

Modélisation de la viscosité de suspensions de particules molles végétales et observation directe des particules en milieu encombré

Cassandra Leverrier^a, Gérard Cuvelier^a, Giana Almeida^a, Paul Menut^{a,b}

^aUMR Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, Inra, Université Paris-Saclay, 91300 Massy, France

^bMontpellier SupAgro, 34060 Montpellier, France

Résumé :

Les purées de pommes sont des suspensions concentrées de particules non-colloïdales (180 µm), non-sphériques et très déformables. Ces particules sont délimitées par une paroi cellulaire végétale et remplies par la phase continue. Sous contrainte ou lorsque la concentration en particules augmente, elles se compriment, ce qui rend difficile la détermination de leur fraction volumique réelle et la compréhension de leurs propriétés rhéologiques. En général, le comportement rhéologique des suspensions de particules végétales est décrit par trois domaines de concentration : un domaine dilué dans lequel les particules interagissent peu (newtonien), un domaine intermédiaire marqué par l'apparition d'un réseau entre les particules (comportement de fluide à seuil, caractérisé par un module élastique à faible déformation qui augmente fortement avec la concentration en particules) et un domaine concentré dans lequel les particules sont contraintes de se déformer pour s'adapter à l'espace restreint environnant et permettre le cas échéant la déformation ou l'écoulement du produit (le module élastique est de l'ordre de 100 Pa et la dépendance à la concentration en particules diminue).

En combinant microscopie confocale et reconstruction 3D, nous avons développé un protocole pour déterminer le volume et la forme de cellules dans des suspensions concentrées de particules végétales. Ce travail a permis de mettre en évidence que le volume des cellules diminue uniquement dans les suspensions fortement concentrées. Par observation directe au sein de l'échantillon, nous apportons ainsi la preuve de la capacité des particules végétales à se comprimer en s'aplatissant et à diminuer ainsi leur volume lorsque la concentration augmente.

Dans ce travail, nous proposons également un moyen d'accéder à la fraction volumique apparente des particules et un modèle décrivant la dépendance de la viscosité à la concentration sur une large plage de concentrations. Le modèle proposé, adapté du modèle de Mendoza [1], s'ajuste avec précision aux résultats expérimentaux obtenus sur des purées de pommes de distribution granulométrique variable et sur des suspensions modèles reconstituées dans plusieurs phases continues. Les paramètres du modèle reflètent la rigidité et l'asphéricité des particules.

Ce travail offre des perspectives intéressantes pour l'industrie des fruits et légumes transformés et a permis une avancée vers la modélisation de la relation structure-propriétés ces systèmes.

Abstract:

Apple purées are concentrated suspensions of non-colloidal (180 μm), non-spherical and highly deformable particles. These particles are delimited by a plant cell wall and filled by the continuous phase. Under stress or when particles concentration increases, they are compressed, which makes it difficult to determine their actual volume fraction and the understanding of their rheological properties. In general, rheological behavior of plant particles' suspensions is described by three concentration domains: a diluted domain in which the particles do not interact (Newtonian), an intermediate domain marked by the appearance of a network between the particles (behavior of yield-stress fluid, characterized by an elastic modulus which increases strongly with the particle concentration) and a concentrated domain in which the particles are constrained to deform to conform to the surrounding space and allow flow (elastic modulus is of the order of 10^3 Pa and the dependence on the concentration of particles decreases).

By combining confocal microscopy and 3D reconstruction, we have developed a protocol for determining the volume of cells in concentrated suspensions of plant particles. This work made it possible to demonstrate that the volume of the cells decreases only in the highly concentrated suspensions. By direct observation within the sample, we thus prove the capacity of the plant particles to compress and thus decrease their volume as the concentration increases.

In this work we also propose a means of accessing the bulk fraction of particles and a model describing the dependence of viscosity at concentration over a wide range of concentrations. The proposed model, adapted from the Mendoza model [1], accurately adjusts to the experimental results obtained on apple purées of variable particle size distribution and on model suspensions reconstituted in several continuous phases. The model parameters reflect the stiffness and asphericity of the particles.

This work offers interesting prospects for the processed fruit and vegetable industry and has allowed for an advance towards the modeling of these systems.

Mots clefs : particules molles, suspension, modélisation, rhéologie, microscopie, systèmes encombrés

1 Introduction

Les purées de fruits et légumes sont obtenues par cuisson et traitement mécanique de la chair d'un ou plusieurs fruits. Au niveau macroscopique, la chair des fruits, appelée parenchyme, est constituée de cellules (dont la taille moyenne est d'environ $180\mu\text{m}$ pour la pomme) maintenues les unes aux autres par une lamelle moyenne. Lors des procédés thermo-mécaniques de transformations permettant d'obtenir la purée, les constituants des parois cellulaires et de la lamelle moyenne vont en partie se solubiliser, et le traitement mécanique de broyage ou de raffinage va entraîner la destruction partielle ou totale des amas cellulaires résiduels.

Le traitement thermique engendre une modification profonde du produit qui se traduit par la perte de turgescence des cellules et la solubilisation partielle des pectines qui composent la paroi et la lamelle moyenne intercellulaire. La paroi cellulaire devient poreuse, l'intérieur et l'extérieur de la cellule communiquent. La perte de rigidité globale de la cellule (perte de turgescence) et la diminution de rigidité de la paroi cellulaire elle-même engendrent un ramollissement global des fragments de

parenchyme dispersés. La solubilisation des pectines de la lamelle moyenne, elle, va entraîner la désolidarisation des cellules. Les cellules, amas de cellules et fragments de cellules de parenchyme se retrouvent donc en suspension dans une phase continue constituée de sucres, de pectines solubles et de contenus cellulaires. Ainsi, d'un point de vue purement structural, les purées de pommes sont des suspensions concentrées de particules non-colloïdales (180 μm), non-sphériques et très déformables ; et ces particules sont délimitées par une paroi cellulaire végétale et remplies par la phase continue.

Le comportement en écoulement des suspensions est souvent décrit en lien avec la fraction volumique occupée par les particules. Or, sous contrainte ou lorsque la concentration en particules augmente, les particules végétales se compriment, ce qui rend difficile la détermination de leur fraction volumique réelle et la compréhension de leurs propriétés rhéologiques [2 - 3].

Dans ce travail, nous avons souhaité explorer le comportement en écoulement de ces suspensions de particules molles en faisant varier à la fois, la concentration en particules, la distribution de tailles des particules et la nature de la phase continue. Nous avons également développé une méthode d'observation microscopique directe des particules en système très encombré de façon à mettre en évidence leur tassement. Ces deux approches, rhéologique et microscopique, nous permettent de proposer deux moyens d'accéder à la fraction volumique des particules : Le premier, en lien direct avec la concentration en particules dans le milieu, et le second, en lien avec l'occupation de l'espace par les particules dans le milieu.

2 Matériel et Méthodes

2.1 Matière première utilisée

Un lot unique de Golden Delicious (*Malus Domestica* Borkh. cv Golden Delicious) a été transformé en purée par un industriel français suivant un procédé de type hot break.

2.2 Préparation des échantillons

Des purées de pommes de distribution granulométrique et de concentration variables ont été préparées par séparation centrifuge et reconstruction (Figure 1). Les distributions de taille de particules ont été modifiées en utilisant un broyeur à couteaux Grindomix GM200 (Retsch GmbH, Allemagne). Trois niveaux de broyage ont été réalisés :

- La purée native (N), non broyée
- La purée moyennement broyée (M), broyée à 5000 rpm pendant 15 secondes
- La purée très broyée (T), broyée à 10 000 rpm pendant 3min.

