'est traduite, lors des mesures, par une grande difficulté à déposer correctement les produits sur le capteur. Par ailleurs, une trop grande charge mécanique induite par ces produits a limité la gamme de fréquences utilisables pour évaluer correctement le coefficient α . Malgré ces contraintes expérimentales, nous pouvons tout de même distinguer des comportements distinctifs que nous réutiliserons par la suite pour établir les liens entre les données instrumentales et sensorielles. Il est en effet possible de distinguer trois groupes d'individus.

- Un groupe de produits « consistants », dont les valeurs de G' , G'' et η sont particulièrement élevées, pour un α faible, qui inclue : *Non-Frais*, *Non-pénétrant*, et *Non-étalement/Collant* ;
- Un groupe de produits « fluides », dont les paramètres microrhéologiques sont opposés à ceux du premier et qui est constitué de : *Frais*, *Pénétrant*, *Étalement* et *Gras*.
- Un duo de produits intermédiaires qui s'intercalent parfois entre les membres des autres groupes : *Émollience* et *Non-collant*.

Ne disposant pas de la composition des différentes formulations, il n'est pas possible de corrélérer ces résultats à des informations physico-chimiques relatives à leur composition.

2.3.3 Relations entre les propriétés rhéologiques macroscopiques et microscopiques

À partir des modules de cisaillement mesurés en microrhéologie et en rhéologie basse fréquence, toutes deux disponibles pour la gamme *Urcom*, il est intéressant de vérifier si le formalisme multi-échelle utilisé reste valide dans une large gamme de fréquence. Cette extension est d'autant plus importante qu'il s'agit en réalité de relier, pour une analyse sensorielle instrumentée, des propriétés microscopiques et macroscopiques issues non seulement de mesures instrumentales, mais aussi résultant d'un processus cognitif sur panel humain.

Pour ce faire, nous avons donc tenté d'extraire, à partir des mesures du module de cisaillement en hautes fréquences (microrhéologie) et basses fréquences (rhéologie classique), un coefficient de structure apparent et une viscosité apparente.

Le coefficient obtenu à partir des lois de puissances fractionnaires est donné en Figure L et les comparaisons des viscosités apparentes (macroscopique et microscopique) le sont à la Figure LI et à la Figure LII. Sur la première, il est clair que toutes les valeurs convergent autour d'une valeur moyenne $\alpha_{app} = 0.5$, proche de la théorie de Rouse¹⁷. Par ailleurs la répartition est similaire à ce qui a été présenté antérieurement, avec une séparation de la famille S par rapport aux autres produits. Si pour la plupart des émulsions considérées cette même famille est discernable quelle que soit l'échelle, on note néanmoins qu'une mesure microrhéologique est nécessaire pour mieux différencier l'effet de microstructures spécifiques (le produit HPM-Cell par exemple). Par ailleurs la plus grande sensibilité sur la viscosité apparente en microrhéologie au regard des variations des structures internes est de nature à améliorer l'identification de grandeurs significatives et utiles pour le sensoriel.

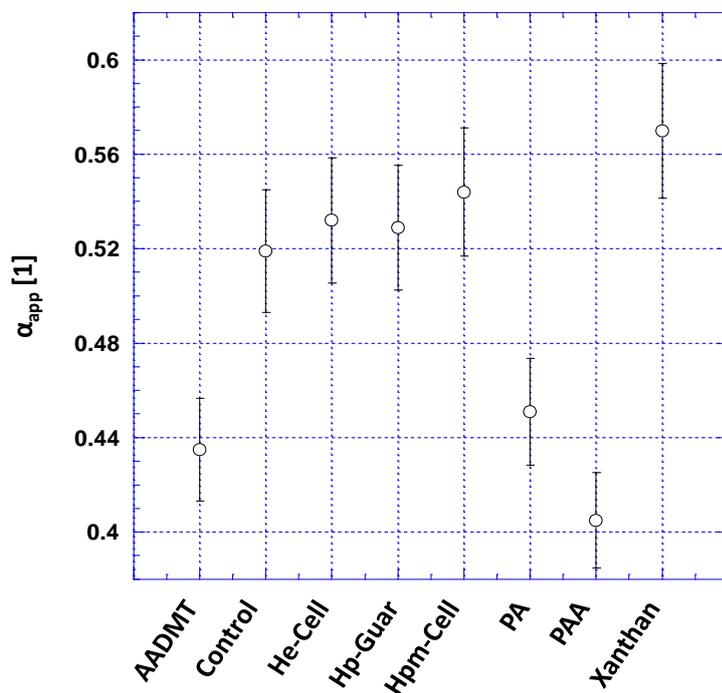


Figure L Coefficient de structure apparent multifréquence pour la gamme Urcom

¹⁷ À ceci près que la théorie de Rouse n'a été validée que pour des polymères en solutions diluées.

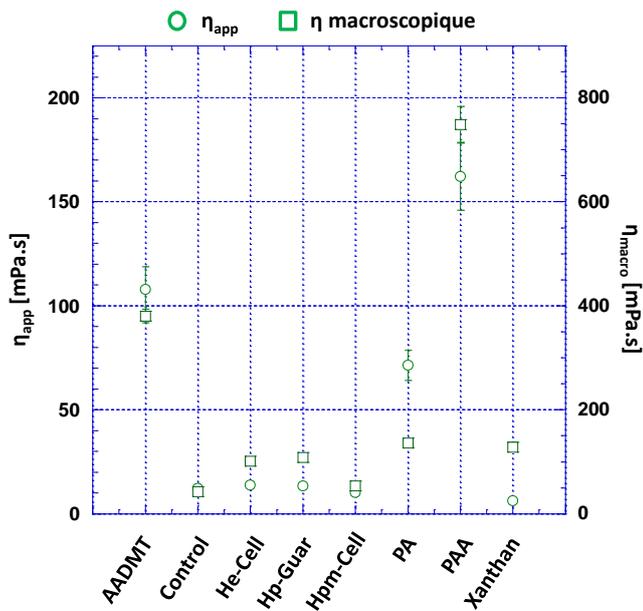


Figure LI Comparaison de la viscosité apparente multifréquence avec la viscosité macroscopique, gamme *Urcom*

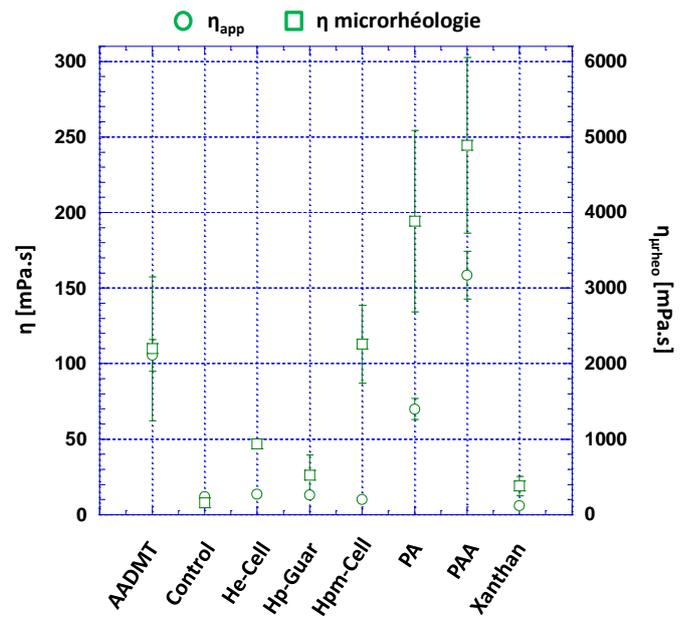


Figure LII Comparaison de la viscosité apparente multifréquence avec la viscosité macroscopique, gamme *Urcom*

En outre, le recours à une ACP pour représenter les (dis)similarités entre les produits permet de valider la répartition des produits en 3 familles comme annoncé précédemment, et de relier cette répartition à la nature de l'agent de texture utilisé. Cette ACP est donnée à la Figure LIII.

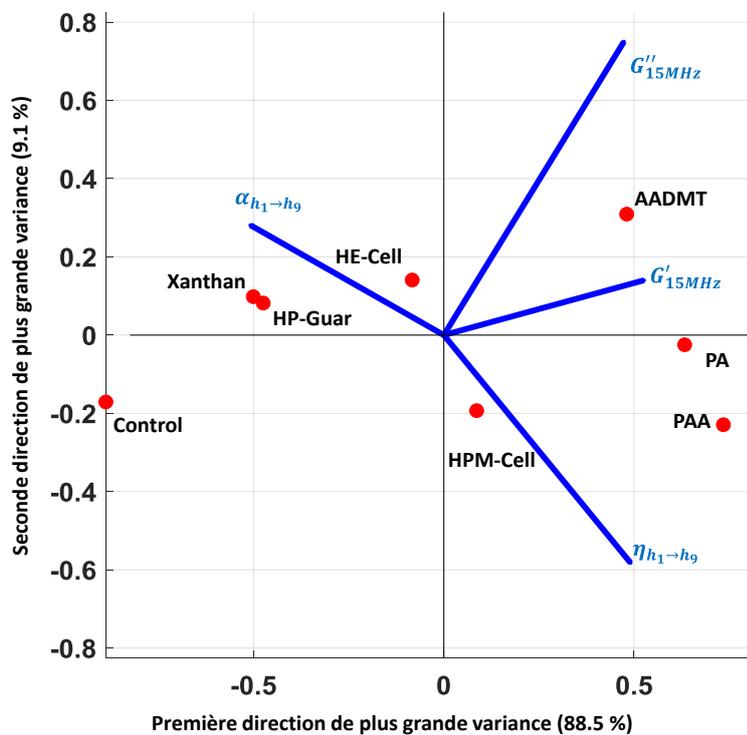


Figure LIII ACP sur les données micro-rhéologiques à $T_{amb} = 25^\circ C$ pour la gamme *Urcom*

Enfin, cet élargissement de la gamme n'est possible que si les conditions de mesure rhéologique sont parfaitement connues et contrôlées. Ainsi n'a-t-il pas été possible de relier les données instrumentales aux différentes échelles pour la gamme *Pivot* en utilisant la viscosité *Brookfield* : les valeurs ne correspondant pas, malgré le retrait des produits *I* et *J*. Il convient de prendre en compte que la viscosité Brookfield donnée est une grandeur qui dépend de plusieurs paramètres instrumentaux. En effet, la viscosité normalisée Brookfield est une mesure relative dont la valeur doit toujours être accompagnée du type de l'appareil, de la géométrie de mesure ainsi que de la vitesse de rotation, ce qui complique les comparaisons avec d'autres techniques de mesure. Par ailleurs, notre système de microrhéologie ultrasonore a aussi ses limites : il est probable que certaines mesures soient biaisées, notamment par son insensibilité aux mouvements d'ensemble.

2.4 L'étude des produits seuls : une piste prometteuse mais sûrement incomplète

Pour conclure ce chapitre, en raison de sa propre multimodalité, l'objectivation de la sensorialité des cosmétiques demande *a priori* de disposer de plusieurs moyens de mesure donnant accès, de façon simultanée, à des informations de natures physiques indépendantes. Ceci étant, dans le cas de la perception de la texture, il semble possible de se baser sur la caractérisation mécanique de la structure des produits, à condition de disposer d'une instrumentation multi-échelle permettant à la fois de rendre compte des mouvements d'ensemble du matériau et de la structure interne microscopique. La rhéologie multi-échelle combinant des mesures basses fréquences (issues de rhéologie « classique ») et hautes fréquences (venant de la microrhéologie présentée dans ce chapitre), peuvent répondre à cette problématique.

En effet, il a été possible de montrer que la microrhéologie ultrasonore est une technique de mesure adaptée à l'étude des fluides complexes, des émulsions aux sol-gels, et donc adaptée à l'étude des produits cosmétiques. L'analyse multi-échelle associée permet d'introduire des paramètres structuraux tels que α et la viscosité apparente utiles dans un objectif de discrimination de familles de produits sensoriellement distinctes. L'obtention de cette information de structure à échelle microscopique, y compris « à l'aveugle », est une avancée non négligeable qui permet de discriminer fortement les émulsions. Par ailleurs, la justesse de la technique quant à la viscosité dynamique de fluides newtoniens permet de certifier que la viscosité apparente obtenue est représentative du fluide complexe considéré, même si les valeurs absolues sont très différentes de celles obtenues à basses fréquences pour les émulsions notamment. Les liens entre données macroscopiques et microscopiques sont donc forts, comme l'illustrent aussi les ACP instrumentales obtenues à partir des données de

l'URCOM et des études microrhéologiques. Si les dernières sont souvent des précurseurs aux premières, elles ne sont cependant pas sensibles aux phénomènes de rhéofluidification, fonte des composés gras, ou autres mouvements d'ensemble qui peuvent modifier la viscosité apparente : en attestent les mesures effectuées sur les produits fournis par SEPPIC. Ce point pourrait être débloqué à condition de travailler sur les liens entre la déstructuration mécanique et l'agitation thermique (l'évolution des paramètres microrhéologiques à différentes températures peut être une image de la déstructuration mécanique d'ensemble), ou en incluant les mesures de moyens de caractérisation macroscopiques.

L'enjeu est maintenant de savoir si ces caractérisations sont fiables aux données sensorielles obtenues à l'aide de panelistes formés ou non. Dès à présent, il est possible d'intuire, au vu de la littérature et des premiers résultats présentés dans ce document, que la caractérisation structurale microrhéologique devrait constituer une piste intéressante pour mieux corréler les données sensorielles aux mesures instrumentales – ces données sensorielles devant elles-mêmes certainement évoluer dans la définition de leurs descripteurs liés à la texture des produits. Il s'agit dans les deux cas d'inclure davantage les effets des interactions produit/peau : c'est l'enjeu du prochain chapitre.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] B. Jakoby, A. Ecker, and M. J. Vellekoop, "Monitoring macro- and microemulsions using physical chemosensors", in *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2004.
- [2] B. Jakoby and N. Dorr, "Monitoring phase transitions in microemulsions using impedance and viscosity sensors", 2006.
- [3] E. Kettler *et al.*, "Polymer-stabilized emulsions: Influence of emulsion components on rheological properties and droplet size", in *Progress in Colloid and Polymer Science*, 2007.
- [4] F. Brochard-Wyart, P. Nassoy, and P.-H. Puech, *Physique de la matière molle*, Sciences S. 2018.
- [5] A. Pensé-Lhéritier, "Conception des produits cosmétiques : la formulation", *Lavoisier*, pp. 2–6, 2012.
- [6] P. Griesmar *et al.*, "Kinetic study of silicon alkoxides gelation by acoustic and rheology investigations", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 319, no. 1–2, pp. 57–64, 2003.
- [7] P. Oswald, *Rhéophysique, ou comment coule la matière*. Belin, 2005.
- [8] G. Couarazze, J.-L. Grossiord, and N. Huang, *Initiation à la rhéologie*, Lavoisier, 2014.
- [9] A. Krasnobrizha, "Modélisation des mécanismes d'hystérésis des composites tissés à l'aide d'un modèle collaboratif élasto-plastique endommageable à dérivées fractionnaires", Université Bretagne Loire, 2015.
- [10] L. Debnath, "Recent applications of fractional calculus to science and engineering", *Int. J. Math. Math. Sci.*, 2003.
- [11] A. Liu, S. Ramaswamy, T. Mason, H. Gang, and D. Weitz, "Anomalous Viscous Loss in Emulsions", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 16, pp. 3017–3020, 1996.
- [12] N. Willenbacher and C. Oelschlaeger, "Dynamics and structure of complex fluids from high frequency mechanical and optical rheometry", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 43–49, Feb. 2007.
- [13] R. Pal, "Viscosity–Concentration Equation for Emulsions of Nearly Spherical Droplets", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 231, no. 1, pp. 168–175, Nov. 2000.
- [14] V. Leroy, K. M. Pitura, M. G. Scanlon, and J. H. Page, "The complex shear modulus of dough over a wide frequency range", *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 165, no. 9–10, pp. 475–478, May 2010.
- [15] R. Pal, "Shear Viscosity Behavior of Emulsions of Two Immiscible Liquids", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, no. 2, pp. 359–366, May 2000.
- [16] S. Holm and R. Sinkus, "A unifying fractional wave equation for compressional and shear waves", *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 127, no. 1, pp. 542–548, Jan. 2010.
- [17] P. E. Rouse, "A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers", *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 7, pp. 1272–1280, Jul. 1953.
- [18] S. R. Quake, "The Zimm model applied to extended single polymers", *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 5, pp. 4307–4311, Sep. 1994.
- [19] B. H. Zimm, "Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and

- Dielectric Loss", *J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 2, pp. 269–278, Feb. 1956.
- [20] R. C. Koeller, "Applications of Fractional Calculus to the Theory of Viscoelasticity", *J. Appl. Mech.*, vol. 51, no. 2, p. 299, 1984.
- [21] R. L. Bagley and P. J. Torvik, "On the Fractional Calculus Model of Viscoelastic Behavior", *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 30, no. 1, pp. 133–155, Feb. 1986.
- [22] W. Chen, S. Hu, and W. Cai, "A causal fractional derivative model for acoustic wave propagation in lossy media", *Arch. Appl. Mech.*, vol. 86, no. 3, pp. 529–539, Mar. 2016.
- [23] H. Schiessel, C. Friedrich, and A. Blumen, "Applications to problems in polymer physics and rheology", in *Applications of Fractional Calculus in Physics*, WORLD SCIENTIFIC, 2000, pp. 331–376.
- [24] A. Jaishankar and G. H. McKinley, "Power-law rheology in the bulk and at the interface: quasi-properties and fractional constitutive equations", *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 469, no. 2149, pp. 20120284–20120284, Nov. 2012.
- [25] R. Sinkus, K. Siegmann, T. Xydeas, M. Tanter, C. Claussen, and M. Fink, "MR elastography of breast lesions: Understanding the solid/liquid duality can improve the specificity of contrast-enhanced MR mammography", *Magn. Reson. Med.*, vol. 58, no. 6, pp. 1135–1144, Dec. 2007.
- [26] R. L. Magin, "Fractional calculus models of complex dynamics in biological tissues", *Comput. Math. with Appl.*, vol. 59, no. 5, pp. 1586–1593, Mar. 2010.
- [27] H. Markovitz, "Boltzmann and the Beginnings of Linear Viscoelasticity", *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 21, no. 3, pp. 381–398, Sep. 1977.
- [28] A. Krasnobrizha, "Modélisation des mécanismes d'hystérésis des composites tissés à l'aide d'un modèle collaboratif élasto-plastique endommageable à dérivées fractionnaires. Matériaux composites et construction", Université Bretagne Loire, 2015.
- [29] M. Caputo and F. Mainardi, "A new dissipation model based on memory mechanism", *Pure Appl. Geophys. PAGEOPH*, 1971.
- [30] H. Schiessel and A. Blumen, "Fractal aspects in polymer science", *Fractals*, vol. 03, no. 03, pp. 483–490, Sep. 1995.
- [31] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, Apr. 1959.
- [32] N. G. Van Kampen and F. Lurçat, "Causalité et relations de Kramers-Kronig", *J. Phys. le Radium*, vol. 22, no. 3, pp. 179–191, 1961.
- [33] J. B. Segur and H. E. Oberstar, "Viscosity of Glycerol and Its Aqueous Solutions", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, no. 9, pp. 2117–2120, Sep. 1951.
- [34] K. Takamura, H. Fischer, and N. R. Morrow, "Physical properties of aqueous glycerol solutions", *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 98–99, pp. 50–60, Nov. 2012.
- [35] C. Ould Ehssein, "Système instrumental pour la rhéologie ultrasonore", Université de Cergy-Pontoise, 2006.

- [36] C. J. Brinker, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. 1990.
- [37] C. Sanchez, "State of the art developments in functional hybrid materials", *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, p. 3557, 2005.
- [38] C. Sanchez *et al.*, "'Chimie douce': A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials", *Comptes-rendus Chimie*, vol. 13, no. 1–2. pp. 3–39, 2010.
- [39] D. F. Hodgson and E. J. Amis, "Dynamic Viscoelastic Characterization of Sol-Gel Reactions", *Macromolecules*, 1990.
- [40] M. In and R. K. Prud'hornme, "Fourier transform mechanical spectroscopy of the sol-gel transition in zirconium alkoxide ceramic gels", *Rheol. Acta*, 1993.
- [41] A. Ponton, S. Warlus, and P. Griesmar, "Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides", *J. Colloid Interface Sci.*, 2002.
- [42] S. Warlus, A. Ponton, and A. Leslous, "Dynamic viscoelastic properties of silica alkoxide during the sol-gel transition", *Eur. Phys. J. E*, 2003.
- [43] M. Takenaka, T. Kobayashi, T. Hashimoto, and M. Takahashi, "Time evolution of dynamic shear moduli in a physical gelation process of 1,3:2,4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-D-sorbitol in polystyrene melt: Critical exponent and gel strength", *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 2002.
- [44] H. Schiessel and A. Blumen, "Mesoscopic Pictures of the Sol-Gel Transition: Ladder Models and Fractal Networks", *Macromolecules*, vol. 28, no. 11, pp. 4013–4019, May 1995.
- [45] C. Ould Ehssein *et al.*, "Kinetic study of silica gels by a new rheological ultrasonic investigation", *Ultrasonics*, vol. 44, pp. e881–e885, Dec. 2006.
- [46] B. Senouci, S. Serfaty, P. Griesmar, and M. Gindre, "Acoustic resonance in tetramethoxysilane matrices: A new tool to characterize the gel formation", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72, no. 4, pp. 2134–2138, Apr. 2001.
- [47] S. Goutelle *et al.*, "The Hill equation: A review of its capabilities in pharmacological modelling", *Fundamental and Clinical Pharmacology*. 2008.
- [48] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. 1988.
- [49] L. Gilbert, "Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques : une approche méthodologique", Université du Havre, 2012.
- [50] L. Gilbert, C. Picard, G. Savary, and M. Grisel, "Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 421, pp. 150–163, Mar. 2013.

Chapitre 3 Rechercher la signature physique des propriétés organoleptiques

La microrhéologie ultrasonore s'est révélée être un outil adapté pour caractériser la structure des produits cosmétiques à une échelle mésoscopique complémentaire des analyses mécaniques habituellement effectuées à plus basses fréquences, voire en régime quasi-statique. Il est maintenant nécessaire de trouver, sur l'ensemble des grandeurs accessibles, lesquelles sont représentatives des qualités organoleptiques afin d'obtenir une première signature physique des descripteurs obtenus par profil sensoriel.

Au vu du nombre de descripteurs et de paramètres à relier par rapport au nombre réduit de produits testés et de panelistes, il n'est pas possible de recourir à des outils statistiques avancés. La population statistique est en effet insuffisante pour assurer la validité des corrélations et moments calculés avec un intervalle de confiance convenable. Une des solutions pour accroître ce dernier est d'avoir recours en complément à des mesures physiques dont l'étude probabiliste, d'ergodicité notamment, est bien connue. La recherche des corrélations entre descripteurs et paramètres instrumentaux devrait être facilitée surtout si l'on intègre le sens physique des variables considérées. C'est l'un des enjeux de la suite de la thèse. Quelques analyses en composantes principales seront tout de même utilisées en support de réflexion pour conjecturer des signatures.

Pour que le lien entre mesures sensorielles et instrumentales soit possible, il est néanmoins nécessaire de bien choisir les grandeurs physiques au regard des descripteurs et vice-versa. En particulier, les données issues d'analyse sensorielle doivent être proches de celles obtenues en instrumentation : elles doivent être quantifiées, référencées et « calibrées ». Le choix du type de données sensorielles utilisées est donc discuté dans un premier temps avant de proposer une signature des descripteurs par la rhéologie multi-échelle. Par ailleurs, ces signatures physiques doivent tenir compte, de manière plus ou moins directe, des interactions entre le produit et la peau, dans la mesure où l'interprétation cognitive est très fortement corrélée aux informations fournies par les récepteurs cutanés. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'introduction d'un biocapteur microrhéologique visant à étudier les interactions produit/peau à l'aide des modifications du tissu cutané impliquées par l'application d'une crème cosmétique. Cette dernière partie prospective cherche à ouvrir en termes de perspectives un champ nouveau en instrumentation pour l'objectivation sensorielle.

3.1 Caractéristiques organoleptiques des produits étudiés

Les différentes épreuves réalisables avec un panel test donnent lieu à des données sensorielles de différents types et plus ou moins subjectives. Les plus basiques ne permettent que de trouver des (dis)similarités entre plusieurs produits. Certaines sont plus liées à des analyses descriptives précises des propriétés organoleptiques du produit, avec vocabulaire imposé. Elles sont notamment utilisées pour comprendre l'impact du changement d'un composé parmi tous ceux d'une formulation donnée. D'autres, menées de façon plus libre permettent d'avoir une vue d'ensemble plus exploratoire sur la sensation perçue par le panel. Le choix de données sensorielles pertinentes conditionne donc la possibilité de trouver des corrélations entre mesures instrumentales et sensorielles. Les paragraphes qui suivent s'attèlent à justifier ce choix et à présenter l'intégralité des données sensorielles connues pour les gammes de produits étudiés, qui correspondent à celles du deuxième chapitre.

3.1.1 Types des données sélectionnées pour l'objectivation

Afin de relier de manière objective les données sensorielles et instrumentales, il est primordial de travailler avec des données quantifiées, précises, et les plus universelles possibles :

- **Quantifiées** : au même titre que le résultat d'un mesurage instrumental, les résultats de l'évaluation sensorielle sont des valeurs chiffrées et référencées par une unité ;
- **Précises** : les erreurs aléatoires sur les valeurs chiffrées sont réduites à leur *minima* par l'utilisation d'un nombre suffisant de panelistes ainsi que par l'assurance d'un entraînement correct pour ceux-ci ;
- **Universelles** : les résultats obtenus au sein d'un panel sont comparables entre les différentes gammes de produits testés et reproductibles quels que soient les panélistes. Ceci suppose d'avoir un référentiel et des protocoles d'évaluation similaires, à défaut de communs.

Ces caractéristiques ont pour but de correspondre à celles d'un instrument de mesure présentant une bonne qualité métrologique, c'est-à-dire qui est la plus juste, fiable, répétable, reproductible et la mieux étalonnée possible. En conséquence, il a été choisi de travailler avec des données issues de profils descriptifs quantitatifs, obtenues par des méthodes d'analyse descriptive de type SDA, c'est-à-dire avec un référentiel dont le vocabulaire est imposé, et dont chaque terme est borné par des produits de référence. Par analogie au traitement de l'information, ces méthodes parcimonieuses (qui cherchent à

réduire le nombre de variables nécessaires pour décrire un phénomène) s'appuient sur des préjugés sensoriels dans lesquels le corpus étudié devrait s'inscrire. L'aspect quantitatif de l'évaluation est alors privilégié au détriment d'une qualification exhaustive. Ces méthodes sont donc appropriées à l'étude de comparaison des mesures instrumentales avec les analyses sensorielles, à condition de bien choisir les échelles d'investigations et les grandeurs physiques. **C'est sur ce type de données descriptives et quantitatives (macroscopiques) que le travail rapporté ici se focalise, dans le but de réussir à les estimer en amont par des mesures physiques (en partie mésoscopiques).**

Une ouverture/validation de ces travaux peut être réalisée à l'aide de données issues de profils exploratoires, telles que celles obtenues par la méthode Pivot®. En effet, dans ce type de profil, c'est la qualification exhaustive et naturelle qui est privilégiée au détriment de la quantification. Une fois les signatures des descripteurs identifiées sur les données quantitatives, leur application à une gamme de produit testée de telle manière permettrait de conclure sur les convergences ou divergences entre les prédictions instrumentales et les évaluations sensorielles libres.

3.1.2 Données sensorielles issues d'analyses descriptives quantitatives

Trois des gammes précédemment évoquées sont liées à des analyses descriptives quantitatives : les produits de l'EBI, qui sont des bornes d'un référentiel sensoriel proposé pour la formation des panelistes ; les gammes *Urcom* et *Seppic* qui ont été évaluées sur ce type de profil. Notons que ces deux dernières n'ont pas forcément été étudiées par rapport au même référentiel, ce qui peut compliquer les comparaisons.

