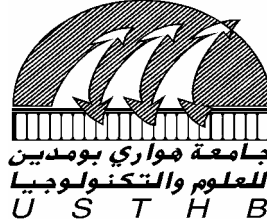


N° d'ordre: 07/2004-M/PH

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE  
USTHB / ALGER  
FACULTE DE PHYSIQUE**



**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de**

*Magister En Physique*

**Spécialité:** Energétique et Mécanique des Fluides

Par: **SAHNOUNE KHALED**

**SUJET**

***CARACTERISATION THERMORHEOLOGIQUE  
D'UN GEL PHARMACEUTIQUE***

Soutenu publiquement le 07/03/2004 Devant le Jury composé de

**Mr BENABID TAHAR**  
**Mr BENHADID Salah**  
**Mr MATAOUI Amina**  
**Mr KHEMMOUDJ Amar**  
**Mr STAMBOUL Tahar**

**Professeur, USTHB**  
**Professeur, USTHB**  
**Maître de conférences, USTHB**  
**Chargé de cours, USTHB**  
**Chargé de cours, USTHB**

**Président**  
**Directeur de thèse**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Examineur**

بسم الله الرحمن الرحيم

*A mon père et ma mère  
A mon frère et mes sœurs  
A tous mes amis*

إلى الوالدين الكريمين  
أمي و أبي اللذان لا يرد جميلهما  
إلى أخي و أخواتي الأعزاء  
إلى جميع الأهل و الأصدقاء

## REMERCIEMENTS

Cette recherche a été réalisée au laboratoire de rhéologie, faculté des sciences physiques, université des sciences et technologie Houari Boumediene, sous la direction de Monsieur le professeur **Benhadid Salah**. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, m'avoir encadré et soutenu dans mon travail, sans lequel cette recherche n'aurait pu être réalisé. Je lui dois plus que des remerciements de circonstance, pour sa patience, sa disponibilité et sa gentillesse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur **Benabid Tahar**, professeur à l'USTHB et directeur du laboratoire de mécanique des fluides théorique et appliquée qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury. Je le prie de bien vouloir respectueusement croire à mes sincères et profondes reconnaissances.

Je remercie tout particulièrement

Je tiens également à remercier Messieurs **Mataoui Amina**, **Khemmoudj Ammar**, qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail et participer à notre jury.

Mes remerciements vont également à tous les collègues du laboratoire de rhéologie, je m'adresse plus particulièrement à Monsieur **Mahfoud Mohamed** pour ses aides et ses conseils avisés. **A.L. Achab**, et **F. Tachachene**.

Sans oublier mon très cher ami **Daimallah Ahmed** qui n'a cessé de m'encourager tout au long de ce travail.

Enfin, je ne peux oublier de remercier tous mes amis pour leur soutien et leur sympathie.

# Sommaire

---



---

# SOMMAIRE

---



---

<b>SOMMAIRE</b> .....	1
<b>NOMENCLATURE</b> .....	4
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	6
<b>CHAPITRE I : CONCEPTS SUR LA RHEOLOGIE</b> .....	9
1.1 Introduction....	9
1.2 Notions fondamentales.....	9
1.2.1 Ecoulement de cisaillement pur.....	9
1.2.2 Contrainte de cisaillement.....	10
1.2.4 Viscosité .....	10
1.3 classification des corps.....	11
1.3.1 Milieux visqueux.....	12
1.3.2 Milieux élastiques ..	14
1.3.3 Milieux viscoélastiques.....	15
1.3.4 Milieux thixotropes.....	16
1.4 Modèles rhéologiques des fluides ...	18
1.4.1 Modèles empiriques... ..	18
1.4.2 Modèles structuraux ou phénoménologiques.....	21

---

<b>CHAPITRE II : PRESENTATION DES GELS ET DE LA PEAU HUMAINE .....</b>	<b>23</b>
2.1 Présentation des gels .....	23
2.1.1 Introduction .....	23
2.1.2 Exemples de gels.....	24
2.1.3 Interactions dans les gels.....	25
2.1.4 Propriétés des gels modèles.....	26
2.1.5 transition sol gel.....	31
2.2 Présentation de la peau humaine.....	34
2.2.1 Introduction.....	34
2.2.2 La structure de la peau.....	35
2.2.3 Physiologie thermique de la peau.....	35
2.2.4 Agressions de la peau.....	35
2.2.5 Les brûlures .....	37
<b>CHAPITRE III : ETUDE THERMIQUE D'UN GEL PHARMACEUTIQUE.....</b>	<b>39</b>
3.1 Introduction .....	39
3.2 difficultés rencontrées lors du déroulement de l'expérience.....	40
3.3 Etude expérimentale.....	41
3.3.1 introduction .....	41
3.3.2 calcul des paramètres thermiques de la silicone.....	42
3.3.3 protocole expérimental .....	43
3.3.4 Expérience, résultats et discussions .....	44
3.4 Etude numérique .....	46
3.4.1 Position des équations .....	47
3.4.2 Domaine de résolution.....	47
3.4.3 Etude du cas stationnaire.....	48
3.4.4 Etude du cas instationnaire.....	51
3.5 Perspectives.....	55
3.6 Conclusion.....	55

---

<b>CHAPITRE IV. ETUDE RHEOLOGIQUE DES GELS PHARMACEUTIQUES</b> .....	56
4.1 Introduction.....	56
4.2 Protocole expérimental.....	57
4.2.1 préparation des solutions du pack thermo gel.....	57
4.2.2. quelques remarques sur les solutions obtenues.....	60
4.3. Présentation du matériel d'expérience.....	61
4.4 Expérience et résultats.....	63
4.4.1 résultats de l'HFM.....	63
4.4.2 résultats des solutions agitées mécaniquement.....	64
4.4.3 résultats des solutions agitées magnétiquement.....	65
4.4.4 comparaisons entre les rhéogrammes.....	66
4.5 Discussion des résultats.....	67
4.6 Optimisation des données expérimentales.....	69
4.6.1 Introduction .....	69
4.6.2 optimisation numérique.....	71
4.6.3 calcul du coefficient de dispersion.....	72
4.6.4. Application.....	72
4.6.5 Discussion des résultats.....	83
4.7 Conclusion .....	84
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	85
<b>ANNEXE</b> .....	86
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	88

# Nomenclature

## **NOMENCLATURE**

### **Lettres latines**

$A$	: Indice de consistance de la loi de Robertson-Stiff.
$B$	: Taux de cisaillement caractéristique de la loi de Robertson-Stiff.
$c$	: Indice de structure de la loi de Robertson-Stiff.
$I_2$	: Second invariant
$D_{ij}$	: Tenseur du taux des déformations.
$k$	: Consistance du fluide.
$k$	: conductivité thermique du matériau.
$h$	: coefficient d'échange thermique par convection.
$n$	: Indice de la loi de puissance.
$u$	: Composante de la vitesse suivant la direction axiale ( $\text{ms}^{-1}$ ).
$C_p$	: capacité calorifique.
$v$	: Composante de la vitesse suivant la direction radiale ( $\text{ms}^{-1}$ )
$t$	: Temps (s)
$T$	: température
$C$	: concentration volumique.
$f$	: fraction de volume d'une chaîne polymérique.
$R$	: longueur d'une chaîne polymérique (Rayon de giration).
$a$	: la longueur d'un monomère.
$N$	: le degré de polymérisation.
$k_B$	: constante de Boltzmann.
$K$	: coefficient de compression.
$D$	: coefficient de diffusion.
$G$	: vitesse d'amortissement.
$P_c$	: paramètre critique de la transition sol gel.
$C_m$	: concentration d'amas.

### **Lettres Grecques**

$\beta$	: Paramètre du temps caractéristique des modèles structuraux.
$\gamma$	: La déformation
$\nu$	: Viscosité cinématique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).
$\tau$	: Contrainte de cisaillement ( $\text{Nm}^{-2}$ )
$\tau_0$	: Contrainte seuil d'écoulement ( $\text{Nm}^{-2}$ ).
$\dot{\gamma}$	: Vitesse de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ )

$\mu$	: Viscosité dynamique (Pa.s)
$\mu_{app}$	: Viscosité apparente (Pa.s)
$\mu_0$	: Viscosité à gradient de cisaillement nul (Pa.s)
$\mu_\infty$	: Viscosité à gradient de cisaillement infini (Pa.s)
$\rho$	: Densité volumique (kg .m <sup>-3</sup> ).
$\alpha$	:effusivité thermique.
$\pi$	: pression osmotique.
$\lambda$	:coefficient de perméabilité.
$\varepsilon$	: module de cisaillement.

# Introduction générale

## **INTRODUCTION GENERALE :**

Les gels sont des substances remarquables, qui peuvent être considérés comme étant des corps intermédiaires entre les solides et les liquides. Ils sont formés par de longues chaînes de molécules qui forment un réseau tridimensionnel, emprisonnant un liquide (solvant), ce qui donne aux gels l'apparence de corps élastiques et mous, Cette structure particulière des gels conduit à des propriétés physiques et chimiques très intéressantes en industrie, notamment l'industrie pharmaceutique puisque plusieurs médicaments sont fabriqués à partir des gels. L'industrie cosmétique utilise les gels dans les produits de beauté comme les gels de cheveux, et les crèmes dermiques, sans oublier les autres domaines techniques et industriels où les gels sont aussi très répandus.

Au courant des dernières années plusieurs études ont été entreprises, pour essayer de comprendre tous les aspects physiques des gels, et avoir de nouveaux procédés d'élaboration et de fabrication de ces substances.

Concernant la préparation des gels, la méthode la plus répandue est la synthèse des gels à partir des polymères, dont l'une des plus connus est la méthode de l'end linking Brock [1], aussi que d'autres types de synthèses [6], [7].

D'autres travaux ont concerné les propriétés thermiques des gels. Nous citons la thèse de Pierre Pouget dans son travail de thèse [2]. Qui a étudié la capacité des gels chimiques au stockage d'énergie, et a calculé les diverses grandeurs thermiques comme la conductivité thermique équivalente des gels, et la chaleur latente d'évaporation.

D'autres se sont intéressées aux effets des propriétés thermiques des gels, sur le traitement des brûlures Royon [3] tout en étudiant les phénomènes de transfert de chaleur et de masse au cours du chauffage des gels.

D'autres études se sont penchées sur la structure microscopique des gels et leurs interactions internes, comme les travaux de Uchida et Onuki [4], et Kanaya et Al [5].

D'autres études se sont intéressées sur l'aspect rhéologique des gels comme le cas des gels de silice [8], les gels d'oxyde métallique [9], ou l'étude du comportement viscoélastique des gels [10], [11]. L'écoulement des gels a aussi été un sujet d'étude très intéressant comme le montrent les travaux de [12], [13], [14]. Sans oublier les études faites sur les autres propriétés des gels comme l'a fait Castellano et Al qui se sont intéressés aux propriétés spectroscopiques des gels de dioxyde de Titane [15] ou des propriétés photophysiques des gels de ruthénium polypyridyl  $\text{SiO}_2$  [16], et plusieurs autres chercheurs ont travaillé sur les propriétés mécaniques [17]. D'autres sur les propriétés optiques comme les travaux de Romer et Al [18] et les travaux de Sucharev [19].

Une des spécificités du comportement des gels, est le phénomène de la transition sol-gel qui est lié à une divergence de la viscosité lorsque une valeur critique d'un paramètre de contrôle est atteinte. Plusieurs auteurs l'ont étudié expérimentalement [20], [21], [22], et plusieurs théories [23], [24], [25] sont élaborées pour modéliser ce phénomène.

L'article de Picard et Al [26], montre une étude intéressante sur un modèle rhéologique pour les gels viscoélastiques. Ses résultats sont remarquables même pour le cas très simple de l'écoulement unidimensionnel.

Donc le domaine d'études des gels constitue un champ où se sont rencontrés plusieurs disciplines scientifiques, comme la chimie moléculaire, la biologie, la physique des matériaux, la modélisation numérique et plusieurs autres branches, à cause de la complexité de l'étude de ces matériaux et des différents aspects qu'ils possèdent.

Ainsi, d'après la recherche bibliographique, et d'après les moyens que nous disposons, nous avons fixé pour notre travail les objectifs suivants:

- Mener une étude expérimentale et numérique du transfert de chaleur à travers un gel pharmaceutique destiné au traitement de la peau humaine lors des brûlures, et essayer d'approcher les résultats expérimentaux par des calculs numériques en utilisant un code de calcul d'éléments finis.

- faire une caractérisation rhéologique du gel pour différentes concentrations tout en essayant de faire un lien entre la structure moléculaire du gel et son comportement rhéologique.
- Essayer de trouver le modèle rhéologique se rapprochant le plus du gel par des calculs d'optimisation.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques concepts importants sur la rhéologie, avec les comportements rhéologiques fondamentaux et les modèles rhéologiques les plus utilisés.

Dans le deuxième chapitre nous donnons quelques aspects importants des gels avec leurs propriétés fondamentales et leurs méthodes de préparation. Ainsi qu'une présentation de la structure de la peau humaine avec les agressions auxquelles elle est soumise notamment les brûlures pour lesquelles nous donnons un bref exposé.

Dans le troisième chapitre on développe une étude expérimentale du transfert de chaleur à travers la peau humaine, qui sera modélisée par de la silicone et nous observons l'influence du gel sur l'évolution de la température au cours du temps. Tout en mesurant les grandeurs physiques importantes dans la simulation numérique du transfert thermique ; où ces résultats seront comparés avec les résultats expérimentaux.

Au quatrième chapitre, une étude rhéologique du gel est faite à l'aide d'un rhéomètre rotatif, pour différentes concentrations volumiques du gel avec deux types de solutions, les premières sont élaborés avec un agitateur mécanique, et les autres sont faites avec un agitateur magnétique. Puis nous recherchons le modèle rhéologique qui approche le mieux notre gel, en comparant les résultats expérimentaux  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , avec quelques modèles rhéologiques connus d'après les calculs d'optimisation.

Nous terminons enfin par une conclusion générale dans laquelle nous résumons les résultats obtenus et nous donnons les perspectives de ce travail.

# Chapitre 1

## **CHAPITRE 1 : CONCEPTS SUR LA RHEOLOGIE**

### **1.1 Introduction :**

« *La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir* »

Définition du groupe français de rhéologie [27].

La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps.

Les procédés de préparation de produits (solutions, pâtes, etc.) ou de formage de pièces (en métallurgie, en plasturgie, etc. ...) nécessitent inmanquablement l'écoulement de la matière, il est donc nécessaire de connaître le comportement de cette matière pour déterminer les forces à mettre en jeu.

La rhéologie se décompose en plusieurs sortes d'études :

➤ ***Rhéologie expérimentale :***

Détermination expérimentale des relations de comportement (entre contraintes et déformation ou vitesse de déformation)

➤ ***Rhéologie structurale :***

Explication des comportements à partir de la structure du matériau.

➤ ***Rhéologie théorique :***

Fournir des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique

### **1.2 Notions fondamentales :**

#### **1.2.1 Ecoulement de cisaillement pur :**

l'écoulement laminaire de cisaillement est un mouvement au cours duquel, le fluide présente une structure de couches superposées, la déformation du liquide s'effectue par un glissement relatif des différentes couches les unes par

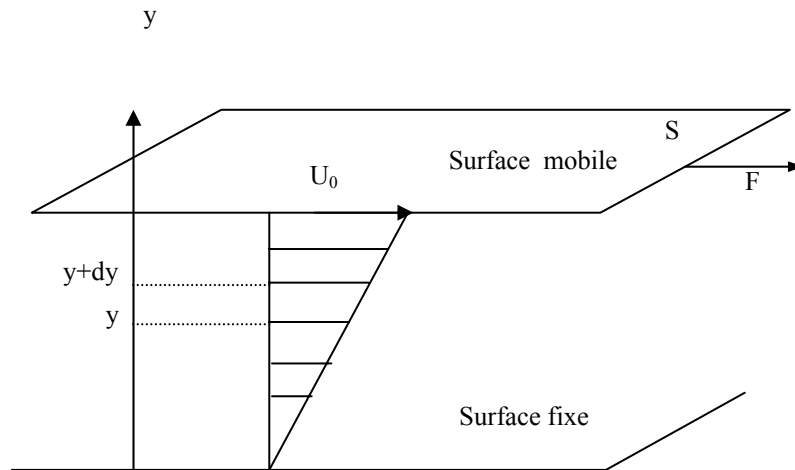
rapport aux autres, on peut le représenter comme un écoulement d'un liquide emprisonné entre les deux plaques solides qui se déplacent à des vitesses différentes fig.(1.1), les exemples de ce type d'écoulement sont celui de Poiseuille [28] (deux plaques planes ) ou celui de Couette (deux cylindres coaxiaux tournants).

### 1.2.2 Contrainte de cisaillement :

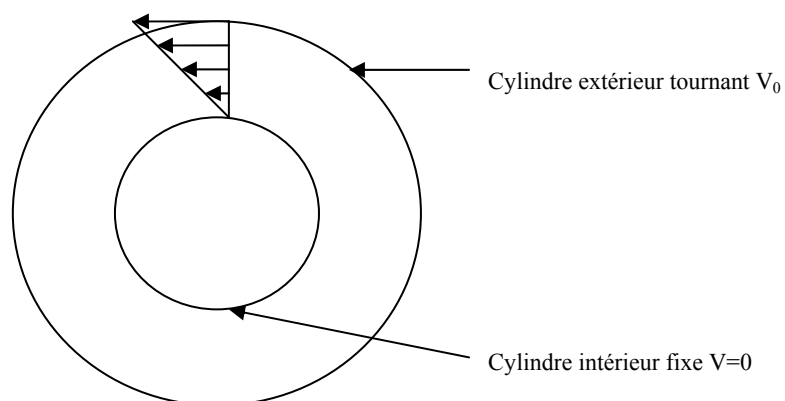
Le mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, entraîne l'apparition des forces de frottement tangentiels, à la surface  $S$  de chaque couche, ces forces sont appelées forces de cisaillement s'exprimant par:

$$F = \mu.S.\frac{du}{dy}$$

Où  $\mu$  représente la viscosité dynamique du fluide.



**Fig. 1.1** écoulement de poiseuille



**Fig. 1.2** écoulement de couette.

### 1.2.3 Viscosité :

Elle est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation. Ceci signifie que dans le cas d'un écoulement simple, le frottement entre les couches fluides entraîne une résistance au mouvement d'une particule fluide par rapport à l'autre, caractérisée par la contrainte de cisaillement  $\tau$  qui est proportionnelle à la vitesse de glissement d'une couche de fluide par rapport à une autre appelée vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$ .

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$$

#### ➤ **Viscosité cinématique :**

La précédente définition est celle de la viscosité dynamique alors que la viscosité cinématique est définie comme suit :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique.

#### ➤ **Viscosité apparente :**

Dans le cas non newtonien, il n'y a pas de proportionnalité entre  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$ , et par analogie avec les fluides newtonien on définit le rapport  $\tau / \dot{\gamma}$  comme la viscosité apparente et qui est non constante contrairement au cas des fluides newtonien et elle varie en fonction de  $\dot{\gamma}$ .

#### ➤ **Viscosité relative:**

Elle est généralement utilisée dans l'étude des suspensions, afin de faire ressortir l'influence du milieu suspendant sur les particules en suspension [29]:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_p}$$

$\mu_r$  : Viscosité relative

$\mu$  : Viscosité de la solution.

$\mu_p$  : Viscosité du fluide suspendant

## 1.3. Classification des corps:

La classification des corps est faite en fonction de la relation dite de comportement, selon la manière où les corps réagissent à une ou à plusieurs agissements mécaniques, La classification des corps selon [30] fait apparaître quatre classes de matériaux:

- ◆ **Milieux visqueux.**
- ◆ **Milieux élastiques.**
- ◆ **Milieux viscoélastiques.**
- ◆ **Milieux thixotropes.**

Cette classification nous permet de donner une description de chaque domaine et variétés de corps.

### 1.3.1 Milieux visqueux:

On distingue deux types de fluides visqueux.

#### ➤ **Les fluides newtoniens:**

Milieux caractérisés par la proportionnalité entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

$\tau = \mu \dot{\gamma}$  (Cas unidimensionnel) avec  $\mu$  constante. Et pour une écriture générale

$$\tau_{ij} = \mu \cdot D_{ij} \quad \text{Cas général tridimensionnel (i,j=1,2,3)}.$$

$\tau_{ij}$  : représente le tenseur des contraintes de cisaillement .

$D_{ij}$  : représente le tenseur des déformations.

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (x_i, x_j \text{ représentent les coordonnées de l'espace}).$$

#### ➤ **Les fluides non newtoniens :**

On s'intéresse plus particulièrement à ceux qui sont caractérisé par une viscosité qui varie avec la vitesse de déformation. La loi générale de comportement des fluides non newtonien est de la forme suivante :

$$\tau_{ij} = \mu(I_1, I_2, I_3) D_{ij}.$$

$I_1$  : trace de  $D_{ij}$ .

$I_2$  :  $1/2[(\text{trace } D_{ij})^2 - (\text{trace } (D_{ij})^2)]$ .

$I_3$  : déterminant de  $D_{ij}$ .

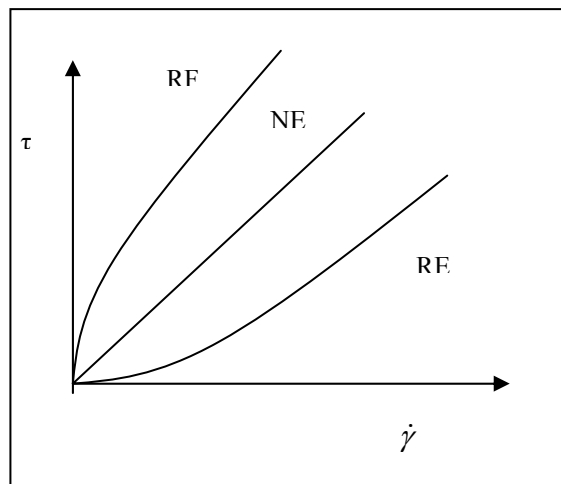
Expérimentalement les contraintes dans le sens de l'écoulement sont plus importantes que celle dans le sens transversal et si en plus le fluide est incompressible alors on a la relation suivante [30] de comportement :

$$\tau_{ij} = \mu(I_2)D_{ij}$$

Cette relation caractérise les fluides newtoniens généralisés, alors les différents auteurs considèrent le coefficient  $\mu(I_2)$  comme viscosité apparente  $\mu_a$  par analogie avec les fluides newtoniens.

Le cas où  $\mu_a$  est fonction croissante du taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) le fluide est appelé rhéoépaississant ou dilatant (RE).

Dans le cas où  $\mu_a$  est une fonction décroissante du taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) le fluide est dit rheofluidifiant ou pseudo plastique voir figure(1.3).

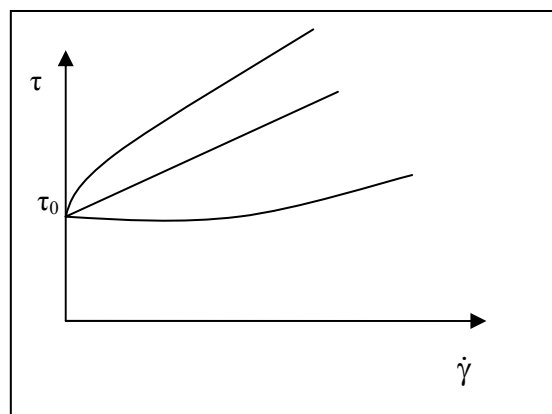


**Fig.1.3** : comportement rhéologique des fluides newtoniens et non newtonien

➤ **Fluide à contrainte seuil:**

Dans le cas où l'écoulement ne démarre, que si la contrainte mise en jeu est supérieure à une contrainte  $\tau_0$  appelée contrainte seuil (seuil de plasticité).

Alors le fluide est considéré pseudo plastique pour  $\frac{\tau - \tau_0}{\dot{\gamma}} > 0$  fig. (1.4).



**Fig. 1.4** les fluides à contrainte seuil.

### 1.3.2. Milieux élastiques

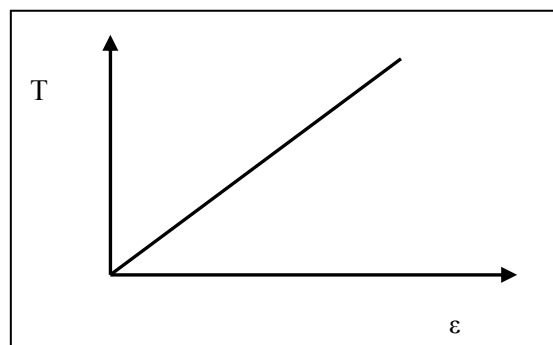
Les milieux élastiques sont caractérisés par le rapport contrainte déformation ( $T/\varepsilon$ ) appelé module d'Young ( $E$ ). Et On considère principalement trois corps :

➤ **Le corps solide idéal :**

Ou solide d'Euclide qui est un corps qui est principalement indéformable ( $E=\infty$ ).

➤ **Le corps élastique idéal :**

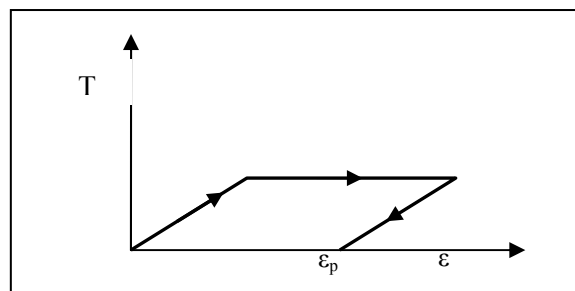
C'est un corps qui revient à son état d'origine, dès qu'on cesse de lui appliquer une contrainte et si la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée ( $E=T/\varepsilon$ ) ce corps est appelé solide de Hooke.



**Fig. 1.5** Corps élastique idéal (solide de Hooke)

➤ **corps élastique plastique de Saint-Venant :**

Il représente une réponse élastique pour  $\tau < \tau_0$  et pour  $\tau = \tau_0$  il accuse une déformation permanente.



**Fig. 1.6** Corps élastique plastique ou corps de Saint Venant

### 1.3.3. Les milieux viscoélastiques:

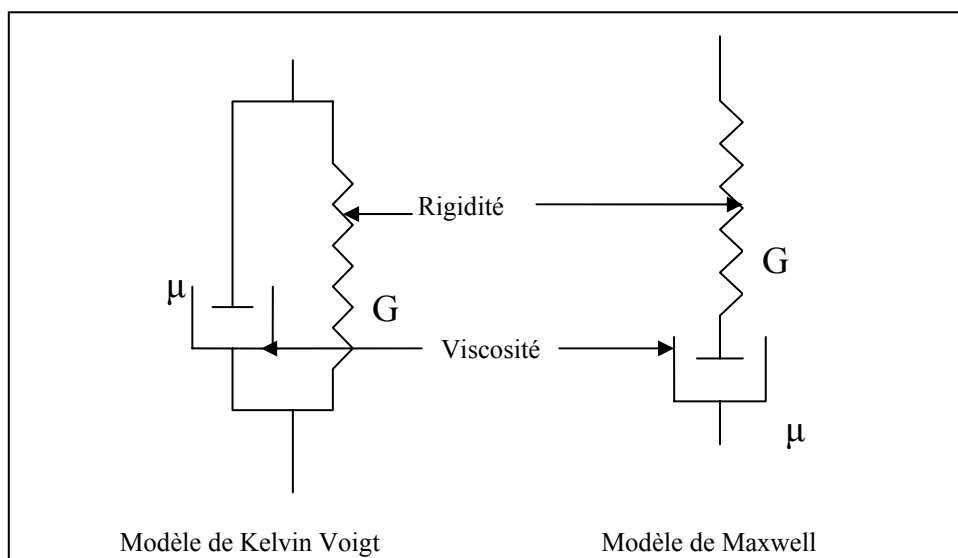
Ce sont les milieux dont la contrainte est liée à la fois à un paramètre élastique et à un paramètre visqueux [31]. La mise en évidence des proportionnalités viscoélastiques des milieux étudiés, s'effectue nécessairement par des expériences, où les essais mécaniques sont variables avec le temps. La représentation théorique la plus simple d'un fluide viscoélastique est celle de Maxwell représentée par l'équation:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\mu} + \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt}$$

Par contre le modèle le plus simple d'un solide viscoélastique, est celui de Kelvin Voigt et le comportement a pour équation:

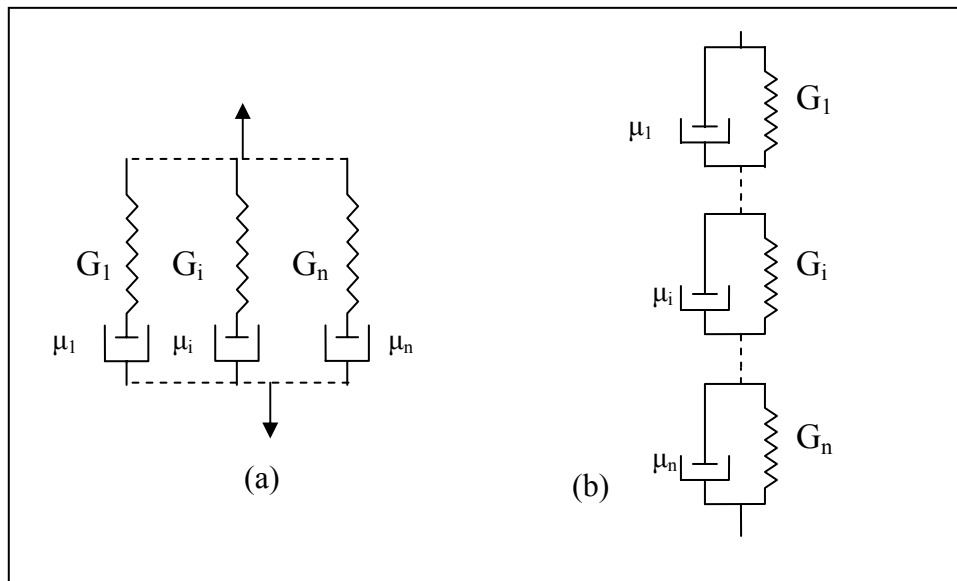
$$\tau = G\gamma + \mu\dot{\gamma}$$

Ces deux modèles son présenté par une analogie électrique fig. (1.7):



**Fig.1.7** Modèle viscoélastique élémentaire de maxwell et de Kelvin Voigt

Le modèle élémentaire de Maxwell, est généralement trop simple pour représenter fidèlement la réalité et nous considérons un corps de Maxwell généralisé. Voir schéma (a) fig. (1.8).