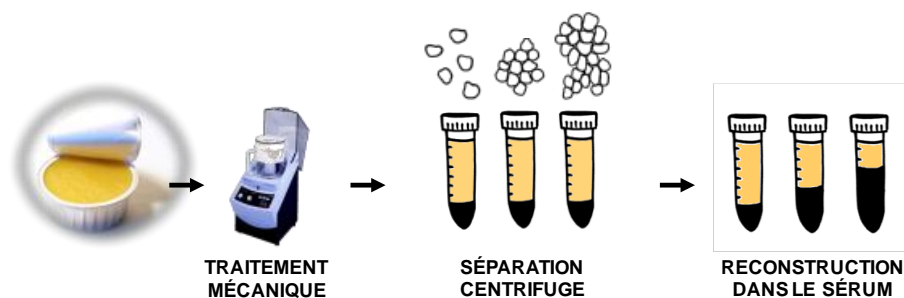


Figure 1 - Préparation des purées de pommes de granulométrie et concentration variables

Afin d'obtenir des concentrations en éléments insolubles différentes, les purées ont été centrifugées pendant 2h à 5500g (20°C). La pulpe (culot) et le sérum (surnageant) ainsi obtenus, ont ensuite été mélangés avec les purées de même niveau de broyage afin de reconstruire des suspensions allant de 0g/100g d'insolubles (sérum) à 2,32g/100g (concentration 2 fois supérieure à la purée native).

Des purées modèles ont également été obtenue par séparation, séchage et redispersion des parois cellulaires d'une purée T dans des phases continues modèles (Figure 2). Ces suspensions modèles reproduisent fidèlement le comportement rhéologique des purées T lorsqu'elles sont redispersées dans le même sérum que les purées réelles (Figure 3).

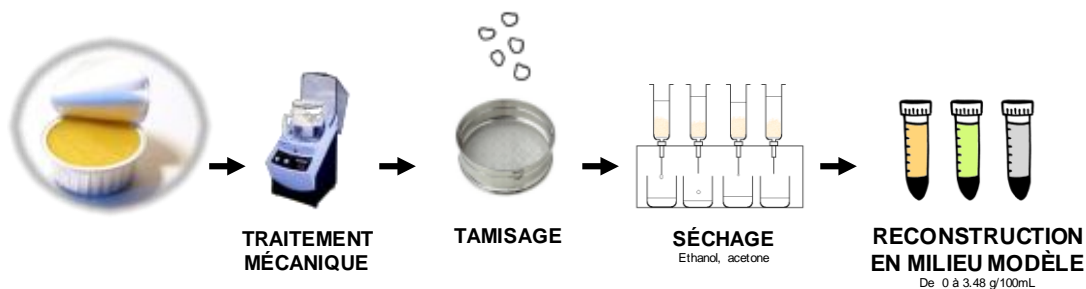


Figure 2 - Préparation des suspensions de particules végétales (issues de purées de pommes réelles) de granulométrie fixe, à concentration variable et en phases continues variables

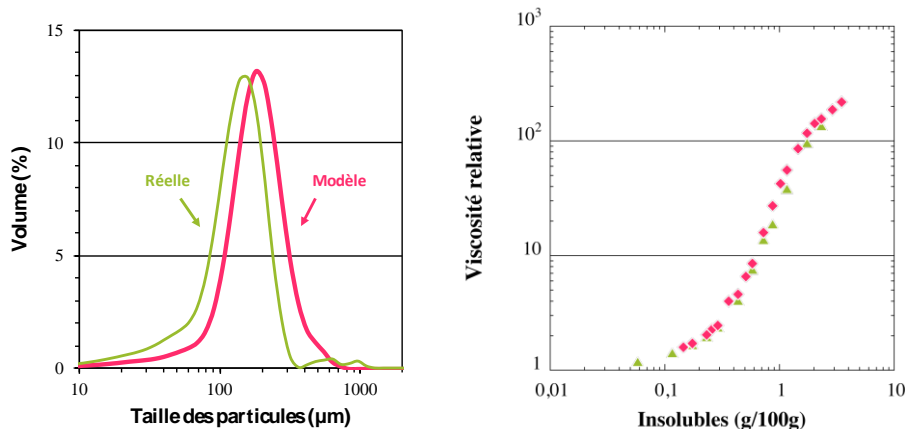


Figure 3 - Granulométrie (gauche) et comportement rhéologique (droite) d'une purée réelle très broyée (vert) et d'une purée modèle suspendue dans le sérum de pomme original (rose).

Quatre phases continues ont donc été utilisées dans ce travail pour redisperser les particules modèles : Une solution de chlorure de sodium à 1% p/p (NaCl), le sérum natif des purées réelles, et deux solutions de carboxyméthylcellulose (CMC) à 1% p/p et 3,2% p/p. Ces quatre phases continues ont permis de balayer 2 ordre de grandeurs en viscosité, comme récapitulé dans le Tableau 2.

2.4 Caractérisation des échantillons

2.4.1 Distribution de taille des particules

La distribution de taille des particules a été obtenue par granulométrie laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments). Les échantillons ont été dispersés dans de l'eau distillée (indice de réfraction : 1,33). L'indice de réfraction des cellules végétales a été estimé à 1,52 et l'absorption a été fixée à 0,1. Chaque mesure a été réalisée en triplicata.

2.4.2 Quantité d'insolubles

Cette étape permet de quantifier la masse de parois cellulaires végétales en présence dans le milieu [5]. Elle a été déterminée par séchage à l'étuve des purées et du sérum pendant 8h à 105°C et obtenue via la formule suivante :

$$Insolubles = MS_{purée} - MS_{sérum} \quad (1)$$

Avec

$$MS = \frac{m_{sèche}}{m_{humide}} \times 100 \quad (2)$$

Les résultats obtenus par cette méthode rapide sont en cohérence avec ceux obtenus via la méthode de référence [4] décrite dans le travail de Renard [5].

2.4.3 Analyses rhéologiques

Les mesures rhéologiques sur les suspensions de particules végétales ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée (MCR301, Anton Paar) équipé de cylindres coaxiaux à entrefer large (CC18.92 – rayon interne : 9,46 mm – rayon externe : 11,46 mm – entrefer : 5 mm – hauteur du cylindre interne : 40 mm). Pour chaque suspension, la viscosité à 50s⁻¹ au bout d'une minute de cisaillement a été considérée comme la viscosité apparente du produit. Elle est obtenue à partir de la courbe d'écoulement du produit (aller-retour en taux de cisaillement de 10 à 250s⁻¹, chaque taux de cisaillement étant appliqué 1 minute). La viscosité du sérum a été mesurée avec le même rhéomètre équipé d'un double entrefer (DG26.7) dans le plateau Newtonien à bas taux de cisaillement, lors d'une courbe d'écoulement allant de 10 à 1000s⁻¹. La viscosité relative, utilisée dans ce travail, représente l'apport relatif des particules à la viscosité du système, et est définie comme suit :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{app}}{\eta_{sérum}} \quad (3)$$

2.4 Microscopies

2.4.1 Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour observer la structure des échantillons en suspension. Deux millilitres de chaque échantillon ont été placés sur une lame en verre et recouverts d'une lamelle. Les échantillons ont été observés avec un microscope Olympus BX51 en contraste de phase, en utilisant des objectifs x2 et x10.