Les bornes sensorielles issues du référentiel de l'EBI permettent de borner les attributs : *facilité d'étalement*, *collant*, *pénétrant* et *frais*. Chaque descripteur est associé à deux produits : un pour définir la borne supérieure et un pour la borne inférieure, sauf les descripteurs *facilité d'étalement* et *collant* pour lesquels la borne inférieure du premier correspond à la borne supérieure du second. À ces produits s'ajoute l'huile d'amande douce qui correspond à la borne supérieure du descripteur de *l'émollience*, un descripteur ne faisant pas partie de ce référentiel mais souvent utilisé, la borne inférieure étant une évaluation de la peau à nu. Par définition, les produits correspondant à la borne inférieure du descripteur prennent la note de zéro sur l'échelle de notation sensorielle, tandis que les produits définissant l'extremum supérieur ont un score de dix.

Les produits de la gamme *Seppic* ont été évalués par un panel expert formé de dix juges (neuf sujets féminins, un masculin) sur les descripteurs du Tableau 8. De ces attributs, seuls le *blanc* n'est a

priori pas comparable à des informations de structure. Quatre produits ont été retenus, sur la dizaine initiale proposée par SEPPIC, en raison de leurs textures perçues très différentes comme l'illustre la représentation polaire du profil sensoriel à la Figure LIV.

Phase d'évaluation	Descripteurs
Apparence	Texturé, Fluide, Blanc
Prise en main	Pick-up
Étalement	Frais immédiat, Facilité d'étalement, Gras
Sensation résiduelle	Frais persistant, Pénétrant, Doux, Collant, Émollience

Tableau 8 Récapitulatif des descripteurs évalués pour la gamme *Seppic*

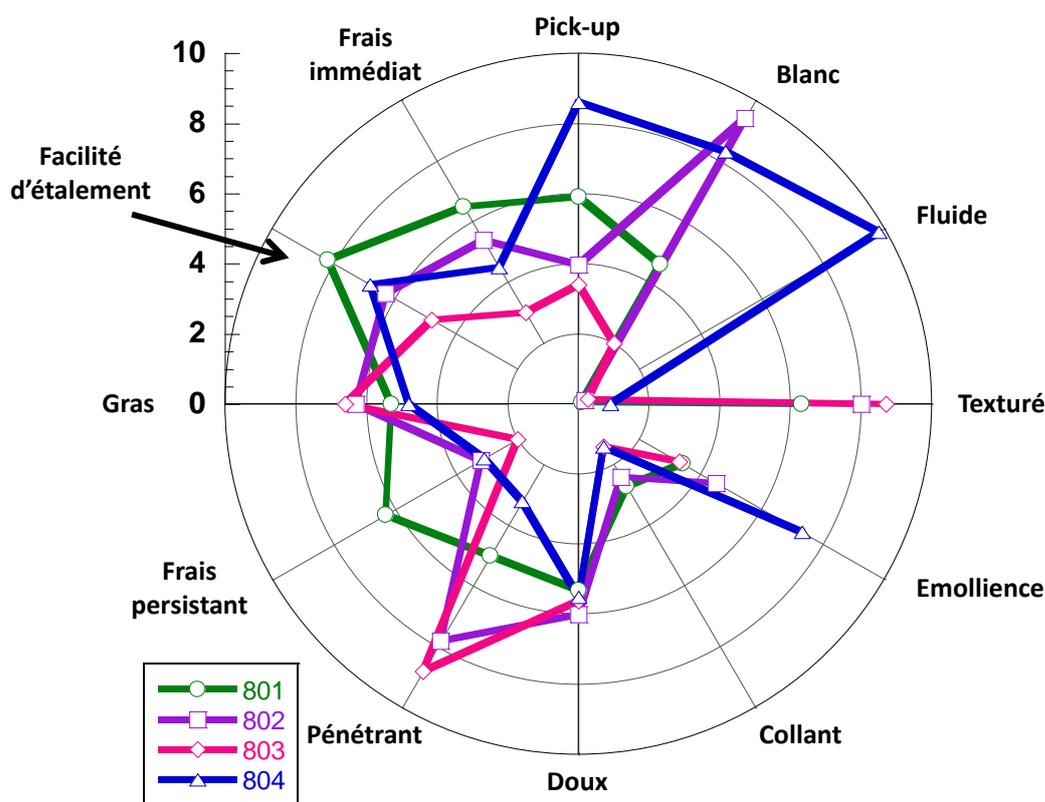


Figure LIV Profil descriptif des produits de la gamme *Seppic*

Les émulsions de la gamme *Urcom* ont été évaluées sur huit descripteurs par un panel expert de seize sujets féminins [1]. Pour rappel, neuf émulsions dont une considérée comme la référence (le témoin) ont été formulées avec, pour facteur variant, des agents texturants différents. Cette étude sensorielle est la plus détaillée de celles que nous avons à disposition, ayant été publiée dans des revues scientifiques [2]-[4]. Il convient de noter que les bornes utilisées pour la construction du référentiel de cette étude sont des produits du commerce, dont la référence est précisée dans l'article sus-cité. C'est pourquoi les résultats obtenus seront peut-être quelque peu différents de ceux obtenus avec le

référentiel de l'EBI. De même, les définitions et protocoles d'évaluation peuvent varier entre les études. Notons enfin que les notes s'échelonnent de zéro à neuf et non de zéro à dix : il sera donc nécessaire de corriger les scores obtenus en cas de comparaison entre les études. Les descripteurs utilisés sont résumés dans le Tableau 9 et le profil de la gamme de produits est donné à la Figure LV. Pour des raisons de visibilité, les attributs *Filant* et *Absorption* ont été ramenés sur une échelle de zéro à neuf en partant d'une échelle de zéro à quarante-cinq dans le premier cas et d'une de zéro à cent dix-sept dans le second. Par ailleurs, le descripteur *Absorption* correspondant au nombre de tours à effectuer pour que le produit pénètre, il a semblé plus logique de noter son score en retranchant la valeur obtenue et pondérée à la borne maximale, soit neuf. Parmi ces descripteurs, la *Brillance* ne sera pas accessible à l'aide des paramètres microrhéologiques.

Phase d'évaluation	Descripteurs
Apparence	Brillance, Intégrité de la forme
Prise en main	Force de pénétration, Force de compression, Filant
Étalement	Difficulté d'étalement, Absorption
Sensation résiduelle	Collant

Tableau 9 Récapitulatif des descripteurs évalués pour la gamme *Urcom*

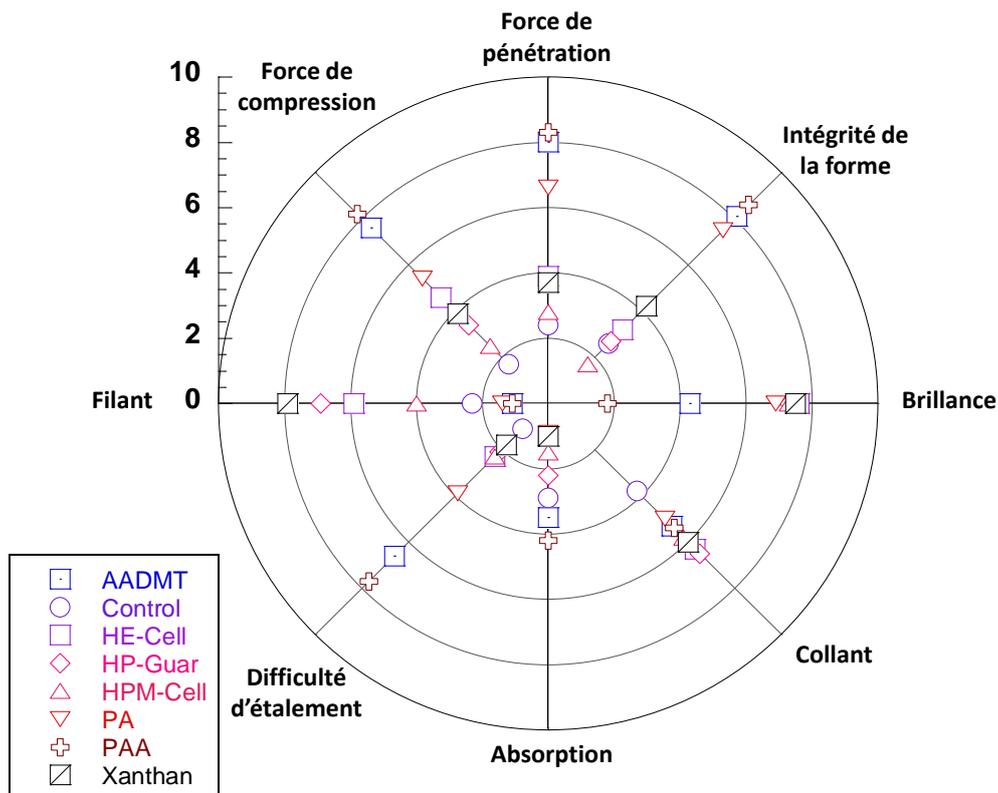


Figure LV Profil sensoriel de la gamme *Urcom*

Pour faciliter l'interprétation, il est possible de tracer l'analyse en composantes principales des données sensorielles comme sur la Figure LVI et la Figure LVII. Cette représentation, qui permet d'identifier les ressemblances ou dissemblances entre produits mais aussi les corrélations entre variables, fait apparaître l'existence de trois familles de produits et d'une émulsion à part entière : la première qualifie les individus « compacts », « texturés », elle est composée des produits AADMT, PA, et PAA ; la seconde contient les produits HP-Guar et Xanthan, formulés avec des gommes naturelles ; la troisième comporte les deux celluloses HPM-Cell et HE-Cell ; l'émulsion à part n'est autre que l'émulsion de contrôle qui ne contient pas d'agent texturant.

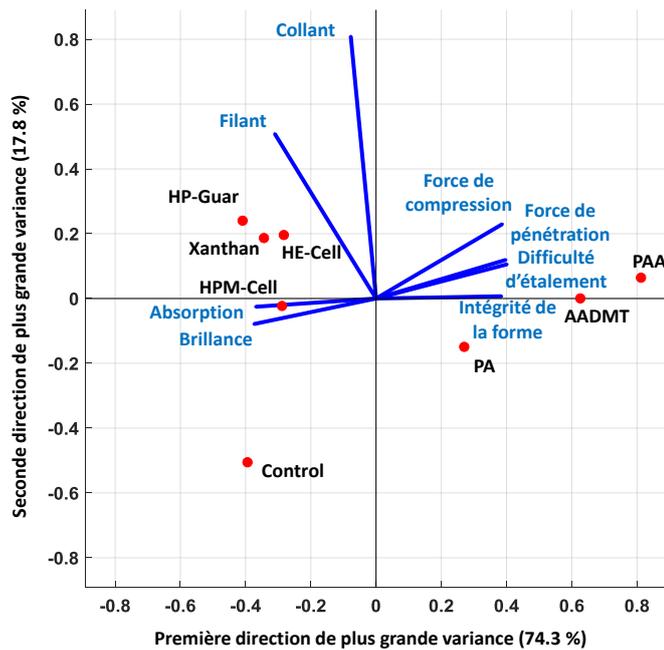


Figure LVI ACP sur les données macroscopiques, plan XY

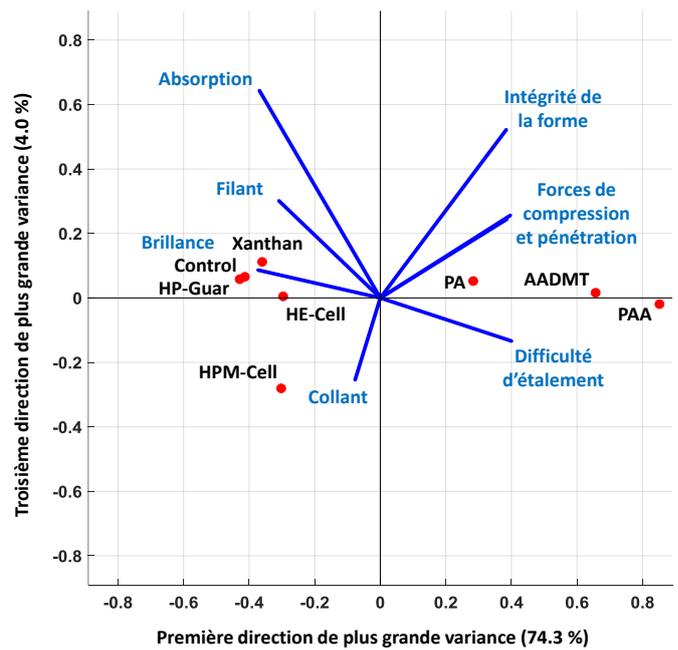


Figure LVII ACP sur les données macroscopiques, plan XZ

3.1.3 Données sensorielles issue d'une analyse exploratoire

La gamme *Pivot* est issue d'une étude réalisée par la société SEPPIC visant à démontrer les apports de la méthode PIVOT® pour effectuer un criblage de l'impact de la variation d'ingrédients sur les propriétés sensorielles d'émulsions [5]. Les attributs n'ont pas été imposés mais collectés et regroupés par similitude de sens après verbalisation libre de la différence perçue entre le produit de référence et le produit testé. Le score obtenu par chaque attribut est lié à sa fréquence de citation.

D'après l'étude publiée, seuls quatre produits se distinguent réellement de la formule *Pivot* (*P*), ce sont les formulations (*A*), (*B*), (*D*) et (*F*). Les caractéristiques sensorielles sont données en comparaison par rapport à la formule *Pivot* dans le Tableau 10.

Ces descripteurs, malgré leur sens peu discriminant, sont potentiellement accessibles par une caractérisation mécanique, à part l'attribut *Brillant*.

Phase d'évaluation	Descripteurs et valence			
	A	B	D	F
Apparence	+ dense - liquide - brillant	+ dense - liquide	+ liquide - dense	+ liquide - dense
Prise en main	+ épais - fluide	+ épais - fluide + cohésif	+ fluide - épais	Différences non significatives
Premier étalement	- frais - aqueux + filmogène	+ épais - étalement + filmogène - aqueux	+ aqueux - filmogène + étalement - épais	- frais + filmogène
Suite Étalement	+ filmogène - résistant + étalement	+ filmogène - fluide - étalement	+ pénétrant - résistant + étalement	- résistant + fluide + étalement
Sensation résiduelle	+ doux + filmogène - résistant	+ filmogène + doux - résistant - pénétrant	Différences non significatives	- filmogène + résistant
Global	+ onctueux + généreux	+ onctueux + généreux	+ fin + léger	+ fin + raffiné

Tableau 10 Récapitulatif des descripteurs et valences obtenues pour la gamme *Pivot*

3.2 Signer les descripteurs sur produits seuls

Dans un premier temps, seules les caractéristiques intrinsèques aux produits, obtenues dans le deuxième chapitre, sont considérées pour rechercher une signature physique des descripteurs identifiés comme accessibles par la microrhéologie.

3.2.1 Preuve du potentiel de la microrhéologie pour relier l'instrumental et le sensoriel

La comparaison des répartitions de produits obtenues pour les caractérisations sensorielles et microrhéologiques permet d'estimer la capacité de cette technique instrumentale à fournir des grandeurs pertinentes pour la signature physique des descripteurs sensoriels.

Pour ce faire, le plus simple est de comparer les espaces créés par les ACP effectuées sur les deux jeux de données et représentées, pour la gamme *Urcor*, à la Figure LVIII et à la Figure LIX. Le jeu de données sensorielles a été réduit aux quatre descripteurs liés aux propriétés mécaniques intrinsèques du produit. S'il est clair que la répartition des produits en familles est similaire dans les deux cas (et la même que celle identifiée au chapitre deux), alors même que l'outil statistique utilisé reste linéaire, il est

difficile de dégager des liens univoques entre grandeurs rhéologiques et descripteurs sensoriels. En effet, pour l'ACP sensorielle il semble que l'axe principal soit représentatif de la *consistance* tandis que le secondaire semble plutôt lié au *filant*. Dans le cas de l'ACP microrhéologique, les deux axes sont des combinaisons linéaires complexes des quatre grandeurs utilisées. Par ailleurs, les celluloses semblent plus éloignées dans la caractérisation microrhéologique que dans la sensorielle, et les trois produits comportant des polymères synthétiques ne sont pas distribués de la même façon.

Plusieurs raisons peuvent être mises en cause : l'ordre des opérations effectuées par le traitement statistique des ACP, puisque les descripteurs pourraient présenter des dépendances non-linéaire vis-à-vis des grandeurs physiques, ou le manque de représentativité du *filant* par les variables microrhéologiques qui rendent cependant bien compte de la *consistance* des produits.

Obtenir de meilleures corrélations/identifications impliquerait le recours à des traitements statistiques plus poussés et à des modèles d'ordres supérieurs. Compte tenu du faible nombre de produits testés, il ne nous a pas semblé pertinent de recourir à ces modèles.

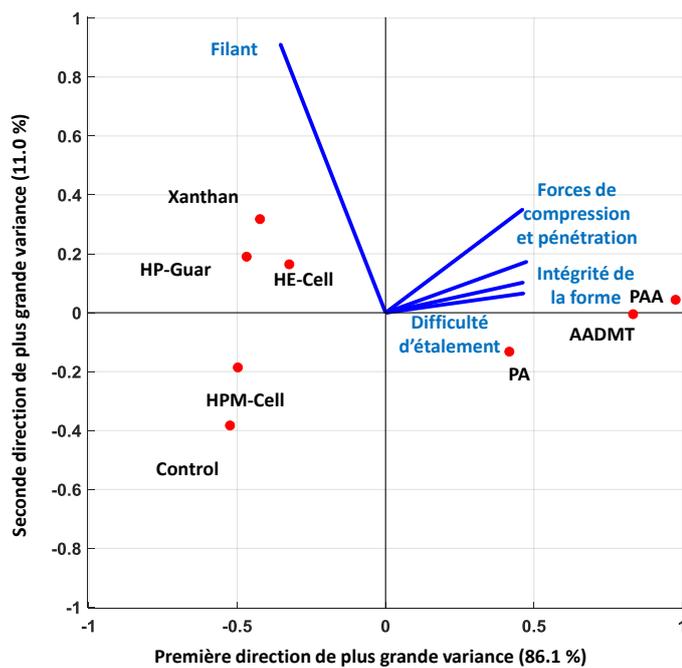


Figure LVIII ACP sur les données sensorielles, gamme *Urcom*

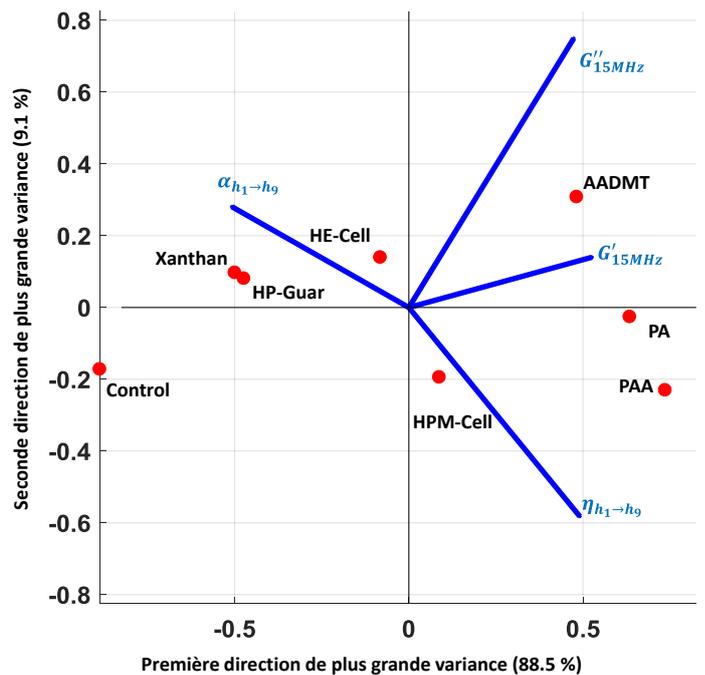


Figure LIX ACP sur les données microrhéologiques 25°C, gamme *Urcom*

3.2.2 Mise en évidence des limitations impliquées par le choix de l'évaluation sensorielle

La technique de mesure semblant être pertinente pour des données sensorielles issues de profils descriptifs quantitatifs, la question se pose pour des données sensorielles obtenues de façon plus libre.

De même que pour la gamme *Urcom*, une ACP à partir des mesures microrhéologiques a été menée sur les produits *Pivot*. Les résultats pour deux températures différentes sont présentés à la Figure LX et à la Figure LXI. Nous avons en effet tenu à mesurer les caractéristiques microrhéologiques à température ambiante, puis à une température proche de celle du corps humain, c'est-à-dire à 37°C. Cette approche permet, de fait, d'inclure d'éventuelles modifications de la structure du matériau liées à la température du corps lors des interactions avec la peau. D'après ces ACP, la famille des produits fluides se retrouve, et les produits *B* et *C* semblent plus consistants, tandis que *A* et *D* ne sont pas différenciables (à 25°C) de *P*. Les tendances sont les mêmes quelle que soit la température, toutefois nous pouvons noter une nette différenciation par rapport à *P* (entre 25 °C et 37°C). Si la température a déjà une influence, on peut raisonnablement penser que l'application sur la peau modifiera ces paramètres.

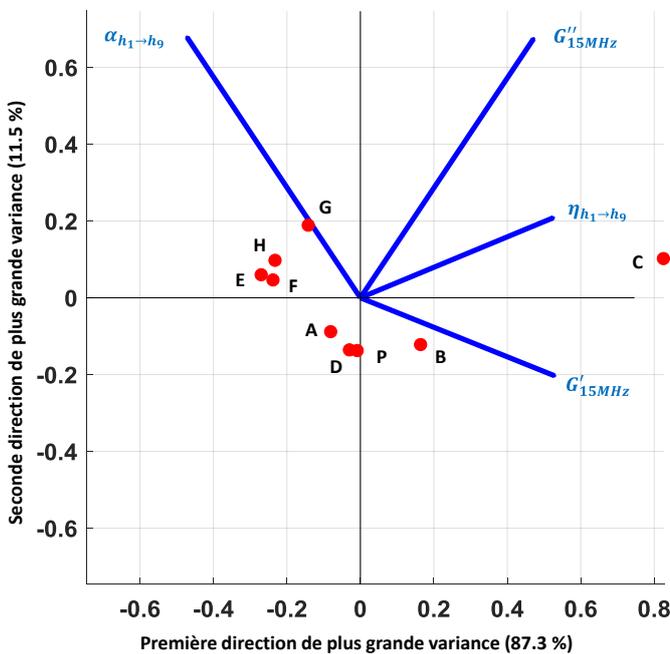


Figure LX ACP sur les données rhéologiques à 25°C, gamme *Pivot*

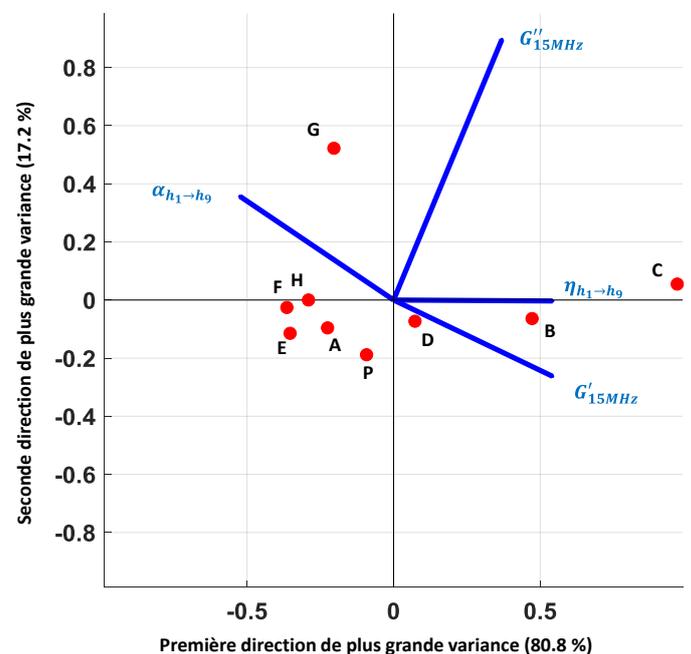


Figure LXI ACP sur les données rhéologiques à 37°C, gamme *Pivot*

Malheureusement, la correspondance avec le panel sensoriel n'est pas évidente, sauf pour un produit : les émulsions se démarquant de *P* sont *A*, *B*, *D* et *F*. La différence perçue pour *A* et *F* peut s'expliquer par l'agent texturant qui apporte un toucher doux, mais il est perturbant de voir que *A* est considéré comme plus *dense* alors que sa formulation reste très proche de *P*, l'agent texturant mis à part. Par ailleurs la non-différenciation sensorielle de *C* par rapport à *P*, dont la formulation comprend deux composés censés apporter une consistance forte au produit, pose question, d'autant plus que l'on

retrouve instrumentalement ce constat. En sus, il est surprenant que seul F soit différencié par les évaluateurs, alors que tout un groupe de produits présente des valeurs similaires.

Les résultats instrumentaux corrélés ici, permettent de mettre en exergue quelques incohérences qui méritent réflexion. En effet, la question se pose sur la validité de l'usage de ce type de données sensorielles, outre celle de la pertinence de la méthode de mesure. Le non-entraînement du panel a-t-il joué - soit par une verbalisation impropre, soit par lissage des différences perçues ? Le regroupement des termes par dictionnaire de synonymes biaise-t-il les résultats ? Ou alors le manque de prise en compte des interactions produit-peau a-t-il eu un impact non négligeable pour cette gamme de produits ?

3.2.3 Tentative d'identification de grandeurs significatives à partir des bornes sensorielles

Après avoir démontré la possibilité de trouver des liens entre analyses sensorielle et microrhéologique, à condition que les données sensorielles soient bien choisies, l'extraction de la signature physique des descripteurs reste à mettre en évidence. Pour ce faire, l'identification se base sur les mesures effectuées pour les références sensorielles de l'EBI, car leurs caractéristiques sensorielles exacerbées doivent correspondre *a priori* à des propriétés mécaniques spécifiques. De plus, ces caractéristiques ont été évaluées dans le même référentiel que les quatre produits de la gamme *Seppic*, ce qui devrait faciliter la validation.

Comme il n'est pas possible de travailler avec des algorithmes statistiques du fait du trop faible nombre de données, l'idée est de construire des variables couplées, à partir de sommes et produits des quatre paramètres microrhéologiques usuels (G' , G'' , α , η), pour déterminer des critères de décision de type booléen¹⁸. En effet, lorsque les données sont ramenées à des échelles comparables, typiquement en les normalisant par rapport à leur maximum ou par rapport à leur variance, il est possible de créer des *tables de vérité*¹⁹ qui indiquent la prédominance de telle et/ou telle variable pour la caractérisation des différents produits. Ainsi ces tables indiquent-elles à quelles grandeurs physiques sont reliés les descripteurs. Lorsque la valeur de la donnée, réduite et ramenée à une échelle unitaire, est proche de

¹⁸ L'algèbre de Boole s'intéresse à la mise en équation mathématique des raisonnements logiques. Elle permet notamment de choisir quelle action effectuer lorsque plusieurs états d'un système sont activés ou non.

¹⁹ Une table de vérité est une manière de représenter de façon sémantique des expressions logiques et de calculer la valeur de ces expressions en fonction de celles de leurs arguments qui peuvent valoir zéro ou un selon leur état de véracité. Typiquement, si une lampe doit être allumée (état vrai = 1) lorsque deux interrupteurs A et B le sont, alors $S = A.B$, on a bien $S = 1$ si $A = B = 1$.

zéro, c'est que la grandeur a très peu d'impact sur la valeur du descripteur. Sinon pour un fort impact elle est proche de l'unité. Dans notre cas, l'état des variables est continu et est compris entre 0 et 1.

Un exemple typique de table fictive pour les besoins de l'explication est donné au Tableau 11. Imaginons que le résultat des pondérations et normalisations des variables G' , G'' , α et η associées aux attributs huileux/non-huileux soit décrit de la manière suivante.

Produit	G'	G''	α	η
Huileux	0.3	1	0.9	1
Non-huileux	0.5	0.2	0.9	0.2

Tableau 11 Exemple fictif de simili table de vérité pour l'identification des liens sensoriel/instrumental

Avec ce tableau, il est possible de voir que l'attribut *huileux* est particulièrement associé à G'' , α et η (les trois étant proches de 1). La réciproque n'est pas systématique, ni évidente. Le fait de connaître les valeurs obtenues pour son opposé (ici *non-huileux*) nous permet de comprendre qu'*a priori*, seuls G'' et/ou η sont porteurs d'informations sur les attributs *huileux/non-huileux*. Ni α , ni G' ne diffèrent. Il serait donc possible de dire, au sens booléen, que $G'' \text{ ET } \eta \rightarrow G'' \cdot \eta \rightarrow S_{\text{huileux}}$.