**Fig.1.8** modèles de Maxwell généralisé (a) et Kelvin Voigt généralisé (b).

Pour le  $i^{\text{ème}}$  élément, la contrainte est reliée à la déformation par la relation:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau_i}{\mu_i} + \frac{1}{G_i} \frac{d\tau_i}{dt}$$

Et la somme des contraintes partielles est

$$\tau(t) = \sum_{i=1}^n \tau_i$$

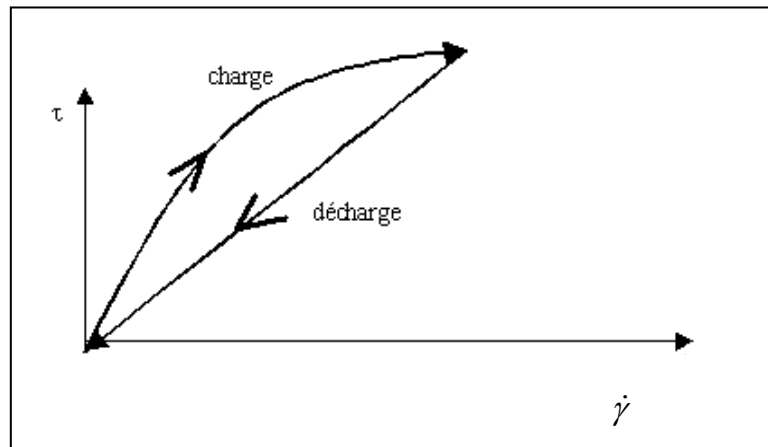
De la même façon on peut généraliser le corps de Kelvin-Voigt selon le schéma (b) fig. (1.8).

### 1.3.4. Les milieux Thixotropes :

Souvent, le comportement des fluides non newtoniens dépend du temps car les modifications de structures microscopiques, ne sont pas instantanées. On a ainsi des manifestations diverses de ces phénomènes dans les tracés de rhéogrammes.

On trace un rhéogramme  $\tau = f(\dot{\gamma})$  en faisant augmenter puis diminuer régulièrement  $\dot{\gamma}$ , afin de revenir à la valeur initiale, on constate que le fluide ne prend pas le même chemin de retour à sa valeur initiale. Donc On réalise ce qu'on appelle une " charge " puis une " décharge ".

Si on applique des valeurs de vitesse de cisaillement assez fortes pendant assez longtemps, on obtient le diagramme suivant :

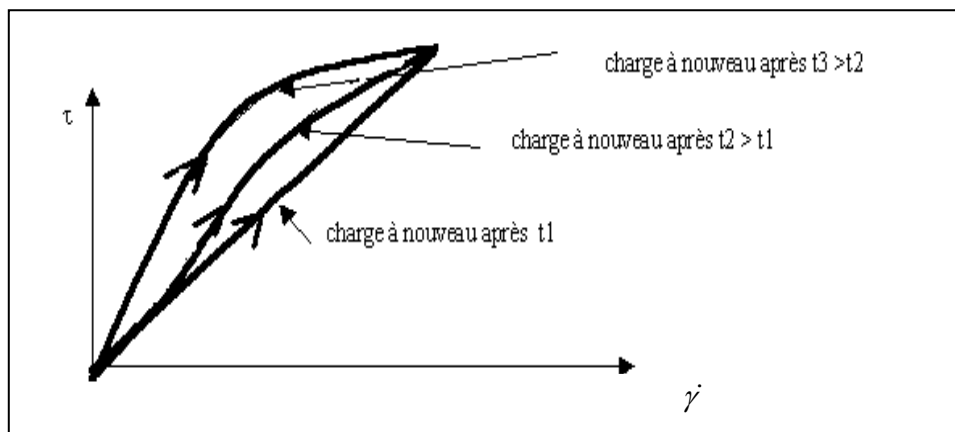


**Fig. 1.9** le comportement d'hystérésis d'un liquide thixotrope.

La structure a été modifiée durablement lors de la charge et le comportement du produit est affecté car le pour rhéogramme de décharge le liquide est globalement moins visqueux.

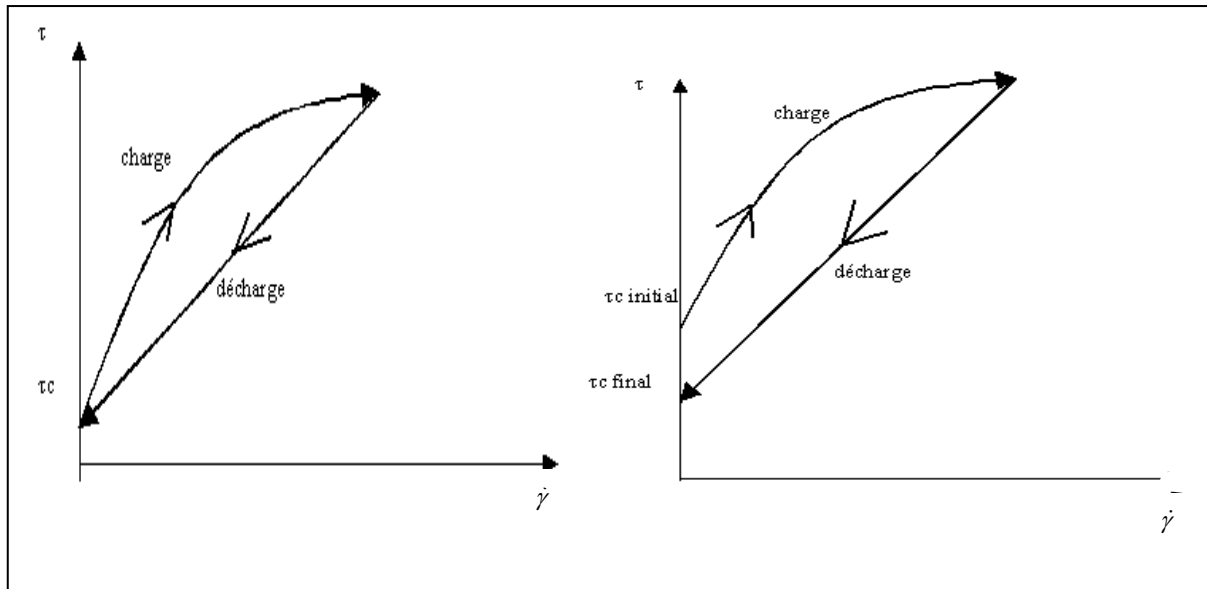
Pour certains corps, si après ce cycle de charge et décharge, on laisse au repos pendant un temps assez long, la structure se réorganise et si on recommence une charge, on obtient le premier rhéogramme à nouveau.

Ainsi, sur les courbes suivantes, on voit que si le temps de repos est supérieur ou égal à  $t_3$  on a retrouvé le comportement rhéologique du produit avant toute charge voir fig(1.10).



**Fig. 1.10** le retour du fluide a son comportement initiale après un certain temps de repos  $t_3$ .

Donc un fluide est thixotrope si sa viscosité, à vitesse de cisaillement constante, diminue au cours du temps, à condition que ce phénomène soit réversible [32]. On peut avoir au cours de la modification de structure, un changement de contrainte seuil ou pas fig(1.11).



**Fig. 1.11** fluides thixotrope ayant une contrainte seuil.

## 1.4 Modèles rhéologiques des fluides :

Les relations entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$ , distinguent le comportement rhéologique du fluide, les lois décrivant ce comportement sont appelés lois de comportement, et il y a deux types de modèles :

- les modèles empiriques qui sont tirés des expériences.
- Les modèles structuraux qui essaient de déduire les lois de comportement à partir des structures des fluides et des interactions microscopiques à l'échelle moléculaire [31], [32].

### 1.4.1. Modèles empiriques:

#### *i. Les fluides sans contrainte seuil*

##### ➤ *le modèle de fluide newtonien:*

C'est le modèle d'écoulement le plus simple où la viscosité du matériau est constante, et indépendante de la vitesse de déformation, ces fluides sont ainsi appelés car ils suivent la loi de viscosité définie par Isaac Newton:

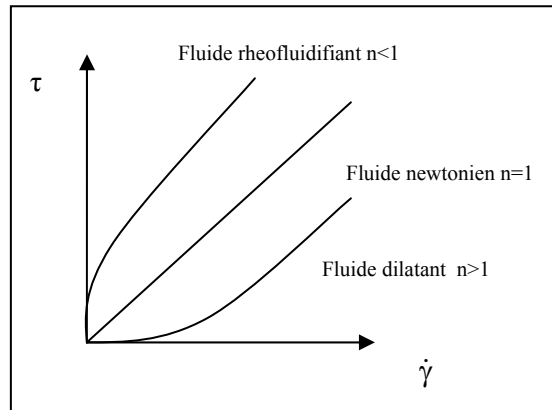
$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$$

L'eau, le pétrole, les polymères dilués sont des exemples de fluides newtoniens.

➤ **La loi puissance (modèle d'Ostwald):**

La loi puissance est très utile pour décrire l'écoulement des fluides dans un petit intervalle de déformation, beaucoup de matériaux vont dévier de cette simple relation sur un intervalle plus large fig.(1.12).

$$\tau = \mu \dot{\gamma}^n$$



**Fig. 1.13** relation entre l'indice de structure de la loi puissance et le type de fluide.

Où  $n$  est l'indice de structure pour ce type de fluide qui est une signature sur son comportement.

Si  $n < 1$  le fluide est rheofluidifiant.

Si  $n > 1$  le fluide est dilatant.

Si  $n = 1$  le fluide est newtonien.

➤ **La loi de Cisko:**

C'est une loi qui regroupe les deux précédentes, Elle a pour forme:

$$\tau = \mu_{\infty} \dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^n$$

Où  $\mu_{\infty}$  est la viscosité du fluide à l'infini (pour les grandes déformations)

**ii. Les fluides avec contrainte seuil:**

Ce sont les fluides dont l'écoulement ne démarre, que si la contrainte de cisaillement dépasse une contrainte critique, appelée contrainte seuil. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le fluide au repos présente une structure tridimensionnelle rigide [32] susceptible de résister à des contraintes inférieures à  $\tau_c$ . Des que l'on dépasse cette contrainte, la structure se détruit totalement et le comportement du fluide devient newtonien sous l'effet de la

contrainte  $\tau - \tau_c$  (le cas du fluide de Bingham). Si de nouveau la contrainte appliquée est inférieure à  $\tau_c$ , la structure initiale se reforme en un temps suffisamment court pour qu'on puisse le négliger.

Exemples des modèles a contrainte seuil:

✦ **modèle de Bingham:**

C'est le modèle le plus simple. Ce fluide présente une viscosité infinie jusqu'à une contrainte suffisante pour déclencher l'écoulement, au dessus de cette contrainte le fluide se comporte comme un fluide newtonien ; sa loi de comportement s'écrit sous la forme :

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$$

$\tau_0$  : Est la contrainte seuil

$\mu$  est la viscosité newtonienne à l'infini.

✦ **modèle d'Herschel Bulkley**

Ce modèle incorpore les éléments des fluides précédents

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$$

$k$  l'indice de consistance

$n$  l'indice de structure

✦ **le modèle de Casson:**

Sa loi de comportement s'écrit:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \dot{\gamma}^{1/2}$$

Il a été destiné à l'encre d'écriture.

✦ **Modèle de Casson généralisé (Lucius Benhadid)**

C'est un modèle plus général qui englobe tous les précédents modèles et il est à quatre paramètres:

$$\tau = \tau_0 + \mu_\infty \dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^n$$

$\tau_0$  : Contrainte seuil.

$\mu_\infty$  : Viscosité à l'infini.

$k$  : indice de consistance.

$n$  : indice de structure.

✦ **le modèle de Robertson Stiff :**

$$\tau = A(B + \dot{\gamma})^C$$

✦ **le modèle de Hamersma :**

$$\tau = \mu_\infty \dot{\gamma} + \tau_c [1 - \exp(-a\tau)]$$

### 1.4.2. Modèles structuraux:

Une autre méthode pour déterminer les modèles rhéologiques, consiste à étudier toutes les interactions microscopiques entre les particules et la dissipation de l'énergie par les forces de frottement visqueuses, qui conduisent à un changement de la structure du fluide en fonction de la vitesse de déformation, d'où l'appellation de ces modèles par les modèles structuraux. Ces modèles rendent compte de deux régions newtoniennes (plateau) à faibles vitesses de cisaillement et à grandes vitesses de cisaillement (une viscosité initiale  $\mu_0$  et la viscosité à l'infini  $\mu_\infty$ ). La plus part des modèles proposés s'écrivent sous la forme générale:

$$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = f(\dot{\gamma})$$

En plus des paramètres précédents  $\mu_0, \mu_\infty$  il y a l'indice de structure du fluide  $n$ , et le changement de la structure du fluide en fonction du cisaillement qui est lié à un autre paramètre introduit appelé temps caractéristique  $\beta$ .

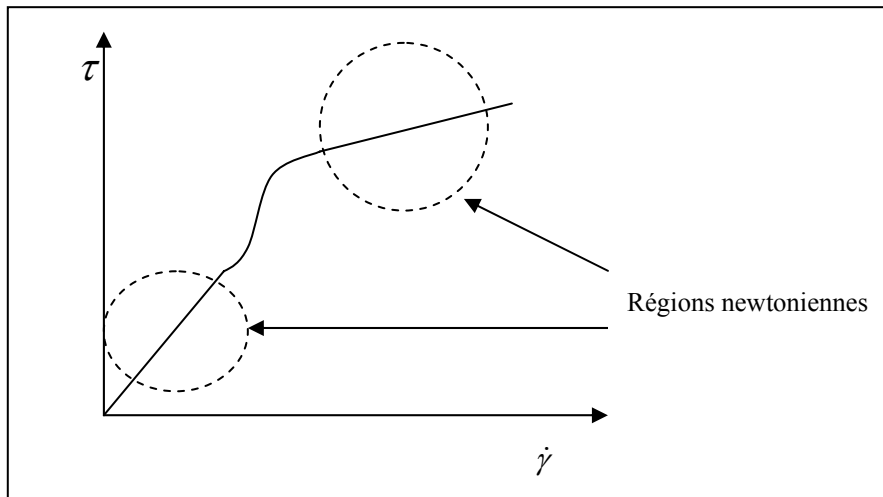
Et parmi les modèles structuraux les plus connus nous citons:

➤ **Le modèle de Cross:** 
$$\tau = \left[ \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (\beta \dot{\gamma})^n} \right] \dot{\gamma}$$

➤ **Le modèle de Williams Carreau:** 
$$\tau = \left[ \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{(1 + \beta^2 \dot{\gamma}^2)^n} \right] \dot{\gamma}$$

➤ **Le modèle de Reiner Philipof:** 
$$\tau = \left[ \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + \left( \frac{\tau}{\tau_s} \right)} \right] \dot{\gamma}$$

➤ **Le modèle de Meter:** 
$$\tau = \mu_0 \left[ \frac{1 + \left( \frac{\tau}{\tau_m} \right)^{\alpha-1} \left( \frac{\mu_\infty}{\mu_0} \right)}{1 + \left( \frac{\tau}{\tau_m} \right)^{\alpha-1}} \right] \dot{\gamma}$$



**Fig. 1.14** rhéogramme d'un modèle structural.

# Chapitre 2

## **CHAPITRE 2 : PRESENTATION DES GELS ET DE LA PEAU HUMAINE.**

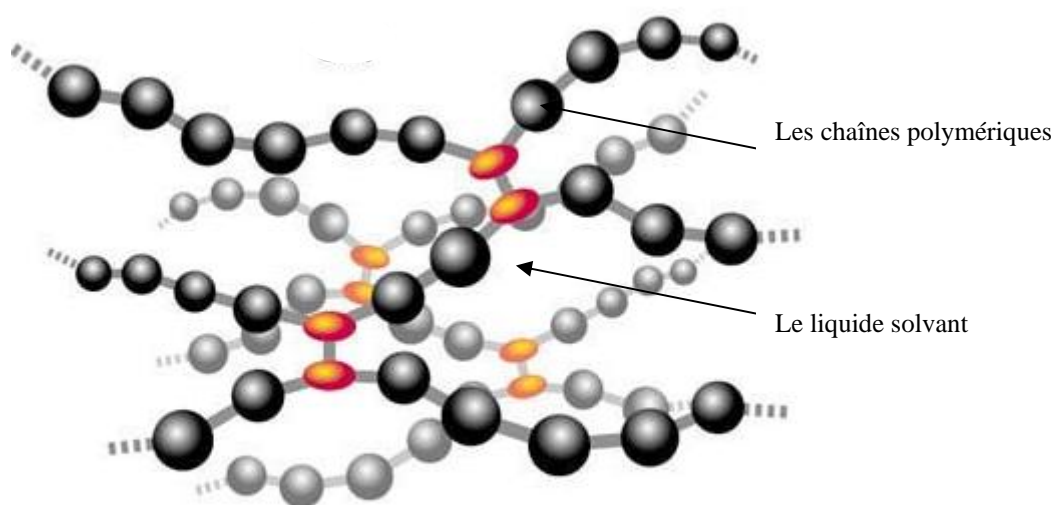
### **Partie1: Présentation des Gels**

#### **2.1.1. Introduction:**

Les gels sont à la fois des objets très familiers et des systèmes particulièrement étranges. Familiers à cause de leurs présences dans notre quotidien ; de la cuisine à la salle de bain, dans les produits de beauté et les pommades pharmaceutiques.... Etranges à cause de leurs propriétés hors du commun qui les rendent difficiles à classer dans la catégorie des solides ou celle des liquides.

Un gel est un corps formé de deux milieux dispersés l'un dans l'autre [1] :

- le milieu dit « solide » est constitué par de longues chaînes de molécules connectées entre elles par des points de réticulation pour former un réseau tridimensionnel.
- Le milieu « liquide » qui est constitué par des molécules indépendantes.



**Fig. 2.1** Structure d'un gel.

Le gel se distingue d'une solution colloïdale (suspension) où le milieu solide n'est pas connecté. Mais il faut avouer que la limite entre un gel et une solution colloïdale n'est pas franche.

On distingue deux grandes familles de gels : Les gels chimiques et les gels physiques où réversibles.

Les gels chimiques résultent de l'agrégation de monomères polyfonctionnels, où les liaisons sont formées par des réactions chimiques, pour constituer le milieu solide. Tandis que pour les gels réversibles les longues chaînes de molécules sont reliées entre elles en certains points par des liaisons faibles de Van Der Waals comme le cas des microcristaux, des hélices (gélatine), ou des liaisons hydrogènes. Ces gels se reforment à leur état initial quand la contrainte est levée ce qui n'est pas le cas des gels chimiques.

### **2.1.2 Exemples de gels :**

Le gel est un corps très particulier, qui peut avoir un rôle de filtre laissant migrer sélectivement les éléments en fonction de leurs dimensions, c'est aussi un corps très particulier grâce aux propriétés élastiques de la composante solide, ces propriétés peuvent être modifiées en changeant la concentration du solvant. Et ils justifient le rôle important des gels aussi bien dans la nature que dans l'application en chimie, en agroalimentaire, et en biochimie,...etc.

La peau, notre sujet de recherche, est constituée de molécules de collagène, permettant la libre diffusion des éléments : eau, oxygène, sels minéraux. Les gels employés en chromatographie (gel de silice, par exemple) ou en électrophorèse (polyacrylamide) permettent, en fonction du temps de transit à travers le gel, de séparer des particules de dimensions différentes.

Les gels sont utilisés dans la fabrication de cristaux de corps peu solubles [25]; en faisant réagir par diffusion à travers un gel, deux composés solubles dont le mélange direct aurait donné une poudre. Par exemple, on obtient un cristal de calcite à partir du chlorure de calcium et du carbonate de sodium séparés par un gel de silice. En photographie, le chlorure d'argent est fixé par la gélatine qui, appliquée en couche mince sur un support, constitue les films. Dans les cas de l'agroalimentaire, les gels utilisés sont soit d'origines végétales, comme les algues (alginates, carragheénanes), les graines de céréales (amidon de maïs) ou les fruits (pectines), soit d'origines animales, comme la gélatine (collagène). L'emploi de ces gels permet une tenue supposée agréable des aliments, ainsi que l'immobilisation d'éléments nutritifs dans le réseau (par exemple, les crèmes desserts).

Dans le cas des cosmétiques comme dans celui des peintures, le rôle de fixateur d'un gel thixotrope est utilisé. Dans ces cas, les produits actifs sont dispersés dans des gels qui, sous agitation, deviennent des liquides visqueux

facilement applicables en couche mince. Après application, le liquide peut retrouver sa structure de gel, et donc avoir une bonne tenue mécanique.

### **2.1.3. Interaction dans les gels:**

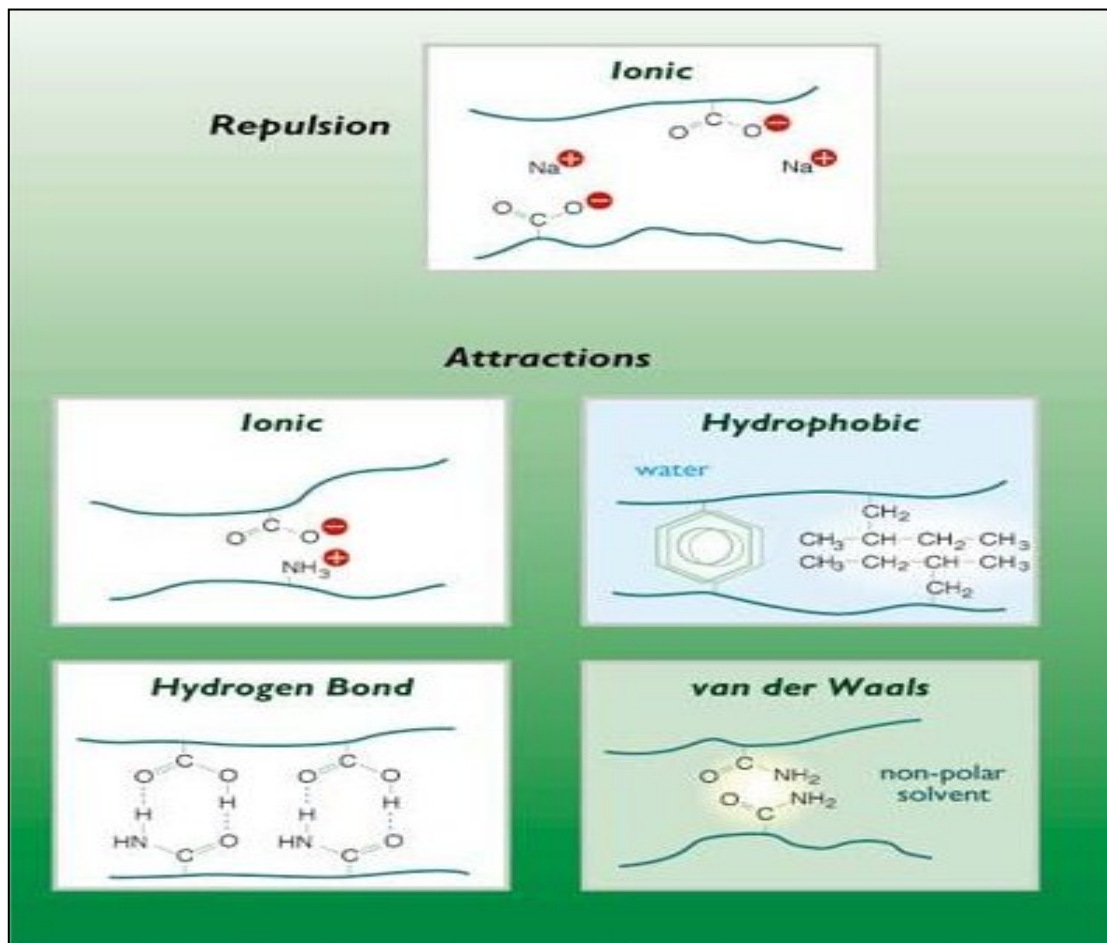
La cohésion des chaînes moléculaires dans les gels, nécessite des forces d'attraction entre les molécules pour que le gel conserve sa forme, mais sa déformabilité le distingue des solides surtout cristallins où il y a des liaisons covalentes, ioniques, métalliques qui stabilisent le réseau moléculaire, et leur donne une résistance à toute déformation.

Par contre les gels manifestent une certaine déformabilité certes faible par rapport aux liquides, car contrairement aux liquides, ils conservent leur forme. Donc il y a des forces d'interaction (attraction, ou répulsion) entre les molécules de la chaîne du gel qui contrôlent la cohésion ou la destruction du réseau moléculaire.

Il y a quatre interactions d'attraction fondamentales dans les gels [23], qui sont les suivantes voir fig. (2.2):

- *Interaction ionique.*
- *Interaction Van Der Waals.*
- *La liaison hydrogène.*
- *La liaison hydrophobe.*

Et les forces de répulsion sont généralement de nature ionique. La figure suivante illustre ces interactions.