2.4.2 Microscopie confocale

Les cellules de pommes ont été marquées en utilisant une solution aqueuse de rouge congo (1% p/p).

La microscopie confocale a été réalisée à partir d'un microscope inversé Leica TCS SP8. Les échantillons ont été placés sur une lamelle de verre en utilisant un écarteur. L'écarteur de 5mm d'épaisseur (500 μ L) a été spécialement conçu grâce à une imprimante 3D et n'étant pas entièrement rempli par l'échantillon pour éviter une compression supplémentaire des échantillons et pour conserver leur arrangement originel dans l'espace. L'écarteur était recouvert d'une seconde lamelle de verre pour limiter l'évaporation des solvants au cours de l'acquisition d'image. Les échantillons ont été observés avec un objectif à eau x40. La fluorescence du rouge congo a été détectée en utilisant un laser Argon. La longueur d'onde d'absorption a été placée à 488nm et les émissions ont été acquises entre 498 et 650 nm. La taille de l'image a été définie à 512x512 pixels², ce qui correspond à 291x291 μ m². Les images ont été acquises tous les 0,802 μ m dans la direction z.

Les pré-traitements et l'analyse d'image ont été réalisés avec le logiciel ScanIPTM version 7.0 (©2000-2014 Simpleware Ltd.). Les analyses statistiques ont ensuite été réalisées à l'aide du logiciel XLStat version MacOS 2016 (COPYRIGHT ©2016 Addinsoft SARL, Paris, France). Les comparaisons entre les moyennes ont été réalisées avec le test de Newman-Keuls avec $p < 0,05$.

3 Résultats

3.1 Effet des traitements mécaniques sur les paramètres de structure

L'effet d'un traitement mécanique sur la taille des particules est représenté à la Figure 4.

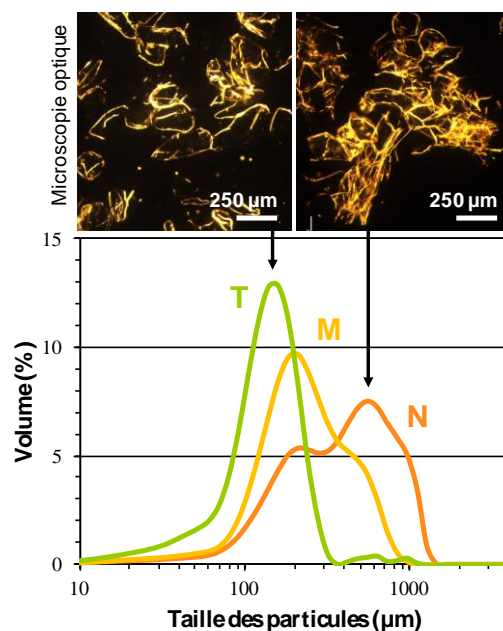


Figure 4 - Distribution de taille des particules obtenues pour les trois niveaux de broyage : Non broyée (N), moyennement broyée (M) et très broyée (T).

La purée non broyée (N) présente une distribution de taille de particules bimodale, avec une première bande à 200 μm et une seconde bande à 1000 μm . Les plus grosses particules représentent des amas de cellules de parenchyme alors que les plus petites particules représentent des cellules de parenchyme individualisées [3], comme cela est visible sur les images obtenues par microscopie optique. La distribution de taille de particules de la purée moyennement broyée (M) est également bimodale avec une première bande à 200 μm et une seconde bande à 1000 μm . Cependant, la bande correspondant aux amas de cellules a largement diminué au profit de celles représentant les cellules individualisées, confirmant ainsi la séparation cellulaire engendrée par le traitement mécanique. Enfin, la purée très broyée (T) ne présente plus de bande correspondant aux amas de cellules, sa distribution est monomodale avec une seule bande aux environs de 180-200 μm . Par le broyage, la taille mais également la forme des particules est modifiée : On passe ainsi de particules de forme irrégulière de grande taille (N) à des cellules de plus régulières et plus petites (T) uniquement par traitement mécanique.

3.2 Effet des paramètres de structure sur les propriétés rhéologiques des suspensions et définition d'une fraction volumique apparente

Les propriétés rhéologiques en écoulement des purées reconstituées et leur évolution en fonction de la quantité d'insolubles est représenté à la Figure 5. Trois domaines de concentration sont mis en évidence, correspondant à la structuration du milieu en fonction de la quantité de particules.

Dans le premier domaine, jusqu'à 0,29 g/100g d'insolubles, la viscosité relative ne dépend pas de la taille et de la forme des particules. L'écoulement des suspensions dans ce domaine est Newtonien. Les trois niveaux de broyage sont superposés. Ainsi, les cellules individuelles occupent le même volume apparente que les amas de cellules a quantité de parois équivalente. Ce domaine, pouvant être modélisé par une relation linéaire telle que la relation d'Einstein [4], correspond au régime dilué.

À partir de 0,29 g/100g d'insolubles, les propriétés des systèmes changent drastiquement : La dépendance de la viscosité à la concentration en insolubles devient beaucoup plus importante, et l'effet de la taille/forme des particules commence à influencer sur les propriétés rhéologiques des suspensions. En effet, les trois distributions de tailles de particules ne sont plus superposées. À quantités d'insolubles équivalentes, les purées non broyées (N) présentent une viscosité relative plus importante que les purées moyennement broyées (M) et très broyées (T), et plus la concentration en insolubles augmente, plus les différences entre les différentes purées sont visibles. Dans ce domaine, la viscosité peut être modélisée par une relation de type loi de puissance [2 – 4]. Une première concentration critique, I_1 , marquant l'entrée dans le domaine intermédiaire peut ainsi être déterminée. Située aux environs de 0,3 g/100g d'insolubles et ne dépendant pas de la morphologie des particules, cette concentration critique correspond à la naissance d'un réseau faible entre les particules, et est caractérisée par l'apparition d'un module élastique pour ces systèmes [4 et 6].

Enfin, à partir de 0,89 g/100g d'insolubles, la modélisation par la loi puissance ne peut plus être appliquée. On remarque également que la dépendance à la concentration devient de moins en moins importante, quel que soit le niveau de broyage considéré. Si l'on observe les trois niveaux de broyage séparément, on observe que les purées N entrent dans le domaine concentré avant les purées M (ie. à une quantité d'insolubles plus faibles), lesquelles entrent dans le domaine concentré avant les purées

T. Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse que la taille/forme des particules impacte l'entrée dans le domaine concentré. Une seconde concentration critique, I_2 , marquant l'entrée dans le domaine concentré peut également être déterminée : Dépendante de la morphologie des particules, cette concentration correspond au remplissage total du milieu par les particules. Au-delà de cette concentration, les particules commencent à se tasser et à diminuer de volume [3 - 4], expliquant ainsi que les suspensions de particules les plus irrégulières (purées N) présentent une entrée dans le domaine concentré à des teneurs en insolubles plus faibles que les suspensions composées de particules quasi-sphériques et régulières (purées T), étant davantage capables de s'organiser dans le système.

Ces trois domaines de concentration ont également été mis en évidence au niveau des propriétés viscoélastiques des purées mais ne seront pas décrits ici [4 et 6].