Plusieurs remarques sont à faire par rapport à cette démarche. Tout d'abord, il ne s'agit pas d'une table de vérité binaire compte tenu de la non-binarité de nos données. Cette caractéristique permet d'obtenir une image de l'intensité perçue du descripteur, mais incite à relativiser la pertinence même de la démarche. Une complexification de cette approche élémentaire, certainement trop simpliste, est néanmoins imaginable par l'intégration de seuils et de pondérations adaptatives, à l'image des réseaux de neurones.

Les opérations mathématiques envisagées sont donc limitées ici à de simples sommes pondérées et multiplications des données réduites avant de les ramener à une échelle unitaire, le changement d'échelle n'étant pas identique pour toutes les grandeurs. Pour tenir compte de la dispersion des données, ces dernières sont normalisées par rapport à leur écart-type. Elles n'ont en revanche pas été centrées, comme il est d'usage de le faire pour les traitements statistiques ou les démarches de plans d'expériences. Ainsi, si une variable x est décrite par un échantillon d'écart-type $\overline{\sigma_x}$, les données standardisées avec lesquelles nous travaillerons sont calculées à l'aide de l'Eq. 81 et de l'Eq. 82.

$$x_{\text{réduit}} = \frac{x}{\overline{\sigma_x}} \quad \text{Eq. 81}$$

$$x_{standardisée} = \frac{x_{réduit} - \min x_{réduit}}{\max x_{réduit} - \min x_{réduit}} \quad \text{Eq. 82}$$

Il est de fait nécessaire de retirer les valeurs aberrantes liées à la nature du produit (dont la charge mécanique trop élevée pour le transducteur), ou qui sont trop différentes de la tendance globale des différents échantillons. Si cette précaution n'est pas prise, toutes les valeurs standardisées obtenues tendent vers zéro à l'exception des produits concernés, ce qui fausse la normalisation. Par ailleurs, dans nos opérations, on introduit le complément à un du coefficient de structure ($1 - \alpha$), de façon à ce que l'effet de cette variable tende vers un lorsque la structure devient compacte (proche d'un solide).

La table ainsi obtenue pour les bornes sensorielles est donnée dans le Tableau 12. Les valeurs du produit *non-frais* ont été retirées. Le produit *non-pénétrant* aurait pu être retiré aussi au vu de sa très forte valeur de viscosité et donc de sa prédominance dans les données standardisées associées.

Produit	G'	G''	$1 - \alpha$	η
Étalement	0.00	0.01	0.09	0.00001
Non-étalement	0.93	1.00	0.44	0.00650
Collant	0.93	1.00	0.44	0.00650
Non-collant	0.18	0.17	0.50	0.00194
Gras	0.02	0.17	0.07	0.00005
Émollience	0.35	0.53	0.29	0.00093
Frais	0.00	0.01	0.03	0.00000
Pénétrant	0.00	0.00	0.00	0.00000
Non-pénétrant	1.00	0.34	1.00	1.00000

Tableau 12 Simili table à partir des données microrhéologiques pour les bornes sensorielles

De nombreuses observations sont à tirer de cette dernière table :

1. Les produits *étalement* et *non-étalement* sont opposés principalement sur leurs valeurs de modules visqueux et élastique ;
2. Les produits *pénétrant* et *non-pénétrant* sont opposés sur toutes leurs grandeurs sauf G'' ;
3. Parmi les produits fluides (*étalement*, *frais*, *gras*, *pénétrant*), le *gras* se distingue par des valeurs plus importantes de module visqueux et de viscosité ;

4. L'attribut *collant* est difficilement intuitable. Les deux produits associés ont un coefficient de structure équivalent, la borne supérieure présentant des valeurs de modules de cisaillement et de viscosité plus élevées que la borne inférieure ;
5. Le produit de référence pour l'*émollience* ne se distingue absolument pas, c'est un individu moyen pour le lot d'échantillons caractérisés.
6. Le *frais*, le *pénétrant* et l'*étalement* semblent être caractérisés par des fluides similaires.

De ces trois derniers points ressort l'intérêt de l'étude des interactions produits/peau, puisque les produits des attributs qui sont liés à des propriétés de la peau ne sont pas démarqués de ceux pour les attributs liés aux propriétés intrinsèques des produits. À noter cependant qu'il est compréhensible qu'un produit qui ne s'étale pas facilement et qui ne pénètre pas ne donne pas non plus une sensation de fraîcheur.

Au final, trois attributs semblent être accessibles avec des données microrhéologiques sur produits seuls : l'*étalement*, le *gras*, et le *pénétrant*. À partir des trois premières observations de la liste précédente et de la démarche expliquée avec le Tableau 11, les équations de construction des variables couplées représentatives de ces descripteurs sont données aux relations Eq. 83, Eq. 84 et Eq. 85.

$$\text{Difficulté d'étalement} = \frac{G'_{\text{réduit}} G''_{\text{réduit}} - \min G'_{\text{réduit}} G''_{\text{réduit}}}{\max G'_{\text{réduit}} G''_{\text{réduit}} - \min G'_{\text{réduit}} G''_{\text{réduit}}} \quad \text{Eq. 83}$$

$$\text{Gras} = \frac{(G''_{\text{réduit}} + \eta_{\text{réduit}}) - \min(G''_{\text{réduit}} + \eta_{\text{réduit}})}{\max(G''_{\text{réduit}} + \eta_{\text{réduit}}) - \min(G''_{\text{réduit}} + \eta_{\text{réduit}})} \quad \text{Eq. 84}$$

$$\text{Pénétrant} = 1 - \frac{G'_{\text{réduit}}(1 - \alpha)_{\text{réduit}} \eta_{\text{réduit}} - \min G'_{\text{réduit}}(1 - \alpha)_{\text{réduit}} \eta_{\text{réduit}}}{\max G'_{\text{réduit}}(1 - \alpha)_{\text{réduit}} \eta_{\text{réduit}} - \min G'_{\text{réduit}}(1 - \alpha)_{\text{réduit}} \eta_{\text{réduit}}} \quad \text{Eq. 85}$$

Les résultats obtenus pour ces variables construites sont récapitulées dans le Tableau 13. Les variables construites prennent bien leurs *extrema* aux produits correspondants. Notons cependant que le produit *collant* est aussi *a priori* très difficile à étaler, que l'attribut *gras* est à considérer en regard des autres produits fluides et que les valeurs obtenues pour la pénétration des produits sont fortement influencées par le produit *non-pénétrant*.

Produit	Difficulté d'étalement	Gras	Pénétrant
Étalement	0.000	0.004	1.0000
Non-étalement	1.000	0.650	0.9970
Collant	1.000	0.650	0.9970
Non-collant	0.036	0.112	0.9998
Gras	0.004	0.109	1.0000
Émollience	0.203	0.343	0.9999
Frais	0.000	0.009	1.0000
Pénétrant	0.000	0.000	1.0000
Non-pénétrant	0.377	1.000	0.0000

Tableau 13 Simili table de vérité à partir des variables senso/instru pour les bornes sensorielles

Une validation sur les produits de la gamme *Seppic* est proposée par le Tableau 14, le Tableau 15 et le Tableau 16, qui mettent en relation les valeurs obtenues pour les variables construites à partir de la microrhéologie et les scores des descripteurs sensoriels. Pour faciliter la lecture, les produits ont été classés par rapport à l'intensité du descripteur. Ce classement est aussi donné pour le descripteur collant dans le Tableau 17.

Produit	Descripteur	Variable senso/instru
801	0	0.52
804	0.41	0
802	0.56	0.76
803	1	1

Tableau 14 Comparaison de la variable senso/instru construite avec le descripteur *Difficulté d'étalement*, gamme *Seppic*

Pour le descripteur de la *difficulté d'étalement*, la variable construite redonne bien le même classement que la mesure sensorielle, sauf pour les produits 801 et 804 qui sont inversés. Pour ces deux produits, une explication probable se trouve dans le choix du modèle d'extraction des paramètres microrhéologiques. En effet, la formation d'un film mince de phase continue, entre le transducteur et le matériau, fausse la valeur du module élastique mais très peu celle du module visqueux.

Produit	Descripteur	Variable senso/instru	$\eta_{réduit}$
804	0	0.9984	0.000125
801	0.28	0.0594	0
802	0.83	0	0.003101
803	1	1	1

Tableau 15 Comparaison de la variable senso/instru construite avec le descripteur *Gras*, gamme *Seppic*

Pour le descripteur *gras*, le classement à partir de la variable construite est complètement faussé pour les produits 801 et 804. Il se retrouve, par contre, pour les produits 802 et 803, notamment sur le paramètre de viscosité.

Produit	Descripteur	Variable senso/instru
804	0	1
801	0.32	0.9999
802	0.82	0.9992
803	1	0

Tableau 16 Comparaison de la variable senso/instru construite avec le descripteur *Pénétrant*, gamme *Seppic*

Pour le descripteur *pénétrant*, le classement se retrouve inversé. Il est fort probable que cette inversion soit due à une différence de définition de ce descripteur : il est possible que son échelle d'évaluation ait lié la valeur zéro à la notion « pénètre facilement » et la valeur maximale à la notion « pénètre difficilement », là où notre variable est définie de façon opposée.

Classement	Descripteur	Variable senso/instru
	803,804	804
	803,804	/
	802	/
	801	801

Tableau 17 Comparaison de la variable senso/instru construite avec le descripteur *Collant*, gamme *Seppic*

Enfin, la qualification du descripteur *collant* à partir de l'observation précédemment faite sur les bornes sensorielles, à savoir qu'à coefficient de structure équivalent la notion de *collant* est liée à la valeur du module élastique voire du module complet de cisaillement, donne le même classement, que la caractérisation soit faite par panel ou par instrumentation.

Une ouverture vers les produits de l'URCOM est proposée sur les descripteurs *difficulté d'étalement* et *absorption*, en faisant correspondre ce dernier au descripteur *pénétrant* du référentiel de l'EBI. Les autres descripteurs ne sont pas cohérents entre les deux référentiels. Les données standardisées sont récapitulées dans le Tableau 18 et le Tableau 19.

Produit	Descripteur	Variable senso/instru
Control	0	0
Xanthan	0.11	0.24
HP-Guar	0.15	0.27
HE-Cell	0.18	0.43
HPM-Cell	0.18	0.52
PA	0.42	0.91
AADMT	0.83	0.99
PAA	1	1

Tableau 18 Comparaison de la variable senso/instru construite avec le descripteur *Difficulté d'étalement*, gamme *Urcom*

Au vu de ces résultats, il est clair que la variable construite pour le descripteur *difficulté d'étalement* est valide, puisque le classement est retrouvé à l'identique.

Produit	Descripteur	Variable senso/instru
HE-Cell	0	0.11
PAA	0.59	1
AADMT	0.67	0.38
Control	0.74	0
HP-Guar	0.83	0.03
HPM-Cell	0.91	0.30
Xanthan	0.99	0.02
PA	1	0.77

Tableau 19 Comparaison de la variable senso/instru construite avec le descripteur *Absorption*, gamme *Urcom*

Par contre, pour le descripteur *absorption* les résultats sont très différents, et ce, quel que soit le produit. Ce descripteur doit être réétudié.

En conclusion, il semble qu'il soit effectivement possible de construire des variables représentatives des descripteurs sensoriels à partir du sens physique porté par les différentes grandeurs

en suivant une méthode d'analyse qui limite le recours aux statistiques et s'appuie sur une logique. Ceci étant, celles proposées n'ont pas montré une pertinence parfaite pour tous les descripteurs choisis. Par ailleurs, si les classements sont parfois retrouvés, la répartition des valeurs reste assez différente entre le sensoriel et l'instrumental. Les différentes raisons sont les suivantes :

- La caractérisation microrhéologique des produits de validation (gamme *Seppic*) est loin d'être valide puisque la formation d'un film mince de phase continue a induit une mésestimation du module de cisaillement ;
- Le nombre de produits testés pour la validation reste très faible, de même que celle de la gamme utilisée pour la construction des variables représentatives des descripteurs sensoriels, ce qui implique un manque de nuance dans les équations obtenues.
- Les descripteurs impliquant la peau, tels que le *collant*, l'*émollience*, et la *pénétration*, ne peuvent être estimés à partir des produits seuls.

En conséquence, pour améliorer la pertinence de cette étude à partir des mesures des propriétés intrinsèques des produits, et ce, quelle que soit la nature de l'émulsion, il faudrait adapter le modèle microrhéologique pour tenir compte de la formation de ce film mince. Un autre point, certainement plus important, est d'intégrer dans l'étude instrumentale les interactions produit/peau. Pour le *collant*, il serait intéressant d'utiliser une grandeur représentative au niveau de la surface de la peau mais cette amélioration suppose un changement important du système instrumental microrhéologique.

3.3 Signer les descripteurs à l'aide des interactions produit/peau, une perspective

Les résultats obtenus sur la signature des produits seuls, bien qu'étant encourageants, n'ont pas montré une pertinence complète, notamment à propos des descripteurs faisant appel à un contact avec la peau ou à la sensation résiduelle (pénétration du produit, émollience...). Ceux-ci ne peuvent être évalués avec les propriétés structurales intrinsèques des produits puisque ce sont les réactions physico-chimiques entre les deux corps (répulsions/attractions des molécules polaires, évaporation de composés au contact de la peau, captation de l'eau contenue dans le produit par des protéines hygroscopiques, etc.) qui sont responsables des sensations perçues.

L'application d'un produit sur la peau donne lieu à un certain nombre de réactions (physico-chimiques, physiologiques, mécaniques) qui ont lieu à différentes échelles et qui sont de natures

physiques différentes. Ces interactions se traduisent par la modification des propriétés intrinsèques de la peau, telles que sa teneur en eau, ou la rigidité de ses tissus, voire le type de molécules qu'elle abrite dans ses différentes couches. Ces interactions modifient donc la structure de la peau et sont perçues par le système sensoriel. Le suivi de quelques variables représentatives de ces modifications, avant et après application du produit, doit permettre de remonter à l'impact du produit et comment le système organoleptique traduit cet impact.

Les cosmétiques ayant, entre autres, des rôles d'hydratants, de tenseurs et de régénérateurs d'activité cellulaire, ils influent sur les propriétés mécaniques et électriques de la peau au travers, par exemple, de sa teneur en eau et/ou en matières grasses. Par conséquent, ils ont un impact sur les propriétés viscoélastiques des différentes couches de la peau, à l'échelle mésoscopique et microscopique. La microrhéologie ayant prouvé son utilité pour caractériser ces dernières sur des fluides complexes, l'implantation d'un capteur TSM sur des explants de peau est supposément intéressante pour notre application. En outre, la section qui suit met en lumière le fait que le comportement viscoélastique de la peau à l'échelle mésoscopique est comparable par bien des égards à celui des fluides complexes. Cette dernière section s'attachera ensuite au développement et à la validation d'un biocapteur microrhéologique sur explant de peau permettant d'étudier l'impact d'une application topique sur les propriétés mécaniques de la peau.

3.3.1 La peau, un matériau viscoélastique multicouche

Bien que la peau apparaisse comme une matière molle et élastique (non fluide), sa physiologie et les nombreuses études instrumentales qui en ont été faites incitent à la considérer comme un matériau multicouche complexe, à base de membranes et de fibres immergées dans un liquide, dont chacune des épaisseurs possède un comportement viscoélastique particulier [6], [7].

Physiologie et structure

Une illustration de la structure de la peau incluant les récepteurs sensoriels liés au toucher est donnée à la Figure LXII. La peau peut se diviser en zones différenciées par leurs propriétés physiologiques et physico-chimiques [8]–[12]. Toutefois, ceci n'est qu'une modélisation permettant de simplifier les interprétations, le tissu biologique étant bel et bien continu. Les couches principales partant de l'intérieur vers l'extérieur sont :

- L'hypoderme, qui est la couche la plus profonde et dont la frontière avec le derme n'est pas réellement matérialisée. Elle est remplie de lobules graisseux et sert de zone tampon entre le muscle et la peau. Entre autres, elle autorise le glissement entre ces entités, et absorbe les chocs mécaniques. En général, cette couche n'est pas considérée pour les modèles. Au niveau de l'abdomen, elle peut faire jusqu'à trois centimètres d'épaisseur.
- Le derme, dont l'épaisseur est comprise entre un et deux millimètres. C'est la charpente, faite en deux parties, de la peau. D'une part se trouve le derme réticulaire – ou derme profond, un tissu dense fait de fibres de collagène et d'élastine, protéines qui donnent son élasticité au tissu. D'autre part le derme papillaire, plutôt mince, sert de jonction avec l'épiderme. C'est un réseau assez lâche de fibres, telles que le collagène ou la réticuline. Toutes ces fibres sont générées par des cellules nommées fibroblastes. Le tout est plongé dans une « substance fondamentale », sorte de gel (mélange entre autres d'eau, d'acide hyaluronique et protéoglycannes – molécules hygroscopiques, et de matières grasses) qui intervient dans la réparation de la peau suite à des agressions extérieures. Le derme, contrairement aux couches qui suivront, est fortement vascularisé. Le derme papillaire présente une forme ondulée au niveau de la jonction dermo-épidermique (JDE) qui assure l'adhésion entre le derme et l'épiderme et permet l'échange de nutriments et de composés chimiques porteurs d'informations entre ces deux zones.
- L'épiderme viable, qui est une zone dont l'épaisseur est assez variable – d'un à quatre millimètres, voire moins sur des surfaces comme les paupières. Il n'est pas vascularisé et s'agence par un empilement de kératinocytes, des cellules qui évoluent et se renouvellent constamment. Il peut être subdivisé en trois parties. La couche basale dans laquelle elles se différencient, la couche épineuse dans laquelle les kératinocytes sont recouvertes par des protéines (les desmosomes) assurant une forte liaison intercellulaire et donc la cohésion de l'épiderme, la couche granulaire qui est la zone terminale de vie de ces cellules. Se trouvent aussi dans l'épiderme des mélanocytes, permettant la synthèse de la mélanine qui assure la pigmentation de la peau.
- La couche cornée ou *stratum corneum*. Cette dernière zone est assez fine, et n'est rien d'autre qu'un empilement de kératinocytes mortes, nommées cornéocytes. Ces ex-cellules anucléés et aplatis sont empilées, juxtaposées, et plongées dans un ciment lipidique extracellulaire. Elles sont évacuées au fur et à mesure par le processus de desquamation.

En surface de la peau se trouve un film hydrolipidique contenant l'eau perdue par évaporation, des composés issus de la sueur et une phase grasse provenant du sébum des glandes sébacées mais aussi des constituants de la couche cornée. Les interactions avec l'environnement extérieur sont perçues grâce au système nerveux de la peau. C'est un réseau réparti dans le derme et l'épiderme, qui met en œuvre de nombreuses terminaisons nerveuses ayant chacune des fonctions dédiées. La perception tactile se fait au travers de terminaisons dites encapsulées, parmi lesquels se retrouvent :

- Les corpuscules de Meissner, qui sont situés dans le derme superficiel au niveau des papilles dermiques, notamment dans les zones glabres telles que la peau des doigts. Ils transmettent promptement les influx nerveux au début du toucher et sont donc responsables de la perception de la pression légère ainsi que du toucher épicrotique. De par leur bonne résolution temporelle, ils permettent en partie la captation des vibrations et des micro-glissements.
- Les corpuscules de Pacini, qui sont aussi des récepteurs à adaptation rapide, et qui semblent entièrement dédiés au ressenti des vibrations, notamment à haute fréquence et faible amplitude. Cette aptitude leur permettrait de coder des « événements distants », tels que la vibration perçue à l'aide des cannes utilisées par les déficients visuels. Ils seraient impliqués dans la perception de la texture.
- Les papilles de Merkel, qui sont localisées dans la couche basale de l'épiderme. Ce sont des récepteurs à faible seuil d'activation et à adaptation lente. Elles sont particulièrement sensibles aux rebords et reliefs et encodent très bien les pressions fines, ce qui en fait des acteurs essentiels du toucher haptique.
- Les terminaisons de Ruffini, qui sont d'autres récepteurs de bas seuil à adaptation lente, et sont situés dans la profondeur du derme. Elles sont sensibles aux étirements de la peau et ont un rôle dans la proprioception : elles peuvent renseigner sur la position des doigts lors de manipulations.

Outre ces corps encapsulés, la peau est parcourue de terminaisons libres dédiées à la captation mécanique (mécanorécepteurs), à la sensibilité thermique (thermorécepteurs) et enfin, des terminaisons dédiées à la captation d'agressions, qu'elles soient de nature thermique, mécanique ou chimique : les nocicepteurs. Une présentation plus complète de ces récepteurs organoleptiques peut se trouver dans divers ouvrages de la littérature [8], [13].

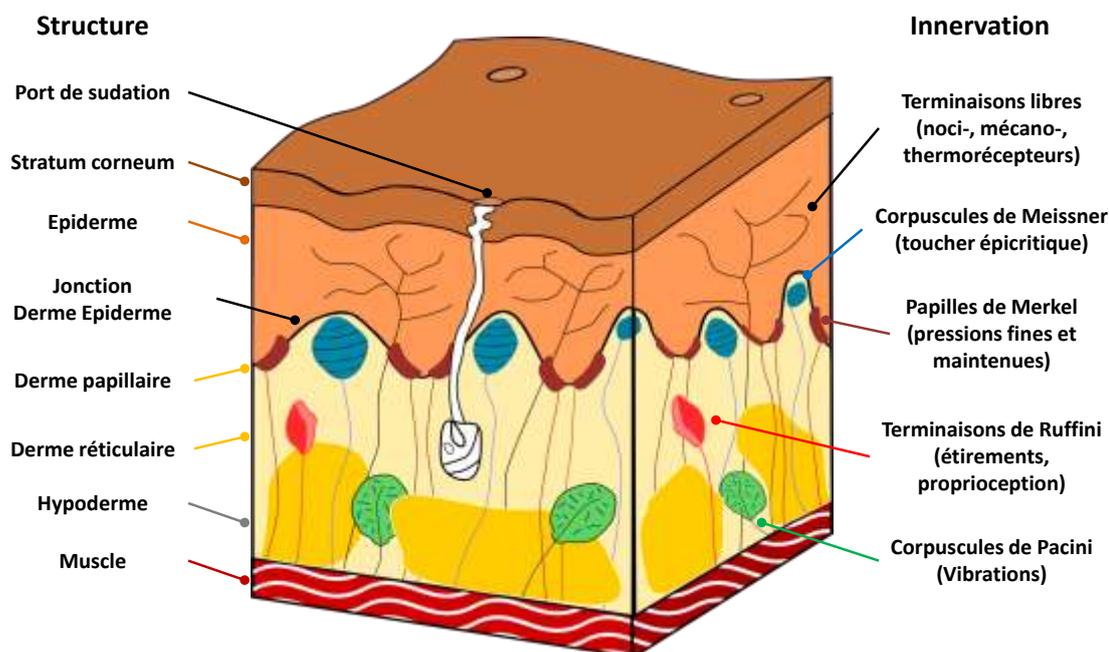


Figure LXII Structure et innervation de la peau

Mesures et modélisation du comportement viscoélastique

Diverses études instrumentales ont été menées depuis les années 1950 pour compléter les connaissances physiologiques capitalisées sur la peau et essayer d'explicitier le rôle de ses constituants. Ses propriétés peuvent être assimilées à celles d'un milieu complexe hybride non linéaire polymérique [14]-[18] et anisotrope [19]-[21].

Un état de l'art [22] publié en 1995 revient sur les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées et fait notamment ressortir des grandes lignes sur le comportement de la peau étudiée *in vitro*. Ainsi, la viscosité de la peau diminue avec l'âge (elle se rigidifie), et ses propriétés élastiques sont directement liées à la proportion de collagène qu'elle contient. Ce lien entre la rigidité et l'âge de la peau a été confirmé par [23] en faisant appel à la mesure des vitesses de propagation d'ondes de cisaillement, en situation *in vivo*, leur célérité étant directement liée à la raideur du tissu. Cette étude a par ailleurs mis en évidence l'anisotropie de la peau et a travaillé sur la cinétique d'effet d'une crème hydratante sur l'avant-bras. Une étude similaire [24] démontre que le *stratum corneum* possède un caractère hygroscopique, ce qui explique son rôle de barrière dans le maintien de l'hydratation de la peau, résultat appuyé par le lien entre compacité de la matrice lipidique de la couche cornée avec la quantité d'eau semi-liée contenue dedans [25]. On notera par ailleurs que l'épiderme (dont le *stratum corneum*) donne une réponse élastique rigide lors de l'application de cisaillements proches de ceux rencontrés dans la vie courante, alors que le derme a plutôt un comportement viscoélastique [26]. Ainsi

la couche cornée voit-elle son module d'Young plus élevé que ceux des couches plus profondes ; module qui chute fortement lors de l'hydratation [19]. Des mesures concernant la rapidité d'absorption de produits dans la peau ont aussi été menées à l'aide d'effets de magnétisation [27].

Il convient de considérer que ces études sont très dépendantes du site étudié, ne serait-ce que par son épaisseur [28], mais aussi selon le phénotype étudié. En effet, Rawlings a tenté de comparer un certain nombre d'études menées sur des populations différentes. Il a montré, entre autres, que le *stratum corneum* des peaux d'origine africaines, afro-américaines et antillaises étaient plus compact que celles des peaux de type européen. Leur résistance électrique est aussi plus élevée, tandis que les peaux d'individus d'origine asiatique sont plus fines [29]. Par ailleurs, la teneur en eau des peaux afro-américaines est plus faible que celles des deux autres phénotypes. Ces tendances sont sujettes à des anomalies, du fait que les propriétés de la peau d'un individu sont liées à son phototype²⁰, mais aussi à son lieu de vie, à ses habitudes alimentaires, à son mode de vie, etc.

Pour conclure, à l'échelle mésoscopique, au vu de la physiologie et des études instrumentales menées sur la peau, celle-ci semble pouvoir se modéliser par un multicouche comprenant le derme, et l'ensemble épiderme et *stratum corneum*. La première couche qui est majoritairement faite d'un réseau distendu plongé dans un fluide complexe serait plutôt visqueuse comparable à des gels et la seconde, bien qu'étant elle-même une matière molle, est faite d'un empilement de cellules liées par une matrice externe et serait plutôt élastique.

Si le caractère viscoélastique justifie l'emploi de la microrhéologie pour caractériser les propriétés mécaniques de la peau, son aspect multicouche pose la question de la validité du modèle de propagation utilisé dans cette technique ultrasonore. En effet, la modélisation du fluide complexe en contact avec le quartz piézoélectrique par un milieu semi-infini n'est plus valable *a priori*. Si l'on reprend le diagramme de propagation de la Figure III, le milieu n° 2 doit être remplacé par un assemblage de deux couches dans lesquelles les ondes ont la possibilité de se réfléchir. La situation est représentée (sans réflexions multiples dans la couche supérieure notée 3) sur la Figure LXIII. Le piézoélectrique y est représenté par la couche n° 1, et la peau par les couches n° 2 et n° 3, les interfaces transducteur/peau et derme/épiderme étant référencées par les indices I-A et I-B.

²⁰ Le phototype caractérise le type de peau par rapport à la réaction de celle-ci lors d'une exposition aux UV. Cette classification est plus véridique qu'une simple classification régionale ou « ethnique » car elle relève d'une vérité physiologique et non de présupposés. Elle reste néanmoins incomplète car les propriétés de la peau dépendent du phénotype de l'individu.