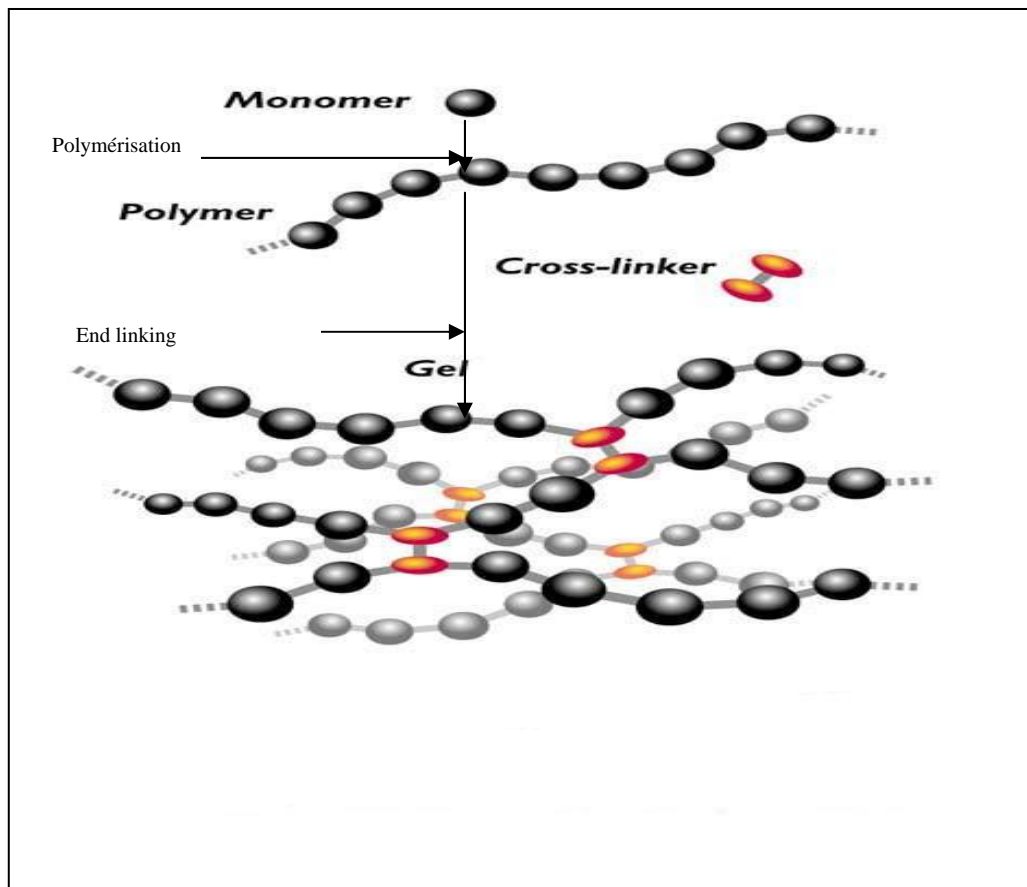
**Fig. 2.2** Interactions dans les gels

#### 2.1.4. Propriétés des gels modèles

Les gels modèles sont des réseaux chimiques tridimensionnels, constitués par des chaînes polymériques flexibles et neutres, ils présentent les caractères suivants ; Tanaka [25]:

- chaque chaîne «  $a$  », entre deux points de réticulation consécutif, a le même nombre de monomères  $N$  (degré de polymérisation) ; le nombre de chaînes issues de chaque point de réticulation est identique.
- Les deux extrémités d'une chaîne sont reliées à deux points de réticulation différents.
- Le solvant est réparti uniformément à travers le réseau polymérique.
- Les chaînes sont supposées ne pas être enchevêtrées.

Les gels qui se rapprochent le plus des gels modèles sont ceux fabriqués par la méthode de l'end linking [1]. Est présenté par le résumé suivant:



**Fig. 2.3** étapes de préparation d'un gel.

Dans un premier temps, les polymères ayant une répartition étroite en masse moléculaire sont préparés. A leurs extrémités sont greffés des sites actifs (polymères vivants). Dans un second temps on ajoute un bain réactionnel, qui est un polymère vivant plus solvant avec un agent réticulant de fonctionnalité  $f$  connue, réunissant les chaînes entre elles pour éliminer les composants chimiques qui n'ont pas réagi. Le gel est lavé puis il est immergé dans un excès de solvant. Un exemple typique de gel modèle est le gel de polystyrène benzène, où les chaînes de polystyrène sont préparées par polymérisation anionique puis réticulées entre elles par le divinylbenzène. Ces gels présentent cependant certaines imperfections qui sont habituellement des boucles, des enchevêtrements des chaînes pendantes.

### ***i. Propriétés structurales:***

En présence d'un excès de solvant, le gel absorbe les molécules du solvant jusqu'à l'équilibre de gonflement [25] qui est tel que le potentiel chimique du solvant dans la phase gel est équivalent à celui du solvant pur.

Le gel modèle est un empilement homogène de chaînes polymériques reliées entre elles par des nœuds chimiques.

La chaîne entre deux points de réticulations, à des caractéristiques semblables à celles de chaînes isolées correspondantes. Ces caractéristiques sont sa taille  $R$  la fraction de volume  $f$  vérifiant la relation suivante:

$$f = C \cdot \frac{Na^3}{R^2}$$

$C$  est une constante,  $a^3$  est le volume d'un monomère. Dans le cas d'un gel la fraction de volume  $f^*$  occupé par le réseau polymérique est proportionnelle à  $f$ . Avec  $f^* = K \cdot f$  où  $K$  dépend de l'agent réticulant.

Il s'ensuit que les dimensions du gel sont reliées au gonflement du gel à l'équilibre et dépendent du rapport de l'affinité moyenne du monomère-monomère, et monomère-solvant. Plus l'affinité polymère solvant est grande plus les chaînes polymériques ont tendance à s'entourer de molécules de solvant. Ce qui entraîne un accroissement de taille moyenne des chaînes et une diminution de la fraction en volume. Les solvants dont l'affinité monomère-solvant est dominante sont appelés de bons solvants, et dans les solvants thêta ces affinités sont comparables.

La configuration des chaînes entre les points de réticulation a été déterminée expérimentalement sur les gels de polystyrène dont quelques chaînes sont marquées, en remplaçant des atomes d'hydrogènes par des atomes de deutérium, d'intensité de diffusion de neutron permettent de mesurer le rayon de giration des chaînes (leur taille) et montrent que celle-ci est comparable à celle de la chaîne isolée correspondante. Généralement, il existe entre la taille moyenne  $R$  et le nombre de monomères  $N$ , la relation suivante :

$$R^2 = C_1 a^2 N^{1+e}$$

L'exposant  $e$  est voisin de 1/5 dans le cas d'un bon solvant et égal à 0 dans le cas d'un solvant thêta. Alors que la fraction de volume du réseau polymérique à l'équilibre de gonflement et le nombre de monomères sont reliés par :

$$f = C_1 N^{-(1+3e)/2}$$

Cette relation a été bien confirmée expérimentalement dans le cas du gel modèle de polystyrène benzène, Candau [22]. Il est aussi intéressant de remarquer que la taille des chaînes entre points de réticulations est seulement fonction de  $f$ .

Une caractéristique importante des gels est leur élasticité permanente, les propriétés élastiques des corps isotropes sont décrites à l'aide de deux modules, le module de cisaillement  $\varepsilon$  et celui de compression  $K$ . Le premier module est proportionnel (dans le cas du caoutchouc [22]) au nombre de points de réticulation par unité de volume :

$$\varepsilon = C_1 \frac{k_B T}{a^3} \left( \frac{f}{N} \right)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

Le module de compression  $K$  dépend à la fois de l'élasticité du gel et de l'interaction entre le réseau polymérique et le solvant. Et par définition nous avons :

$$K = \phi \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \quad [23]$$

Où  $\pi$  est la pression osmotique, une dérivation de  $\pi$  à partir de l'énergie du système conduit à :

$$K = C_2 \cdot \frac{k_B T}{a^3} \left( \frac{f}{N} \right)$$

Les deux modules sont donc proportionnels

$$\frac{K}{\varepsilon} = \frac{C_2}{C_1} = Cte$$

Des mesures mécaniques montrent [25] que les molécules élastiques des gels modèles, gonflés dans un bon solvant suivent une loi en puissance en fonction de  $f$ , en accord avec l'expression ci-dessus.

De ce qui précède, il faut remarquer que la configuration moyenne et les propriétés mécaniques des gels peuvent être décrites sans avoir une connaissance détaillée des paramètres microscopiques ; elle ne sont fonction que de la fraction en volume occupé par le réseau polymérique à l'équilibre du gonflement qui est une quantité facilement mesurable.

## **ii. Propriétés dynamiques :**

Du fait de l'agitation thermique, le filet polymérique est soumis sans cesse à des fluctuations de déplacement autour de sa position moyenne. La connaissance de la vitesse d'amortissement de ces fluctuations. Permet de comprendre les propriétés dynamiques des gels [23]. On montre que le mode propre, d'une de ces fluctuations a une vitesse d'amortissement  $G$ , obéit à une loi de diffusion :

$$G = Dq^2$$

Le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime sous la forme

$$D = \frac{\lambda}{\eta_s} \left( K + \frac{4}{3} \varepsilon \right)$$

Où  $\eta_s$  représente la viscosité du solvant et  $\lambda$  est le coefficient de perméabilité, qui, comme dans le cas des milieux poreux, est proportionnel à la section des pores du gel :  $\lambda = \omega R^2$ .

La vitesse d'amortissement des fluctuations est d'autant plus grande que l'élasticité est grande. Le coefficient de diffusion est fonction uniquement de la fraction volumique occupée par le réseau polymérique à l'équilibre

$$D = A \cdot \frac{k_B}{\eta_s a} f^{\frac{1+e}{1+3e}}$$

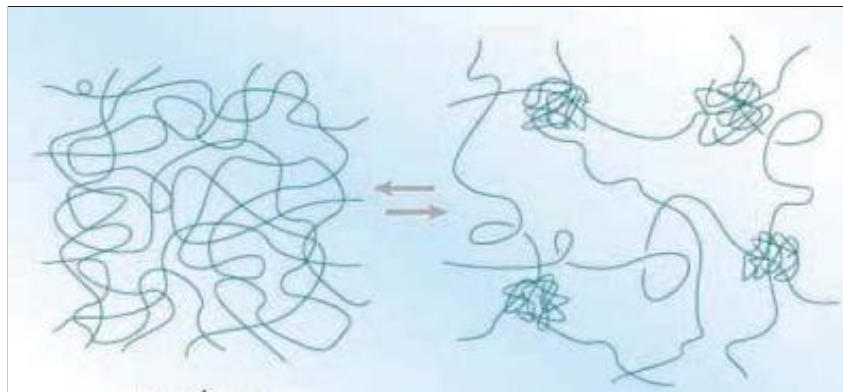
La vitesse d'amortissement des fluctuations peut être déterminée à partir des mesures du spectre Rayleigh de la lumière diffusée par les fluctuations de déplacement.

Expérimentalement, le coefficient de diffusion  $D$  ne dépend que de la variable  $f$ , et suit une loi proche à celle attendue théoriquement. On a évoqué ici la dynamique des déplacements microscopiques du réseau polymérique soumis à l'agitation thermique. Il est raisonnable d'étendre cette manière de voir aux déplacements macroscopiques du gel, lors de son gonflement au voisinage de l'équilibre. Une telle étude montre que la cinétique du gonflement du gel est contrôlée par le coefficient de diffusion  $D$  du réseau polymérique.

La compréhension des propriétés structurales et dynamiques des gels modèles a fait d'importants progrès ces dernières années, et a conduit à la mise au point de nouveaux types de synthèse. Ainsi qu'à l'utilisation des techniques expérimentales et théoriques nouvelles, cela a permis de montrer que les propriétés des gels dépendent essentiellement de la fraction en volume à l'équilibre.

### 2.1.5. Transition sol gel:

Jusqu'alors les propriétés physiques des gels ont été considérées, la formation de ces gels va être maintenant décrite. Prenant comme exemple la formation de la gélatine [22]: les molécule de la collagène (2%) sont mises en solution dans l'eau à haute température (50°C) puis par refroidissement à 20°C les chaînes de collagène formant des points de réticulations entre elles, il y a d'abord formation de structure complexes (amas) de forme et de taille très variables, qui constitue la phase sol. Lors de ce processus, la taille des plus grands amas augmente ainsi que la viscosité, voir fig. 2.4.



**Fig.2.4** formation d'amas près du point critique.

Au point de gélification apparaît un amas dont la taille est comparable au récipient où se fait la gélification au dessus de ce point, le système est composé de deux phases :

➔ **La phase sol.**

➔ **La phase gel.**

Cette dernière est un réseau de structure très lâche où la plupart des molécules de collagène appartenant au réseau sont pendantes. Au cours du processus le réseau devient de plus en plus serré et le nombre de chaînes de molécules pendantes diminue, ce système est un milieu élastique.

On appelle transition sol gel le changement d'état d'un système, qui passe d'une phase unique sol à une biphasé sol-gel. Les caractéristiques de cette transition ne dépendent pas du type de gel considéré. Très généralement nous caractérisons l'état d'un processus de gélification par son degré d'avancement qui est  $P_c$ .

Dans le bain de réaction, les modifications des propriétés mécaniques lors de cette transition sont spectaculaires. En effet le bain de réaction est un liquide dont  $P > P_c$ . On admet que la viscosité  $\eta$  et le précédent module de cisaillement

varient comme une loi en puissance en fonction de l'écart au point de gélification :

$$(\Delta P) = |P - P_c|.$$

$$\eta = \eta_0 (\Delta P)^{-s} \quad \text{avec} \quad \eta \rightarrow \infty \quad \text{à} \quad \Delta P \rightarrow 0$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (\Delta P)^t \quad \text{avec} \quad \mu \rightarrow 0 \quad \text{à} \quad \Delta P \rightarrow 0$$

Dans ces équations,  $\eta_0$  et  $\mu_0$  sont des constantes dépendantes des systèmes étudiés telle que la présence du solvant, longueur des unités de départ. Par contre les exposants «  $s$  » et «  $t$  » sont des constantes.

Une caractéristique importante du système au cours de la gélification est la polydispersité des amas, toutes les masses moléculaires étant présentes dans le bain de réaction. Au dessus du point gel pour un degrés de polymérisation  $n$  compris entre  $l$  et  $N^*$ . Les degrés de polymérisation du plus grand amas de  $d$ .

$$N^* = w(\Delta P)^{g+b}.$$

on a montré que la concentration  $C_m$  d'amas de degrés de polymérisation  $m$  est

$$C_m = A.m \frac{\gamma + 2\beta}{\gamma + \beta}$$

Au dessus du point de gélification, pour un degrés d'avancement  $P < P_c$ , la phase gel à un degré de polymérisation  $G$  tel que  $G = (\Delta P)^b$   $g, b, h$  sont des constantes qui sont données au voisinage du point de gel.

La grande polydispersité de ces systèmes implique que le comportement d'une grandeur physique au voisinage du point de gélification dépend de la mesure effectuée. La plupart des mesures physicochimiques utilisées ne peuvent se faire que sur des systèmes dilués, ayant une faible interaction entre particules dissoutes.

La mesure de pression osmotique permet d'avoir accès à la moyenne en nombre de degrés de polymérisation  $N_n$  qui par définition est :

$$N_n = \frac{\sum_{m=1}^{N^*} C_m}{\sum_{m=1}^{N^*} \frac{C_m}{m}}$$

Par des mesures d'intensité de lumière diffusée. On peut déterminer la moyenne en poids du degré de polymérisation  $N_w$ . et la moyenne du rayon de giration des amas  $R_z$ . ces grandeurs s'expriment sous la forme :

$$N_n = \frac{\sum_{m=1}^{N^*} m C_m}{\sum_{m=1}^{N^*} C_m}$$

$$R_t^2 = \frac{\sum_{m=1}^{N^*} m C_m R_m^2}{\sum_{m=1}^{N^*} m C_m}$$

Où  $R$  est le rayon giration de l'amas avec :

$$R_m^2 = m^{\frac{2\nu}{\gamma+\beta}}$$

En utilisant la distribution en  $C_m$ , donnée précédemment il apparaît qu'au point de gélification, la moyenne en  $N_n$  sensible aux petit amas ne divergent pas [23]. Par contre la moyenne en poids et la moyenne  $R_z$  sont sensibles aux grands amas. Et on a les relations suivantes :

$$N_w = N_0 (\Delta P)^{-\gamma}$$

$$R_z = R_0 (\Delta P)^{-\nu}$$

On voit que  $R_z$  est proportionnel à la taille du plus grand amas dans ces expressions, les préfacteurs  $N_0$  et  $R_0$  dépendent du système chimique et les exposants devraient être des constantes indépendantes du système.

Cette transition sol-gel est interprétée par deux approches théoriques, l'une est la théorie du champ moyen, l'autre est la théorie du phénomène critique, qui est basée sur l'analogie percolation gélification [24], [33].

Si la première approche ne prend pas en compte les encombrements stériques en volume de l'espace. Il ne peut y avoir qu'un seul élément de chaîne, ni les cyclisations (un point de réticulation peut relier deux portions de la même chaîne et non pas deux chaînes différentes).

Elle permet de déterminer le seuil de gélification  $P_c$  avec une bonne approximation. Par contre, l'autre approche prend en compte les encombrements stériques, qui deviennent importants au voisinage de la transition sol-gel ; d'où une modification notable de la valeur des exposants.

Des expériences ont été effectuées sur les divers systèmes chimiques au voisinage du seuil de gélification, celles-ci ont montré que la croissance de la structure de la polydispersité des amas est bien décrite par le modèle de percolation [21], [33].

En effet les valeurs des exposants mesurés sont proches des valeurs prévues par la théorie de la percolation. Par exemple il a été trouvé que le degré de polymérisation  $N_w$ , diverge à la transition comme  $(\Delta P)^g$  avec  $g=1.7A^\circ$ , cette valeur d'exposant  $g$  est universelle, elle ne dépend pas du système étudié.

La description de cette transition par la théorie de percolation est satisfaisante. La densité des amas décroît alors que leur taille croît ; cela permet de comprendre qu'il n'existe aucune réaction chimique lors de l'avancement à la transition.

La transition sol gel se manifeste par les propriétés mécaniques (viscosité et élasticité), qui sont encore très mal comprises. Les valeurs des exposants et  $f$  mesurés dépendent du système chimique étudié. Les propriétés mécaniques ne sont donc pas universelles, un effort de la recherche tant théorique qu'expérimentale devrait conduire à une meilleure compréhension des propriétés dynamiques des systèmes en cours de gélification.

## Partie 2: Présentation de la peau humaine

### 2.2.1. Introduction :

La peau est un organe de la surface externe du corps, constituant une barrière protectrice efficace vis-à-vis de nombreux agents physiques, chimiques, bactériens ou viraux :

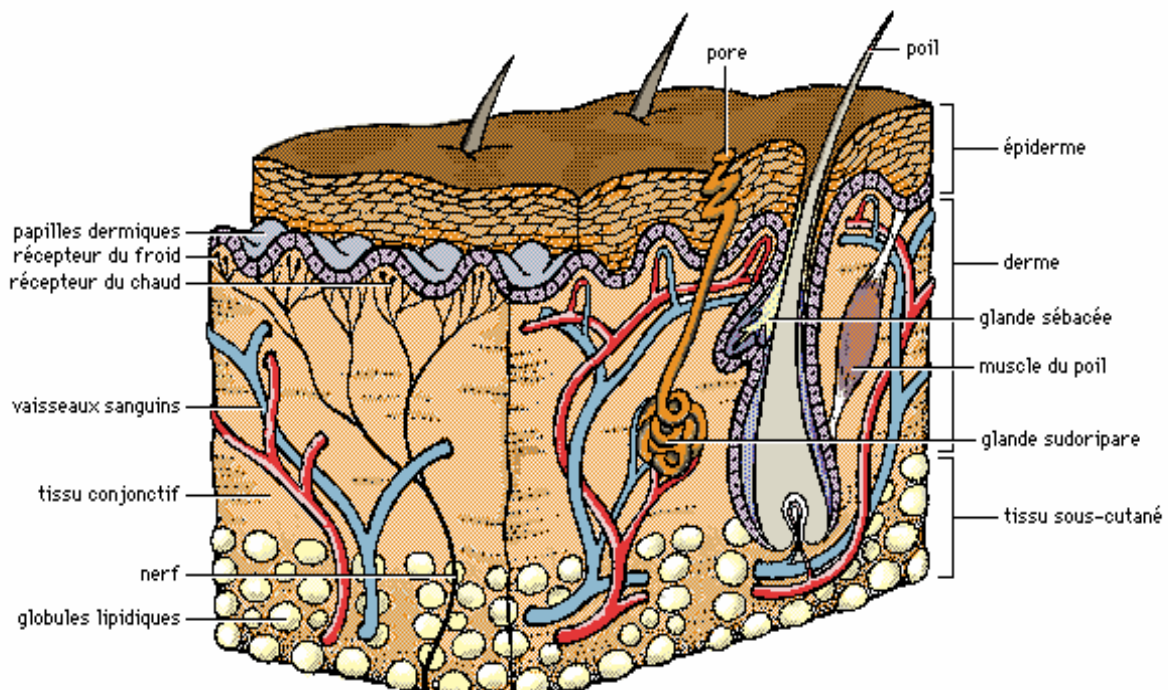


Fig. 2.5 structure de la peau humaine.

La peau contient des terminaisons nerveuses responsables des sensations du toucher, de la température et de la douleur.

Dotée de glandes sudoripares et irriguée par de nombreux vaisseaux sanguins (6.5cm<sup>2</sup> de la peau peut contenir jusqu'à 4.5 m de vaisseaux), elle joue un rôle important dans le maintien de la température corporelle, elle joue aussi un rôle dans l'absorption du rayonnement ultraviolet pour la synthèse de la vitamine D.

La peau est en continuité avec la muqueuse tapissant le tube digestif et les voies respiratoires. La science qui étudie la peau et ses annexes est intitulée « dermatologie ».

### **2.2.2. La structure de la peau :**

La peau est constituée de deux couches tissulaires distinctes :

L'**épiderme** et le **derme**. L'épiderme, qui est la couche externe, son tissu est formé de quatre types de cellules dont les plus nombreuses sont les kératinocytes, synthétisant la kératine. Il comporte plusieurs assises de cellules, dont la plus externe est composée de cellules mortes, dépourvues de noyau et constituées quasi exclusivement de kératine, et qui se détachent constamment de la surface. Ces cellules sont remplacées au fur et à mesure par de nouvelles cellules à partir de la couche cellulaire de base.

Le derme, couche interne de la peau, est composée d'un réseau de collagène qui est sous forme de fibres élastiques de nature protéique qui maintiennent la peau, de vaisseaux sanguins, de nerfs, de lobules graisseux.

L'interface entre le derme et l'épiderme est extrêmement irrégulière, ces deux couches s'interfèrent au niveau de papilles et est d'autant plus marqué que la peau est épaisse. Les papilles sont associées à des éminences épidermiques qui provoquent des « rides » à la surface de la peau. Certaines sont utilisées pour l'identification « empreinte digitale ». Les papilles contiennent des capillaires et des terminaisons nerveuses.

### **2.2.3. Physiologie thermique de la peau :**

Une des fonctions les plus importantes de la peau, est la régulation de la température corporelle. Quand la température corporelle s'élève, la chaleur est libérée par convection après dilatation des vaisseaux et augmentation du flux sanguin vers la surface de la peau. Quand la température est basse les vaisseaux sanguins se contractent afin de réduire le flux sanguin et les pertes de chaleur. Elle secrète de la sueur qui en s'évaporant, rafraîchit la surface du corps et participe au maintien de la température corporelle.

### **2.2.4. Agressions de la peau :**

La peau est soumise à de nombreuses agressions extérieures : Soleil, froid, microorganismes véhiculés par l'air, les poussières, les brûlures,....

Le soleil est nécessaire au corps humain, en revanche une exposition prolongée à ces rayons, peut entraîner des coups de soleil, et de la même façon le froid peut causer des engelures ou des crevasses dans la peau.

Les infections bactériennes ou virales peuvent entraîner beaucoup de maladies de la peau, qui peuvent attaquer l'épiderme comme l'eczéma, ou les glandes du derme (Furoncle, anthrax,...).

Les blessures même minimales sont une agression de la peau, leur danger se situe dans la brèche qu'elles ouvrent dans les défenses extérieures du corps humain ; ce qui ouvre la porte à toutes les attaques extérieures : bactériennes, virales,... Mais la riposte est encore plus surprenante, la peau s'auto répare, en formant un tissu granuleux qui assure sa reconstruction.

L'agression qui nous intéresse le plus dans notre étude c'est les brûlures et leurs effets sur la peau humaine.

### **2.2.5. Les brûlures :**

#### **➤ Présentation :**

La brûlure est une lésion de la peau et des tissus plus profonds causée par des liquides bouillants, les flammes, la chaleur radiante, le contact direct avec les solides chauds, les composés chimiques, l'électricité ou les radiations électromagnétiques, L. Simon et J. Dossa[34].

#### **➤ Classification :**

La gravité d'une brûlure dépend de sa profondeur, de son étendue et de l'âge du brûlé. Selon la profondeur, on distingue les brûlures du premier, deuxième ou troisième degré. Les brûlures du premier degré (ou légères) provoquent la rougeur et la douleur (comme dans le cas d'un coup de soleil). Les brûlures du deuxième degré se caractérisent par la formation de cloques (brûlures causées par un liquide chaud, par exemple). Pour les brûlures du troisième degré, l'épiderme et le derme de la peau sont détruits et les tissus sous-jacents peuvent également être lésés. L'étendue d'une brûlure est exprimée en pourcentage de la surface qui a été lésée. À surface égale, les taux de mortalité sont supérieurs chez les enfants de moins de un an et chez les adultes de plus de quarante ans. L'inhalation de fumées provenant d'un incendie accroît la mortalité de façon significative.

#### **➤ Pathologie :**

Du fait des brûlures la peau ne joue plus son rôle protecteur, et c'est l'infection qui constitue la cause de décès la plus courante chez les grands brûlés. S'ensuivent également une déshydratation et une perte des sels minéraux par la blessure. Les poumons, le cœur, le foie et les reins sont touchés par l'infection.

**➤ Traitement :**

Les premiers secours dans la plupart des cas de brûlures consistent en l'application très rapide d'eau fraîche ou par des pommades pharmaceutiques [3]. Le traitement doit être pris très au sérieux. Les brûlures qui affectent moins de 15 p. 100 de la surface corporelle sont d'habitude traitées dans les services hospitaliers d'urgences en désinfectant, en appliquant des crèmes antibiotiques et en administrant des analgésiques par voie orale. Les brûlures de 15 à 25 p. 100 nécessitent une hospitalisation afin d'administrer des solutés massifs par voie intraveineuse pour éviter les complications. Les brûlures de plus de 25 p. 100 sont traitées dans des centres spécialisés où une action chirurgicale intensive est menée dans le dessein de réaliser une greffe de peau et d'éviter des complications telles que la déshydratation, une pneumonie, une insuffisance rénale et une infection. Un contrôle intraveineux de la douleur est souvent nécessaire. Le déficit de l'état général des grands brûlés rend nécessaire un régime diététique hypercalorique administré soit par voie orale soit par voie intraveineuse. Les cicatrices très étendues des brûlures profondes peuvent laisser la victime défigurée et limiter les mouvements des articulations. La chirurgie plastique peut y remédier et éviter ainsi les problèmes psychologiques.

# Chapitre 3

## **CHAPITRE 3: ETUDE THERMIQUE D'UN GEL PHARMACEUTIQUE.**

### **3.1. Introduction: le transfert de chaleur à travers un gel :**

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les gels et certaines de leurs propriétés, et dans ce chapitre nous portons l'intérêt sur les propriétés thermiques des gels. Puisque les gels sont composés de deux constituants une chaîne moléculaire solide et un solvant liquide, plusieurs modes de transfert de chaleur peuvent s'opérer simultanément, ce qui rend difficile toute tentative de caractérisation thermique, que se soit expérimentale ou numérique. Et vu la structure illustrée précédemment des gels on peut s'attendre à trois modes de transfert de chaleur :

➤ **La conduction:**

C'est la transmission de la chaleur de proche en proche dans le réseau polymérique par transmission des vibrations moléculaires.

➤ **La convection:**

Dans la phase liquide du gel la chaleur se transmet, du fait du mouvement des particules fluides chauffées à travers le réseau moléculaire (convection naturelle si le gel est au repos et forcée si le gel est en écoulement).

➤ **Le transfert de chaleur par changement de phase:**

Dans ce cas une partie du liquide solvant peut s'évaporer (changement de phase), en transmettant la chaleur qu'elle absorbe du reste du gel ou d'une autre source thermique vers l'extérieur (en simulant la peau à une source thermique).

Généralement ces modes de transfert de chaleur s'opèrent en même temps ; un mode pourrait être prépondérant par rapport aux autres. Plusieurs techniques ont été développées pour étudier le transfert de chaleur à travers les gels. L'une d'elle est la méthode de la conductivité équivalente [2], qui essaie d'englober tous les phénomènes thermiques à un phénomène de conduction équivalente et d'essayer de calculer une conductivité équivalente ce qui facilite la tâche au calcul numérique et à l'expérience.

L'étude thermique que nous allons entreprendre se fera sur un gel pharmaceutique destiné au traitement des brûlures légères. Pourquoi les brûlures légères ?

Parce que ce type de brûlures ne détruit pas la structure de la peau, et ne la déforme pas (voir le chapitre 2), la tâche de modélisation va devenir moins complexe ; ce qui nous permet de supposer que le phénomène physique dominant est le transfert de chaleur. En négligeant tous les autres phénomènes physiques, chimiques ou biologiques.

Le but de notre étude est la modélisation du transfert de chaleur, dans le cas des brûlures légères et l'effet de l'application du gel. Une étude expérimentale de l'évolution de la température, combinée à une étude numérique nous permet de comparer ces résultats, pour mieux comprendre le phénomène.