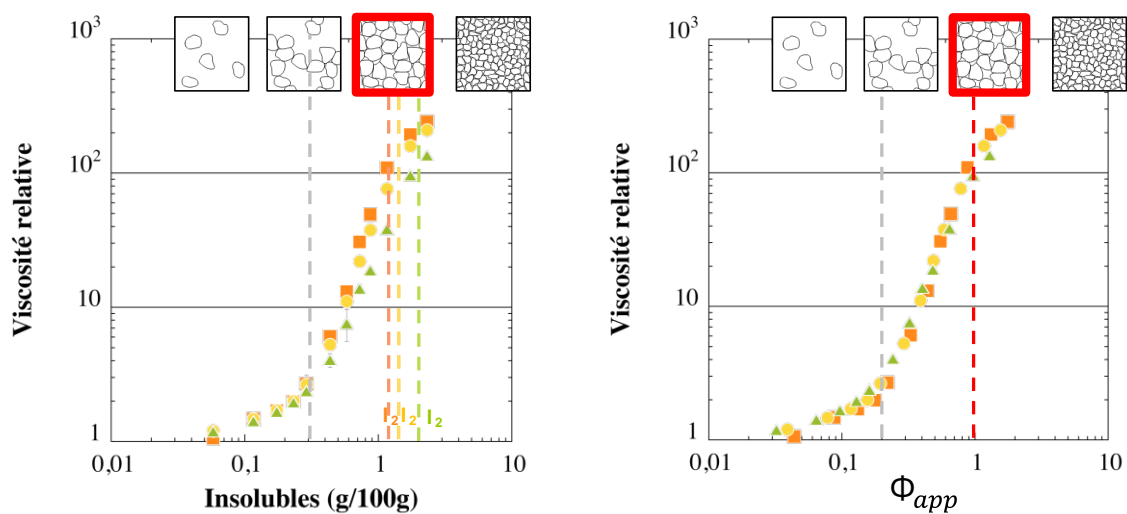


Figure 5 - Viscosité relative en fonction de la quantité d'insolubles (gauche) et en fonction de la fraction volumique (droite)

La quantité d'insolubles en suspension a ainsi pu être identifiée comme le facteur de premier ordre influant sur les propriétés rhéologiques des purées de pommes. La morphologie des particules en suspension a été identifiée comme un paramètre de second ordre. Nous avons pu proposer un modèle d'ajustement pour chaque domaine [4 et 6].

À partir de ces résultats, une approche de la fraction volumique apparente a été proposée. La fraction volumique correspond au volume occupé par les particules dans le système. Les particules végétales étant déformables et compressibles, déterminer la fraction volumique réellement occupée par les particules au-delà du seuil de compressibilité (I_2) est extrêmement compliqué et représente encore aujourd'hui un véritable challenge. Nous nous proposons donc ici de déterminer une fraction volumique apparente du système, basée sur le volume des particules en milieu dilué. À partir de la concentration I_2 , la littérature s'accorde pour dire que les particules commencent à se tasser [3 - 4]. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la quasi-totalité du volume est rempli par les particules, et qu'au-delà de cette concentration, le volume des particules diminue. Cette concentration critique I_2 peut ainsi être définie comme une fraction volumique apparente de 1 ($\Phi_c = 1$), correspondant à une occupation totale du volume par les particules. La Figure 5 (droite) représente la viscosité relative des suspensions en fonction de la fraction volumique apparente, définie comme :

$$\Phi_{app} = \frac{Insolubles}{I_2} \quad (4)$$

On observe qu'en traduisant la quantité d'insolubles en fraction volumique apparente, une courbe maîtresse peut être tracée, sans effet de la distribution de taille des particules. La concentration critique I_2 semble donc être un paramètre pertinent pour accéder à la fraction volumique apparente des cellules végétales. Une approche comparable a été utilisée par Day et al. [2] sur des mesures en rhéologie dynamique sur des suspensions de carottes et de brocolis.

3.3 Modélisation du comportement rhéologique

3.3.1 Description du modèle

Dans cette partie du travail, nous souhaitons aller plus loin dans la modélisation du comportement rhéologique des suspensions de particules végétales. Nous nous proposons ainsi d'adapter un modèle existant de la littérature, le modèle de Mendoza [1], pour modéliser les propriétés des suspensions de particules végétales en fonction de la concentration en insolubles.

Mendoza [1] a montré que la viscosité de suspensions de particules core-shell colloïdales (constituées d'un cœur dur et d'une couronne de polymères) peut être modélisée par :

$$\eta(\Phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\Phi}{1 - k\Phi}\right)^{-[\eta]} \quad (5)$$

$$\text{avec } k = \frac{1 - \Phi_c}{\Phi_c} \quad \text{et} \quad \Phi_c = \Phi_{rcp} + \beta\Phi^\alpha \quad (6) \text{ et } (7)$$

La spécificité des particules étudiées par Mendoza [1] est leur interpénétrabilité à hautes concentrations en particules. En effet, lorsque le système est très encombré, les couronnes de polymères des particules peuvent s'interpénétrer, faisant ainsi diminuer le volume apparent des particules. Il définit ainsi l'exposant $[\eta]$ comme :

$$[\eta] = \frac{5}{2} \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (8)$$

où r et R sont les rayons respectifs du cœur de la particule et de la particule toute entière, considérant une couronne perméable à la périphérie de la particules, d'épaisseur $R - r$.

La force de ce modèle réside en la définition d'une fraction volumique critique Φ_c , correspondant au remplissage « maximal » du système, qui évolue avec le remplissage du système. Concrètement, Mendoza [1] considère que plus il met de particules dans son système, plus il peut en mettre, du fait de l'interpénétrabilité de ses objets. Ainsi, dans ce modèle, Mendoza [1] considère deux paramètres ajustables α et β .

Les objets que nous étudions sont moins bien définis, la forme et la taille des particules végétales n'étant pas constantes. De plus, la perméabilité des particules végétales concerne toute la paroi et non

uniquement la périphérie. Néanmoins, leur capacité à se tasser et donc à diminuer leur volume apparent lorsque la concentration en particules augmente, rend le modèle de Mendoza [1] particulièrement intéressant pour nos objets.

La fraction volumique apparente des particules a donc été définie comme dans l'équation (4). La viscosité intrinsèque des particules ne pouvant être définie comme dans l'équation (8) puisque les particules végétales ne sont pas sphériques et que la perméabilité des particules concerne toute la paroi, nous avons donc choisi de définir un paramètre ajustable S , pouvant varier avec la sphéricité des particules, leur perméabilité, et leurs irrégularités de surface. Nous obtenons ainsi l'équation suivante :

$$\eta(\Phi_{app}) = \eta_0 \left(1 - \frac{\Phi_{app}}{1 - \left[\frac{1 - (\Phi_{rcp} + \beta \Phi_{app}^\alpha)}{\Phi_{rcp} + \beta \Phi_{app}^\alpha} \right] \Phi_{app}} \right)^{-S} \quad (9)$$

Dans la section suivante, nous évaluerons l'efficacité du modèle pour décrire le comportement des suspensions de particules végétales que sont les purées de pommes, et nous observerons l'effet de la taille/morphologie des particules sur les paramètres du modèle.

3.3.2 Effet de la structure des particules sur les paramètres du modèle

La Figure 6 représente le résultat des modélisations par l'équation (9).