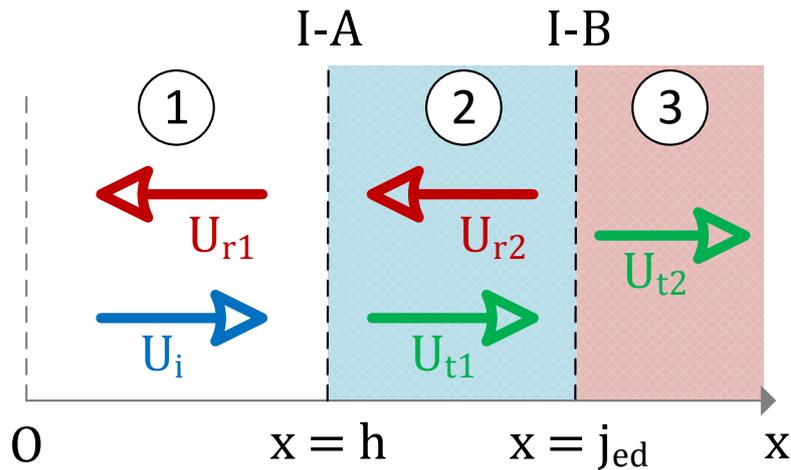


Figure LXIII Propagation théorique des ondes dans la peau, h correspond à l'épaisseur du quartz, j_{ed} à la jonction derme/épiderme

Suite à des calculs similaires à ceux du premier chapitre aboutissant à l'expression de l'impédance en surface du quartz à l'Eq. 18, il est possible de montrer que l'impédance totale de la peau vue du derme, référencée par Z_{peau} dans cette expression, s'exprime par la relation de l'Eq. 18 [30].

$$Z_{peau} = Z_{derme} \frac{Z_{epiderme} - Z_{derme} \tanh(k_{derme} h_{derme})}{Z_{derme} + Z_{epiderme} \tanh(k_{derme} h_{derme})} \quad \text{Eq. 86}$$

Dans les faits, si l'impédance caractéristique de la peau est associée à celle de l'eau, et pour des épaisseurs caractéristiques du derme et de l'épiderme, l'impédance globale se ramène à celle d'un fluide semi-infini. Le modèle microrhéologique employé précédemment est donc toujours valable, d'un point de vue propagation des ondes. Ceci étant, le dispositif peut être aussi vu comme un résonateur dont la charge correspond à l'impédance caractéristique du milieu dans sa globalité. En conséquence, le système de mesure doit rester sensible aux modifications de la peau soumise à des applications topiques.

Choix du modèle biologique ex vivo

Pour bien comprendre la problématique, une explication complémentaire sur le contexte d'innovation en cosmétique s'impose. Si, d'une part, les particuliers sont en attente de produits toujours plus efficaces et agréables, le contexte réglementaire encadrant le développement des formulations, condensé dans le règlement cosmétique [31], est toujours plus contraignant d'autre part. La demande de transparence des consommateurs est appuyée par différents textes de loi portant sur la preuve des allégations revendiquées [32]-[34], mais surtout l'innocuité des ingrédients et des produits doit être

assurée, comme le souligne la mise en vigueur de la réglementation REACH en 2007 qui en demande une preuve pour toutes les substances chimiques en contact avec l'être humain [35]. En outre, la complexité de mise en œuvre des tests cliniques sur l'être humain [36], [37], et l'impossibilité, pour des raisons éthiques évidentes, d'utiliser des capteurs microrhéologiques sous-cutanés, font du recours aux modèles de peau une nécessité pour permettre une étude non intrusive et non destructive des interactions produit/peau.

Les approches *in vitro*, bien qu'étant pratiques pour des besoins de recherche fondamentale, manquent souvent de précision pour étudier les organes biologiques réels, ce qui complique l'interprétation des investigations sur les interactions biochimiques et biophysiques. En conséquence des modèles *in vivo*, faisant intervenir des animaux ou des humains, y sont préférés [38]–[40]. Mais à nouveau, les résultats sont quelques peu ardues à interpréter du fait des différences entre peaux animale et humaine. Par ailleurs, l'interdiction du test sur animal pour les nouvelles applications dermo-cosmétiques, qu'il s'agisse des ingrédients utilisés ou des produits finis, proscrit en partie ces pratiques depuis 2013 [41], [42].

C'est pourquoi, le développement d'approches *ex vivo*, faisant appel à des modèles de peau maintenus en survie, est une alternative pertinente puisqu'ils permettent une caractérisation de ces interactions dans des conditions physiologiques proches de la réalité sans les inconvénients de l'essai clinique. Ces modèles conservent la complexité physiologique, l'activité métabolique et l'intégrité des composés structurels de la peau. Typiquement, les cellules de ces modèles conservent les mêmes capacités de différenciation que celles présentes dans une peau vivante [43]. Plutôt que de travailler avec des cellules issues de la matrice extracellulaire, voire des cellules souches de la peau, pour faire pousser un tissu biocompatible artificiel [43]–[45] dont le comportement mime celui de la peau vivante malgré la sophistication de la technique [46], [47], il est possible de recourir à des explants de peau conditionnés et maintenus en survie dans un environnement physiologique similaire à la vie réelle [48]–[51]

Les avantages de ces méthodes, entre autres la possibilité de pronostiquer le comportement de la peau *in vivo* après interaction avec un produit, ont été mis en avant par la société Bio-EC [52]. Il est possible de suivre l'évolution temporelle de la peau traitée par une substance active en ayant recours à plusieurs explants maintenus en survie pendant une dizaine de jours, qu'il s'agisse de l'efficacité, de l'innocuité ou de la pénétration du produit. L'objectivation est effectuée à l'aide de mesures

histologiques [53]. En particulier, l'efficacité de substances « anti-âge », la réparation des tissus après une brûlure aux UVB, ou les ruptures du *stratum corneum* ont été étudiées. Ces techniques donnent donc accès à des informations particulièrement utiles pour l'objectivation de l'innocuité et de l'efficacité des produits. Ce sont néanmoins des techniques plutôt destructives, par exemple l'histologie qui demande le sacrifice des explants au fur et à mesure de l'expérience lors d'un suivi cinétique sur plusieurs jours. Par ailleurs, il est possible d'accéder à des grandeurs caractéristiques de la biologie et de la chimie, mais pas forcément aux propriétés mécaniques de la peau et leurs évolutions. Ainsi, le développement d'une cellule de mesure microrhéologique adaptée aux explants de peau permettra de suivre l'évolution de ces propriétés de façon bien moins destructive et continue.

3.3.2 Microrhéologie des interactions produit/peau

L'idée d'utiliser un substrat piézoélectrique fonctionnalisé pour réaliser un biocapteur n'est pas originale. Des études ayant recours à des films capables d'encapsuler des enzymes, voire des cellules, ont déjà été menées [54]. Leurs sensibilités et sélectivités ont permis d'identifier et quantifier des substances biologiques dans divers contextes : agroalimentaire, médical, environnement [55]–[57]. Ces biocapteurs mettent en œuvre des mesures électrochimiques [57]–[59], optiques [60], [61], et mécaniques [62]. L'objectif ici est d'utiliser l'explant de peau comme couche de fonctionnalisation du substrat et comme milieu d'investigation. La caractérisation des interactions produits/peau par microrhéologie nécessite un contrôle du contact de l'explant sur le transducteur tout en gardant l'explant en survie. Il faut donc un banc expérimental de mesure dédié.

Le paragraphe suivant décrit la mise en place du nouveau banc de mesure. Il explicite aussi les modifications du modèle d'extraction des grandeurs viscoélastiques, notamment sur le modèle à éléments localisés, impliquées par mise en œuvre de ce biocapteur. La qualité métrologique du capteur et les capacités du système à travailler avec des explants maintenus en survie et à quantifier les interactions avec des actifs cosmétiques sont ensuite discutées.

Développement d'un biocapteur dédié et implications sur le modèle à éléments localisés

Les explants de peau utilisés sont fournis par le laboratoire Bio-EC. Ils sont constitués du derme et de l'épiderme et sont maintenus en survie à l'aide d'un milieu de culture breveté, assimilable à un sérum physiologique amélioré. La durée de la survie peut atteindre une dizaine de jours si l'explant est suffisamment et uniformément alimenté en fluide de culture au niveau du derme. Pour cela, les explants sont conditionnés sur des grilles et plongés dans des puits. Pour que l'action du milieu de

culture soit optimale et assurer la survie des cellules, il est nécessaire de stocker les explants dans une atmosphère régulée en température à $T_{peau} = 37^{\circ}C$ et dont le taux de dioxyde de carbone est fixé à $\Theta_{CO_2} = 5\%$. Une régulation en hygrométrie serait souhaitable pour éviter la déshydratation de la peau.

La transposition de ces conditions de survie au développement du biocapteur, dont les détails sont explicités en annexe B, doit tenir compte d'un certain nombre de contraintes. Les questions suivantes expriment le cahier des charges associé à l'élaboration du nouveau système instrumental.

- Le transducteur piézoélectrique à quartz devant être en contact avec l'explant pour la mesure, comment assurer l'apport uniforme en fluide de survie ?
- Comment assurer le bon contact entre l'explant et le quartz piézoélectrique sans compression de la peau impliquant sa nécrose ?
- Comment s'affranchir des précontraintes du tissu dues à son anisotropie et à la tension résiduelle post-découpe ?
- Comment se rapprocher de la tension naturelle de la peau *in vivo* ?
- Comment assurer la biocompatibilité du système de mesure ?

En outre, le diamètre du quartz piézoélectrique utilisé étant identique à celui des explants de Bio-EC, il est nécessaire de limiter l'augmentation de la taille des explants pour rester dans des conditions expérimentales proches.

Pour répondre à ces problématiques, il a été décidé de travailler avec des explants de peau qui sont cerclés sur des disques de plastique biosourcé dont le diamètre extérieur correspond à celui du disque piézoélectrique en quartz augmenté de deux millimètres de chaque côté. Cette peau cerclée est déposée en conditions libres sur le transducteur lui-même maintenu sur un socle au milieu d'une cuve de fluide de survie, les bords du disque plongeant dans le fluide. Enfin, pour se rapprocher des conditions de la vie réelle, le choix a été fait de travailler avec un fluide en circulation, dans un circuit fermé, à faible débit. Ce choix permet en outre d'éviter un renouvellement ponctuel et en grande quantité du milieu de survie qui pourrait perturber les conditions de survie de l'explant et donc les mesures réalisées en continu (l'adaptation de l'explant à son milieu est attestée par le partenaire). Ceci est réalisé à l'aide de pompes péristaltiques acheminant et évacuant le fluide vers des réservoirs. Notons

que ce fluide n'est pas renouvelé dans cette version du système. Le tout est installé dans un incubateur régulé en température, en humidité et en taux de dioxyde de carbone. De plus il est stérilisable pour éviter toute contamination bactérienne. La vue éclatée, ainsi que celle d'ensemble, du modèle numérique de la cellule de mesure sont représentées à la Figure LXIV et à la Figure LXV.

Il convient de préciser pour la suite que le prototype réalisé permet quatre mesures simultanées avec un suivi temporel microrhéologique.

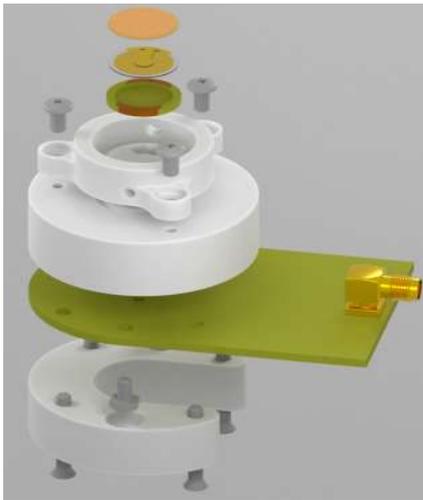


Figure LXIV Vue éclatée du modèle numérique de la cellule de mesure *ex vivo*



Figure LXV Vue d'ensemble du modèle numérique de la cellule de mesure *ex vivo*

L'implication majeure de cette configuration expérimentale sur le modèle à éléments localisés utilisé pour l'extraction des données réside dans l'obligation de la prise en compte des effets électriques ramenés dans la branche motionnelle du piézoélectrique. En effet, si dans la cellule de mesure classique, présentée en annexe A, la forme des électrodes sur le quartz ainsi que celle de la cuve de dépôt du fluide complexe annihile la déformation des lignes de champ, ce n'est pas le cas avec la cellule du biocapteur. *A contrario*, le liquide de maintien en survie (électriquement non neutre), passant à proximité des électrodes, favorise la déformation des lignes du champ rayonné lors de la mesure. Le fluide de survie est constitué de sels divers qui sont porteurs de charges et le transducteur repose au milieu d'une cuve remplie de ce fluide. Il est même envisageable que des pertes électriques supplémentaires soient à prendre en compte dans le cas où des courants de Foucault se formeraient dans le fluide de survie. Tous ces éléments seront à considérer dans les interprétations.

Afin de valider les mesures ainsi que la répétabilité et la reproductibilité de ce nouveau système de mesure, le module visqueux, la viscosité et le coefficient de structure d'une gamme de solutions aqueuses de glycérol ont été caractérisés deux fois de suite sur trois montages différents. La bonne

correspondance des mesures et des valeurs tabulées est observable sur la courbe de la Figure LXVI, la reproductibilité sur les différentes grandeurs étant visible sur les courbes des Figure LXVII. Ces dernières sont données pour les harmoniques de rang trois, cinq et sept pour la solution contenant 25 % de glycérol à 25°C.

Les quelques erreurs sur la viscosité des solutions sont vraisemblablement dues à des mésestimations des valeurs à partir des abaques : les rapports massiques choisis n'étaient pas directement tabulés et des imprécisions sur la formulation du mélange aqueux ont pu être effectuées par l'opérateur.

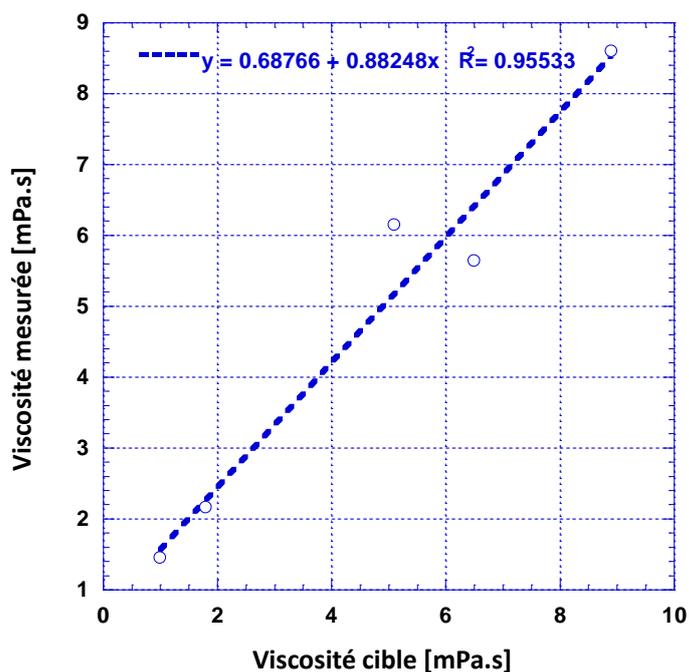


Figure LXVI Justesse de la mesure de viscosité de solutions de glycérol pour les cellules de mesure *ex vivo*

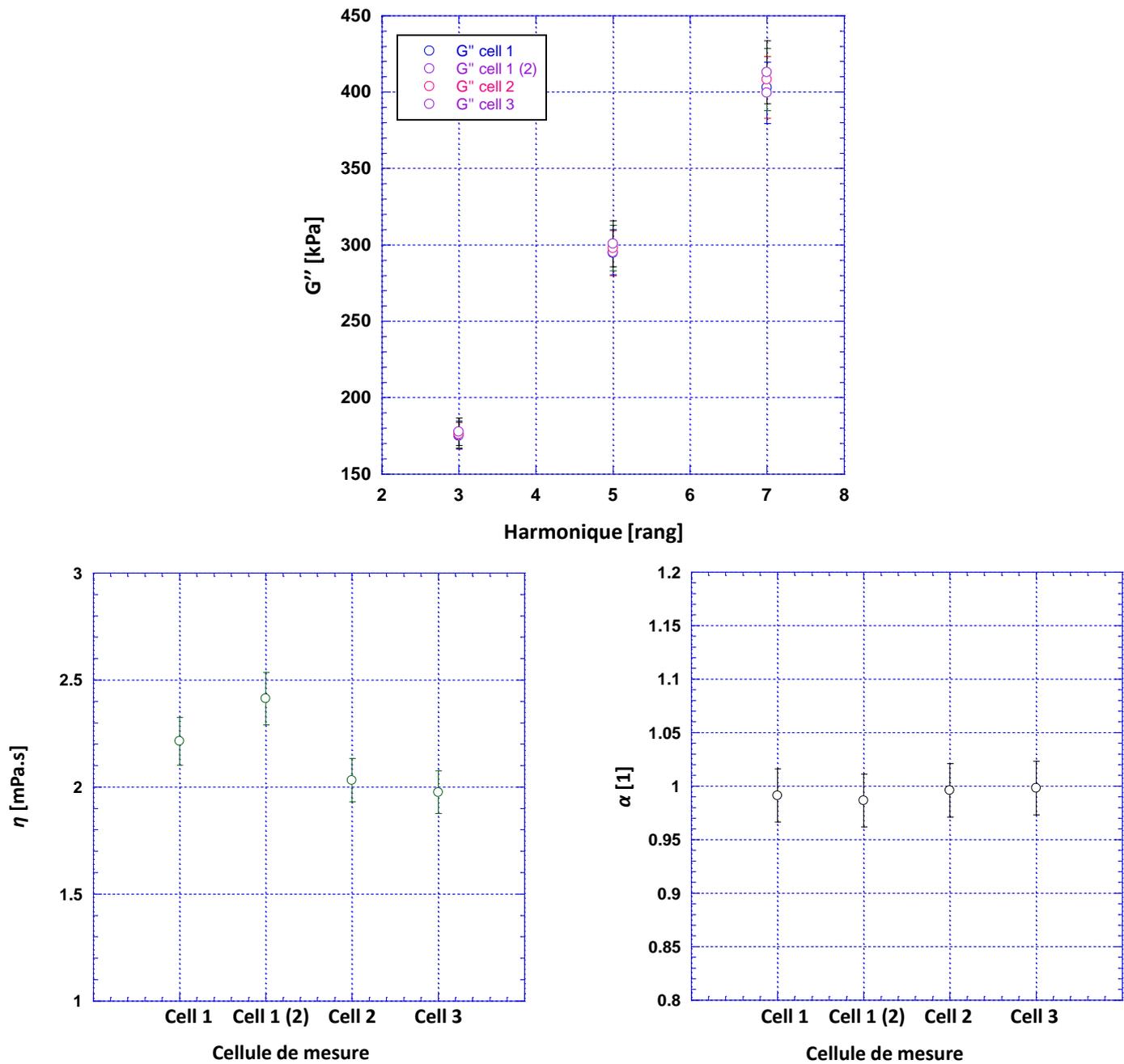


Figure LXVII Reproductibilité des mesures pour différentes cellules de mesure *ex vivo*, à 25°C, pour 20 % de glycérol en solution aqueuse (de gauche à droite et de haut en bas : G'' , η et α)

Viabilité de la survie des explants sur le banc expérimental et validité des mesures

La capacité du biocapteur à suivre les propriétés mécaniques d'un tissu biologique est démontrée en annexe B.3 par la mise en mesure d'explants de peau congelés et non maintenus en survie. La question fondamentale reste, avant même d'essayer d'évaluer l'impact d'un produit sur les caractéristiques microrhéologiques de la peau, de savoir si le maintien en survie est effectif, et d'évaluer sa durée le cas échéant.

Pour ce faire, deux types d'expérience ont été menés. Le premier, au caractère préliminaire, consiste à évaluer le maintien en survie en fonction de la hauteur du trou d'évacuation du fluide. En effet, lorsque le trou n'est pas assez haut, l'explant est sous-alimenté, mais lorsque le niveau dans la cuve est trop élevé, le fluide agresse l'épiderme, ce qui dégrade la survie de l'explant. Suite à une étude corrélant mesures rhéologiques et mesures histologiques réalisées par Bio-EC, une hauteur de trou optimale, fixée à 8.5mm du fond de la cuve, a été sélectionnée et permet une survie jusqu'à huit jours.

Le suivi de la viabilité au cours du temps, en comparaison avec les mesures histologiques, a ensuite été le sujet de la seconde expérience. Différents explants ont été mis en mesure, avec des temps d'arrêt différents pour comparaison histologique. Ces temps, pris relativement à la mise en mesure, ont été fixés à $t_1 = 2$ jours, $t_2 = 4$ jours, $t_3 = 6$ jours et $t_4 = 8$ jours. Cette expérience n'a pas été concluante pour cause de mauvais conditionnement des explants avant leur renvoi pour caractérisation histologique. En conséquence, pour évaluer la viabilité des explants, il est possible de se baser sur les mesures obtenues pour les explants témoins de différentes expériences cherchant à évaluer l'effet d'actifs ou l'impact d'une desquamation artificielle sur les propriétés mécaniques de la peau.

Les mesures de trois expériences ont été sélectionnées : toutes sont issues de plasties féminines européennes de bonne qualité, présentant toutefois quelques vergetures. Deux d'entre elles correspondent à des personnes âgées d'une cinquantaine d'années, tandis que la troisième est âgée de vingt-trois ans. Parmi les deux premières, l'une a été arrêtée au quatrième jour de mesure, l'autre au huitième jour, la survie des deux étant considérée comme bonne, d'un point de vue morphologique d'après l'histologie. L'explant de la plastie plus jeune n'a pas pu être qualifié par histologie puisqu'il s'agit d'un échantillon faisant partie de l'expérience de viabilité sus-cité.

Les mesures cinétiques des modules élastique et visqueux sont présentées à la Figure LXVIII. Ces dernières sont similaires dans leurs évolutions, ce qui confirme une bonne survie de l'explant dans les trois cas. La légère dérive permettant dans le même temps d'évaluer la dégradation lente de

l'explant. Les différences notables résident dans les valeurs du module élastique de l'explant jeune et du module visqueux pour l'explant âgé arrêté au huitième jour, qui sont plus élevés que les autres échantillons. Dans le premier cas, ceci peut s'expliquer par une plus forte fermeté de la peau jeune comme attesté dans la littérature [63]. Pour l'explant âgé, outre la présence de vergetures, les évolutions du derme et de l'épiderme liés au processus de vieillissement introduit une variabilité de la structure interne de la peau détectable également par histologie.

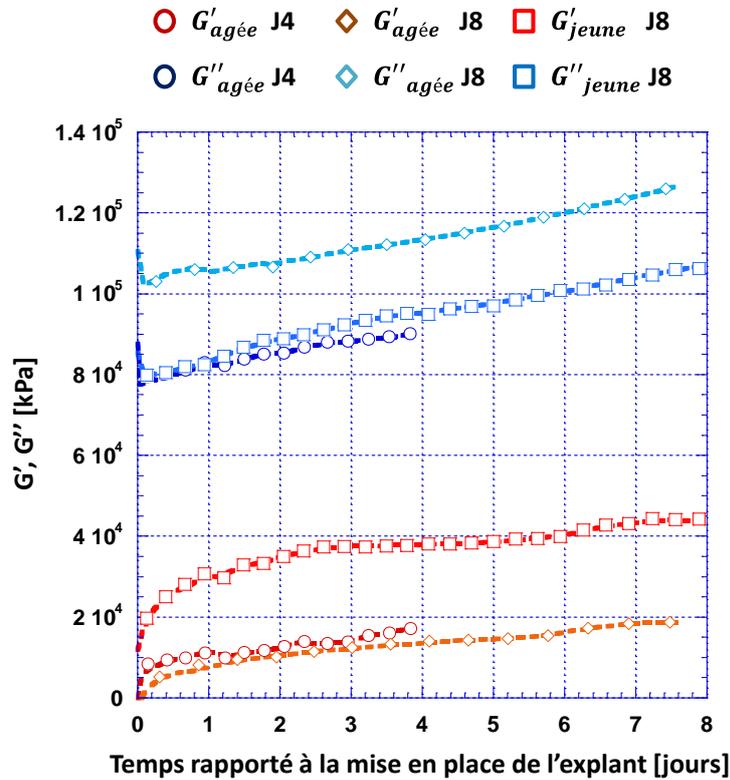


Figure LXVIII Suivi des modules de cisaillement et viabilité des explants

Si la viabilité des explants sur le système de mesure semble attestée, la validité des mesures pour leur traitement reste complexe. En effet, sur l'ensemble des mesures effectuées, deux comportements d'explants se distinguent. Le premier correspond aux évolutions obtenues sur la figure précédente et semble assez logique. Après une adaptation de l'explant à sa mise en tension, qui se traduit par la courbe opposée à une exponentielle décroissante du premier jour de mesure, l'échantillon se dégrade, se déshydrate, et donc se rigidifie. Ce processus se traduit par une augmentation quasi-linéaire des modules élastiques et visqueux.

Un second comportement, complètement différent, fait tendre la mesure vers celle d'un échantillon quasi newtonien, comme le montre la Figure LXIX issue d'une plastie âgée présentant de petites vergetures. Ceci peut s'expliquer par la formation d'un film de fluide de survie, ou d'un fluide relargué par l'explant lors de sa dépose sur le transducteur. À ce jour, aucune solution n'a été trouvée pour éviter ce phénomène et l'appui sur l'explant au cours de la mesure ne le contre pas toujours.

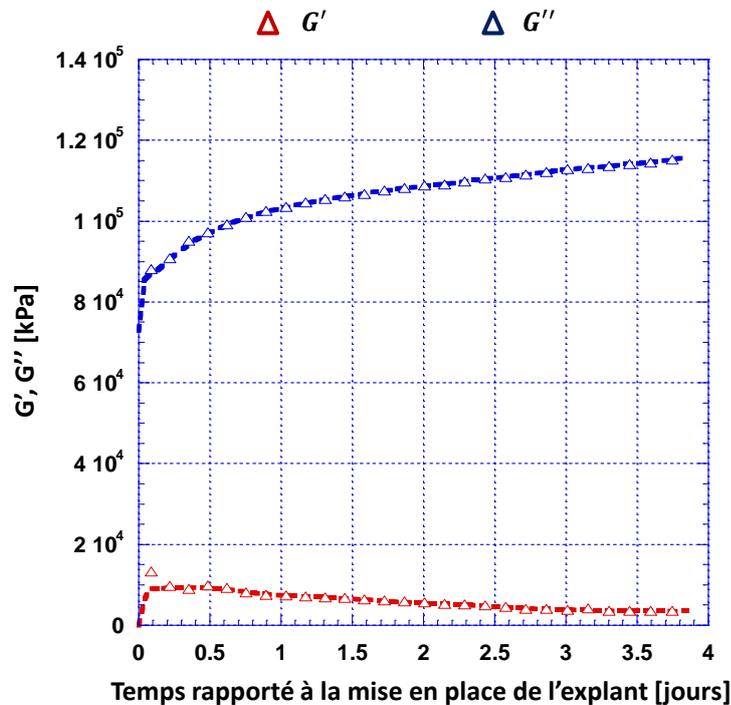


Figure LXIX Mesure invalide d'explant mis en survie

Cette différence de comportement est aussi clairement appréciable à l'aide du coefficient de structure. Ce dernier est représenté à la Figure LXX pour les quatre explants qui ont fait l'objet de la précédente discussion. Pour les trois explants viables et valables, le coefficient α diminue selon une exponentielle décroissante, puis de façon quasi-linéaire, pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus, tandis que l'explant différencié tend vers un fluide newtonien. Il convient de noter que le coefficient de structure est plus faible pour la peau jeune, ce qui s'explique à nouveau par la plus forte rigidité de la structure formée d'élastine.

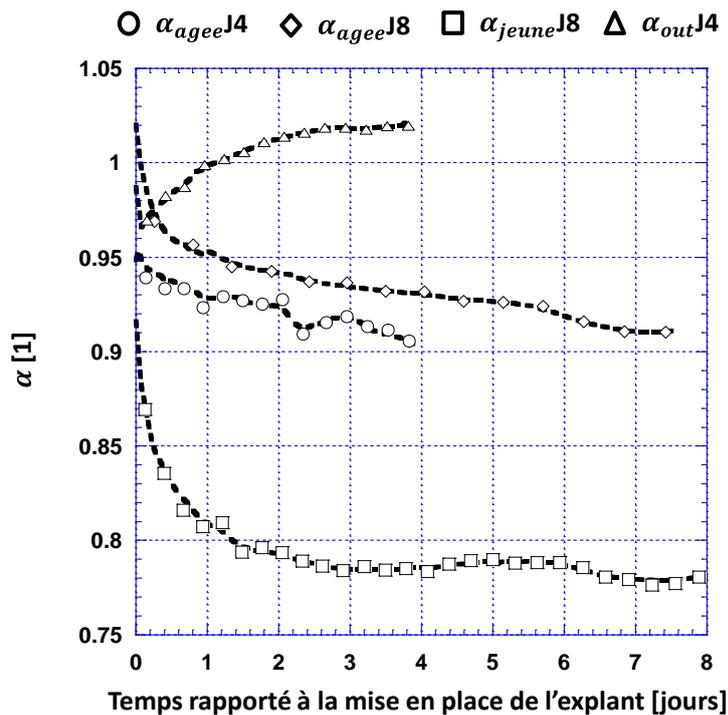


Figure LXX Suivi du coefficient de structure pour l'évaluation de la viabilité des explants

Le passage d'un coefficient de 0,78 à plus de 0,9 du coefficient de structure s'explique également dans la mesure où l'élastine est au fur et à mesure des années remplacée par du collagène inextensible. On estime que les proportions peuvent d'ailleurs dépasser un facteur cinq entre une peau jeune et une peau vieille. Ce coefficient de structure est également sensible à la déshydratation visible dans la dérive constante et de même pente sur tous les explants. Cette variation à deux chiffres après la virgule permet d'évaluer la sensibilité du banc de mesure à évaluer toute variation de structure grâce à ce coefficient.