### **3.2. Les difficultés rencontrées lors du déroulement de l'expérience:**

Au départ notre travail consistait à faire l'étude du transfert de chaleur et de masse en bidimensionnel, à travers la peau humaine, et de l'effet de l'application d'un gel. Malheureusement notre étude a été fortement réduite à cause de plusieurs facteurs, qui sont cités ci-dessous:

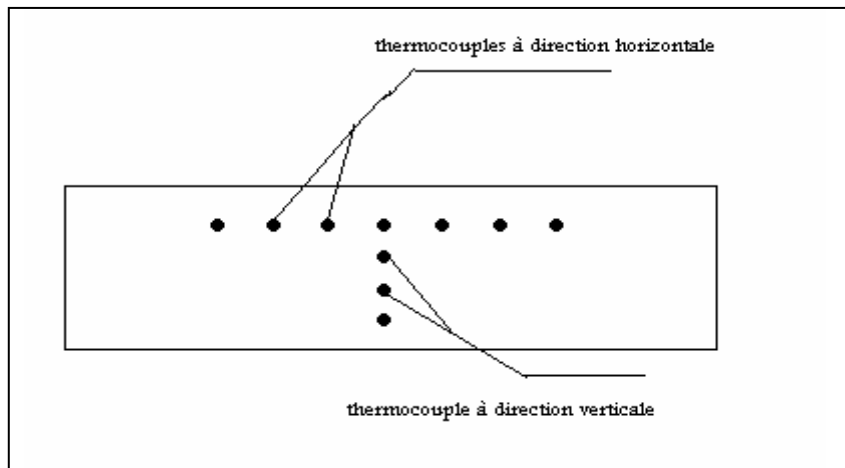
➤ Nous n'avons pas trouvé un bon matériau qui ressemble fidèlement à la peau. Le meilleur que nous avons choisi est la silicone.

➤ Le dispositif de chauffage que nous avons utilisé, n'est pas très performant car il n'a pas la capacité de chauffer à des températures élevées supérieures à 100 °C ; ce qui nous a conduit à utiliser un fer à repasser pour remédier à ce manque de matériel avec tous les problèmes qui peuvent survenir, notamment l'instabilité de la température de chauffe.

➤ La difficulté de se procurer un bon moyen de mesure de la température, comme par exemple les sondes infrarouges, ou les thermocouples de faible diamètre. Nous n'avons utilisé qu'un seul thermocouple de 2mm de diamètre qui était à notre disposition. Sachant que l'utilisation de plusieurs thermocouples était nécessaire pour nous permettre de caractériser la distribution de la température dans l'espace à l'intérieur de la peau humaine dont l'épaisseur n'excède pas 6mm.

Nous notons aussi l'absence de moyen pour étudier le transfert de masse.

Toutefois nous sommes parvenus à obtenir quelques résultats intéressants, qui peuvent donner des indications sur les propriétés thermiques du gel utilisé, dans la marge de précision du thermocouple utilisé.



**Fig. 3.1** disposition de plusieurs thermocouples sur une surface de la peau.

### 3.3. Etude expérimentale:

#### 3.3.1. Introduction:

Dans cette étude, on s'intéresse à la caractérisation thermique et la modélisation du transfert de chaleur, dans le domaine de la biomécanique.

L'étude expérimentale du transfert de chaleur à travers la peau humaine, lors des brûlures légères sans et avec application d'un gel pharmaceutique sujet d'une communication [35], est menée sur de la silicone transparente dont les propriétés physiques sont proches de la peau humaine.

Nous avons d'abord procédé à la caractérisation thermo physique de la silicone utilisée, afin de pouvoir vérifier numériquement nos résultats expérimentaux, concernant l'évolution temporelle de la température dans la silicone.

### 3.3.2. Calcul des paramètres thermique de la silicone:

#### *i. mesure de la conductivité thermique de la silicone :*

La conductivité thermique a été mesurée expérimentalement en utilisant la loi de fourrier, en mesurant directement la densité de flux  $\dot{q}$  et les températures  $T_1$  et  $T_2$ , on détermine la valeur moyenne de la conductivité thermique comme suit :

$$k = \frac{\dot{q} \cdot e}{S(T_1 - T_2)} \dots [41]$$

Et on envisage dans le prochain avenir de calculer numériquement cette grandeur physique en tenant compte de l'aspect des matériaux (la porosité).

#### *ii. mesure du coefficient de la convection naturelle:*

Elle consiste à chauffer la face inférieure d'une couche de silicone d'épaisseur  $e$  en laissant la face supérieure à l'air libre. En appliquant le principe de conservation de l'énergie on trouve que la chaleur transférée par conduction à l'intérieur du silicone, égale celle perdue par convection entre la face supérieure et l'air connaissant la température de la face supérieure  $T_s$  et inférieure  $T_i$  plus celle de l'air libre  $T_f$  on peut écrire :

$$-kS \left. \frac{dT}{dy} \right|_s = hS(T_s - T_f)$$

Et on déduit :

$$\frac{k}{e}(T_i - T_s) = h(T_s - T_f)$$

Et connaissant  $k$ ,  $e$  et les différentes températures On peut déduire  $h$ .

#### *iii. mesure de la densité de la silicone :*

On détermine la densité de la silicone en la pesant puis en l'immergeant totalement dans un récipient, gradué en millilitres, contenant de l'eau. On obtient ainsi la masse et le volume du silicone, donc sa densité.

#### **iv. mesure de la capacité thermique :**

La silicone dont on désire connaître la capacité thermique est portée à une température  $T_s$ .

Une cuve à double enveloppe contenant une masse connue d'eau est maintenue à une température  $T_{eau}$ . Elle est recouverte d'un couvercle de polystyrène pour s'approcher des conditions d'adiabaticité. La silicone est introduite dans la cuve dont l'eau est agitée. L'évolution de la température de l'eau est mesurée.

Dans des conditions expérimentales d'adiabaticité parfaite l'ensemble atteint une température d'équilibre  $T_{eq}$ , qui dépend des masses respectives de la silicone et de l'eau  $M_s$  et  $M_{eau}$ , de leurs capacités thermiques  $C_{ps}$  et  $C_{p.eau}$ . L'équation calorimétrique s'écrit alors ;

$$M_s C_{ps} (T_s - T_{eq}) + M_{eau} C_{p.eau} (T_{eau} - T_{eq}) = 0$$

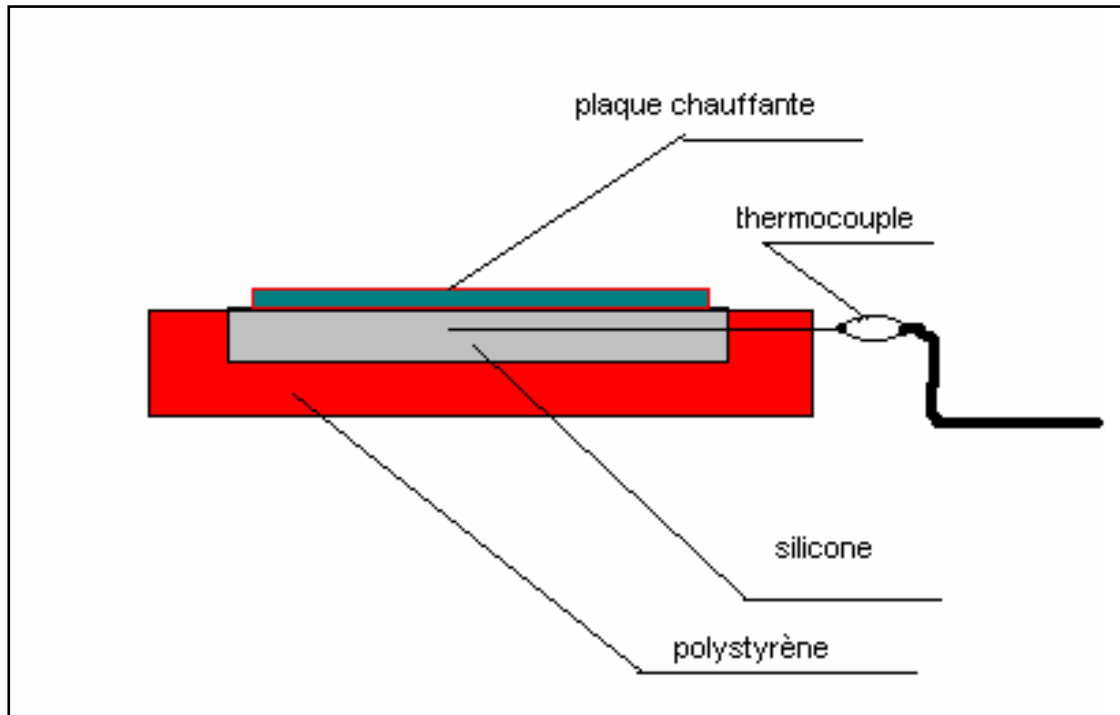
En connaissant  $M_s$ ,  $M_{eau}$ ,  $C_{p.eau}$ ,  $T_{eau}$ ,  $T_s$ ,  $T_{eq}$ , on peut déterminer  $C_{ps}$ .

Nous avons trouvé après toute ces mesures préliminaires les résultats suivants pour les grandeurs précédentes :

- $k=2.15\text{w/m.K}^\circ$ .
- $h=125\text{w/m}^2.\text{K}^\circ$ .
- $C_p=4.1\text{kJ/kg.K}^\circ$ .
- $\rho=980\text{ kg/m}^3$ .
- $\alpha=8.8. 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$ .

#### **3.3.3. Protocole expérimental:**

Nous avons entouré la silicone avec du polystyrène, pour diminuer les Perte de chaleur par toutes les faces sauf la face supérieure sur laquelle se fait le transfert thermique. Pour la mesure de température nous avons utilisé un thermocouple (type Cromel –Alumel).



**Fig. 3.2** : schéma du montage expérimental.

### ***Le gel utilisé :***

On utilise dans notre expériences un produit de la firme algérienne Saïdal, dont le nom commercial est le HFM, ce médicament est destiné au traitement des brûlures légères, c'est un gel sous forme de pommade constitué de 20% d'huile de foie de morue (composant naturel), plus 27% d'oxyde de zinc, et l'expient qui est de l'eau constituant le reste.

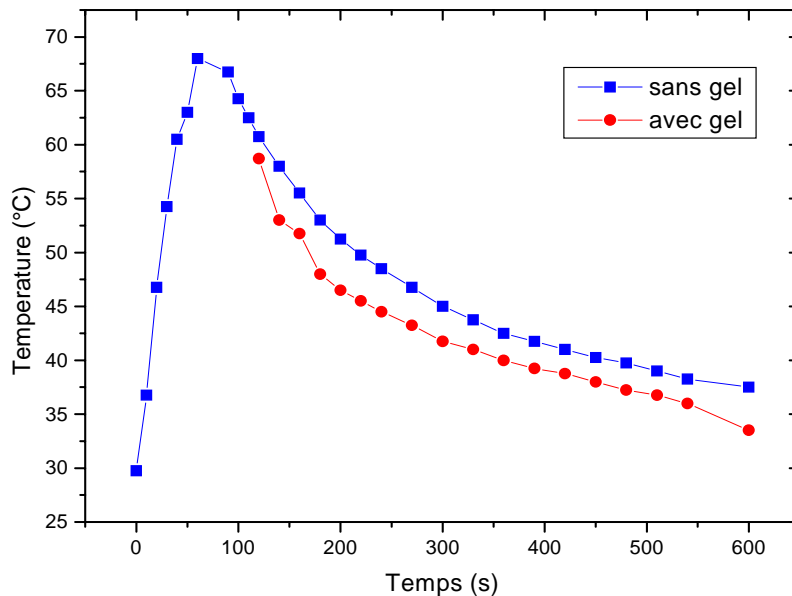
### **3.3.4. Expérience, résultats et discussions:**

Notons avant tout que la mesure de température se fait par un thermocouple implanté à une profondeur de 1 mm. La température initiale du milieu est  $T_i = 29. \text{ }^\circ\text{C}$ .

**a)** A partir d'un instant  $t_0 = 0 \text{ min}$ , on applique en premier lieu une source de chaleur de température fixée  $T_c = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  sur la face supérieure de la silicone, pour atteindre l'instant  $t_1 = 1 \text{ min}$ . Dans cette phase l'échange se fait exclusivement par conduction dans la silicone.

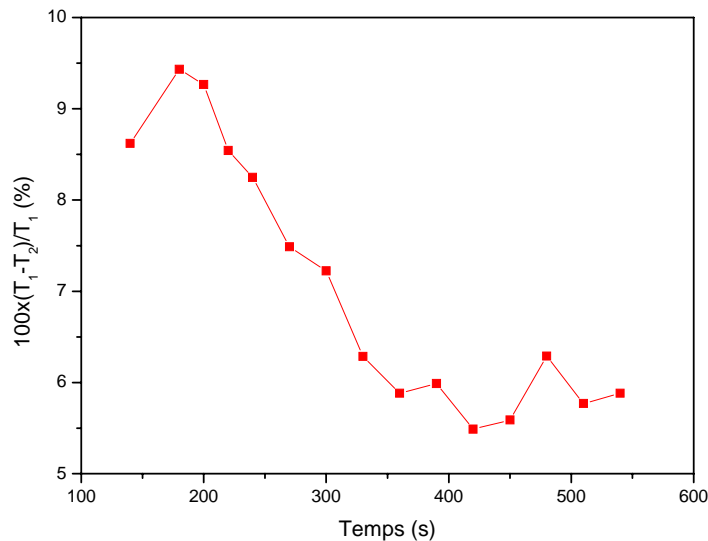
**b)** La deuxième étape consiste à enlever la source chaude, et mesurer l'évolution temporelle de la température. L'échange se fait par conduction à l'intérieur de la silicone, et par convection avec un coefficient  $h$  à la surface de la silicone.

Nous répétons la même expérience précédente; sauf qu'à l'instant  $t_2=2\text{min}$  on applique notre gel pharmaceutique. Le relevé de l'évolution de la température dans les deux cas a donné les courbes suivantes et on compare les résultats entre les deux expériences et par convention on appelle la première expérience pour laquelle il n'y a pas d'application du gel l'expérience « sans gel », et la deuxième quand on applique le gel après deux minute du début de l'expérience « avec gel » fig. (3.3a):



**Fig. 3.3a:** évolution de la température avec et sans gel

La courbe suivante présente l'évolution au cours du temps de la variable  $\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100$  qui représente le pourcentage de l'abaissement de la température après l'application du gel. Où  $T_1$  est la température mesurée dans la première expérience et  $T_2$  est la température mesurée dans la seconde expérience.



**Fig. 3.3b:** évolution de  $\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100$  après l'application du gel.

Des figures (3.3a), nous constatons qu'à partir de l'instant  $t_2$ , la baisse de température dans la silicone est plus sensible par rapport au cas sans gel [3] avec un pourcentage qui varie entre 10% au départ puis diminue avec le temps pour terminer vers une valeur qui avoisine 6% voir fig. (3.3b), l'échange de chaleur s'est nettement amélioré après l'application du gel pharmaceutique. Cela s'explique par le fait que le gel comme nous l'avons cité auparavant, admet trois modes de transfert de chaleur et dans notre cas c'est la convection et l'évaporation de l'eau contenu dans le gel qui absorbe une grande quantité de la chaleur emmagasinée dans la silicone, conduisant ainsi à une diminution plus rapide de la température et la diminution du pourcentage. Et la diminution de la proportion  $\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100$  est due au fait que le gel s'est chauffé au cours du temps.

Donc nous avons constaté dans notre expérience, l'importance des effets de ce genre de gel dans le refroidissement des milieux chauds, (au voisinage de la surface) d'où leur capacité d'apaisement des douleurs causées par les brûlures et on pense que cette capacité est liée à la structure moléculaire des gels sous forme de réseau ou filet polymérique qui emprisonne les particules d'eau, conduisant à des échanges de chaleur simultanés par plusieurs voies (conduction, convection, évaporation,...).

### 3.4. Etude numérique :

#### 3.4.1. Position des équations:

Nous étudions le précédent problème numériquement par la méthode des éléments finies Pironneau [37], [38], [39], [40]. Avec la résolution de l'équation de Poisson transitoire bidimensionnelle suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T \quad (\text{a}) \dots \text{Welty [36]}$$

Ou dans le cas 2D cartésien:

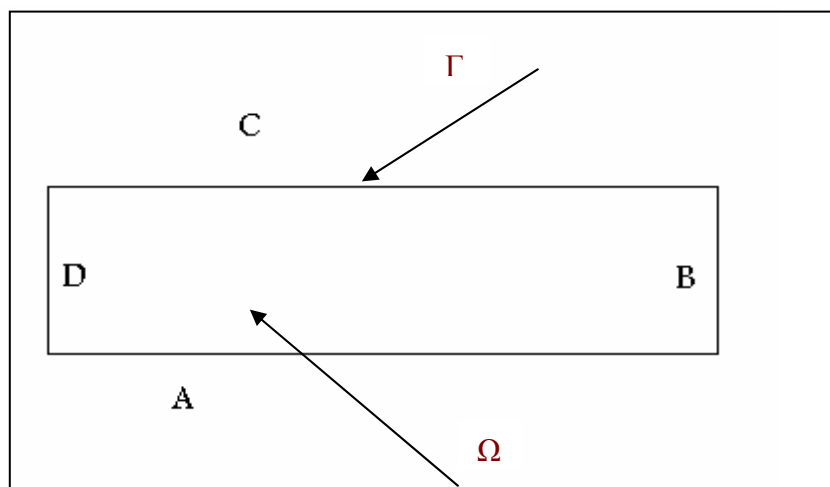
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (\text{b}).$$

Avec  $\alpha$  la diffusivité thermique:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

#### 3.4.2. Domaine de résolution:

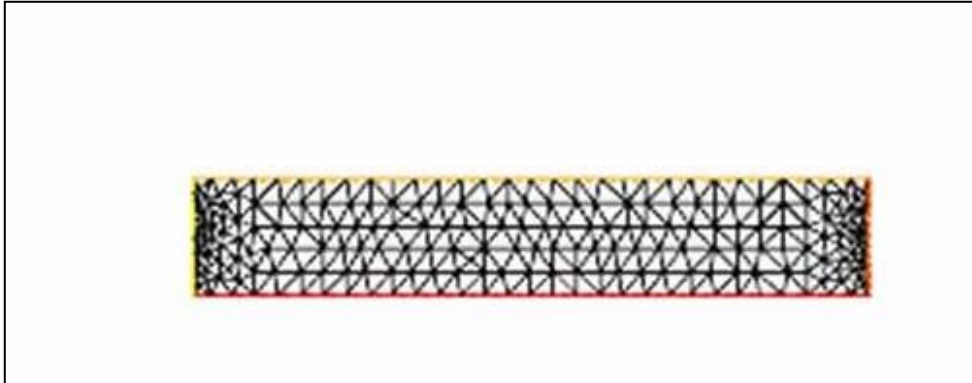
Le domaine de résolution des équations est le domaine  $\Omega$  et son bord  $\Gamma$ . La surface  $\Omega$  est celle d'un rectangle de longueur  $a$ , et de largeur  $b$  données précédemment, et  $\Gamma$  est le périmètre de  $\Omega$  composé des segment A, B, C, D voir la figure suivante:



**Fig. 3.4** domaine de résolution de l'équation de la chaleur.

### **Le maillage du domaine :**

Nous avons utilisé le programme freefem+ pour effectuer le maillage du domaine précédent, en utilisant une triangulation  $30 \times 20$  comme l'indique la figure suivante :



**Fig.3.5** maillage triangulaire du domaine  $\Omega$ .

Après avoir fait le maillage nous allons procéder à la résolution de l'équation précédente, mais avant de traiter le cas évolutif (ou instationnaire) nous allons commencer par le cas stationnaire :

#### **3.4.3. Etude du cas stationnaire :**

Dans cette étape de l'étude on néglige le premier membre de l'équation (b)  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ , donc (b) devient l'équation de Laplace :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0$$

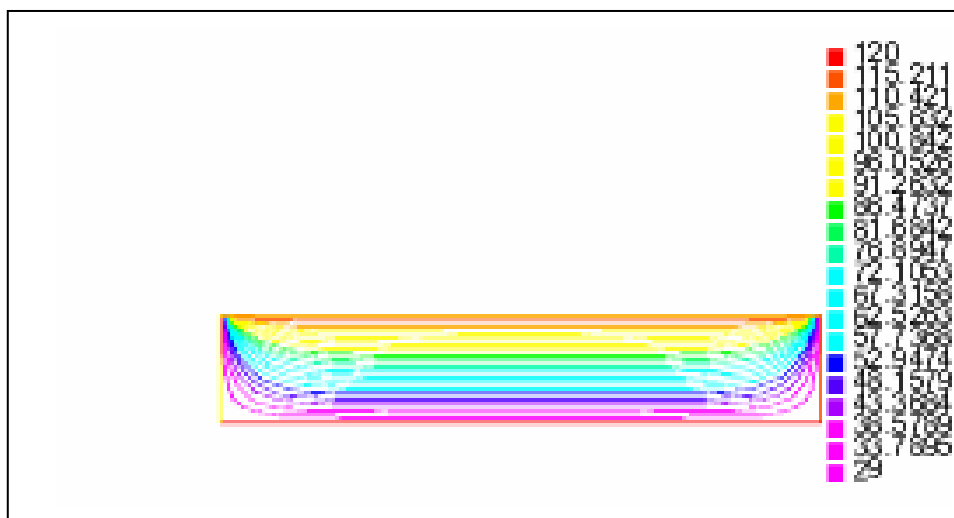
Qui est une problème classique, et il y a plusieurs études de cette équation que pour l'existence et l'unicité de sa solution, ou la résolution [41]. Et Pour résoudre cette équation nous avons utilisé le même programme précédent (Freefem+).

Les conditions aux limites posent beaucoup de problèmes à notre étude, à cause de la difficulté de les trouver de façon convaincante, car la seule borne qu'on peut plus au moins connaître est la condition aux limites de la face C. Mais sur les autres faces on ne peut être sûr de la condition, soit une température fixe, ou un flux nul (adiabatique). Car on ne peut pas savoir si l'isolement est total. Donc il y aura des pertes de chaleur, et généralement le flux de chaleur résultant de ces surfaces sera difficile à déterminer. Dans le cas dépendant du temps le même

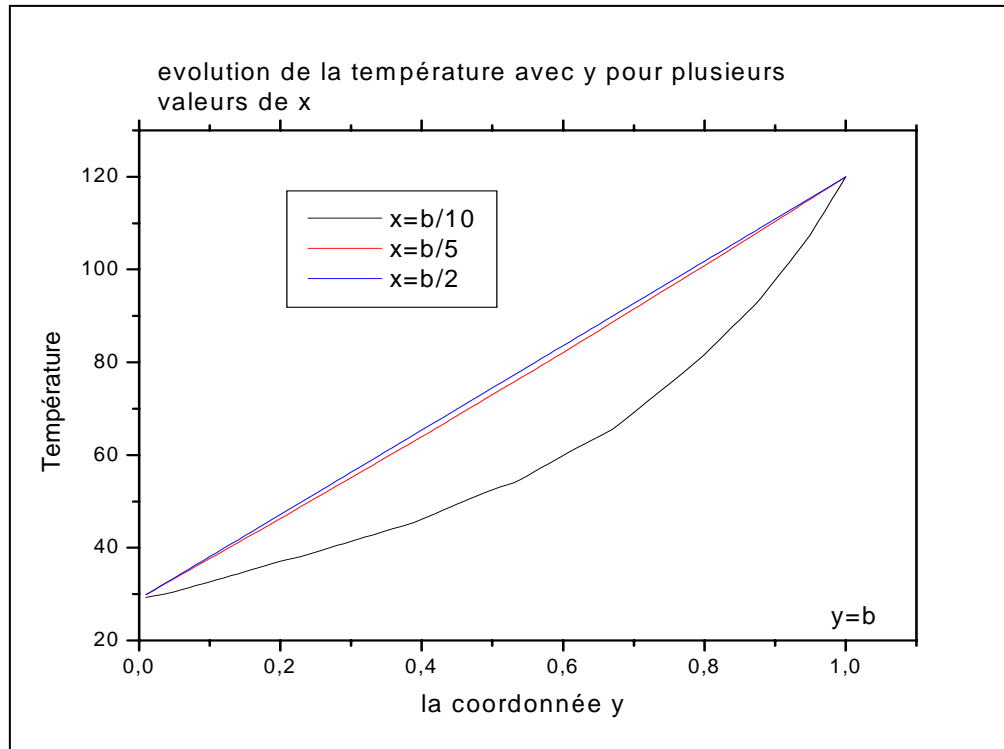
problème sera posé . Nous nous contentons d'étudier des cas simples avec des conditions aux limites classiques pour voir leur influence sur les résultats obtenus et tester le programme de calcul. Pour cela nous allons considérer deux cas:

1. les faces A, B, D sont considérés à température fixe initiale  $T_i=29. \text{ }^\circ\text{C}$ , (Le milieu est considéré faiblement conducteur de la chaleur) et la face C est chauffée à la température fixe de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Les faces B, D sont considérées adiabatiques (du fait de l'isolation avec le polystyrène) donc le flux de chaleur à travers ces surfaces est nul et nous avons :  $\frac{\partial T}{\partial n} = 0$  (n est la normale à la surface) condition de Neumann. Pour la face A on suppose qu'elle est tellement éloignée de la face C que sa température ne change pas au cours de l'expérience et elle reste à la température initiale du milieu  $T_i=29 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sur la face C ou se fera le chauffage la température est fixé à  $T=T_o=120^\circ\text{C}$  (condition de Dirichlet).

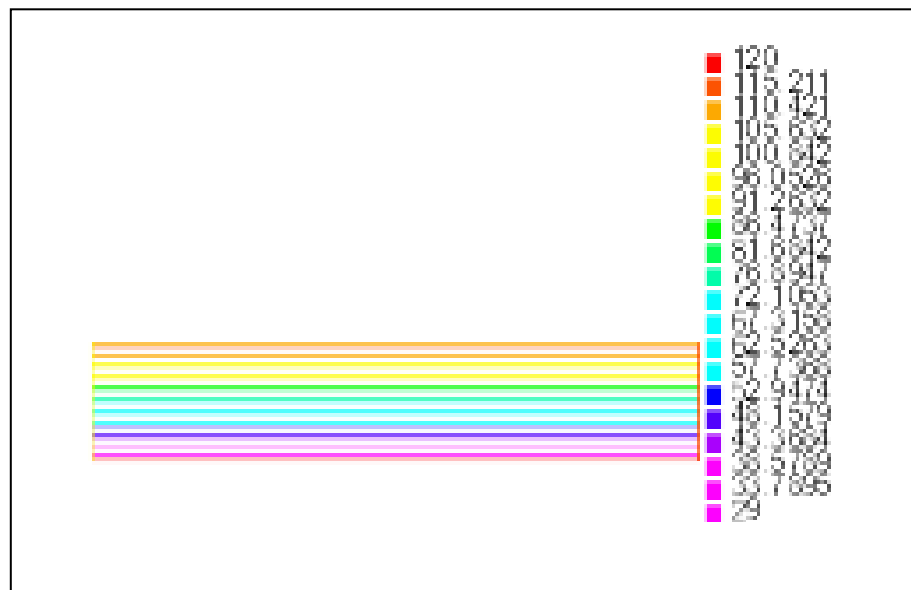
Et après calcul, le programme nous a donné pour les deux cas les courbes suivantes :



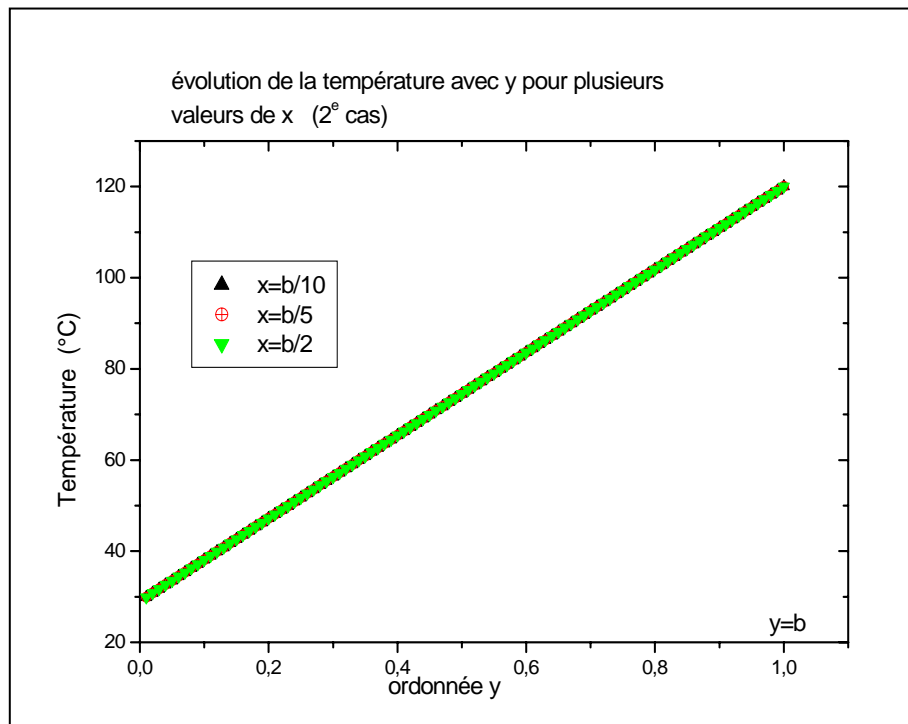
**Fig. 3.6** les courbes d'iso températures lors du cas stationnaire (1<sup>er</sup>cas).