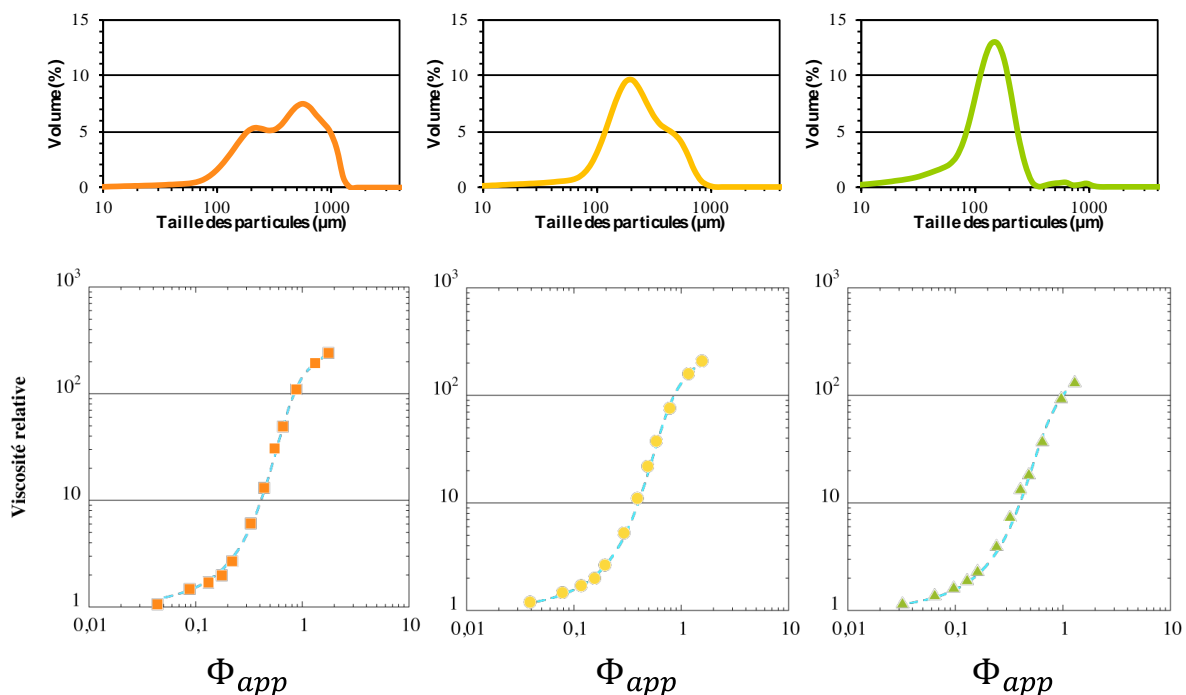


Figure 6 - Résultat de la modélisation avec l'équation (9) pour les purées de pommes des trois niveaux de broyage. Sur la partie supérieure du graphique, les distributions granulométriques des particules. Sur la partie inférieure du graphique, les propriétés rhéologiques. Les marqueurs orange, jaune et vert représentent respectivement les données expérimentales des purées N, M, T et les lignes discontinues bleues représentent le résultat des modélisations par l'équation (9) pour les trois distributions granulométriques considérées.

Il est remarquable que l'équation (9) permet de modéliser avec précision les données expérimentales, quelle que soit la distribution granulométrique considérée. Les paramètres utilisés pour modéliser les données à la Figure 6 sont récapitulés dans le Tableau 1. On remarque que tous les paramètres d'ajustement augmentent quand la taille des particules diminue. Les particules de grandes tailles sont des amas de cellules, de forme irrégulière, et sont supposées plus rigides que les cellules individuelles en raison de leur architecture complexe [4 et 6]. Les petites particules sont majoritairement des cellules individuelles, de forme plus régulière et plus sphérique. Le broyage entraîne donc une modification de la taille, mais permet également d'augmenter la sphéricité des particules et de diminuer leur rigidité et leurs irrégularités de surface.

Tableau 1 - Paramètres d'ajustement du modèle utilisés pour la Figure 4

	β	α	S	ϕ_{rcp}	R^2
N	$0,913 \pm 0,017$	$2,100 \pm 0,014$	$3,697 \pm 0,039$	0,637	0,999
M	$1,035 \pm 0,039$	$2,131 \pm 0,024$	$3,897 \pm 0,072$	0,637	0,999
T	$1,177 \pm 0,074$	$2,160 \pm 0,031$	$3,929 \pm 0,109$	0,637	0,999

Dans le travail de Mendoza [1], les valeurs de β sont liées à la déformabilité des particules : Plus la particule est molle, plus β est grand. Cette observation semble aller dans le même sens que les résultats que nous observons sur nos purées de pommes de granulométrie variable. Ainsi, l'architecture complexe des particules engendrerait une rigidité plus importante pour les amas de cellules que pour les cellules individuelles.

Concernant le paramètre α , nos résultats vont à l'encontre de ceux obtenus par Mendoza [1]. Dans son cas, α diminue lorsque la déformabilité des particules augmente. Dans notre cas, nous observons que α augmente lorsque la déformabilité des particules augmente. L'interprétation de ce paramètre est peu discutée par Mendoza [1], mais en comparant ses résultats et les nôtres, nous pouvons faire l'hypothèse que ce paramètre reflète la sphéricité des particules ou leurs irrégularités de surface. En effet, dans les purées de pommes, quand la taille des particules diminue, la déformabilité augmente mais les irrégularités de surface de diminue et la sphéricité augmente. Or, dans le cas des particules core-shell utilisées par Mendoza [1], cet effet est inversé : Des particules core-shell recouvertes d'une grande quantité de polymères se rapprochent de sphères dures alors que des particules ayant une quantité de polymères en couronne plus faible, sont plus molles mais également certainement moins sphériques.

Enfin, nous observons que le paramètre S augmente quand la taille des particules diminue. Ce même effet est observé par Mendoza [1]. Nous pouvons donc faire l'hypothèse, comme c'était le cas pour les suspensions de particules core-shell, que l'exposant est lié à la perméabilité des particules. Les amas de cellules ayant une architecture complexe, il est plus difficile pour le solvant de les traverser de part en part.

3.3.3 Effet de la phase continue sur les paramètres du modèle

Dans cette partie, des suspensions modèles de cellules individuelles dans des phases continues variables ont été réalisées. Les suspensions considérées sont monomodales, et centrées sur 180 μ m. Ceci nous permet de faire l'hypothèse que ces particules ont les mêmes propriétés que les particules

des purées T, et qu'elles ont toutes la même déformabilité et la même sphéricité. Seul l'effet de la nature de la phase continue pourra influencer sur les paramètres du modèle.

Comme dans le cas des suspensions réelles, l'équation (9) permet de modéliser avec précision les données expérimentales obtenues pour les suspensions modèles dans 4 phases continues de viscosité et composition différentes (données non illustrées – [6]). Les paramètres du modèle utilisés pour modéliser ces suspensions sont récapitulés dans le Tableau 2. On remarque que les paramètres α et β augmentent lorsque la viscosité de la phase continue augmente, et que le paramètre S diminue lorsque la viscosité de la phase continue augmente.

Dans la section précédente, et en accord avec les résultats de Mendoza [1], nous avons montré que les paramètres α et β sont liés respectivement à la sphéricité et à la déformabilité des particules. La dépendance des paramètres d'ajustement à la viscosité de la phase continue vient du fait que les particules considérées ici sont non-colloïdales : Ainsi, les forces de friction jouent un rôle important dans la nature des interactions entre les particules, et donc sur leurs propriétés rhéologiques. L'augmentation du paramètre α peut ici être attribuée à l'effet lubrifiant de la phase continue. En augmentant la viscosité de la phase continue ou la présence de polymères dans le milieu, les frictions entre les particules diminuent. Ainsi, les particules semblent présenter moins d'irrégularités de surface et semblent donc plus sphériques, d'où une augmentation du paramètre α .