3.3.3 Application à l'objectivation sensorielle

Avant de caractériser les modifications mécaniques de la peau impliquées par les produits cosmétiques dans le but de les différencier sensoriellement, il est nécessaire de borner les variations mesurables par le biocapteur. Il est notamment nécessaire d'évaluer la dynamique de mesure maximale de la cellule microrhéologique *ex vivo*. Ceci peut être fait à l'aide d'actifs cosmétiques connus pour leur impact sur les propriétés mécaniques de la peau, et par l'altération artificielle des explants. Suite à cela, l'identification de grandeurs différentielles significatives pour l'analyse sensorielle peut être évaluée à l'aide de produits de référence, notamment ceux du référentiel de l'EBI. La dynamique de mesure pour ces produits est *a priori* réduite par rapport à celle des actifs car ils n'ont pas d'impact sur l'activité physico-chimique. En raison du temps imparti, il n'a pas été possible de qualifier d'autres produits que ceux de référence.

Dynamique de mesure par caractérisation des interactions avec des actifs cosmétiques

Une sélection de différents produits actifs pertinents pour la caractérisation de la dynamique de mesure a été réalisée en fonction de leurs capacités à altérer ou régénérer les propriétés structurales de la peau. Parmi ces produits, on trouve :

- L'acide salicylique, qui favorise la desquamation, bien que le phénomène physiologique soit encore mal identifié [64].
- Le Sodium Lauryl Sulfate (SLS), qui produit une irritation de type dermatite lors d'une application en patch occlusif. Il possède une grande capacité à altérer le *stratum corneum* du fait de sa nature tensioactive. Il est utilisé pour les modèles d'irritation car il ne présente pas de toxicité systémique, et il n'est ni carcinogène, ni allergisant [65]–[67].
- L'acide hyaluronique (HA), qui est un composant de la matrice extracellulaire très hygroscopique et peut donc capter l'eau pour hydrater et « remplir » les rides. Il semble agir sur la différenciation cellulaire et favorise la restructuration après lésion. Grossièrement, il améliore l'hydratation et l'élasticité de la peau. Notons que ces effets dépendent des poids moléculaires [68]–[70].
- Un mélange de « facteurs naturels d'hydratation » (NMF), dont l'urée qui est un humectant puissant, et l'acide lactique qui stimule la synthèse des lipides. Le rôle global de ces facteurs est d'influencer le renouvellement des cellules et de limiter les pertes en eau [63], [71].

L'usage de rétinol et d'acide rétinoïque a été envisagé aussi car les rétinoïdes se retrouvent dans les kératinocytes et prennent part à l'intégralité du cycle de vie de la cellule, notamment la croissance et la différenciation. Entre autres, l'acide rétinoïque possède un impact « au long terme » pour combattre le photo-vieillessement par stimulation de la réparation du derme papillaire, et le rétinol augmente l'épaisseur de l'épiderme tout en stimulant la prolifération des kératinocytes. Ces produits présentent des effets secondaires non négligeables : prurit, sensation de brûlure, érythèmes, pelades ; ces phénomènes sont plus courants avec l'acide rétinoïque qu'avec le rétinol [72]-[74].

En dehors du SLS qui est un produit de laboratoire, formulé à 10 % en solution aqueuse, les actifs utilisés sont des produits commerciaux d'une marque proposant des cosmétiques « professionnels » à des particuliers (*The Ordinary* – *DECIEM*). L'acide salicylique est formulé à 2 % en solution aqueuse. La concentration de l'acide hyaluronique, incorporé à différents poids moléculaires dans une solution aqueuse, est identique. Le produit contenant des NMF est assez complexe, il contient entre autres de l'urée, de l'acide lactique, divers acides aminés, et de l'acide hyaluronique, le tout en solution aqueuse.

Dans l'idéal, l'ensemble de ces produits devraient être testés, mais nous avons privilégié les produits et traitements les plus démonstratifs en notre possession induisant des modifications du *stratum corneum*. Ainsi les résultats qui suivent sont-ils ceux issus d'explants traités par SLS et acide salicylique ou qui ont été sujet à des desquamations artificielles²¹ par *stripping*²².

Les expériences ont été menées sur des plasties issues d'individus féminins d'une moyenne d'âge de $\bar{A} = 46 \pm 3$ ans, de phototype I à III et présentant des vergetures. Un des explants a été exposé au SLS au bout d'une journée de mesure, un autre à l'acide salicylique au bout d'une journée de mesure. Les modules élastiques et visqueux sont donnés à la Figure LXXI et à la Figure LXXII.

²¹ Pour plus d'informations à ce sujet, se reporter à la thèse d'A. Lemarquand du laboratoire SATIE quant à la caractérisation physico-chimique de la peau et des désordres cutanés.

²² Le *stripping* consiste à décoller des couches de *stratum corneum* à l'aide de morceaux de ruban adhésif. Plus l'opération est répétée, plus l'épaisseur de la couche cornée diminue.

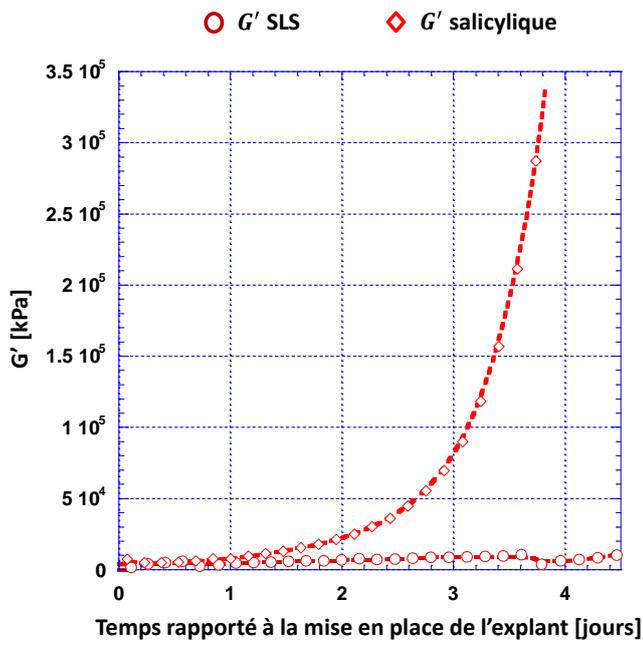


Figure LXXI Suivi de G' pour différents phénomènes de desquamation

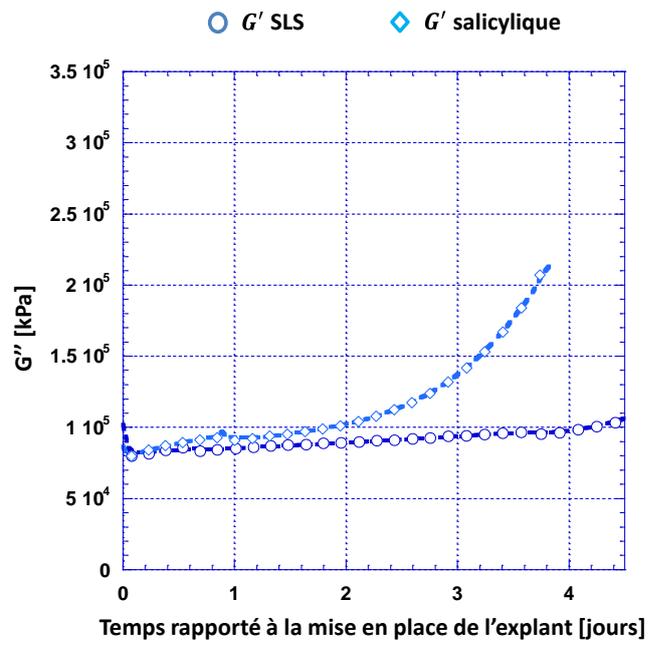


Figure LXXII Suivi de G'' pour différents phénomènes de desquamation

Sur ces figures, il est visible que l'impact du SLS ou de l'acide salicylique, qui peuvent s'apparenter à des desquamations chimiques, ou de la desquamation artificielle, se traduit par une augmentation des modules élastique et visqueux dont la cinétique dépend de l'intensité de la desquamation.

Ce comportement peut aussi s'expliquer par une plus forte déshydratation car la barrière cutanée est fragilisée. Ceci induit alors une rigidification de l'explant. Le suivi de l'évolution du coefficient de structure pour les quatre expériences est démonstratif. Il est présenté à la Figure LXXIII.

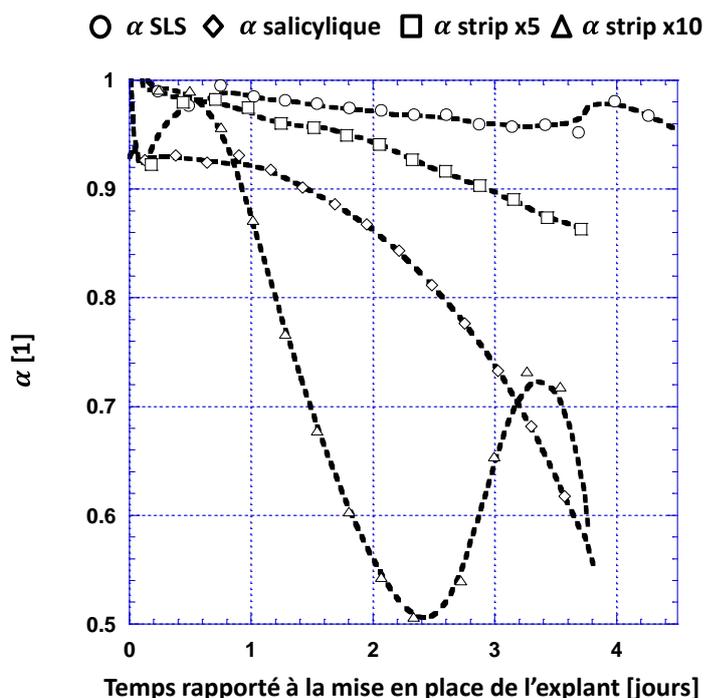


Figure LXXIII Suivi du coefficient de structure pour différents phénomènes de desquamation

Toutes les courbes montrent une rigidification de la structure. Son intensité et sa cinétique diffèrent en fonction du niveau de desquamation. La cinétique de dégradation respecte d'ailleurs le degré d'agressivité : SLS, *stripping* de cinq passes, acide salicylique, *stripping* de dix passes. Pour l'acide salicylique et le *stripping* réalisé avec dix passes, ce phénomène est d'une telle intensité qu'il a entraîné la dégradation de l'explant se traduisant par une valeur de α minimum de 0,5. Outre la déshydratation, la remontée au 3^{ème} jour peut s'expliquer par un déchirement partiel des fibres dû au maintien sous tension de l'explant pendant l'expérience. Pour cette dernière mesure, l'oscillation visible peut s'expliquer par l'action conjointe de la desquamation et de micro-ruptures du tissu entraînant le relargage de composés fluides et accélérant la mort prématurée de l'explant.

Cette hypothèse trouve une validation dans les résultats histologiques qui confirment bien des altérations dermiques pour l'explant concerné et mettent en évidence une diminution de l'expression de la filaggrine, protéine impliquée dans le façonnement de la couche cornée, et dont l'absence favorise les pertes en eau et amenuise les mécanismes de réparation de la peau.

Ces résultats très encourageants montrent bien la capacité de la microrhéologie à suivre des modifications, y compris du *stratum corneum*, après application d'un produit. Il est possible d'observer l'impact d'un produit appliqué sur la peau par la mesure des propriétés microrhéologiques.

3.4 Vers une mutation de la mesure et de la modélisation de la sensorialité pour l'objectivation sensorielle

À partir des mesures issues des produits de référence, il doit être possible d'identifier quelques variations significatives de l'effet produit à partir des différences de comportement entre les explants traités et un explant témoin. Cinq références sensorielles ont donc été testées dans un premier temps : *l'émollience, le frais, le non-frais, le pénétrant et le non-pénétrant*. L'huile d'amande douce est d'abord testée en tant que borne supérieure de l'émollience. Les quatre dernières sont étudiées en microrhéologie à partir des produits standards considérés comme des bornes dans le référentiel proposé par l'EBI.

3.4.1 Grandeurs microrhéologiques en lien avec l'émollience

L'huile d'amande douce a été déposée sur un explant d'une plastie issue d'un autre sujet féminin de 45 ans. Les quantités de produits déposées sont de l'ordre de $m = 20 \text{ mg}$ pour correspondre aux pratiques des tests *ex vivo* pour lesquels on dépose en général une quantité surfacique de $m_s = 2 \text{ mg/cm}^2$.

Les évolutions des modules élastique et visqueux sont données, pour l'explant traité à l'aide de l'huile d'amande douce par rapport à un explant type, à la Figure LXXIV et à la Figure LXXV. Lors de l'application, dont les points de mesure correspondant sont encadrés en noir, les valeurs des modules chutent brutalement. Ceci n'est pas l'effet intrinsèque du produit mais plutôt de la sollicitation mécanique résultant de l'application, qui relâche les contraintes appliquées par la mise en tension sur le disque de PLA. Ces variations ne sont donc pas à considérer. Il est par contre intéressant d'observer les cinétiques des courbes après la seconde application : les pentes des modules sont plus faibles pendant quasiment une journée avant de reprendre leurs évolutions normales. Ceci devrait être observable aussi après la première application, mais la durée séparant les deux est apparemment trop courte pour ce faire. Par ailleurs, le phénomène de déshydratation qui se traduisait par une évolution quasi-linéaire, n'est plus visible. Notons que ces différences de cinétique sont assez subjectives et qu'il n'est pas évident de les séparer de la cinétique de « fluage » de l'explant suite à la sollicitation mécanique.

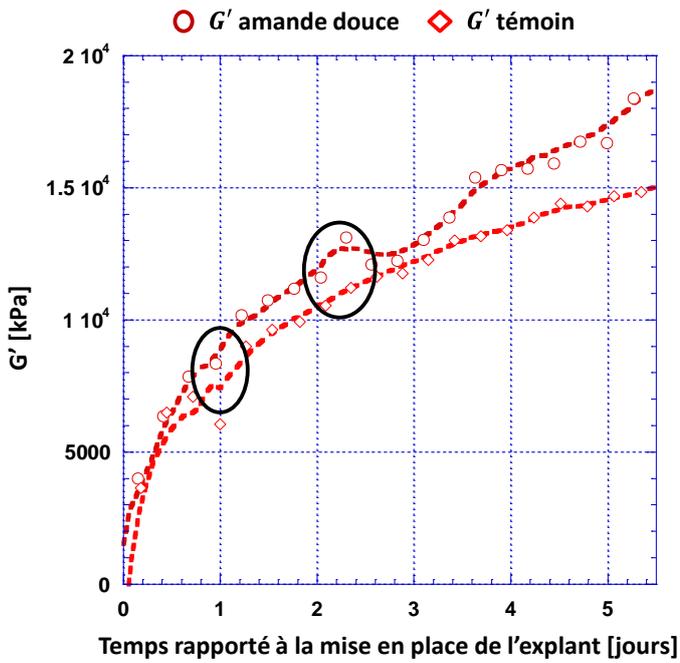


Figure LXXIV Évolutions du module élastique pour un explant traité à l'huile d'amande douce et un témoin (les instants de traitement sont encerclés en noir)

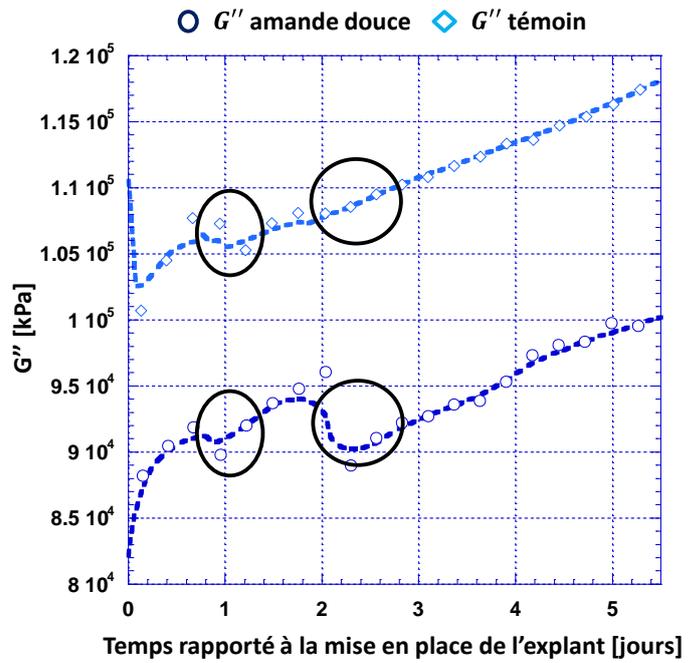


Figure LXXV Évolutions du module visqueux pour un explant traité à l'huile d'amande douce et un témoin (les instants de traitement sont encerclés en noir)

Ceci étant, les différences de cinétique sont aussi visibles sur l'évolution du coefficient de structure, représentée à la Figure LXXVI, puisqu'après chaque application, la courbe tend à se rapprocher pendant une journée d'un comportement plus fluide avant de reprendre sa cinétique habituelle.

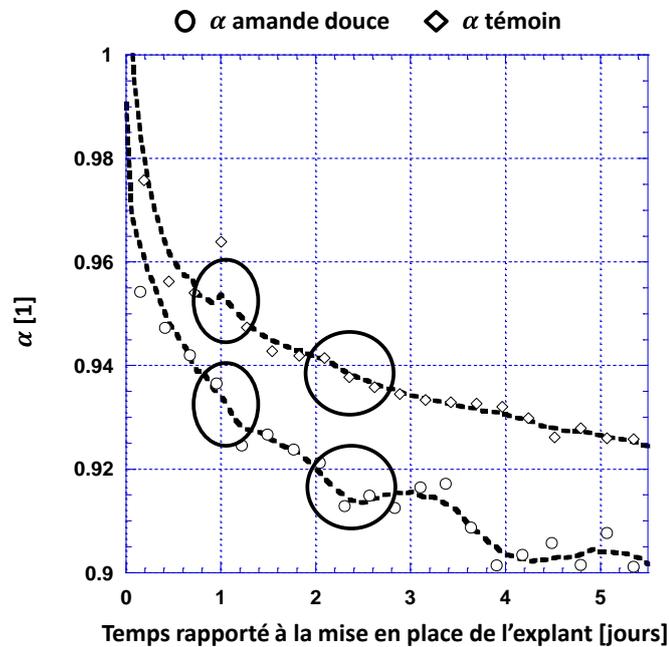


Figure LXXVI Évolutions du coefficient de structure pour un explant traité à l'huile d'amande douce et un explant témoin (les instants de traitement sont encerclés en noir)

Le descripteur de l'émollience semble donc pouvoir être relié à la cinétique du coefficient de structure après application du produit par rapport à une ligne de base qui suivrait une exponentielle décroissante. Ce lien semble assez logique puisque l'émollience rend compte de la souplesse de la peau et donc de sa capacité à se déformer tout en conservant sa microstructure.

3.4.2 Grandeurs microrhéologiques en lien avec la notion de pénétrant

Les expériences avec les produits spécifiques fournis par l'EBI ont été effectuées sur une plastie issue d'un sujet féminin de 34 ans et de qualité discutable : rougeurs, infiltrations de sang, etc. Les courbes obtenues pour les bornes du descripteur *pénétrant* sont données à la Figure LXXVII et à la Figure LXXVIII pour les modules élastique et visqueux, ainsi que pour le coefficient de structure sur la Figure LXXIX. Si les produits utilisés comme bornes *non-pénétrant/pénétrant* sont bien choisis, les interactions du produit avec la structure de la peau doivent être les plus faibles possibles dans le premier cas, et inversement dans le second. En conséquence seule la quantité de liquide doit augmenter en interne sans modifier les propriétés mécaniques de la structure. Dans ce cas, l'évolution de G' (représentatif de la rigidité de la structure interne) doit être négligeable, alors que les modifications de G'' dépendent de la différence de viscosité entre le produit appliqué et le liquide existant dans la peau. D'un point de vue cinétique, l'évolution de G'' devrait diminuer par rapport à son état initial dans le cas de l'application d'un produit pénétrant par hydratation en profondeur de la matrice biologique.

C'est ce qui est constaté en partie lorsqu'on analyse les cinétiques du module élastique relatives aux deux produits. Celle du produit *non-pénétrant* n'est pas réellement modifiée au regard de celle observée pour le témoin, tandis que celle de la référence *pénétrant* se stabilise vers les valeurs de l'explant témoin. Cette stabilisation est en fait essentiellement due aux légères modifications des interactions fluide/structure interne par l'apport du liquide appliqué. Tout se passe donc comme si le produit se fixait pendant un certain temps dans la peau retardant ainsi sa déshydratation. La durée d'efficacité du produit en tant qu'hydratant peut être retrouvée par cet effet.

L'étude du module visqueux présente des résultats encore plus significatifs. L'application des deux produits entraîne une forte rupture des cinétiques d'évolution du G'' qui dépend de leur capacité d'hydratation de la peau. Le produit *non-pénétrant* présente la rupture la plus faible tandis que celle entraînée par le produit *pénétrant* fait presque tendre le comportement de l'explant concerné vers celui de l'explant témoin. Ceci s'explique par la nature de l'hydratation impliquée par le type de produit : le premier restant en surface il agit comme agent occlusif qui limite les pertes insensibles en eau, tandis

que le second pénètre dans les couches profondes de la peau et permet une hydratation par apport de corps étrangers.

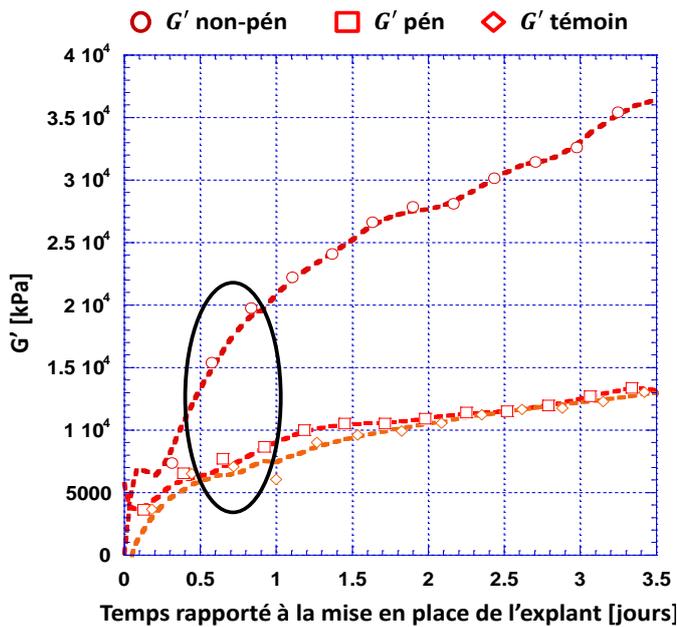


Figure LXXVII Évolutions du module élastique pour les bornes de l'attribut *pénétrant* par rapport à un explant type (l'instant de traitement est encerclé en noir)

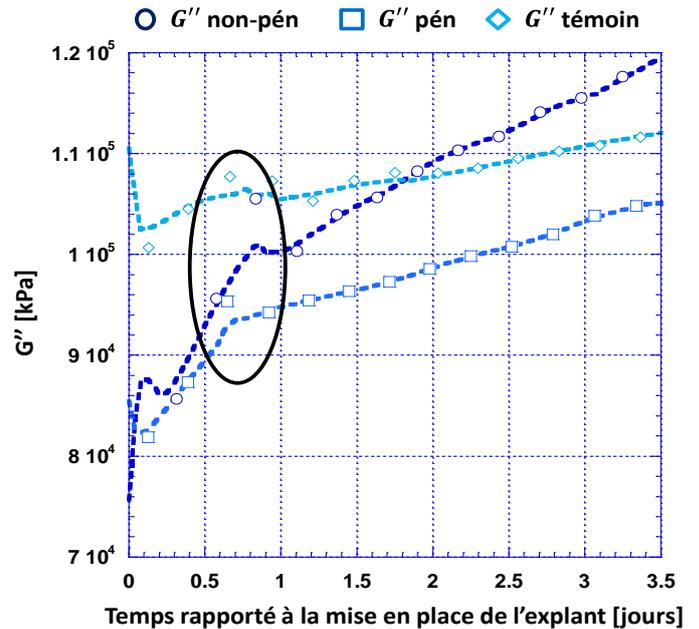


Figure LXXVIII Évolutions du module visqueux pour les bornes de l'attribut *pénétrant* par rapport à un explant type (l'instant de traitement est encerclé en noir)

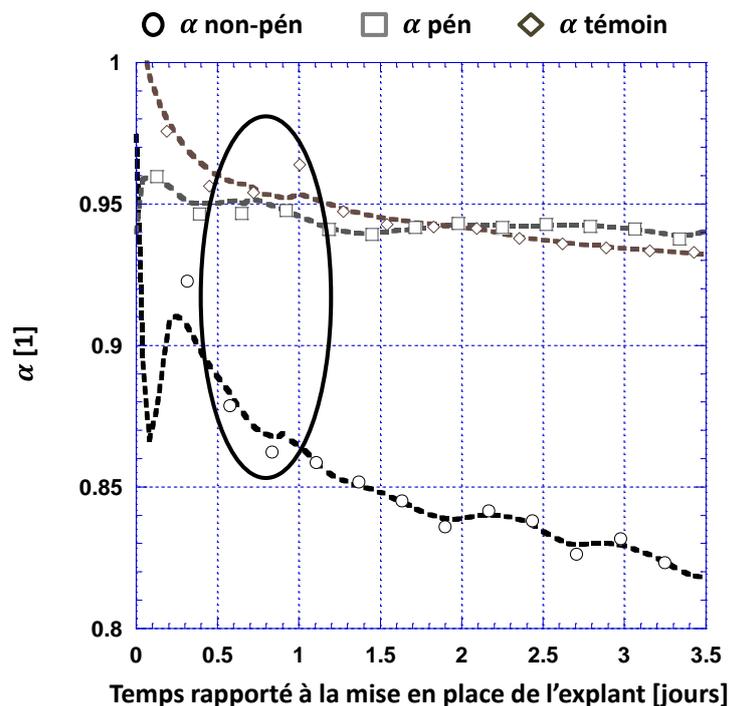


Figure LXXIX Évolutions du coefficient de structure pour les bornes de l'attribut *pénétrant* par rapport à un explant type (l'instant de traitement est encerclé en noir)

Cette interprétation se confirme par les évolutions du coefficient de structure puisque la microstructure de la peau semble assez peu impactée par le produit *non-pénétrant* alors que l'application de la borne *pénétrant* la modifie véritablement. Son application a pour effet de limiter la rigidification de l'explant par déshydratation, au point de stabiliser le coefficient α qui va même moins évoluer que l'explant témoin.

3.4.3 Grandeurs microrhéologiques en lien avec la notion de frais, non-frais

Les valeurs du module de cisaillement pour les produits permettant de borner le descripteur *frais* sont illustrées à la Figure LXXX et à la Figure LXXXI. Le produit de la borne supérieure ressemble à un gel aqueux, contenant un composé mentholé, qui pénètre bien dans la peau sans laisser de résidu en surface, et la sensation de *frais* persiste pendant quelques minutes. D'un point de vue mécanique, les seules caractéristiques associées à priori sont la pénétration de ce produit et sa fixation dans la peau. De même que les évolutions du module visqueux pour le produit *non-pénétrant*, il semble que l'application des produits *frais* et *non-frais* ait un effet occlusif limitant la déshydratation par retenue des pertes insensibles en eau. L'observation du module élastique est particulièrement intéressante puisqu'elle fait état d'une forte augmentation pour le produit *frais* qui ne se retrouve pas sur le produit *non-frais*. Ceci pourrait être relié à une pénétration du premier dans les couches les plus superficielles de la peau du fait que ce sont elles les plus liées à son élasticité globale. Ainsi, si le produit *non-frais* reste en surface de la peau, le produit *frais* pénètre en partie dans l'épiderme.