**Fig. 3.7** évolution de la température en fonction de l'ordonnée y pour plusieurs valeurs de x (1<sup>e</sup> cas).



**Fig. 3.8** les courbes d'iso températures lors du cas stationnaire (2<sup>e</sup>cas).



**Fig. 3.9** évolution de la température en fonction de l'ordonnée y pour plusieurs valeurs de x (2<sup>e</sup> cas).

Et on remarque bien la grande influence des conditions aux limites sur les résultats numériques obtenus (en comparant entre les deux cas de conditions aux limites). Par exemple pour le premier cas il y a une différence entre les profils de température pour plusieurs valeurs de x, mais dans le second cas ils sont totalement confondus.

#### 3.4.4. Le cas instationnaire :

Dans ce cas nous résolvons l'équation (b) qui est dépendante du temps et nous allons prendre les conditions aux limites suivantes :

Bous considérons les trois faces A B D toujours adiabatiques par supposition que l'isolation par le polystyrène est parfaite.

**a)** En absence du gel : nous avons deux étapes:

♦ de  $t=0\text{min}$  à  $t=1\text{min}$  il y a application d'un échelon de température. La face C est soumise à une température constante  $T_s=120^\circ\text{C}$ .

♦ Après  $t=1\text{min}$ : on enlève la résistance, et la face C est mise à l'air libre d'où il y a transfert de chaleur par convection avec un coefficient h.

**b)** En présence du gel il y a trois étapes :

- ◆ de  $t=0\text{min}$  à  $t=1\text{min}$ , il y a application d'un échelon de température: La face C est soumise à une température constante  $T_c=120^\circ\text{C}$ .
- ◆ de  $t=1\text{min}$  à  $t=2\text{min}$ , on enlève la résistance chauffante et on laisse la surface de la silicone à l'air libre.
- ◆ après  $t=2\text{min}$ : on enlève la résistance chauffante et on applique le gel dans ce cas ci il y a plusieurs contraintes pour la détermination de la condition à la face C qu'on cite:

Il y a deux modes de transfert de chaleur entre la face C de la silicone et le gel, qui est une substitution de particule solide sous forme de chaînes en plus du fluide excipient (l'eau). Donc nous aurons un transfert de chaleur par évaporation du fluide, qui constitue une autre contrainte qui entre en jeu en plus de l'échange de chaleur entre le gel et l'air libre (convection naturelle) ce qui rend la détermination de la condition à la limite C très difficile.

Pour contourner ces problèmes nous avons essayé de relever expérimentalement l'évolution de la température à la surface du gel, en supposant que la couche du gel est très mince donc la température ne subit pas de changement significatif à travers la couche de gel, et on l'introduit dans le programme de calcul à chaque pas de temps comme une condition au limite de convection à température fixe dans le pas de temps, en supposant le même  $h$  que celui du cas stationnaire.

L'évolution de la température à la surface tirée de la mesure peut être décrite par une loi linéaire (après lissage avec la méthode de vigne qui est basé sur la méthode des moindres carrés) en fonction du temps :

$$T_s=37.5-0.02t.$$

Et cette fonction sera introduite dans le programme de calcul comme une condition à la limite, qui changera avec chaque pas d'itération.

Nous résumons ci-dessous les étapes prises dans le calcul numérique. Nous allons faire la résolution de l'équation de la chaleur dépendante du temps dans deux cas : sans gel, et avec gel.

- Le calcul numérique dans le premier cas se fait en deux étapes :
  - ◆ Dans la première on résout l'équation de la chaleur en prenant la condition initiale de la température  $T_i^1=29.^\circ\text{C}$ , les conditions aux limites sont,  $T=120^\circ\text{C}$  à la surface C, et le flux de chaleur est nul sur les face A, B, D. l'intervalle du temps  $t=0-60\text{s}$

♦ Dans la première on résout l'équation de la chaleur en prenant la condition initiale de la température  $T_i=29.^\circ\text{C}$ , les conditions aux limites sont,  $T=120^\circ\text{C}$  à la surface C, et le flux de chaleur est nul sur les face A, B, D. l'intervalle du temps  $t=0-60\text{s}$

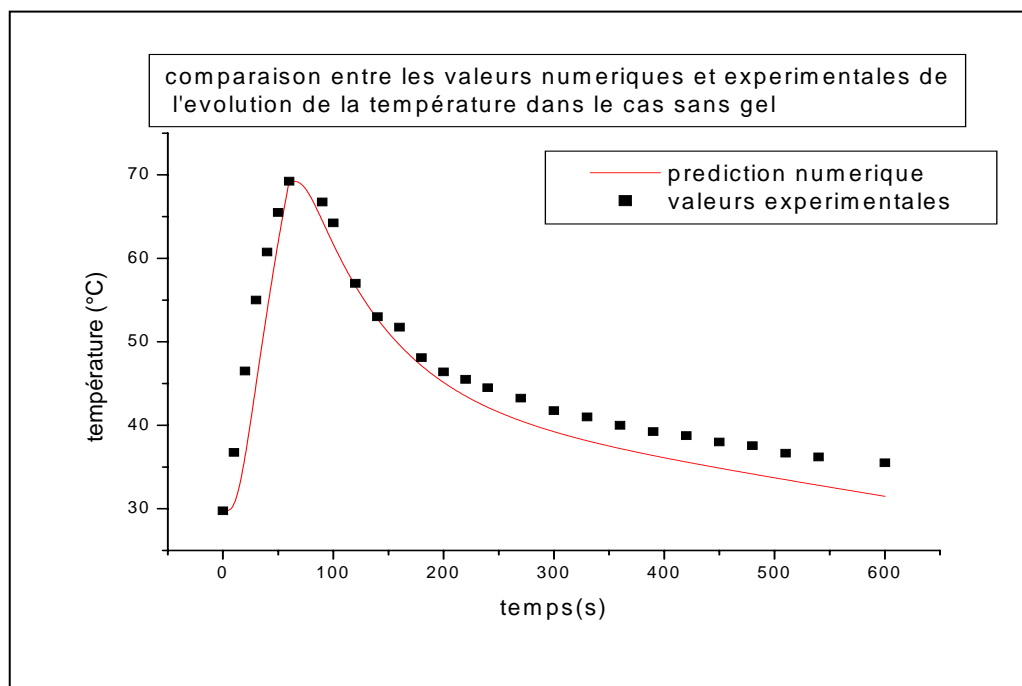
♦ Dans la deuxième étape, on prend la température finale de la première étape comme une température initiale et les conditions au limites sur les faces A, B, D, sont les mêmes, et sur la face C il y a un échange de chaleur par convection de coefficient  $h$ , et la condition s'écrit :

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_f) \text{ Où } T_f \text{ est la température de l'air.}$$

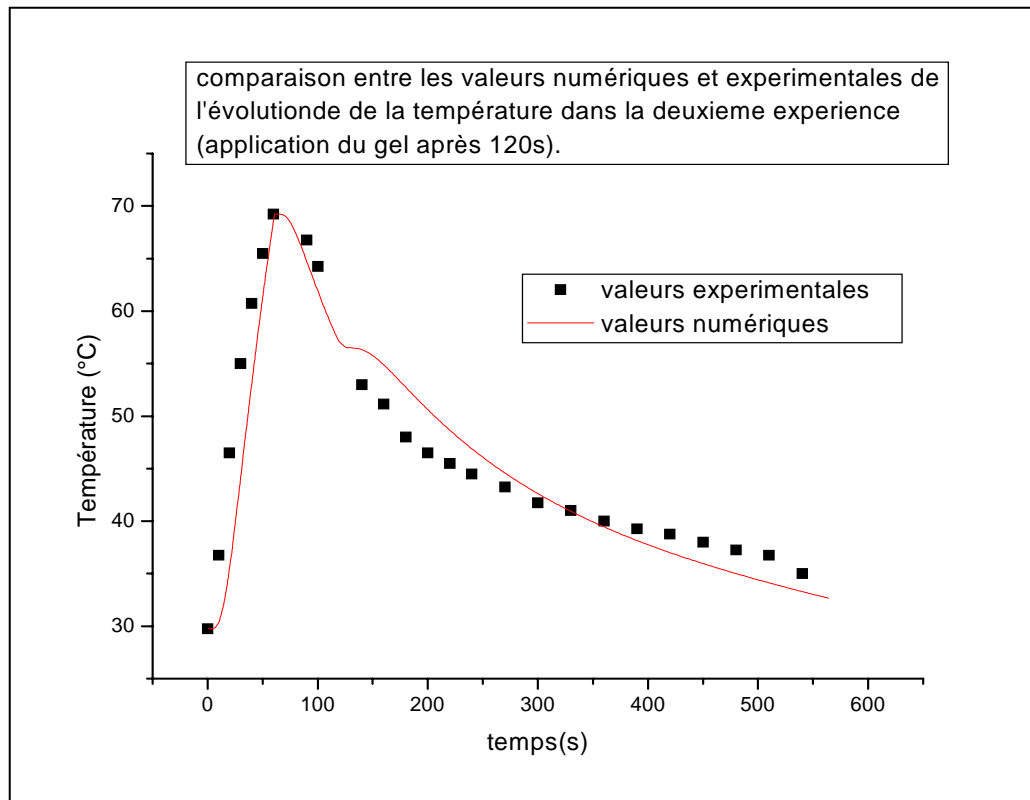
✦ Dans le deuxième cas les résultats numériques de la première étape et la deuxième étape sont les mêmes que dans le premier cas, donc nous garderons les données numériques du premier cas. Mais dans la troisième étape (introduction du gel) la température initiale sera celle enregistrée à la fin de la deuxième étape. Pour les condition au limites, on prend les mêmes pour les faces A, B, D et sur la face C en prend une fonction du temps pour la température :

$$T_s=37.5-0.02t$$

Les résultats obtenus par calcul numérique sont illustrés sur les figures suivantes :



**Fig.3.10** comparaison entre les valeurs numérique et expérimentales (sans gel).



**Fig.3.11** comparaison entre les valeurs numériques et expérimentales pour la 2<sup>e</sup> expérience.

Les résultats montrent une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et numériques, sur quelques intervalles et un certain décalage dans certains intervalles du temps.

Les causes de l'écart entre l'expérience et la modélisation, sont dû à quelques facteurs influents sur le phénomène, qui n'ont pas été pris en compte comme l'imprécision sur la détermination des propriétés thermiques de la silicone, surtout pour la conductivité thermique. Car La conductivité mesurée par la méthode citée ci-dessus, n'est qu'une valeur moyenne et suppose que le matériau est homogène et isotrope. Ce n'est pas le cas en réalité, car notre silicone n'est ni homogène ni isotrope, par la présence de bulles d'air à l'intérieur, qui s'étaient formées lors de la préparation du produit, qui lui donne une certaine porosité et influe de façon significative sur les mesures.

Sans oublier le problème d'obtenir des conditions aux limites précises [3]. A cause de la mise en jeu de plusieurs phénomènes thermiques qui rend la tâche de détermination de ces conditions très difficile, mais laisse la porte ouverte aux prochaines études pour éclaircir le problème.

Nous pouvons aussi utiliser notre travail pour calculer numériquement la conductivité thermique, en faisant le test de plusieurs valeurs de la diffusivité thermique  $\alpha$  (donc différentes valeur de  $k$ ) et voir quelle valeur correspond à un bon accord avec les résultats expérimentaux, ce qui donne une bonne méthode pour avoir la valeur numérique de  $k$ , car ces tests nous permettent de trouver la valeur de  $\alpha$  et puisque  $\rho$  et  $C_p$  sont faciles à déterminer avec une bonne précision, donc on peut déterminer la valeur de  $k$ .

### **3.5. Perspectives:**

Dans les prochaines études nous allons détailler d'avantage les propriétés thermiques des gels en étudiant plusieurs types de gels, tout en essayant de trouver une relation entre la composition chimique du gel, et sa capacité de refroidissement pour avoir un meilleur conditionnement de ces produit.

On pourra essayer de voir le transfert thermique bidimensionnel, en mettant une série de thermocouples dans la direction horizontale, pour mieux connaître les conditions aux limites à la surface qui sont mal connue à ce temps.

### **3.6. Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons procédé à une étude thermique d'un gel pharmaceutique, lors de son application sur la peau humaine (remplacée par de la silicone). Et après l'étude expérimentale qui n'a pas été complète à cause des problèmes que nous avons cités précédemment, nous avons constaté le pouvoir apaisant du gel, par comparaison entre l'évolution de la température avec et sans application du gel sur la silicone chauffée auparavant. Nous avons montré la capacité du gel à arracher une quantité de chaleur importante. L'étude numérique que nous avons entreprise pour comparer les résultats expérimentaux a été satisfaisante, mais il est important d'étudier les conditions aux limites du problème pour avoir de meilleurs résultats dans l'avenir.

Donc les gels pharmaceutiques destinés au traitement des brûlures, présentent un sujet de recherche très laborieux à cause des propriétés thermiques et rhéologiques de ces substances qui leur donnent une grande importance dans le domaine d'élaboration des médicaments.

# Chapitre 4

## ***CHAPITRE 4 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES GELS PHARMACEUTIQUES***

### **4.1. Introduction :**

Les gels sont des substances particulières, ayant une structure moléculaire en chaînes solides qui emprisonnent un liquide [2].

L'état des chaînes moléculaires du gel définit son comportement et sa rhéologie. Si les chaînes sont plus rigides, le gel se comporte comme un solide, (comme le cas du caoutchouc), et si ses chaînes sont dispersées le gel perd sa structure et s'écoule librement ; ce qui le place dans une position intermédiaire entre les solides et les liquides.

Pour ces raisons le gel constitue un corps complexe, donc un sujet qui intéresse la rhéologie.

La compétition entre la tendance solide qui est la rigidité des chaînes moléculaires, et liquide présentée par le solvant caractérise sa viscosité. Si la première l'emporte la viscosité tend vers l'infini et on parle de la transition sol gel, et si la deuxième l'emporte la structure du gel s'écroule et le gel se comporte comme un liquide.

Les paramètres qui contrôlent ces changements sont diverses, dont la concentration, la température, la composition chimique, la structure du réseau polymérique. Dans notre étude on va s'intéresser à l'influence de la concentration et de la structure de la chaîne polymérique du gel sur le comportement rhéologique.

Donc l'objectif de notre étude [42], est de faire des études rhéologiques sur deux gels pharmaceutique.

L'objectif de la première étude, est de compléter l'étude du premier gel utilisé dans le chapitre 3, pour lui faire une étude rhéologique. La deuxième concerne une étude rhéologique plus généralisée que la première, à cause de la difficulté d'étudier le premier gel au moyen de notre rhéomètre, et pour mieux voir les caractéristiques rhéologiques

des gels. Elle consiste à prendre plusieurs concentrations des gels et à étudier leur comportement rhéologique,  $\tau = f(\dot{\gamma})$  et  $\eta = g(\dot{\gamma})$  à l'aide d'un rhéomètre. Pour la préparation de nos solutions nous utilisons deux types différents de mélangeurs. Un agitateur mécanique à pales tournant à grande vitesse et un autre magnétique ayant l'avantage de ne pas altérer les liaisons moléculaires à l'intérieur de la solution.

Nous allons comparer les résultats pour les deux types d'agitateurs, pour voir l'influence de la concentration volumique, puis la structure sur le comportement rhéologique  $\tau$  et  $\eta$  en fonction de  $\dot{\gamma}$ .

Les résultats expérimentaux obtenus seront modélisés par des lois de comportement connus, pour voir laquelle qui décrit mieux notre gel.

## **4.2. Protocole expérimental :**

La première expérience est la caractérisation rhéologique du gel utilisé dans le chapitre 3. Elle va se faire directement sur le gel car il n'y a pas moyen de faire des changements de concentration sur le gel puisqu'il n'est pas soluble dans l'eau.

La deuxième expérience concerne la préparation des solutions, et leur étude rhéométrique.

Les gels utilisés dans nos expériences sont des produits pharmaceutiques. Le premier est un produit de la firme de Sidal utilisé au chapitre 3, le deuxième est un pack thermogel du nom de First Aid. C'est un produit de la firme belge Good Mark. Nous avons réalisé notre expérience dans le laboratoire de rhéologie « essais dynamique » à l'institut de physique à l'USTHB.

### **4.2.1 Préparation à l'étude rhéologique du pack thermogel**

#### ***i. Le produit utilisé :***

On utilise dans nos expériences un pack thermogel appelé First Aid (produit de la firme belge Good Mark) qui présente un double effet : absorption de la chaleur pour abaisser la température dans le cas des fièvres ou augmentation pour soigner les douleurs musculaires.

Vu la solubilité du gel dans l'eau et la difficulté de faire l'étude sur le gel pur par le moyen de notre rhéomètre, le Low Shear 40, car il fonctionne à faibles vitesses de cisaillement, nous nous sommes résolus à le faire diluer en préparant plusieurs solutions à plusieurs concentrations.

**ii. Préparation des solutions :**

Dans la préparation des solutions, nous utilisons des concentrations volumiques.

Nous prenons le sachet de gel, et nous faisons un petit trou, puis on fait entrer doucement la seringue tout en pressant les bords de cet orifice, afin d'éviter l'entrée des bulles d'air puis on aspire un volume choisis du gel 1ml, 2ml, 5ml et 10ml. Nous mettons cette quantité de gel dans un bêcher gradué et nous complétons par de l'eau distillée jusqu'à un volume de 100ml :

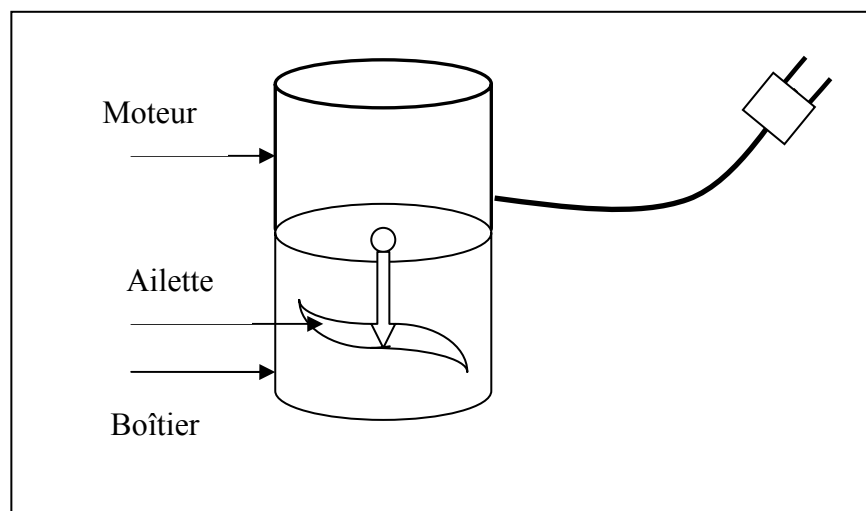
D'où la concentration volumique ou pourcentage volumique

$$C = \frac{\text{volume du gel dissout}}{\text{volume totale(eau + gel)}}$$

Le gel est maintenant trempé dans l'eau, mais il ne se dissout pas automatiquement (spontanément), donc on doit le mélanger. Mais comment le faire, pour préserver la structure du gel. Pour cela nous allons essayer deux types de mélangeurs ou agitateurs Debab [43].

**✦ Mélangeur mécanique ou mélangeur à pales :**

C'est un agitateur domestique (Moulinex) connu dans la préparation des mayonnaises, crème, ...etc.



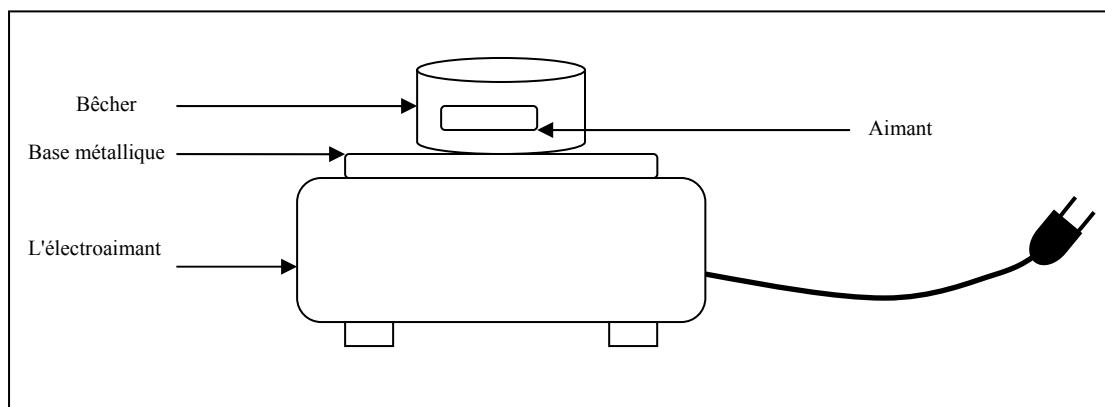
**Fig. 4.1** schéma du mélangeur (mixeur) domestique.

Son principe de fonctionnement est simple, un moteur fait tourner les ailettes à grande vitesse afin de mélanger le produit dans le boîtier pendant une courte durée (quelques minutes).

#### ✦ **Mélangeur magnétique :**

Le principe est très différent du premier. L'appareil est un électroaimant qui produit un champ magnétique, le mélange se fait de la manière suivante :

On prend la solution à mélanger dans un bêcher, puis on met à l'intérieur un petit aimant naturel sous forme de barre. On pose le bêcher sur la base métallique de l'appareil, et on le met en marche.



**Fig.4.2** Schéma de l'agitateur magnétique.

Le champ magnétique de l'électroaimant produit un couple de forces sur l'aimant, et le fait tourner. On peut contrôler la vitesse de rotation de l'aimant par modification du champ magnétique de l'électroaimant en augmentant l'intensité du courant électrique. Cette méthode est meilleure parce qu'elle n'altère pas la structure du gel, et se fait lentement (pendant des heures).

#### ✦ **Préparation de nos solutions par agitation mécanique :**

Dans cette partie on a préparé quatre solutions de gel, en mettant le mélange de gel dont le volume a été choisi à 1ml ou 2ml ou 5ml ou 10ml puis complété par de l'eau distillée jusqu'à 100ml. On met en marche l'agitateur pour quelques minutes. Les solutions obtenues sont mises

dans des flacons de verre puis laissées au repos à plus de 24H avant l'utilisation.

✦ **Préparation des solutions par agitation magnétique :**

Dans cette partie on prépare six solutions de concentration à 1%, 2%, 5%, 10%, 15% et 20%. On procède de la même façon que précédemment sauf que dans ce cas on dépose préalablement l'aimant dans le bêcher avant de mettre le gel et l'eau. Puis on met en marche l'appareil d'agitation à la vitesse souhaitée, pour quelques heures jusqu'à l'homogénéisation des solutions, que nous mettrons ensuite dans des flacons en verre. On les laisse au repos pendant plus de 24h avant utilisation.

**4.2.3. Quelques remarques sur les mélanges obtenues :**

Même à l'œil nu (et qui sera vérifié plus tard avec l'expérience) on peut observer :

Les solutions sont d'autant plus visqueuses avec l'augmentation de la concentration, les solutions s'écoulent plus lentement, et si on applique une agitation ils s'amortissent rapidement. Les solutions de gels faites par agitation magnétique sont plus visqueuses (de façon significative) que ceux faites par agitation mécanique pour la même concentration.

Dans le cas des solutions à grande concentration 10%, 15%, 20%. on ne peut parler de solution de gel mais d'un vrai gels car il commence à avoir les apparences connus d'un gel avec sa surface libre non horizontale pour  $C=20\%$  d'où on peut parler à partir 15%, et 20% que laquelle le réseau polymérique parvint à emprisonné ou absorber l'eau et prendre du volume donc ont peut parler d'un gonflement du gel [22].

### 4.3 Présentation du matériel d'expérience :

#### *Le rhéomètre Low Shear 40.*

Après avoir élaboré nos produits (solution, et gels) nous allons les faire tourner en utilisant un rhéomètre du type couette (voir annexe 1 pour le principe de fonctionnement). Le low shear 40.



**Fig. 4.3** image du rhéomètre low shear 40 et ses accessoires.

Le LS 40 est un rhéomètre rotatif, il opère par le principe d'écoulement de couette (voir annexe), en utilisant un cylindre intérieur fixe, et extérieur tournant voir Fig. (4.5).

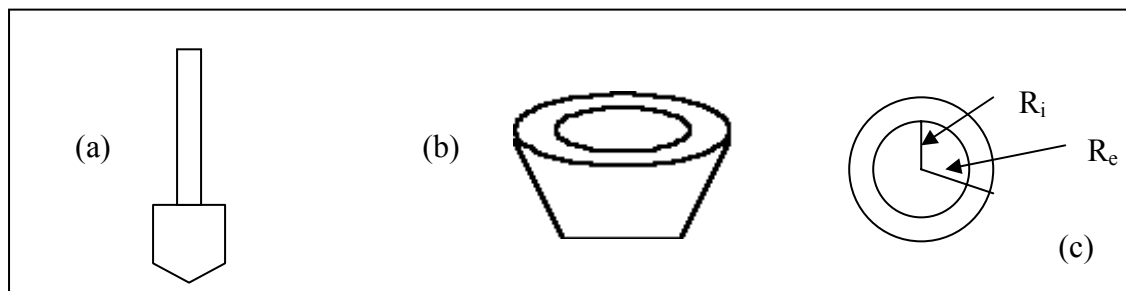
Et le but de ses mesures est d'obtenir des informations sur la nature d'écoulement et la rhéologie des substances testées.

Plusieurs informations concernant la substance test peuvent être obtenues qui sont les suivantes :

- La viscosité.
- La contrainte de cisaillement.
- La torsion.
- La température.

Et le système de mesure comprend le bouchon de mesure (a), et la coupe de mesure (b), et le LS 40 contient plusieurs systèmes de mesure qui se différencient par le rayon intérieur  $R_i$  (bouchon) et le rayon extérieur  $R_e$  (coupe), et l'hauteur du bouchon  $L$ .

Dans nos expériences, nous avons utilisé le système de mesure DIN 412, dont les caractéristiques sont les suivantes:  
 $R_i=6\text{mm}$ ,  $R_e=6.5\text{mm}$ ,  $L=18\text{mm}$ . Voir fig. (4.4)



**Fig.4.4** le système de mesure du rhéomètre.

#### 4.4. Résultats de l'expérience :

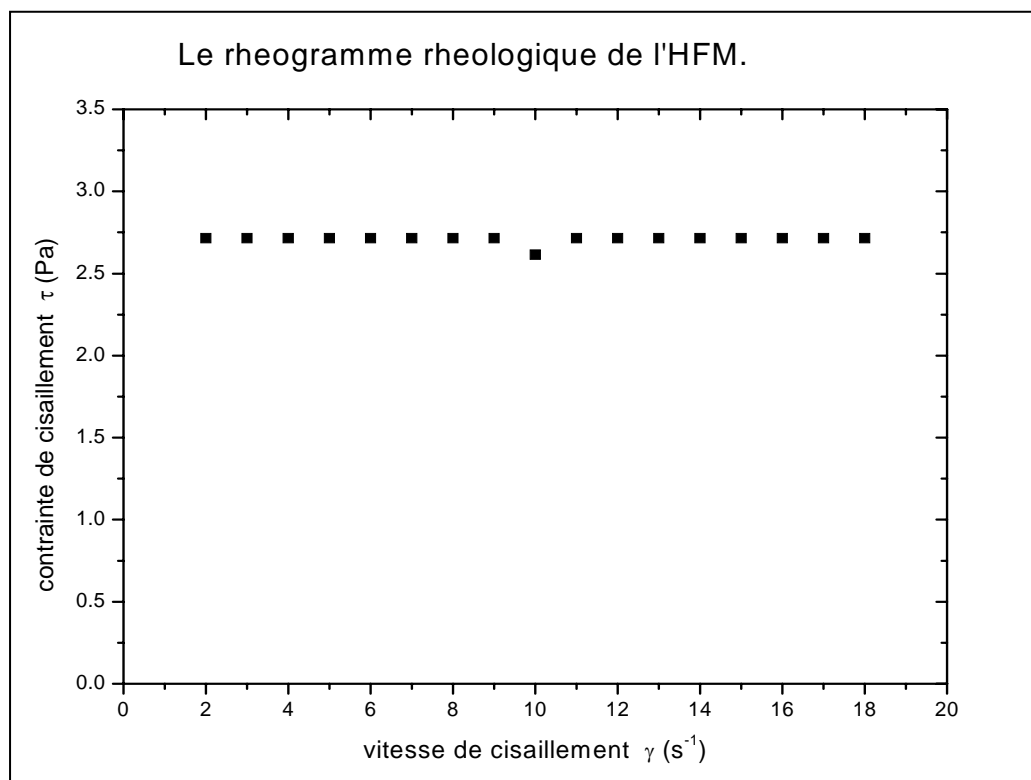
Nous avons entrepris notre étude expérimentale, en suivant la même démarche que les travaux des références Boucenna et Al [44], [45], et Merbouh [46].