Tableau 2 – Paramètres d'ajustement du modèle utilisés pour les suspensions modèles dans 4 phases continues différentes

	η_0 (mPa.s)	β	α	S	Φ_{rcp}	R^2
NaCl 1%	1	0,774 ± 0,023	1,989 ± 0,041	4,362 ± 0,114	0,637	0,997
CMC 1%	12,6	0,869 ± 0,036	1,937 ± 0,045	3,341 ± 0,095	0,637	0,996
Apple serum	12,8	0,851 ± 0,016	1,964 ± 0,022	3,226 ± 0,043	0,637	0,999
CMC 3%	108	1,222 ± 0,089	2,143 ± 0,077	2,261 ± 0,078	0,637	0,994

L'augmentation du paramètre β peut, quant à elle, être attribuée à l'encombrement relatif du système. Dans toutes les suspensions modèles, la viscosité de la phase continue a été augmentée en introduisant des polymères dans la phase continue. Si les propriétés des suspensions sont essentiellement gouvernées par les particules, la présence de polymères dans la phase continue peut forcer les particules à se déformer davantage, et donc entraîner des valeurs de β plus élevées.

Enfin, pour le paramètre S, on remarque que S augmente quand la viscosité de la phase continue diminue. Il semble donc approprié d'attribuer à ce paramètre un lien avec la perméabilité des particules : Plus le milieu est riche en polymères, plus il sera difficile de traverser les particules de part en part, diminuant ainsi la perméabilité apparente des particules et donc la valeur de S. La phase continue traverse donc moins facilement les particules lorsqu'elle est concentrée en polymères.

Basé sur un modèle existant [1], le modèle que nous proposons ici s'applique donc avec succès aux suspensions de particules végétales de différents niveaux de broyages et dans des phases continues variables. Trois paramètres d'ajustement ont été définis et semblent liés à la déformabilité, à la sphéricité et à la perméabilité des particules. Nous avons également pu mettre en évidence que la friction joue un rôle important dans les propriétés des suspensions de particules végétales molles et granulaires.

3.4 L'encombrement du système entraine la compression des cellules en milieu concentré

Enfin, pour aller plus loin dans la compréhension de ces systèmes encombrés, nous avons développé un protocole pour déterminer le volume et la forme de cellules dans des suspensions concentrées de particules végétales. Ce protocole est résumé à la Figure 7. Le comportement de ces suspensions modèles, de même distribution granulométrique qu'une purée T, reproduit le comportement d'une purée réelle très broyée (T) lorsque les particules sont en suspension dans le sérum de pommes (Figure 3). Ces particules sont donc un bon modèle d'étude, à la fois pour l'étude de la rhéologie du système comme nous l'avons vu dans la section précédente, mais également pour aller plus loin dans la compréhension de la structuration du milieu.

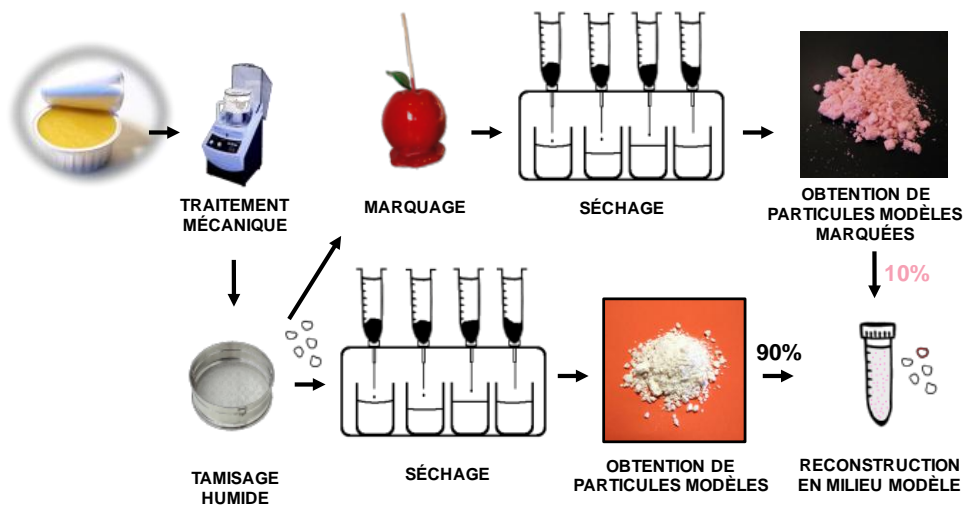


Figure 7 - Protocole de séparation et marquage des cellules individuelles pour observations en microscopie confocale

Le principe de la méthode que nous proposons est de ne marquer qu'une faible proportion des cellules pour permettre leur observation directe en microscopie confocale. Nous avons ensuite sélectionné 4 concentrations d'observation (Figure 8), pour lesquelles nous avons acquis des images en microscopie confocale que nous avons ensuite analysées.

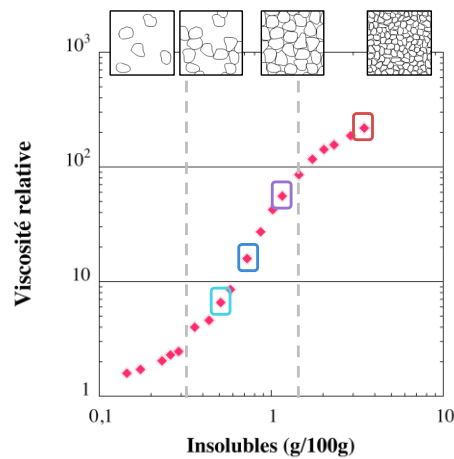


Figure 8 - Concentrations d'intérêt pour l'étude par marquage : 0,47g/100mL - 0,725g/100mL - 1,16 g/100mL (correspondant à la concentration native d'une purée de pomme) - 3,48 g/100mL.