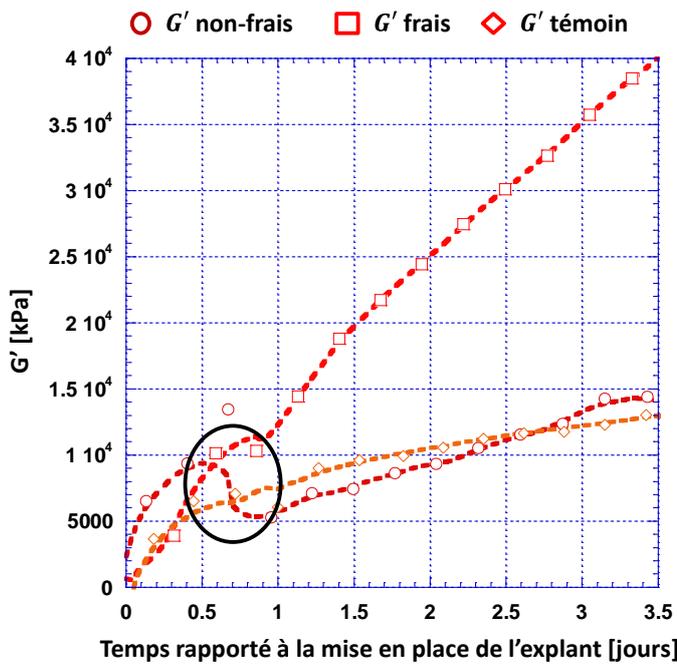


Figure LXXX Évolutions du module élastique pour les bornes de l'attribut *frais* par rapport à un explant type (l'instant de traitement est encerclé en noir)

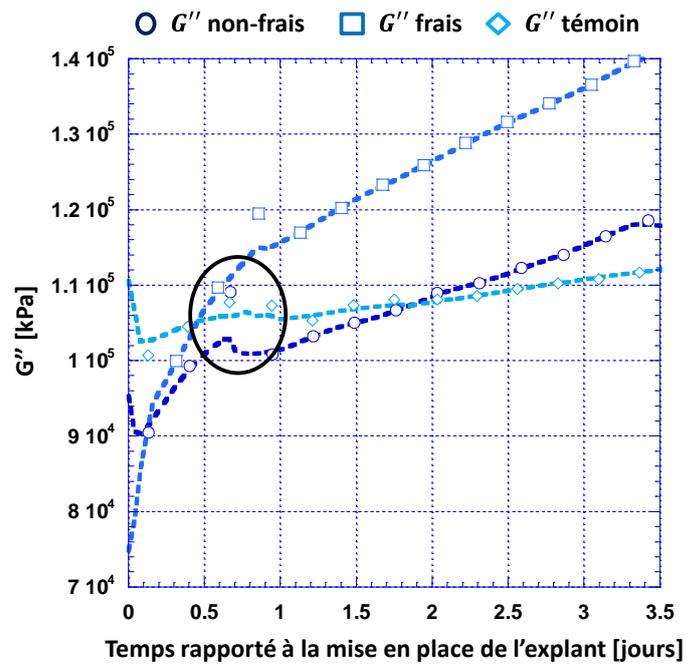


Figure LXXXI Évolutions du module visqueux pour les bornes de l'attribut *frais* par rapport à un explant type (l'instant de traitement est encerclé en noir)

Ce comportement se retrouve pour le coefficient de structure, illustré à la Figure LXXXII qui se traduit par un faible ralentissement de la rigidification de l'explant après application de la borne inférieure (*non-frais*) similaire à celle du produit *non-pénétrant*. Pour sa part, l'impact de la borne supérieure est marqué par une rigidification qui est imputable soit à la déshydratation globale de l'explant, soit à l'augmentation de l'élasticité des couches superficielles.

Le comportement mécanique décrit par les trois paramètres microrhéologique est en accord avec la structure des produits considérés. En effet, la texture de la borne inférieure est exactement opposée à la borne supérieure : le produit est collant, gras et filmogène, de texture semblable à de la vaseline et laissant un film résiduel occlusif important. La pénétration du produit *frais*, même si elle est significative, reste apparemment limitée aux couches supérieures de la peau. Ainsi, ces deux émulsions présentent un effet occlusif mis en lumière par les évolutions de G'' et de α .

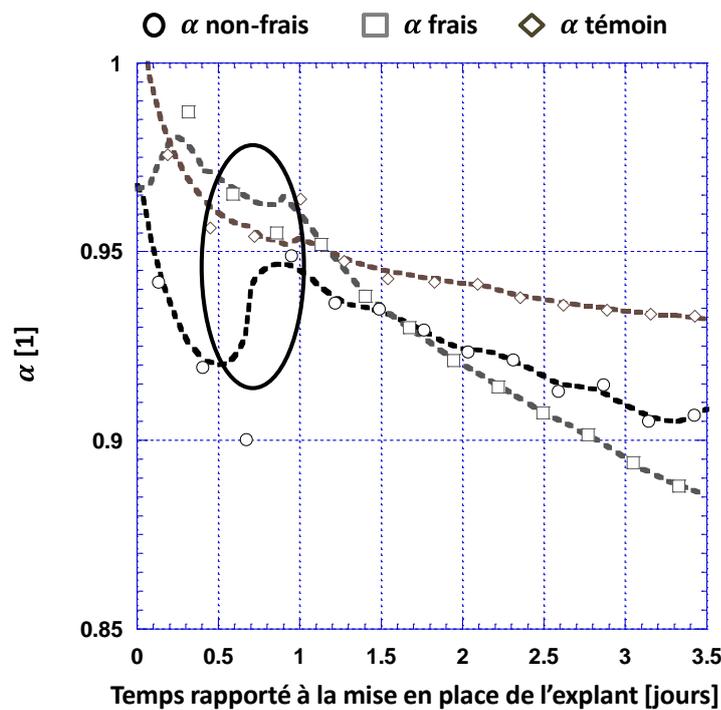


Figure LXXXII Évolutions du coefficient de structure pour les bornes de l'attribut frais par rapport à un explant type (l'instant de traitement est encadré en noir)

En conclusion, les effets sur la structure interne des bornes *frais* et *non-frais* sont notables, et il est possible de relier ces différences de pénétration au descripteur de la fraîcheur, à condition de prendre en compte le placement des thermorécepteurs dans la peau. En effet, ceux-ci se situent principalement au niveau des couches superficielles de la peau, et la pénétration des composés mentholés permet leur activation et donc l'intégration cognitive d'une sensation de *frais*. Dans cette hypothèse, cette variation notable tendrait à prouver que notre technique est assez sensible aux modifications du *stratum corneum*, ce qu'il reste à valider.

Même si ces mesures sont encourageantes, une extraction objective des grandeurs significatives d'un attribut sensoriel à partir de ces premières mesures nécessite une étude systématique poussée ainsi qu'une optimisation du banc de mesure et de la procédure de test. Plusieurs raisons sont en cause : le manque de répétition des expériences, la qualité de la plastie utilisée, mais aussi la ressemblance à première vue des observations effectuées qui portent quasiment toujours sur des variations de cinétique. Ces variations sont sans doute porteuses de plus d'informations que celles présentées dans ce document.

Plus largement dans ce chapitre nous avons vu qu'il est possible de trouver des liens forts entre les mesures instrumentales et les mesures sensorielles à condition d'utiliser un dispositif expérimental

adapté et des données sensorielles présentant des caractéristiques métrologiques similaires à celles obtenues en instrumentation. Le recours à une caractérisation microrhéologique a permis de retrouver une discrimination des produits similaire à celle donnée par l'évaluation du panel pour la gamme *Urcom* sur une dizaine d'émulsions caractérisées par des experts sur des descripteurs bien identifiés (profil descriptif quantitatif). Par contre il a été impossible de comparer les résultats obtenus pour une gamme caractérisée par le regroupement de la sensation perçue par un panel naïf (profil Pivot®), alors même que les mesures instrumentales semblaient correspondre aux descriptifs des ingrédients utilisés dans les différentes formulations de la gamme.

Par ailleurs, si la preuve du lien a été démontrée, y compris avec en utilisant un modèle de décision simpliste, il reste encore à objectiver l'extraction des grandeurs physiques significatives des différents descripteurs utilisés, que ce soit à partir des mesures sur produits seuls ou des mesures *ex vivo*. Dans le premier cas, l'extraction sur l'unique la gamme *Urcom* ne suffit pas, car toutes les variables mesurées sont responsables de la variance du groupe de produits au travers d'une combinaison linéaire. Par ailleurs l'idée de se baser sur des grandeurs physiques uniques même multi-échelle pour remonter à une évaluation sensorielle est trop simpliste. L'étude des références sensorielles par des produits qui bornent les descripteurs apporte certes quelques éléments de réponse. Dans notre cas trois « variables couplées » ont pu être construites pour représenter les descripteurs sensoriels. Il est important néanmoins de valider cette démarche par d'autres mesures. Dans le second cas, la complexité des mesures sur la peau, et la difficulté d'expertise quant à leur interprétation, sont encore trop importantes pour permettre une analyse réelle, malgré des résultats particulièrement appréciables pour la notion de pénétration des cosmétiques dans les couches de la peau, et dans la sensibilité de la technique à des applications topiques. D'un point de vue statistique, et compte tenu de l'ergodicité des mesures, une des clés semble résider dans l'extraction de grandeurs liées aux cinétiques avant et après application du produit. Ceci suppose et doit s'accompagner d'une compréhension simultanée des mécanismes physiologiques, ainsi que leur traduction en variations microrhéologiques.

Ce travail précurseur ouvre donc la porte à un champ d'investigation ambitieux et qui nécessite une méthodologie de travail et d'étude pluridisciplinaire complexe.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] L. Gilbert, C. Picard, G. Savary, and M. Grisel, "Impact of Polymers on Texture Properties of Cosmetic Emulsions: A Methodological Approach", *J. Sens. Stud.*, vol. 27, no. 5, pp. 392–402, Oct. 2012.
- [2] L. Gilbert, C. Picard, G. Savary, and M. Grisel, "Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 421, pp. 150–163, Mar. 2013.
- [3] L. Gilbert, V. Loisel, G. Savary, M. Grisel, and C. Picard, "Stretching properties of xanthan, carob, modified guar and celluloses in cosmetic emulsions", *Carbohydr. Polym.*, vol. 93, no. 2, pp. 644–650, Apr. 2013.
- [4] L. Gilbert, C. Picard, G. Savary, and M. Grisel, "Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 421, pp. 150–163, Mar. 2013.
- [5] E. Merat, N. Chevrot, and C. Taillebois, "The Holistic PIVOT© Profile: How Ingredients Influence Sensoriality", *SOFWJournal*, vol. 142, pp. 40–46, 2016.
- [6] F. Xu and T. Lu, "Introduction of Skin Biothermomechanics", in *Introduction to Skin Biothermomechanics and Thermal Pain*, 2011, pp. 209–220.
- [7] F. Xu, T. J. Lu, and K. A. Seffen, "Biothermomechanical behavior of skin tissue", *Acta Mech. Sin. Xuebao*, vol. 24, no. 1, pp. 1–23, 2008.
- [8] A. Mélissopoulos and C. Levacher, *La peau, Structure et physiologie*, 2nd ed. 2012.
- [9] B. Dréno, "Anatomie et physiologie de la peau et de ses annexes", *Ann. Dermatol. Venereol.*, vol. 136, no. SUPPL. 10, pp. S247–S251, 2009.
- [10] R. F. Rushmer, K. J. K. Buettner, J. M. Short, and G. F. Odland, "The Skin", *Science (80-)*, vol. 154, no. 3747, pp. 343–348, 1966.
- [11] G. Odland, "Structure of the skin", in *Physiology, Biochemistry, and Molecular Biology of the Skin*, 1991, pp. 3–62.
- [12] C. W. Oomens, D. H. van Campen, and H. J. Grootenboer, "A mixture approach to the mechanics of skin", *J. Biomech.*, vol. 20, no. 9, pp. 877–885, 1987.
- [13] G. Michel and G. Savary, *Matières premières cosmétiques: ingrédients sensoriels*. 2017.
- [14] F. Xu and T. J. Lu, "Chapter 3 Skin Biothermomechanics: Modeling and Experimental Characterization", in *Advances in Applied Mechanics*, vol. olume 43, 2009, pp. 147–248.
- [15] A. Delalleau, G. Josse, J.-M. Lagarde, H. Zahouani, and J.-M. Bergheau, "Characterization of the mechanical properties of skin by inverse analysis combined with the indentation test", *J. Biomech.*, vol. 39, no. 9, pp. 1603–1610, Jan. 2006.
- [16] M. J. Koehler, T. Vogel, P. Elsner, K. König, R. Bückle, and M. Kaatz, "In vivo measurement of the human epidermal thickness in different localizations by multiphoton laser tomography", *Ski. Res. Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 259–264, 2010.
- [17] C. Sanchez *et al.*, "'Chimie douce': A land of opportunities for the designed construction of functional

inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials”, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, no. 1–2, pp. 3–39, 2010.

- [18] S. Hsu, A. M. Jamieson, and J. Blackwell, “Viscoelastic studies of extracellular matrix interactions in a model native collagen gel system”, *Biorheology*, vol. 31, no. 1, pp. 21–36.
- [19] X. Liang and S. A. Boppart, “Biomechanical properties of in vivo human skin from dynamic optical coherence elastography”, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 57, no. 4, pp. 953–959, 2010.
- [20] B. J. Bell, E. Nauman, and S. L. Voytik-Harbin, “Multiscale strain analysis of tissue equivalents using a custom-designed biaxial testing device”, *Biophys. J.*, vol. 102, no. 6, pp. 1303–1312, 2012.
- [21] R. B. Groves, S. A. Coulman, J. C. Birchall, and S. L. Evans, “An anisotropic, hyperelastic model for skin: Experimental measurements, finite element modelling and identification of parameters for human and murine skin”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 18, pp. 167–180, Feb. 2013.
- [22] C. Edwards and R. Marks, “Evaluation of biomechanical properties of human skin”, *Clin. Dermatol.*, vol. 13, no. 4, pp. 375–80.
- [23] A. Vexler, I. Polyansky, and R. Gorodetsky, “Evaluation of skin viscoelasticity and anisotropy by measurement of speed of shear wave propagation with viscoelasticity skin analyzer”, *J. Invest. Dermatol.*, vol. 113, no. 5, pp. 732–739, 1999.
- [24] R. O. Potts, D. A. Chrisman Jr., and E. M. Buras Jr., “The dynamic mechanical properties of human skin in vivo”, *J. Biomech.*, vol. 16, no. 6, pp. 365–372, 1983.
- [25] R. Vyumvuhore, “Validation et implémentation des descripteurs de l’hydratation et des propriétés mécaniques du stratum corneum ex vivo et in vivo”, Paris-Sud, Paris XI, 2013.
- [26] B. Holt, A. Tripathi, and J. Morgan, “Viscoelastic response of human skin to low magnitude physiologically relevant shear”, *J. Biomech.*, vol. 41, no. 12, pp. 2689–2695, Aug. 2008.
- [27] L. Backhouse, M. Dias, J. P. Gorce, J. Hadgraft, P. J. McDonald, and J. W. Wiechers, “GARField magnetic resonance profiling of the ingress of model skin-care product ingredients into human skin in vitro”, *J. Pharm. Sci.*, vol. 93, no. 9, pp. 2274–2283, Sep. 2004.
- [28] L. O. Olsen, H. Takiwaki, and J. Serup, “High-frequency ultrasound characterization of normal skin. Skin thickness and echographic density of 22 anatomical sites”, *Ski. Res. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 74–80, 1995.
- [29] A. V. Rawlings, “Ethnic skin types: Are there differences in skin structure and function? ”, *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 79–93, 2006.
- [30] V. E. Granstaff and S. J. Martin, “Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers”, *J. Appl. Phys.*, 1994.
- [31] “Règlement CE n°1223/2009 du parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques”, 2013. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/ALL/?uri=CELEX:32009R1223>. [Accessed: 06-Jul-2017].
- [32] “Directive 2005/29/CE du Parlement européen et du Conseil du 11 mai 2005 relative aux pratiques commerciales déloyales des entreprises vis-à-vis des consommateurs dans le marché intérieur”, 2005. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32005L0029>. [Accessed:

06-Jul-2017].

- [33] “Guide pratique des allégations environnementales à l’usage des professionnels et des consommateurs: durable, responsable, bio, naturel, écologique. Comment s’y retrouver ?”, Ministère de l’écologie, du développement durable, des transports et du logement; Ministère de l’économie, des finances et de l’industrie, 2012.
- [34] “Règlement (UE) n ° 655/2013 de la Commission du 10 juillet 2013 établissant les critères communs auxquels les allégations relatives aux produits cosmétiques doivent répondre pour pouvoir être utilisées”, 2013. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32013R0655>. [Accessed: 06-Jul-2017].
- [35] “Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l’enregistrement, l’évaluation et l’autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) ”, 2006.
- [36] “Loi n°2004-806 du 9 août 2004 relative à la politique de santé publique (révision du 29 avril 2017) ”, *JORF*, 2004.
- [37] “Recommandations relatives aux recherches biomédicales portant sur des produits cosmétiques entrant dans le champ d’application de la loi relative à la politique de santé publique du 9 août 2004.”, ANSM, 2013.
- [38] A. M. Barbero and H. F. Frasch, “Pig and guinea pig skin as surrogates for human in vitro penetration studies: A quantitative review”, *Toxicol. Vitro.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–13, Feb. 2009.
- [39] R. P. Chilcott *et al.*, “Evaluation of a barrier cream against the chemical warfare agent VX using the domestic white pig”, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.*, vol. 97, no. 1, pp. 35–8, Jul. 2005.
- [40] B. Godin and E. Touitou, “Transdermal skin delivery: Predictions for humans from in vivo, ex vivo and animal models”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 59, no. 11, pp. 1152–1161, Sep. 2007.
- [41] “Communication from the commission to the european parliament and the council on the animal testing and marketing ban and on the state of play in relation to alternative methods in the field of cosmetics.” 2013.
- [42] I. Fabre, “Méthodes substitutives à l’expérimentation animale : aspects réglementaires, état de l’art et perspectives”, *Bull. Acad. Vet. Fr.*, no. 1, p. 403, Oct. 2008.
- [43] K. A. Holbrook and H. Hennings, “Phenotypic Expression of Epidermal Cells in Vitro: A Review”, *J. Invest. Dermatol.*, vol. 81, no. s1, pp. 11s-24s, Jul. 1983.
- [44] Y. Tamada and Y. Ikada, “Fibroblast growth on polymer surfaces and biosynthesis of collagen”, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 28, no. 7, pp. 783–9, Jul. 1994.
- [45] E. Bell, B. Ivarsson, and C. Merrill, “Production of a tissue-like structure by contraction of collagen lattices by human fibroblasts of different proliferative potential in vitro”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 76, no. 3, pp. 1274–8, Mar. 1979.
- [46] F. Berthod, L. Germain, H. Li, W. Xu, O. Damour, and F. A. Auger, “Collagen fibril network and elastic system remodeling in a reconstructed skin transplanted on nude mice”, *Matrix Biol.*, vol. 20, no. 7, pp. 463–73, Nov. 2001.

- [47] P.-L. Tremblay, V. Hudon, F. Berthod, L. Germain, and F. A. Auger, "Inosculation of tissue-engineered capillaries with the host's vasculature in a reconstructed skin transplanted on mice", *Am. J. Transplant*, vol. 5, no. 5, pp. 1002–10, May 2005.
- [48] N. Chen, Y. Hu, C. B. Lin, A. Pappas, and M. Seiberg, "Human skin explant culture system and use therefor," WO 2011/022451, 2011.
- [49] L. Steinstraesser *et al.*, "A human full-skin culture system for interventional studies", *Eplasty*, vol. 9, p. e5, Jan. 2009.
- [50] L. Peno-Mazzarino, G. Percoco, S. Scalvino, P. Gasser, and E. Lati, "Le modèle de peau ex vivo", in *Modèles pour l'évaluation des produits cosmétiques: de la molécule à l'humain*, Cosmetic V., Lavoisier, 2018, pp. 159–185.
- [51] N. Lebonvallet, C. Jeanmaire, L. Danoux, P. Sibille, G. Pauly, and L. Misery, "The evolution and use of skin explants: Potential and limitations for dermatological research", *European Journal of Dermatology*. 2010.
- [52] P. Gasser *et al.*, "Glycation induction and antiglycation activity of skin care ingredients on living human skin explants", *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 366–370, Aug. 2011.
- [53] P. Gasser and D. Bouzoud, "La peau : support des cosmétiques mais aussi d'évaluation", *L' Actual. Chim.*, no. 323–324, pp. 18–22, 2008.
- [54] P. Wang and Q. Liu, *Cell-based biosensors : principles and applications*. Boston: Artech House, 2010.
- [55] T. Vo-Dinh and B. Cullum, "Biosensors and biochips: advances in biological and medical diagnostics", *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 366, no. 6–7, pp. 540–51, 2000.
- [56] P. Janknecht and L. F. Melo, "Online Biofilm Monitoring", *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 2, no. 2–4, pp. 269–283, 2003.
- [57] G. S. Wilson and R. Gifford, "Biosensors for real-time in vivo measurements", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 20, no. 12, pp. 2388–403, Jun. 2005.
- [58] C. C. Cid, J. Riu, A. Maroto, and F. X. Rius, "Biosensors based on carbon nanotube-network field-effect transistors", *Methods Mol. Biol.*, vol. 625, pp. 213–25, Jan. 2010.
- [59] S. Zhang, N. Wang, Y. Niu, and C. Sun, "Immobilization of glucose oxidase on gold nanoparticles modified Au electrode for the construction of biosensor", *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 109, no. 2, pp. 367–374, Sep. 2005.
- [60] S. M. Borisov and O. S. Wolfbeis, "Optical biosensors", *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 423–61, Feb. 2008.
- [61] M. M. F. Choi, "Progress in Enzyme-Based Biosensors Using Optical Transducers", *Microchim. Acta*, vol. 148, no. 3–4, pp. 107–132, Oct. 2004.
- [62] G. N. M. Ferreira, A.-C. Da-Silva, and B. Tomé, "Acoustic wave biosensors: physical models and biological applications of quartz crystal microbalance", *Trends Biotechnol.*, vol. 27, no. 12, pp. 689–97, Dec. 2009.
- [63] A. V Rawlings, "Ethnic skin types: are there differences in skin structure and function? ", *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 79–93, Apr. 2006.
- [64] M. DAVIES and R. MARKS, "Studies on the effect of salicylic acid on normal skin", *Br. J. Dermatol.*, vol. 95,

no. 2, pp. 187–192, Aug. 1976.

- [65] C. H. Lee and H. I. Maibach, “The sodium lauryl sulfate model: an overview”, *Contact Dermatitis*, vol. 33, no. 1, pp. 1–7, Jul. 1995.
- [66] V. Charbonnier, B. M. Morrison, M. Paye, and H. I. Maibach, “Subclinical, non-erythematous irritation with an open assay model (washing): sodium lauryl sulfate (SLS) versus sodium laureth sulfate (SLES) ”, *Food Chem. Toxicol.*, vol. 39, no. 3, pp. 279–286, Mar. 2001.
- [67] T. Welss, D. A. Basketter, and K. R. Schröder, “In vitro skin irritation: facts and future. State of the art review of mechanisms and models”, *Toxicol. Vitr.*, vol. 18, no. 3, pp. 231–243, Jun. 2004.
- [68] T. Pavicic *et al.*, “Efficacy of cream-based novel formulations of hyaluronic acid of different molecular weights in anti-wrinkle treatment”, *J. Drugs Dermatol.*, vol. 10, no. 9, pp. 990–1000, Sep. 2011.
- [69] M. Essendoubi, C. Gobinet, R. Reynaud, J. F. Angiboust, M. Manfait, and O. Piot, “Human skin penetration of hyaluronic acid of different molecular weights as probed by Raman spectroscopy”, *Ski. Res. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 55–62, Feb. 2016.
- [70] L. Goberdhan, E. Makino, T. Fleck, and R. Mehta, “Immediate and long-term effects of a topical serum with five forms of hyaluronic acid on facial wrinkles and intrinsic skin moisture content”, *J. Am. Acad. Dermatol.*, vol. 74, no. 5, p. AB18, May 2016.
- [71] M. O. Visscher, G. T. Tolia, R. R. Wickett, and S. B. Hoath, “Effect of soaking and natural moisturizing factor on *stratum corneum* water-handling properties”, 2003.
- [72] S. Mukherjee, A. Date, V. Patravale, H. C. Korting, A. Roeder, and G. Weindl, “Retinoids in the treatment of skin aging: an overview of clinical efficacy and safety”, *Clin. Interv. Aging*, 2006.
- [73] B.-H. Kim, “Safety Evaluation and Anti-wrinkle Effects of Retinoids on Skin”, *Toxicol. Res.*, vol. 26, no. 1, pp. 61–66, Mar. 2010.
- [74] H. S. Yoon, Y. K. Kim, and J. H. Chung, “High-concentration all-trans retinoic acid induces dermal inflammation and reduces the accumulation of type I procollagen in human skin in vivo”, *Br. J. Dermatol.*, vol. 165, no. 3, pp. 669–672, Sep. 2011.

La caractérisation multiphysique comme outil d'objectivation

L'enjeu des travaux relatés dans ce manuscrit est de proposer une nouvelle approche pour l'analyse sensorielle des produits cosmétiques. En effet, l'objectivation de la perception est une problématique socio-économique et scientifique majeure puisqu'il est aujourd'hui impossible de prévoir la sensation procurée par l'usage d'un bien de consommation dès sa conception, et ce à cause du manque de connaissances sur les mécanismes mis en jeu lors des interactions produit/peau.

À ce jour, les travaux qui se sont attaqués à cette problématique ont essayé de caractériser les propriétés organoleptiques desdits produits à l'aide de panels d'experts volontaires puis d'expliquer les sensations perçues par les juges à l'aide de mesures instrumentales. Celles-ci, étant focalisées sur les produits uniquement dans la majeure partie des cas, elles ne prennent pas en compte les interactions produit/peau qui sont pourtant *a priori* responsables de la perception des propriétés organoleptiques. Par ailleurs, ces mesures sont issues de systèmes expérimentaux permettant la caractérisation mécanique des produits en régime quasi-statique. Ainsi la multimodalité de la perception sensorielle n'est-elle pas prise en compte par cette caractérisation monadique. En outre, les échelles d'investigation employées ne sont pas forcément bien adaptées à l'étude de cette perception compte tenu de la taille caractéristique des macromolécules contenues dans les produits cosmétiques, et de celle des composés biologiques de la peau. Enfin, pour trouver les liens entre les données sensorielles et instrumentales, il est d'usage de recourir à des outils statistiques dont la validité est limitée du fait du peu de données à disposition pour assurer un intervalle de confiance convenable.

C'est pourquoi, une approche hypothético-déductive basée sur le sens physique d'une mesure multimodale et multi-échelle intégrant les interactions produit/peau a été proposée. Les travaux de recherche rapportés ici sont la première pierre d'un outil plus global de prédiction de la sensorialité des cosmétiques. Ils prétendent aussi proposer un paradigme multiphysique basé sur la compréhension des phénomènes mis en cause lors de la perception en ayant pour leitmotiv le triptyque « le(s) bon(s) instrument(s), avec la/les bonne(s) grandeur(s), pour le bon descripteur ».

Dans les faits, les produits cosmétiques et la peau peuvent être considérés comme des fluides complexes. Notre choix s'est donc porté sur une technique de mesure viscoélastique : la microrhéologie ultrasonore haute fréquence. Cette technique de mesure, complémentaire des analyses macroscopiques classiques, a déjà été éprouvée sur de nombreux milieux multiphasiques tels que les gels obtenus par chimie douce, les yaourts en formation, etc. Dans ce travail, nous avons utilisé un formalisme

mathématique original, faisant appel à des dérivées fractionnaires rendant compte du biais spatio-temporel inhérent à l'évaluation des vitesses des différentes phases. Il permet de mettre en place un modèle de comportement viscoélastique multi-échelle. En outre, il a mis en évidence la pertinence d'un nouveau paramètre caractéristique de la structure des fluides complexes, mais aussi de relier les échelles microscopiques et macroscopiques pour les fluides newtoniens et les structures auto-similaires. L'obtention de cette information de structure à échelle microscopique, y compris « à l'aveugle », est une avancée non négligeable qui permet de discriminer fortement les émulsions. La validation de ce modèle, par suivi de procédé sol-gel, a prouvé la pertinence de la microrhéologie pour la caractérisation des propriétés d'écoulement et de la structure mésoscopique des fluides complexes en général et des produits cosmétiques en particulier. Nous avons ainsi montré que les liens entre les données macroscopiques et mésoscopiques sont forts.