Et Après avoir fait toutes les mesures expérimentales nécessaires pour notre étude nous avons obtenus les résultats suivants :

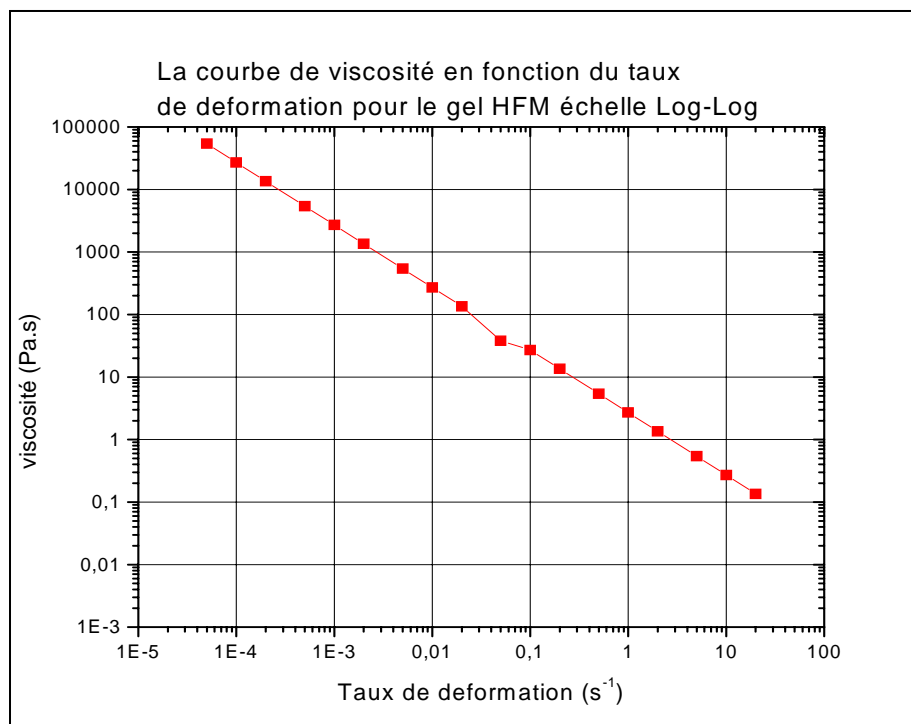
##### 4.4.1 Résultats de l'HFM :

Dans ce cas, l'expérience a montré qu'on ne peut dépasser une certaine valeur de la vitesse de cisaillement, au dessus de la quelle le gel se solidifie complètement, et bloque le système de mesure du rhéomètre ; ce qui nous a privé de connaître le comportement rhéologique du gel HFM à des valeurs supérieures (contrairement au deuxième gel) de  $\dot{\gamma}$ .

Les courbes de la contrainte de cisaillement  $\tau = f(\dot{\gamma})$  et la viscosité  $\eta = f(\dot{\gamma})$  sont présentées sur les figures suivantes :



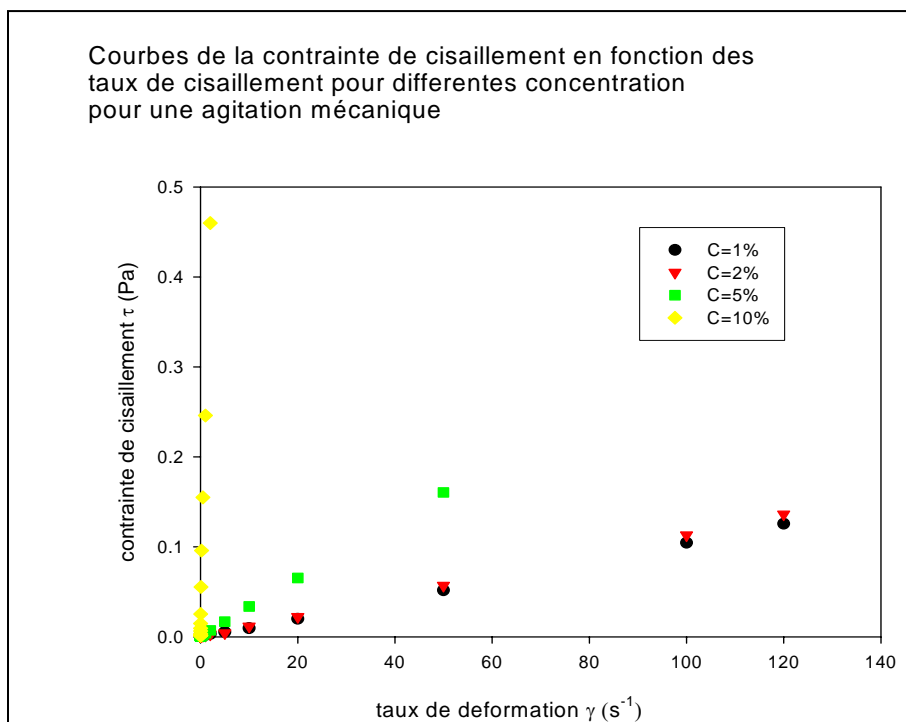
**Fig. 4.5** rhéogramme du gel HFM.



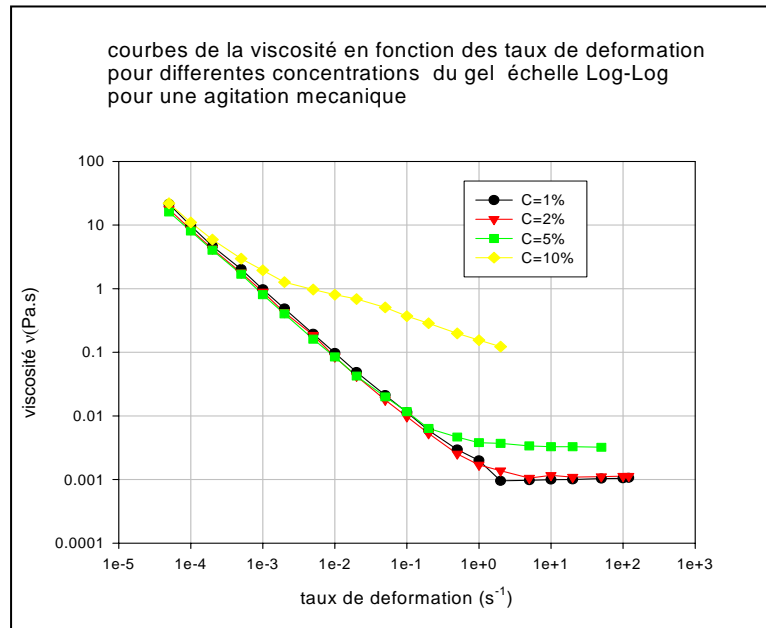
**Fig. 4.6** courbe  $\eta = f(\dot{\gamma})$  pour le gel HFM

#### 4.4.2 Résultats pour les solutions du second gel préparées par agitation mécanique :

Les résultats sont présentés sur la courbe suivante de la contrainte de cisaillement.



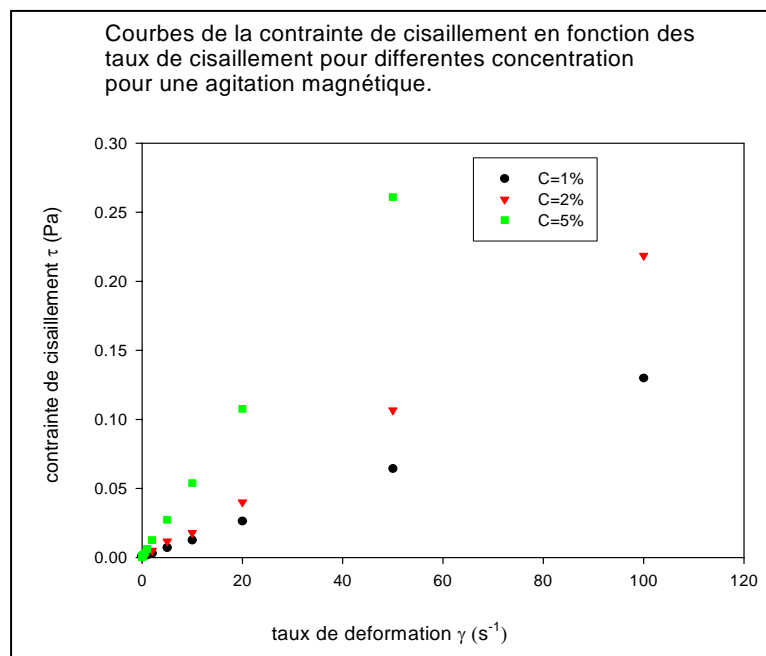
**Fig. 4.7** rhéogrammes des solutions du gel agité mécaniquement.



**Fig.4.8** courbes de la viscosité agit mec.

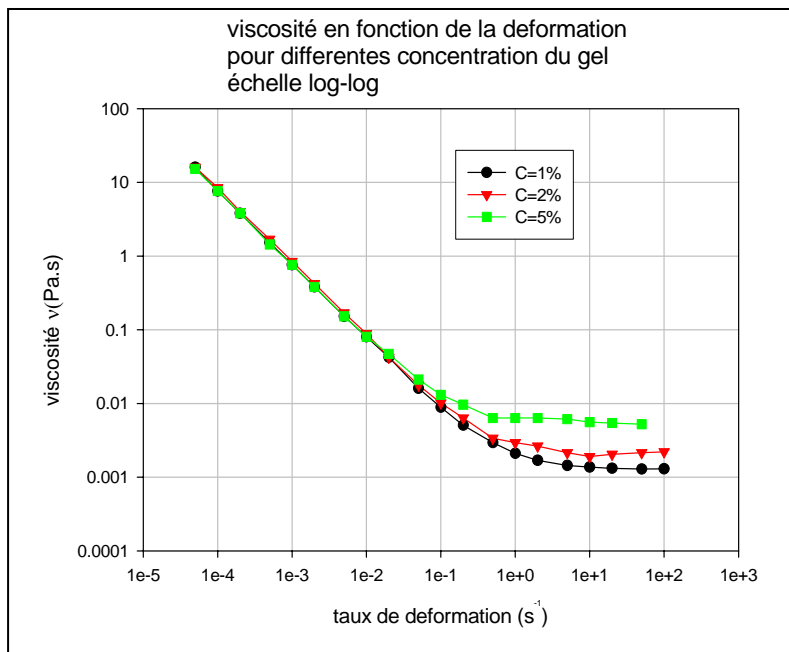
### 4.4.3 Résultats pour les solutions préparées par agitation magnétique :

On n'a pas pu avoir des résultats pour la concentration à 10% car notre rhéomètre, à faibles cisaillements n'a pu faire tourner la solution. D'où on se contente des résultats de 1%, 2%, 5% :



**Fig.4.9** comportement des solutions de gel faites par agitation magnétique.

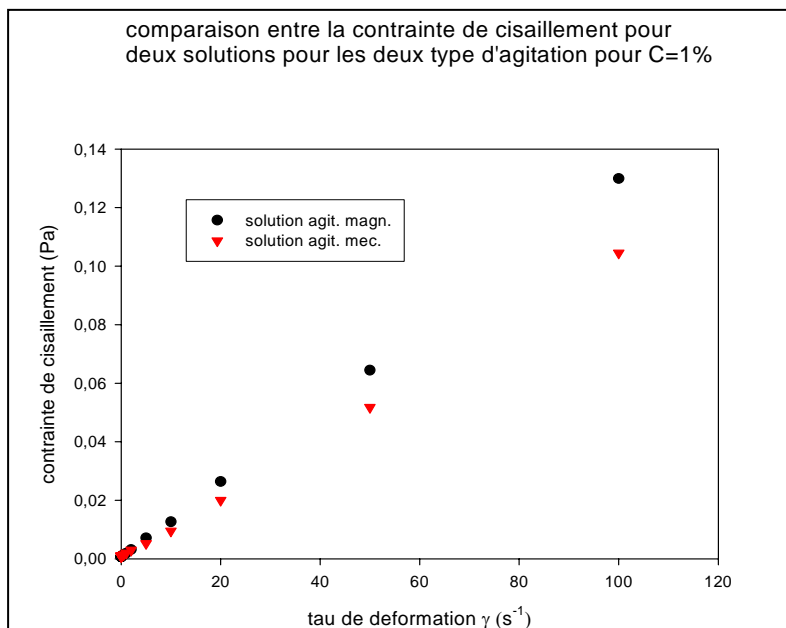
Et pour la viscosité nous avons obtenu :



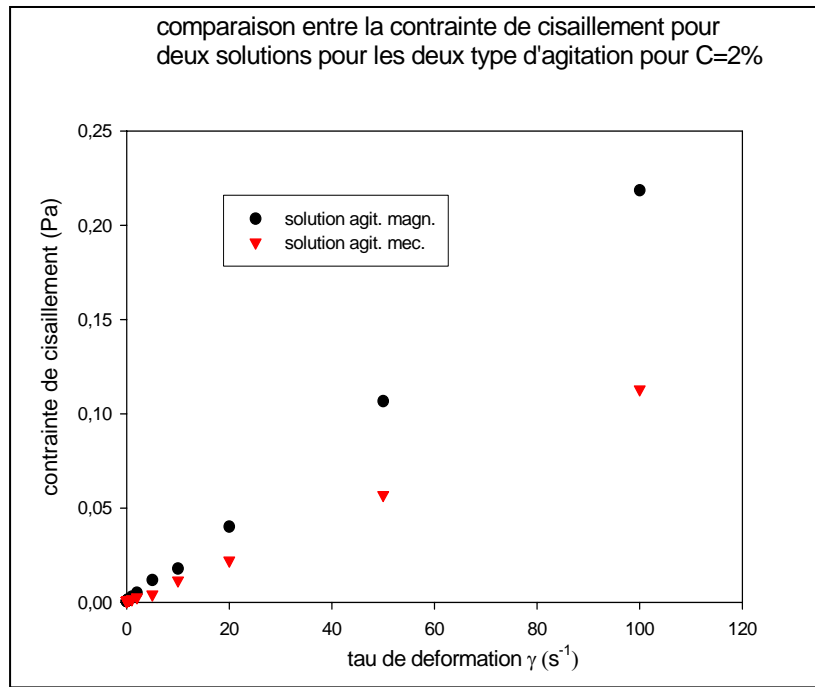
**Fig.4.10** courbes de viscosités pour agit. magn.

#### 4.4.4 Comparaisons entre les rheogrammes:

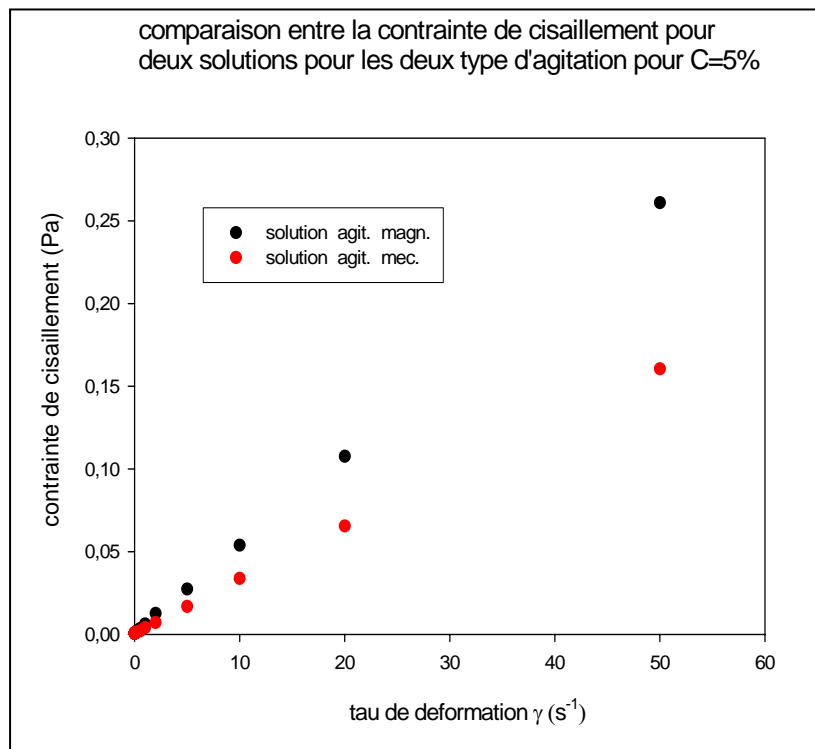
Les graphes suivants présentent une comparaison entre les courbes de contraintes de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les deux types de solution (agitation mécanique et magnétique) pour les concentrations, 1%, 2%, 5% :



**Fig. 4.11** comparaison entre les rhéogrammes (agit mec. Agit. Magn.) C=1%.



**Fig.4.12** comparaison entre les rhéogrammes (agit mec. Agit. Magn.) C=2%.



**Fig.4.13** comparaison entre les rhéogrammes (agit mec. Agit. Magn.) C=5%

## 4.5. Discussion des résultats:

Après avoir terminé notre caractérisation rhéologique, les résultats que nous avons obtenus montrent une bonne cohérence et ressemblent aux résultats déjà trouvés dans la littérature [46], [47].

Nous avons présenté les deux courbes de contrainte de cisaillement et de viscosité, pour nous permettre de mieux distinguer les propriétés des fluides étudiés. Nous remarquons que les courbes de la contrainte de cisaillement ont des pentes croissantes avec l'augmentation de la concentration, le graphe présente une courbure à faible taux de cisaillement, alors que vers les grandes valeurs il se comporte comme une droite. De même que pour les graphes de viscosité on constate qu'elle chute rapidement pour les faibles valeurs du taux de cisaillement puis se stabilise vers une valeur limite pour les valeurs élevées. La valeur limite de la viscosité croît avec l'augmentation de la concentration pour les deux types de solution en accord avec la pente fixe des courbes de contrainte de cisaillement.

De ce qui précède on déduit que nos solutions se comportent comme des fluides non newtoniens, car la viscosité n'est pas constante, avec un caractère rhéofluidifiant à faibles taux de cisaillement. Et il existe une région où la viscosité se stabilise (plateau) pour les valeurs élevées du taux de cisaillements, cette valeur est appelée viscosité limite  $\mu_{\infty}$ .

Ce comportement des fluides s'explique par l'existence d'une structure qui résiste aux faibles cisaillements, Midoux [32], parce que la viscosité du fluide est élevée. Cette structure se casse à partir d'une certaine valeur du taux de cisaillement, pour laisser les particules du gel emportées par le liquide solvant, d'où la présence d'un comportement newtonien à grandes valeurs du taux de cisaillement.

L'augmentation de la viscosité en fonction de la concentration, s'explique par le fait que lorsque la concentration augmente le milieu devient moins dispersé. Il y a donc augmentation du frottement, d'où une plus grande résistance à l'écoulement et une élévation de la viscosité voir Midoux [32].

Nous allons maintenant faire la comparaison, entre le comportement rhéologique des deux types de solutions mélangées de façon mécanique et magnétique. Nous constatons que pour les trois concentrations 1%, 2%, 5%, il y a une grande différence entre les pentes des rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . La viscosité limite est aussi différente comme on le montre avec les valeurs suivantes.

Concentration (%)	$\mu_{\infty}$ (mec.) mPa.s	$\mu_{\infty}$ (magn.) mPa.s
1%	1.06	1.30
2%	1.13	2.21
5%	3.21	5.24

**Tableau 4.1** comparaison entre les valeurs de la viscosité infini pour les deux type de solution

Ces résultats indiquent l'influence majeure de la structure du fluide sur son comportement rhéologique. Car pour la même concentration de ces solutions il y a une différence de la viscosité, ce qui indique que la méthode de préparation des solutions influe sur les liaisons intermoléculaires, nous pensons que le mélangeage mécanique exerce de grandes forces de cisaillement, ce qui casse ces liaisons et disperse les molécules du gel, et conduit à l'effondrement de la structure puis les particules s'écoulent librement [32]. En revanche on pense que l'agitation magnétique exerce de faibles forces de cisaillement, le mélange se fait plus lentement ce qui n'altère pas la structure et les liaisons du gel, d'où la viscosité est plus élevée.

Dans le cas du HFM nous avons obtenu des résultats incomplets a cause de la grande résistance qu'exerce ce gel sur les cylindres ce qui conduit à l'arrêt total des cylindres après une certaine valeur du taux de cisaillement. L'allures des rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , et de la viscosité  $\eta$  (observation du caractère rhéofluidifiant) ressemblent a celle des solutions du pack thermogel, mais on ne peut savoir plus (par exemple sur la viscosité limite) car nous n'avons pas pu arriver aux grandes valeurs de  $\dot{\gamma}$ .

De ce qui précède on déduit que le gel à une structure moléculaire propre, qui le différencie d'une solution dispersée, et nous avons constaté cette propriété avec la différence entre les rhéogrammes (et la viscosité) entre les solutions préparées par les différentes méthodes de mélangeage.

## 4.6. Optimisation des données expérimentales :

### 4.6.1 Introduction :

Une autre étape du traitement des données expérimentales précédentes, consiste à faire un lissage, pour trouver les lois mathématiques qui contrôlent le comportement de ces gels.

La construction de ces lois est très utile car elles fournissent un bon moyen de résumer les propriétés d'écoulement des fluides, et de leur rhéologie [48]; ce qui aide beaucoup le travail de modélisation analytique ou numérique afin de déduire convenablement le champ de vitesse ou la température du fluide surtout dans le cas non newtonien.

Les rhéogrammes  $(\tau - \dot{\gamma})$  obtenus par les expériences précédentes faites sur les gels étudiés, montrent que ces fluides ont un seuil d'écoulement, avec un comportement rhéofluidifiant à faible valeurs de  $\dot{\gamma}$ , et un comportement quasiment newtonien à grandes valeurs de  $\dot{\gamma}$ .

À partir des résultats expérimentaux obtenus pour les deux gels, nous proposons de modéliser le comportement rhéologique des gels par des lois rhéologiques paramétriques que nous avons choisies [49], vu leur grande utilisation dans la littérature, et qui peuvent mieux décrire le comportement rhéologique de nos substances. Les paramètres du modèle sont obtenus par minimisation de l'écart quadratique entre les valeurs de l'expérience et les valeurs de prédiction théorique. Nous avons choisi les lois suivantes :

- Loi d'Herschel Bulkley:  $\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$
- Loi de Casson généralisée:  $\tau = \tau_0 + \mu_\infty \dot{\gamma} + k\dot{\gamma}^n$
- Loi de Robertson Stiff :  $\tau = A(B + \dot{\gamma})^C$
- Loi de Cross:  $\tau = \left[ \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (\beta\dot{\gamma})^n} \right] \dot{\gamma}$
- Loi de Williams Carreau :  $\tau = \left[ \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{(1 + \beta^2 \dot{\gamma}^2)^n} \right] \dot{\gamma}$

Toutes ces lois se définissent par des paramètres caractéristiques qui différencient un fluide d'un autre.

Après définition de la fonction mathématique  $\tau_{the}(\dot{\gamma}, p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_m)$  dépendant des paramètres  $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_m$ . (Les  $p_i$  sont les paramètres du modèle) la minimisation de l'écart quadratique entre  $\tau_{the}$  et  $\tau_{exp}$  pour les N points expérimentaux où :

$\tau_{exp}$  : Les valeurs expérimentales de la contrainte de cisaillement

$\tau_{the}$  : Les valeurs calculées à partir du modèle théorique.

### 4.6.2 Optimisation numérique :

La détermination des paramètres du modèle, consiste à chercher les valeurs des  $m$  paramètres  $p_i$  qui rend la différence quadratique suivante minimale :

$$r(p_1, \dots, p_i, \dots, p_m) = \sum_{j=1}^N \left[ \tau_{the.j}(p_1, \dots, p_i, \dots, p_m, \dot{\gamma}) - \tau_{exp.j}(p_1, \dots, p_i, \dots, p_m, \dot{\gamma}) \right]^2 = \sum_{j=1}^n (\phi(j))^2$$

Les algorithmes non linéaires, permettant d'optimiser  $r(p_1, \dots, p_i, \dots, p_m)$ , se basent sur des méthodes itératives. Celui que nous avons utilisé est l'algorithme de Vigne [50], qui consiste à faire le développement limité de la fonction  $\phi$  et  $r$  du premier ordre :

$$\phi_k(x_i + dx_i) = f_k(x_i) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial f_k(x_j)}{\partial x_j} dx_j \quad k=1, \dots, N$$

D'où d'après la fonction  $r$  à minimiser

$$r(x + dx) = \sum_{k=1}^N \left( f_k(x_i) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial f_k(x_j)}{\partial x_j} dx_j \right)^2$$

$x$  étant fixé, la quantité précédente dépend de  $dx_j$ , et au minimum nous aurons :

$$\frac{\partial r(x)}{\partial (dx_j)} = 0$$

Après dérivation du système on aboutit au système linéaire suivant :

$$\sum_{k=1}^N \left( f_k(x_i) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial f_k(x_j)}{\partial x_j} dx_j \right) \frac{\partial f_k(x_j)}{\partial x_j} = 0 \quad k=1, \dots, N$$

Le vecteur  $(dx_1, \dots, dx_N)$  est le vecteur correcteur qui est obtenu en résolvant le système linéaire suivant :

$$Y \Delta x = Z$$

Où :

$$Y_{ij} = \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_k(x)}{\partial x_i} \frac{\partial f_k(x)}{\partial x_j}$$

$$Z_i = -\sum_{k=1}^N f_k(x) \frac{\partial f_k(x)}{\partial x_i}$$

L'avantage de la méthode précédente, c'est qu'elle permet à partir d'un vecteur de paramètres initial  $\mathbf{x}^{(0)}$ , de construire une suite décroissante donc il n'y aura pas de risque de divergence de solution, il converge vers le vecteur de solution minimale.

### 4.6.3. Calcul du coefficient de dispersion :

La précision du calcul des valeurs théoriques par rapport aux points expérimentaux, est donnée par le calcul du coefficient de dispersion suivant [48] :

$$\text{Disp} = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N \left( \frac{\tau_{the}^i - \tau_{exp}^i}{\tau_{exp}^i} \right)^{1/2} \right)^2 \cdot 100$$

N : nombre de points expérimentaux.

$\tau_{the}^i$  : Les valeurs théoriques de la contrainte de cisaillement.

$\tau_{exp}^i$  : Les valeurs expérimentales de la contrainte de cisaillement.

Si ce coefficient tend vers 0 le modèle est bon, et s'il tend vers 1 le modèle est mauvais.

### 4.6.4 Application :

En utilisant nos résultats expérimentaux sur le gel HFM, la solution du pack thermogel agitée mécaniquement, et la solution agitée magnétiquement, nous avons modélisé les courbes d'écoulement ( $\tau - \dot{\gamma}$ ) par des modèles empiriques et structuraux que nous avons choisis. Les résultats sont présentés sous forme de lissage des rhéogrammes ( $\tau - \dot{\gamma}$ ).