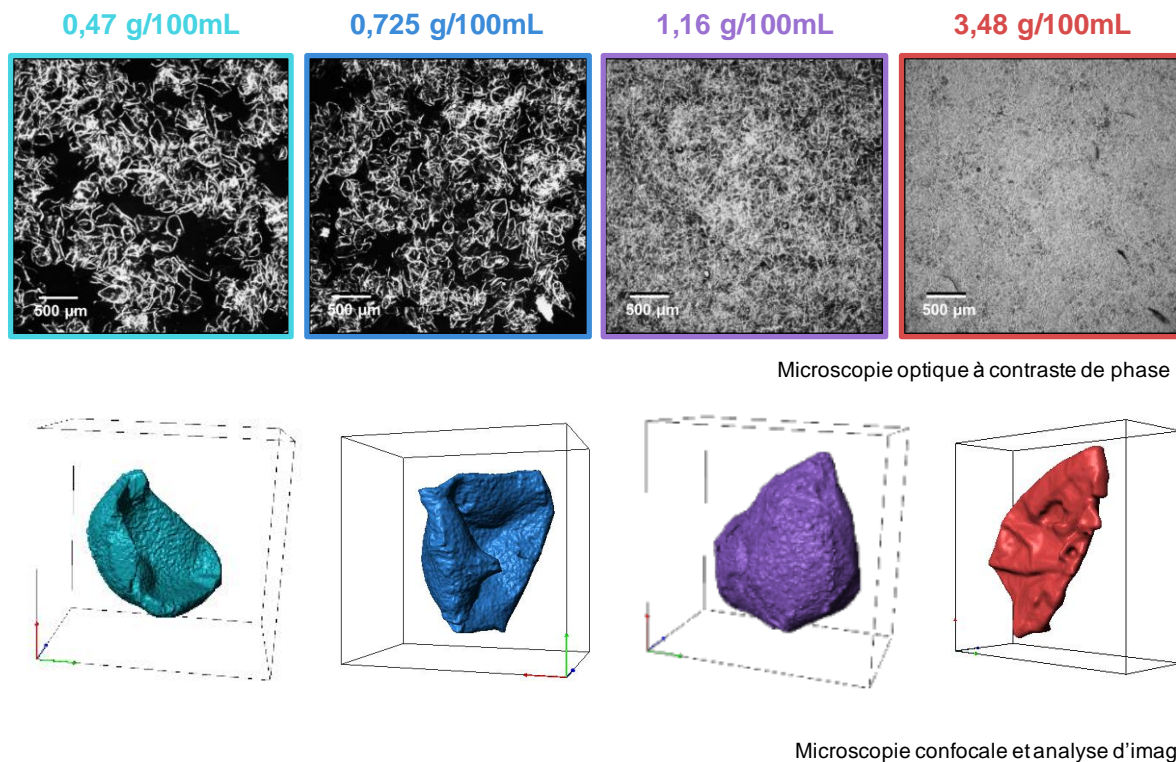


Figure 9 - Microscopie optique (haut) et sélection d'images représentatives des reconstructions 3D de cellules individuelles de pommes dans 4 suspensions ayant des teneurs en insolubles différentes (bas).

La Figure 9 représente les images obtenues en microscopie optique et les résultats observés après acquisition des images en microscopie confocale et analyse d'image. On observe que la forme et le volume globale des cellules varie peu quelle que soit la concentration de l'échantillon, à l'exception de l'échantillon le plus concentré. Dans les systèmes les moins concentrés, les particules sont invaginées, semblent dégonflées et présentent peu de plis. Dans l'échantillon le plus concentré, on observe que la cellule est aplatie et repliée sur elle-même. Il semblerait également que cette compression soit anisotrope et se réalise préférentiellement dans la plus grande longueur des cellules [6]. Sans la

mise au point préalable de ce protocole, les milieux sont trop encombrés et les cellules ne peuvent être observées individuellement, comme on peut le constater sur les images issues de microscopie optique de la Figure 9.

Pour chacune des suspensions, les cellules analysées ont été caractérisées en termes de volume et de surface. Concernant la surface des particules, aucune différence significative n'a pu être observée entre les particules analysées, quelle que soit la concentration des suspensions. Ce résultat confirme que nous travaillons bien sur le même type de cellules dans toutes les suspensions. Par contre, la mesure du volume nous a permis de mettre en évidence une diminution significative du volume des particules dans la suspension la plus concentrée (Figure 10), confirmant l'observation faite à partir de la Figure 9. Ce résultat, qui n'avait jamais été observé de manière directe, confirme l'hypothèse selon laquelle les cellules végétales ont la capacité de se tasser, ici en s'aplatissant, et de diminuer de volume en milieu encombré.

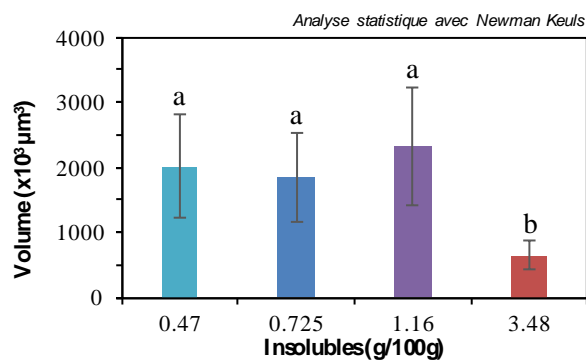


Figure 10 - Volume des particules évalué après microscopie confocale et analyse d'image.

La méthode que nous avons proposée a permis de discriminer avec succès les différents régimes de concentrations, marqué par une différence significative du volume des cellules entre le domaine intermédiaire et le domaine concentré. À partir de ces résultats, nous avons tenté d'évaluer la fraction volumique effectivement occupée par les cellules en suspension dans le milieu, afin de confirmer ou infirmer les hypothèses précédemment posées. Pour ce faire, nous avons défini la fraction volumique effective comme :

$$\Phi_{eff} = \frac{V_{particules}}{V_{total}} = \frac{V_{particule} \times N_{particules}}{V_{total}} \quad (8)$$

où $V_{particules}$ est le volume occupé par toutes les particules, $V_{particule}$ est le volume d'une particule telle que nous l'avons acquis par analyse d'image et $N_{particules}$ est le nombre total de particules dans l'échantillon de volume V_{total} .

En reliant la masse d'insolubles introduite au nombre de cellules dans l'échantillon, nous avons pu remonter à des fractions volumiques effectives telles qu'elles sont décrites dans le Tableau 3 [6].

Comme attendu, dans le domaine intermédiaire, la fraction volumique effective estimée augmente avec la teneur en insolubles. On observe que les fractions volumiques effectives calculées pour les suspensions à 0,47g/100mL et 0,725 g/100mL d'insolubles sont inférieures à 1. Ceci est en cohérence avec les fractions volumiques apparentes évaluées en rhéologie, signifiant que les cellules n'occupent pas la totalité du volume de l'échantillon. Les fractions volumiques effectives estimées pour les échantillons 1,16 g/100mL et 3,48 g/100mL sont toutes les deux approximativement égale à 1, signifiant que les particules occupent tout l'espace disponible dans l'échantillon.

Tableau 3 - Volume et Surface des particules dans les 4 échantillons de concentrations différentes. Les valeurs de nombre de particules et de fraction volumique effective ont été évalués pour des échantillons de 100mL.

INSOLUBLES (g/100mL)	0,47	0,725	1,16	3,48
Volume moyen des particules (μm^3)	20 x 10 ⁵			6,5 x 10 ⁵
Surface moyenne des particules (μm^2)	1,35 x 10 ⁵			
Nombre de particules	2,12 x 10 ⁷	3,27 x 10 ⁷	5,23 x 10 ⁷	15,7 x 10 ⁷
Fraction volumique	0,43	0,66	1,06	1,01

La fraction volumique effective évaluée pour la suspension 3,48 g/100mL est donc très proche de celle évaluée pour la suspension 1,16 g/100mL malgré leur teneurs en insolubles différentes : Ceci s'explique car, les cellules remplissant déjà tout l'espace, elles ne peuvent occuper plus de volume. Ainsi, à partir d'une teneur en insoluble d'environ 1,16g/100mL, les particules commencent à se tasser, et leur volume diminue. L'évolution du volume des cellules de pommes en fonction de la teneur en insoluble a été schématisé à la Figure 11.