Cette technique de mesure a été adaptée pour l'étude des interactions produit/peau par la mise en œuvre d'un biocapteur *ex vivo* embarquant un transducteur piézoélectrique et un explant de peau maintenu en survie, afin de travailler au plus proche des conditions réelles mais sans avoir à supporter les contraintes de l'analyse *in vivo*. Ce biocapteur se base sur la mesure des propriétés viscoélastiques de la peau, et c'est la modification des grandeurs microrhéologiques mesurées avant et après application du produit qui est une image des interactions *via* l'impact du produit sur la peau.

Ces deux innovations instrumentales sont indispensables pour établir des liens entre les données sensorielles et les mesures viscoélastiques, et chercher des signatures physiques des descripteurs sensoriels obtenus par analyse descriptive quantitative. Dans une volonté de complémentarité vis-à-vis des travaux pertinents existants dans la littérature, les produits étudiés ont été formulés et caractérisés macroscopiquement par des partenaires experts. La caractérisation microrhéologique de ces produits – dont les paramètres nécessaires et suffisants pour une description complète sont le module complexe de cisaillement, le coefficient de structure et la viscosité apparente – a pu être reliée avec leurs constituants, voire avec l'analyse macroscopique lorsque les données étaient à notre disposition.

En revanche, l'étude des liens sensoriel/instrumental s'est révélée plus ardue, même si la discrimination des produits par analyse en composantes principales permet d'identifier des familles similaires en sensoriel et en instrumental (gamme *Urcm*). En effet, pour limiter le recours aux statistiques, une démarche basée sur celles des plans d'expérience et de la logique Booléenne a été mise en œuvre. La construction de tables de vérité a permis d'identifier les paramètres microrhéologiques qui

semblaient pertinents pour la qualification des produits d'un référentiel d'analyse sensorielle (Kit EBITouch®), et donc de trouver des indicateurs physiques corrélés aux descripteurs sensoriels. Trois descripteurs ont ainsi pu être identifiés sur les gammes de produits testées par analyse sensorielle descriptive : *l'étalement*, le *pénétrant*, et le *gras*. Bien que *l'étalement* ait pu être validé sur quasiment deux gammes de produits complètes, et que le *pénétrant* ait pu l'être sur quatre produits uniquement, ces indicateurs restent à confirmer par une étude systématique sur une gamme d'apprentissage plus vaste.

Par ailleurs, cette démarche n'a pas pris en compte les interactions produit/peau, pourtant nécessaires lorsque des descripteurs faisant appel à la sensation résiduelle sont concernés, tels que le *pénétrant* et le *frais*. Pour corriger cela, cinq produits, utilisés comme références sensorielles des deux descripteurs précédents et de *l'émollience*, ont été appliqués sur des explants instrumentés par le biocapteur. Au terme de la thèse, il n'a pas été possible d'extraire complètement des signatures physiques pertinentes pour rendre compte de la sensorialité des produits. Néanmoins, *l'émollience* semble être reliée à l'évolution du coefficient de structure, en lien avec la souplesse de la peau ; par ailleurs, la pénétration du produit s'évalue par l'impact sur le module visqueux avec modification réelle de la structure de la peau en termes d'hydratation. Quant au descripteur de la fraîcheur, son action est plus portée par la pénétration/fixation du produit dans la peau, de façon à ce que les composés mentholés puissent s'infiltrer jusqu'aux thermorécepteurs. La difficulté d'interprétation s'explique par le trop faible nombre d'expériences menées, mais aussi par la difficulté d'identifier un signal spécifique à l'attribut sensoriel concerné : les produits testés, malgré leurs caractéristiques sensorielles exacerbées, restent faits de corps aqueux et lipidiques qui perturbent complètement les propriétés viscoélastiques de la peau. Même si la complexité des mesures obtenues et le manque de recul pour leur interprétation sont encore trop importants pour permettre une analyse précise, les résultats sont encourageants puisqu'une piste d'investigation semble discernable dans les cinétiques d'évolution des explants avant et après application du produit. Une extraction objective de grandeurs significatives pour les attributs sensoriels nécessiterait une étude systématique poussée et une optimisation du dispositif de mesure, ainsi que de la procédure de test.

En conséquence, malgré ces premiers résultats, de nombreuses limites ont été mises en lumière dans ces travaux de recherche, principalement à cause du peu de produits testés, mais aussi de la difficulté à s'extraire de la multimodalité de la perception. Pour corriger ceci, il serait nécessaire dans un premier temps de revoir la « base d'apprentissage » de nos études. Au vu des produits utilisés comme références sensorielles, plusieurs formulations doivent pouvoir donner la même sensation, et si l'on

veut extraire les propriétés structurelles responsables de l'exacerbation d'une caractéristique sensorielle, alors il faut travailler avec une base de produits similaires, sinon les mesures instrumentales sont trop diversifiées pour identifier une quelconque démarcation significative. En outre, une base d'apprentissage permettant de balayer tout le spectre des notes possibles pour les descripteurs serait nécessaire. Elle permettrait d'ailleurs d'utiliser d'outils statistiques avancés pour aider à identifier les signatures physiques. Il serait peut-être utile de s'inspirer des méthodes de plans d'expérience pour réussir à avoir une base contenant le nombre optimal de produits à caractériser afin d'assurer la validité des résultats et limiter l'investissement de l'étude. Par ailleurs, il est primordial de reprendre les mesures sur explants maintenus en survie, de façon bien plus méthodique, pour extraire des grandeurs significatives à partir des cinétiques d'évolution des courbes obtenues. D'un point de vue méthodologie, il serait pertinent de commencer par réaliser des études pour corrélérer les évolutions microrhéologiques avec les évolutions physiologiques observables par histologie, afin d'extraire les signaux perceptibles par le système organoleptique de l'ensemble des modifications physiologiques impliquées par l'interaction produit/peau.

Si le biocapteur a été développé dans un but d'analyse sensorielle instrumentée, il pourrait très bien trouver son utilité dans d'autres applications et servir de véritable outil d'objectivation systématique pour la cosmétique, voire le biomédical. En effet, sa capacité à suivre les propriétés viscoélastiques de la peau sur huit jours, propriétés qui sont affectées par l'état de survie de l'explant, doit permettre de travailler sur des problématiques clés du domaine telles que l'innocuité ou l'efficacité biochimique des produits : phénomènes d'inflammation, de desquamation excessive, pénétration des produits, transfert percutané d'actifs, etc. Ce transducteur adapté à l'étude des tissus biologiques pourrait donc être un moyen de mesure alternatif à la fois à l'animal et à l'*in vivo*. Plus largement encore, le secteur de la robotique voire de la biomécanique pourrait trouver un intérêt dans cette étude des interactions produits/peau. Entre autres, les développements concernant les peaux artificielles dotées d'une perception tactile sont certes capables de capter une pression²³, voire de présenter des capacités de proprioception²⁴, mais pas de discriminer les propriétés des matières et surfaces molles.

Enfin, il convient de noter que la caractérisation proposée ne s'est focalisée que sur la viscoélasticité des produits et de la peau, alors que nous avons affirmé en introduction que la perception

²³ L. P. Jentoft, Y. Tenzer, D. Vogt, J. Liu, R. J. Wood, and R. D. Howe, "Flexible, stretchable tactile arrays from MEMS barometers", in *2013 16th International Conference on Advanced Robotics, ICAR 2013*, 2013.

²⁴ G. Pugach, "Développement d'une peau artificielle pour l'apprentissage d'interactions physiques et sociales sur un robot humanoïde", Université de Cergy-Pontoise, 2017.

est multimodale et qu'il est nécessaire d'utiliser des instruments permettant une telle mesure si l'on veut trouver des liens entre mesure instrumentale et sensorielle. En conséquence, l'une des perspectives les plus proches après la fiabilisation des travaux présentés dans les pages précédentes doit concerner le développement d'une instrumentation multimodale. Le plus simple serait de faire évoluer le transducteur TSM vers un transducteur couplé piézoélectrique/inductif (TSMMA) permettant de sonder à la fois les propriétés microrhéologiques et diélectriques des produits et de la peau. De façon très prospective, ce genre de capteur pourrait même être miniaturisé et implanté de façon sous-cutanée en essais cliniques pour s'affranchir des divergences entre conditions *in vivo* et *ex vivo*. Il serait pertinent aussi de compléter ces mesures mécaniques et électromagnétiques par des mesures optiques et pourquoi pas chimiques, de façon à obtenir une image complète des interactions produit/peau lors de l'application d'un produit. Ainsi serait-il possible à long terme de considérer l'analyse sensorielle instrumentée dans un paradigme multiphysique permettant d'objectiver, de comprendre, et de prédire la sensation procurée chez l'utilisateur à partir d'une mesure et de son sens physique.

Annexes

A. Banc de mesure microrhéologique pour fluides complexes

Le banc de mesure microrhéologique pour la caractérisation des fluides est constitué d'une cellule de mesure embarquant un quartz piézoélectrique de coupe AT pour la génération des ondes de cisaillement, d'un analyseur de réseau (et son pont réflectomètre²⁵ associé) permettant de générer les ondes électriques sollicitant le quartz piézoélectrique mais aussi de mesurer l'impédance de ce dernier, et d'un PC de contrôle gérant l'automatisation de la chaîne de mesure, la collecte et le traitement des données. Le capteur est placé dans une enceinte thermorégulée et saturée en humidité pour limiter les phénomènes d'évaporation. La chaîne de mesure est présentée sur la Figure LXXXIII.

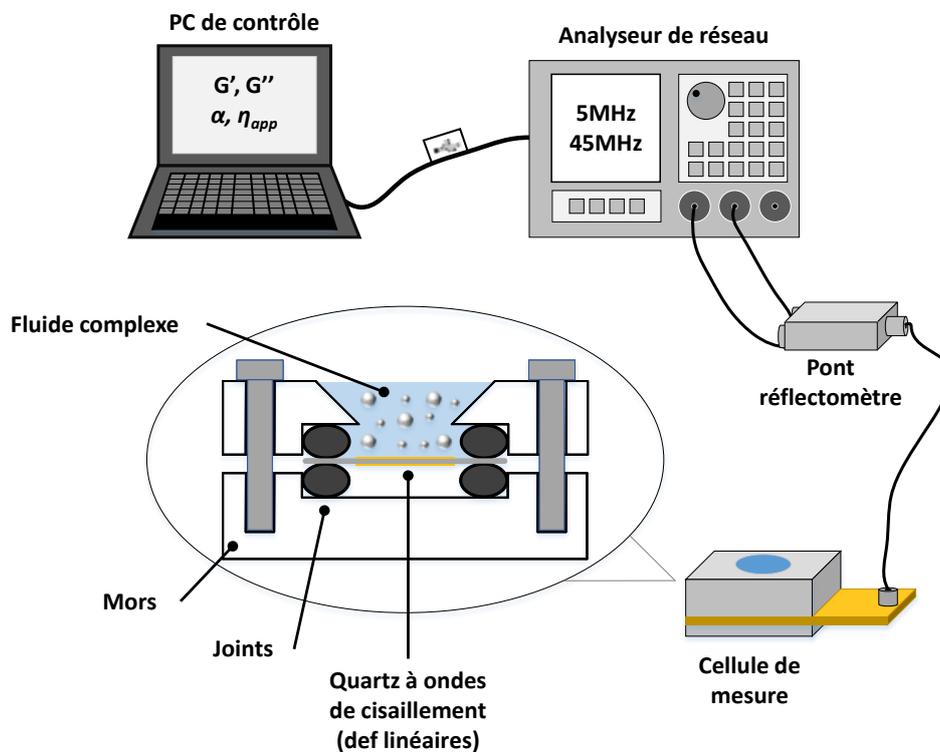


Figure LXXXIII Chaîne de mesure microrhéologique pour fluides complexes

Cette configuration générique est évolutive en fonction des besoins de l'expérimentateur (la cellule de mesure peut être adaptée) et du matériel disponible au laboratoire (l'analyseur notamment, son choix impliquant un programme de pilotage dédié). Nous appliquons un signal sinusoïdal dont la fréquence varie autour de la résonance fondamentale du résonateur mais également autour de ses harmoniques

²⁵ Un pont réflectomètre est un système électronique de mesure qui permet de séparer les ondes émises et reçues simultanément par l'analyseur de réseau. Sans ce coupleur, les ondes sont superposées et il est impossible d'évaluer la différence entre la sollicitation émise et la réponse du capteur.

impairs (de rang 3, 5, 7 et 9). Il s'agit d'un résonateur à fort coefficient de qualité (supérieur à 10000 à vide). Le balayage en fréquence est limité à un maximum de 10 kHz autour de la résonance à $f_0 = 5 \text{ MHz}$ et de ses multiples impaires. Enfin, la puissance électrique émise est limitée à 1 mW. La nouveauté, dans le travail de doctorat relaté ici, réside dans le passage d'une caractérisation monofréquence (plus exactement autour de f_0) à multifréquence (autour des harmoniques impaires). Ceci a pour conséquence de recourir à un analyseur de réseau pouvant stocker différents tableaux de calibration pour chacune des gammes de fréquence étudiées. Par ailleurs, un programme de pilotage complet a dû être mis en œuvre pour sonder les différentes fréquences, récolter et stocker les données dans des fichiers de mesures facilement exploitables.

La mesure se fait par réflectométrie, le quartz piézoélectrique étant utilisé à la fois comme actionneur mécanique et comme capteur. D'une part, il est possible de l'utiliser pour générer des ondes acoustiques de cisaillement à partir d'une excitation électrique par effet de piézoélectricité. D'autre part, ses impédances mécaniques et électriques se retrouvent modifiées lors du chargement de sa surface par un matériau. La mesure de la différence entre son impédance sans contact avec un matériau (dite à *vide*) et avec (dite *en charge*) permet de remonter aux propriétés mécaniques du matériau en question. La mise en contact du matériau avec le quartz piézoélectrique implique une atténuation de l'amplitude et un déphasage de la résonance : ainsi la mesure de la différence d'impédance du TSM (Thickness Shear-Mode), à vide et en charge, permet-elle de remonter aux propriétés viscoélastiques du matériau.

Dans les faits, l'analyseur de réseau est un appareil de la marque *Keysight* (anciennement *Agilent*), modèle E5061B intégrant un pont réflectomètre, qui permet notamment de stocker plusieurs configurations de mesure dans une mémoire interne. Il est possible de l'interfacer avec un ordinateur de contrôle à l'aide d'une interface USB, ce qui a été fait dans notre cas à l'aide du logiciel *Matlab*®. Les fréquences sondées correspondent aux harmoniques de rang $k = 3, 5, 7$ et 9 de la fréquence de résonance fondamentale du quartz f_0 selon la loi $h_k = kf_0$. Le quartz utilisé, de la marque *QSense*, résonne sur un fondamental à $f_0 = 4.95 \text{ MHz}$, pour un diamètre de $d_{\text{quartz}} = 14 \text{ mm}$ et une hauteur de $h_{\text{quartz}} = 300 \text{ nm}$. Le choix de ce fournisseur, plutôt que de continuer à travailler avec des systèmes artisanaux et fabriqués au laboratoire, a été fait en raison des très bonnes caractéristiques métrologiques de ses substrats piézoélectriques, notamment en termes de rapport signal à bruit, ainsi que de la fiabilité de ses réalisations.

En effet, la cellule de mesure commerciale vendue par ce fournisseur, dans une optique d'utilisation en tant que microbalance à quartz, permet de limiter les effets parasites évoqués dans les deux premiers

chapitres de ce manuscrit. Tout d'abord, la cellule de mesure, constituée de deux mors enserrant le quartz piézoélectrique entre deux joints toriques, permet de créer une cavité d'air étanche sous le substrat piézoélectrique assurant que sa vibration ne sera pas étouffée par la surcharge mécanique du fluide complexe en mesure.

Par ailleurs, la forme des électrodes du piézoélectrique, différenciées entre la face supérieure et inférieure, ainsi que l'usinage de la zone de dépose du fluide complexe (cuve tronconique en téflon) annihilent la déformation des lignes de champs électriques qui restent alors confinées entre les faces métallisées du substrat. Ceci permet de négliger les effets de rigidité piézoélectrique ramenés dans la branche motionnelle du modèle à éléments localisés.

Enfin, la qualité de fabrication des substrats et leur métallisation assure un état de surface des électrodes bien maîtrisé par le constructeur. Ce dernier annonce un état de surface tel que la hauteur moyenne des défauts géométriques des électrodes sont de l'ordre du nanomètre. Ainsi, l'effet de masse est minimisé.

Une illustration du montage complet est donnée sur la Figure LXXXIV.

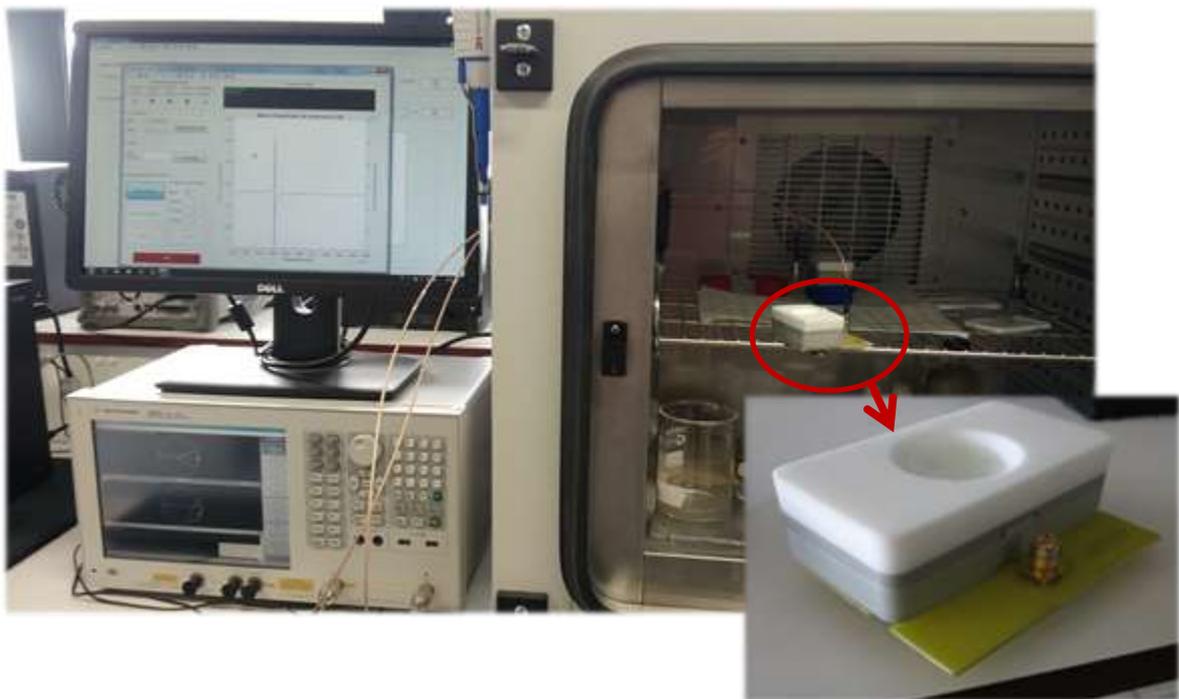


Figure LXXXIV Illustration de la chaîne de mesure complète pour les fluides complexes

B. Banc de mesure microrhéologique *ex vivo*

Le développement du banc de mesure microrhéologique adapté à l'étude des interactions produit/peau a été l'objet de nombreuses tentatives. En effet, il a été nécessaire de prendre en compte la biocompatibilité des matériaux, la gestion de l'apport en fluide de survie, et donc l'étanchéité du montage vis-à-vis de la connectique, etc.

B.1 Conception de la cellule de mesure assurant le maintien en survie

La mise en mesure des explants de peau maintenus en survie impose de nombreuses contraintes :

- Les explants doivent être d'une taille la plus proche de celle utilisée par Bio-EC pour rester dans des conditions expérimentales similaires ;
- L'apport en fluide de survie doit être le plus uniforme possible sous le derme, et pas ailleurs (en effet la constitution du milieu attaque la structure de l'épiderme) ;
- Les matériaux utilisés doivent être biocompatibles pour éviter tout parasitage de la survie par la mise en contact avec le capteur ;
- Les explants doivent être parfaitement en contact avec le substrat piézoélectrique pour assurer une bonne mesure, mais il est impossible de les enserrer entre des mors sous peine de nécrose du tissu ;
- Pour se rapprocher des conditions de la vie réelle, il est intéressant de disposer d'une circulation permanente du milieu de culture plutôt que de le laisser stagner et de le renouveler à intervalles réguliers ;
- Pour limiter les différences de précontraintes liées aux tensions résiduelles de la peau après excision, il est nécessaire de trouver un système permettant de mettre en tension les explants.

Par ailleurs, il est fondamental de respecter les contraintes instrumentales de la chaîne de mesure initiale permettant son bon fonctionnement. En particulier, la face inférieure du quartz piézoélectrique doit rester libre pour éviter une surcharge mécanique et l'intégralité du biocapteur doit être parfaitement étanche pour éviter tout court-circuitage. L'un comme l'autre pouvant entraîner le bruitage, voire la perte, du signal.

Pour répondre à la problématique de la biocompatibilité des matériaux en contact avec les éléments biologiques, il est possible de travailler soit avec des plastiques biocompatibles, tels que le PLA (en anglais : *polylactic acid*) ou le PEEK (polyetheretherketone), soit avec des métaux tels que le bien connu Inox 316L, aussi appelé acier chirurgical. Le premier des trois présente l'avantage de pouvoir être mis en forme par un procédé d'impression par dépôt de fil, ce qui nous aurait permis de fabriquer intégralement les cellules de mesure en interne au laboratoire. Malheureusement, ce plastique se dégrade très facilement au contact du milieu de culture, au point d'être inutilisable au bout de quelques jours d'utilisation (fuites, courts-circuits, etc.). L'Inox 316L aurait été une solution simple et économe, même en sous-traitance, mais ce matériau étant conducteur, il nécessitait une passivation manuelle de la face en contact avec les électrodes, étape de fabrication fastidieuse et incertaine. La découverte du PEEK, un plastique biocompatible usinable, que l'on retrouve même dans certains implants chirurgicaux de longue durée, s'est révélé être la solution la plus simple.

Pour assurer la bonne tenue du quartz piézoélectrique et la présence d'une cavité d'air sous sa face inférieure, il n'est pas possible de s'inspirer du montage classique de la chaîne de mesure microrhéologique de l'annexe A. En effet, la présence d'éléments appuyant sur le piézoélectrique, tels les mors et les joints toriques, ne sont pas envisageables car ils empêchent la peau d'être en contact avec le substrat. Une première solution, non concluante, a été de faire reposer le quartz piézoélectrique sur un support de Téflon® dont les bords étaient recouverts de graisse silicone, puis de mettre le capteur sous vide à l'aide d'une pompe. Finalement, le biocapteur est constitué d'un bâti et d'un socle enserrant une place de connectique permettant le câblage avec l'analyseur de réseau et la transmission de l'onde jusqu'au capteur par pointes de touches. Sur ce montage est positionnée une cuve de mesure en PEEK embarquant un disque de PCB, jouant le rôle d'électrodes, sur lequel est collé le quartz à l'aide de laque d'argent qui assure en même temps la conduction des signaux d'excitation et de mesure. Le tout est jointé à l'aide d'un élastomère siliconé biocompatible (à base de polydiméthylsiloxane - PDMS, que l'on retrouve notamment dans les shampoings ou comme additif alimentaire). L'usinage de la cuve de mesure est sous-traité, les socles et bâtis sont obtenus par fabrication additive au laboratoire. Le reste, fabrication des PCB et soudure/collage/assemblage des éléments, est fait artisanalement au laboratoire. Une illustration en vue éclatée et annotée de la cellule de mesure est donnée à la Figure LXXXV, ainsi qu'un visuel du montage à la Figure LXXXVI.

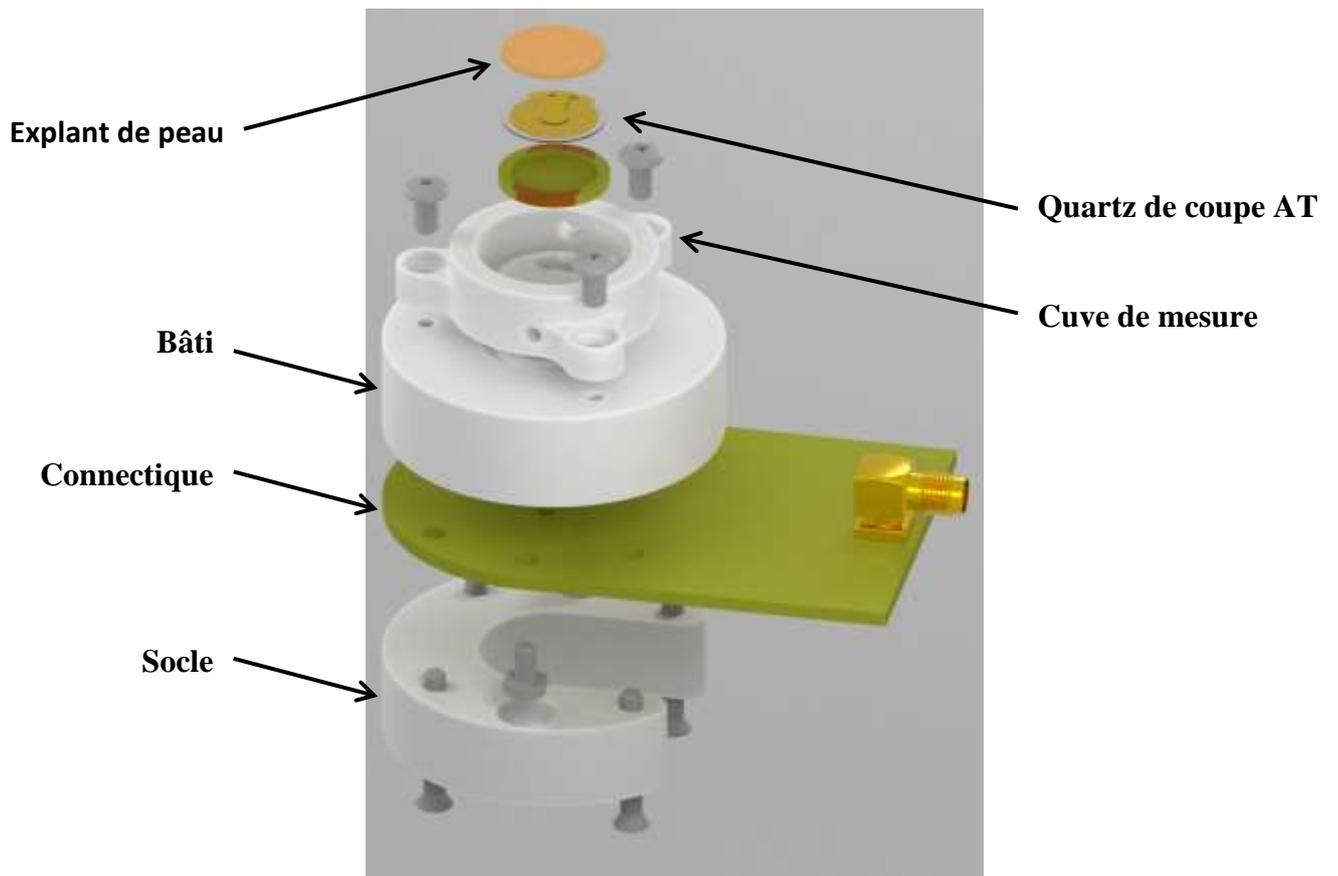


Figure LXXXV Vue éclatée et annotée du biocapteur *ex vivo*

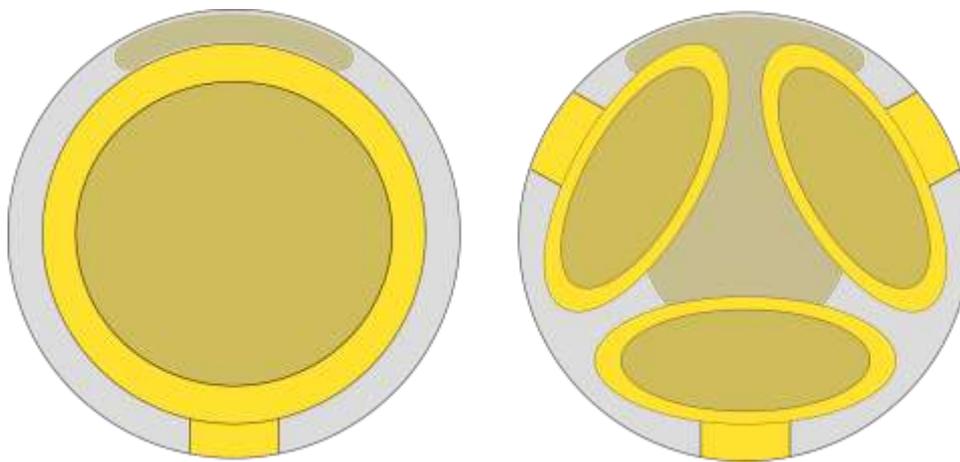


Figure LXXXVI Visuel du biocapteur *ex vivo*

Pour s'affranchir d'un biais potentiel lié à la précontrainte de la peau, il a été proposé de cercler les explants sur un disque ajouré, fait de PLA, à l'aide d'un joint torique. La répétabilité de la tension est vérifiée par la mesure d'élasticité au centre de l'explant à l'aide d'un cutomètre. Le disque possède un

diamètre extérieur de $d_{ext} = 19mm$ pour un intérieur de $d_{int} = 17mm$ afin d'assurer qu'il peut se placer autour du quartz piézoélectrique. Le diamètre des explants de peau est alors porté à $d_{peautot} = 24mm$ dont quatre perdus pour le cerclage. La surface utile de l'explant est donc de $d_{exp} = 20mm$.