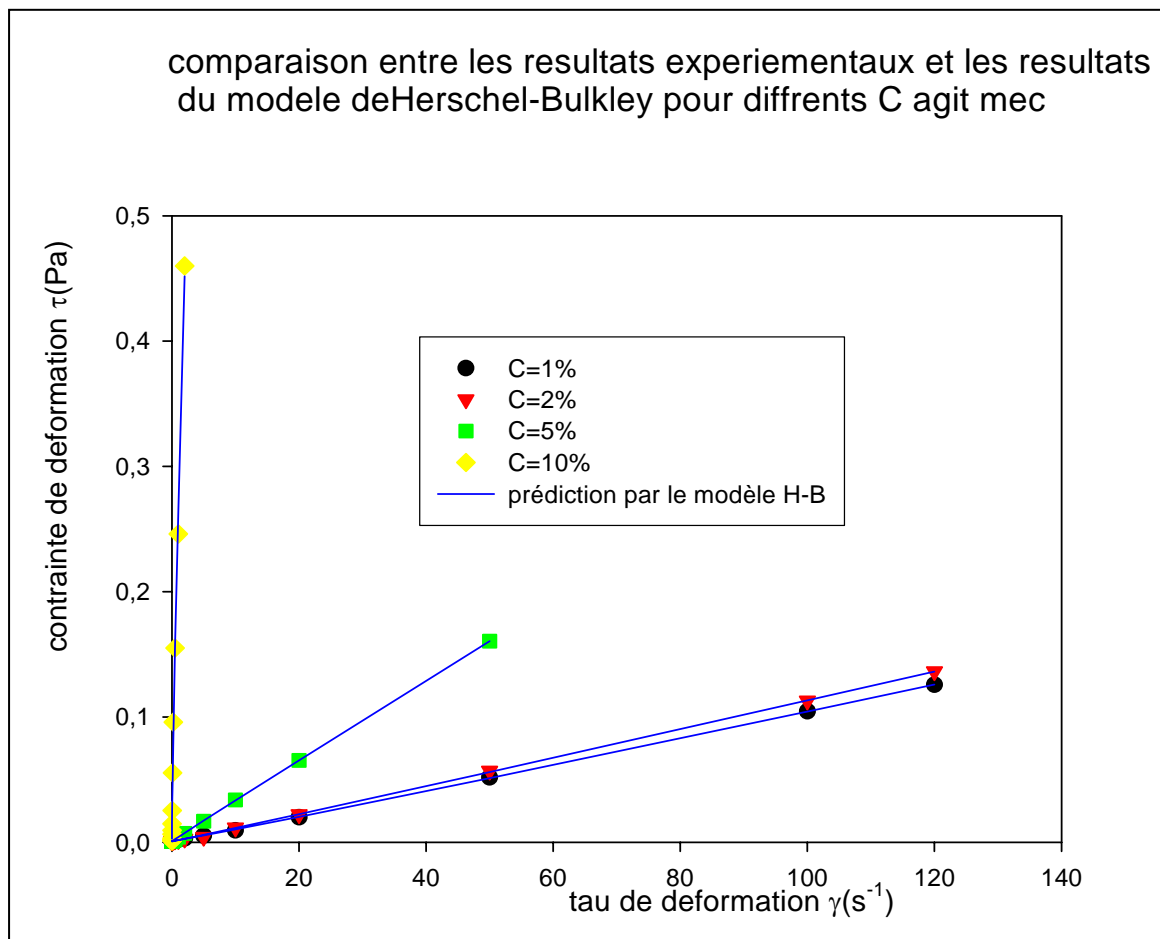
Pour les trois gels utilisés, la présentation des paramètres de chaque modèle dans des tableaux accompagnés.

***i. Modélisation de la solution du pack thermogel agité mécaniquement :***

***i.1 : Modèle d'Herschel Bulkley.***

paramètres	C (%)	1%	2%	5%	10%
$\tau_c$ (mPa)		0.712	0.719	0.732	2.60
$K$ ( $10^{-3}$ )		0.88	1.02	3.37	262.7
$n$		1.035	1.021	0.986	0.774
<b>Disp. (%)</b>		<b>4.67</b>	<b>2.94</b>	<b>1.42</b>	<b>8.79</b>

**Tableau 4.2 :** variation des paramètres de la loi d'Herschel Bulkley en fonction de la concentration du gel.

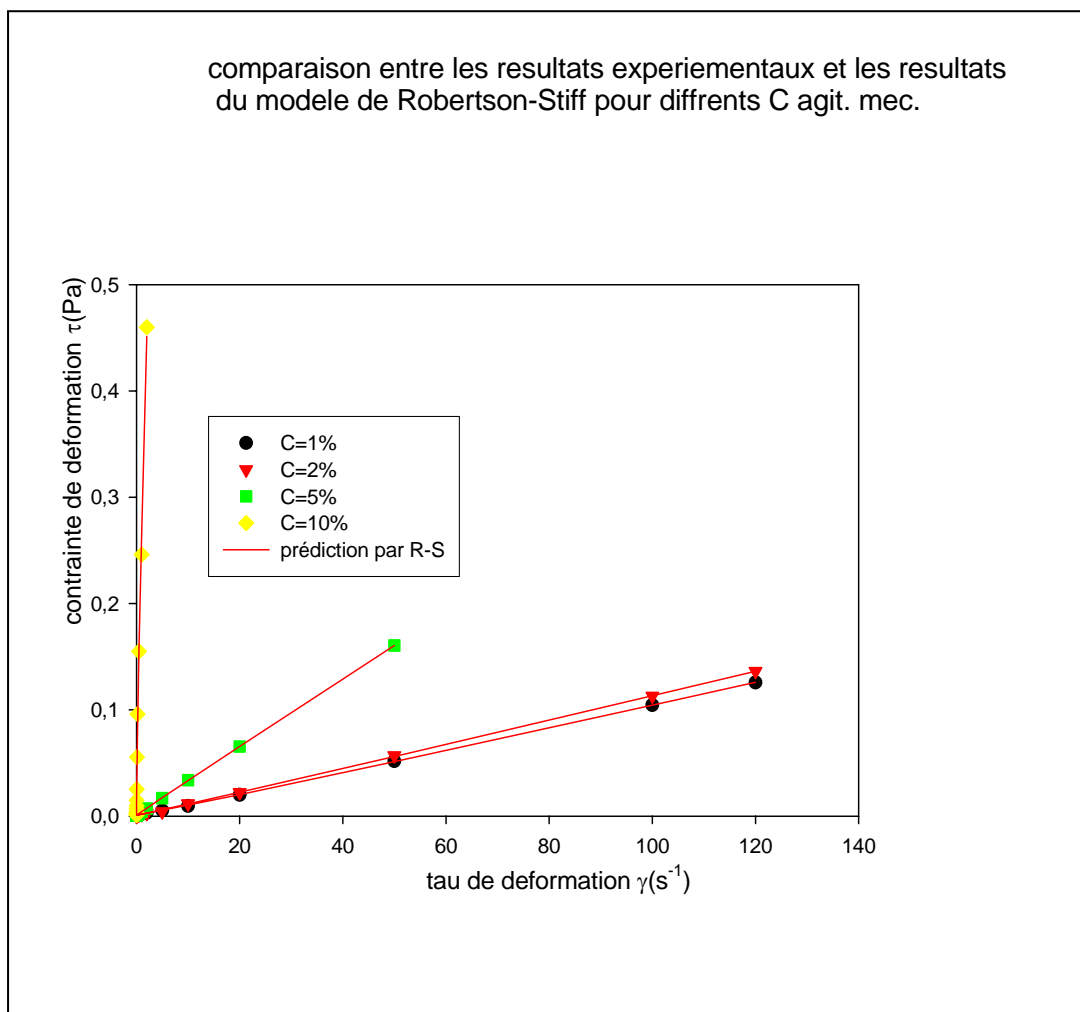


**Fig.4.14** diagramme rhéologique d'Herschel Bulkley ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

***i.2 :Modèle de Robertson Stiff***

paramètres	C (%)	1%	2%	5%	10%
$A(mPa)$		0.841	1.017	3.386	265.6
$B$		1.0827	0.699	0.213	0.002
$C$		1.044	1.022	0.985	0.764
<b>Disp.(%)</b>		<b>1.08</b>	<b>3.12</b>	<b>1.39</b>	<b>9.04</b>

**Tableau 4.3 :** variation des paramètres de la loi de Robertson Stiff en fonction de la concentration du gel.

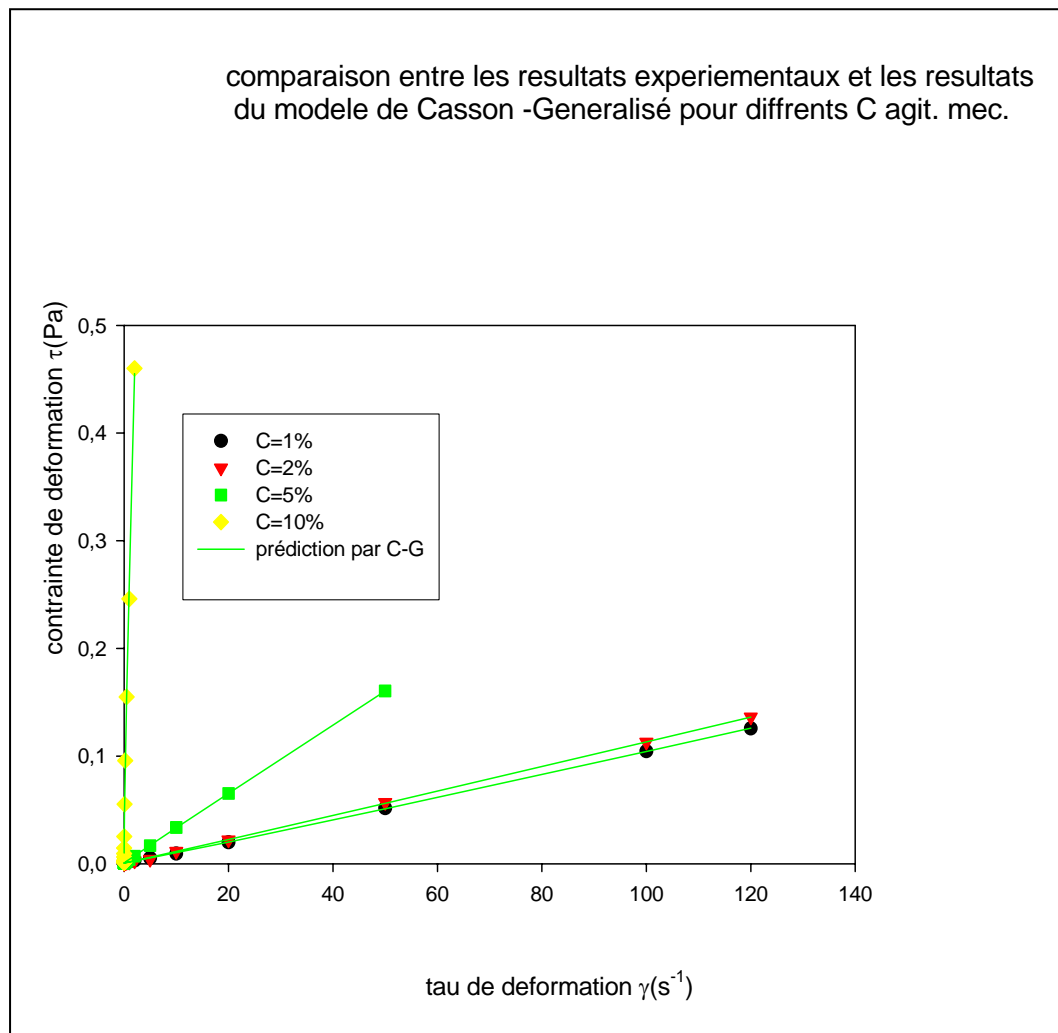


**Fig.4.15** diagramme rhéologique de Robertson Stiff ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

***i.3 : Modèle de casson généralisé.***

paramètres	C (%)	1%	2%	5%	10%
$\tau_c$ (mPa)		0.706	0.719	0.732	17.3
$\mu_\infty$ (mPi.)		0.112	0.152	0.233	86.1
$k$ ( $10^{-3}$ )		0.771	0.869	3.14	157.6
$n$		1.395	1.244	0.985	0.731
Disp.(%)		<b>4,46</b>	<b>2,95</b>	<b>1,42</b>	<b>11,58</b>

**Tableau 4.4 :** variation des paramètres de la loi de casson généralisé en fonction de la concentration du gel.

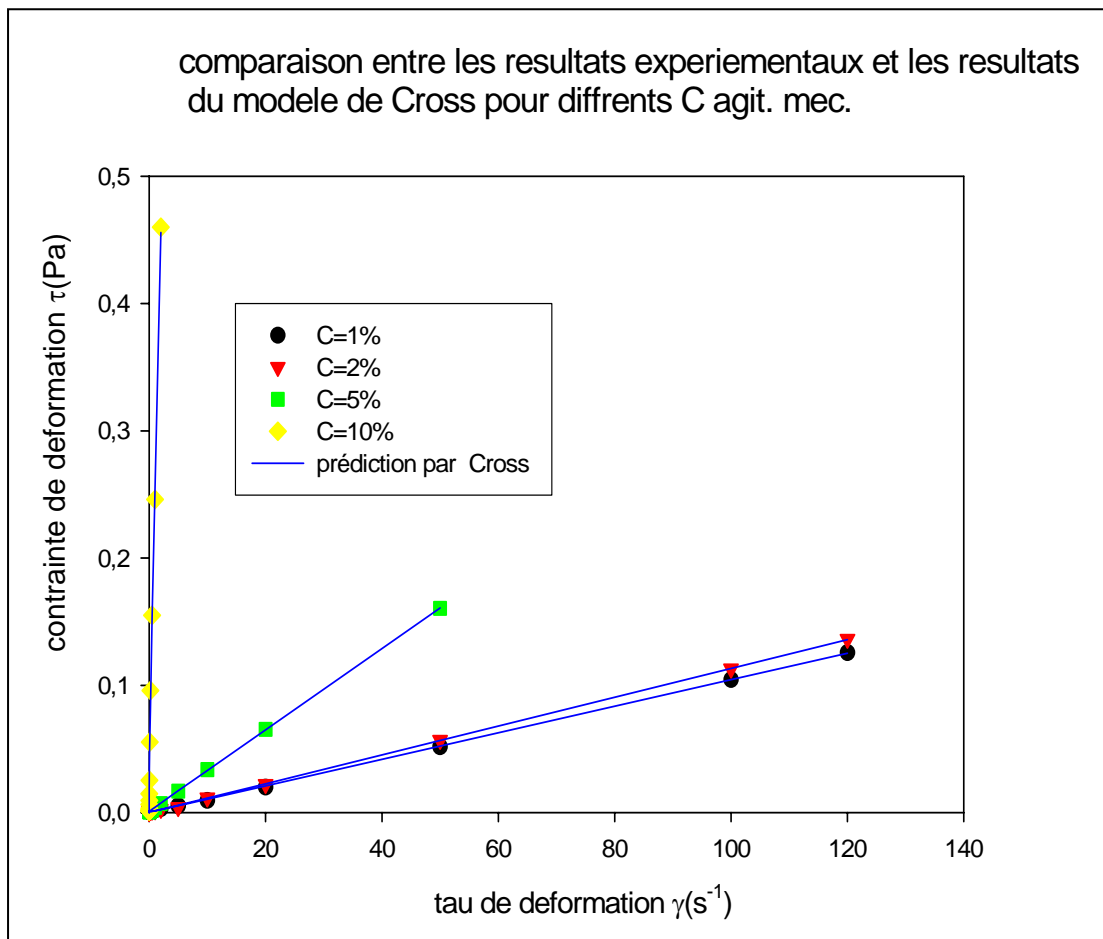


**Fig. 4.16** diagramme rhéologique de Casson généralisée ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

**i.4 : Modèle de Cross.**

paramètres	C (%)	1%	2%	5%	10%
$\mu_0$ (Pi)		0.190	0.202	0.061	1.536
$\mu_\infty$ (mPi)		1.044	1.133	3.19	179.
$\beta$		50.53	56.65	58.23	59.22
$n$		1.575	1.669	0.970	0.695
<b>Disp. (%)</b>		<b>11,02</b>	<b>10,89</b>	<b>13,29</b>	<b>11,41</b>

**Tableau 4.5 :** variation des paramètres de la loi de Cross en fonction de la concentration du gel.

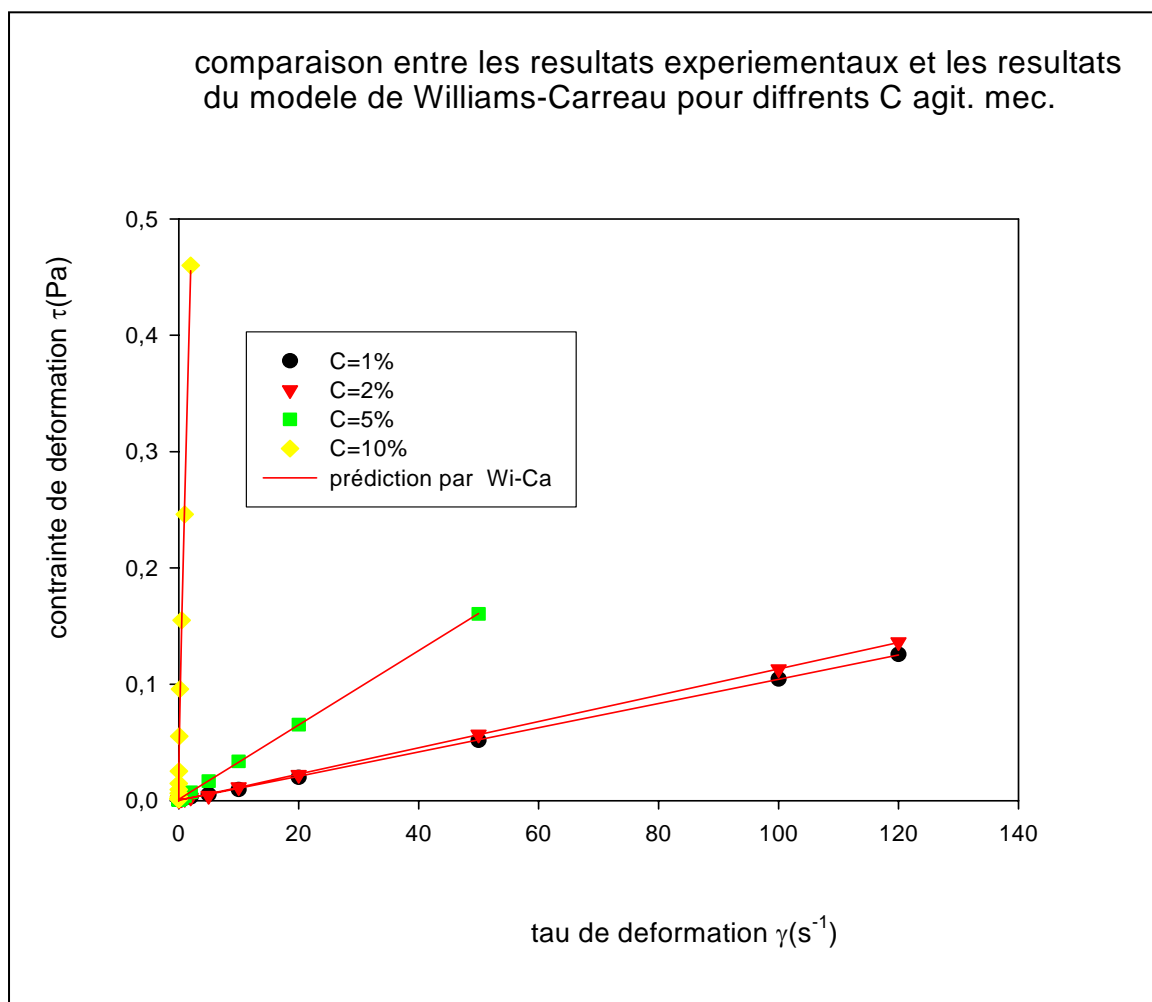


**Fig.4.17** diagramme rhéologique de Cross ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

***i.5 : Modèle de Williams Carreau.***

paramètres	C (%)	1%	2%	5%	10%
$\mu_0$ (mPa)		1.044	1.133	3.187	165.1
$\mu_\infty$		0.136	0.139	0.066	1.387
$\beta$		65.13	75.12	80.01	82.71
$n$		0.701	0.724	0.464	0.291
<b>Disp. (%)</b>		<b>11,32</b>	<b>11,25</b>	<b>12,85</b>	<b>11,79</b>

**Tableau 4.6 :** variation des paramètres de la loi de Williams Carreau en fonction de la concentration du gel.



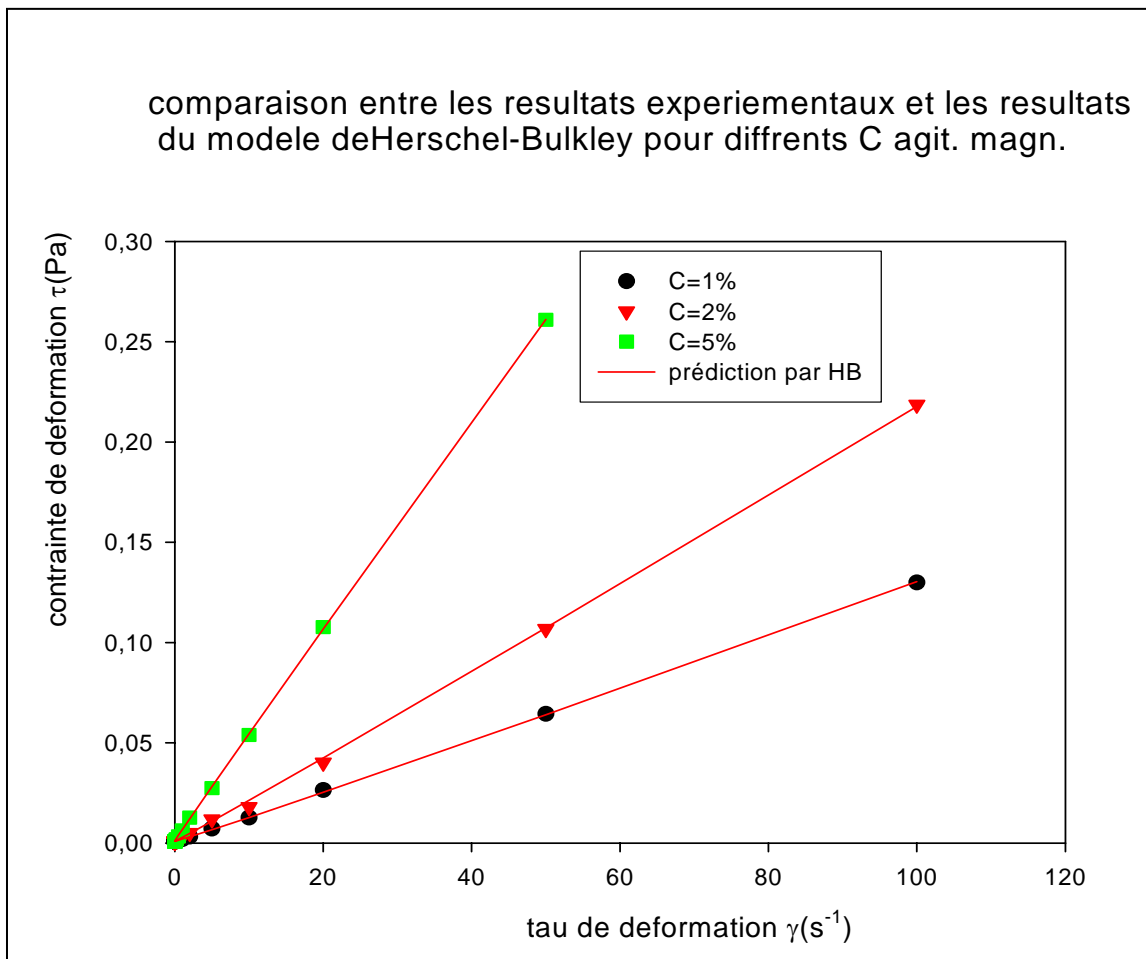
**Fig.4.18** diagramme rhéologique de Williams Carreau ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

## ii. Modélisation de la solution du pack thermogel agité magnétiquement :

### ii.1 : Modèle d'Herschel Bulkley.

paramètres	C (%)	1%	2%	5%
$\tau_c$ (mPa)		0.874	0.902	1.113
$K$ ( $10^{-3}$ )		1.087	1.913	5.546
$n$		1.038	1.027	0.984
<b>Disp. (%)</b>		<b>3,4</b>	<b>3.09</b>	<b>8.47</b>

**Tableau 4.7:** variation des paramètres de la loi d'Herschel Bulkley en fonction de la concentration du gel.

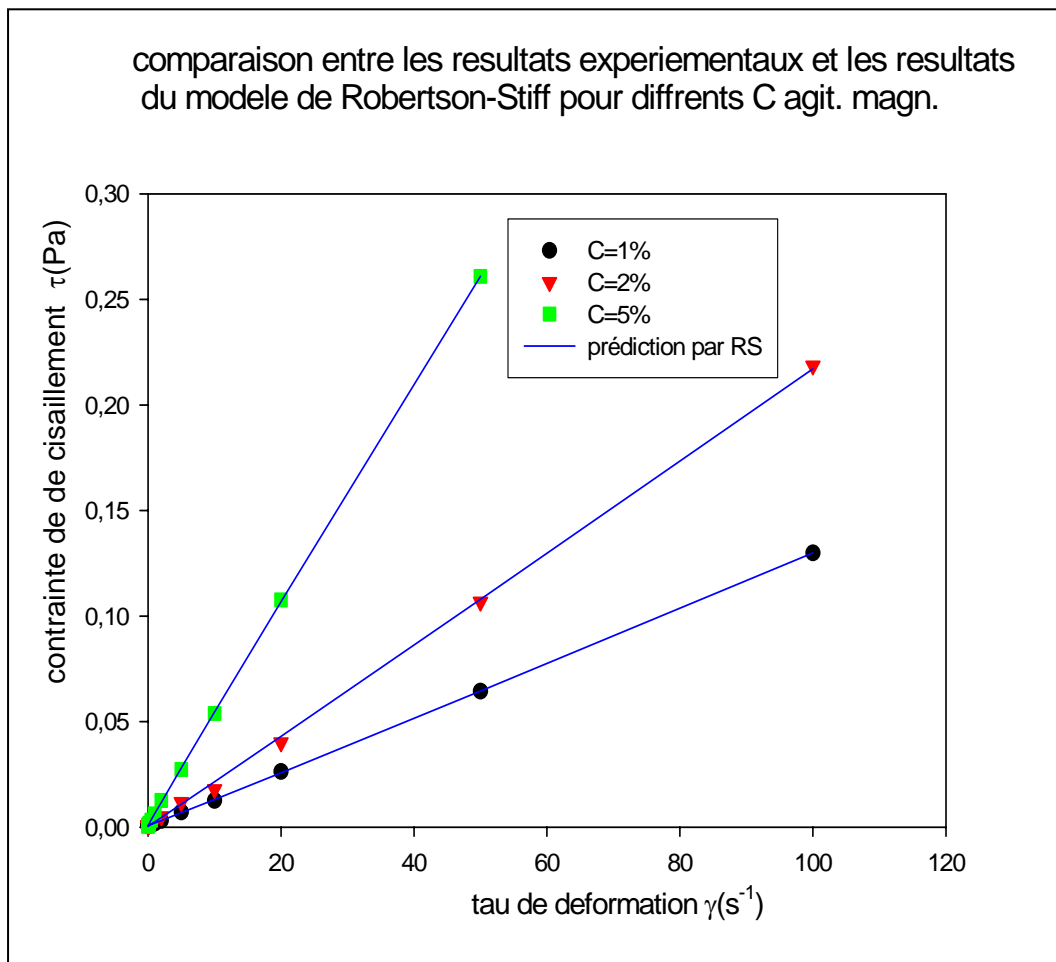


**Fig.4.19** diagramme rhéologique d'Herschel Bulkley ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

**ii.2 :Modèle de Robertson Stiff.**

paramètres	C (%)	1%	2%	5%
$A$ (mPa)		1.17	2.05	5.67
$B$		0.655	0.213	0.123
$C$		1.021	1.012	0.978
<b>Disp. (%)</b>		<b>0.93</b>	<b>7.66</b>	<b>0.83</b>