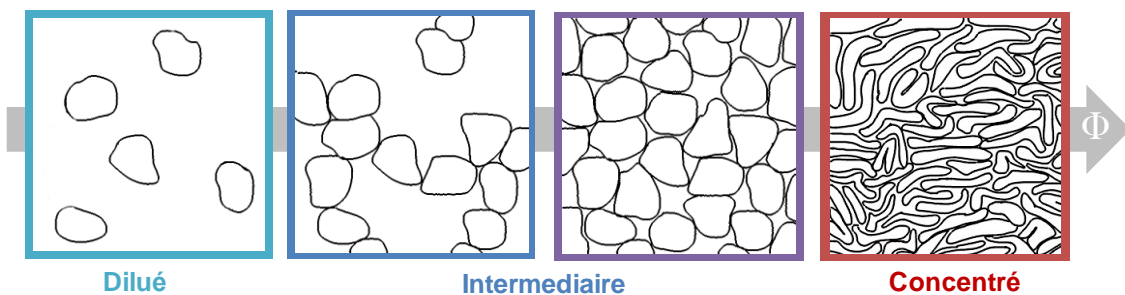


Figure 11 - Évolution du volume des cellules de pomme lorsque la concentration en insolubles augmente dans le milieu.

4 Discussion

Les résultats obtenus dans ce travail nous ont permis de déterminer deux fractions volumiques :

- Une fraction volumique apparente, obtenue par rhéologie, reflet du volume des cellules en milieu dilué
- Une fraction volumique effective, obtenue par microscopie confocale et analyse d'image, elle représente le volume effectivement occupé par les cellules dans le milieu.

Un récapitulatif de ces deux approches est proposé à la Figure 12.

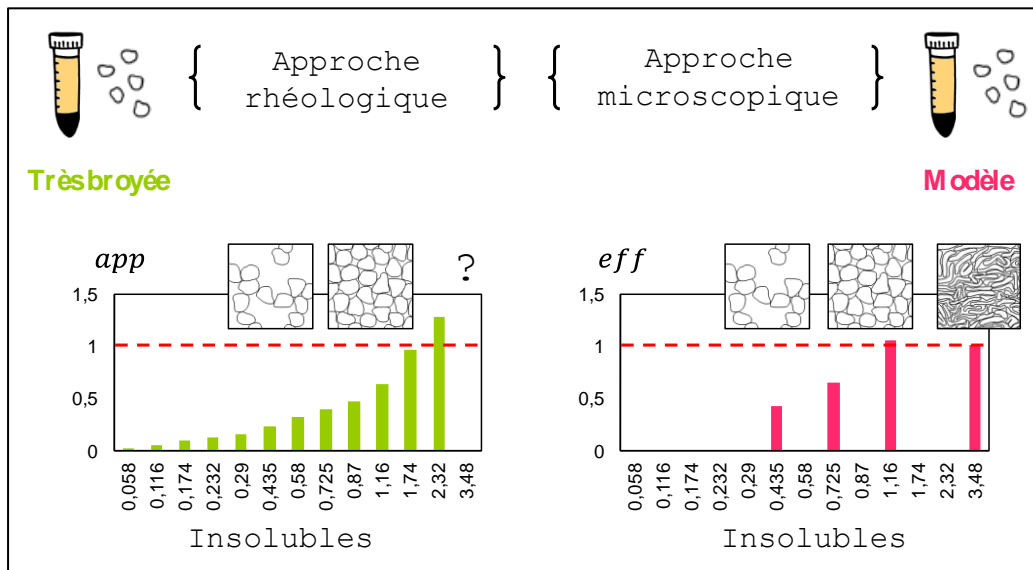


Figure 12 - Comparaison de la fraction volumique apparente (obtenue par la rhéologie) et de la fraction volumique effective (obtenue par microscopie) des suspensions de particules végétales.

Si la fraction volumique apparente s'est révélée indispensable pour modéliser les propriétés rhéologiques des suspensions sur une large gamme de concentration ; au-delà d'une concentration critique, les fractions volumiques dépassent 1. Ces fractions volumiques apparentes supérieures à 1 n'ont pas de sens physique puisque les particules ne peuvent occuper plus d'espace que le volume de l'échantillon.

L'approche microscopique, quant à elle, nous a permis d'accéder à des fractions volumiques effectives reflétant la fraction volumique réellement occupée par les particules. On observe ainsi qu'à partir d'une concentration critique de remplissage, la même que celle détectée en rhéologie, la fraction volumique est constante à 1. Elle met en évidence la capacité des particules à diminuer de volume lorsque l'encombrement du système augmente. Néanmoins, cette fraction volumique effective ne permet de mettre en évidence l'encombrement croissant du système.

Ainsi, les deux approches développées dans ce travail permettent d'accéder à des fractions volumiques représentatives du système et complémentaires.

5 Conclusion

Dans un premier temps, ce travail nous a permis d'identifier les facteurs de premier ordre impactant la rhéologie des suspensions de particules végétales. Nous avons ainsi pu identifier que la teneur en insolubles est le facteur principal ayant un impact sur les propriétés rhéologiques des suspensions, la taille et la forme des particules intervient ensuite.

Nous avons également pu définir une fraction volumique apparente des particules dans le système, permettant de lisser les différences de comportements pour les suspensions de granulométrie différentes. Cette fraction volumique apparente a pu être utilisée pour modéliser le comportement en écoulement des suspensions.

Le modèle utilisé, adapté du modèle de Mendoza [1], a permis de décrire le comportement rhéologique de suspensions de granulométrie et de phase continue variables sur une large gamme de

concentrations. À notre connaissance, aucun modèle dans la littérature n'avait pu modéliser le comportement de suspensions de particules végétales sur une large gamme de concentration avec une seule équation. Ce travail offre donc des perspectives intéressantes pour l'industrie des fruits et légumes transformés et a permis une avancée vers la modélisation de la relation structure-propriétés ces systèmes.

Enfin, grâce à une approche innovante de la microstructure des systèmes encombrés, nous avons pu aller observer directement l'état de compression des particules au sein de l'échantillon, et ainsi confirmer les hypothèses de la littérature concernant la compression des particules végétales à hautes concentrations.

Références

- [1] Mendoza C.I. (2013). Model for the Shear Viscosity of Suspensions of Star Polymers and Other Soft Particles. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214(5), 599–604. doi :10.1002/macp.201200551
- [2] Day L., Xu M., Øiseth S.K., Hemar Y. & Lundin L. (2010). Control of Morphological and Rheological Properties of Carrot Cell Wall Particle Dispersions through Processing. *Food and Bioprocess Technology*, 3(6), 928–934. doi :10.1007/s11947-010-0346-0.
- [3] Espinosa-Muñoz L., Renard C., Symoneaux R., Biau N. & Cuvelier G. (2013). Structural parameters that determine the rheological properties of apple puree. *Journal of Food Engineering*, 119(3), 619–626. doi :10.1016/j.jfoodeng.2013.06.014.
- [4] Leverrier C., Almeida G., Espinosa-Munoz L. & Cuvelier G. (2016). Influence of Particle Size and Concentration on Rheological Behaviour of Reconstituted Apple Purees. *Food Biophysics*, 11, 235–247. doi : 10.1007/s11483-016-9434-7.
- [5] Renard C.M.G.C. (2005). Variability in cell wall preparations : quantification and comparison of common methods. *Carbohydrate Polymers*, 60(4), 515–522. doi :10.1016/j.carbpol.2005.03.002.
- [6] Leverrier C. (2016). Relations structure/propriétés de suspensions de particules végétales. Thèse doctorale soutenue le 6/12/2016. AgroParisTech / Abies / Université Paris-Saclay.