En réalité, cette dernière solution n'a pas totalement portée ses fruits, la tension de la peau étant assez variable d'une mesure à une autre. C'est clairement un point qu'il est nécessaire d'améliorer à terme. Une autre piste d'amélioration concerne les électrodes. En effet, comme illustré sur la Figure LXXXVII, la forme de l'électrode supérieure ne permet pas l'apport en fluide de survie de façon uniforme sous toute la surface de l'explant : seuls les bords de celui-ci sont plongés dans le milieu. Une possibilité serait de changer le dessin de métallisation des électrodes afin de créer des canaux de microfluidique améliorant l'apport en milieu de culture.



TSM actuel TSM multi-électrodes
 Figure LXXXVII Design possible d'électrodes pour le biocapteur *ex vivo*

B.2 Adaptation du banc de mesure microrhéologique

Le banc de mesure est constitué des mêmes éléments de mesure que celui de microrhéologie classique, c'est-à-dire un PC de contrôle, un analyseur et une cellule de mesure. Pour éviter le renouvellement manuel du fluide de survie, et surtout pour se rapprocher des conditions physiologiques réelles, un système d'approvisionnement en fluide automatisé a été réalisé. Ce système fluide fonctionne en cycle fermé. Il est constitué d'un réservoir, d'une pompe péristaltique d'admission du liquide dans la cellule de mesure, et d'une d'évacuation vers le réservoir. Le tout est placé dans un incubateur régulé à une température de $T_{incub} = 37^{\circ}C$, un taux de $[CO_2] = 5\%$ et un taux d'humidité relative de $HR = 80\%$. Ces valeurs assurent que l'action du milieu de culture est optimale pour la survie

des cellules, mais aussi que les phénomènes de déshydratation soient limités. Une illustration du banc expérimental est donnée à la Figure LXXXVIII.

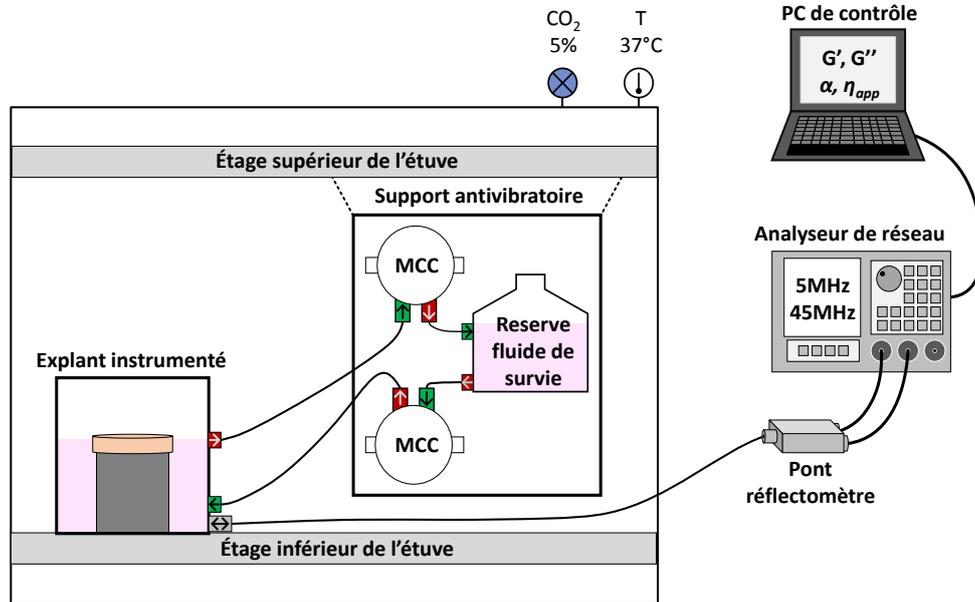


Figure LXXXVIII Banc expérimental pour la microrhéologie *ex vivo*

L'évacuation est permise par un montage de trop-plein sur lequel est branchée la pompe d'évacuation afin de maintenir un niveau constant de fluide, dont la hauteur se situe exactement au niveau du derme de l'explant. Le tout est monté sur un support anti-vibratile qui limite la perturbation de la mesure par la vibration des pompes. La régulation en température implique une certaine évaporation du liquide, et donc de recharger le système en fluide de culture de façon régulière. À terme, il serait pertinent d'avoir un double circuit fluide, le premier permettant de réguler le niveau du second. Cette solution offrirait en outre l'avantage d'alimenter l'explant en permanence avec un liquide de survie ayant la même composition en régime stationnaire.

À ce jour, le débit du milieu de culture n'est pas quantifié, ni réellement quantifiable. En effet, sa régulation se fait en boucle ouverte par la modification de la consigne de vitesse des moteurs entraînant les pompes péristaltiques, et les pertes de charge dans la tuyauterie sont mal gérées. Il serait intéressant, comme piste d'amélioration, d'avoir un système automatisé gérant le débit du fluide de survie et permettant de le maintenir à des valeurs proches de celles de la microcirculation cutanée.

Deux illustrations du système réel sont données à la Figure LXXXIX et à la Figure XC.

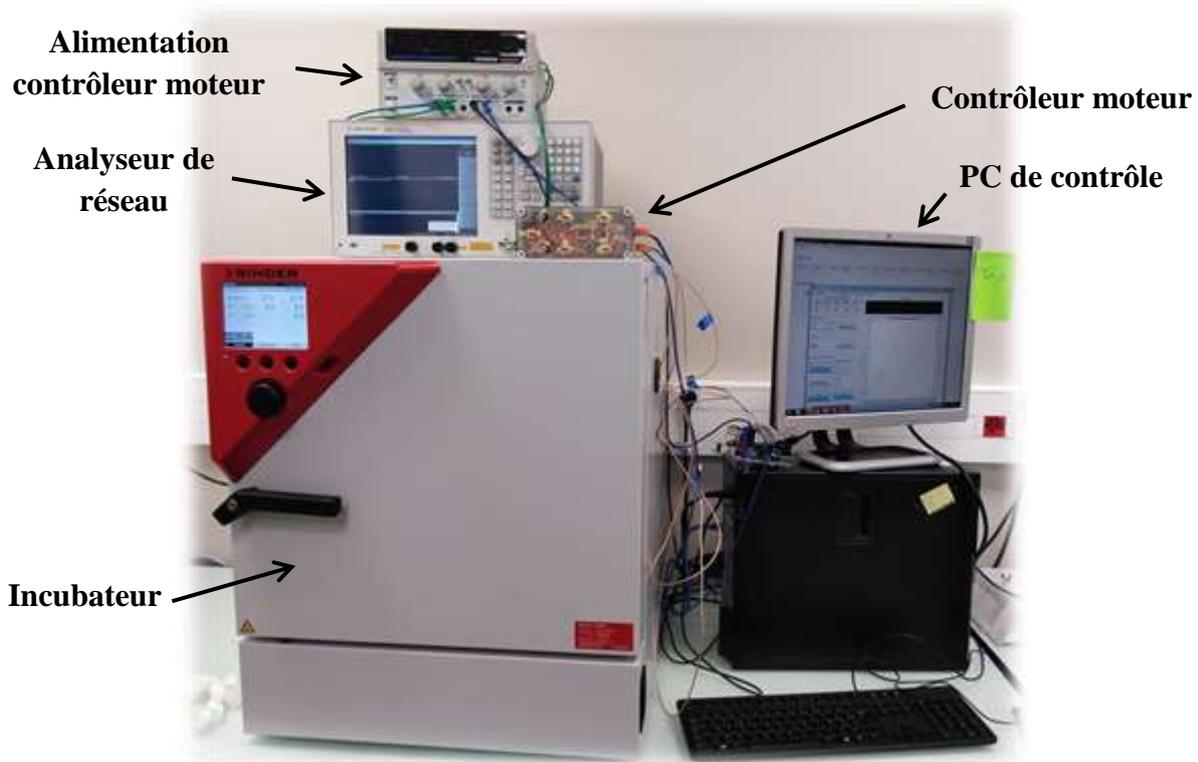


Figure LXXXIX Visuel extérieur annoté du banc de mesure microrhéologique *ex vivo*

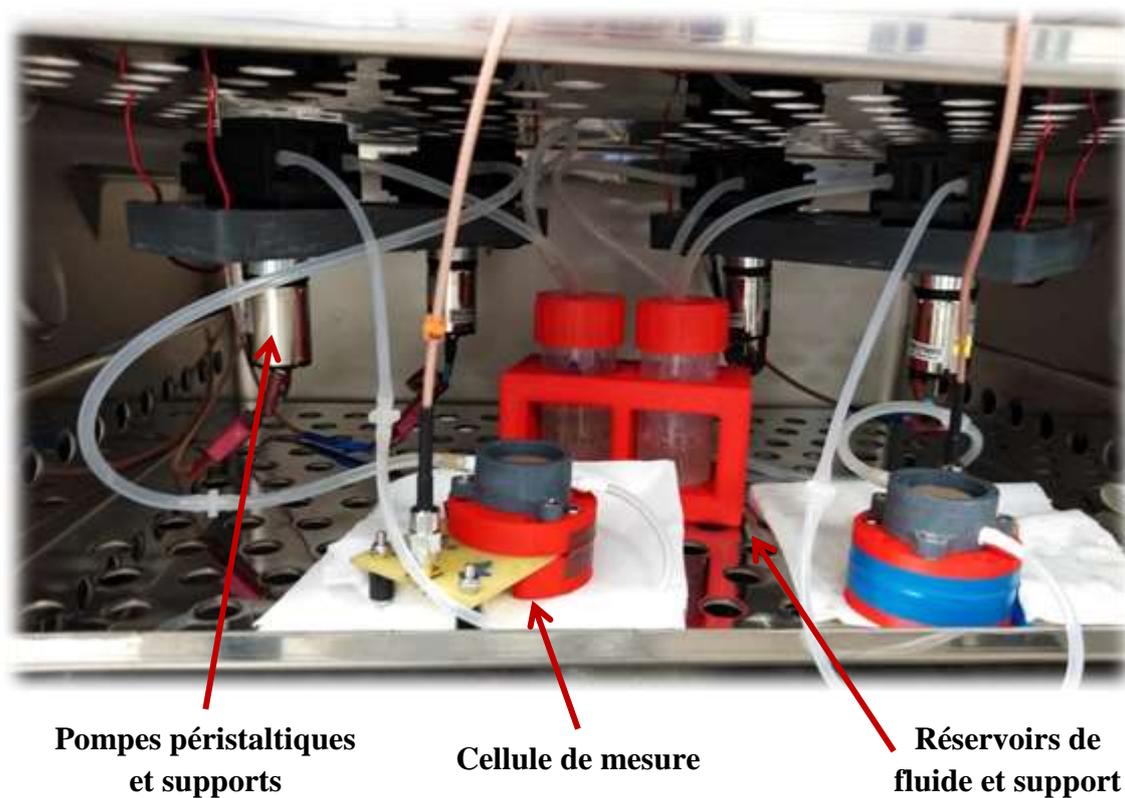


Figure XC Visuel extérieur annoté du banc de mesure microrhéologique *ex vivo*

B.3 Preuve de la validité du concept : suivi des propriétés mécaniques d'explants congelés

Des mesures préliminaires pour étudier la viabilité du dispositif expérimental, notamment dans le but de valider le bon fonctionnement du système d'apport en fluide de culture et la capacité du montage à mesurer les propriétés de la peau, ont été réalisées sur des explants de peau congelés.

Un exemple d'une telle mesure est présenté ci-dessous. Le suivi microrhéologique a été réalisé sur deux explants simultanément et dans les mêmes conditions, afin d'observer leurs cinétiques de déshydratation. Sur la Figure XCI et la Figure XCII sont présentées les évolutions temporelles des modules visqueux pour les différentes fréquences de mesure. Les ordres de grandeurs et les évolutions sont similaires pour cette quantité. Celles du module élastique sont plus difficilement comparables, nous nous concentrerons donc sur l'étude d'un seul explant dont les courbes sont données à la Figure XCIII et à la Figure XCIV. Enfin, l'évolution du coefficient de structure pour ce même explant est donnée à la Figure XCV. Notons que les pics de faibles amplitudes visibles au bout de $0,75 j$, $1,75 j$, et $2,75 j$ sont liés à des ouvertures de porte de l'enceinte thermorégulée pour renouvellement du milieu de survie (en l'occurrence un simple tampon physiologique utilisé en culture cellulaire).

Les modules visqueux présentent assez peu de variation, ils augmentent constamment au fil de l'expérience. Le fondamental se distingue des autres harmoniques, notamment par sa tendance qui s'éloigne de l'exponentielle décroissante. L'augmentation de ce module est représentative d'un accroissement des pertes énergétiques dans le matériau qui peut s'expliquer par deux phénomènes : soit la viscosité du fluide majoritaire dans lequel est plongé le réseau de fibres augmente, soit la rigidification par déshydratation implique une augmentation des interactions entre ces entités.

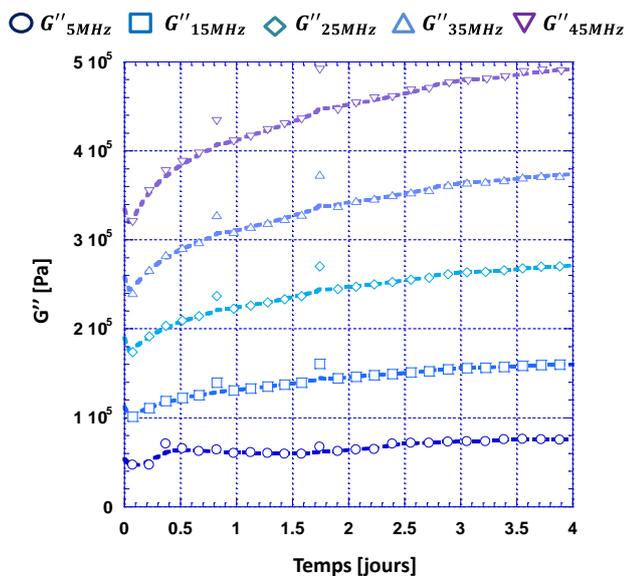


Figure XCI Évolution du module visqueux de l'explant n° 1

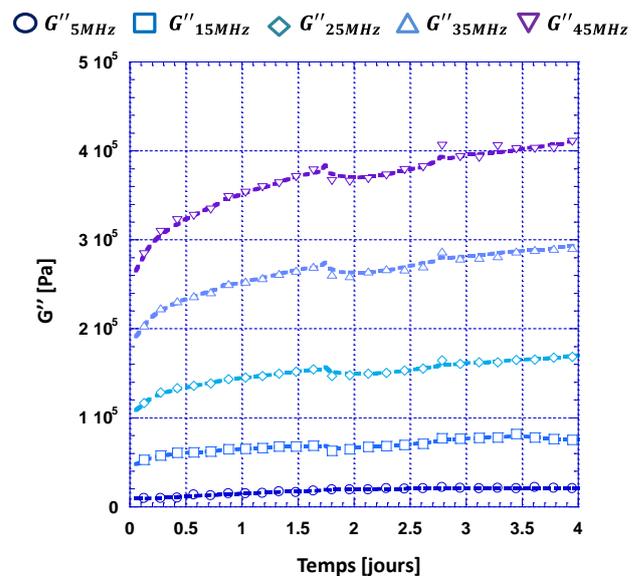


Figure XCII Évolution du module visqueux de l'explant n° 2

En ce qui concerne les modules élastiques, les premières heures de l'expérience sont assez difficiles à interpréter : il semble que jusqu'à une durée de 0,75 j l'explant soit encore en phase de décongélation, d'où les fortes variations de G' . Ensuite, il est possible de différencier les fréquences 5 MHz et 15 MHz des autres : le premier groupe semble principalement lié à l'élasticité du *stratum corneum* et de l'épiderme, alors que le second rend compte du comportement du derme. Deux raisons appuient cette hypothèse : une liée à l'instrumentation mise en œuvre puisque la profondeur de propagation des ondes diminue avec l'augmentation de la fréquence ; l'autre liée à la physiologie de la peau car ce sont ses couches superficielles qui permettent de maintenir son hydratation par leur caractère hygroscopique. Ces couches sont donc les plus sujettes à la rigidification par déshydratation, d'où la forte augmentation de G' . Ceci se présentait dans la distinction entre le fondamental et les autres harmoniques pour le module visqueux. La différence de comportement selon les fréquences serait donc due aux zones étudiées.

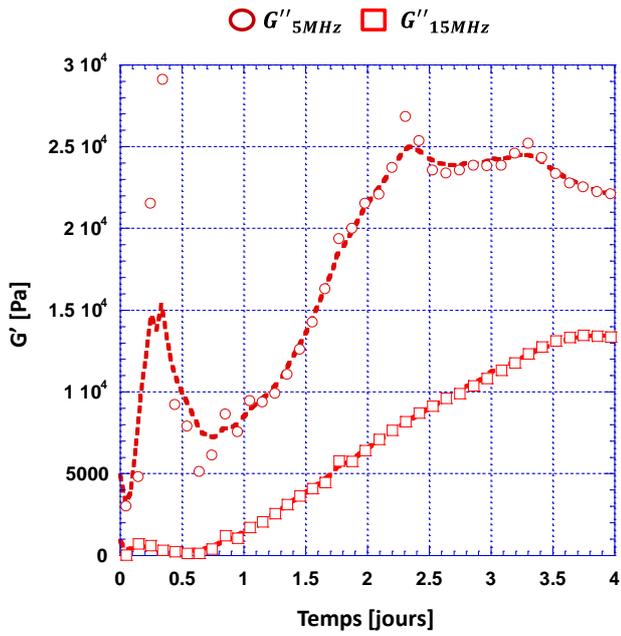


Figure XCIII Évolution du module élastique H1 et H3 explant n° 1

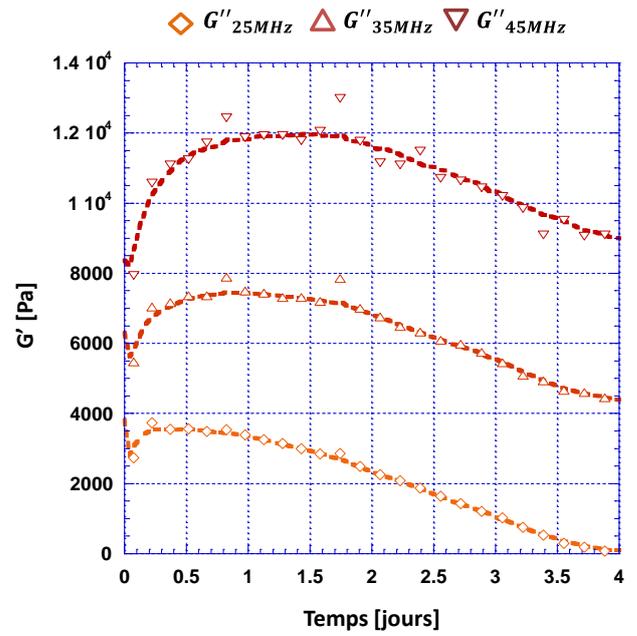


Figure XCIV Évolution du module élastique H5-7-9 explant n° 1

Cette différence de comportement nous amène à calculer deux α distincts, l'un plus représentatif des couches superficielles de la peau, l'autre du derme. Celui pour les fréquences basses (fondamental et harmonique de rang 3) oscille autour d'une valeur $\alpha \cong 0.7$, ce qui correspond à une microstructure assez dense et solide, alors que celui pour les fréquences supérieures (harmoniques de rangs 5, 7 et 9) est proche de $\alpha \cong 1$, soit une structure majoritairement fluide.

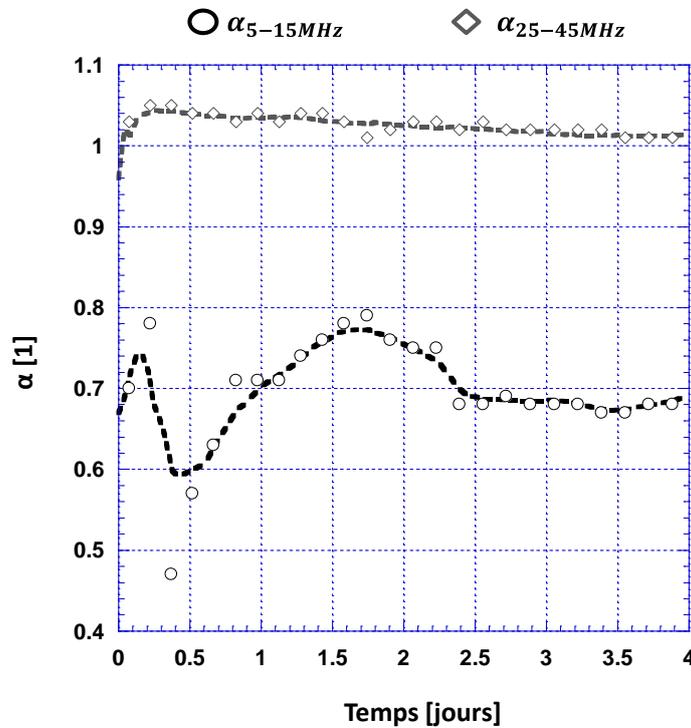


Figure XCV Évolution du coefficient de structure pour H1-3 et H5-7-9 explant n° 1

Il convient de noter que toutes ces interprétations sont tirées d'expériences sur des explants congelés dont le comportement diffère des explants vivants du fait de l'activité biologique. D'autre part, les variations constatées sur la fréquence fondamentale sont peut-être dues au diagramme de rayonnement du faisceau ultrasonore qui est beaucoup plus concentré au centre pour les harmoniques que pour le fondamental. Tout en tenant compte de ces restrictions, le concept a été considéré comme validé.

Valorisation des travaux de recherche

Les travaux relatés dans ce manuscrit ont été valorisés par le biais de quatre conférences :

- *Multi-frequency ultrasonic shear waves rheology for soft materials monitoring in cosmetics*, Cosmetic Measurement & Testing (COMET), 2017, Cergy, France ;
- *Caractérisation microrhéologique ultrasonore de produits cosmétiques par analyse multifréquence*, Congrès Français d'Acoustique (CFA), 2018, Le Havre, France ;
- *Dispositif ex vivo de suivi en temps réel des propriétés mécaniques de peau maintenue en survie par microrhéologie ultrasonore*, Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation (C2I), 2019, Bordeaux, France ;
- *Evaluate the efficacy of cosmetic products through the microrheological monitoring of ex vivo living skin*, Cosmetic Measurement & Testing (COMET), 2019, Cergy, France.

Suite aux conférences COMET, deux articles ont été publiés dans les actes IEEE associés. Le second est encore en cours de validation par le comité de lecture. Le premier est référencé par :

- V. Gauthier, D. Desplan, S. Serfaty, M. Michiel, E. Caplain, and J.-Y. Le Huérou, "Multi-Frequency Ultrasonic Shear Waves Rheology for Soft Materials Monitoring in Cosmetics", in *2017 Cosmetic Measurements And Testing (COSMETIC)*, 2017, pp. 1-4.

Enfin, les travaux ont été récompensés en juin 2018 par la Cosmetic Valley au travers du concours, d'envergure internationale, des Cosmetic Victories. Le premier prix « Potentiel académique » a été remporté devant environ 75 dossiers déposés.

Résumé

Prévoir la sensation, dès leur conception, que procurent les produits multiphasiques tels que les crèmes, les gels ou les émulsions est un enjeu industriel vecteur d'innovation important, notamment en cosmétique. Cette prédiction suppose l'utilisation de nouveaux instruments de mesure suffisamment performants pour être capables d'analyser les interactions multiphysiques à toutes les échelles. Elle suppose également d'extraire des grandeurs caractéristiques reliant l'analyse faite par ces instruments aux données d'analyse sensorielle issue de panels experts. Ce manuscrit expose l'adaptation d'un capteur ultrasonore à ondes de cisaillement (TSM), implantable sur des explants de peau humaine maintenus en survie, pour y parvenir. Outre l'extraction de grandeurs représentatives des interactions intrinsèques des produits à partir des propriétés microrhéologiques obtenues avec le TSM, le développement du biocapteur *ex vivo* a pour objectif l'étude des interactions produit/peau, sources des sensations perçues. Par l'étude de la viscoélasticité dans des conditions proches de la réalité, le couplage des mesures des deux capteurs vise une caractérisation organoleptique plus objective, c'est-à-dire limitant les biais classiques de l'analyse sensorielle instrumentée. Un nouveau modèle viscoélastique aux dérivées fractionnaires a été utilisé à cet effet. En plus de la pertinence de ce modèle pour caractériser des fluides complexes (non newtoniens), sa capacité à intégrer des grandeurs caractéristiques de l'échelle microscopique à l'échelle mésoscopique permet d'étudier une gamme de matériaux s'étendant des fluides parfaits aux gels particulièrement structurés ainsi qu'à des conformations comparables comme les différentes couches de la peau. Dans une perspective finale d'analyse sensorielle instrumentée, un lien avec les échelles macroscopiques liées à la perception humaine est proposé afin de corréliser les signatures physiques aux descripteurs permettant le profilage des produits cosmétiques.

Mots-clés

Rhéologie ultrasonore, Analyse sensorielle, Matière molle, Instrumentation.

Abstract

Foresee the sensation produced by multiphase materials like creams, gels or emulsions, as early as they are designed, is at stake for cosmetic industry, inter alia, as it considerably fosters innovation. This prediction implies the resort to new measurement devices which are effective enough to be able to characterize multi-physical and multi-scale interactions (between product components and with product environment). It also entails the identification of typical physical quantities linking the instrumental study with data extracted from sensory analysis based on expert panel. To reach those objectives, this thesis manuscript exposes the update of a microrheological experimental set-up using a thickness shear mode ultrasonic transducer (TSM) and which can embark a human skin explant maintained in survival conditions. Besides the retrieving, thanks to the TSM, of physical quantities representative of products intrinsic interactions, the *ex vivo* biosensor aims to study skin/product interactions, which are supposed to be the perceived sensations roots. Because the viscoelastic estimation is performed with conditions close to real-world ones, coupling measurements derived from both sensors should allow an organoleptic characterization more objective and less skewed than usual instrumented sensory analysis studies. A new viscoelastic model relying on fractional derivative calculus has been phrased into equations to process microrheological data. In addition to the model relevance for studying complex fluids (non-Newtonian), its ability to sum physical quantities over microscopic and mesoscopic scales permit to work with materials ranging from perfect fluids to strong gels, as well as tissues with similar structures like skin layers. With sensory analysis as a final perspective, the link between these characterizations and the macroscopic scale of human perception will be discussed to find the physical signatures of sensory descriptors.

Keywords

Ultrasonic rheology, Sensory analysis, Soft matter, Electrical engineering.