**Tableau 4.8 :** variation des paramètres de la loi de Robertson Stiff en fonction de la concentration du gel.

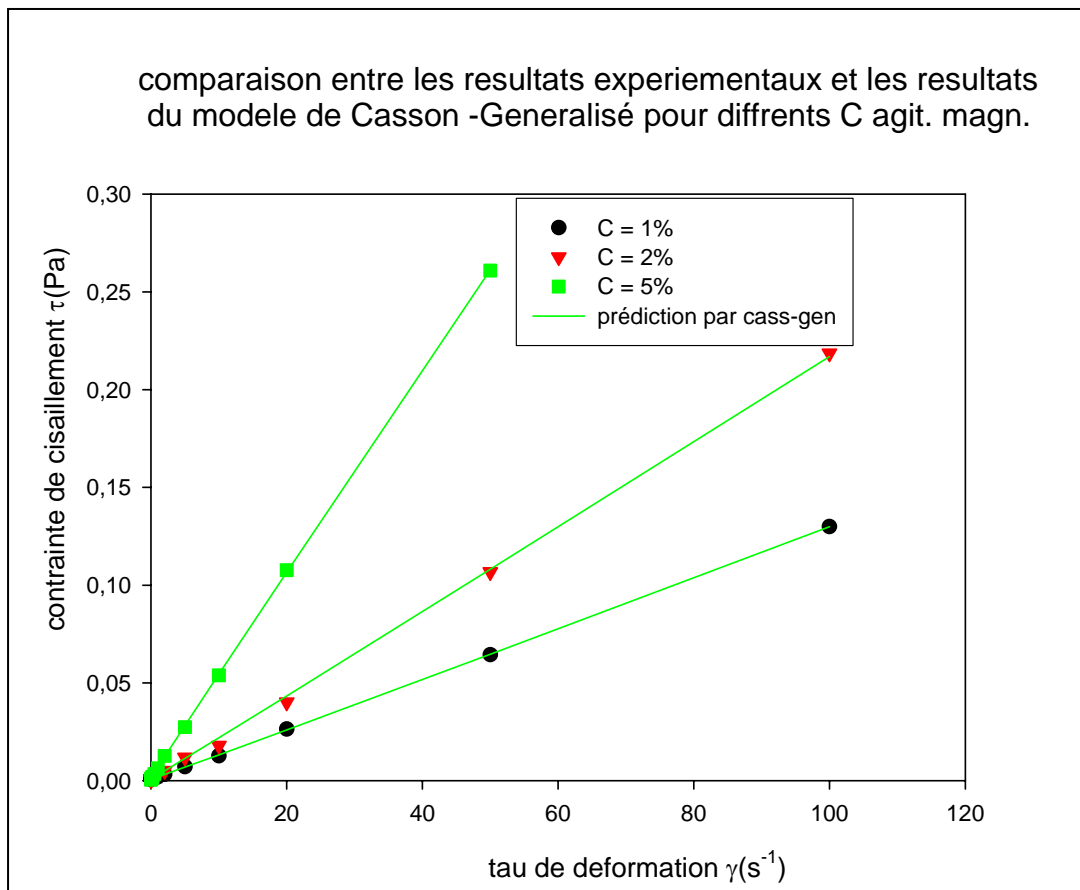


**Fig.4.20** diagramme rhéologique de Robertson Stiff ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

**ii.3 : Modèle de Casson généralisé.**

paramètres	C (%)	1%	2%	5%
$\tau_c$ (mPa)		0.739	0.804	1.320
$\mu_\infty$ (mPi.)		0.101	0.177	1.17
$k$ ( $10^{-3}$ )		1.103	1.954	4.319
$n$		1.016	1.011	0.982
<b>Coef. Disp.</b>		<b>0.91</b>	<b>1.60</b>	<b>10.04</b>

**Tableau 4.9 :** variation des paramètres de la loi de Casson généralisé en fonction de la concentration du gel.

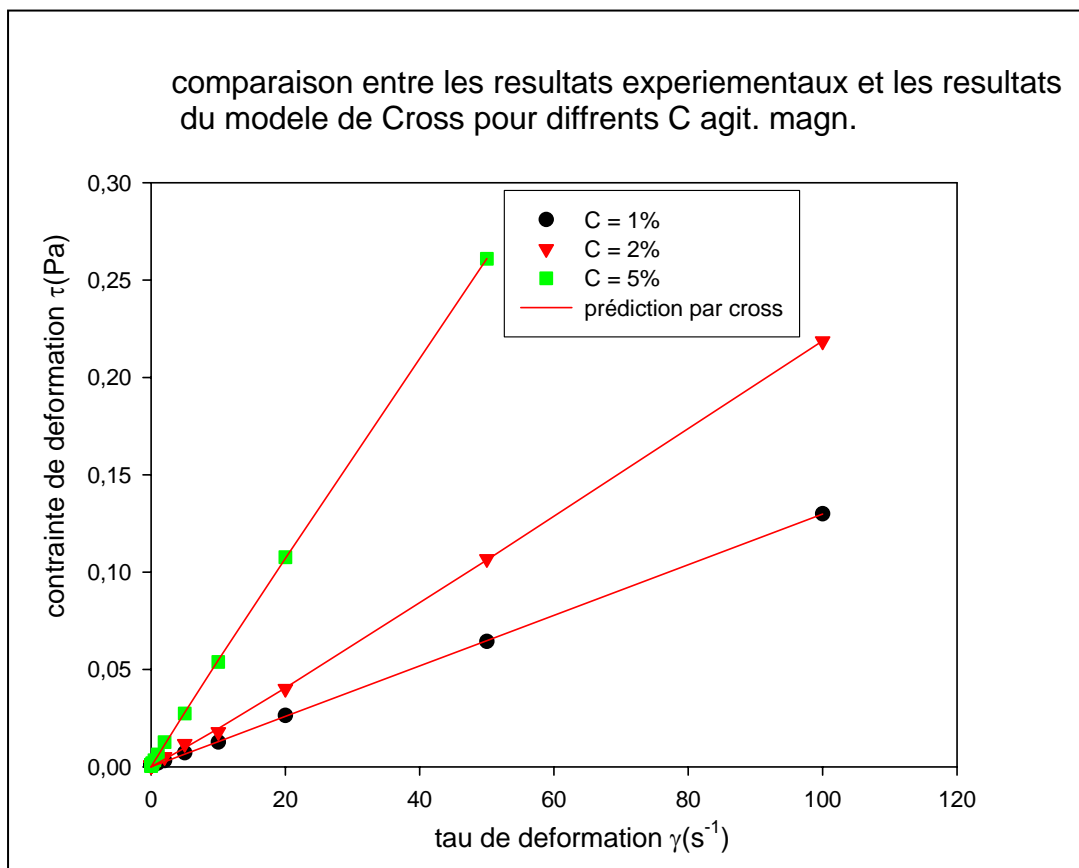


**Fig.4.21** diagramme rhéologique de Casson généralisé ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

**ii.4 : Modèle de Cross.**

paramètres	C (%)	1%	2%	5%
$\mu_0$ (Pi)		1.29	1.91	5.67
$\mu_\infty$ (mPi)		2.22	2.26	5.13
$\beta$ ( $10^{-3}$ )		0.149	28.9	63.9
$n$		1.35	1.26	1.37
<b>Disp. (%)</b>		<b>16.66</b>	<b>16.35</b>	<b>13.62</b>

**Tableau 4.10 :** variation des paramètres de la loi de Cross en fonction de la concentration du gel.

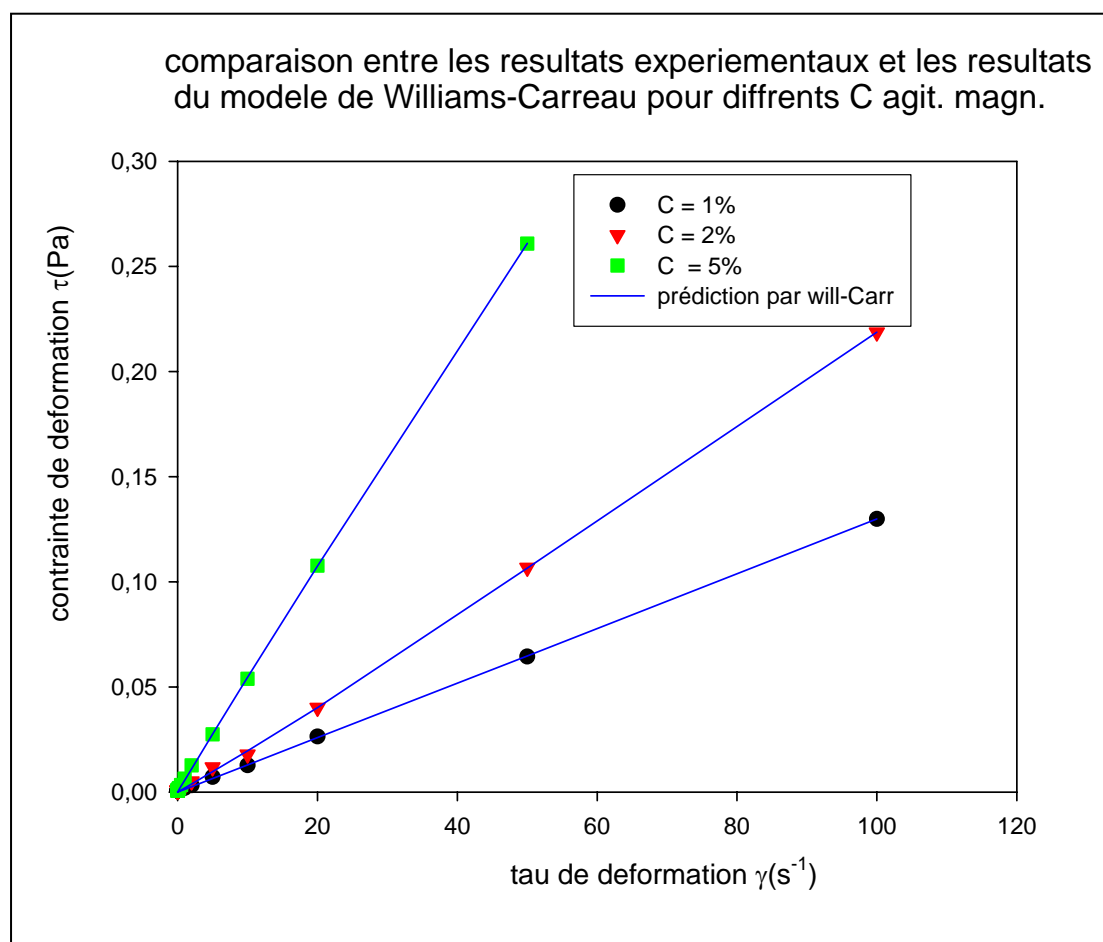


**Fig.4.22** diagramme rhéologique de Cross ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

**ii.5: Modèle de Williams Carreau.**

paramètres	C (%)	1%	2%	5%
$\mu_0$ (mPa)		1.29	1.93	5.51
$\mu_\infty$ (mPa)		2.02	2.21	5.13
$\beta$ ( $10^{-3}$ )		65.13	75.12	80.01
n		0.51	0.94	0.87
<b>Disp. (%)</b>		<b>16.66</b>	<b>16.32</b>	<b>13.79</b>

**Tableau 4.11** : variation des paramètres de la loi de Williams Carreau en fonction de la concentration du gel.



**Fig.4.23** diagramme rhéologique de Williams Carreau ajustement théorie expérience Pour plusieurs valeurs de la concentration volumique du gel.

### ***iii. Modélisation de l'HFM:***

Après les calculs d'optimisations, nous n'avons pas pu obtenir de bonnes valeurs numériques, les erreurs faites sur les paramètres du modèles sont très grandes, peut être que c'est du au fait que nos résultats expérimentaux sont incomplètes car elles manquent de valeurs de  $\tau$  et  $\eta$  à grandes vitesses de cisaillement ce qui rend toute description numérique erronée.

#### **4.6.5 Discussions des résultats :**

Les résultats d'optimisation (paramètres des modèles), pour les deux solutions du gel N°2 sont contenus dans les tableaux 4.2,...4.11. Et nous remarquons la même évolution des paramètres dans les deux solutions, Et une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et la prédiction théorique sur une large gamme de vitesse de cisaillement, surtout pour les lois empiriques.

Les tableaux 4.2, 4.3, 4.4, 4.7, 4.8, 4.9 contiennent les valeurs des paramètres pour les modèles empiriques. Après lecture des données on remarque que la contrainte seuil augmente avec la concentration volumique C et elle a des valeurs qui varient ente 0.1 mPa et 10 mPa, et c'est de même pour les deux solutions de gel.

De même pour l'indice de consistance k (même ordre de grandeur) dans le modèle de Herschel Bulkley et Casson généralisé qui augmente avec l'augmentation de la concentration par contre l'indice de structure n diminue mais il est au voisinage de 1 d'où le comportement proche du fluides newtonien surtout à grandes valeurs de  $\dot{\gamma}$ . Et on remarque que le modèle de casson généralisé et en second lieu le modèle d'Herschel Bulkley donnent les meilleurs résultats (faible valeurs de la dispersion) et sont capable de reproduire le rhéogramme sur une large gamme de vitesse de cisaillement. Ce qui aide beaucoup le travail de modélisation numérique de l'écoulement de ces gels vue la simplicité de l'introduction de ces lois, dans les programmes de calcul.

Dans les tableaux 4.5, 4.6 ,4.10, 4.11 sont illustrées les résultats des lois structurales, et nous constatons leur grand écart par rapport aux résultats expérimentaux vu les grandes valeurs du coefficient de dispersion, même après que nous avons essayé d'éliminer quelques points très éloignés. Et l'écart est bien visible surtout à faibles vitesses de déformation, d'où on ne peut utiliser ces lois pour modéliser le comportement rhéologique de nos gels.

#### **4.7. Conclusion:**

Dans ce chapitre, nous avons entrepris une étude expérimentale du comportement rhéologique de deux gels utilisés en pharmacie, à l'aide d'un rhéomètre, les résultats obtenus ont montré le caractère rhéofluidifiant des gels étudiés, et aux grandes valeurs de la vitesse cisaillement le comportement est quasiment newtonien (plateau), et l'étude a montré la différence de comportement rhéologique entre deux solutions du même gel, qui ont été élaborées de manière différente (en influant leurs structures). Et puis nous avons fait la modélisation des résultats expérimentaux utilisant des lois de comportement connus par des calculs d'optimisation

Enfin, nous concluons que l'étude expérimentale et la modélisation numérique de nos gels, ont permis d'apprendre plus sur leurs propriétés rhéologiques qui sont liées à leurs structures spécifiques, et de trouver les lois qui décrivent le mieux leurs comportements, ce qui ouvre la voie à toute étude numérique de modélisation de l'écoulement hydrodynamique de ces substances.

# Conclusion générale

## ***CONCLUSION GENERALE***

L'objectif de ce travail, était de faire une étude thermique et rhéologique sur un gel pharmaceutique. L'approche que nous avons suivit nous a permit de faire un lien entre la structure du gel, ses propriétés médicales et rhéologiques.

Nous avons fait une présentation générale des gels, en montrant certaines de leurs propriétés et quelques particularités de leur comportement, avec un bref exposé sur la peau humaine qui sera le domaine d'application de notre gel.

La première étape de notre travail, consistait à faire une étude thermique d'un gel pharmaceutique. L'étude expérimentale et numérique a permit de voir l'effet médical du gel, à partir de son influence sur le transfert de chaleur à travers la peau humaine, et de constater la complexité de l'étude numérique surtout en ce qui concerne les conditions aux limites.

La deuxième étape de notre travail est l'étude rhéologique des gels pharmaceutique. Des changements de structure sur les gels sont apparus lors de la préparation par les diverses techniques de mélangeage (agitation mécanique et magnétique),ce qui a influé le comportement rhéologique. Nous avons constaté cette propriété des solutions de gels, à partir de la comparaison entre les rhéogrammes de ces solutions.

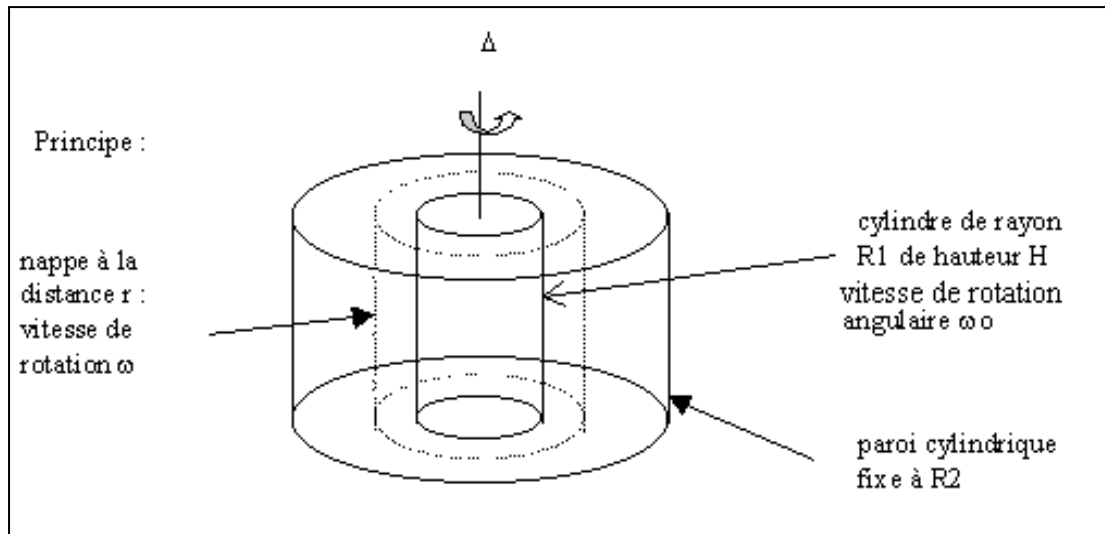
Et nous avons complété notre travail par une modélisation, du comportement rhéologique de nos gels par des lois connues, pour ouvrir la porte à toute étude numérique de l'écoulement des gels.

En conclusion l'approche que nous avons utilisé, pour étudier les gels est simple mais permet de donner de bonnes indications sur leur structure et leur propriétés.

Il apparaît intéressant d'étudier l'influence de la température sur le comportement rhéologique de ces gels.

# *Annexe*

**Rhéomètres à cylindres rotatifs [31] :**



**Fig. A.1** Principe de fonctionnement d'un rhéomètre à cylindres rotatifs.

Un rhéomètre permet d'accéder à la connaissance de la contrainte de cisaillement et à la vitesse de déformation au sein d'un échantillon grâce à d'autres grandeurs directement mesurables.

- la contrainte de cisaillement  $\tau$  est calculée à partir du moment du couple appliqué pour avoir la rotation

Le moment des forces de frottement  $F_t$  qui s'exercent à la surface du mobile en rotation est :

$$M_{F_t} / \Delta = F_t \cdot R_1 = \tau 2\pi R_1 H = M_{résistant}$$

Pour continuer à faire tourner le cylindre mobile à vitesse constante, il faut que le moteur exerce un moment qui le compense :

$$M_{résistant} = M_{moteur} = M$$

Donc

$$\tau = M / (2\pi R_1 H)$$

- la vitesse de déformation est calculée à partir de la vitesse de rotation du mobile

- $\dot{\gamma} = r d\omega/dr$

Pour les rhéomètre qui ont un entrefer petit  $R_1 \approx R_2$ , on peut considérer que :

$$\dot{\gamma} = r \left| \frac{d\omega}{dr} \right| \approx R_1 \Delta \omega / \Delta r \approx R_1 (\omega_0 - 0) / (R_2 - R_1) =$$

$$R_1 \omega_0 / (R_2 - R_1)$$

On a donc  $\tau$  proportionnel au moment M et  $\dot{\gamma}$  proportionnel à la vitesse de rotation.

**Remarque :**

Si l'entrefer entre le cylindre et le contenant n'est pas petit, ces relations simples ne sont plus vérifiées et la détermination de  $\dot{\gamma}$  est beaucoup plus délicate.

# Bibliographie

# BIBLIOGRAPHIE

**[1].** David L. Brock: Review of artificial muscle based on contractile polymers gels: MIT artificial Intelligence memo (1994).

**[2].** Pierre Pouget: caractérisation thermo physique des gels chimique destines au stockage d'énergie. Thèse de doctorat université Paris VI (1996).

**[3].** F.H. de Mougins, G. Guiffant, L. Royon, P. Flaud, P. Perrot, A. Richert, P. Colinart, J-F. Visilit, Mr Raharison, Mr Ruttimann, J.C. Chaumeil : Etude théorique et expérimentale des transferts de masse et de chaleur dans les gels : application au traitement de première urgence des brûlures. Communication du LBHP université Paris 7. (2002).

**[4].** N. Uchida and A. Onuki: Elastic interactions in nematic elastomers and gels. EUROPHYSICS LETTERS (1999).

**[5].** Toshiji Kanaya, Hiroki Takeshita, Yuichi Nishikoji, Masatoshi Ohkura, Koji Nishida and Keisuke Kaji: Hierarchic Structure of Poly (vinyl alcohol) Gels. ICR Annual Report, Vol. 4, (1997).

**[6].** G. Calleja, G. Cerveau: Electrochemistry: A Tool for Characterization of Hybrid Materials Obtained by Non-Hydrolytic Sol-Gel Route and Containing Ferrocene Derivatives. Journal of sol gel science and technology (2003).

**[7].** G. Calleja, F. Carré, G. Cerveau, R.J.P. Corriu: Synthesis of poly-ferrocenyldialcoxysilane polymers and formation of gels by non-hydrolytic gelation methods. Chimie inorganique moléculaire (1998).

**[8].** A. Ponton, P. Flaud, S. Barboux, C. Sanchez: Rhéologie et thermorehologie des fluides complexes et biologiques, les Gels de silice. Communication du LBHP université Paris 7. (2002).

**[9].** A. Ponton, P. Flaud, P. Griesmar: Rhéologie et thermorehologie des fluides complexes et biologiques, les Gels d'oxyde métallique. Communication du LBHP université Paris 7. (2002).

**[10].** C. J. Rueb, C. F. Zukoski: viscoelastique properties of colloidal gels. Journal of rheology (1997).

**[11].** APICHARTSRANGKOON: Dynamic Viscoelastic Properties of Heated Gluten Soy Protein Gels, JFS: Food Engineering and Physical Properties.

**[12].** N. Puff, G. Debregeas, J.-M. Di Meglio, D. Higgins, D. Bonn and C. Wagner: Stick-slip instability for viscous angering in a gel. Euro physics Letters (2002).

**[13].** Benoit Ladoux, Hervé Isambert, Jean-François, Léger, and Jean-Louis Viovy: New Rectifying Electro hydrodynamic Instability at the Boundary of Charged Gels in Alternating Electric Fields. Physical Review (1998).

**[14].** Pierre Le Doussal and Kay Jörg Wiese: Glassy Trapping of Manifolds in Nonpotential Random Flows. Physical Review Letters (1998).

**[15].** Felix N. Castellano, Jeremy M. Stipkala, Lee A. Friedman, and Gerald J. Meyer: Spectroscopic and Excited-State Properties of Titanium Dioxide Gels... Chem. Mater. (1994).

**[16].** Felix N. Castellano, Todd A. Heimer, Michael T. Tandhasetti, and Gerald J. Meyer: Photo physical Properties of Ruthenium Polypyridyl Photonic SiO<sub>2</sub> Gels. Chem. Mater. (1994).

**[17].** Johnson, D.J. Niedermaier, W.C. Crone, J. Moorthyæ and D.J. Beebe: Mechanical Properties of a pH Sensitive Hydro gel. Society for Experimental Mechanics, 2002 SEM Annual Conference Proceedings, Milwaukee, WI, (2002).

**[18].** S. Romer, F. S cheffel, F. Cardinaux, H. Bissig, A. Stradner<sup>1</sup>, L.F. Rojas-Ochoa, V. Trappe, C. Urban, S.E. Skipetrov, L. Cipelletti and P.

---

Schurtenberger: New trends in optical microrheology of complex fluids and gels. Progress in Colloid & Polymer Science submitted (1996).

**[19].** Y.I. Sucharev, V.A. Potemkin, and V.V. Avdin: The Optical Properties of oxyhydrates gels of some high-density metals. Известия Челябинского Научного Центра, вып. 2, (2000).

**[20].** Sara Romer, Frank Scheffold, and Peter Schurtenberger: Sol-Gel Transition of Concentrated Colloidal Suspensions Physical review letters (2000).

**[21].** R. H. Colby, J. R. Gillmor, M. Rubenstein: dynamics of near critical polymer gels. Physical Review E (1993).

**[22].** S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti: Structural Elastic and dynamic properties of swollen polymer networks, in Advances in Polymer Science, vol. XLIV, p. 27, Berlin, (1982).

**[23].** D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam: Gelation and critical phenomena, in Advances in Polymer Science, vol. XLIV, p. 103, (1982).

**[24].** P. G. de Gennes: La Percolation : un concept unificateur, La Recherche, vol. VII, n<sup>o</sup> 72, p. 919, Paris, (1976).

**[25].** T. Tanaka, D. J. Fillmore: Kinetics of swelling of gels, in Journal of Chemical Physics, vol. LXX, n<sup>o</sup> 3, p. 1214, New York, (1979).

**[26].** G. Picard, A. Ajdari, L. Bocquet, and F. Lequeux: simple model for heterogeneous flows of yield stress fluids. Physical Review E (2002).

**[27].** Dominique Bulot: Etude numérique d'écoulements de fluides viscoélastiques en géométrie confinée et en régime faiblement et modérément inertiel. Thèse de doctorat d'état INP Toulouse (1994).

**[28].** C. Bachelet: DEA de génie de procédés, LBHP, Paris VII (1998).

**[29].** Achab Louiza: Etude d'un fluide complexe en écoulement sténosé. thèse de magister USTHB (2002).

- [30]**. Benhadid Salah: rhéologie des écoulements sanguin approche numérique et expérimentale. Thèse de doctorat d'état à l'INP de La Lorraine (1987).
- [31]**. G. Couarraze, J.L Grossioud: initiation à la rhéologie. Edition Lavoisier Paris (1991).
- [32]**. N. Midoux: Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Edition Lavoisier (1993).
- [33]**. Jean Roussenq: la Percolation, encyclopédie Universalis (2003).
- [34]**. L. Simon & J. Dossa: Brûlures et médecine de rééducation, Masson, (1981).
- [35]**. Sahnoune Khaled, Tahar Stamboul, Salah Benhadid: Thermorheologie d'un gel utilisé aux traitement des brûlures légères. Communication au 37<sup>e</sup> congrès français de rhéologie (2002).
- [36]**. J.R. Welty, C.E. Wicks, R.E. Wilson: Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer. Third edition, JOHN WILEY (1984).
- [37]**. O. Pironneau: Méthode des éléments finis pour les fluides. Edition Masson Paris. (1988).
- [38]**. G.C. Vradis, M.V. Ötügen: the Axisymmetric Sudden Expansion Flow of a non Newtonian viscoplastic fluid. Journal of fluids engineering (1997).
- [39]**. Simon A. Logtenberg and Anthony G. Dixon: computational fluid dynamics studies of the effects of temperature dependant physical properties on fixed bed heat transfer. American chemical society (1998).
- [40]**. Khaled J. Hammad: the effect of hydrodynamics conditions on heat transfer in a complex viscoplastic flow field. International journal of heat and mass transfer. (1999).
- [41]**. Olivier Pironneau, Brigitte Lecqueun : éléments de calcul scientifique. Masson (1998).

**[42].** K. Sahnoune, T. Stamboul, M. Mahfoud, S. Benhadid: Etude rhéologique d'un gel pharmaceutique: 1<sup>er</sup> colloque international sur la rhéologie Taghit (2003).

**[43].** A. Debab : Emploi des polymères dans la réduction de frottement. 1<sup>er</sup> colloque international sur la rhéologie Taghit (2003).

**[44].** I. Boucenna, L. Royon, J. Paterson : Comportement thermo rhéologique de solutions de surfactants non ioniques. 1<sup>er</sup> colloque international sur la rhéologie Taghit (2003).

**[45].** M. Merbouh, N. Laradi, M. EL Mir, M. Bouzid : Caractérisation Rhéologique des fluides complexes : Application aux bitumes routiers à haute température de service. 1<sup>er</sup> colloque international sur la rhéologie Taghit (2003).

**[46].** T. Boucenna, F.H de Mougins, S. Haral, D. Quemada, J. E. Poirier, G. Durand, M. Robert (LCR Colas). Etude rhéologique d'émulsions concentrées de bitume. communication du LBHP université Paris 7. (2000).

**[47].** M. Mahfoud, S. Benhadid: étude de l'écoulement dans une contraction brusque. Rhéologie, Vol.1, 26-34 (2002).

**[48].** Abdelkader Hadj Sadok : Comportement rhéologique des fluides complexes, Thèse de magister, USTHB (1993).

**[49].** N. Kherfella : caractérisation rhéologique d'une substance complexe en régime dynamique, Thèse de magister USTHB (1998).

**[50].** J. Vigne: Algorithmes numériques analyse et mise en œuvre. Tome II, équations et systèmes non linéaires (1980).